

# Universidad de Costa Rica

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO DE GRADUACIÓN SOMETIDO A CONSIDERACIÓN DE LA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA  
OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

---

## Proyecto final de graduación

SÍNTESIS DE POLI(L-LACTIDA-CO- $\epsilon$ -CAPROLACTONA) Y  
ESCALAMIENTO DEL MISMO PARA SU UTILIZACIÓN A NIVEL  
INDUSTRIAL.

---

Natalia Rojas González

*San José, 2020.*



**Síntesis del Poli(L-lactida-co-ε-caprolactona y escalamiento del mismo para su utilización a nivel industrial.**

Informe del proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciado en Ingeniería Química.

**Sustentante:**

Natalia María Rojas González

**Tribunal examinador:**



Esteban Durán Herrera, Ph.D  
Profesor Catedrático  
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del tribunal



Natalia Hernández Montero, Ph.D  
Docente  
Escuela de Ingeniería Química

Directora del proyecto



Adriana Araya Diaz, Licda.  
Docente  
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



Natalia Montero Rambla, Licda.  
Docente  
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



Allan Mora Vindas, Lic.  
Profesor  
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



# DEDICATORIA

Este trabajo de dos años va dedicado a las personas más importantes de mi vida, el motor que me impulsa todos los días.

Mami, gracias por comprarme el juego de química hace 18 años, estoy segura que ahí comenzó esta aventura. Dios sabe que no podía tener otra mamá, has sido mi mayor porrista y mi mayor crítica. Gracias por todas las madrugadas, loncheras llenas y esperadas tarde. Ahora también eres Ingeniera Química.

Papi, gracias por siempre asegurarte de que tuviera la mejor formación académica. Gracias por siempre irme a dejar en las madrugadas y por irme a recoger en las noches.

Mey, me has enseñado que para las cosas que uno quiere hay que trabajar y que no siempre salen como uno quiere. Eres el ejemplo más claro de una mujer fuerte y la mejor hermana mayor del mundo.

Arlito, has sido mi mejor amigo desde antes de nacer, mi compañero de muchas aventuras. Gracias por todos los consejos y los chineos y por ser el mejor hermano mayor del mundo.

Sebas, has sido el mejor regalo que me ha dado la vida. Ser tía a los seis años me dió la inspiración más grande de la vida. Soy quien soy intentando ser un buen ejemplo que puedas seguir, sin embargo, las más grandes lecciones de vida me las has dado tu.



# AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer a Dios y a la Virgen por darme fuerzas cuando pensé que ya no tenía.

Quiero agradecer a la Profe Natalia Hernández, por guiarme desde desde el día uno. Por ayudarme cada vez que los resultados no eran los esperados y darme confianza que todo iba a salir bien. Este proyecto ha sido el mayor desafío de mi vida académica. A las profesoras Adriana Araya y Natalia Montero, por ser guías y aconsejarme, por brindarme su ayuda a lo largo del proyecto. Al profesor Luis Briceño, ya que sin ser parte del comité asesor se tomó el tiempo para ayudarme siempre.

A los profesores Victor Hugo Soto y Rolando Procupez, del lab 105 de Química, por prestarme las instalaciones y tenerme paciencia cuando mis conocimientos de química no eran suficientes. Al profesor Godofredo del CIPRONA por su ayuda con los análisis RMN.

A Ale Baldí, Stuar y Michelle, por escucharme estos dos años y dejarme hacer catársis. A don Jorge Salazar y Ellen Rodríguez por brindarme la ayuda con las síntesis de 24 horas y los análisis DSC, TGA y FT-IR, además por los consejos y animos que me dieron siempre.

A mis amigos incondicionales. Rob, gracias por siempre estar ahí y ayudarme con todas las dudas y todos los abrazos que me diste. A Karla y Ara, por siempre estar pendientes. A Mari por las risas. A Dianis y a Fio, no todos tienen la bendición de tener las mismas mejores amigas desde los 3 años, gracias por siempre apoyarme y entender la falta de tiempo. A mi familia UCR: Diego, Esteban, Lau, Edi y Ray, conocerlos ha sido una bendición. Nan y Paúl, por ser los mejores amigos que la UCR me ha dejado, por todas las lágrimas que secaron y todas las risas provocadas en estos años.

A Pablito, por ser ejemplo de superación y de fortaleza, por todas las comidas y chineos y por adoptarme como hermana menor. A Jai, llegaste en el momento que más risa y alegría necesitaba en mi vida. Gracias por las aventuras.



## RESUMEN

Mediante un análisis bibliográfico se estableció una ruta de síntesis para obtener poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) (PLCL) en el laboratorio. A esta ruta se le varió la temperatura y el tiempo de reacción en dos niveles, para luego determinar la mejor combinación de condiciones de reacción mediante un diseño factorial .

Se utilizó la temperatura de transición vítrea como variable de resupuesta para el diseño factorial se determinaron las mejores condiciones de reacción, dentro de los niveles establecidos, siendo estas 24 horas y 140 °C. Las réplicas realizadas a estas condiciones se caracterizaron utilizando análisis termogravimétrico (TGA), estudio de resonancia magnética de protones ( $H^1$ -RMN) y cromatografía permeación gel (GPC).

Mediante el ( $H^1$ -RMN) se determinó que en todas las réplicas poseen un mayor porcentaje de poli ácido láctico (PLA) que poli caprolactona (PCL), además de que poseen un ordenamiento semialternado. Con la caracterización termogravimétrico se estableció el rango de temperatura de descomposición del copolímero, el cual se encuentra entre 190 °C y 350 °C en promedio.

Con el análisis de cromatografía de permeación gel se obtuvo la distribución de peso molecular, reportando los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_v$ . Dentro de estas, los mayores valores obtenidos fueron los siguientes:  $M_n$ : 6415 g/mol,  $M_w$ : 11577 g/mol y  $M_v$ :10618 g/mol. Además, se obtuvo su índice de polidispersidad, el cual fue cercano a 2 lo que indica buenas propiedades mecánicas para estos polímeros. A su vez, se calculó la viscosidad intrínseca por medio de la ecuación Mark-Houwink, obteniendo un valor máximo de 9277 dL/g.

Utilizando estas caracterizaciones y el método de reacción se dimensionó un reactor tipo batch de 5 m<sup>3</sup>, con un agitador de tipo helicoidal de dos cintas que necesitaría 8.17 HP para funcionar y una chaqueta como medio de intercambio de calor, para retirar un flujo calorífico de 188.33 kJ/h.

Por último, se propuso que para la precipitación del polímero se utilicen varios tanques por batch de polímero, cada tanque con dimensiones similares al reactor. Para el secado del polímero se propuso una cámara de secado y un secador de bandejas. Además, se indica la necesidad de un cuarto frío para el proceso de precipitado, el almacenamiento de reactivos y productos.

Se concluye que la mejor combinación de condiciones de reacción son 140 °C y 24 h. Se recomienda realizar síntesis a temperaturas diferentes de las utilizadas con el fin de observar el comportamiento de los monómeros con el catalizador utilizado, así como realizar una simulación del proceso para poder observar los perfiles de flujo.



# ÍNDICE

|   | <i>Página</i> |
|---|---------------|
| <b>DEDICATORIA</b>  | <b>iii</b>    |
| <b>AGRADECIMIENTOS</b>  | <b>v</b>      |
| <b>RESUMEN</b>  | <b>vii</b>    |
| <b>CAPÍTULO 1</b>   |               |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>   | <b>1</b>      |
| 1.1 Alcance del proyecto . . . . .  | 2             |
| <b>CAPÍTULO 2</b>   |               |
| <b>Biopolímeros y Poli(l-lactida-co-<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> | <b>5</b>      |
| 2.1 Biopolímeros . . . . .  | 5             |
| 2.1.1 Producción de biopolímeros . . . . .                                  | 5             |
| 2.1.2 Aplicaciones . . . . .  | 8             |
| 2.2 Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) . . . . .                  | 9             |
| 2.2.1 Monómeros . . . . .   | 10            |
| 2.2.2 Métodos de producción . . . . .                                       | 14            |
| <b>CAPÍTULO 3</b>   |               |
| <b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>  | <b>17</b>     |
| 3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .  | 18            |
| 3.2 Análisis Termogravimétrico . . . . .                                    | 19            |
| 3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido . . . . .                           | 20            |
| 3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear . . . . .                | 21            |
| 3.5 Determinación de Peso Molecular . . . . .                               | 22            |
| 3.6 Determinación de la densidad y viscosidad . . . . .                     | 23            |
| <b>CAPÍTULO 4</b>   |               |
| <b>ESCALAMIENTO INDUSTRIAL</b>  | <b>25</b>     |

|                                 |   |           |
|---------------------------------|---|-----------|
| 4.1                             | Análisis Dimensional . . . . .  | 26        |
| 4.2                             | Similitud . . . . .   | 28        |
| 4.2.1                           | Similitudes Mecánicas . . . . .   | 28        |
| 4.2.2                           | Similitudes térmicas . . . . .  | 28        |
| 4.2.3                           | Similitudes Químicas . . . . .  | 29        |
| 4.2.4                           | Similitudes Geométricas . . . . .   | 29        |
| 4.3                             | Escalamiento del proceso de síntesis del PLCL . . . . .                           | 29        |
| 4.3.1                           | Reactores de polimerización . . . . .   | 29        |
| 4.3.2                           | Sistema de secado y almacenamiento del polímero . . . . .                         | 31        |
| <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> |   | <b>33</b> |
| 5.1                             | Síntesis del PLCL . . . . .   | 33        |
| 5.1.1                           | Análisis Factorial . . . . .  | 36        |
| 5.1.2                           | Variables involucradas en el proceso de síntesis del PLCL . . . . .               | 36        |
| 5.2                             | Caracterizaciones del PLCL . . . . .  | 37        |
| 5.2.1                           | Espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .                 | 37        |
| 5.2.2                           | Obtención del termograma DSC . . . . .  | 37        |
| 5.2.3                           | Obtención de la temperatura de descomposición . . . . .                           | 38        |
| 5.2.4                           | Obtención de la distribución peso molecular . . . . .                             | 41        |
| 5.2.5                           | Obtención de los espectros de resonancia magnética . . . . .                      | 43        |
| <b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>   |   | <b>45</b> |
| 6.1                             | Selección de Proceso de síntesis . . . . .  | 45        |
| 6.2                             | Caracterización del PLCL obtenido a las mejores condiciones de reacción . . . . . | 63        |
| 6.2.1                           | Caracterización por RMN . . . . .   | 63        |
| 6.2.2                           | Distribución de Peso Molecular . . . . .  | 72        |
| 6.2.3                           | Análisis termogravimétrico . . . . .  | 77        |
| 6.3                             | Escalamiento del proceso . . . . .  | 79        |
| 6.3.1                           | Síntesis del PLCL . . . . .   | 79        |
| 6.3.2                           | Precipitación del polímero . . . . .  | 88        |
| 6.3.3                           | Secado del PLCL . . . . .   | 89        |

|                                       |  |            |
|---------------------------------------|--|------------|
| 6.3.4                                 | Cuarto de enfriamiento . . . . .                               | 92         |
| <b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> |  | <b>95</b>  |
| <b>NOMENCLATURA</b>                   |  | <b>97</b>  |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                   |  | <b>99</b>  |
| <b>APÉNDICES</b>                      |  | <b>107</b> |
| A                                     | RESULTADOS INTERMEDIOS . . . . .                               | 107        |
| B                                     | MUESTRA DE CÁLCULO . . . . .                                   | 110        |
| B.1                                   | Cálculos para la síntesis . . . . .                            | 110        |
| B.2                                   | Cálculos utilizando los espectros <sup>1</sup> H-RMN . . . . . | 111        |
| B.3                                   | Cálculos de escalamiento . . . . .                             | 113        |
| B.4                                   | Dimensionamiento del agitador . . . . .                        | 120        |
| B.5                                   | Diseño del sistema de intercambio de calor . . . . .           | 122        |
| <b>ANEXOS</b>                         |  | <b>129</b> |
| A                                     | Caracterizaciones a las muestras . . . . .                     | 129        |
| B                                     | Escalamiento . . . . .   | 129        |



## ÍNDICE DE CUADROS

|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
| <b>Cuadro 2.1</b>  | Características del poli ácido láctico. (Naceur y Gandini, 2008) . . . . .  | 12 |
| <b>Cuadro 2.2</b>  | Características del policaprolactona (Naceur y Gandini, 2008) . . . . .   | 14 |
| <b>Cuadro 2.3</b>  | Condiciones necesarias para realizar una posible síntesis para obtener PLCL . . . . .   | 15 |
| <b>Cuadro 5.4</b>  | Propiedades de las sustancias a utilizar en el proceso de síntesis del PLCL y equipos necesarios . . . . .  | 35 |
| <b>Cuadro 5.5</b>  | Resumen de las variables con sus especificaciones . . . . .   | 36 |
| <b>Cuadro 5.6</b>  | Parámetros de medición utilizados para los espectro $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de las muestras a mejores condiciones 24 horas, 140 °C . . . . . | 44 |
| <b>Cuadro 6.7</b>  | Señales de los espectros FT-IR del PLA y el PCL . . . . .   | 54 |
| <b>Cuadro 6.8</b>  | Señales promedio de los espectros obtenidos en cada una de las síntesis realizadas . . . . .  | 55 |
| <b>Cuadro 6.9</b>  | Valores de temperatura de transición vítrea para cada síntesis . . . . .  | 58 |
| <b>Cuadro 6.10</b> | Resultados del análisis de varianza ANOVA . . . . .   | 59 |
| <b>Cuadro 6.11</b> | Valores teóricos para las señales del espectro $^{13}\text{C}$ -RMN para el PLCL (Wessler <i>et al.</i> , 2015) . . . . .                           | 64 |
| <b>Cuadro 6.12</b> | Desplazamiento en ppm para los grupos funcionales identificados en el espectro $^1\text{H}$ -RMN . . . . .  | 66 |
| <b>Cuadro 6.13</b> | Composiciones obtenidas para cada réplica mediante el uso de $^1\text{H}$ -RMN . . . . .  | 69 |
| <b>Cuadro 6.14</b> | Valores de bloques, longitudes promedio de la secuencia y factor R obtenidas para cada réplica mediante el uso de $^1\text{H}$ -RMN . . . . .       | 70 |
| <b>Cuadro 6.15</b> | Resultados obtenidos de la distribución de peso molecular mediante GPC . . . . .  | 74 |
| <b>Cuadro 6.16</b> | Flujos iniciales de materia prima . . . . .   | 82 |
| <b>Cuadro 6.17</b> | Dimensiones del recipiente cilíndrico del reactor . . . . .   | 82 |

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
| <b>Cuadro 6.18</b> | Dimensiones del fondo toriesférico del reactor . . . . .   | 83  |
| <b>Cuadro 6.19</b> | Dimensiones de la tapa toriesférica del reactor . . . . .  | 84  |
| <b>Cuadro 6.20</b> | Dimensiones del agitador helocoidal a utilizar para la<br>reacción . . . . .                                     | 85  |
| <b>Cuadro 6.21</b> | Especificaciones técnicas del motor trifásico (Siemens, 2019)  | 86  |
| <b>Cuadro 6.22</b> | Dimensiones y especificaciones para la camisa anular con<br>deflectores en espiral . . . . .                     | 87  |
| <b>Cuadro 6.23</b> | Dimensiones propuestas para un tanque de precipitación .   | 89  |
| <b>Cuadro A.1</b>  | Valores para el cálculo del volumen de líquido . . . . .   | 107 |
| <b>Cuadro A.2</b>  | Valores del diseño del cilindro del reactor . . . . .  | 107 |
| <b>Cuadro A.3</b>  | Valores del diseño del fondo del reactor . . . . .   | 107 |
| <b>Cuadro A.4</b>  | Valores de las aberturas de la tapa del reactor . . . . .  | 107 |
| <b>Cuadro A.5</b>  | Valores del diseño de la tapa del reactor. . . . .   | 108 |
| <b>Cuadro A.6</b>  | Datos para el diseño del agitador . . . . .  | 108 |
| <b>Cuadro A.7</b>  | Datos para el cálculo del calor liberado por la reacción . .   | 108 |
| <b>Cuadro A.8</b>  | Datos para el cálculo de la conductividad . . . . .  | 108 |
| <b>Cuadro A.9</b>  | Datos para el cálculo del coeficiente de calor interno . . .   | 109 |
| <b>Cuadro A.10</b> | Datos para el cálculo del coeficiente de transmisión de<br>calor externo . . . . .                               | 109 |
| <b>Cuadro B.11</b> | Asignación de señales del espectro $^1\text{H}$ -RMN para la mues-<br>tra 1 . . . . .                            | 111 |
| <b>Cuadro B.12</b> | Contribuciones por grupo para el calculo de $C_p$ de la<br>lactida (Goodman, 2003) . . . . .                     | 124 |
| <b>Cuadro B.13</b> | Contribuciones por grupo para el calculo de $C_p$ de la<br>caprolactona (Ruzicka <i>et al.</i> , 1983) . . . . . | 124 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 2.1</b>  | Estructura química del Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) . . .  | 10 |
| <b>Figura 2.2</b>  | Estructuras químicas de los isómeros de la lactida . . . . .   | 11 |
| <b>Figura 2.3</b>  | Reacciones en equilibrio. (1) Equilibrio de deshidratación para esterificación. (2) Equilibrio de despolimerización del PLA en láctida. (Tin Sin <i>et al.</i> , 2012) . . . . . | 11 |
| <b>Figura 2.4</b>  | Estructura química del poli ácido láctico. (Ren, 2008) . . .   | 12 |
| <b>Figura 2.5</b>  | Estructura química de la $\epsilon$ -caprolactona. (Elaboración Propia) . . . . .  | 13 |
| <b>Figura 2.6</b>  | Proceso industrial de producción de PLA (Castro-Aguirre <i>et al.</i> , 2016) . . . . .  | 16 |
| <b>Figura 5.7</b>  | Montaje de laboratorio utilizado para realizar la síntesis de PLCL. . . . .  | 34 |
| <b>Figura 5.8</b>  | Foto del equipo FT-IR utilizado para obtener los espectros en infrarrojo . . . . .   | 38 |
| <b>Figura 5.9</b>  | Foto del equipo DSC utilizado para la obtención del termograma . . . . .   | 39 |
| <b>Figura 5.10</b> | Foto del software utilizado para el análisis de la curva DSC   | 39 |
| <b>Figura 5.11</b> | Imagen del equipo TGA utilizado para realizar el análisis termogravimétrico . . . . .  | 40 |
| <b>Figura 5.12</b> | Muestra análisis del termograma (a). Configuración de la señal de la derivada (b). Set point del inicio de la curva (c). Set point del punto máximo de la curva. . . . .         | 41 |
| <b>Figura 5.13</b> | Equipo utilizado para realizar el análisis de cromatografía de permeación gel. . . . .   | 42 |
| <b>Figura 5.14</b> | Muestra de acomodo de la curva de la muestra y la recta de calibración . . . . .   | 42 |
| <b>Figura 5.15</b> | Muestra de acomodo de la curva de la muestra y la recta de calibración . . . . .   | 43 |
| <b>Figura 6.16</b> | Espectro FT-IR de la lactida obtenida comercialmente . .   | 45 |

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 6.17</b> | Espectro FT-IR de la caprolactona obtenida comercialmente  | 46 |
| <b>Figura 6.18</b> | Estructura química del Estaño (II) 2- etilhexanoato (Elaboración Propia)   | 48 |
| <b>Figura 6.19</b> | Mecanismo de Reacción de Apertura de anillo de la lactida. (Tin Sin <i>et al.</i> , 2012)  | 48 |
| <b>Figura 6.20</b> | Mecanismo de Reacción de Apertura de anillo de la caprolactona. (Escobar, 2008)  | 49 |
| <b>Figura 6.21</b> | Nubosidad presente al inicio del proceso de precipitación.   | 52 |
| <b>Figura 6.22</b> | Film final del polímero en un Petri  | 52 |
| <b>Figura 6.23</b> | (a)Espectro infrarrojo del poli (ácido láctico) (Cai <i>et al.</i> , 2012). Espectro infrarrojo del policaprolactona (Cansu <i>et al.</i> , 2017)                        | 53 |
| <b>Figura 6.24</b> | Espectros infrarrojos los productos de las diferentes síntesis realizadas  | 54 |
| <b>Figura 6.25</b> | Termogramas de un análisis DSC a una muestra de PLA. (a)Primer calentamiento. (b)Primer enfriamiento. (c)Segundo calentamiento. (Shao <i>et al.</i> , 2013)              | 56 |
| <b>Figura 6.26</b> | Termogramas de un análisis DSC a una muestra de PLCL obtenida mediante la síntesis realizada. (a)Primer calentamiento. (b)Primer enfriamiento. (c)Segundo calentamiento. | 57 |
| <b>Figura 6.27</b> | (a) Gráfico de los efectos principales de cada factor (b) Gráfico de interacción entre los niveles de cada factor  | 60 |
| <b>Figura 6.28</b> | Gráfica de comprobación del supuesto de normalidad   | 61 |
| <b>Figura 6.29</b> | Gráfica de residuos estandarizados del modelo  | 62 |
| <b>Figura 6.30</b> | Gráfica de varianza de modelo  | 62 |
| <b>Figura 6.31</b> | Estructura del PLCL con los carbonos característicos identificados para el análisis $^{13}\text{C}$ -RMN (Elaboración propia)  | 64 |
| <b>Figura 6.32</b> | Espectro obtenido del análisis $^{13}\text{C}$ -RMN realizado a una muestras a mejores condiciones   | 65 |
| <b>Figura 6.33</b> | Espectro del análisis $^1\text{H}$ -RMN para una réplica obtenida a 24 horas y 140 °C  | 66 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 6.34</b>  | Espectros $^1\text{H}$ -RMN con las señales integradas para las muestras obtenidas a 24 horas y 140 °C (a). Señales dobletes (b). Acercamiento a un doblete para observar el triplete . . . . . | 67  |
| <b>Figura 6.35</b>  | Espectros $^1\text{H}$ -RMN con las señales integradas para las muestras obtenidas a 24 horas y 140 °C (a). Muestra 1 (b). Muestra 2 (c). Muestra 3 . . . . .                                   | 68  |
| <b>Figura 6.36</b>  | Distribución teórica de pesos moleculares.(Shrivastava, 2018)   | 73  |
| <b>Figura 6.37</b>  | Cromogramas obtenidos para las muestras a 24 horas, 140 °C . . . . .  | 73  |
| <b>Figura 6.38</b>  | Termogramas de las réplicas a 24 horas y 140 °C. Curva en naranja: primera derivada de pérdida de peso contra temperatura .   | 78  |
| <b>Figura 6.39</b>  | Gráfica de normalización para el avance cinético de la reacción . . . . .   | 81  |
| <b>Figura 6.40</b>  | Dimensiones de un fondo toriesférico Castro y Calderón (2012) . . . . .   | 83  |
| <b>Figura 6.41</b>  | Impulsor de doble cinta helicoidal (Chemineer, 2018) . . .  | 84  |
| <b>Figura 6.42</b>  | Secadora al vacío para bandejas removibles (Italvacuum, 2019) . . . . .   | 91  |
| <b>Figura 6.43</b>  | Cabinete de secado al vacío (Unipektin, 2019) . . . . .   | 92  |
| <b>Figura 10.44</b> | DSC de la síntesis del 2 de Julio . . . . .   | 129 |
| <b>Figura 10.45</b> | FT-IR de la síntesis del 2 de Julio . . . . .   | 130 |
| <b>Figura 10.46</b> | GPC de la síntesis del 2 de Julio . . . . .   | 130 |
| <b>Figura 10.47</b> | DSC de la síntesis del 4 de Julio . . . . .   | 131 |
| <b>Figura 10.48</b> | FT-IR de la síntesis del 4 de Julio . . . . .   | 131 |
| <b>Figura 10.49</b> | GPC de la síntesis del 4 de Julio . . . . .   | 132 |
| <b>Figura 10.50</b> | DSC de la síntesis del 5 de marzo . . . . .   | 132 |
| <b>Figura 10.51</b> | FT-IR de la síntesis del 5 de marzo . . . . .   | 133 |
| <b>Figura 10.52</b> | GPC de la síntesis del 5 de marzo . . . . .   | 133 |
| <b>Figura 10.53</b> | DSC de la síntesis del 6 de Agosto . . . . .  | 134 |
| <b>Figura 10.54</b> | FT-IR de la síntesis del 6 de Agosto . . . . .  | 134 |
| <b>Figura 10.55</b> | GPC de la síntesis del 6 de Agosto . . . . .  | 134 |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| <b>Figura 10.56</b> | DSC de la síntesis del 9 de Mayo . . . . .                | 135 |
| <b>Figura 10.57</b> | FT-IR de la síntesis del 9 de Mayo . . . . .              | 135 |
| <b>Figura 10.58</b> | GPC de la síntesis del 9 de Mayo . . . . .                | 136 |
| <b>Figura 10.59</b> | Espectro RMN de protón para la síntesis del 9 de Mayo . . | 136 |
| <b>Figura 10.60</b> | Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 9 de Mayo   | 137 |
| <b>Figura 10.61</b> | TGA para la síntesis del 9 de Mayo . . . . .              | 137 |
| <b>Figura 10.62</b> | DSC de la síntesis del 18 de Junio . . . . .              | 138 |
| <b>Figura 10.63</b> | FT-IR de la síntesis del 18 de Junio . . . . .            | 138 |
| <b>Figura 10.64</b> | GPC de la síntesis del 18 de Junio . . . . .              | 139 |
| <b>Figura 10.65</b> | DSC de la síntesis del 20 de Agosto . . . . .             | 139 |
| <b>Figura 10.66</b> | FT-IR de la síntesis del 20 de Agosto . . . . .           | 139 |
| <b>Figura 10.67</b> | GPC de la síntesis del 20 de Agosto . . . . .             | 140 |
| <b>Figura 10.68</b> | DSC de la síntesis del 23 de Julio . . . . .              | 140 |
| <b>Figura 10.69</b> | FT-IR de la síntesis del 23 de Julio . . . . .            | 141 |
| <b>Figura 10.70</b> | GPC de la síntesis del 23 de Julio . . . . .              | 141 |
| <b>Figura 10.71</b> | Espectro RMN de protón para la síntesis del 23 de Julio . | 142 |
| <b>Figura 10.72</b> | Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 23 de Julio | 143 |
| <b>Figura 10.73</b> | TGA para la síntesis del 23 de Julio . . . . .            | 143 |
| <b>Figura 10.74</b> | DSC de la síntesis del 25 de Junio . . . . .              | 144 |
| <b>Figura 10.75</b> | FT-IR de la síntesis del 25 de Junio . . . . .            | 144 |
| <b>Figura 10.76</b> | GPC de la síntesis del 25 de Junio . . . . .              | 145 |
| <b>Figura 10.77</b> | DSC de la síntesis del 27 de Junio . . . . .              | 145 |
| <b>Figura 10.78</b> | FT-IR de la síntesis del 27 de Junio . . . . .            | 146 |
| <b>Figura 10.79</b> | GPC de la síntesis del 27 de Junio . . . . .              | 146 |
| <b>Figura 10.80</b> | DSC de la síntesis del 29 de Junio . . . . .              | 147 |
| <b>Figura 10.81</b> | FT-IR de la síntesis del 29 de Junio . . . . .            | 147 |
| <b>Figura 10.82</b> | GPC de la síntesis del 29 de Julio . . . . .              | 148 |
| <b>Figura 10.83</b> | Espectro RMN de protón para la síntesis del 29 de Julio . | 149 |
| <b>Figura 10.84</b> | Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 29 de Julio | 150 |
| <b>Figura 10.85</b> | TGA para la síntesis del 29 de Julio . . . . .            | 150 |
| <b>Figura 10.86</b> | DSC de la síntesis del 31 de Julio . . . . .              | 151 |

|                     |  |     |
|---------------------|--|-----|
| <b>Figura 10.87</b> | FT-IR de la síntesis del 31 de Julio . . . . .   | 151 |
| <b>Figura 10.88</b> | GPC de la síntesis del 31 de Julio . . . . .   | 152 |
| <b>Figura 10.89</b> | Propiedades del acero inoxidable (Megyesy, 1992) . . . . .                                 | 153 |
| <b>Figura 10.90</b> | Tabla para obtener los valores de B para el cálculo de<br>esfuerzos (León, 2001) . . . . . | 154 |
| <b>Figura 10.91</b> | Eficiencias de soldaduras (León, 2001) . . . . .   | 155 |



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros se encuentran en la actualidad en un gran auge debido a que la materia prima con la que estos se realizan, muchas veces, se trata de residuos de algún proceso industrial. Así también de productos naturales lo que los hace más amigables hacia el medio ambiente y presentar cierta ventaja en cuanto a costos debido a tratarse de residuos. Sin embargo, el proceso de síntesis, tanto a nivel de laboratorio como nivel industrial puede resultar de alto costo, lo que eleva el valor del mismo en el mercado.

Dentro de los polímeros sintéticos completamente biodegradables se pueden encontrar el ácido poliláctico (PLA), el policaprolactona (PCL) y el ácido polihidroxibutírico (PHBV). Estos se han comercializado desde el año 1990, sin embargo poseen la desventaja de que su precio es superior a los polímeros en base a derivados del petróleo (Tiwari y Srivastava, 2012).

La mezcla de biopolímeros se ha convertido en una de las áreas de estudio con más relevancia, esto debido a que se han logrado obtener otros biopolímeros con mejores propiedades. Este es el caso del copolímero poli(L-lactida-co-  $\epsilon$ -caprolactona) o PLCL el cual es resultado de una mezcla entre el PLA y el PCL. El PLCL es un biopolímero cuyas propiedades resultantes de la copolimerización han demostrado gran utilidad. Dentro de estas propiedades, tales como la memoria de forma, la velocidad de degradación y su capacidad para liberar drogas de manera controlada, elevan su potencial en industrias importantes como la médica (Fernández *et al.*, 2012).

A pesar de ello, su aplicación se ve limitada debido a su elevado precio en la industria, lo cual es un reflejo de los altos costos de la materia prima que se utiliza y el proceso por el cual se lleva a cabo esta copolimerización. Es por esta razón que se

debe buscar una manera en la cual sea posible obtener este biopolímero de forma factible para la industria en la cual se aplicará. Es en la búsqueda de esta solución en donde entra el conocimiento de un ingeniero químico, por su conocimiento tanto en la química de la copolimerización como en operaciones unitarias.

De esta forma, se tendría un amplio campo en el cual se puede planear una vía de síntesis en la se puedan optimizar tanto los materiales como el tiempo y se pueda obtener un proceso más económico. Por otra parte, para poder producir este copolímero a una escala industrial es necesario realizar un escalamiento del proceso de copolimerización con el fin de pasar del laboratorio a un proceso a nivel industrial.

## 1.1 Alcance del proyecto

El objetivo de este proyecto es obtener poli(L-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) mediante una ruta de síntesis para luego, mediante las mejores condiciones encontradas, realizar el escalamiento del proceso a nivel industrial.

Como proceso experimental del proyecto se tienen dos partes. La primera consiste en probar una ruta de síntesis en el laboratorio y junto con un análisis estadístico factorial encontrar las mejores condiciones de síntesis para este polímero.

Una vez obtenido el polímero bajo la mejor combinación de condiciones de síntesis se caracterizó este, siendo esta la segunda etapa experimental del proyecto. Estas caracterizaciones consisten en la determinación de las propiedades físicas, termodinámicas, cinéticas y mecánicas de dicho polímero. Dichas características son de gran importancia para las aplicaciones y su fabricación a nivel industrial.

Como última etapa del proyecto se tiene el escalamiento del proceso a nivel industrial. Para esto se tomó en cuenta el proceso de síntesis y las mejores condiciones,

así como las características obtenidas previamente.



## CAPÍTULO 2

### Biopolímeros y Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona)

#### 2.1 Biopolímeros

Existe una gran diferencia entre los biopolímeros y plásticos biodegradables. Los plásticos biodegradables pueden tener una base petroquímica así como de fuentes renovables, mientras que la palabra biopolímero describe un material polimérico que cumple por lo menos una de las siguientes características (Josef Endres y Siebert Raths, 2011):

- Consiste parcialmente en material prima biológica
- De alguna forma es biodegradable

En base a lo anterior, se pueden distinguir tres grupos básicos de biopolímeros: biopolímeros con una base petroquímica degradable, biopolímeros degradables basados en materiales biológicos, biopolímeros no degradables basados en materiales biológicos. Debido a esta clasificación se tiene que los biopolímeros proceden no únicamente de fuentes renovables, sino también de materia prima proveniente del petróleo.

En cuanto a la degradación, esta va a depender únicamente de la estructura molecular resultante, no tanto así de la naturaleza de la materia prima o la reacción de polimerización (Josef Endres y Siebert Raths, 2011).

##### 2.1.1 Producción de biopolímeros

Existen diferentes rutas de producción de biopolímeros. La reacción de polimerización puede ser de naturaleza química, siendo iniciada por acción humada, sin

importar del origen de la materia prima, sin embargo, puede darse de forma biológica siendo la más común una reacción de fermentación (Josef Endres y Siebert Raths, 2011). La síntesis química de biopolímeros se puede dar mediante diferentes formas, estas van a depender de los polímeros que se deseen obtener y las características de estos. Dentro de los mecanismos más comunes se encuentran la polimerización por apertura de anillo, polimerización por injerto, por adición y por condensación.

- ***Polimerización por apertura de anillo***

Este tipo de polimerización es un gran aspecto de la química de los polímeros, la cual incluye un crecimiento de cadena, en donde la cola del polímero actúa como un sitio reactivo donde otros monómeros cíclicos pueden atarse abriendo su sistema cíclico para obtener una elongación efectiva del polímero. Para esto, la cola del polímero en donde las reacciones toman lugar puede ser catiónica, aniónica o radical (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016).

Dentro de los monómeros cíclicos que se pueden utilizar para este tipo de polimerización se encuentran los alcanos alquenos y compuestos que contengan heteroátomos de diferentes grupos como de la familia de los sulfuros, la familia del nitrógeno, la familia del oxígeno y la del silicón. Este es el método más utilizado en la síntesis de grandes cantidades de biopolímeros, como lo son los vinyl biodegradable, poliésteres funcionales y polímeros biodegradables especialmente degradables a partir de, usualmente, polietileno, polipropileno, poliésteres, policarbonato, poliéteramidas y nylon (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016).

- ***Polimerización por injerto***

Polímeros de injertos son segmentos de copolímeros con una columna vertebral lineal de uno de los compuestos y ramas distribuidas al azar de otro compuesto. Estos son polímeros ramificados, en donde los componentes del lado de la cadena son estructuralmente diferentes del componente de la cadena principal. Aquellos que contienen

una mayor cantidad de cadenas de lado son capaces de tomar una configuración de gusano, compactar dimensiones moleculares y notables efectos de final de cadena debido a su estructura confinada y ajustada (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016).

Se pueden utilizar varios enfoques para sintetizar polímeros de injertos. Estos incluyen la polimerización de transferencia radical de átomos, la polimerización de metátesis por apertura de anillo, polimerización aniónica y catiónica, polimerización de radicales libres entre otros. Los injertos se pueden realizar utilizando dos métodos (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016):

1. Realizando injertos a reacciones requiere el acoplamiento de precursores de cadenas laterales telefuncionales individuales a los polímeros principales con funcionalidades complementarias distribuidas. El injerto de polímeros usa polímeros con cadenas que tienen grupos reactivos al final o en las cadenas laterales acoplado covalentemente a la superficie de la membrana. La ventaja de este método es que la estructura del polímero que se utilizará para la modificación de la superficie puede controlarse de buena manera mediante la síntesis y también puede ser caracterizado en detalle. Sin embargo, las cadenas de polímeros no pueden difundirse mediante cadenas previamente ligadas a la superficie en sitios reactivos mediante obstáculo estérico, por lo que no se pueden realizar injertos de grandes densidades (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016)
2. Realizar injertos desde los procesos que incluye la preparación los precursores para la columna vertical de polímeros con unidades de monómeros que contiene funcionalidades que son capaces de iniciar la polimerización de un segundo monómero. Este es un proceso en donde los monómeros son polimerizados usando un sitio activo en la superficie de la membrana y la propagación ocurre hasta que la cadena termina (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016)

- ***Polimerización por adición***

Los polímeros por adición son aquellos formados por monómeros sin las pérdidas

de moléculas pequeñas, en otras palabras, mediante una apertura de enlace. La mayor cantidad de polímeros por adición son aquellos formados por polimerización de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono; estos monómeros son llamados monómeros de vinilo o etilenos subsidiados. La auto adición de varios monómeros bifuncionales el uno al otro se da por una reacción de cadena sin la eliminación de moléculas simples. La polimerización por adición es iniciada por sustancias llamadas iniciadores, por ejemplo, el catalizador de Zeigles-Natta, Persulfato de Potasio y Sulfato de dibenzoilo (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016)

El mecanismo de polimerización por adición, incluye tres etapas (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016):

1. Iniciación
2. Propagación
3. Terminación

- ***Polimerización por condensación***

La polimerización por condensación es un método utilizado para preparar polímeros cuyas unidades repetitivas son unidas mediante unidades funcionales como lo son ésteres, amidas, uretano, sulfidas y otros. La auto adición de varios monómeros bifuncionales a otros se da acompañando la eliminación de moléculas simples como agua, ácido clorhídrico y amoníaco (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016)

### **2.1.2 Aplicaciones**

En el mercado comercial los biopolímeros son utilizados en muchos campos diferentes. Dentro de las principales aplicaciones se pueden encontrar las siguientes.

El problema de utilizar plásticos como forma de empaquetamiento es cada vez más mayor. Los biopolímeros, tales como PLA, se han convertido en materiales populares para fabricar filmes para producir empaques. Sin embargo, no solo se utiliza

PLA, el PHA (polihidroxialcanoato) y el P3HB (poly 3-hidroxiubutirato) se han convertido de gran interés para su producción comercial (Niaounakis, 2015).

Otra área en donde se han vuelto comunes los biopolímeros es en el área de agricultura. Muchas de las coberturas utilizadas incluyen mantos, filmes protectores, geotextiles y envolturas. En la actualidad estas coberturas se producen utilizando mezclas de PLA y PBAT (poli (adipato-co-tereftalato de butileno)) y de mezclas de PLA y copoliésteres (Niaounakis, 2015).

Sin embargo, el campo en donde más se está incursionando con biopolímeros es el campo de la medicina. Esto se debe a que estos son biodegradables, en otras palabras, se convierten lentamente en productos degradados no tóxicos dentro del cuerpo. Estos son utilizados en la elaboración de hilos para suturas, grapas y cubiertas para heridas expuestas. También, en los últimos años, se han construido ligamentos para reconstrucciones ortopédicas, injertos vasculares, injertos dentales y sistemas de liberación de controlada de drogas (Niaounakis, 2015).

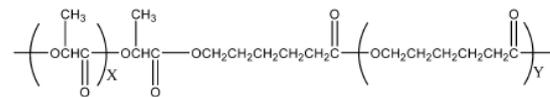
La mayor ventaja que presentan los biopolímeros en estas aplicaciones médicas es su eliminación sin necesidad de una cirugía debido a su capacidad de degradarse lentamente tal como se menciona previamente. Dentro de los biopolímeros más utilizados en este campo se encuentran el PLA, poly(ácido glucótico) y sus copolímeros, poli hidroxialcanoatos, poly( $\epsilon$ -caprolactona) y poli(carbonato trimetileno) (Niaounakis, 2015).

## **2.2 Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona)**

Las copolimeraciones son aquellas que permiten que una combinación de ciertos monómeros y polímeros pueda tener características deseadas de los materiales que están siendo mezclados. La copolimeración del PLA y el PCL, dos poliésteres alifáti-

cos biodegradables, da lugar a un biopolímero conocido como Poli(L-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) (PLCL) (Grumezescu, 2016).

Esta copolimerización sigue un camino en donde hay una copolimerización aleatoria. La síntesis de este copolímero puede darse en forma de bloque o en forma aleatoria (Tin Sin *et al.*, 2012). En la figura 2.1 se muestra la estructura química del PLCL.



**Figura 2.1.** Estructura química del Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona)

### 2.2.1 Monómeros

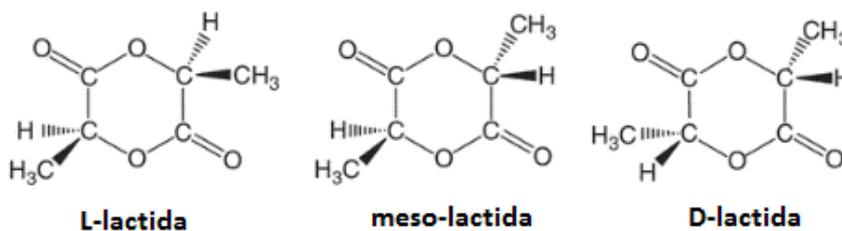
- Lactida

El ácido láctico es el ácido carboxílico más recurrente en la naturaleza. Fue descubierto en el año 1780 como un componente ácido de la leche (Ren, 2010). El dímero cíclico del ácido láctico combina dos de sus moléculas y da paso a las diferentes formas estereoisómeras de la lactida.

Los estereoisómeros de la lactida son L-lactida, D-lactida y meso lactida. Cuando se habla de una mezcla racémica se tiene una mezcla en iguales cantidades iguales y ópticamente inactiva de L-lactida y D-lactida. En la figura 2.2 se muestran estas diferencias formas de la lactida.

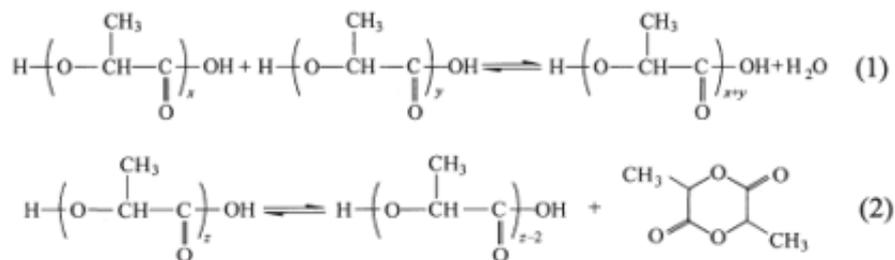
Los diferentes porcentajes de isómeros van a depender de la producción de la misma. Los principales factores, además del isómero de ácido láctico que se alimentó, son la temperatura y la naturaleza del catalizador (Naceur y Ganddini, 2008).

La lactida es posible obtenerla mediante un sistema de policondensación, el cual incluye dos reacciones en equilibrio: equilibrio de deshidratación para ester-



**Figura 2.2.** Estructuras químicas de los isómeros de la lactida

ificación y equilibrio de cadena de anillo, la cual implica la despolimerización del PLA en láctida (Tin Sin *et al.*, 2012). Estas reacciones se muestran en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Reacciones en equilibrio. (1) Equilibrio de deshidratación para esterificación. (2) Equilibrio de despolimerización del PLA en láctida. (Tin Sin *et al.*, 2012)

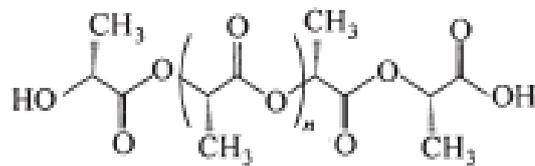
Otra forma de obtener lactida es partiendo de ácido láctico. Esto es posible cuando el ácido láctico crudo se introduce en un evaporador en donde se vaporiza el agua y se obtiene ácido láctico concentrado. Este luego es trasladado a un reactor pre polimérico, en el cual con ayuda de un catalizador se da la polimerización de ácido láctico a lactida. Esta lactida cruda se somete a un proceso de destilación para obtener lactida pura (Tin Sin *et al.*, 2012).

Para polimerizar lactidas se utilizan catalizadores que incluyen metales de transición como lo son aluminio, zinc, estaño y latánido, estos óxidos metálicos y complejos poseen altos grados de conversión y racemización (Naceur y Ganddini, 2008).

Cuando se realiza la polimerización de la lactida se obtiene el poli ácido láctico

(PLA). Este biopolímero es biodegradable y bioabsorbible. Dentro de los aspectos más atractivos de este polímero es su biocompatibilidad. En otras palabras, es un material que no produce efectos tóxicos o carcinógenos en tejidos locales. Es por esto que la Administración de Comida y Drogas (FDA) en Estados Unidos ha aprobado el uso de PLA para contacto directo con fluidos biológicos.

En la figura 2.4 se muestra la estructura química del poli ácido láctico.



**Figura 2.4.** Estructura química del poli ácido láctico. (Ren, 2008)

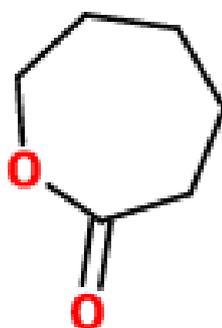
Como ya se mencionó previamente, las propiedades del PLA son las que hacen de este polímero uno con tantas aplicaciones en diferentes industrias comerciales. En el cuadro 2.1 se muestran algunas de las más importantes.

**Cuadro 2.1.** Características del poli ácido láctico. (Naceur y Gandini, 2008)

| Variable                                | Valor | Unidad |
|---|-------|--------|
| Densidad                                | 1.24  | g/mL   |
| Temperatura de fusión                   | 158   | °C     |
| Temperatura de transición vítrea, $T_g$ | 58.6  | °C     |

- Caprolactona

La caprolactona es una lactona de siete miembros, preparada principalmente en la industria mediante la oxidación Baeyer-Villiger, en donde se oxida el ciclohexanona con ácido peracético (Perale y Hilborn, 2017). Sin embargo, existen otras rutas para obtener el monómero, las cuales han sido estudiadas, estas incluyen reacciones de hidrogenación catalítica e hidrodeoxigenación con catalizadores homogéneos y heterogéneo (Buntara *et al.*, 2011). En la figura 2.5



**Figura 2.5.** Estructura química de la  $\epsilon$ -caprolactona. (Elaboración Propia)

Este monómero es producido en gran cantidad, cuyo uso principal es ser convertido en caprolactama para la producción de Nylon. La polimerización de este producto finaliza en la obtención de polycaprolactona, esto se da mediante una reacción de apertura de anillo (Perale y Hilborn, 2017).

Con la caprolactona es posible obtener la polycaprolactona (PCL) realizando una reacción de apertura de anillo del  $\epsilon$ -caprolactona. El PCL es uno de los primeros polímeros sintetizados, este es un polímero lineal, semicristalino. Este tiene una baja temperatura de transición vítrea, siendo de aproximadamente  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de fusión de  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Este polímero ha posee propiedades reológicas y viscoelásticas superiores a muchos de los poliésteres alifáticos, además, es de sencilla manipulación. En cuánto a su

degradación, este es degradado mediante la hidrólisis de sus enlaces éster en condiciones fisiológicas como las encontradas en el cuerpo humano (McKeen, 2017).

Su naturaleza no hidrofóbica y no tóxica para el cuerpo humano a la hora de degradarse, así como su capacidad permeable y su tiempo de degradación le ha dado relevancia al polímero dentro de la industria médica (Rudnik, 2013).

La industria médica ha utilizado el PCL y sus propiedades para la elaboración de dispositivos de liberación controlada de drogas, especialmente aquellos que son a largo plazo. Su sencilla manipulación, además, hace posible la fabricación de varios tipos de implantes y dispositivos; de igual forma, se utiliza en la ingeniería de tejidos (Rudnik, 2013).

En el cuadro 2.2 se muestran algunas de las propiedades más importantes de la policaprolactona.

**Cuadro 2.2.** Características del policaprolactona (Naceur y Gandini, 2008)

| Variable                                | Valor | Unidad            |
|---|-------|-------------------|
| Densidad                                | 1.11  | g/cm <sup>3</sup> |
| Temperatura de fusión                   | 65    | °C                |
| Temperatura de transición vítrea, $T_g$ | -61   | °C                |
| Porcentaje de cristalinidad             | 67    | adim              |
| Módulo                                  | 190   | MPa               |
| Ruptura por elongación                  | >500  | %                 |

### 2.2.2 Métodos de producción

La reacción para obtener el PLCL es, en la mayoría de los casos una reacción de copolimerización. En donde, la materia prima son los monómeros de lactida y caprolactona. Sin embargo, estas reacciones deben de ser iniciadas, ya sea por un catalizador o un iniciador y que sea posible la reacción entre ambos y que se unan. En el cuadro 2.3 se muestran posibles condiciones para realizar la síntesis y obtener

como producto el PLCL.

**Cuadro 2.3.** Condiciones necesarias para realizar una posible síntesis para obtener PLCL

|   | <b>Ruta 1</b><br>(Fernández <i>et al.</i> , 2012)                        | <b>Ruta 2</b><br>(Fernández <i>et al.</i> , 2015)                       | <b>Ruta 3</b><br>(Garkhal <i>et al.</i> , 2007b)  |
|---|--|---|---|
| <b>Catalizador</b>                                | Estaño (II)<br>2-etilhexanoato   | Trifenil Bismuto  | Estaño (II)<br>2-etilhexanoato  |
| <b>Purgas</b>                                     | 30 min con<br>nitrógeno  | 30 min con<br>nitrógeno   |   |
| <b>Tiempo de<br/>reacción</b>                     | 24 hrs   | 48 hrs  | 16 hrs  |
| <b>Composición<br/>monómeros-<br/>catalizador</b> | 200:1  | 500:1   | Relación 0.2%<br>w/w  |
| <b>Velocidad de<br/>agitación</b>                 | 100 rpm  | 100 rpm   |   |
| <b>Tratamiento<br/>post reacción</b>              | Disolver en<br>cloroformo y luego<br>precipitar con<br>exceso de metanol | Disolver en<br>cloroformo y luego<br>precipitar en<br>exceso de metanol | Disolver en<br>diclorometano y<br>precipitar 4 veces<br>con un exceso de<br>alcohol<br>isopropílico |

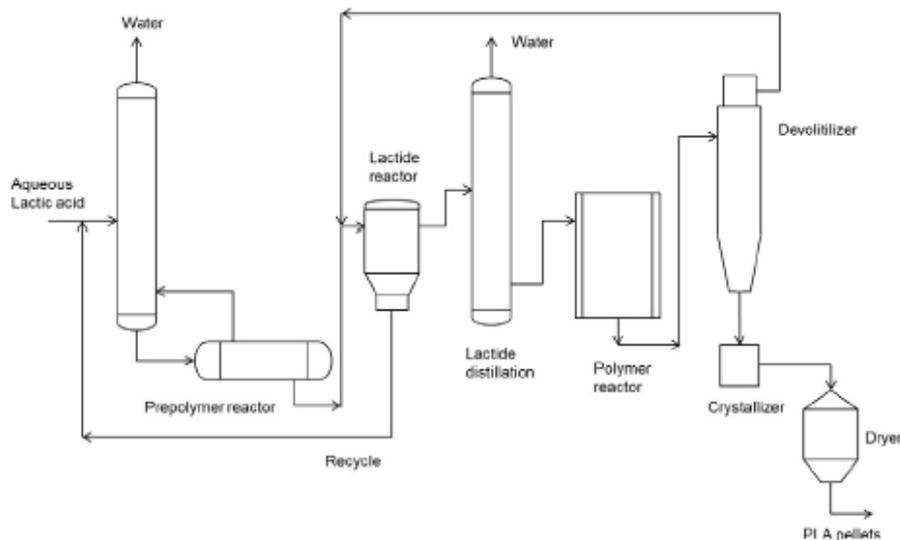
De manera industrial no se reportan métodos de producción para el PLCL, sin embargo, para el PLA y el PCL por separado hay en existencia una gran cantidad de métodos, principalmente por tratarse de polímeros utilizados a gran escala en la industria.

En el caso del PLA, Nature Works LLC es su mayor productor, fabricando 150 000 toneladas métricas al año en Nebraska, Estados Unidos. Los dos principales métodos para producir lactida son: por fermentación bacteriana de carbohidratos o por síntesis química, sin embargo, la producción por fermentación es la preferida por las compañías industriales. La síntesis química posee muchas limitaciones, incluida la limitada capacidad de producción y el no poder producir únicamente el isómero

deseado (Castro-Aguirre *et al.*, 2016).

La lactida es utilizada para producir PLA de varios pesos moleculares, sin embargo, es el PLA de alto peso molecular es aquel que posee mayor precio comercial. Existen tres tipos principales de producción de PLA: polimerización por condensación directa, policondensación directa en una solución azeotrópica y polimerización por formación de lactida (Castro-Aguirre *et al.*, 2016).

Nature Works LLC, produce PLA de alto peso molecular basado en el proceso patentado por Cargill-Dow, el cual combina un proceso libre de solventes y utiliza destilación para producir PLA. Este proceso se muestra en la figura 2.6



**Figura 2.6.** Proceso industrial de producción de PLA (Castro-Aguirre *et al.*, 2016)

En el caso del PCL, el  $\epsilon$ -caprolactona es producido en grandes cantidades a nivel industrial (aproximadamente 10000 toneladas al año) principalmente como precursor polimérico. Como se mencionó antes su monómero base es el  $\epsilon$ -caprolactona, el cual se obtiene de forma industrial mediante el método de Baeyer-Villiger. La polimerización de apertura de anillo es el método preferido para producir la polycaprolactona. Existen varias rutas para producir el polímero mediante apertura de anillo, dependiendo del iniciador utilizado (Smith, 2005).

## CAPÍTULO 3

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Mediante las técnicas de caracterización se permite conocer las propiedades del material, en este caso, el polímero poli(L-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) para determinar así el uso que se le puede dar, la forma correcta de procesarlo y a su vez de manipularlo (almacenamiento y disposición de residuos). Hablando de polímeros, las propiedades macroscópicas van a determinar su uso y estas van a depender de diferentes factores tales como: composición química, tamaño de la partícula, microestructura y transiciones de estructura. Estas son determinadas mediante las diferentes técnicas, las cuales van a explicar el comportamiento de los materiales (Fombuena *et al.*, 2016).

Estos métodos de caracterización pueden clasificarse en caracterización estructural o de descripción analítica y de caracterización de superficie o morfológicas. Las caracterizaciones estructurales o de descripción analítica incluyen tipos de espectroscopia y fueron desarrollados para cuantificar las propiedades de estructuras individuales. Dentro de los métodos utilizados para esta caracterización se encuentran las espectroscopias vibracionales. Estos métodos son importantes para confirmar los enlaces entre los componentes poliméricos. En este caso se va a utilizar la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) (Abdo Saleh y Kumar Gupta, 2016).

Existen también las caracterizaciones fisicoquímicas. Estas caracterizaciones van a dar una caracterización química (como esta compuesto el polímero) y a la vez, su comportamiento químico según su composición; además se obtienen sus propiedades físicas como lo son el peso molecular, la temperatura de fusión y de transición vítrea, la densidad. Además, realizando análisis termogravimétricos se va a obtener el comportamiento de degradación del polímero ante la presencia de altas temperaturas. También, se tienen los análisis de tensión y deformación, los cuáles van a determinar la resistencia mecánica a una fuerza aplicada al polímero.

### 3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica espectroscópica se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Esta comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas. La región media de infrarrojo, que es aquella más empleada desde un punto de vista práctica, se encuentra entre 4000-300  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica es de gran utilidad para la determinación cualitativa de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales (Yurkanis, 2008).

La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos demuestran absorción y el espectro es originado principalmente por el alargamiento vibracional y flexión dentro de la molécula. El espectro infrarrojo es una de las propiedades más características de un compuesto ya que no existen dos espectros iguales para dos compuestos diferentes (Yurkanis, 2008).

Dentro de la región infrarrojo existen dos tipos de regiones, una de ellas es la llamada de los *grupos funcionales* y comprende de los 4000  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 1300  $\text{cm}^{-1}$  y la *región dactilar* que va de los 1300  $\text{cm}^{-1}$  a los 670  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de los grupos funcionales, la posición de los picos de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura del compuesto en sí; sin embargo, en la región dactilar estos son dependiente de la estructura molecular completa (Yurkanis, 2008).

Como se mencionó previamente, esta técnica de caracterización es posible por los distintos estados vibracionales y rotacionales. Esto se da cuando se pasa un haz de luz que provoca que los enlaces se estiren y doblen, provocando la vibración en las moléculas en las cuáles los átomos cambian su posición relativa. Esta es la base de la espectroscopía infrarroja.

## 3.2 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica que ha sido utilizada para la caracterización de materiales, cuando se utiliza en combinación con otros métodos térmicos brinda información tanto térmica como química. Sin embargo, posee la limitación que no es posible conocer la composición química del material ni los cambios térmicos que no se encuentren asociados con las variaciones de masa (Rodríguez y Villegas, 2012).

En si, la termogravimetría se basa en los cambios de masa como un resultado de la variación de temperatura o por someter un material a una temperatura establecida durante un periodo definido. Dichos cambios de masa que son identificados permiten determinar bajo que condiciones los materiales se descomponen. En estos estudios se estudian además las reacciones primarias en la descomposición de los materiales. También es posible analizar los procesos de desorción y adsorción en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Rodríguez y Villegas, 2012).

El análisis termogravimétrico consiste en tener un registro continuo de la variación de masa que se da en el material estudiado conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante. Existe la posibilidad de realizar también un análisis isotérmico, manteniendo por una cantidad de tiempo determinado la temperatura constante (Rodríguez y Villegas, 2012).

Esta prueba provee información sobre la descomposición cinética y térmica de la muestra, lo que se traduce en la estabilidad térmica que posee y como influyen los efectos de cristalinidad, peso molecular, orientación, copolimerización entre otras características en cómo se degrada la misma. Este método de análisis se utiliza como un complemento a los estudios de pirolisis muchas veces. También se utiliza para los siguientes análisis (Crompton, 2013b):

1. Energía de activación de la muestra
2. Transiciones poliméricas
3. Efectos de los antioxidantes en el envejecimiento de los polímeros
4. Medidas para saber la vida útil del polímero
5. Punto de combustión

### 3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden (Sandoval *et al.*, 2004).

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia que ocurre en el cambio de entalpía que se da entre la muestra y un material de referencia, el que usualmente es inerte. Esto se hace en función de la temperatura o el tiempo cuando ambas están sometidas a un programa controlado de temperaturas. Tanto la muestra como la referencia se encuentran en una charola idéntica que se calientan mediante resistencias independientes, esto hace posible utilizar el principio de "balance nulo de temperatura". Cuando se da un cambio térmico en la muestra se adiciona energía térmica con el objetivo de que tanto la muestra como la referencia mantengan la misma temperatura (Sandoval *et al.*, 2004).

De forma general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta aproximadamente 600 °C. Es por esto que es posible determinar las transiciones térmicas que sufren los materiales en dicho intervalo de temperaturas (Crompton, 2013a).

Los polímeros presentan todas sus transiciones térmicas en dicho rango de temperaturas, es por esta razón que se utiliza el DSC para la caracterización de estos materiales. Esta técnica puede utilizarse para determinar temperaturas de transición vítrea, temperatura de fusión; además de estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado (Muller y Michell, 2016).

Cualquier reacción polimérica acompañada por cambio entálpico puede ser seguida por DSC, es por esto que se utiliza para el estudio de polimerizaciones. La velocidad con la que se desprende el calor de polimerización esta relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización (Muller y Michell, 2016).

### 3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear fue desarrollada con el fin de estudiar los núcleos atómicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones. Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran un tipo de imán (Klein, 2015).

Cuando una muestra es conectado en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en una dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado de espín  $\beta$ . Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  (Klein, 2015).

Cuando se realiza un análisis de resonancia magnética nuclear, se obtiene un espectro característico, en el cual se pueden observar la presencia de señales provenientes de los protones presentes en la muestra. La intensidad relativa de una señal en la espectroscopía de RMN protón es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal. La altura del escalón permite calcular el número de átomos de hidrógeno que dan origen a cada señal (Klein, 2015).

Al igual que la espectrometría de infrarrojo, se utiliza para la identificación de grupos funcionales. El análisis de un espectro RMN unidimensional proporciona información sobre el número y el tipo de entidades químicas en una molécula. La forma y el tamaño de los picos en un espectro RMN son indicadores de la estructura química.

### 3.5 Determinación de Peso Molecular

Para la determinación de peso molecular es común la utilización de técnicas cromatográficas, especialmente GPC (gel permeation chromatography). Mediante esta técnica es posible la determinación de peso molecular y la distribución de peso molecular (Nicholson, 2017).

GPC se encuentra basado en los principios de la cromatografía de exclusión de tamaño, en el cual los polímeros son separados según su radio hidrodinámico. Para esto, se utiliza una columna empacada con camas de poliestireno microporoso con un control delicado de los tamaños de poros. Conforme el polímer en disolución avanza por la columna las moléculas que son muy grandes para pasar por los poros van a pasar por los espacios intersticiales y van a salir rápido or la columna, en cambio, las moléculas que pasan por los poros van a ser transportadas por las camas y van a salir de forma despacio debio al recorrido (Yahia, 2015).

### **3.6 Determinación de la densidad y viscosidad**

La densidad se encuentra definida como la unidad de masa por unidad de volumen de un material, incluyendo los posibles espacios vacíos que esta pueda poseer (ASTM, 2019). La forma más común de calcular la densidad de un material fluidizado o un líquido es utilizando un picnómetro. Un picnómetro es un contenedor cilíndrico de vidrio cuyo volumen es conocido y reportado (ASTM, 2017).

Para obtener la densidad se utiliza la definición de densidad, en donde obteniendo el valor de la masa del líquido contenido dentro del picnómetro y el volumen se calcula dicho valor.



## CAPÍTULO 4

### ESCALAMIENTO INDUSTRIAL

El concepto de escalamiento posee su fundamentación en la definición propia de medición: "Medir es asignar números a las propiedades de los objetos u operaciones, de acuerdo con ciertos criterios y reglas". Entonces, el escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medida significativas para llevar de un tamaño a otro de mayor (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

Escalar un proceso o un equipo consiste en convertirlo de su escala de investigación a escala industrial. Para comercializar un producto de laboratorio se debe escalar este utilizando un proceso seguro de manufactura que sea seguro, económico, con repetibilidad y que sea de una buena calidad. El producto es posible que sea obtenido de una reacción química o una mezcla de químicos. El proceso debe ser escalado en una planta piloto. Las experiencias obtenidas en el laboratorio, la planta piloto y la planta industrial van a brindar una serie de enseñanzas para mejoras, las cuales al ser integradas, van a tener como resultado un proceso económico (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

Cuando se desarrolla un proceso en el laboratorio establece un camino para producir el producto mediante reacciones de diferentes químicos o únicamente mezclando estos. Para los productos que se basan en una mezcla de químicos su formulación puede ser, en su mayoría, optimizada en el laboratorio. Estas formulaciones pueden ser escaladas luego para producir a una mayor escala, aun cuando se necesita un esfuerzo específico para escalar el equipo necesitado. Sin embargo, cuando se tiene un proceso reactivo el proceso es diferente (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

Un proceso reactivo va a poseer diferencias debido a la capacidad de los equipos de laboratorio y lo que se puede alcanzar a una escala mayor utilizando equipo

comercial. Generalmente los procesos en el laboratorio son más diluidos ya que muestran la factibilidad del mismo y no el proceso comercial. Para realizar un buen escalamiento se debe derivar de una ley de escalamiento apropiada que describa las similitudes entre el proceso y el prototipo. Esto requiere de un entendimiento de los conceptos físicos, además de los químicos, que se encuentran involucrados en el sistema (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

El paso fundamental en un escalamiento consiste en pasar los datos obtenidos en la planta piloto o laboratorio a un modelo determinado, el cuál puede ser de tres tipos: Fenomenológico, Empírico o de similaridad (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

- **Fenomenológico:** Este modelo se fundamenta en algunos razonamientos teóricos pero de tipo microscópico. Además, no involucra consideraciones moleculares y permite hacer predicciones en rangos o intervalos de operación no estudiados experimentalmente.
- **Empírico:** Este se postula sin bases teóricas y se espera únicamente que ajuste la interacción entre los datos en el rango o intervalo de experimentación.
- **De similaridad:** Este modelo se obtiene a partir de un análisis de similaridad con respecto a analogías físicas de tipo térmico, mecánico, geométrico, químico y otros.

Uno de los pasos importantes al la hora de escalar un proceso es realizar un análisis dimensional.

## 4.1 Análisis Dimensional

Para escalar un proceso se deben establecer similitudes entre el prototipo y el modelo del proceso químico. Para esto se deben establecer ciertas relaciones mediante parámetros adimensionales. Dentro de las similitudes que se deben establecer se encuentran las geométricas, las dinámicas, las cinemáticas, las térmicas, químicas y

estáticas. Estos parámetros de similitud se pueden establecer mediante características como longitudes, velocidades y fuerzas, utilizando las ecuaciones de conservación que rigen el proceso químico y manipulando las mismas hasta obtener los parámetros adimensionales. Al ser un proceso que consume mucho tiempo, es mejor desarrollar un proceso algebraico con el que se determinen estos parámetros (Han, 2015).

Un sistema dimensional compromete las dimensiones necesarias para cuantificar una característica particular. Estas, usualmente, son las unidades básicas del Sistema Internacional de Medidas. De estas dimensiones se derivan otras unidades, las cuales describen el objeto a escalar en más de una dimensión. Debido a que las ecuaciones físicas contienen magnitudes físicas, deben de contener contenido físico. De esto se derivan ciertos axiomas para realizar el análisis (Worstell, 2016)

El primer axioma establece que la equidad numérica de una ecuación física existe únicamente cuando las magnitudes físicas de esa ecuación en particular son similares, en otras palabras, poseen las mismas unidades. Esto establece que una ecuación es dimensionalmente homogénea cuando todos los términos de ella poseen las mismas unidades (Worstell, 2016).

El segundo axioma establece que la tasa de cambio de las magnitudes físicas de dos cantidades parecidas físicamente es independiente del sistema de unidades que se utilice para cuantificarlo, siempre y cuando, el numerador y denominador de la tasa de cambio se encuentren en las mismas unidades (Worstell, 2016).

La mayor importancia del análisis dimensional recae en que tiene la habilidad de reducir el número de parámetros requeridos para describir problemas complejos y dar información de la naturaleza física del proceso. Esto debido a que los números adimensionales manejan la falta de simetría geométrica. Luego de que se obtienen los números adimensionales, se debe garantizar que a la hora de escalar los procesos estos no cambien (Worstell, 2016).

Una vez que se realiza el análisis dimensional se puede iniciar con un proceso de similitud, para iniciar el escalamiento.

## 4.2 Similitud

Cuando se tienen dos funciones escalares  $f$  y  $g$ , si la tasa de cambio  $g/f$  es constante en puntos homólogos y en el tiempo, entonces  $g$  es similar a  $f$ . En este caso, la constante que se obtiene de la tasa de cambio es el factor de escalamiento para la función  $f$ . Dentro de las similitudes importantes se tienen las geométricas, mecánicas, térmicas y químicas. En general, una similitud geométrica significa que el modelo y el prototipo son similares a todos los puntos correspondientes (Worstell, 2016).

### 4.2.1 Similitudes Mecánicas

Las similitudes mecánicas toma en cuenta tres similitudes: estáticas, cinemáticas y dinámicas. Las similitudes estáticas demandan que dos objetos geoméricamente similares tengan una deformación relativa a una aplicación constante de esfuerzo. Las similitudes cinemáticas significan que las partes constituyentes del modelo y el prototipo, sea mecanismo o proceso, sigan caminos similares u optimización que fue provisto por el modelo. Las similitudes dinámicas demandan que la tasa de cambio de las fuerzas, incluyendo la aceleración, sea igual en las locaciones correspondientes a las similitudes geométricas en el mecanismo o proceso (Worstell, 2016).

### 4.2.2 Similitudes térmicas

Las similitudes térmicas ocurren cuando el cambio de la diferencia de temperatura correspondiente a las locaciones en donde los mecanismos o procesos geoméricamente similares son iguales. Este tipo de similitud va a necesitar de una similitud geométrica y mecánica (Worstell, 2016).

### 4.2.3 Similitudes Químicas

Cuando ocurren reacciones químicas en el proceso se quiere que el prototipo refleje lo que ocurre en el modelo. Para asegurar esto, el prototipo debe ser químicamente similar al modelo. Esta similitud va a depender de que el cambio de concentraciones en los diferentes lugares en el prototipo y el modelo sea iguales, por lo que estos deben ser geoméricamente, mecánicamente y térmicamente similares (Worstell, 2016).

### 4.2.4 Similitudes Geométricas

Se define con mayor precisión en términos de correspondencia. En este caso, la relación de escalamiento es lineal y constante. Con esto se define que dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para todo punto en el primer cuerpo existe un punto en el segundo.

Esto es posible cuando cada punto en el primer cuerpo puede tener más de un punto correspondiente en el segundo. Lo anterior ocurre cuando el segundo cuerpo está compuesto por elementos idénticos múltiples geoméricamente similares al primero.

## 4.3 Escalamiento del proceso de síntesis del PLCL

Al tratarse de un proceso de síntesis es importante realizar una búsqueda bibliográfica acerca de los equipos más comunes en las mismas. Estos procesos suelen dividirse en pasos, los cuales van a necesitar de un equipo, o conjunto de equipos, para llevar a cabo y alcanzar una correcta producción del polímero.

### 4.3.1 Reactores de polimerización

Las polimerizaciones presentan algunas dificultades en el diseño mecánico de un reactor, por ejemplo, la viscosidad aumenta de forma drástica con el aumento del peso molecular (un polímero en solución es típicamente entre  $10^2$  y  $10^6$  veces más viscoso que un líquido ordinario. Además, las difusividades moleculares que se presentan

en un polímero en solución son disminuidas por factores similares. A parte de las dificultades ya mencionadas, por regla, se asume flujo laminar, hay grandes caídas de presión y las limitaciones para transferencia de masa y energía pueden llegar a ser severas (Bruce, 2002).

Para la polimerización de copolímeros es usual utilizar un Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR). Los CSTR poseen un ambiente químico uniforme el cual es ideal para la producción de copolímeros. Estos tienen dos gran ventajas: el solvente o el monómero pueden ser ebullidos para remover el calor de polimerización y además se pueden alcanzar distribuciones de composiciones de copolímeros y también pesos moleculares estrechos (Bruce, 2002).

- Consideraciones de Diseño

Para diseñar un reactor de polimerización se necesita tomar en cuenta las características propias de los procesos de polimerización como lo es el hecho de que son reacciones altamente exotérmicas, el producto obtenido no posee un peso molecular con un valor fijo, si no que se ajusta a una distribución que depende de cada sistema, la dificultad para realizar operaciones unitarias una vez obtenido el producto y el marcado efecto de la composición del alimento y de las condiciones de operación sobre el promedio y la distribución de los tamaños moleculares (Ramírez y Katime, 2005).

Otra cosa a tener en consideración es el calor liberado en las polimerizaciones y el sistema de control de temperatura que se debe tener. Parte importante de tener un control adecuado de temperatura es que este es un factor que influye sobre el peso molecular y en la distribución de tamaños moleculares, además, en algunos casos se puede inducir la degradación del producto o genera un impedimento en el proceso de polimerización (Ramírez y Katime, 2005).

### 4.3.2 Sistema de secado y almacenamiento del polímero

Una vez que la polimerización se ha llevado a cabo, se debe de disolver lo contenido en el tanque del reactor y luego precipitar el polímero deseado y dejando las impurezas en el solvente. Para remover tanto el solvente como la sustancia utilizada para precipitar se necesita de un sistema de secado.

A nivel de laboratorio se utiliza una estufa de secado al vacío. A nivel industrial, se logra encontrar equipos equivalentes a un sistema de secado al vacío, en el cual se lograría remover los reactivos sobrantes del polímero sin dañar el mismo, o causar daños y pérdidas.

Un secador al vacío es utilizado típicamente para separar componentes líquidos volátiles de otros como lo son polvos, tortas, material viscoso. Esta operación se lleva a cabo mediante la evaporación. El principio fundamental es térmico, debido a esto no se necesita de fuerzas mecánicas como filtración o centrifugación. Este secado se realiza generalmente en batch de materiales (Fuller y Abbé, sf).

Un secador al vacío es un secador de calor indirecto, lo que quiere decir que el calor es transferido al material conforme este entra en contacto con la superficie caliente del secador, secando el material por conducción (Fuller y Abbé, sf).

Una de las ventajas de utilizar un secador al vacío es poder controlar la presión atmosférica se puede aumentar la efectividad del cambio de temperatura para el proceso. Además, esto se realiza a una menor temperatura de ebullición. Es por esto que se utilizan estos equipos para materiales sensibles al calor (Fuller y Abbé, sf).

Los cuartos fríos tienen la capacidad de mantener una temperatura y humedad controlada. Cuando se está trabajando con lactida y polímeros derivada de ella es muy importante el control de ambas.

Las dimensiones del cuarto frío serán en base al proyecto o las necesidades. Una de las más importantes dimensiones es el espesor en muros, este va a depender de la temperatura que se va a necesitar. En muchos casos el aislamiento es fundamental. A nivel industrial se utiliza principalmente la espuma rígida de poliestireno. El espesor del aislamiento dependerá de las temperaturas: de operación, promedio de la localidad, transferencia de calor por los muros y techos (Fanosa, 2010).

Es posible instalar una barrera de vapor, para impedir la entrada de vapor de agua contenido en el aire. Esto se suele ubicar en la cara más caliente del aislamiento. Además, se deben instalar cámaras de aire, con el fin de minimizar la posibilidad de condensación (Fanosa, 2010).

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el capítulo a continuación se describen los materiales y equipos utilizados para la realización de la síntesis y caracterización del polímero, así como la metodología que se siguió para cumplir el objetivo.

## 5.1 Síntesis del PLCL

Para la realización de la síntesis de PLCL se siguió el procedimiento descrito por Fernández *et al.* (2012), el cual se presenta a continuación; además, se realizaron varios trabajos previos para obtener los resultados deseados. El diagrama del equipo de laboratorio se muestra en la figura 5.7 y las especificaciones del equipo en el cuadro ??.

### Trabajo Previo

Como trabajo previo se procedió a secar la lactida, agregando una cantidad pequeña en un vial, con el fin de tener una buena área de contacto y manteniendo esta en la estufa al vacío a 50 °C. La textura de la lactida debe de ser cristales secos y no similar a la textura granular del azúcar, por ejemplo.

El balón y la pastilla de agitación se mantuvo en la estufa a 150 ° para garantizar que estos se encuentran libres de humedad. El día de la síntesis se deben de sacar de la misma e introducir a un desecador para que se enfríen antes de empezar el procedimiento.

### Procedimiento

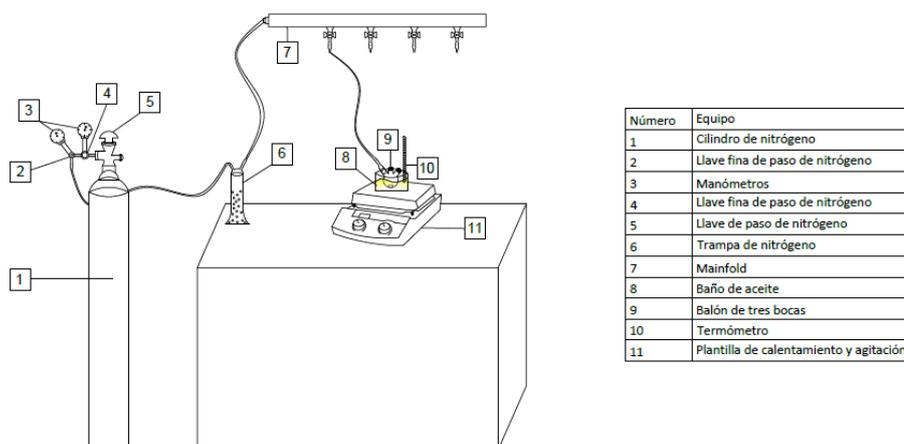
Primero se realizó una purga de nitrógeno por aproximadamente 10 minutos al balón en el que se realizó la síntesis. Luego se agregó la lactida y la caprolactona en una proporción 70:30. Este balón se sumergió en un baño de aceite caliente a temperatura controlada hasta que los monómeros estuvieron fluidizados. Una vez fluidizados se realizó una purga por aproximadamente 30 minutos. Se agregó una gota de catalizador (Octoato de Estaño (II)) y se disminuyó la corriente de nitrógeno.

La mezcla se mantuvo a agitación constante a una velocidad de 100 rpm (velocidad de agitación recomendada por varios autores al realizar una copolimerización entre lactida y caprolactona) durante toda la duración de la reacción. Una vez finalizado el tiempo de reacción establecido, la mezcla obtenida se disolvió en cloroformo y se agregó en un exceso de metanol (un aproximado de 20 mL). Esto se dejó precipitando a baja temperatura, dentro de un refrigerador, durante dos días. Pasado el tiempo de precipitación se removió el exceso del líquido y se secó a una temperatura de 50 °C hasta que se alcanzó masa constante (aproximadamente 3 días).

Luego de obtener el polímero se realizó un film del mismo mediante el método de casting. Este consiste en disolver el polímero obtenido en cloroformo para obtener una disolución al 10% masa/volumen. Esta disolución se depositó en una placa petri y se secó en la estufa al vacío a 50 °C por dos días.

El polímero fue almacenado a bajas temperaturas y evitando la entrada de humedad al mismo, de preferencia en un desecador o cubierto con parafilm.

El diagrama del equipo de laboratorio se muestra en la figura 5.7 y las especificaciones de cada equipo utilizado y las sustancias utilizadas se encuentran en el cuadro 5.4.



**Figura 5.7.** Montaje de laboratorio utilizado para realizar la síntesis de PLCL.

**Cuadro 5.4.** Propiedades de las sustancias a utilizar en el proceso de síntesis del PLCL y equipos necesarios

| Nombre                              | Fórmula Molecular                                 | Peso molecular (g/mol) | Pureza         | Cuidados toxicológicos                    |
|-------------------------------------|---|------------------------|----------------|---|
| Lactida                             | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>      | 144.125                | 99%            | Irritante y corrosivo en altas cantidades |
| Caprolactona                        | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>     | 114.142                | 99%            | Podría causar irritación en los ojos      |
| 2-etilhexanoato de estaño (II)      | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Sn | 405.117                |                | Irritante, peligroso en caso de consumo   |
| Cloroformo                          | CHCl <sub>3</sub>                                 | 119.38                 | 99%            | Tóxico, cancerígeno.                      |
| Metanol                             | CH <sub>3</sub> OH                                | 32.042                 | 99%            | Muy volátil                               |
| Nitrógeno                           | N <sub>2</sub>                                    | 28.013                 | NA             | Altamente tóxico e inflamable             |
|                                     |   |                        |                | No posee toxicidad asociada               |
| Equipo                              | Cantidad  | Rango de trabajo       | Tolerancia (±) | Unidad                                    |
| Plantilla (calentador)              | 1   | 0 a 550                | NA             | °C  |
| Plantilla (agitador)                | 1   | 0 a 1150               | NA             | rpm                                       |
| Termómetro                          | 1   | 0 -10 a 400            | 0.01           | °C  |
| Secador al vacío (Temperatura)      | 1   | 0 a 150                | °C             |   |
| Secador al vacío (presión de vacío) | 1   | 0 a -30                | Pa             |   |
| Balón de 3 bocas                    | 1   | NA                     | NA             | mL  |
| Pastilla de agitación               | 1   | NA                     | NA             | NA  |
| Bomba de vacío                      | 1   | 0 a 3450               | NA             | rpm                                       |

### 5.1.1 Análisis Factorial

Utilizando un diseño factorial  $2^2$  con tres repeticiones se estudió las variables más significativas a la hora de realizar la síntesis del PLCL. En este caso, las variables serían el tiempo de reacción y la temperatura a la que se realiza. En el cuadro 5.5 se muestra un resumen de los niveles del mismo. Los valores de los niveles se obtuvieron luego de un análisis de la literatura de síntesis del PLA y el PCL por separado, en donde a estas diferentes condiciones 140 °C, 160 °C, 24 horas y 8 horas, ambos poseen buena interacción con el catalizador, brindando un buen resultado final.

**Cuadro 5.5.** Resumen de las variables con sus especificaciones

| Nivel | A: Temperatura/(°C) | B: Tiempo de reacción/(h) |
|-------|---------------------|---------------------------|
| -1    | 140                 | 8                         |
| 1     | 160                 | 12                        |

### 5.1.2 Variables involucradas en el proceso de síntesis del PLCL

#### Variables Dependientes

- $T_g$ , Temperatura de transición vítrea, °C

#### Variables Estudio

- $T$ : Temperatura de reacción, °C
- $t$ : Tiempo de reacción, h

#### Variables Fijas Controlables

- $V_a$ : Velocidad de agitación, rpm
- $t_p$ : Tiempo de purga de nitrógeno, s
- $C$ : Cantidad de catalizador, mL
- $M$ : Proporción de monómeros, adim

- $T_s$ : Temperatura de secado, °C
- $F_{N_2}$ : Flujo de nitrógeno, m<sup>3</sup>/s

### **Variables Fijas no Controlables**

- $P_{v_s}$ : Presión de vacío de secado, Pa
- $T_n$ : Temperatura ambiente, °C
- $P_n$ : Presión ambiente, Pa
- $H_a$ : Humedad del ambiente, %

## **5.2 Caracterizaciones del PLCL**

### **5.2.1 Espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)**

La técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se utilizó para caracterizar la estructura y grupos funcionales de las 12 muestras de polímero obtenido. Este se realizó en el espectrofotómetro Thermo Nicolet iS50 y el Software Omnic Spectra del laboratorio de seguridad vial del LANAMME. Este equipo cuenta con un detector ATR por lo que la muestra únicamente se coloca sobre el diamante y se baja el punzón de manera de que no le entre luz al diamante. Antes de realizar las caracterizaciones se verificó que el equipo funcionara de manera correcta, realizando una corrida sin muestra y observando el espectro, si este posee un patrón lineal, el equipo está listo para utilizarse. El equipo utilizado se muestra en la figura 5.8.

### **5.2.2 Obtención del termograma DSC**

La técnica diferencial de calorimetría se utilizó para identificar el comportamiento térmico de las 12 muestras de polímero obtenido. Para realizar esta caracterización se utilizó el equipo DSC Q2000 de TA instruments y el software de análisis TA Universal Analysis perteneciente a el laboratorio de seguridad vial del LANAMME.



**Figura 5.8.** Foto del equipo FT-IR utilizado para obtener los espectros en infrarrojo

Para cada ensayo se utilizó una charola de aluminio como charola de referencia y también como charolas de muestras. Primero se realizó una rampa de calentamiento a 20 °C/min de la Stand by Temperature (40 °C) hasta 200 °C. Luego de esto, se realizó una rampa de enfriamiento a 20 °C/min hasta -10 °C. Antes de realizar otra rampa de calentamiento hasta 200 °C a 10 °C/min se estabilizó la muestra isotérmicamente durante 6 min. Estos análisis se realizaron en atmósfera inerte utilizando nitrógeno. El equipo se muestra en la figura 5.9.

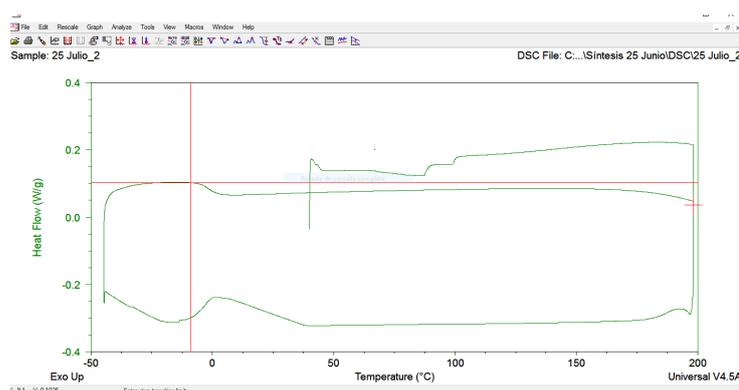
Para el análisis se utiliza el software previamente mencionado, utilizando la herramienta de  $T_g$ , indicando el inicio de la transición y el final. Tal como se muestra en la figura 5.10.

### 5.2.3 Obtención de la temperatura de descomposición

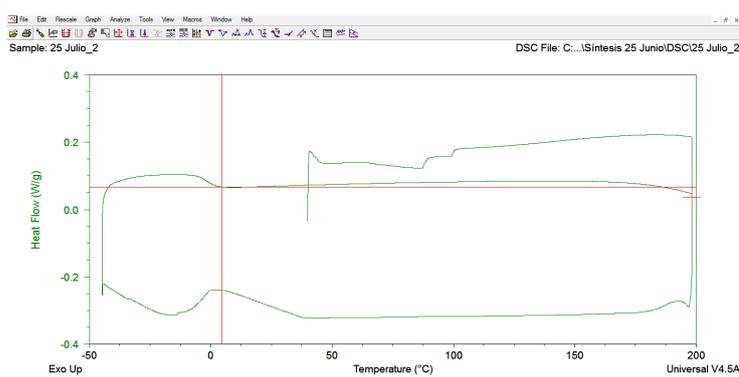
Para realizar el análisis termogravimétrico y analizar la temperatura de descomposición de las muestras a mejores condiciones se utilizó el equipo TGA Q500 de TA Instruments del laboratorio de seguridad vial del LANAMME y el software de análisis de TA Universal Analysis. Antes de realizar el análisis se debe de precalentar



**Figura 5.9.** Foto del equipo DSC utilizado para la obtención del termograma



(a)



(b)

**Figura 5.10.** Foto del software utilizado para el análisis de la curva DSC

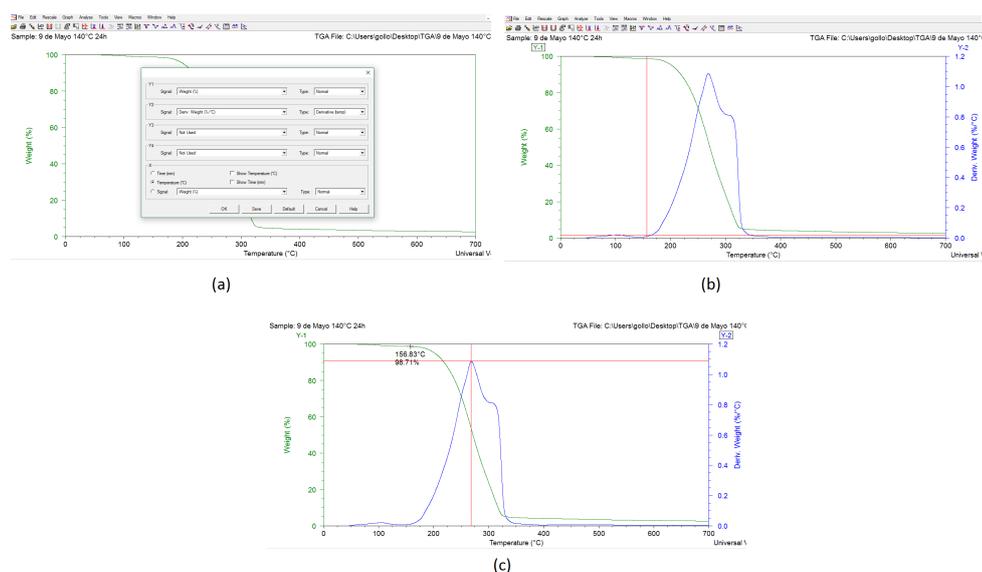
el horno durante 2 h. Como portamuestra se utilizan las charolas de platino. A cada una de las muestras se le realizó una rampa de calentamiento de 40 °C a 700

°C. Estas mediciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte utilizando nitrógeno. El equipo se muestra en la figura 5.11.



**Figura 5.11.** Imgen del equipo TGA utilizado para realizar el análisis termogravimétrico

Para realizar el análisis de la curva de degradación se obtiene la derivada de la señal, agregando un eje al termograma obtenido, tal como se observa en la figura 5.12. Luego se señaló el puntos máximo y el inicio de la curva, para obtener la temperatura, tal como se observa en la figura 5.12.



**Figura 5.12.** Muestra análisis del termograma (a). Configuración de la señal de la derivada (b). Set point del inicio de la curva (c). Set point del punto máximo de la curva.

#### 5.2.4 Obtención de la distribución peso molecular

Para la obtención de la distribución de peso molecular se utilizó la técnica de cromatografía de permeación gel. Para esto se utilizó el equipo de cromatografía líquida de alta resolución, el cual posee acoplado un horno externo con detectores de índice de refracción y una columna Agilent GPC/SEC, 1200 Infinity Series, PL-GPC 50 Plus. Además, el software que se utilizó fue el Cirrus GPC. Este equipo se encuentra en el laboratorio de instrumental de Ingeniería Química y pertenece a la escuela de Ingeniería Química. Este se puede observar en la figura 5.13.

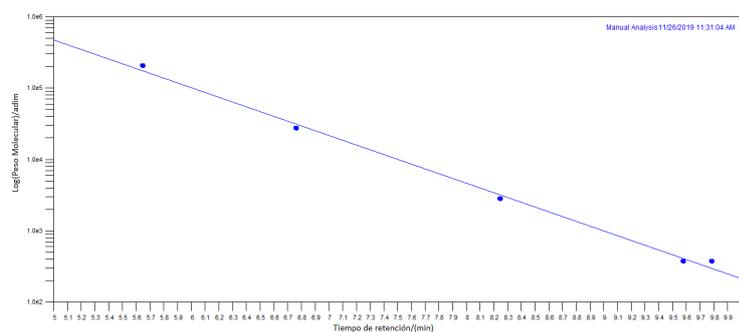
Esta caracterización se le realizó los 12 polímeros obtenido. Cada una de las muestras a utilizó se prepararon con 1.6 mg de polímero pesado con la balanza analítica de 4 decimales del laboratorio de seguridad vial del LANAMME y 1.0 mL de cloroformo añadido con micropipeta. Además, se necesita un vial con 1.5 mL de cloroformo el cual es la fase móvil de la columna. El método de análisis posee una inyección de 40  $\mu\text{L}$  a un flujo de 1 mL/min. El vial que posee la muestra se colocó en la posición 1 mientras que el de cloroformo en la posición 64. El análisis se lleva a una



**Figura 5.13.** Equipo utilizado para realizar el análisis de cromatografía de permeación gel.

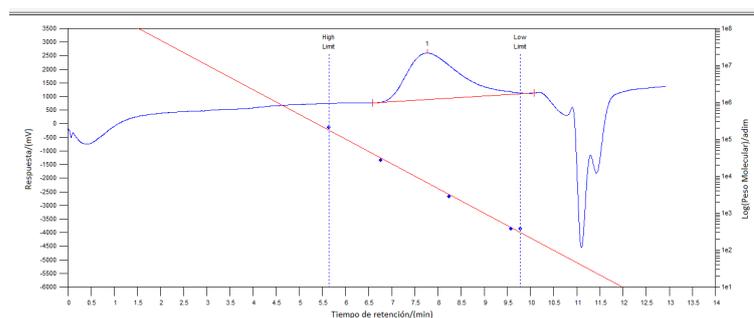
temperatura de 35 °C, temperatura de trabajo del horno externo.

Para el análisis del cromatograma se utiliza una curva de calibración previamente analizada, para la cual el proveedor ya da los valores de peso molecular que deben obtenerse con el equipo en buen estado. En este caso se utilizó la curva del vial amarillo. Esta curva se observa en la figura 5.14



**Figura 5.14.** Muestra de acomodo de la curva de la muestra y la recta de calibración

Los resultados el equipo los obtiene realizando una interpolación entre los valores de la muestra y los valores de la curva de calibración, acomodando la curva dentro de la recta. Esto se muestra en la figura 5.15.



**Figura 5.15.** Muestra de acomodo de la curva de la muestra y la recta de calibración

### 5.2.5 Obtención de los espectros de resonancia magnética

La técnica de resonancia magnética nuclear de protones se realizó para caracterizar la estructura y composición de los copolímeros obtenidos a las mejores condiciones, mientras que la resonancia magnética nuclear de carbono 13 se utilizó para caracterizar los grupos funcionales de las muestras a mejores condiciones. Estos ensayos se realizaron en el equipo de resonancia magnética nuclear del Centro de Investigaciones de Productos Naturales (CIPRONA).

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN  $\mu\text{L}$  de cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$  al 99.8% usado como solvente con 0.03% de TMS en un espectrómetro RMN Bruker Avance III con un magneto 600 MHz/54mm Utrashield, operado a una frecuencia de 600.13 MHz para el caso de análisis de protones ( $^1\text{H}$ -RMN) y 150.92 para el caso del análisis de carbonos  $^{13}\text{C}$ -RMN. Además, el equipo dispone de una sonda 5-mm BBO, una unidad de enfriado BCU-I y una unidad automática de ATM tuning y matching.

En el cuadro 5.6 se muestran los parámetros de medición específicos para los análisis realizados a los polímeros.

Para el análisis de los espectros obtenidos se utilizó el software MestreNova. En él se realizó la integración de las áreas de las señales del espectro  $^1\text{H}$ -RMN.

**Cuadro 5.6.** Parámetros de medición utilizados para los espectro  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de las muestras a mejores condiciones 24 horas, 140 °C

| <b>Parámetro de medición</b>      | <b><math>^1\text{H}</math></b> | <b><math>^{13}\text{C}</math></b> |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Pulso 90° P1/( $\mu\text{s}$ )    | 12.00                          | 10.00                             |
| Delay D1/(s)                      | 3.00                           | 2.00                              |
| Tiempo de adquisición aq/(s)      | 2.72                           | 0.90                              |
| Ventana espectral SW/(ppm)        | 20.03                          | 240.07                            |
| Número de repeticiones ns/(scans) | 16                             | 5000                              |

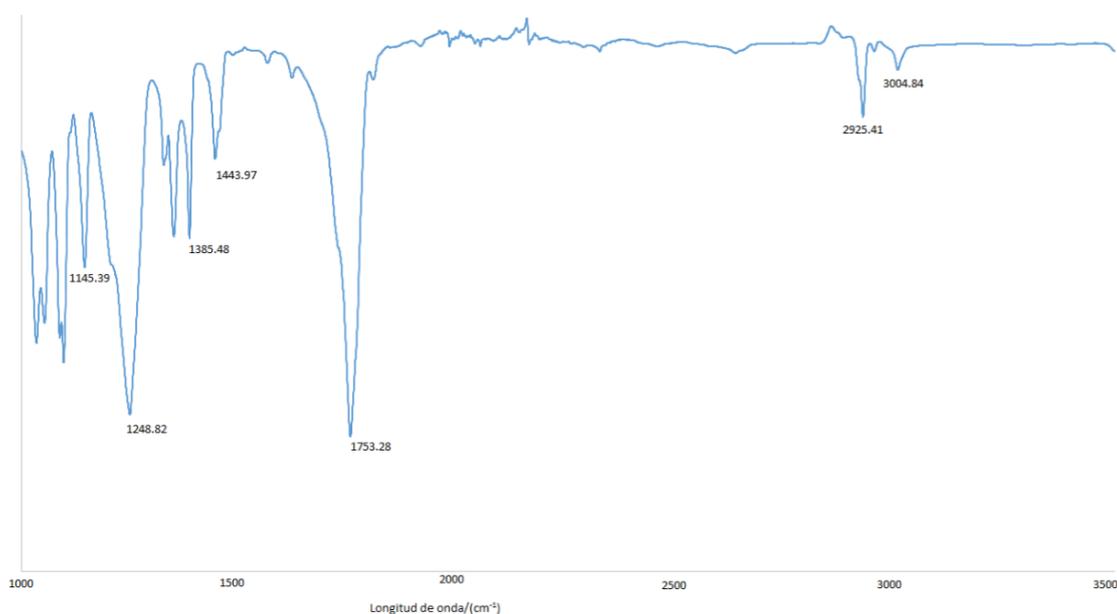
# ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de cada etapa del proyecto y sus respectivos análisis

## 6.1 Selección de Proceso de síntesis

Al realizarse las síntesis, utilizando reactivos comprados, se procedió a caracterizar los mismos utilizando FT-IR y DSC; y así corroborar que se estaba trabajando con los reactivos deseados.

En el caso de la caracterización mediante FT-IR es importante tener presente la estructura química de ambos monómeros, ambas mostradas previamente en las figuras 2.2 y 2.5. En el caso de la lactida, este compuesto es un diester cíclico sustituido. En la figura 6.16 se muestra el espectro infrarrojo obtenido de la lactida que se compró.



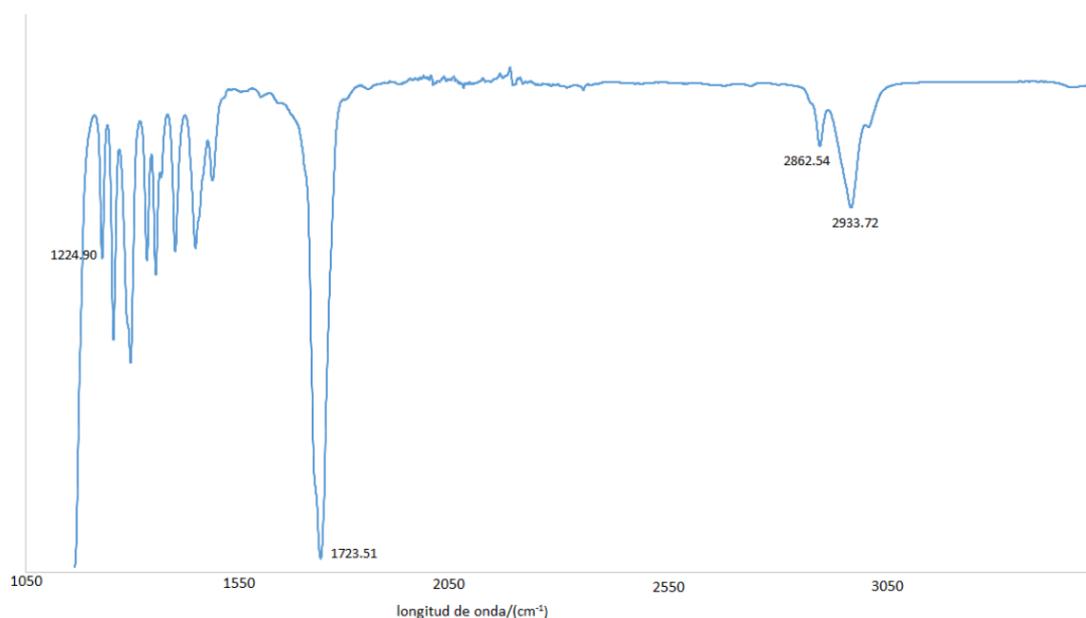
**Figura 6.16.** Espectro FT-IR de la lactida obtenida comercialmente

Como se puede observar, el espectro posee una señal en 3004.84 y otra en 2925.31  $\text{cm}^{-1}$ . Estas representan las vibraciones correspondientes a  $\text{CH}_3$  y a  $\text{CH}$ , mientras

que las señales a  $1443.97$  y  $1385.48$   $\text{cm}^{-1}$  representan las vibraciones de flexión de los mismo enlaces. Como se puede observar en la estructura, la lactida posee dos metilos sustituyentes en su anillo. También, posee una señal en  $1753.28$   $\text{cm}^{-1}$ , esta es característica de la presencia de un carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), en este caso hay dos. Por último, las señales a  $1248$  y  $1145$   $\text{cm}^{-1}$  son pertenecientes a las vibraciones simétricas del enlace  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  proveniente del los éster que forman la lactona.

La caprolactona, al igual que la lactida, es un éster cíclico (lactona). Sin embargo, difieren en que este no posee grupos metilos sustituyentes. Además, es un solo ciclo. Gracias a su similitud se sabe que el espectro infrarrojo posee señales que posee el espectro de la lactida.

Dicho lo anterior, y observando el espectro de la caprolactona mostrado en la figura 6.17 se tiene que el mismo tiene señales en  $2933.72$  y  $2862.54$   $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la presencia de enlaces  $\text{C}-\text{H}$ . Además, en  $1723.51$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones del enlace  $\text{C}=\text{O}$  y en  $1224$  y  $1162$  correspondientes al enlace  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , enlaces que forman el éster.



**Figura 6.17.** Espectro FT-IR de la caprolactona obtenida comercialmente

Como se menciona en el marco teórico, las propiedades del PLCL van a estar relacionadas a las propiedades de las polimerizaciones de la lactida y la caprolactona, y la cantidad de cada uno presente en el copolímero. Para esto se realizó un estudio bibliográfico, analizando las posibles aplicaciones y propiedades de los diferentes copolímeros que se han estudiado del PLCL, escogiendo una proporción de 80% lactida y 20% caprolactona. Esta composición ha sido estudiando por sus propiedades mecánicas y térmicas para la elaboración de dispositivos médicos, siendo los reemplazos de conductos el principal de ellos (Petisco-Ferrero *et al.*, 2017).

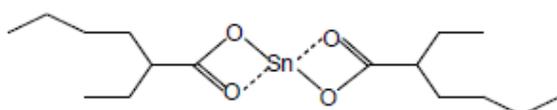
Una vez establecida la proporción de lactida y caprolactona a utilizar se analizaron las diferentes rutas de síntesis posibles. Se decidió seguir una reacción de polimerización de apertura de anillo. Al tratarse de lactida y caprolactona, por su estructura molecular en forma de anillos es la reacción más ideóna para obtener un poliésteres lineales (Bhattacharya *et al.*, 2008). Para poder llevar a cabo este tipo de reacción se necesita de un conjunto de condiciones específicas para proporcionar el ambiente que genere el PLCL con las características deseadas.

Esta reacción es del tipo coordinación-inserción. En este mecanismo, el catalizador inicia la reacción atacando el doble enlace con oxígeno más cercano de la lactida. El grupo hidroxilo y la especie nucleofílica, de manera simultánea, reaccionan con el anillo radical abierto y finalmente se forma una molécula de agua como un subproducto para alcanzar un estado estacionario (Tin Sin *et al.*, 2012).

Para este tipo de reacciones se necesita de la presencia de un catalizador/iniciador. En este caso, como catalizador se escogió el estaño (II) 2-etilhexanoato ( $\text{SnOct}_2$ ). El Estaño (II) 2-etilhexanoato se decidió como catalizador por varios motivos, principalmente por ser el más utilizado tanto a nivel de investigación científica como a nivel industrial. Este catalizador es el único que se encuentra aprobado por la Administración de alimentos y fármacos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) como aditivo. Esta aprobación corresponde a que es un catalizador que posee

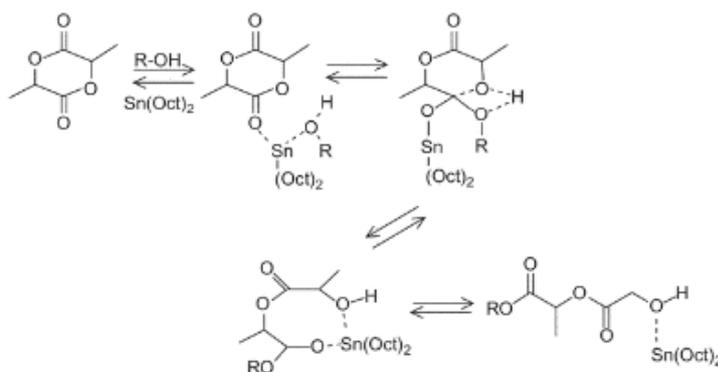
baja toxicidad, alta solubilidad en los monómeros (lo que lo hace adecuado para el proceso de polimerización en batch), alta actividad catalítica y presenta una baja posibilidad de racemización (Wessler *et al.*, 2015).

En la figura 6.18 se muestra la estructura química del Estaño (II) 2- etilhexanoato.



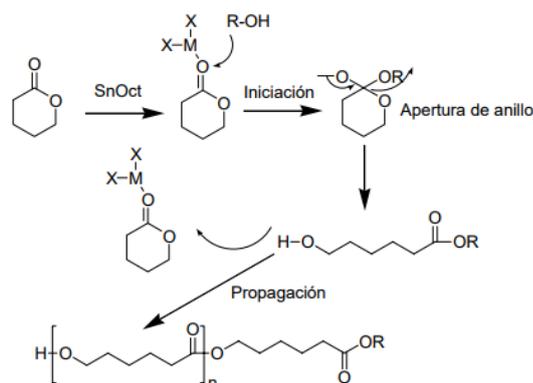
**Figura 6.18.** Estructura química del Estaño (II) 2- etilhexanoato (Elaboración Propia)

En la figura 6.19 se muestra el mecanismo de reacción de apertura de anillo para la lactida y en la figura 6.20 se muestra el mecanismo para la caprolactona, utilizando el  $\text{SnOct}_2$ .



**Figura 6.19.** Mecanismo de Reacción de Apertura de anillo de la lactida. (Tin Sin *et al.*, 2012)

Como se muestra en las figuras 6.19 y 6.20 hay presencia de un grupo R-OH, el cual representa la figura del iniciador de la reacción. En este caso no se utilizó un alcohol como iniciador como en otras polimerizaciones reportadas, sino que se siguió la teoría de que el  $\text{SnOct}_2$  actúa como iniciador. Zhang *et al.* (1997) proponen que el  $\text{SnOct}_2$  puede estar conectado al final de cadena polimérica del PLA, proponiendo así un mecanismo de iniciación de la reacción con dicho compuesto; además, dice que



**Figura 6.20.** Mecanismo de Reacción de Apertura de anillo de la caprolactona. (Escobar, 2008)

este mecanismo de inserción-coordinación se da cuando la lactida se inserta dentro del enlace Sn-OOC mediante una rotura del enlace de acilo (Zhang *et al.*, 1997).

Otro factor importante a tomar en consideración es la presencia de una atmósfera inerte. El nitrógeno se utiliza para poder eliminar la presencia de agua dentro del medio de reacción y así evitar la hidrólisis de lactida a ácido láctico. Además, el agua afecta directamente el peso molecular del polímero obtenido cuando se realiza una reacción con lactida como monómero de partida. El agua tiene la capacidad de funcionar como un iniciador al poseer grupos OH, que pueden adherirse al catalizador como fue mencionado previamente (Singh, 2008).

Con respecto a los demás factores, de los que se hace mención previamente son las demás variables que influyen en el proceso de síntesis. Como se muestra en la metodología, algunas son fijas y controlables.

Las variables fijas son aquellas que, por procedimiento y composición, se deben de mantener iguales. Dentro de las variables fijas establecidas, se encuentran el tiempo de purga con nitrógeno y la cantidad de catalizador agregado. En el caso de la cantidad de catalizador que se utiliza, es común que esta cantidad sea una relación molar con la cantidad de comonómeros de la muestra a producir. En algunos casos,

esta relación molar es de 2000:1 (comonómeros : catalizador) o también 800:1 (Fernández *et al.*, 2013). En este caso, se escogió utilizar una proporción de 800:1 debido a que durante las síntesis se produjo una cantidad pequeña de polímero y era necesario tener una cantidad medible con cierta precisión. En este caso, realizando los cálculos necesarios, se necesitó 0.1 mL de catalizador, lo que se aproximó a una gota del mismo.

En cambio, las variables de estudio son aquellas que se modificaron en dos niveles para realizar un análisis estadístico. Para esto, se modificó el tiempo de reacción y la temperatura de reacción para observar como estas, al cambiar dentro de los niveles establecidos, cambian el polímero obtenido. Para el análisis estadístico se escogió un análisis factorial  $2^2$  con 3 repeticiones. El fin del mismo es encontrar las mejores condiciones de síntesis del PLCL para en base a esto realizar las caracterizaciones pertinentes para el proceso de escalamiento industrial.

Ambos factores, previamente mencionados, han sido analizados por diferentes autores ya que afectan la reactividad de ambos comonomeros, así como la forma en la que se encuentra ordenada la cadena polimérica y el nivel de aleatoriedad presente en la misma (Fernández *et al.*, 2013).

Para cada variable de estudio se fijó dos niveles, uno alto y uno bajo. En el caso del tiempo, el nivel bajo fue de 8 horas y el nivel alto de 24 horas. En este caso, el tiempo de reacción afecta directamente los parámetros de la cadena polimérica (Fernández *et al.*, 2013) por lo que se escogieron estos dos niveles para observar los resultados obtenidos en una reacción a "corto plazo" (8 horas) y la reacción realizada en 24 horas, el cual suele ser tiempo más común para una síntesis de PLCL.

En el caso de la temperatura, igual se fijó dos niveles, siendo el nivel bajo 140 °C y el nivel alto 160 °C. La temperatura de la reacción influye directamente en la reactividad de los monómeros. Ha sido previamente reportado que a mayor temperatura

de reacción la reactividad de los monómeros será más similar; sin embargo a muy altas temperaturas hay evidencia previa de que a temperaturas mayores a 160 °C se dan reacciones de depolimerización (Fernández *et al.*, 2013).

El proceso de reacción se realizó utilizando un sistema como el mostrado en la figura 5.7. En ambos casos, la temperatura de reacción fue controlada utilizando un termómetro que midió la temperatura del baño de glicerol, de esta forma en ambos casos la temperatura se matuvo un 99% de los casos a temperatura que debía de estar, sin embargo, en las reacciones a 24 horas en el lapso de noche era imposible mantener bajo un control dicha temperatura. Este lapso de tiempo sin mantener el control de temperatura al 100% establecido pudo afectar las propiedades finales del polímero si se hubiera producido un cambio muy drástico de temperaturas, sin embargo, lo más que aumentó la temperatura durante este tiempo fue 5 °C por lo que las afectaciones no serían muy notorias.

Una vez finalizada la reacción se procedió a la purificación del mismo. Este procedimiento se llevó acabo utilizando cloroformo y metanol. Primero el contenido del balón (PLCL, residuos de monómeros y catalizador) se disuelve y se precipita en un exceso de metanol, ya que únicamente el PLCL es insoluble en el mismo. Esto se realizó en un erlenmeyer, al inicio se observó unicamente una neblina, tal como se observa en la figura 6.21.

Como no se observó un precipitado inmediatamente, se dejó precipitar por 3 días cada muestra, obtenenido al final un producto viscoso en el fondo del Erlenmeyer. A este se le quitó el exceso del metanol y se dejó secar al vacío por otros 2 días, abriendo cada cierto tiempo la estufa para remover el aire dentro de la misma. Una vez seca, se pesaron para obtener la masa de PLCL y se procedió a realizar un film en un Petri. Al final, las 12 síntesis quedaron tal como se observa en el figura 6.22.

Para comprobar que efectivamente se obtuvo PLCL en cada una de las síntesis realizadas se llevaron a cabo dos caracterizaciones a cada una de las repeticiones: DSC



**Figura 6.21.** Nubosidad presente al inicio del proceso de precipitación.



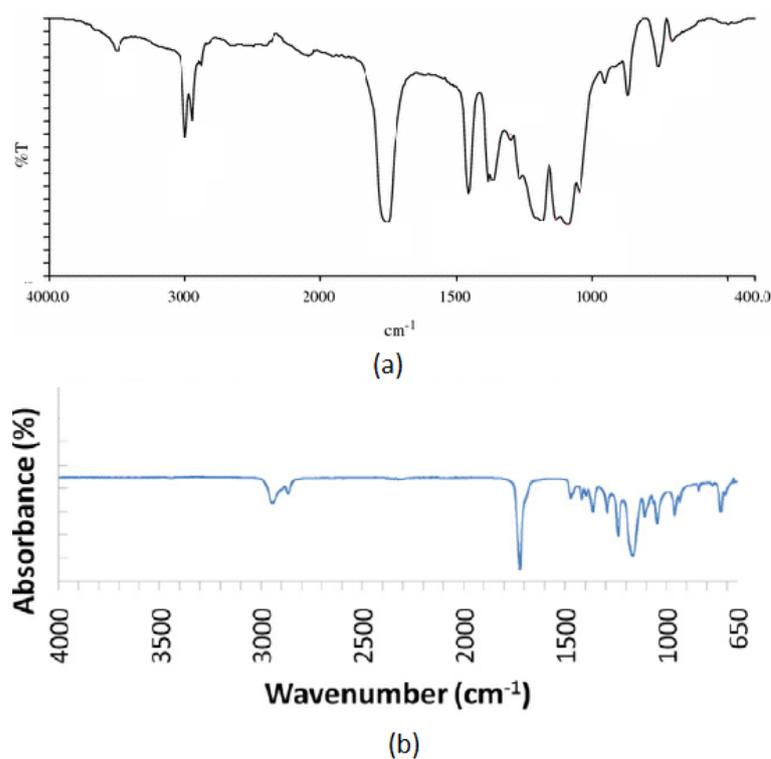
**Figura 6.22.** Film final del polímero en un Petri

y FT-IR.

Tanto para el DSC y el FT-IR se tomaron como referencia de análisis los datos teóricos para PLA y PCL, ya que no se hizo una polimerización experimental 100:0 en ninguno de los casos. Sin embargo, estos son polímeros ampliamente estudiados a lo largo de los últimos años por lo que se pueden considerar datos confiables.

Para el análisis por medio de FT-IR, el espectro posee las señales principales tanto del PLA y del PCL, cuyos espectros se muestran en la figura 6.23.

Por su estructura, ambos polímeros comparten señales, principalmente la del enlace



**Figura 6.23.** (a) Espectro infrarrojo del poli (ácido láctico) (Cai *et al.*, 2012). Espectro infrarrojo del policaprolactona (Cansu *et al.*, 2017)

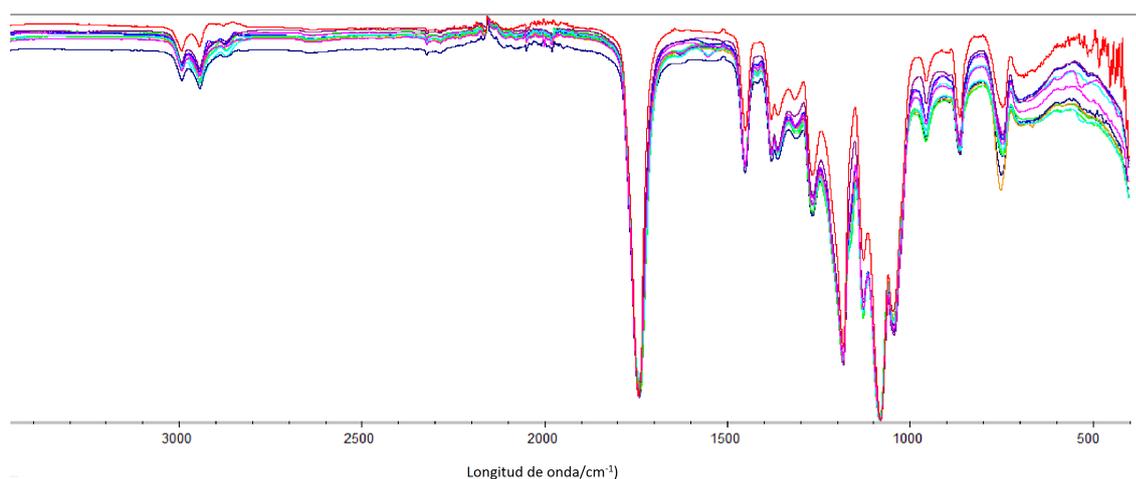
carbonilo (C=O) y los enlaces C-O-C. Sin embargo, poseen enlaces diferentes, por ejemplo, el PLA posee un enlace CH<sub>3</sub>, mientras que el PCL posee enlaces CH<sub>2</sub>, aún así, en un espectro infrarrojo, estos enlaces producen señales en un rango parecido. En el cuadro 6.7 se muestran las principales señales para cada uno de estos polímeros.

Al ser el PLCL un copolímero de estos dos polímeros, su espectro en infrarrojo debe ser un conjunto de señales pertenecientes a los mismos. Es por esto que es posible identificar, de forma cualitativa, si el producto de la síntesis se trata de dicho copolímero.

**Cuadro 6.7.** Señales de los espectros FT-IR del PLA y el PCL

| PLA (Cai <i>et al.</i> , 2012) |  | PLC (Cansu <i>et al.</i> , 2017) |   |
|--------------------------------|--|----------------------------------|---|
| Señal/(cm <sup>-1</sup> )      | Enlace                                       | Señal/(cm <sup>-1</sup> )        | Enlace  |
| 2997 y 2946                    | Vibración de estiramiento de CH <sub>3</sub> | 2949 y 2865                      | Vibración de estiramiento de CH <sub>2</sub>      |
| 1754                           | Vibración del enlace C=O                     | 1727                             | Vibración del enlace C=O                          |
| 1454                           | Flexión asimétrica de CH <sub>3</sub>        | 1293                             | Vibración de estiramiento asimétrico de C–O y C–C |
| 1266, 1185, 1130, 1091 y 1047  | Vibración de estiramiento de C–O–C           | 1240                             | Vibración de estiramiento asimétrica de C–O–C     |
| 870                            | absorción de O–CH–CH <sub>3</sub>            | 1190                             | vibración de estiramiento de O–C–C                |

En la figura 6.24 se muestran los espectros sobrepuestos de cada uno de los productos de síntesis obtenidos.

**Figura 6.24.** Espectros infrarrojos los productos de las diferentes síntesis realizadas

Como se puede observar en la figura 6.24, el espectro de las 12 síntesis realizadas da muy similar. Esto es un primer indicador de que el producto en efecto el mismo

producto. En cuanto a las señales de estos espectros, las principales se muestran en el cuadro 6.8. Cabe mencionar que el valor de longitud de onda presentado es un promedio de las obtenidas en cada uno de los espectros.

**Cuadro 6.8.** Señales promedio de los espectros obtenidos en cada una de las síntesis realizadas

| Señal/( $\text{cm}^{-1}$ ) | Enlace  |
|----------------------------|---|
| 2993, 2943 y 2872          | Grupos alquilos                                   |
| 1739                       | Enlace carbonilo (C=O)                            |
| 1184                       | Enlace de un éster junto a una cadena de alquilos |

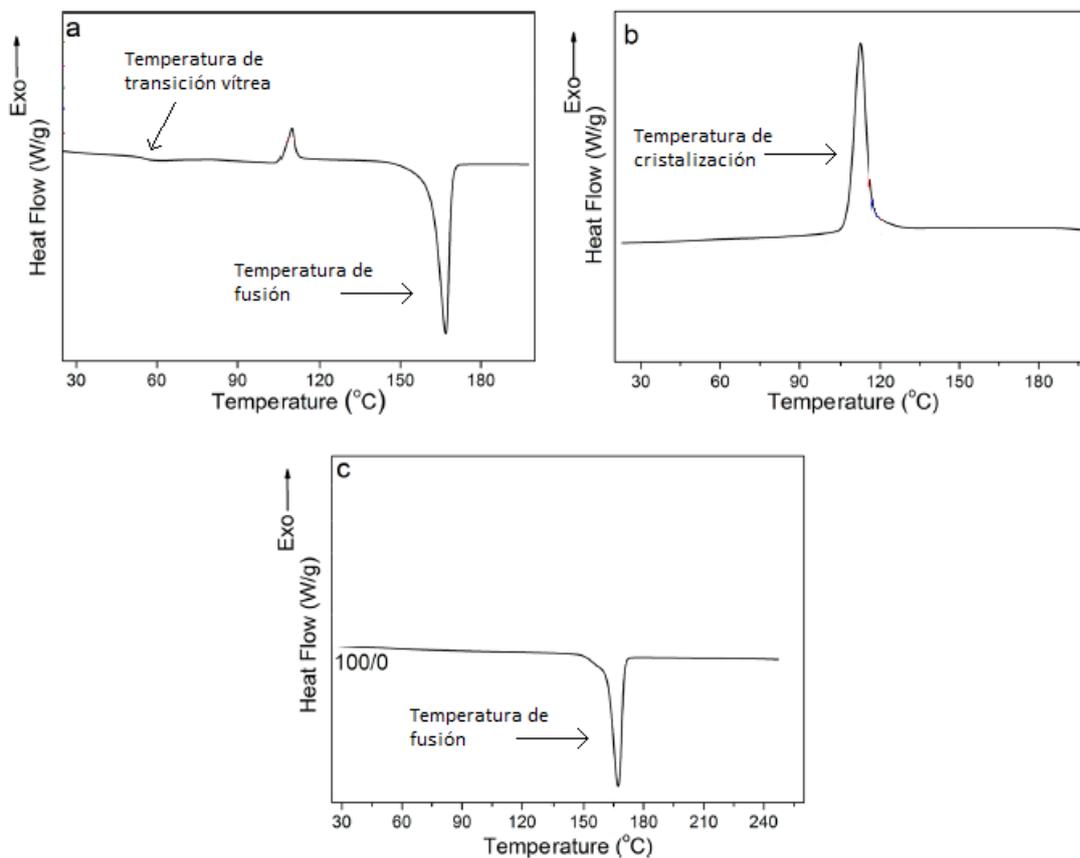
En el caso de la señal de los grupos alquilos, en este copolímero hay dos tipos presentes, los metilo ( $\text{CH}_3$ ) aportados por el PLA y los grupos etilo ( $\text{CH}_2$ ) aportados por el PCL. Además, estos valores se encuentran dentro del rango de los valores mencionados estos grupos en las señales características del PLA y el PCL. En cuanto a la señal perteneciente al enlace carbonilo, esta también se encuentra en un punto medio de las señales pertenecientes para el PLA y el PCL; además, la presencia de una sola señal de carbonilo es un indicador que este copolímero no posee una relación 50:50 (Garkhal *et al.*, 2007a), lo que concuerda con el plantamiento de la síntesis. Por último, la señal del enlace éster, esta representa a los enlaces C–O, los cuales se ven aportados por ambos polímeros, lo que explica además la intensidad de esta señal.

En el caso de los DSC, esta caracterización sí es cuantitativa. En este caso, se realizó DSC a cada una de las muestras para poder obtener el valor de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), además de comprobar la composición amorfa o cristalina del copolímero obtenido.

En cuanto a la cristalinidad, en un polímero es posible conocer si este es cristalino, semi cristalino o amorfo, según las curvas mostradas en el termograma. Un polímero completamente cristalino muestra únicamente la curva perteneciente a una temperatura de fusión, mientras que una amorfa muestra únicamente una temperatura de

transición vítrea (Chartoff y Sicar, 2004).

El PLA es un polímero que se caracteriza por ser semicristalino, lo que quiere decir que muestra una temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y temperatura de cristalización. Esto se puede observar en las curvas de los termogramas mostrados en la figura 6.25.

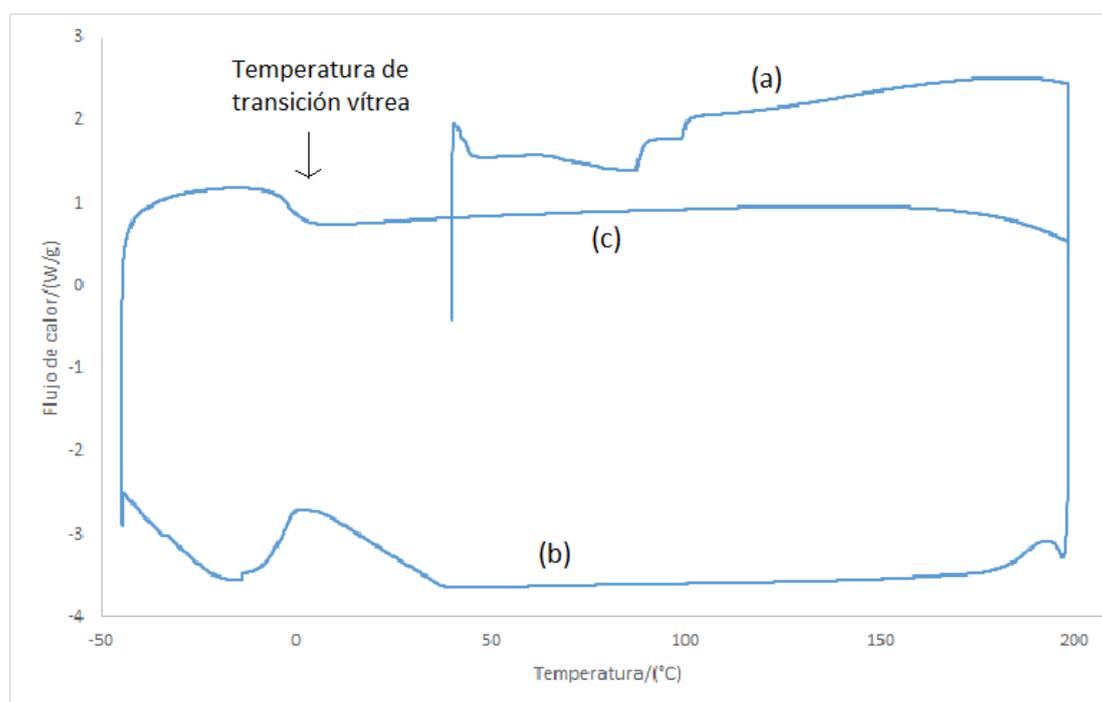


**Figura 6.25.** Termogramas de un análisis DSC a una muestra de PLA. (a)Primer calentamiento. (b)Primer enfriamiento. (c)Segundo calentamiento. (Shao *et al.*, 2013)

Las temperaturas antes mencionadas se relacionan con el comportamiento y la estructura de los polímeros. La temperatura de transición vítrea es un buen indicador de cómo se va a comportar el material (Schebor, 2000). En el caso de la temperatura de fusión y cristalización, estas se encuentran en polímeros cristalinos y semicristalinos. La temperatura de fusión es aquella a la que las regiones cristalinas se funden, es decir, a esta temperatura las fuerzas intermoleculares que mantienen el orden es-

tructural de las cadenas son superadas. En la temperatura de cristalización, dichas cadenas alcanzan de nuevo un orden para formar los enlaces previamente superados en la temperatura de fusión (Coreño-Alonso y Méndez-Bautista, 2010).

Como se puede observar en los tres termogramas, se presentan las señales antes mencionadas, cosa que no sucede a la hora de realizar un análisis DSC a la muestra obtenida en la síntesis. Dicho termograma, el cual se muestra en la figura 6.26, únicamente muestra una clara señal de temperatura de transición vítrea por lo que se indica que este polímero es completamente amorfo, en otras palabras, las cadenas que lo conformen no poseen un orden determinado. Si bien dicho termograma presenta otros cambios en su línea base, estas no presentan la forma característica de aquellas que indican una temperatura de cristalización o una temperatura de fusión.



**Figura 6.26.** Termogramas de un análisis DSC a una muestra de PLCL obtenida mediante la síntesis realizada. (a)Primer calentamiento. (b)Primer enfriamiento. (c)Segundo calentamiento.

La temperatura de transición vítrea es una propiedad importante de los polímeros, como ya fue previamente mencionado, ya que cuando se trabaja debajo de la misma el material se comporta de una manera parecida al vidrio. Mientras que arriba de

ella el material tiene a ser gomoso o viscoso. Esto se debe a que debajo de la  $T_g$  las moléculas de polímero no poseen espacio para moverse. Esta temperatura es muy utilizada cuando se está trabajando con polímeros amorfos (Baur *et al.*, 2016).

Tanto el PLA como el PCL poseen propiedades térmicas muy diferentes, de aquí el porque de sus diferentes aplicaciones y utilidades. El PLA posee una  $T_g$  de aproximadamente 63 °C (Kumbar *et al.*, 2014). El PCL por otro lado es un biopolímero que posee una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -60 °C (McKee, 2012).

Al igual que con los análisis por infrarrojo es esperado que la temperatura de transición vítrea se encuentre en el amplio rango que hay entre la del PLA y la PCL. En el cuadro 6.9 se muestran los valores encontrados para cada muestra obtenida.

**Cuadro 6.9.** Valores de temperatura de transición vítrea para cada síntesis

| Condiciones síntesis | Temperatura transición vítrea, $T_g/(^{\circ}\text{C})$ |       |       |
|----------------------|---|-------|-------|
| 8 horas, 140°C       | 3   | 5     | 2     |
| 8 horas, 160°C       | 9.05  | -2.72 | -0.81 |
| 24 horas, 140°C      | 9.89  | 26    | 13    |
| 24 horas, 160°C      | 28  | 13    | 14    |

Como se puede observar, las temperaturas de transición vítrea varía entre cada síntesis. En este caso, la temperatura de transición vítrea va a variar según la cantidad de PLA y PCL que tenga el copolímero. Si bien la proporción de lactida y caprolactona utilizada fue la misma para cada una de las reacciones es posible que problemas externos afectaran la reactividad de alguno de los monómeros, siendo la humedad el principal problema presente durante las síntesis.

La humedad presente en el ambiente es un factor que no se pudo controlar al 100%, y ha sido previamente estudiado que el agua afecta la reactividad de la lactida. Es por esto que existan temperaturas de transición vítrea bajas que indicarían una mejor reacción de la caprolactona.

Estas temperaturas de transición vítrea se utilizaron como variable de respuesta para realizar un análisis factorial y poder encontrar la combinación de condiciones para obtener un copolímero entre lactida y caprolactona que posea una temperatura de transición vítrea alta, que a su vez se relaciona con una masa molecular promedio alta.

Para esto se realizó el análisis factorial que se menciona en la metodología. Este es un  $2^2$  con tres réplicas. Tal y como se menciona previamente, la temperatura y el tiempo de polimerización actúan como factores, cada una con un nivel alto (160 °C, 24 horas) y un nivel bajo (140 °C, 8 horas) los cuales se establecieron para realizar las diferentes síntesis.

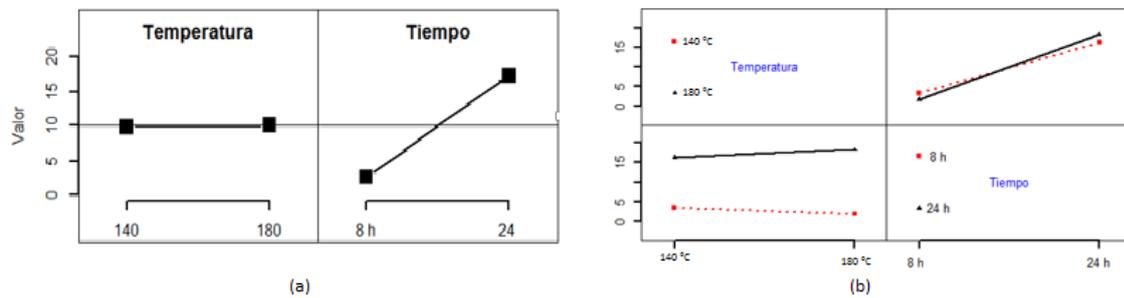
Estos diferentes niveles se escogieron ya que son un rango de tiempo y temperatura en los cuales ya se han realizados estudios previos a los monómeros por separado para producir PLA y PCL y ambos reaccionan de buena forma con el Octoato de Estaño (catalizador utilizado en la copolimerización).

A la hora de realizar el análisis estadístico, se obtienen los resultados mostrados en el cuadro 6.10 correspondientes al ANOVA.

**Cuadro 6.10.** Resultados del análisis de varianza ANOVA

|                            | <b>Grados de libertad</b> | <b>Suma de cuadrados</b> | <b>Varianza</b> | <b>Valor de F</b> | <b>Pr(&gt;F)</b> |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| Temperatura                | 1                         | 0.2                      | 0.2             | 0.005             | 0.94662          |
| Tiempo                     | 1                         | 650.8                    | 650.8           | 14.025            | 0.00566          |
| Interacción entre factores | 1                         | 9.3                      | 9.3             | 0.201             | 0.66549          |

Como se puede observar en el cuadro 6.10, para un nivel de confianza del 95%, el único factor significativo es el tiempo. Lo que quiere decir que solo tiempo influye de gran forma a la hora de realizar la síntesis. Esto se puede apreciar en las tendencias de los gráficos mostrados en la figura 6.27.



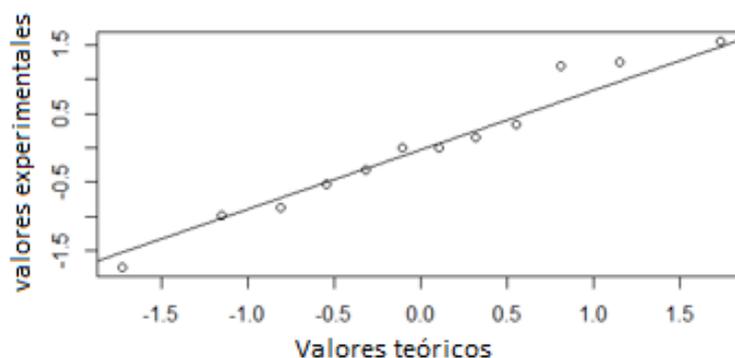
**Figura 6.27.** (a) Gráfico de los efectos principales de cada factor (b) Gráfico de interacción entre los niveles de cada factor

Como se puede observar en la gráfica de efectos principales, el tiempo de reacción tiene una tendencia que aumenta conforme el valor aumenta, lo que demuestra que este es un efecto significativo. En cambio, la temperatura muestra un comportamiento no cambiante para cada nivel. La significancia también se puede demostrar mediante el gráfico de interacción. La interacción para la temperatura tiene un comportamiento paralelo, lo que quiere decir que no se van a llegar a intersecar estas variables por lo que no hay un punto crítico entre estos niveles. En cambio, el tiempo tiene una tendencia en donde ambos niveles se llegan a intersecar en cierto punto por lo que esta variable si es significativa para el estudio.

También se analizaron los supuestos del modelo, siendo estos la normalidad y la aleatoriedad de los resultados. Para la normalidad se realizó la prueba de Shapiro. La prueba de Shapiro (o Shapiro-Wilk) es una prueba cuantitativa para comprobar que un set de datos posee una distribución normal. Se dice que cuando el resultado de la prueba es mayor a 0.05 el set de datos tiene un comportamiento normal. En este caso, la prueba de Shapiro-Wilk dió un resultado de  $p\text{-value} = 0.7648$ , por lo que se puede considerar como datos con distribución normal.

Además, para la comprobación de normalidad se llevó a cabo un gráfico de valores experimentales contra valores predichos por el modelo. En este caso se sabe que son normales si la gráfica obtenida posee un comportamiento lineal ya que se

podría decir que el modelo obtenido mediante el anova predice de manera satisfactoria los valores de la variable de respuesta. Esta gráfica se muestra en la figura 6.28.



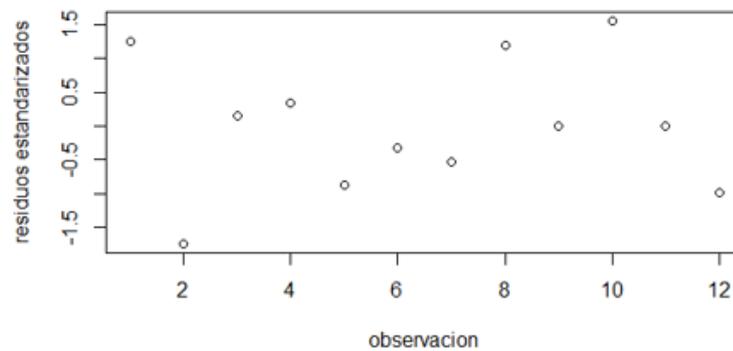
**Figura 6.28.** Gráfica de comprobación del supuesto de normalidad

Como se puede observar, los puntos de la gráfica tienen un comportamiento en su mayoría normal (se encuentran cerca de la línea), por lo que se puede decir que poseen un comportamiento normal. Entonces, entre la prueba de Shapiro - Wilk y el gráfico de normalidad se comprueba el supuesto de normalidad del análisis estadístico.

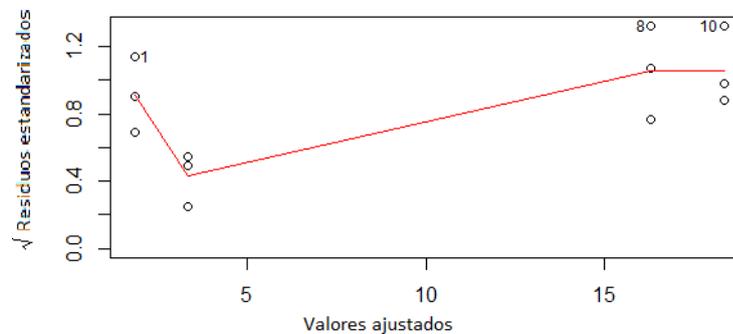
El otro supuesto del modelo que se debe comprobar es la aleatoriedad de los datos mediante el gráfico de residuos. Este se elabora graficando los valores de los residuos estandarizados en el orden que se obtuvieron las observaciones de donde provienen los mismos. Este se observa en la figura 6.29.

Tal como se puede observar los datos obtenidos no posee un orden establecido al rededor de cero, por lo que se puede comprobar que los datos no poseen un sesgo por falta de aleatorización. Dado esto, se comprueba este supuesto del modelo.

Además, se realizó un estudio de varianza constante, graficando la raíz cuadrada de los residuos estandarizados con los valores predichos por el modelo utilizado. Esto se muestra en la figura 6.30.



**Figura 6.29.** Gráfica de residuos estandarizados del modelo



**Figura 6.30.** Gráfica de varianza de modelo

Tal como se puede observar no existe una tendencia establecida en la distribución de los datos. Con esto se puede establecer que no se incumple el supuesto de homogeneidad de varianzas.

Al comprobar que el modelo obtenido cumple con los supuestos se tomó con base a la significancia obtenida en el ANOVA. Al ser únicamente significativo el tiempo de reacción y el objetivo es obtener una temperatura de transición vítrea alta, se va a escoger el nivel alto de este factor, 24 horas. En el caso de la temperatura, al no ser significativo da lo mismo el nivel escogido. En este caso se va a escoger el nivel bajo 140 °C. Esta escogencia se debe a que en cuestiones económicas es menos costoso mantener un proceso durante 24 horas a 140 °C que a 160 °C; además, a 160 °C existe más riesgo de que suceda una despolimerización o que el polímero se inicie a degradar.

## 6.2 Caracterización del PLCL obtenido a las mejores condiciones de reacción

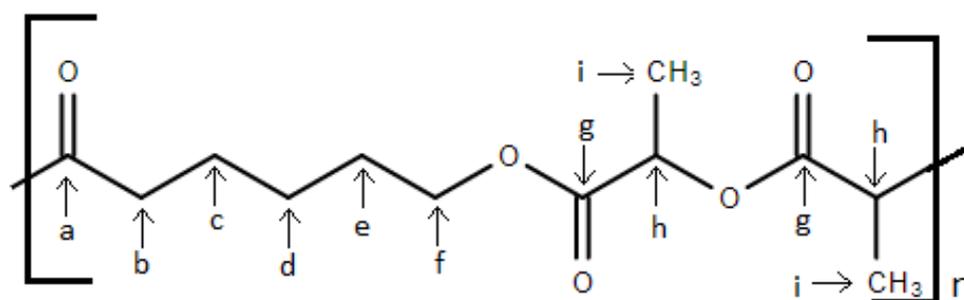
Según los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico se realizó una caracterización más a fondo del polímero, con el fin de obtener propiedades importantes del mismo. Las caracterizaciones que se realizaron fueron: análisis RMN, análisis termogravimétrico y de distribución de peso molecular.

### 6.2.1 Caracterización por RMN

La caracterización por RMN se requería principalmente para corroborar la composición del copolímero. Al igual que sucede con las señales del FT-IR, cada señal del espectro tiene concordancia con un enlace determinado. A cada muestra a las mejores condiciones se le realizó tanto un análisis por protones ( $^1\text{H}$ -RMN) como por carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN).

El análisis por protones se realiza con el fin de obtener las composiciones de cada muestra, también las microestructuras y los valores de aleatoriedad. El análisis por carbonos también podría utilizarse para obtener los valores de las microestructuras, sin embargo, para esto se utilizan las señales de los carbonilos, las cuales por un error del equipo de medición y concentración del polímero no se pueden apreciar de buena manera. Es por esto que el análisis por carbono se utiliza para corroborar los grupos funcionales ya mencionados con el FT-IR.

Tanto la lactida como la caprolactona poseen grupos funcionales que poseen carbonos bastante identificables como lo son los carbonilos y los ésteres. Los carbonos característicos que se van a observar en un análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN se encuentran señalados en la estructura mostrada en la figura 6.31.



**Figura 6.31.** Estructura del PLCL con los carbonos característicos identificados para el análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN (Elaboración propia)

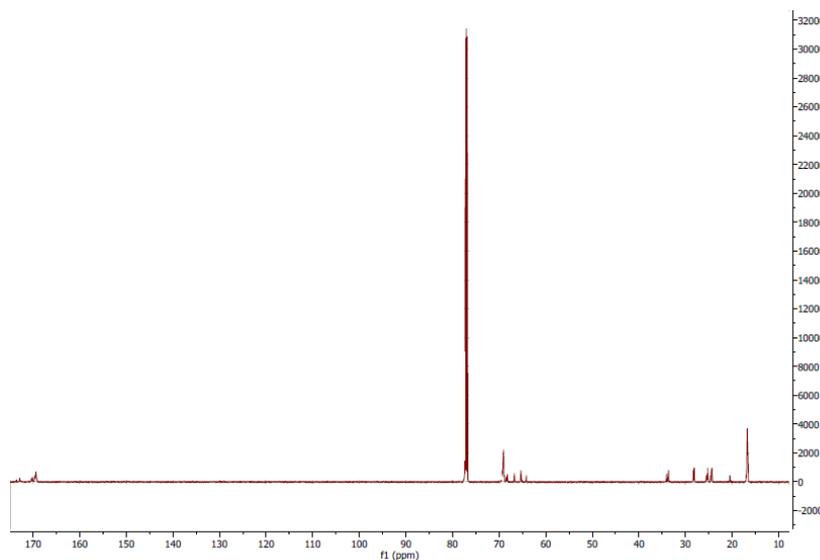
En este caso, al igual que el FT-IR, cada carbono de los grupos funcionales poseen un valor donde su señal es posible que se encuentre. Los valores teóricos para cada carbono se encuentran reportados en la literatura y se pueden observar en el cuadro 6.11, en donde, cada carbono se encuentra mencionado con el código mostrado en la imagen 6.31

**Cuadro 6.11.** Valores teóricos para las señales del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN para el PLCL (Wessler *et al.*, 2015)

| Identificación de carbono | Señal teórica/(ppm) |
|---------------------------|---------------------|
| a                         | 15.75               |
| b                         | 169.6               |
| c                         | 65                  |
| d                         | 25                  |
| e                         | 24                  |
| f                         | 28                  |
| g                         | 169.6               |
| h                         | 69.06               |
| i                         | 16                  |

Tal como se mencionó, este análisis se le realizó a las muestras obtenidas a las mejores condiciones según el análisis estadístico, 24 horas y 140 °C. En la figura 6.32 se muestra uno de los espectros obtenidos.

Como se puede observar en el espectro de la figura 6.32, las señales obtenidas en el mismo coinciden con los valores teóricos previamente reportados por Wessler *et al.* (2015). Lo que corrobora la presencia de los grupos funcionales característicos del

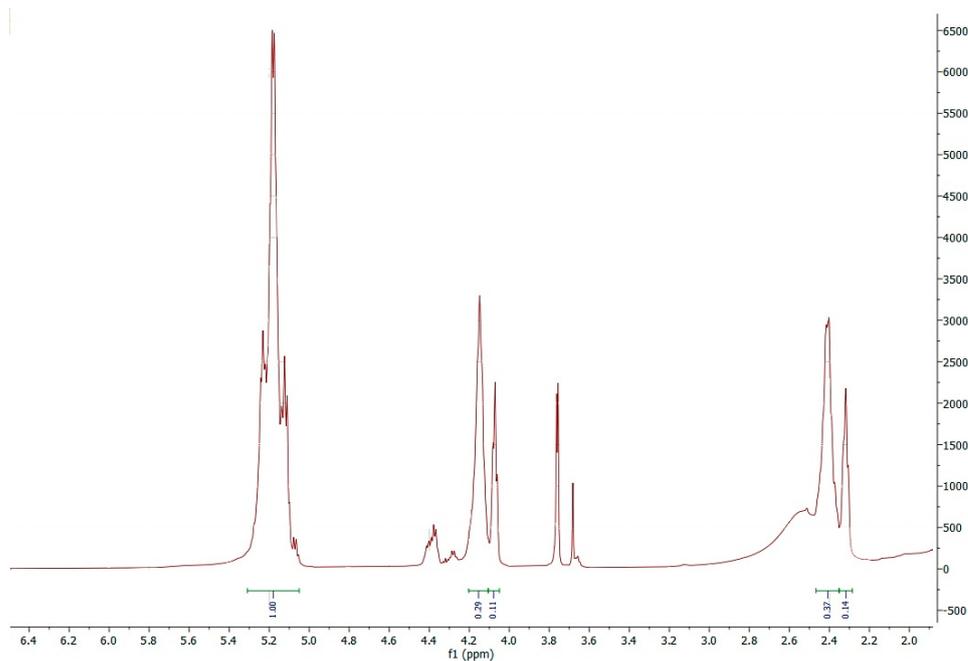


**Figura 6.32.** Espectro obtenido del análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN realizado a una muestras a mejores condiciones

PLCL en el análisis realizado. Si bien las señales para los carbonos de los carbonilos casi son imperceptibles, esto se debe a que durante el análisis el equipo utilizado presentó una falla. Sin embargo, al haber una señal, aunque sea de un mínimo tamaño, se puede decir que efectivamente hay presencia de estos carbonos.

En el análisis por protones se necesita establecer cuales pertenecen a los protones de la lactida y cuales a los de la caprolactona. Como se puede observar en la figura 6.33 el espectro perteneciente al PLCL posee cuatro señales de gran intensidad. Uno entre 5 ppm y 5.5 ppm, otro al rededor de 4.10 ppm, uno alrededor de 2.5 ppm y el final alrededor de 1.5 ppm. Tal como sucede con los espectros infrarrojos, el desplazamiento que muestran estas señales depende del grupo funcional que la este emitiendo.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del PLCL se encuentra reportado por varios autores, en donde asignan cada señal a los hidrógenos pertenecientes a los grupos funcionales del PLA y el PCL. Fernández *et al.* (2012) establece que las señales observadas en el espectro va a relacionarse de la forma observada en el cuadro 6.12. A la hora de realizar una



**Figura 6.33.** Espectro del análisis  $^1\text{H}$ -RMN para una réplica obtenida a 24 horas y  $140^\circ\text{C}$

comparación entre los valores obtenidos en los análisis realizados y los reportados en la literatura se encuentra que los valores experimentales están dentro del rango para cada uno de los diferentes grupos funcionales, por lo que se asignaron las señales a su grupo correspondiente para poder realizar los cálculos necesarios.

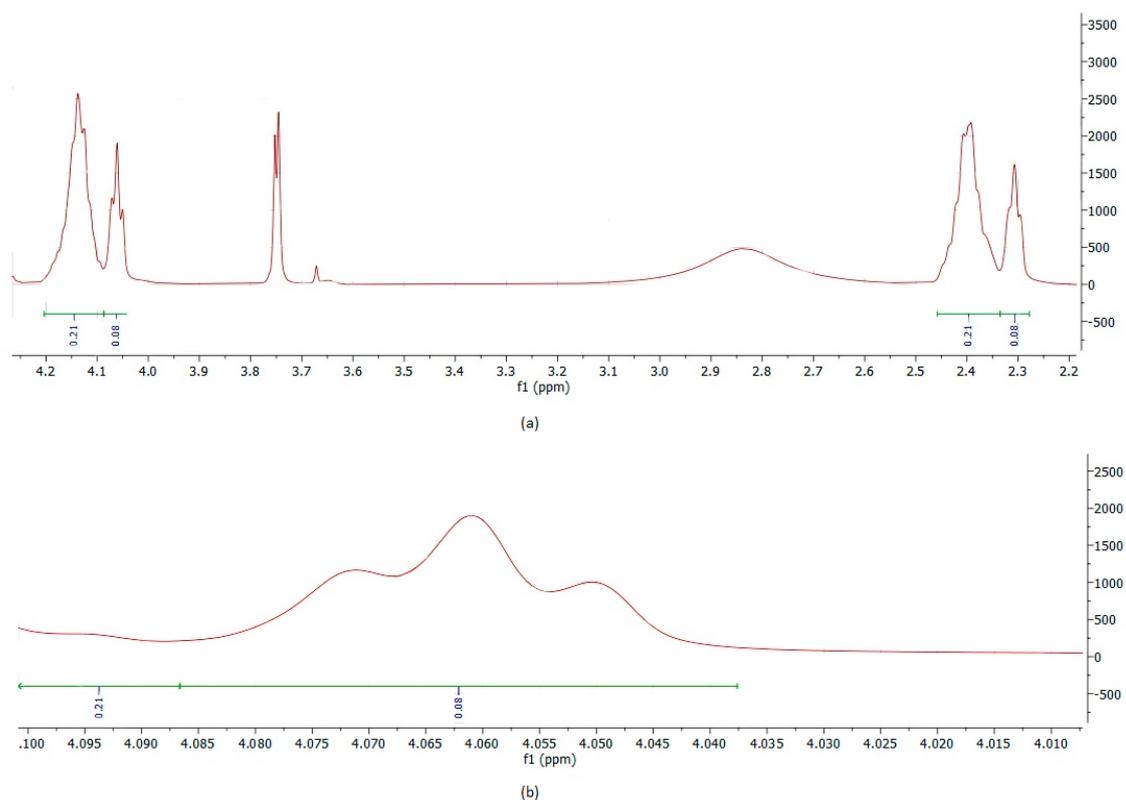
**Cuadro 6.12.** Desplazamiento en ppm para los grupos funcionales identificados en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN

| Desplazamiento, $\delta$ /(ppm) | Grupo funcional perteneciente   |
|---------------------------------|---|
| 5-5.5                           | Metinos pertenecientes a la lactida   |
| 4 - 4.3                         | Metinos $\epsilon$ pertenecientes a la caprolactona   |
| 2.3 -2.4                        | Metinos $\alpha$ pertenecientes a la caprolactona   |
| 1.5 -1.7                        | Hidrógenos pertenecientes a los grupos $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}'$ de la lactida y la caprolactona |

De estas señales, las pertenecientes a los metinos de la lactida y los metinos  $\epsilon$  y  $\alpha$  de la caprolactona son las que poseen más importancia. Estas, son características de cada uno de los homopolímeros que conforman el copolímero y son las que se utilizan para calcular la composición y las fracciones molares relativas que se utilizan para

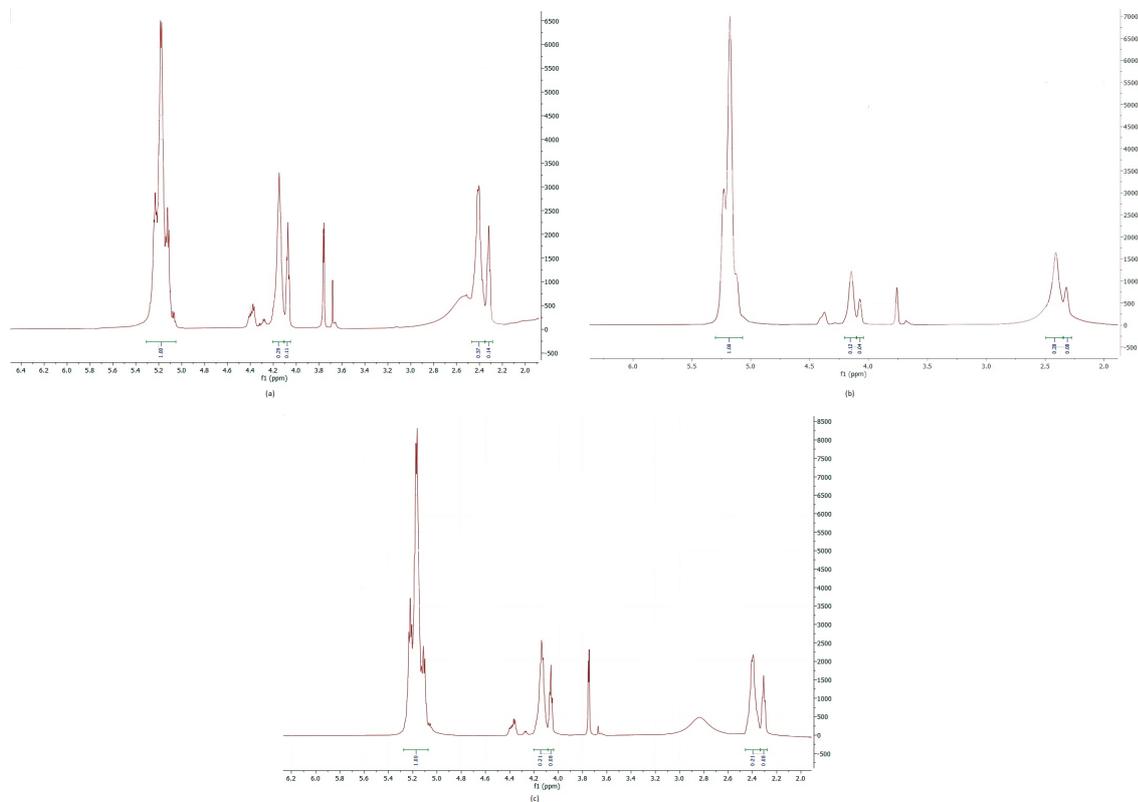
calcular las magnitudes microestructurales del mismo (Fernández *et al.*, 2012).

En el caso de las señales de los metinos  $\epsilon$  y  $\alpha$  de la caprolactona se puede observar en la figura 6.34 que estos son dos señales pertenecientes a un triplete. Fernández *et al.* (2012) menciona que al descomponer estas señales se obtiene una, la que posee menor desplazamiento de las dos, que pertenece a la unión de CL-CL, mientras que la que posee mayor desplazamiento pertenece al metilo CL unido a uno LA. Por otro lado, los hidrógenos que generan la señal del metino de lactida, son únicamente lactida.



**Figura 6.34.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN con las señales integradas para las muestras obtenidas a 24 horas y 140 °C (a). Señales dobles (b). Acercamiento a un doblete para observar el triplete

Las áreas integradas de estas señales son las que van a ser utilizadas para calcular tanto la composición como las magnitudes microestructurales del polímero. Estas se pueden observar en la figura 6.35.



**Figura 6.35.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN con las señales integradas para las muestras obtenidas a 24 horas y  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (a). Muestra 1 (b). Muestra 2 (c). Muestra 3

Primero se realizaron los cálculos para la composición del copolímero para cada una de las réplicas a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  y 24 horas. El procedimiento se encuentra explícito en la muestra de cálculo en los apéndices.

Para cada una de las muestras, la composición se muestra en el cuadro 6.13.

**Cuadro 6.13.** Composiciones obtenidas para cada réplica mediante el uso de  $^1\text{H}$ -RMN

| Réplica | % Lactida | % Caprolactona |
|---------|-----------|----------------|
| 1       | 80        | 20             |
| 2       | 90        | 10             |
| 3       | 86        | 14             |

Como se puede observar, coincide que la mayor cantidad de hidrógenos analizados provengan de la lactida ya que desde el inicio se planteó para que esto fuera así. Si bien, la composición inicial de alimentación fue de 70% lactida, 30% caprolactona, como se menciona previamente, la temperatura es un factor importante en la reactividad de la caprolactona. Para obtener una reactividad similar entre ambos monómeros se necesita una temperatura mayor a 140 °C (Fernández *et al.*, 2015). Sin embargo, un copolímero con una mayor proporción de PLA posee propiedades muy útiles ya que al aumentar la cantidad de PCL el polímero se vuelve más difícil de manejar y su procesabilidad se vuelve un proceso más complejo (Fernandez *et al.*, 2013).

Esta composición, además, coincide con lo obtenido en los valores de transición vítrea para dichas réplicas. La caprolactona tiende a disminuir la Tg de los copolímeros, principalmente porque la Tg de su homopolímero es de aproximadamente -60 °C tal como se mencionó previamente (Fernandez *et al.*, 2013). En este caso, la réplica con la mayor Tg (26 °C) es la réplica 2, que a su vez es la réplica con un menor contenido de caprolactona, además, su aspecto es más rígido y menos viscoso. En el caso de las otras dos réplicas, ambas poseen una Tg similar (9.89 °C y 13 °C) y su composición se encuentra bastante cercana.

En cuanto a las magnitudes microestructurales del polímero, estas se calcularon con el fin de observar su nivel de aleatoriedad. Los polímeros con una estructura en bloque poseen características bastante diferentes a aquellos que poseen una es-

estructura aleatoria. Para esto se utilizan las siguientes ecuaciones (Fernández *et al.*, 2012):

$$J_{LA} = \frac{2(LA)}{(LA - CL)}; \quad (1)$$

$$J_{CL} = \frac{2(CL)}{(LA - CL)}$$

$$(J_{LA})_{random} = \frac{1}{(CL)}; \quad (2)$$

$$(J_{CL})_{random} = \frac{1}{(LA)}$$

$$R = \frac{(LA - CL)}{2(LA)(CL)} \quad (3)$$

En donde  $J_i$  representa los bloques de lactida y caprolactona,  $(J_i)_{random}$  son las longitudes promedio de secuencia de números aleatorios de Bernoulli y R representa la nautauraleza aleatoria.

Para el cálculo de los bloques de lactida y caprolactona si se toma en cuenta todas las señales previamente intregradas en el espectro. Los valores obtenidos para los bloques, las longitudes promedio de secuencia y R se muestran en el cuadro 6.14

**Cuadro 6.14.** Valores de bloques, longitudes promedio de la secuencia y factor R obtenidas para cada réplica mediante el uso de  $^{-1}\text{H-RMN}$

| Réplica | $J_{LA}$ | $J_{CL}$ | $(J_{LA})_{random}$ | $(J_{CL})_{random}$ | R    |
|---------|----------|----------|---------------------|---------------------|------|
| 1       | 3.03     | 0.76     | 7.64                | 1.91                | 2.5  |
| 2       | 4.00     | 0.60     | 12.67               | 1.52                | 2.5  |
| 3       | 4.76     | 0.76     | 9.87                | 1.58                | 2.07 |

Con los valores antes mostrados se observa que la longitud de las cadenas de PLA son mucho mayores que las de PCL, lo que coincide con la cantidad presente de cada uno en la muestra. Es con estos valores que se calcula el valor de R. Este valor es comparable con los valores de aleatoriedad de Bernoulli. En base a esta compara-

ción cuando  $R$  tiene a cero ( $R \rightarrow 0$ ) se esta en presencia de un copolímero en bloques, mientras que cuando tiene a 1 ( $R \rightarrow 1$ ) el copolímero es aleatorio (Fernandez, 2016).

En este caso, el valor de  $R$  es mayor a 1. La presencia de un valor de  $R$  mayor a 1 puede indicar la concentración de cadenas de alguno de los dos polímeros sin hacerlo un polímero en bloque, sino más bien, alternando diferentes concentraciones polímero (Nalampang *et al.*, 2006).

Existen estudios previos de que cuando  $R \rightarrow 2$  se trata de un polímero de naturaleza semi aleatorio o alternante (Fernandez y Sarasua, 2013). Esos polímeros semi aleatorios también reciben el nombre de copolímeros gradiente.

Los copolímeros gradiente poseen una estructura que experimenta una transición gradual en su composición, pasan de tener una composición predominante de un monómero al otro monómero a lo largo de la cadena. Debido a su composición variante, estos copolímeros muestran propiedades diferentes a los copolímeros en bloque y los copolímeros completamente aleatorios. Estos copolímeros se pueden obtener mediante una polimerización batch de dos monómeros con reactividad y alimentación diferente. (Alam *et al.*, 2019).

Tomando en consideración la forma de síntesis mencionada en la literatura, esta coincide con la ruta de síntesis utilizada para obtener las réplicas de PLCL. Además, los polímeros con esta microestructura muestran una sola temperatura de transición vítrea (Alam *et al.*, 2019), tal como sucede con las muestras analizadas.

Este tipo de polímeros poseen una gran variedad de propiedades que van a influenciar las aplicaciones en las que se puede utilizar, dentro de estas se encuentran elastómeros termoplásticos y materiales de amortiguación (Alam *et al.*, 2019).

### 6.2.2 Distribución de Peso Molecular

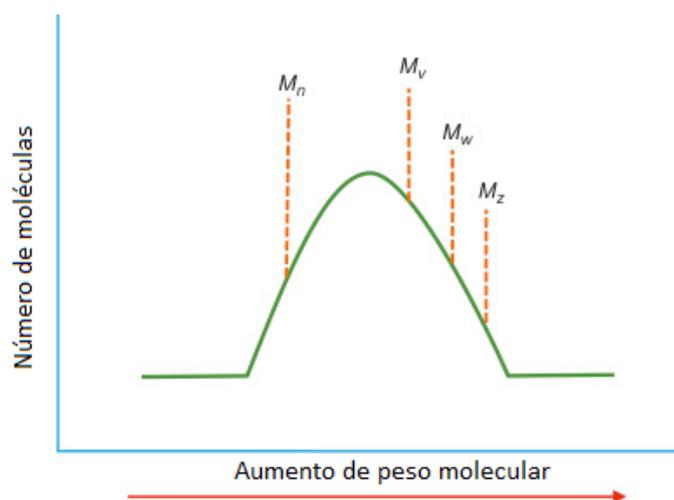
En cuanto a la distribución de peso molecular se realizó una corrida para cada una de las muestras obtenidas a las condiciones establecidas (24 horas, 140 °C). Cuando se habla de polímeros se habla de una distribución de peso molecular en lugar de un número específico debido a que las polimerizaciones forman cadenas de diferentes tamaños. En este caso, se van a reportar tres pesos moleculares obtenidos: Peso molecular promedio ( $M_w$ ), número promedio de peso molecular ( $M_n$ ) y el peso molecular viscoso ( $M_v$ ) (Calhoun, 2016).

El  $M_w$  se calculó utilizando la fracción de peso que posee cada cadena del polímero, en cambio el  $M_n$  se encuentra basado en el número de cadenas poliméricas en una muestra. Por otro lado,  $M_v$  se encuentra directamente relacionado con la viscosidad intrínseca del polímero.

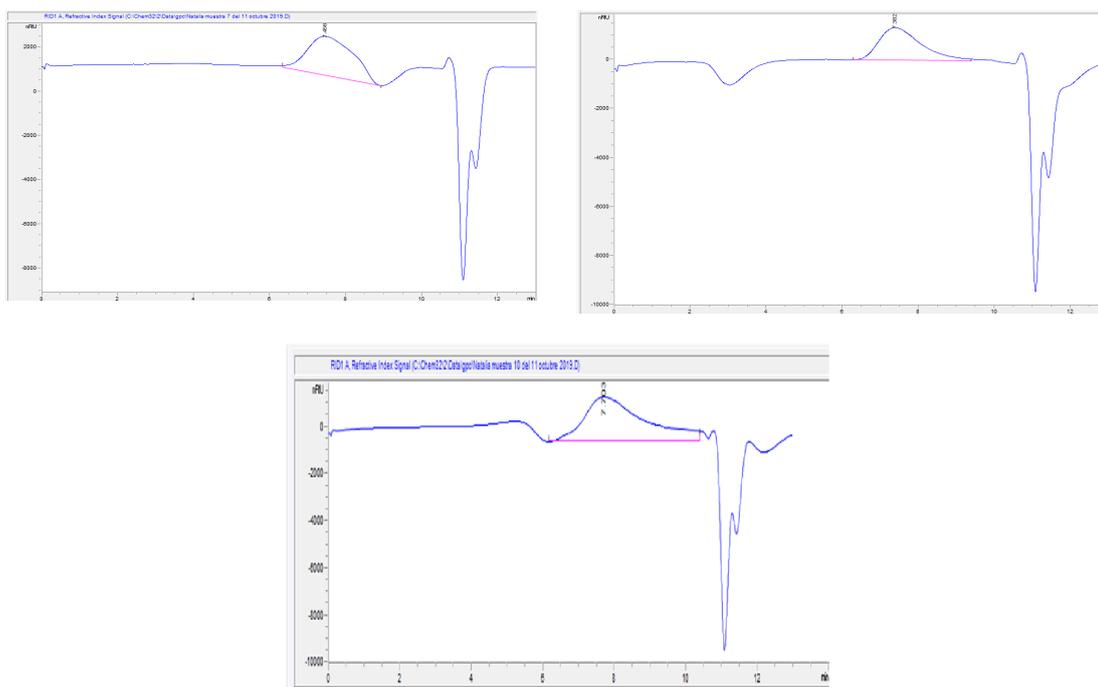
La distribución de peso molecular es importante porque gracias a ella se determinan varias propiedades físicas como lo son la viscosidad a la hora de fundirse, la fuerza de tensión, dureza, comportamiento térmico, resistencia química. A nivel comercial, un peso molecular alto se encuentra asociado con productos que son capaces de mantener su forma en la aplicación. Es común que un polímero amorfo no posea un peso molecular alto (Shrivastava, 2018).

Al ser una distribución de peso molecular, las señales de cromatograma tiene forma de campana. Esta campana, teóricamente, se observa en la figura 6.36.

En el caso de los cromatogramas obtenidos para las muestras se tiene una forma similar al mostrado en la figura anterior. Estos se observan en la figura 6.37.



**Figura 6.36.** Distribución teórica de pesos moleculares.(Shrivastava, 2018)



**Figura 6.37.** Cromogramas obtenidos para las muestras a 24 horas, 140 °C

Como se puede observar, la forma obtenida para cada una de las muestras coincide con la forma teórica de la campana de distribución de peso molecular. Además, apesar de ser un copolímero, se muestra únicamente una señal definida (la señal al final pertenece a la fase móvil). La presencia de una única señal es evidencia de que

tanto la lactida como la caprolactona, a la hora de polimerizarse, se integraron de buena forma, forman un único polímero en lugar de dos (Nalampang *et al.*, 2006). Es probable que si hubiera presencia de un homopolímero se mostrara otra señal en el cromatograma.

En el cuadro 6.15 se observan los valores obtenidos en la distribución de peso molecular utilizando la cromatografía de permeación gel.

**Cuadro 6.15.** Resultados obtenidos de la distribución de peso molecular mediante GPC

| Réplica | $M_w$ /( g/mol) | $M_n$ /( g/mol) | $M_v$ /(g/mol) |
|---------|-----------------|-----------------|----------------|
| 1       | 2998            | 6255            | 5768           |
| 2       | 5691            | 11913           | 10988          |
| 3       | 6415            | 11577           | 10618          |

Al analizar los valores mostrados previamente en el cuadro 6.15, se puede observar que el valor de  $M_n$  de la muestra 1 es realmente bajo en comparación con las réplicas 2 y 3, lo que quiere decir que el número de cadenas es menor. En otras palabras, esta réplica posee pocas cadenas de gran tamaño.

Además, tomando en cuenta las composiciones reportadas previamente en el análisis por  $^1\text{H-RMN}$ , se valida lo que Fernández *et al.* (2012) reporta en su estudio. A mayores cantidades de lactida presente en el copolímero, su peso molecular, número y promedio, va a ser mayor. En este caso, la muestra 2, posee una composición de 90% lactida y 10% caprolactona, teniendo la mayor cantidad de lactida en su composición de las 3, además, en cuanto a peso molecular, esta es la que posee un mayor valor.

Utilizando los valores de  $M_w$  y de  $M_n$  se calcula el índice de polidispersidad (IDP). Este índice es utilizado como una medida del ancho de la distribución de peso molecular (Shrivastava, 2018). Un sistema polidisperso posee un arreglo de cadenas que ensanchan la distribución de peso molecular. Para polímeros monodispersos, este

índice posee un valor de 1 y todas sus cadenas poseen la misma longitud (Shrivastava, 2018).

Es posible que dependiendo de la forma de polimerización, se obtenga un valor específico de índice de polispersidad. Aquellos polímeros utilizados para calibraciones suelen poseer un IDP entre 1.02 y 1.10. Las reacciones de polimerización por pasos, suelen tener valores de IDP cercanos a 2, mientras que las polimerizaciones de crecimiento de cadena posean valores de IDP entre 1.5 y 2 (Shrivastava, 2018).

Para las réplicas analizadas se obtuvieron los siguientes índices de polidispersión:

- **Muestra 1:** 2.1
- **Muestra 2:** 2.1
- **Muestra 3:** 1.8

Siguiendo lo antes mencionado, se puede decir que con el índice de polidispersión de las muestras analizadas se afirma que la forma de síntesis fue mediante pasos, lo que coincide con lo realizado.

Además, el índice de polidispersidad es de gran importancia a la hora de seleccionar aplicaciones para el polímero sintetizado. El índice de polidispersidad se ha relacionado directamente con las propiedades mecánicas del polímero. Un amplio índice va a significar una distribución de pesos moleculares más ancha y usualmente los polímeros en los que esto sucede poseen una menor resistencia a la tracción y al impacto, sin embargo, poseen un mejor límite elástico. En otras palabras, una bajo índice de polidispersidad tiende a significar que el polímero va a tener buenas propiedades mecánicas (Polymerdatabase, 2019).

En este caso, los índices de polidispersidad no se alejan mucho de 1, por lo que se pueden considerar como índices bajos. Lo que podría significar que el polímero

obtenido se podría utilizar para aplicaciones donde se necesiten buenas propiedades mecánicas, como las previamente mencionadas. Dentro de las aplicaciones que necesitan tener un bajo índice de polidispersidad se encuentran las aplicaciones del campo médico (Kumar y Kumari, 2016).

El peso molecular viscoso se puede utilizar para calcular la viscosidad intrínseca del material. Esta viscosidad es de gran importancia para los biopolímeros. Mediante esta es posible calcular parámetros de solubilidad y de permeación. Estos valores van a dictar propiedades del biopolímero que son las que determinan si el mismo puede ser utilizado para ciertas aplicaciones específicas (Lee y Tripathi, 2005).

Para obtener el valor de viscosidad intrínseca del polímero mediante el uso del peso molecular viscoso se utiliza la ecuación planteada por Mark - Houwink Sakurada. Esta ecuación utiliza parámetros específicos para el sistema polímero - solvente - temperatura. En este caso, para realizar el cálculo se obtuvieron los valores obtenidos mediante el análisis GPC realizados para las muestras. Estos valores de  $K$  y  $\alpha$  son para el sistema PLCL - cloroformo - temperatura de trabajo del horno externo (aproximadamente 35 °C). Dichos valores son de  $K = 14.1$  y  $\alpha = 0.7$

Utilizando dichos valores de  $\alpha$  y  $K$ , se obtuvo el valor de la viscosidad intrínseca para las muestras obtenidas a 24 horas y 140 °C. Estas se muestran a continuación.

- **Muestra 1:** 6052.53 dL/g
- **Muestra 2:** 9503.03 dL/g
- **Muestra 3:** 9277.89 dL/g

Como se puede observar, las muestras 2 y 3 son las que poseen una viscosidad intrínseca mayor, a su vez son las que poseen un valor de  $M_n$  mayor, por lo que se cumple lo mencionado previamente, a mayor número de cadenas poliméricas mayor va a ser su viscosidad. Si bien, la muestra 1 posee una menor viscosidad, al poseer

cadenas largas, su viscosidad no se encuentra alejada de las otras dos muestras, por lo que se cumple que con cadenas largas la resistencia a fluir es mayor, aún con pocas cadenas.

### 6.2.3 Análisis termogravimétrico

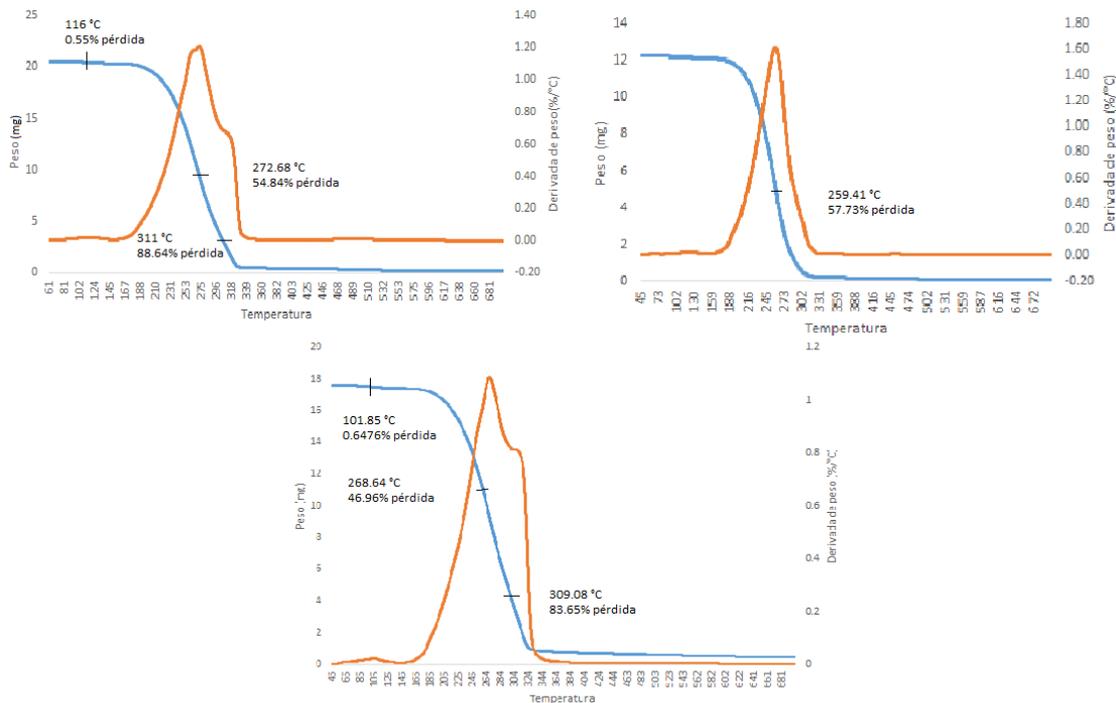
El análisis termogravimétrico de un polímero posee gran importancia. Mediante este análisis se puede observar el cambio de peso del polímero en el tiempo conforme avanza la temperatura. En este caso el cambio de peso se encuentra dado en forma de pérdidas conforme avanza la temperatura. Generalmente las pérdidas de peso se relacionan con la descomposición del material.

Al tratarse un estudio en el cual se obtiene información acerca del comportamiento del material conforme se ve sometido a un incremento de temperatura, este posee gran relevancia a la hora de analizar un polímero para diferentes aplicaciones.

Nalampang et al ha realizado un estudio amplio sobre la estabilidad del PLCL polimerizado en dos etapas (primero la fusión de los monómeros y luego la incorporación del catalizador), además de los homopolímeros por separado. Las propiedades térmicas de cada homopolímero van dictar el comportamiento térmico del PLCL.

En este caso, se le realizó análisis termogravimétrico a las 3 réplicas que se obtuvieron a las mejores condiciones obtenidas. Dichos termogramas se observan en la figura 6.38.

Como se puede observar, en el segundo y tercer termograma se muestran tres etapas de degradación bastante marcadas. La primera se encuentra en aproximadamente 100 °C, lo que puede ser atribuido a la presencia de agua en estas muestras ya que es lo primero que se pierde y es una cantidad de masa perdida que podría ser con-



**Figura 6.38.** Termogramas de las réplicas a 24 horas y 140 °C. Curva en naranja: primera derivada de pérdida de peso contra temperatura

siderada no significativa.

Luego de la primer etapa de degradación, ambos termogramas muestran dos etapas definidas, estas están asociadas a la degradación del PLA y PCL. La segunda etapa de ambas inician entre 153 y 180 °C y muestran la finalización en aproximadamente 270 °C. Este rango de temperatura se encuentra asociado a la degradación del PLA (Hoidy *et al.*, 2010). Mientras que el rango de temperatura que inicia en aproximadamente 305 °C se le atribuye a la presencia de PCL en el copolímero (Hoidy *et al.*, 2010).

En el caso del primer termograma únicamente se muestra una etapa en la señal de la derivada, sin embargo, el rango de temperatura en el que ocurre la degradación es similar a los termogramas observados en los otros dos termogramas. Podría ser que en este únicamente se detecte una etapa de degradación porque las etapas separadas del PLA y el PCL se encuentren superpuestas, formando así una única señal.

El rango de temperatura de descomposición del PLCL se le atribuye a que el PCL posee una mayor estabilidad térmica que el PLA, esto indica que a mayor cantidad de PCL en el copolímero, mayor va a ser el rango de la temperatura de descomposición del PLCL (Nalampang *et al.*, 2006). Tal y como se menciona previamente, este rango de temperatura conocido como "ventana de procesamiento" es de gran importancia para el procesamiento del material. Es en este rango de temperatura donde se establece, en conjunto con los análisis DSC realizados, el rango de temperaturas en el cual es seguro procesar el material principalmente por extrusión sin correr riesgos de que este comience a degradarse en sustancias peligrosas (Nalampang *et al.*, 2006).

### **6.3 Escalamiento del proceso**

En este caso, se analizó el equipo utilizado a nivel de laboratorio con el fin de encontrar un equipo a nivel industrial que cumpliera el mismo propósito. Para esto se divide el proceso en dos pasos: síntesis del PLCL y secado del PLCL, además se propone lugar común para el almacenamiento de la lactida y luego el precipitado del PLCL en el metanol.

#### **6.3.1 Síntesis del PLCL**

Como se puede observar en el diagrama del equipo utilizado, la síntesis se lleva a cabo en un batch, es por esto que a nivel de industrial el proceso debe de comportarse en forma igual, principalmente por el tiempo de residencia requerido para lograr la polimerización del mismo. Entonces, al tomar en cuenta las condiciones de síntesis y las consideraciones de diseño previamente mencionadas en el capítulo 4, se escoge un reactor tipo CSTR para un posible escalamiento a nivel industrial.

- Diseño del reactor de polimerización

A la hora de diseñar un reactor de polimerización se debe de tomar en cuenta las características propias de los reactivos y el producto, para así escoger un material de construcción que no reaccione con los mismos. Es por esto que como material se podría considerar el acero AISI 316L. Este acero inoxidable es una aleación ampliamente utilizada en procesos industriales que necesitan de materiales con una alta resistencia a la corrosión (Puchi-Cabrera *et al.*, 2007).

Este acero posee molibdeno en su composición química, lo que lo hace especificado para ciertos procesos, dentro de los cuáles se encuentra la fabricación de elastómeros. El molibdeno también aumenta la resistencia a la fluencia del material en temperaturas elevadas, lo que lo hace recomendado para la construcción de partes de reactores y para plantas químicas en general (Puchi-Cabrera *et al.*, 2007).

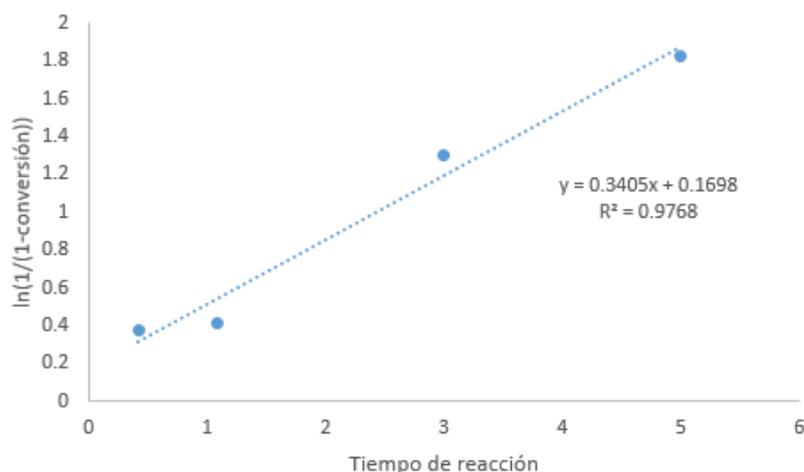
En lo que concierne a las dimensiones del reactor, se consideró que este se va a comportar como un recipiente a presión, debido a que se va a encontrar herméticamente cerrado para poder tener una atmósfera inerte de nitrógeno. Es por esto que se siguió el código ASME, sección III, división I. Esta es la norma internacionalmente más reconocida para recipientes a presión.

Para realizar este diseño, se divide en tres partes el reactor: 1. Recipiente cilíndrico, 2. Tapa del reactor y 3. Fondo del reactor. Cabe mencionar que para el dimensionamiento de dicho reactor se utilizaron datos obtenidos previamente en la caracterización del PLCL, como lo son la cinética de polimerización, la densidad y la viscosidad; así como del material de construcción, el cual fue previamente mencionado.

En cuanto a la cinética del reactor, se utilizaron datos teóricos debido a que realizar un estudio cinético de la polimerización del PLCL requería de más recursos y tiempo.

Se utilizó los datos de cinética del PLA reportados por Shwach *et al.* (1997). Ellos

llevan a cabo la reacción bajo las mismas condiciones de reacción que resultaron ser las mejores condiciones encontradas, dentro de los niveles establecidos, en el factorial realizado y analizado previamente. Utilizando los datos que indican para conversión, se realizó un gráfico de tiempo de reacción vs  $\ln\left(\frac{1}{1-\text{conversión}}\right)$ , obteniendo la gráfica mostrada en la figura 6.39



**Figura 6.39.** Gráfica de normalización para el avance cinético de la reacción

De la ecuación de la recta se tiene que la constante de velocidad aparente de reacción ( $k'$ ) es de  $0.3405 \text{ h}^{-1}$ . Utilizando este dato se calcula el volumen del reactor. Utilizando esta misma ecuación de modelo de primer orden, se obtiene el avance de la reacción a 24 horas, siendo este dato una extrapolación de la misma, obteniendo un valor de  $p = 0.996$ .

Como se menciona previamente, el diseño del reactor se realiza siguiendo la normativa del código ASME para recipientes a presión. Este toma en cuenta el diseño de las paredes, la tapa y el fondo del reactor y los factores de seguridad que deben de especificarse para el mismo.

Considerando un ingreso de  $2 \text{ m}^3$  de reactivos, los cuales al final de la reacción van a ser de  $2.06 \text{ m}^3$ , valor obtenido con el avance cinético de reacción, el reactor dis-

añado va a ser de más capacidad ya que una vez obtenido el polímero es necesario agregar cloroformo para disolver el polímero, los reactivos que no se polimerizaron y el catalizador que no reaccionó. En el cuadro 6.16 se muestran los flujos de materia prima (monómeros y catalizador) a añadir al reactor al inicio del proceso. Estos son en base a las composiciones encontradas para una de las réplicas a las mejores condiciones de reacción, 24 horas y 140 °C.

**Cuadro 6.16.** Flujos iniciales de materia prima

| <b>Reactivo</b> | <b>Volumen inicial/(m<sup>3</sup>)</b> |
|-----------------|--|
| Lactida         | 1.65                                   |
| Caprolactona    | 0.41                                   |
| Catalizador     | 0.008                                  |

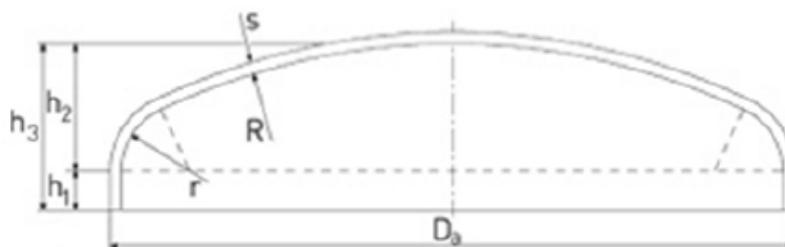
Entonces, para el diseño del recipiente cilíndrico de dicho reactor se utilizó un volumen de 5 m<sup>3</sup>, para los 2.06 m<sup>3</sup> finales de reacción y el cloroformo que se debe agregar al final para disolver. Con esto se calculó el diámetro interno y la altura del reactor, tal como se observa en la muestra de cálculo de los anexos. Los resultados de estos se muestran en el cuadro 6.17

**Cuadro 6.17.** Dimensiones del recipiente cilíndrico del reactor

| <b>Dimensión</b> | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> |
|------------------|--------------|---------------|
| Altura           | 1.85         | m             |
| Diámetro interno | 1.85         | m             |
| Espesor          | 7            | mm            |

Para el fondo se consideró una forma toriesférica, tal como se muestra en la figura 6.40, esto con el fin de no poseer regiones con ángulos de 90° en los cuales el polímero pueda albergarse y sea difícil de recuperar.

Para el fondo se toman en consideración la abertura por donde se debe sacar el polímero y 3 aberturas para posibles sensores de control automático. Tomando esto en cuenta y la carga que debe de soportar el fondo, se obtuvieron las dimensiones mostradas en el cuadro 6.18.



**Figura 6.40.** Dimensiones de un fondo toriesférico Castro y Calderón (2012)

**Cuadro 6.18.** Dimensiones del fondo toriesférico del reactor

| Dimensión                     | Símbolo | Valor  | Unidad |
|-------------------------------|---------|--------|--------|
| Radio interior del fondo      | $R$     | 1.87   | m      |
| Radio esquina interior        | $r$     | 187.09 | mm     |
| Altura de la sección recta    | $h_1$   | 42     | mm     |
| Altura de la sección esférica | $h_2$   | 356.57 | mm     |
| Altura total del fondo        | $h_3$   | 398.57 | mm     |
| Espesor                       | $s$     | 12     | mm     |

Para la tapa del mismo, también se toma en consideración una forma toriesférica, con el fin de poseer la menor cantidad de ángulos de  $90^\circ$  en los cuales pueda quedar reactivo residual. Sin embargo, cambian las aberturas consideradas para la misma. En este caso se tiene una abertura para la entrada de la lactida, una entrada para la caprolactona, una para la entrada del catalizador, además, se necesita una entrada para el cloroformo para disolver el producto, la entrada del agitador mecánico y la entrada de la línea de nitrógeno. A continuación se muestra las mediciones de las aberturas.

- Entrada de reactivos y catalizador, 0.254 m
- Entrada del agitador mecánico, 2.54 cm
- Entrada de la línea de nitrógeno, 0.127 m

Con estas consideraciones, se obtuvieron las dimensiones mostradas en el cuadro 6.19

- Diseño del sistema de agitación

**Cuadro 6.19.** Dimensiones de la tapa toriesférica del reactor

| Dimensión                     | Valor | Símbolo | Unidad |
|-------------------------------|-------|---------|--------|
| Radio interior del fondo      | $R$   | 1.87    | m      |
| Radio esquina interior        | $r$   | 187.10  | mm     |
| Altura de la sección recta    | $h_1$ | 29.75   | mm     |
| Altura de la sección esférica | $h_2$ | 358.16  | mm     |
| Altura total del fondo        | $h_3$ | 387.91  | mm     |
| Espesor                       | $s$   | 10.5    | mm     |

Parte importante del proceso de síntesis es la agitación constante durante el tiempo de residencia, es por esto que se escogió un agitador que fuera capaz de vencer la viscosidad del polímero. Debido a esto se escogió un agitador de doble cinta helicoidal. Estos agitadores según los proveedores Chemineer (2018) son los mejores cuando se esta ante la presencia de fluidos con altas viscosidades y flujo laminar. Se caracteriza por poseer una alta eficiencia y ser adecuado para aplicaciones donde la transferencia de calor es de gran importancia. En la figura 6.41 se muestra la forma característica del mismo.

**Figura 6.41.** Impulsor de doble cinta helicoidal (Chemineer, 2018)

Para establecer las dimensiones del sistema de mezclado se deben seguir las relaciones geométricas recomendadas por Kuriyama *et al.* (1983). Con estas relaciones se cuenta con la ventaja de que se logra minimizar el consumo de potencia. Las dimensiones de dicho agitador se muestran en el cuadro 6.20 y el cálculo de las mismas en el apéndice C

**Cuadro 6.20.** Dimensiones del agitador helicoidal a utilizar para la reacción

| <b>Dimensión</b>              | <b>Símbolo</b> | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b> |
|-------------------------------|----------------|--------------|---------------|
| Diámetro del agitador         | $D_a$          | 1.61         | m             |
| Paso de la cinta helicoidal   | $s$            | 1.69         | m             |
| Altura del agitador           | $h_A$          | 1.69         | m             |
| Ancho de la hoja del agitador | $W$            | 186.61       | mm            |
| Nivel del líquido             | $h_L$          | 1.87         | m             |
| Número de citas               | $N_R$          | 2            | adim          |

Utilizando las dimensiones encontradas para el agitador se calculó la potencia teórica que necesita el motor. Para esto, se va a tomar en consideración que dentro de las condiciones de reacción se encuentra que la velocidad de agitación de la misma es de 100 rpm y se debe de mantener constante. Entonces, utilizando esta velocidad, el número de Reynolds y las dimensiones establecidas se encontró una potencia teórica de 6256.64 W.

Con los datos obtenidos de valor de consumo de potencia se procedió a escoger un motor que sea capaz de cumplir y suministrar la energía necesaria para el correcto funcionamiento del mismo. En este caso se escogió un motor eléctrico de corriente alterna de rotor en jaula de ardilla. La razón principal de esta escogencia es que son sencillos y además poseen una baja resintencia, lo que los hace ideales para mantener una velocidad constante (Vandelvira, 2011).

De estos motores se realizó la escogencia de un motor asíncrono trifásico ya que el agitador va a necesitar una potencia mayor a 1 kW. Cabe mencionar que es común que hay que tomar en cuenta las pérdidas generadas por el reductor, acoples y el cierre mecánico del morotor; un valor común para estas pérdidas es de 0.95, por lo tanto se recalcula la potencia necesaria del agitador, siendo esta de 6586 W (Castro y Calderón, 2012).

Dentro de las especificaciones del motor trifásico, se eligió una velocidad de sincro-

nismo intermedia, para así tener un motor de tamaño mediano y que posea buen rendimiento (Castro y Calderón, 2012). Los datos técnicos principales del mismo se muestran en el cuadro 6.21.

**Cuadro 6.21.** Especificaciones técnicas del motor trifásico (Siemens, 2019)

| <b>Especificación técnica</b>                | <b>Valor</b>   |
|--|----------------|
| Tipo   | 1LA7 131-4YA70 |
| Potencia nominal/(HP)                        | 70             |
| Corriente con factor de servicio/(A) a 220 V | 28.89          |
| Corriente con factor de servicio/(A) a 440 V | 14.40          |
| Rendimiento/(%)                              | 81             |
| Par nominal/(Nm)                             | 40.71          |

- Intercambio de calor y control de temperatura

Otra parte significativa del proceso de polimerización es el control de temperatura que sea capaz de mantener el reactor a la temperatura en la que la reacción sucede. Además se necesita un sistema que sea preciso para evitar cambios bruscos de temperatura que resulten en la descomposición del polímero o la alteración del resultado final. Es por esto que se consideró que una chaqueta o camisa de transmisión de calor puede ser la mejor alternativa, principalmente a tratarse en este caso de un reactor CSTR.

Este tipo de control de temperatura facilita el proceso de productos corrosivos puesto que no se encuentra en contacto con el contenido dentro del tanque. Además, se permite una limpieza rápida del tanque y se evita el riesgo de contacto entre el líquido refrigerante y el producto del procesado. Otra ventaja de estos controles de temperatura es no solo se puede controlar adecuadamente la temperatura, sino también el caudal y la velocidad de transmisión de calor (Capón, 2004).

Mediante la realización de un balance de calor, el cual se muestra en el apéndice C, se obtiene que la reacción de polimerización a 140 °C libera un total de 188 kW. Se

dice que la polimerización libera calor debido a que la apertura de los anillos, tanto de la lactida como la caprolactona, poseen un calor estándar de reacción negativo romperse dicho enlace se libera en forma de calor (Yurkanis, 2008).

En base a este valor se realizaron los cálculos de transferencia de calor necesarios para obtener el coeficiente global de transferencia, el área de transferencia y el flujo del fluido de trabajo. Además, se obtuvo las dimensiones para los deflectores de la misma. Cabe destacar que se propone el mismo material para la camisa que se propone para el reactor, Acero AISI 316.

Por otro lado, como fluido de trabajo se establece el agua principalmente por el fácil acceso a ella y su bajo costo en comparación con un refrigerante industrial. Además, al no estar en contacto directo con el material dentro del reactor esta no sufre una contaminación por lo que podría ser reutilizada dentro del sistema de refrigeración y así no aumentar el impacto ambiental del proceso.

El en cuadro 6.22 se muestran los datos antes mencionados.

**Cuadro 6.22.** Dimensiones y especificaciones para la camisa anular con deflectores en espiral

| Dimensión                                    | Símbolo          | Valor  | Unidad             |
|--|------------------|--------|--------------------|
| Coeficiente global de transferencia de calor | $U$              | 0.2740 | W/m <sup>2</sup> K |
| Área de transferencia de calor               | $A$              | 6.03   | m <sup>2</sup>     |
| Ancho  | $a$              | 0.0651 | m                  |
| Paso entre deflectores                       | $b$              | 0.1143 | m                  |
| Flujo del fluido de trabajo                  | $\dot{m}$        | 7      | kg/h               |
| Temperatura de trabajo                       | $T_{\text{rxn}}$ | 140    | °C                 |
| Temperatura del fluido de trabajo            | $T_a$            | 26     | °C                 |

### 6.3.2 Precipitación del polímero

Para el proceso de precipitación del polímero primero es necesario disolver el contenido del reactor. Para esto se agrega dentro del mismo reactor una cantidad en exceso de cloroformo y se va a ir disolviendo poco a poco utilizando agitación. Además, es importante mencionar que por la volatilidad del cloroformo las condiciones de temperatura dentro del reactor no sean elevadas ya que este se va a volatizar y generar gases que van a elevar la presión dentro del reactor.

Del reactor de polimerización va a salir una mezcla de polímero e impurezas disueltas en cloroformo. Como se menciona en la metodología de síntesis, esta disolución debe de ser precipitada en un exceso de metanol. Este paso del proceso se va a realizar en un tanque que tenga la capacidad de tener un cilindro de teflón removible en el que se va a precipitar el polímero.

El proceso de precipitado del polímero se realiza a condiciones de baja temperatura (entre 17 y 20 °C). Estas temperaturas favorecen el precipitado del PLCL en el metanol y reducen considerablemente el tiempo del mismo. El tiempo de precipitado es entre 3 y 4 días aproximadamente.

Este tanque debe de tener capacidad para albergar la disolución de cloroformo y además el metanol en exceso. Es por esto que para obtener un volumen adecuado se debe de sobredimensionar el volumen del reactor. Sin embargo, el tanque de un gran tamaño va a presentar limitaciones a la hora de secar el polímero. Esta limitación del secado va a ser realmente lo que dicta las dimensiones del tanque de precipitado del polímero. Es por esto que se proponen 3 tanques de precipitado de 5 m<sup>3</sup> cada uno.

Para dimensionar estos tanques se utilizaron cálculos similares para a los realizados para el dimensionamiento del reactor. Sin embargo, como se necesita la volatilización del metanol y el cloroformo en exceso para obtener el polímero, estos tanques no

van a poseer una tapa. En el cuadro 6.23 se muestran las dimensiones para uno de estos tanques.

**Cuadro 6.23.** Dimensiones propuestas para un tanque de precipitación

| <b>Dimensión</b>              | <b>Símbolo</b> | <b>Cilindro</b> | <b>Unidad</b> |
|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| Diámetro                      | $D$            | 1.87            | m             |
| Altura                        | $H$            | 1.85            | m             |
| Espesor                       | $s$            | 7               | mm            |
| <b>Dimensión</b>              | <b>Símbolo</b> | <b>Fondo</b>    | <b>Unidad</b> |
| Radio interior del fondo      | $R$            | 1.87            | m             |
| Radio esquina inferior        | $r$            | 187             | mm            |
| Altura de la sección recta    | $h_1$          | 42              | mm            |
| Altura de la sección esférica | $h_2$          | 357             | mm            |
| Altura total del fondo        | $h_3$          | 399             | mm            |
| Espesor                       | $s$            | 12              | mm            |

En estos tanques también se vuelve a disolver el polímero una vez obtenido, esto con el fin de pasarlo a unas bandejas y así sea más sencillo recuperarlo para empacarlo. Si bien se proponen dimensiones para estos tanques es necesario corroborar que puedan ser introducidos dentro del secador al vacío, lo que puede llegar a ser una limitación. En cuanto a las bandejas previamente mencionadas, estas deben ser de teflón, con el fin de evitar una adhesión no deseada del PLCL.

### 6.3.3 Secado del PLCL

El secado del PLCL es la última parte del proceso de obtención de PLCL. Para esto se necesita una secadora al vacío. Los secadores al vacío poseen varios componentes los cuales van a llevar a cabo la tarea de remover los componentes volátiles y mantener la muestra, así como recuperar dichos componentes de ser necesario. Los componentes principales se mencionan a continuación.

El secador al vacío es la pieza central del sistema de secado que incorpora el sistema de calentamiento y circulación de calor, además de un recuperador de solvente. El secador consiste en un recipiente cerrado y con sistema de calefacción, el cual

usualmente es una chaqueta. Este recipiente funciona como cámara de secado y es construido con acero inoxidable (Fuller y Abbé, sf).

Para proveer el calor necesario para el funcionamiento se puede utilizar cualquier líquido de calentamiento, dependiendo únicamente de los requerimientos de calor necesario (Fuller y Abbé, sf).

En el caso de la línea de vacío es usual que este conectada a una bomba de vacío, esta es la que se encarga de reducir la presión atmosférica del secador. Para que la línea de vacío funcione de manera adecuada el recipiente que va a funcionar como cámara de secado debe de poseer los sellos herméticos correctos. Las bombas más comunes a utilizar en estos casos son las bombas de anillo líquido (Fuller y Abbé, sf).

La línea de vapor también retira los vapores que salen del secador en el proceso de secado del material. Este sistema usualmente incluye un precondensador y un tanque de condensados. El precondensador es enfriado a una temperatura en la cual los vapores se puedan condensar, para que luego estos lleguen al tanque de condensados (Fuller y Abbé, sf).

Para este caso, las cámaras de secado al vacío suelen ser las mejores opciones en estos casos. Estos secadores son utilizados de manera seguida para secar productos que se oxidan de manera sencilla o que son de alta sensibilidad térmica (Perry y Green, 1999)

Las condiciones de secado del PLCL, tanto para remover el metanol como para formar el casting del PLCL en las bandejas debe de ser de 60 °C. Si bien, el punto de ebullición del metanol es de aproximadamente 65 °C, al estarse trabajando con una línea de vacío, este va a disminuir. Estas partes del proceso debe llevarse a cabo durante aproximadamente 2 días.

A nivel industrial se pueden encontrar secadoras de cabinets ideales para poner bandejas, tal como para el paso final del proceso para recuperar el PLCL para empaquetar. Algunos ejemplos se encuentran a continuación.

- Secadora al vacío Multispray: estas poseen una versión con bandejas removibles, ideales para la recuperación de PLCL. Además, cuentan con sello de la FDA. En la figura 6.42 se muestra una imagen de estas secadoras (Italvacuum, 2019)



**Figura 6.42.** Secadora al vacío para bandejas removibles (Italvacuum, 2019)

Sin embargo, también a nivel industrial se pueden encontrar cámaras de secado al vacío, tal como se necesita para introducir los tanques de precipitación. Estas se muestran a continuación

- Dry Cabinet Unipetkin: tiene la capacidad de evaporar hasta 250 kg/h de líquido. Posee certificaciones de la FDA, al estar comprobado que no produce contaminación u oxidación a los productos secados en ellos. En la figura 6.43 se muestra una imagen de estas cámaras de secado (Unipektin, 2019)



**Figura 6.43.** Gabinete de secado al vacío (Unipektin, 2019)

#### 6.3.4 Cuarto de enfriamiento

El cuarto frío en este caso tiene dos finalidades importantes. La primera de ellas es que la lactida por sus propiedades debe de ser almacenada a bajas temperaturas controladas. Por otro lado, la precipitación con metanol puede dar mejores resultados a una temperatura baja.

Es por esto que se propone un cuarto frío segmentado, para poder manejar dos temperaturas diferentes en un mismo espacio. En el caso de la sección prevista para el almacenamiento de la lactida a temperaturas de entre 2 y 8 °C y preferiblemente un ambiente seco, es por esto que se necesita un control de humedad. Por otro lado, la sección de precipitación y almacenamiento del PLCL se puede mantener en un rango de temperaturas de entre 17 y 20 °C, en el caso del almacenamiento también bajo un ambiente seco.

En Costa Rica existen varios proveedores de cuartos fríos, los cuales se encargan del diseño y la construcción de los mismos. Algunos de los mismos se listan a continuación.

- Ecoclima Costa Rica, servicios técnicos: se encuentran ubicados en Alajuela (Ecoclima, 2019).

- Gripe Leaho: se encuentran ubicados en Heredia (Leaho, 2019).
- Refrigeración industrial Beirute: se encuentran ubicados en Heredia y San José (Beirute, 2019)

Para lograr un ambiente con la mínima cantidad de humedad en el aire se puede agregar al cuarto frío un control de humedad o colocar un deshumidificador. El tener un deshumidificador es bastante común en la industria, especialmente cuando se trabaja con productos muy sensibles. Además, hoy en día muchos de los laboratorios de investigación poseen un control de humedad para la realización de diferentes tipos de síntesis (Froztec, 2019).

A continuación se muestran algunos fabricantes de desecadores reconocidos a nivel mundial (Froztec, 2019).

- Lennox: compañía de más de 100 años en ser fabricantes internacionalde la industria de refrigeración
- Fisair air humidity control: Fundada en 1969 en Madrid, fabrica tecnología de deshumidificación para uso comercial y liviano
- DST Humidity Control Systems: empresa internacional, fundada en 1986 en Suecia, se especializa en diseño y manufactura de sistemas de deshumidificación para sectores industriales.



# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES

- ☞ En todas las condiciones de síntesis utilizadas se obtuvieron polímeros amorfos ya que en su DSC solo presentan temperatura de transición vítrea, encontradas entre -0.8 y 28 °C.
- ☞ El análisis factorial  $2^2$  realizado cumple con los supuestos del modelo: posee una distribución normal, los datos poseen un comportamiento aleatorio y en el gráfico de varianzas no se muestra una tendencia. Según los niveles planteados, la mejor combinación para realizar la síntesis es 24 horas y 140 °C utilizando lactida y caprolactona por el método de apertura de anillo, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador.
- ☞ A 140 °C y 24 horas de reacción, mediante el análisis de  $^1\text{H-RMN}$  se observan porcentajes entre 90-80% de lactida y 20-10% de caprolactona en las muestras, lo que indica que la lactida tiene una mejor reactividad en las condiciones. Además, con este análisis se establece que los polímeros obtenidos poseen valores de aleatoriedad cercanos a 2, por lo que se pueden clasificar con una estructura semi aleatoria.
- ☞ Mediante el análisis de GPC se obtuvo, para las muestras a 140 °C y 24 horas, valores de peso molecular promedio ( $M_w$ ) en un rango entre 2900 y 6420 g/mol, valores de peso molecular promedio de número ( $M_n$ ) entre 6250 y 11580 g/mol, índices de polidispersidad cercanos a 2, valores de los parámetros de Mark-Houwink Sakurada de  $K = 14.1$  y  $\alpha = 0.7$  (a una temperatura de 35 °C y viscosidades intrínsecas entre 6050 y 9280 dL/g).
- ☞ Según el análisis TGA, la degradación de las muestras ocurre en un rango de temperatura de 150 a 350 °C, además según las gráficas, cada componente del polímero posee una degradación a una temperatura diferente.
- ☞ Un proceso con un reactor tipo batch, con agitador en forma de hélice y una chaqueta de calentamiento sería la mejor forma de escalar el proceso a nivel

industrial, por la naturaleza viscosa del polímero y las condiciones de síntesis a utilizar. Para la utilización de un reactor de polimerización de  $5 \text{ m}^3$ , se tiene un diámetro interno de 1.85 m, una altura de 1.85 m y un espesor de 7 mm. El agitador en forma de hélice necesitaría de una potencia teórica de 23.8 kW con un motor trifásico de rotor de jaula de ardilla. Este proceso de copolimerización es un proceso exotérico y libera 188 kW.

## Recomendaciones

- ☞ Sería de gran importancia, con el fin de plantear aplicaciones concretas para el polímero obtenido, realizar pruebas mecánicas y viscoelásticas al mismo. Esto con el fin de observar el comportamiento del producto bajo diferentes condiciones de temperatura y presión.
- ☞ Para realizar un escalamiento más acertado se recomienda realizar una simulación mediante un software computacional con el fin de observar el comportamiento de la polimerización dentro del reactor y observar los perfiles de flujo con el agitador escogido. Además, sería de gran importancia realizar un estudio experimental de la cinética de polimerización para poder obtener un escalamiento más cercano a lo que ocurre experimentalmente, de igual forma, realizar un estudio de la viscosidad dinámica del polímero para no utilizar una aproximación.
- ☞ Analizar más a fondo las etapas de precipitación y secado del polímero a nivel industrial con el fin de poder realizar cálculos de dimensiones y proponer equipos tal como se realiza con el reactor y el sistema de agitación e intercambio de calor.

# NOMENCLATURA

## Acrónimos

|                   |  |
|-------------------|--|
| $^1\text{H-RMN}$  | Resonancia magnética nuclear de protones     |
| $^{13}\text{RMN}$ | Resonancia magnética nuclear de carbonos     |
| DSC               | Calorimetría diferencial de barrido          |
| FTIR              | Infrarrojo por transformada de Fourier       |
| GPC               | Cromatografía de permeación en gel           |
| IDP               | Índice de polidispersidad                    |
| PCL               | policaprolactona                             |
| PLA               | Poli ácido láctico                           |
| PLCL              | Poli(l-lactida-co- $\epsilon$ -caprolactona) |
| TGA               | Análisis termogravimétrico                   |

## Griegas

|     |   |
|-----|---|
| $j$ | Magnitud de las microestructuras del polímero |
|-----|---|

## Mayúsculas

|     |   |                                 |
|-----|---|---------------------------------|
| $A$ | Área de transferencia de calor                        | $\text{m}^2$                    |
| $C$ | Cantidad de catalizador                               | mL                              |
| $D$ | Diámetro  | m                               |
| $F$ | Flujo   | $\text{m}^3/\text{s}$           |
| $F$ | Prueba de fisher                                      |                                 |
| $M$ | Peso molecular  | g/mol                           |
| $N$ | Número de cintas                                      |                                 |
| $P$ | Presión   | Pa                              |
| $R$ | Radio interior del fondo de la tapa/fondo del reactor | m                               |
| $T$ | Temperatura   | $^{\circ}\text{C}$              |
| $U$ | Coefficiente global de transferencia de calor         | $\text{W}/(\text{m}^3\text{K})$ |
| $V$ | Velocidad   | rpm                             |
| $R$ | valor de aleatoriedad                                 |                                 |

## Minúsculas

|     |                             |   |
|-----|-----------------------------|---|
| $m$ | Masa de polímero recuperado | g |
|-----|-----------------------------|---|

|       |  |          |
|-------|--|----------|
| $t$   | Tiempo   | s        |
| $y$   | Variable de respuesta del análisis factorial               |          |
| $a$   | Ancho de los deflectores                                   | m        |
| $b$   | Paso entre deflectores                                     | m        |
| $h$   | Altura   | m        |
| $h_1$ | Altura de la sección recta de la tapa/fondo del reactor    | mm       |
| $h_1$ | Altura total del fondo de la tapa/fondo del reactor        | mm       |
| $h_2$ | Altura de la sección esférica de la tapa/fondo del reactor | mm       |
| $k$   | Velocidad aparente de reacción                             | $h^{-1}$ |
| $m$   | flujo de trabajo de intercambio de calor                   | kg/h     |
| $p$   | Avance de la reacción                                      |          |
| $r$   | Radio esquina inferior de la tapa/fondo del reactor        | mm       |
| $s$   | Espeso   | mm       |
| $s$   | Paso de la cinta helicoidal                                | m        |

### Subíndices

|       |   |
|-------|---|
| $N_2$ | Refiérase a nitrógeno                       |
| $a$   | Refiérase a agitación y agitador            |
| $a$   | Refiérase a fluido de trabajo               |
| CL    | Refiérase a caprolactona                    |
| $g$   | Refiérase a transición vítrea               |
| L     | Refiérase a líquido                         |
| LA    | Refiérase a lactida                         |
| $n$   | Refiérase a peso molecular en número        |
| $p$   | Refiérase a purga                           |
| R     | Refiérase a cintas                          |
| rxn   | Refiérase a reacción o condición de trabajo |
| $s$   | Refiérase a secado                          |
| $v$   | Refiérase a vacío                           |
| $v$   | Refiérase a peso molecular viscoso          |
| $w$   | Refiérase a peso molecular promedio         |

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdo Saleh, T. y Kumar Gupta, V. (2016). *Nanomaterial and Polymer Membranes*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Alam, M., Jack, K., Hill, D., Whittaker, A., y Peng, H. (2019). Gradient copolymers- preparation, properties and practice. 1.
- Anaya-Durand, A. y Pedroza-Flores, H. (2008). Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina. 23.
- ASTM (2017). Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (pycnometer method). 1.
- ASTM (2019). Standard terminology relating to plastics astm d883-19b. 1.
- Baur, E., Ruhrberg, K., y Woishnis, W. (2016). *Chemical Resistance of Engineering Thermoplastics*, volumen 2. Elsevier.
- Beirute (2019). Cuartos fríos. <https://www.beirute.com/negocio/cuartosfrios-paneles/>.
- Bhattacharya, S., Kamal, M., y Gupta, R. (2008). *Polymeric Nanocomposites*, volumen 1. Alemania:Carl Hanser Verlag.
- Bruce, E. (2002). *Chemical Reactor Desing, Optimization and Scaleup*, volumen 1. New York: McGraw-Hill.
- Buntara, T., Noel, S., Phua, P., Melián-Cabrera, I., y Heeres, H. (2011). Caprolactam from renewable resources: Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone. *Angewandte Chemie*, 31.
- Cai, Y., Lv, J., y Feng, J. (2012). Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with ftir and raman spectroscopy. 12.

- Calhoun, A. (2016). Multiayer flexible packaging. 1.
- Cansu, A., Sevinc, B., y Erisken, C. (2017). Synthesis and characterization of polycaprolactine for anterior cruciate ligament regeneration. C71.
- Capón, J. (2004). *Diseño de un reactor para la producción de poliestireno en masa*. Tesis doctoral.
- Castro, J. y Calderón, M. (2012). Diseño de reactores de prepolimerización y polimerización para la producción de ácido poliláctico en una planta industrial. 1.
- Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Francoo, F., Samsudin, H., Fang, X., y Auras, R. (2016). Poly(lactic acid)- mass production, processing, industrial applications and end of life. *Advanced Drug Delievery Reviews*, 107.
- Chartoff, R. y Sicar, A. (2004). *Thermal Analysis of Polymers*, volumen 1. Wiley and Sons.
- Chemineer (2018). Chemineer:reliability and tecnology in mixing. <https://www.chemineer.com/applications.html>.
- Coreño-Alonso, J. y Méndez-Bautista, M. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. 1.
- Crompton, T. (2013a). Differential scanning calorimetry. *Thermal Methods of Polymer Analysis*, 31.
- Crompton, T. (2013b). Thermogavimetric analysis. *Thermal Methods of Polymer Analysis*, 31.
- Delaplace, G. (2006). An analytical model for the prediction of power consumption for shear-thinning fluids with helical ribbon and helical screw ribbon impellers. 61.
- Dubois, P., Coulembier, O., y Raquez, J. (2008). Handbook of ring - opening polymerization. 12.

- Ecoclima (2019). Cuartos fríos. <https://ecoclimacr.com/productos/#cuartosfrios>.
- EngineeringToolBox (2019). Propiedades del agua. 1.
- Escobar, J. (2008). *Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres*, volumen 1. España: Universidad de Valencia.
- Fanosa (2010). Manual de cuartos fríos. 1.
- Fernandez, J., a. E. A. y Sarasua, J. (2013). Crystallization and melting behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\delta$ -valerolactone) and poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-l-lactide) copolymers with novel chain microstructures. 1.
- Fernandez, J., a. L. A., Etxeberria, A., Wang, W., y Sarasua, J. (2013). A new generation of poly(lactide/ $\epsilon$ -caprolactone) polymeric biomaterials for application in the medical field). 1.
- Fernandez, J. (2016). Synthesis and characterization of biodegradable thermoplastic elastomers for medical applications: Novel copolyesters as an alternative to poly(lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). 1.
- Fernández, J., Etxeberria, A., y Sarasua, J. (2012). Synthesis, structure and properties of poly(l-lactide-co-e-caprolactone) statistical copolymers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 31.
- Fernández, J., Etxeberria, A., y Sarasua, J. (2015). In vitro degradation studies and mechanical behavior of poly(e-caprolactone-co-d-valerolactone) and poly(e-caprolactone-co-l-lactide) with random and semi-alternating chain microstructure. *European Polymer Journal*, 31.
- Fernández, J., Meaurino, E., Chaos, A., Etxeberria, A., Alonso-Varona, A., y Sarasua, J. (2013). Synthesis and characterization of poly(l-lactide/ $\epsilon$ -caprolactone) statistical copolymers with well resolved chain microstructures. *Polymer*, 54.
- Fombuena, V., Fenollar, O., y Montañés, N. (2016). *Caracterización de materiales poliméricos*, volumen 1. Universitat Politècnica de Valencia.

- Froztec (2019). Control de humedad: funciones del deshumidificador industrial. [froztec.com/control-de-humedad-funciones-del-deshumidificador-industrial](http://froztec.com/control-de-humedad-funciones-del-deshumidificador-industrial).
- Fuller, W. y Abbé, P. (s.f.). How to choose a vacuum dryer. *A Division of Aaron Engineered Process Equipment*.
- Garkhal, K., Verma, S., a. J. S., y Kumar, N. (2007a). Fast degradable poly(l-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) microspheres for tissue engineering: Synthesis, characterization, and degradation behavior.
- Garkhal, K., Verma, S., Agadda, J., y Kumar, N. (2007b). Fast degradable poly(l-lactide-co-e-caprolactone) microspheres for tissue engineering: Synthesis, characterization and degradation behavior. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31.
- Gaur, U., Lau, S., Wunderlich, B., y Wunderlich, B. (1983). Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. 12.
- Goodman, B. (2003). Thermodynamic property prediction for solid organic compounds based on molecular structure. 12.
- Grumezescu, A. (2016). *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Han, A. (2015). *Proccesss Technology*, volumen 1. Berlin: Protano TEX-Produktion.
- Hoidy, W., Jaffar, E., y Al-Janabi, K. (2010). Mechanical and thermal properties of plla/pcl modified clay nanocomposites.
- Italvacuum (2019). Multispray cabinet dryer. <http://www.multispray.it/en/>.
- Josef Endres, H. y Siebert Raths, A. (2011). *Engineering Biopolymers*, volumen 1. Munich: Hnaser Publishers.
- Klein, D. (2015). *orgánica General*, volumen 1. Panamericana.
- Kumar, V. y Kumari, M. (2016). Handbook of sustainable polymer: Processing and applications. 1.

- Kumbar, S., Laurencin, C., y Deng, M. (2014). *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, volumen 1. Elsevier.
- Kuriyama, M., Arai, K., y Saito, S. (1983). Mechanism of heat transfer to pseudo-plastic fluids in an agitated tank with helical ribbon. 1.
- Leaho (2019). Refrigeración industrial: Ingeniería, diseño y construcción. <https://leaho.com/refrigeracion/>.
- Lee, J. y Tripathi, A. (2005). Intrinsic viscosity of polymers and biopolymers measured by microchip.
- León, J. (2001). Diseño y cálculo de recipientes a presión. 1.
- Lim, L., Auras, R., y Rubinos, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). 33.
- McKeen, L. (2012). *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, volumen 1. Elsevier.
- McKeen, L. (2017). *Film Properties Of Plastics and Elastomers*, volumen 1. Oxford: William Andrew.
- Megyesy, E. (1992). Manual de recipientes a presión: diseño y cálculo. 1.
- Muller, A. y Michell, R. (2016). Differential scanning calorimetry of polymers. 1.
- Naceur, M. y Ganddini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Naceur, M. y Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Nalampang, K., Mollow, R., y Punyodom, W. (2006). Synthesis and characterization of poly(l-lactide-co-caprolactone) copolymers: influence of sequential monomer addition on chain microstructure.
- Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: Applications and trends*, volumen 1. Oxford, Elsevier.

- Nicholson, J. (2017). *Chemistry of Polymers*, volumen 1. Royal Society of Chemistry.
- Ostafinska, A., Fortelny, A., Hodan, J., Krejcikova, S., Nevorlova, S., Kredatusova, J., y Slouft, M. (2017). Strong synergistic effects in pla/pcl blends: Impact of pla matrix viscosity journal of the mechanical behaviour of biomedical materials. 12.
- Perale, G. y Hilborn, J. (2017). *Bioresorbable Polymeros for Biomedical Applications*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Perry, R. y Green, D. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, volumen 1. McGraw-Hill.
- Petisco-Ferrero, S., Etxeberria, A., y Sarasua, J. (2017). Mechanical properties and state of miscibility in poly(racd,l-lactide-co-glycolide)/(l-lactide-co-ε-caprolactone) blends. 1.
- Polymerdatabase (2019). Molecular weight and molecular distribution. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Molecular%20Weight.html>.
- Puchi-Cabrera, E., Saya-Gamboa, R., La Barbera-Sosa, J., Staia, M., Ignoto-Cardinale, V., Berríos-Ortiz, J., y Mesmacque, G. (2007). Vida a la fatiga de juntas soldadas del acero inoxidable aisi 316l obtenidas mediante el proceso gmaw. *Revista de Metalurgia*, 43.
- Ramírez, A. y Katime, I. (2005). Diseño de reactores de polimerización. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6.
- Ren, J. (2008). *Biodegradable Poly (Lactic Acid)*, volumen 1. Shanghai: Springer.
- Ren, J. (2010). *Biodegradable Poly(Lactic Acid)*, volumen 1. Springer.
- Rodríguez, E. y Villegas, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. 1.
- Rudnik, E. (2013). *Compostable Polymr Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation*, volumen 1. Elsevier.

- Ruzicka, V., Kolská, Z., Kukul, J., y Zabransky, M. (1983). Estimation of the heat capacity of organic liquids as a function of temperature by a three-level group contribution method. 12.
- Sandoval, A., Rodriguez, E., y Fernandez, A. (2004). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (dsc) para la caracterización de las modificaciones del almidón. 1.
- Schebor, C. (2000). *Estudios sobre la transición vítrea y la estabilidad de biomateriales de baja humedad*, volumen 1. Universidad de Buenos Aires.
- Shao, J., Sun, J., Bian, X., Cui, Y., Zhou, Y., Li, G., y Chen, X. (2013). Modified pla homochiral crystallites facilitated by the confinement of pla stereocomplexes.
- Shrivastava, A. (2018). Introduction to plastics engineering.
- Shwach, G., Coudane, J., Engel, R., y Vert, M. (1997). More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. 1.
- Siemens (2019). Catálogo de motores trifásicos: Especificaciones técnicas. [www.siemens.com.co/siemensdotnetclient\\_andina/templates/PortalRender.aspx?channel=73](http://www.siemens.com.co/siemensdotnetclient_andina/templates/PortalRender.aspx?channel=73).
- Singh, D. (2008). Synthesis of polylactide with varying molecular weight and aliphatic content: Effect on moisture sorption. 1.
- Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*, volumen 1. Woodhead Publishing Limited.
- Tin Sin, L., Razak Rahmant, A., y Abdul Rahman, W. (2012). *Polylactic Acid*, volumen 1. Oxford: Elsevier.
- Tiwari, A. y Srivastava, R. (2012). *Biotechnology in Biopolymers Developments: Applications and Challenging Areas*, volumen 1. Shewsbury: Smithers Group Company.
- Unipektin, B. (2019). Floor-standing drying cabinet. <https://www.directindustry.com/prod/bucher-unipektin-ag/product-89865-934347.html>.

- Vandelvira, A. (2011). Motores de corriente alterna. 1.
- Weisstaler (2011). Dimensiones de fondo toriesférico. 61.
- Wessler, K., Cani, E., Tomaz, M., Tomaz, M., y Pezzin, S. (2015). Biodegradable copolymers obtained by solution polymerization. 1.
- Worstell, J. (2016). *Scaling Chemical Processes*, volumen 1. Houston: Elsevier.
- Yahia, L. (2015). *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, volumen 1. Elsevier.
- Yurkanis, P. (2008). *Química Orgánica*, volumen 1. Pearson Educación.
- Zhang, X., Macdonald, D., Goosen, M., y Mcauley, K. (1997). Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances.

# APÉNDICES

## A RESULTADOS INTERMEDIOS

**Cuadro A.1.** Valores para el cálculo del volumen de líquido

| Parámetro                             | Símbolo      | Valor  | Unidad            |
|---------------------------------------|--------------|--------|-------------------|
| Volumen inicial de líquido en reactor | $V_{lo}$     | 2      | m <sup>3</sup>    |
| Avance de la reacción                 | $c$          | 0.9996 | adim              |
| Densidad del reactivo                 | $\rho_{re}$  | 1.3    | g/cm <sup>3</sup> |
| Densidad del producto                 | $\rho_{pro}$ | 1.26   | g/cm <sup>3</sup> |
| Volumen final del líquido             | $V_L$        | 2.0635 | m <sup>3</sup>    |

**Cuadro A.2.** Valores del diseño del cilindro del reactor

| Parámetro             | Símbolo | Valor | Unidad |
|-----------------------|---------|-------|--------|
| Diámetro del cilindro | $D$     | 1.381 | m      |
| Altura del tanque     | $h$     | 1.377 | m      |
| Presión interna       | $P$     | 2.016 | atm    |
| Espesor               | $s$     | 7     | mm     |

**Cuadro A.3.** Valores del diseño del fondo del reactor

| Parámetro                        | Símbolo       | Valor | Unidad |
|----------------------------------|---------------|-------|--------|
| Presión interna                  | $p$           | 2.016 | atm    |
| Esfuerzo permitido para el acero | $\max \sigma$ | 809.2 | atm    |
| Radio interior del fondo         | $R$           | 1.40  | m      |
| Radio esquina inferior           | $r$           | 0.149 | mm     |
| Altura de la sección recta       | $h_1$         | 42    | mm     |
| Altura de la sección esférica    | $h_2$         | 265   | mm     |
| Altura total del fondo           | $h_3$         | 207   | mm     |
| Espesor                          | $s$           | 12    | mm     |

**Cuadro A.4.** Valores de las aberturas de la tapa del reactor

| Especificación de abertura | Valor  | Unidad |
|----------------------------|--------|--------|
| Entrada de lactida         | 0.254  | m      |
| Entrada de caprolactona    | 0.254  | m      |
| Entrada de catalizador     | 0.254  | m      |
| Entrada de cloroformo      | 0.254  | m      |
| Eje del agitador           | 0.0254 | m      |
| Entrada de nitrógeno       | 0.127  | m      |

**Cuadro A.5.** Valores del diseño de la tapa del reactor.

| Parámetro                        | Símbolo       | Valor | Unidad |
|----------------------------------|---------------|-------|--------|
| Presión interna                  | $p$           | 2.016 | atm    |
| Esfuerzo permitido para el acero | $\max \sigma$ | 809.2 | atm    |
| Radio interior del fondo         | $R$           | 1.40  | m      |
| Radio esquina inferior           | $r$           | 0.140 | m      |
| Altura de la sección recta       | $h_1$         | 30    | mm     |
| Altura de la sección esférica    | $h_2$         | 266   | mm     |
| Altura total del fondo           | $h_3$         | 296   | mm     |
| Espesor                          | $s$           | 8.5   | mm     |

**Cuadro A.6.** Datos para el diseño del agitador

| Variable               | Símbolo             | Valor  | Unidad                 |
|------------------------|---------------------|--------|------------------------|
| Velocidad del agitador | $v$                 | 100    | rpm                    |
| Densidad del producto  | $\rho_{\text{pro}}$ | 1.165  | $\text{g}/\text{cm}^3$ |
| Diámetro del agitador  | $D$                 | 1.20   | m                      |
| Viscosidad del PLCL    | $\mu$               | 448    | Pas                    |
| Número de Reynolds     | $N_{\text{Re}}$     | 0.0063 | adim                   |
| Número de potencia     | $K_p$               | 2.90   | adim                   |
| Potencia               | $P$                 | 8.39   | HP                     |

**Cuadro A.7.** Datos para el cálculo del calor liberado por la reacción

| Variable            | Símbolo         | Valor  | Unidad                                 |
|---------------------|-----------------|--------|--|
| Calor de reacción   | $H_{\text{rx}}$ | -79.92 | $\text{kJ}/\text{mol}$                 |
| Volumen de reacción | $V_{\text{rx}}$ | 2.063  | $\text{m}^3$                           |
| Número de potencia  | $R_p$           | 0.0011 | $\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$ |
| Calor transferido   | $\dot{Q}$       | -188   | kW                                     |

**Cuadro A.8.** Datos para el cálculo de la conductividad

| Dato                            | Símbolo          | Valor   | Unidad                          |
|---------------------------------|------------------|---------|---------------------------------|
| Conductividad del material      | $k_{\text{mat}}$ | 16.2    | $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ |
| Grosor de la pared del cilindro | $s$              | 7       | mm                              |
| Conductividad del tanque        | $k_{\text{mat}}$ | 0.00043 | $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ |

**Cuadro A.9.** Datos para el cálculo del coeficiente de calor interno

| <b>Dato</b>                                  | <b>Símbolo</b> | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b>           |
|--|----------------|--------------|-------------------------|
| Conductividad del PLA                        | $k_{PLA}$      | 0.13         | W/(mK)                  |
| Conductividad del PCL                        | $k_{PCL}$      | 0.14         | W/(mK)                  |
| Ancho de la hoja del agitador                | W              | 0.14         | m                       |
| Diámetro del agitador                        | $D_a$          | 1.20         | m                       |
| Paso entre cintas                            | s              | 1.26         | (m)                     |
| Viscosidad del PLCL                          | $\eta_{PLCL}$  | 448          | Pa·s                    |
| Número de Reynolds                           | Re             | 0.0063       | adim                    |
| Número de Prandalt                           | Pr             | 568638       | adim                    |
| Coficiente de transferencia de calor interno | hi             | 0.274        | W/(m <sup>2</sup><br>K) |

**Cuadro A.10.** Datos para el cálculo del coeficiente de transmisión de calor externo

| <b>Dato</b>                            | <b>Símbolo</b> | <b>Valor</b> | <b>Unidad</b>        |
|--|----------------|--------------|----------------------|
| Ancho de los deflectores               | $a$            | 0.0651       | m                    |
| Paso entre deflectores                 | $b$            | 0.1143       | m                    |
| Diámetro equivalentes                  | $D_e$          | 0.2604       | m                    |
| Viscosidad del agua a 26°C             | $\eta_{agua}$  | 0.000847     | Pa·s                 |
| Conductividad del agua                 | $k_{agua}$     |              | 0.6145<br>W/(mK)     |
| Calor específico del agua              | $C_{p,agua}$   | 4194         | J/(kgK)              |
| Densidad del agua                      | $\rho_{agua}$  | 996.8        | kg/m <sup>3</sup>    |
| Coef de transferencia de calor externo | $h_j$          | 4981.74      | W/(m <sup>2</sup> K) |

## B MUESTRA DE CÁLCULO

### B.1 Cálculos para la síntesis

Antes de realizar la síntesis se definió que la proporción entre reactivos sería 80% lactida y 20% caprolactona, además, de una relación molar 1:800 con el catalizador.

Primero, se tienen las masas molares de la lactida, la caprolactona y el catalizador:

- $MM_{LA}$ : 144.13 g/mol
- $MM_{CL}$ : 114.14 g/mol
- $MM_{cat}$ : 405.117 g/mol

Para realizar síntesis de un total de 3 gramos por muestra, en base a esto se plantea el siguiente balance:

$$Lactida + caprolactona = 3g \quad (4)$$

Además, con la relación entre monómeros se plantea la siguiente ecuación

$$\frac{lactida/MM_{LA}}{caprolactona/MM_{CL}} = \frac{8}{2} \quad (5)$$

Realizando una combinación de ambas ecuaciones se obtiene que:

- Masa de lactida: 2.25 g
- Masa de caprolactona: 0.75 g

Utilizando la relación monómeros/catalizador se plantea la siguiente ecuación

$$\frac{(lactida/MM_{LA}) + (caprolactona/MM_{CL})}{n_{cat}} = 800 \quad (6)$$

Donde  $n_{cat}$  son los moles de catalizador, se obtiene que se necesitan 0.0000277 mol de octoato de estaño (II) lo que equivale a 0.112 g.

## B.2 Cálculos utilizando los espectros $^1\text{H-RMN}$

Se va a utilizar la muestra 1 como referencia para esta muestra de cálculo.

La designación de las señales y sus áreas integradas para el PLA y el PCL se muestran en el cuadro B.11

**Cuadro B.11.** Asignación de señales del espectro  $^1\text{H-RMN}$  para la muestra 1

| Señal/(ppm) | Área integrada | Asignación |
|-------------|----------------|------------|
| 5.20        | 1              | PLA        |
| 4.15        | 0.29           | PLA-PCL    |
| 4.07        | 0.11           | PCL        |
| 2.40        | 0.37           | PLA-PCL    |
| 2.37        | 0.14           | PCL        |

### Cálculo de composición del copolímero

Para este cálculo únicamente se toman en cuenta las señales asignadas para PLA y PCL por separado. Entonces, se plantean las siguientes ecuaciones

$$\frac{Area_{PLA}}{Areatotal} = y_{PLA} \quad (7)$$

$$\frac{1}{1 + 0.11 + 0.14} = y_{PLA}$$

$$y_{PLA} = 0.8$$

$$\frac{Area_{PCL}}{Areatotal} = y_{PCL} \quad (8)$$

$$\frac{0.11 + 0.14}{1 + 0.11 + 0.14} = y_{PCL}$$

$$y_{PCL} = 0.2$$

### Cálculo de microestructuras

Para este cálculo se toman en cuenta todas las áreas integradas y todas las señales. El calculo para las fracciones siguen la misma línea del cálculo anterior. De estas se obtiene que:

- $LA = 0.5236$
- $CL = 0.1309$
- $LA-CL = 0.3455$

Utilizando lo anterior se calcula cada una de las microestructuras de la siguiente forma:

$$J_{LA} = \frac{2(LA)}{(LA - CL)} \quad (9)$$

$$J_{LA} = \frac{2(0.5236)}{0.3455}$$

$$J_{LA} = 3.031$$

$$J_{CL} = \frac{2(CL)}{(LA - CL)} \quad (10)$$

$$J_{CL} = \frac{2(0.1309)}{0.3455}$$

$$J_{CL} = 0.7577$$

Con los datos anteriores, se calculan las microestructuras aleatorias.

$$(J_{LA})_{random} = \frac{1}{CL} \quad (11)$$

$$(J_{LA})_{random} = 7.64$$

$$(J_{CL})_{random} = \frac{1}{LA} \quad (12)$$

$$(J_{CL})_{random} = 1.91$$

Por último, se calcula el valor de R, utilizando la siguiente ecuación

$$R = \frac{LA - CL}{2(LA)(CL)} \quad (13)$$

$$R = 2.5$$

### B.3 Cálculos de escalamiento

#### Escalamiento del reactor

Se va a considerar un reactor tipo batch, diseño bajo las consideraciones del código ASME, sección VIII, división 2. El dimensionamiento se va a separar en 3: cilindro, tapa y fondo.

- Especificaciones generales

Para calcular el volumen de líquido en el reactor se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_L = V_{LO} \left( 1 + \frac{(1/\rho_{pro}) - (1/\rho_{re})}{1/\rho_{re}} \cdot p \right) \quad (14)$$

Donde:

$V_L$ : Volumen de líquido en el reactor, m<sup>3</sup>

$V_{LO}$ : Volumen de líquido que ingresa al reactor, m<sup>3</sup>

$p$ : avance de la reacción del reactor, adim

$\rho_{pro}$ : densidad del producto, g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{re}$ : densidad de reactivo inicial, g/cm<sup>3</sup>

En este caso, se utilizó la densidad de lactida y el PLA, así como el avance de reacción de la polimerización del PLA por falta de estudios cinéticos y cálculos de densidad del PLCL, sin embargo, al ser en mayor cantidad el PLA se obtiene una buena estimación. Con lo anterior se obtiene:

$$V_L = 2.0634\text{m}^3$$

El valor de esfuerzo permitido para el acero AISI 316L, a la temperatura de trabajo (140 °C) se obtuvo de la tabla de la figura 10.89.

$$S = 11900\text{psi} = 809.7472\text{atm}$$

- Diseño del recipiente cilíndrico

Para el cálculo del diámetro y la altura del tanque se utilizan las relaciones mostradas en las ecuaciones 15 y 16, utilizando como volumen los 5 m<sup>3</sup> que se plantea como volumen del tanque.

$$h = 1.16 \frac{D}{1.163} \quad (15)$$

$$V = \frac{\pi()}{4} D^2 h \quad (16)$$

De donde se obtiene que:

*Diámetro:* 1.381 m

*Altura:* 1.377 m

Para el espesor del tanque, de acuerdo con su presión interna máxima de operación  $P_{int}$  se tiene que la presión interna será de 1 atm más el valor de la presión hidrostática del líquido más la presión causada por el nitrógeno (10 PSI). La presión hidrostática se calcula con la siguiente ecuación:

$$P_{hid} = \rho g h = 17027\text{Pa} \quad (17)$$

Donde

$\rho$ : densidad del producto, kg/m<sup>3</sup>

$g$ : gravedad,  $m/s^2$   $h$ : altura del líquido, m

$P_{hid}$ : Presión hidrostática, Pa

Con el valor de  $P_{hid}$  se calcula la presión interna

$$P_{int} = P_{atm} + P_{hid} + P_{N_2} = 1.85atm \quad (18)$$

Esta presión interna se multiplica por un factor de seguridad del 20%, entonces:

$$P_{int} = 2.22atm$$

Se calcula el espesor de la pared del cilindro de acuerdo a su esfuerzo circunferencial  $t_c$ , el cual se calcula con la ecuación 19 y se tiene en cuenta que la eficiencia de la junta de soldadura E es de 0.85 para los tanques que se realizan por doblado de chapa y unión soldada de forma longitudinal. Este valor se toma de la figura 10.91.

$$t_c = \frac{P_{int}D}{2(SE - 0.6P_{int})} \quad (19)$$

$$t_c = 1.89mm$$

Se toma en cuenta la corrosión como un factor de importancia para las dimensiones del tanque, en ese caso se considera un espesor igual a 2mm. Con esto, el espesor de la pared a  $P_{int}$  t es:

$$t = t_c + c = 5mm$$

Una vez determinado su espesor en condiciones de presión interna, se calculó este mismo espesor pero en condiciones de presión externa. La presión externa  $P_{ext}$  será de 1 atm. Este, al igual que el caso anterior, se multiplica por un factor de seguridad del 20%, lo que da una  $P_{ext} = 1.2$  atm.

Primero se supuso un valor de 4 mm de espesor y se calcula el diámetro externo del tanque  $D_o$

$$D_o = D + 2t = 1389mm \quad (20)$$

Se hallaron las relaciones entre el espesor, el diámetro exterior y la longitud el tanque

$$\frac{L}{D_o} = 0.992 \quad (21)$$

$$\frac{D_o}{t} = 347.26 \quad (22)$$

Con estos valores, se determinó el valor de A

$$A = \frac{0.125}{D_o/t} = 0.00036 \quad (23)$$

Utilizando el valor de A y la figura 10.90

$$B = 5000$$

Utilizando el valor de B se calcula la presión externa máxima

$$P_{ext} = \frac{4B}{3(D_o/t)} = 1.31atm \quad (24)$$

Como la  $P_{ext}$  calculada previamente se acerca a este valor de  $P_{ext}$  entonces se acepta el valor de supuesto de corrosión. Entonces, se calcula el espesor por corrosión sumando 2 mm a los 4mm propuestos.

$$S_{corrosion} = S_{supuesto} + 2 = 6mm$$

Entonces

$$D_o = 1389mm$$

- Diseño del fondo

Se eligió como fondo del reactor una cabeza toriesférica ya que son las de mayor aceptación en la industria y soportan altas presiones manimétricas. Este tipo de fondo presenta las siguientes relaciones (Weisstaler, 2011)

$$R = D_o \quad (25)$$

$$r = 0.1D_o \quad (26)$$

$$h_1 = 3.5s \quad (27)$$

$$h_2 = 0.1935D_o - 0.455s \quad (28)$$

$$h_3 = h_1 + h_2 \quad (29)$$

Donde.:

$R$ : Radio interior del fondo, m

$r$ : Radio de la esquina interior, mm

$h_1$ : Altura de la sección recta, mm

$h_2$ : Altura de la sección esférica, mm

$h_3$ : altura total del fondo, mm  $s$ : espesor, mm

Se calculó el espesor del fondo  $t$  a presión interna, utilizando la misma presión interna obtenida para el recipiente cilíndrico y la ecuación ??

$$t = \frac{P_{int}PM}{2SE - 0.2P_{int}} \quad (30)$$

Donde:

$M$ : coeficiente que se calculó a partir de la relación  $R/r$  y la tabla que se encuentra en la figura ??.

Además, se le agregó un espesor de corrosión de 2 mm, por lo que  $t = 4.93$  mm

Se calcula el espesor del fondo a presión externa la cual está determinada por la presión de carga a la que está sometido el fondo y de la superficie esférica del fondo  $S_F$ . Para esto, se supone un espesor  $s$  de 10 mm.

Se calcula el valor de  $\alpha$ , el cual es el valor del semiángulo de la superficie esférica del fondo, utilizando la ecuación 31

$$\alpha = \arcsin \left( \frac{(D_o/2) - s - r}{R - r} \right) \quad (31)$$

$$\alpha = 0.45^\circ$$

Luego se calcula  $h_F$ , valor que indica la altura de la superficie esférica

$$h_F = 0.1935D_o - 0.455s - r \cos \alpha \quad (32)$$

$$h_F = 0.139m$$

Con el valor de  $S_F$  se determina la superficie esférica del fondo utilizando la ecuación 33

$$S_F = 2\pi R h_F \quad (33)$$

$$S_F = 1.21m^2$$

A este valor de  $S_F$  se le debe de restar el valor de la abertura de la salida del producto (0.254 m) y de posibles sensores de control automático (3 de 1.27 cm. Con esto el valor de  $S_F = 1.15 m^2$ .

Entonces, utilizando un valor de carga de 20000 kg se calcula el valor de la  $P_{ext}$ .

$$P_{ext} = \frac{mg}{S_F} \quad (34)$$

$$P_{ext} = 170322.75 Pa$$

Utilizando el factor de segura se tiene un valor de  $P_{ext} = 3.22$  atm.

Para determinar el valor del espesor  $t$  por  $P_{ext}$  se utilizó el mismo procedimiento que para el cilindro, con un valor de espesor supuesto de 10 mm. En este caso se obtienen los siguientes valores

$$A = 0.00090$$

$$B = 6000 PSI$$

$$P_{ext} = 2.94$$

Como los valores de  $P_{ext}$  no difieren mucho, el valor de espesor propuesto se acepta. Entonces se obtienen los siguientes valores:

$$t = 12mm$$

$$R = 1.40m$$

$$r = 0.139m$$

$$h_1 = 42mm$$

$$h_2 = 0.263m$$

$$h_3 = 305.32mm$$

- Diseño de la tapa

Se calcula el espesor de la tapa a presión  $P_{int}$ , en este caso, la  $P_{int}$  es la misma que se ha utilizado. El espesor  $t$  se calcula utilizando la misma ecuación que para el

fondo, para obtener un valor de  $t = 4.93$  mm.

El espesor de la tapa por la presión externa se calcula de la misma forma que para el fondo, tomando en cuenta las aberturas para la entrada de reactivos, el eje del agitador y el nitrógeno. Se obtiene un valor de  $P_{ext}$  de 3.16 atm.

Suponiendo un valor de espesor de 8.5 mm se obtienen valores de  $A = 0.00076$  y  $B = 7500$  PSI, para una  $P_{ext} = 3.12$  atm por lo que se acepta el espesor de 8.5mm y se tiene un valor de  $t = 10.5$  mm.

Las dimensiones de la tapa se calculan con las mismas relaciones que para el fondo y se encuentran reportadas en el análisis de resultados en el cuadro 6.19.

#### B.4 Dimensionamiento del agitador

Tomando en cuenta las características viscosas del polímero, se escoge un agitador de doble cinta helicoidal. Para establecer las dimensiones del sistema de mezclado se toman en cuenta las relaciones geométricas recomendadas por Kuriyama *et al.* (1983).

$$\frac{D_T}{D_A} = 1.163 \quad (35)$$

$$\frac{h_A}{D_A} = 1.05 \quad (36)$$

$$\frac{s}{D_A} = 1.05 \quad (37)$$

$$\frac{h_L}{D_A} = 1.16 \quad (38)$$

$$\frac{W}{D_A} = 0.116 \quad (39)$$

$$N_R = 2 \quad (40)$$

En donde:

$D_A$ : Diámetro del agitador

$D_T$ : Diámetro del tanque

$s$ : Paso de la cinta helicoidal

$h_A$ : Altura del agitador

$W$ : Ancho de la hoja del agitador

$h_L$ : Nivel del líquido

$N_R$ : Número de cintas

El valor de estas dimensiones se encuentran reportadas en el cuadro 6.20.

En el caso de la viscosidad, al no haber un valor de viscosidad dinámica se realizó una aproximación con la viscosidad del PLA y el PCL (Ostafinska *et al.*, 2017). Este valor va a ser de 448 Pa·s

Para calcular la potencia consumida por el agitador se define la velocidad de agitación, en este caso es de 100 rpm. Se halló el número de Reynolds para conocer el régimen en el que trabaja ( $Re=0.0062$ ). Este valor indica que el agitador trabaja en régimen laminar, por lo que se calculó la constante geométrica relacionada al consumo de potencia (Delaplace, 2006). Esta se muestra en la ecuación 41.

$$K_p = 91N_R^{0.79} \left( \frac{1}{2} \left( \frac{D_T}{D_A} - 1 \right) \right)^{-0.37} \left( \frac{s}{D_A} \right)^{-0.37} \left( \frac{W}{D_A} \right)^{0.16} \left( \frac{h_L}{D_A} \right) \quad (41)$$

$$K_p = 2.874$$

Por lo tanto la potencia consumida por el sistema de agitación es:

$$P = K_p \mu D_A^3 N^2 \quad (42)$$

$$P = 6094W$$

## B.5 Diseño del sistema de intercambio de calor

- Determinación del flujo de calor

Se plantea el balance de energía en el reactor para determinar el flujo de calor  $Q$  que ha de ser suministrado o evacuado por la camisa de transferencia de calor.

$$Q = (\Delta H_{RX}) (-R_p V) \quad (43)$$

Donde:

$\Delta H_{RX}$ : Energía de polimerización

$-R_p$ : Velocidad de polimerización

$V$ : Volumen de líquido

### Velocidad de polimerización

La velocidad de polimerización  $-R_p$  se extrae de la cinética de polimerización, reemplazando el valor de  $k'$  y el orden de reacción obtenido, como se muestra en la ecuación ??.

$$-R_p = k' [M_o] (1 - p) ?? \quad (44)$$

$$-R_p = 0.3165 \text{h}^{-1} (9.02 \text{mol/h} (1 - 0.9996))$$

$$-R_p = 0.0011 \text{mol}/(\text{L/h})$$

Entonces:

$$-R_p V = 2.35 \text{mol/h}$$

### Energía de polimerización

La energía de polimerización se calculó con el calor estándar y el cambio de la capacidad calorífica estándar, aplicando la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H_{RX}^\circ(T_R) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT \quad (45)$$

Donde:

$\Delta H_{RX}^{\circ}(T_R)$ : Calor estándar de polimerización a  $T_r$ , J/mol

$\Delta C_p$ : Cambio global en la capacidad calorífica, (J/mol·K).

El calor estándar de cualquier reacción puede calcularse si se conocen los calores estándares de formación de los compuestos que toman parte de la reacción. En este caso se debe de considerar tanto la lactida como la caprolactona como el PLA y el PCL.

### 1. Lactida y caprolactona

El Handbook de Polimerización de Apertura de Anillo ((Dubois *et al.*, 2008)) reporta que el calor estándar  $\Delta H_{RX}^{\circ}(T_R)$  de rompimiento de anillo para la lactida a 25 ° es de -22.9 kJ/mol y el de la caprolactona de -28.8 kJ/mol.

En cuanto a las capacidades caloríficas, estas se calculan utilizando métodos de contribución de grupo.

Para la lactida se utiliza el método elaborado por Goodman (2003) el cuál establece que se calcula de la siguiente forma:

$$C_p = \frac{A}{1000} (0.79267) \quad (46)$$

Donde:

$$A = \exp \left( 6.7796 + \sum_{i=1}^N \eta_i a_i + \sum_{i=1}^N \eta_i^2 \beta_i \right) \quad (47)$$

Donde:

$\eta_i$ : número de ocurrencias del grupo  $i$

$a_i$ : contribución individual

$\beta_i$ : término de corrección para cadenas y carbonos aromáticos, en este caso es cero.

En el cuadro B.12 se muestran las contribuciones para la lactida

**Cuadro B.12.** Contribuciones por grupo para el cálculo de  $C_p$  de la lactida (Goodman, 2003)

| Grupo)           | $\eta_i$ | $a_i$    |
|------------------|----------|----------|
| -CH <sub>3</sub> | 2        | 0.20184  |
| >CH              | 2        | 0.030492 |
| -O<              | 2        | 0.064068 |
| >C=O             | 2        | 0.12939  |

Realizando el cálculo se obtiene un  $C_p$  de  $1.06148T^{0.79267}$ .

Para la caprolactona se utiliza el método de Ruzicka *et al.* (1983) para líquidos, el cual establece que el  $C_p$  se calcula de la siguiente forma:

$$C_p = R \left[ A + B \left( \frac{T}{100} \right) + D \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (48)$$

Donde:

$R$ : 8.314 J/mol·K

$A$ :  $\sum \eta_i a_i$

$B$ :  $\sum \eta_i b_i$

$D$ :  $\sum \eta_i d_i$

En el cuadro B.13 se muestran las contribuciones por grupo.

**Cuadro B.13.** Contribuciones por grupo para el cálculo de  $C_p$  de la caprolactona (Ruzicka *et al.*, 1983)

| Grupo)       | $\eta_i$ | $a_i$   | $b_i$   | $d_i$   |
|--------------|----------|---------|---------|---------|
| CO-(C,O)     | 1        | 29.246  | 3.4261  | -2.8962 |
| O-(CO,C)     | 1        | -0.2143 | -4.0164 | 3.0531  |
| C-(2H, O, C) | 1        | 1.4596  | 1.4657  | -0.2714 |
| C-(2H,2C)    | 4        | 2.7972  | 0.6545  | 0.3127  |

Realizando las sumatorias, se obtiene que:

$$C_p = 346 + 0.05441T + 0.00026T^2$$

## 1. PLA y PCL

Los valores para el  $C_p$  del PLA y PCL, dependientes de la temperatura, ha sido reportados por varios autores, en este caso se utilizaron los siguientes:

*PLA*:  $120.17 + 0.076T$  J/(mol· K), reportado por Lim *et al.* (2008)

*PCL*:  $0.287T + 121$  J/(mol· K), reportado por Gaur *et al.* (1983).

Entonces, utilizando los datos anteriores, se tiene que:

Para la parte aportada por la lactida/PLA:

$$\int_{T_R}^T C_p dT = \left[ (120.17 + 0.076T) - (2.06148T^{0.7926}) \right] = -7.98 \text{ kJ/mol}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \Delta H_{RX} PLA &= \Delta H_{RX}^{\circ} (T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT \\ \Delta H_{RX} PLA &= -22.9 \text{ kJ/mol} + (-7.98 \text{ kJ/mol}) \\ \Delta H_{RX} PLA &= -30.88 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Para la parte aportada por la caprolactona/PCL

$$\int_{T_R}^T C_p dT = \left[ (0.267T + 121) - (346.53 + 0.05441T + 0.0026T^2) \right] = -20.24 \text{ kJ/mol}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \Delta H_{RX} PCL &= \Delta H_{RX}^{\circ} (T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT \\ \Delta H_{RX} Pcl &= -28.8 \text{ kJ/mol} + (-20.24 \text{ kJ/mol}) \\ \Delta H_{RX} PLA &= -49.04 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Entonces la energía de de polimerización del PLCL a 140 si es:

$$\Delta H_{RX} PLCL = \Delta H_{RX} PLA + \Delta H_{RX} PCL$$

$$\Delta H_{RX} PLCL = -30.88 \text{kJ/mol} + -49.09 \text{kJ/mol} = -79.92 \text{kJ/mol}$$

### Cálculo de Q

Entonces, según el balance de energía

$$Q = (\Delta H_{RX}) (-R_p V)$$

$$Q = -79.88 \text{kJ/mol} \cdot 2.356 \text{mol/h} = -188.33 \text{kW}$$

- Cálculo del coeficiente de transferencia de calor interno  $h_i$

Como el agitador se encuentra trabajando en un régimen laminar, el coeficiente de transferencia de calor se calculó con el uso de la siguiente ecuación para agitadores de tipo cinta helicoidal

$$\frac{h_i D_T}{k} = 0.248 (Re)^{0.5} (Pr)^{0.33} \left( \frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0.14} \left( \frac{W}{D_A} \right)^{-0.28} \left( \frac{s}{D_A} \right)^{-0.28} \quad (49)$$

Donde:

$D_T$ : Diámetro interno del tanque, m

$k$ : conductividad térmica del producto dentro del reactor, W/(mK)

$Pr$ : número de Prandtl

$\eta$ : viscosidad del producto dentro del reactor, Pa·s

$\eta_w$ : viscosidad del producto en la pared del reactor Pa·s

$W$ : ancho de la hélice, m

$D_A$ : diámetro de la hélice, m

$s$ : paso de la hélice.

Entonces

$$h_i = 0.2724 \text{W/m}^2\text{K}$$

Cálculo de la conductividad del tanque

La conductividad del tanque se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$k = \frac{\text{espesor}}{k_{\text{material}}} \quad (50)$$

En este caso, el espesor es el espesor del cilindro y la conductividad es la conductividad del acero, entonces:

$$k_{\text{tanque}} = 0.00043 \text{m}^2\text{K/W}$$

- Cálculo del coeficiente de transmisión de calor externo

Utilizando agua como líquido de trabajo, a 26°C y una camisa anular como deflectores.

Las dimensiones típicas de las chaquetas son:

*Ancho:* 0.0651 m

*Deflectores:* 0.1143 m

*Diámetro equivalente:* 0.2604 m

El caudal efectivo se consideró como un 60% del caudal entrante

Las propiedades del agua a 26° se tomaron de (EngineeringToolBox, 2019)

*Viscosidad:* 0.000847 Pa · s

*Conductividad:* 0.6145 W/mK

*C<sub>p</sub>:* 4194, J/kgK

*Densidad:* 996.8 kg/m<sup>3</sup>

El coeficiente de transmisión se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{h_j D_e}{k} = 0.027 Re^{0.8} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.33} \left( 1 + 3.5 \frac{D_e}{D} \right) \quad (51)$$

Entonces:

$$h_j = 4981.74 \text{W/m}^2\text{K}$$

- Cálculo del coeficiente global de transferencia

Para el cálculo de la coeficiente global de transferencia de calor se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{s}{k} + \frac{1}{h_j} \quad (52)$$

$$U = 0.2724 \text{W/m}^2\text{K} \quad (53)$$

- Cálculo del área de transferencia de calor

Utilizando los valores obtenidos y con un balance de calor utilizando la ecuación 54 se calcula el área de transferencia de calor

$$Q = UA\Delta T \quad (54)$$

Donde:

$\Delta T$  = la diferencia entre 26 y 140 °C.

Entonces el área de transferencia de calor es de 6.06 m<sup>2</sup>.

# ANEXOS

## A Caracterizaciones a las muestras

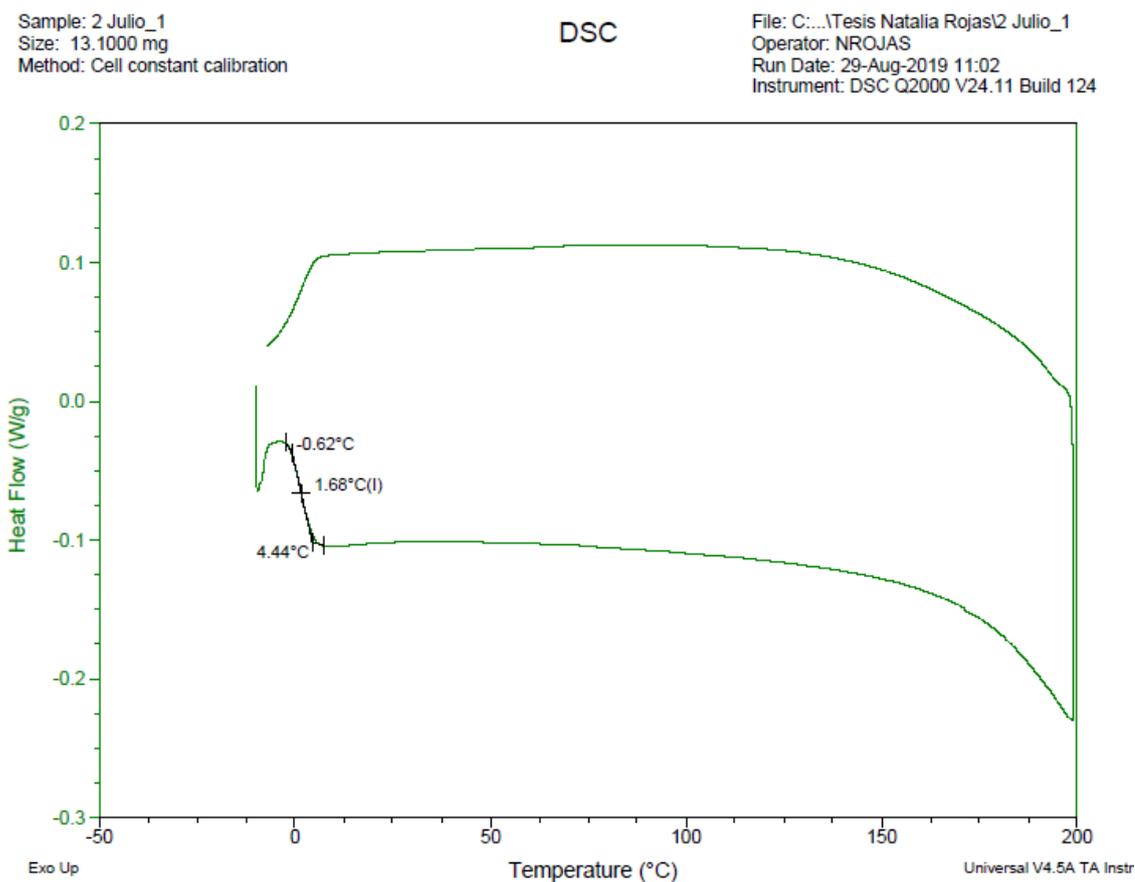


Figura 10.44. DSC de la síntesis del 2 de Julio

## B Escalamiento

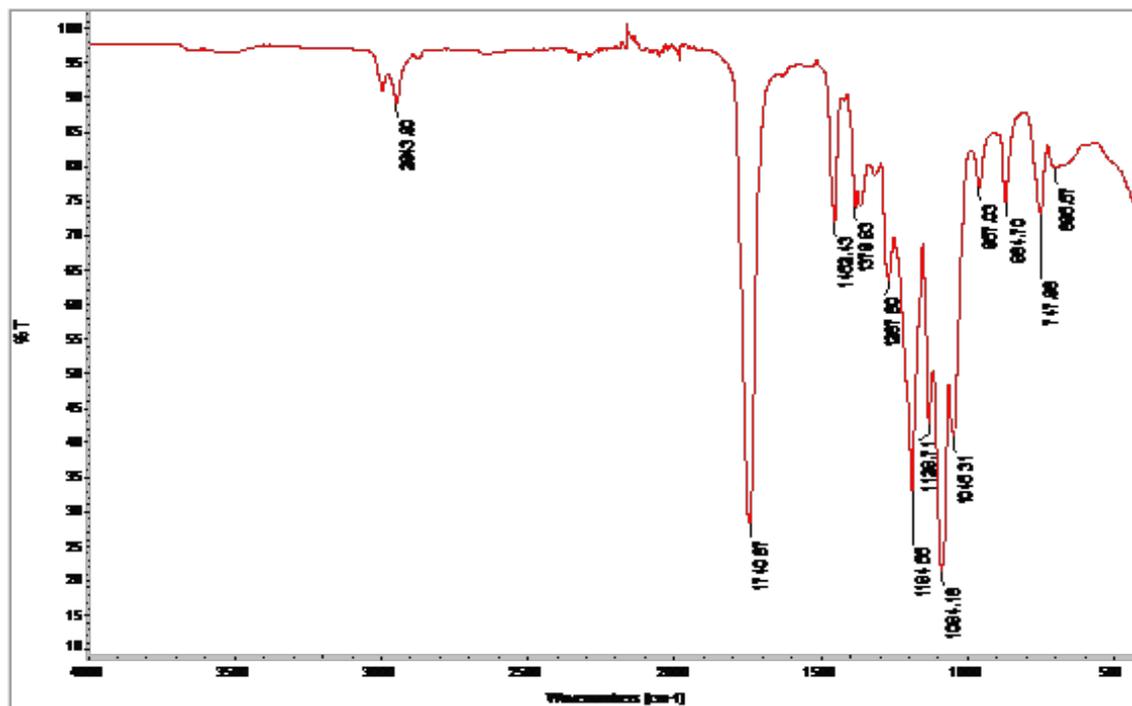


Figura 10.45. FT-IR de la síntesis del 2 de Julio

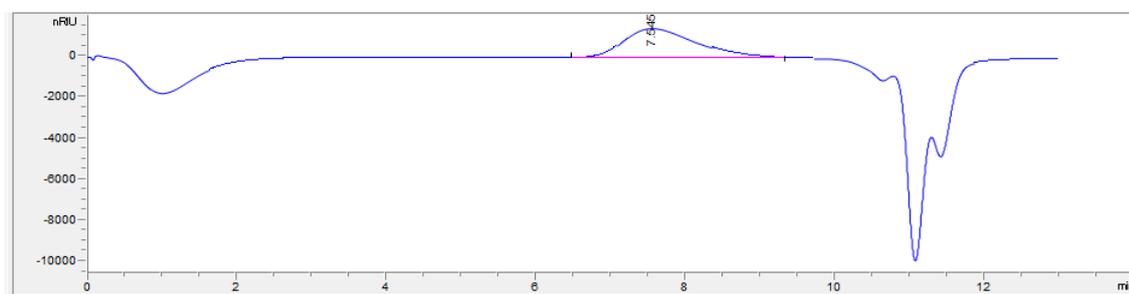


Figura 10.46. GPC de la síntesis del 2 de Julio

Sample: 4 Julio\_2  
Size: 11.7000 mg  
Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\...\Sintesis 4 Julio\DSC\4 Julio\_2  
Operator: NROJAS  
Run Date: 10-Sep-2019 11:30  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

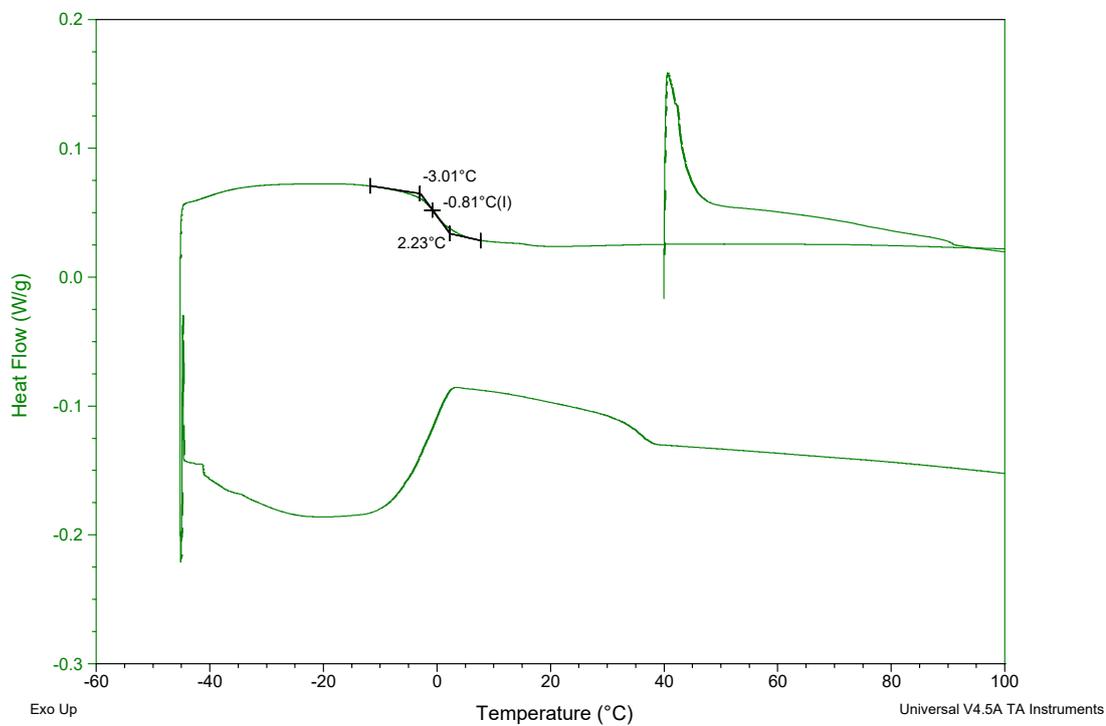


Figura 10.47. DSC de la síntesis del 4 de Julio

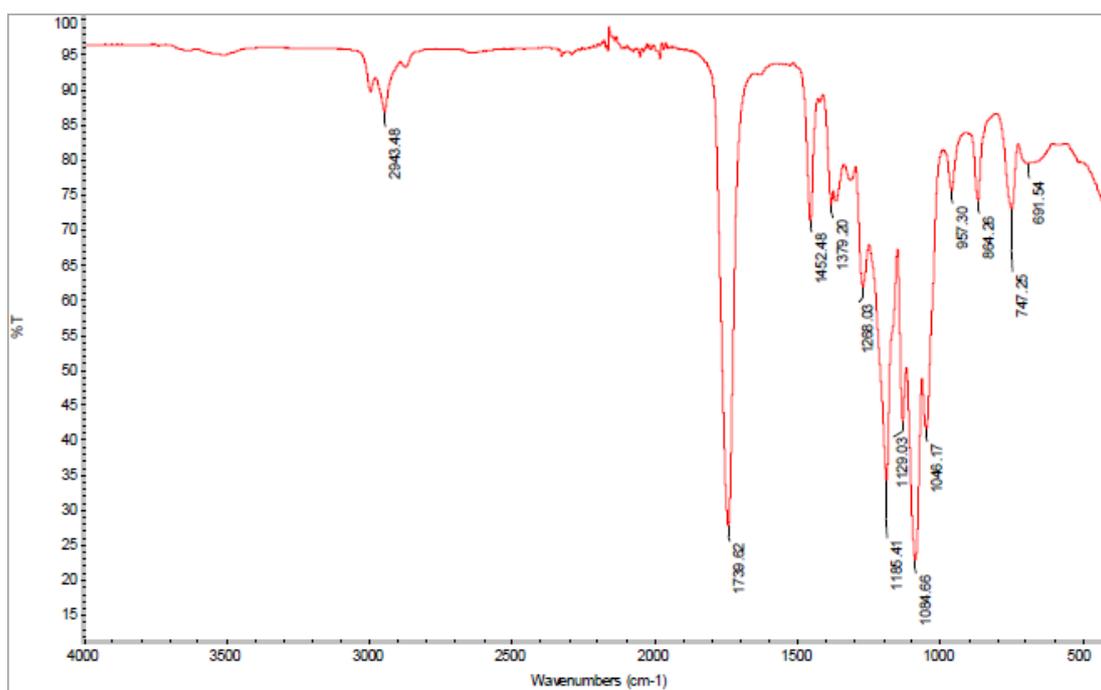


Figura 10.48. FT-IR de la síntesis del 4 de Julio

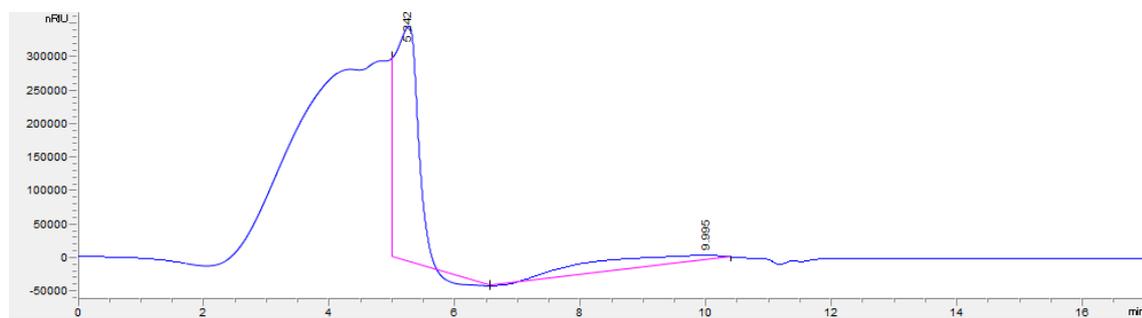


Figura 10.49. GPC de la síntesis del 4 de Julio

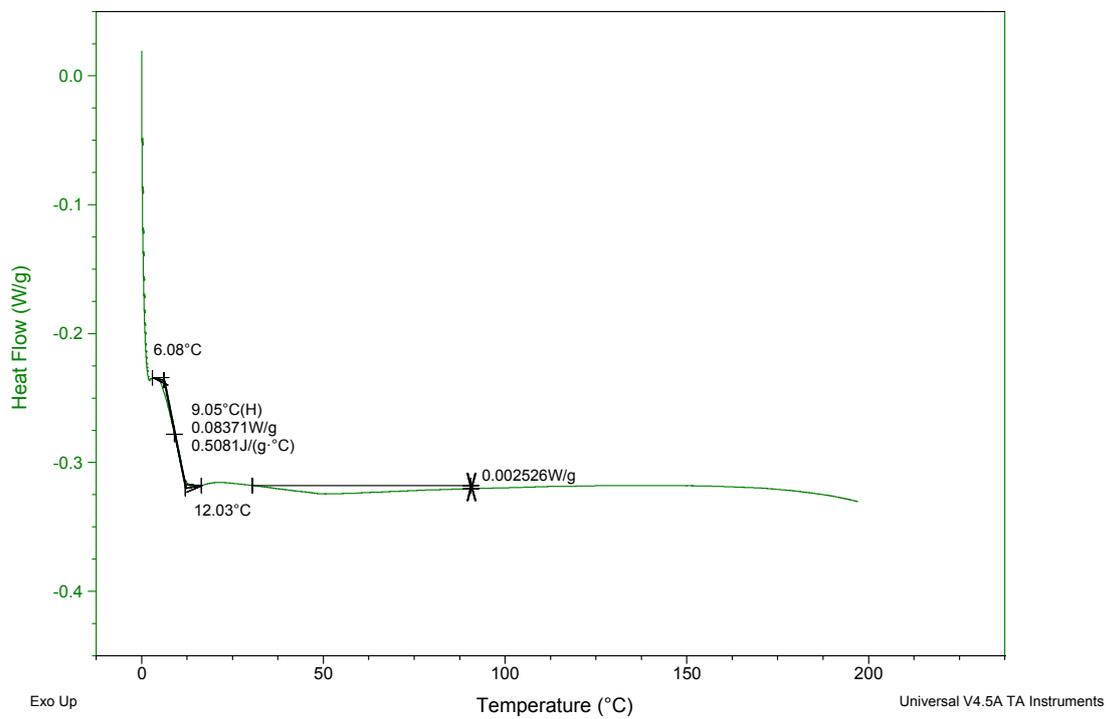


Figura 10.50. DSC de la síntesis del 5 de marzo

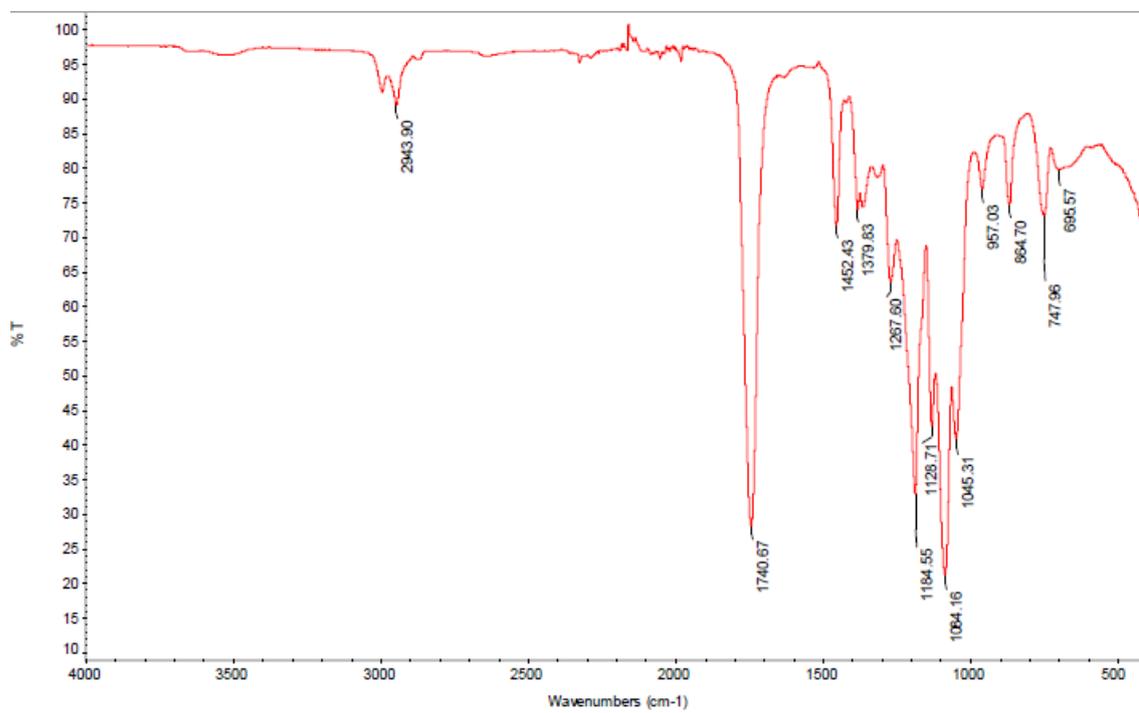


Figura 10.51. FT-IR de la síntesis del 5 de marzo

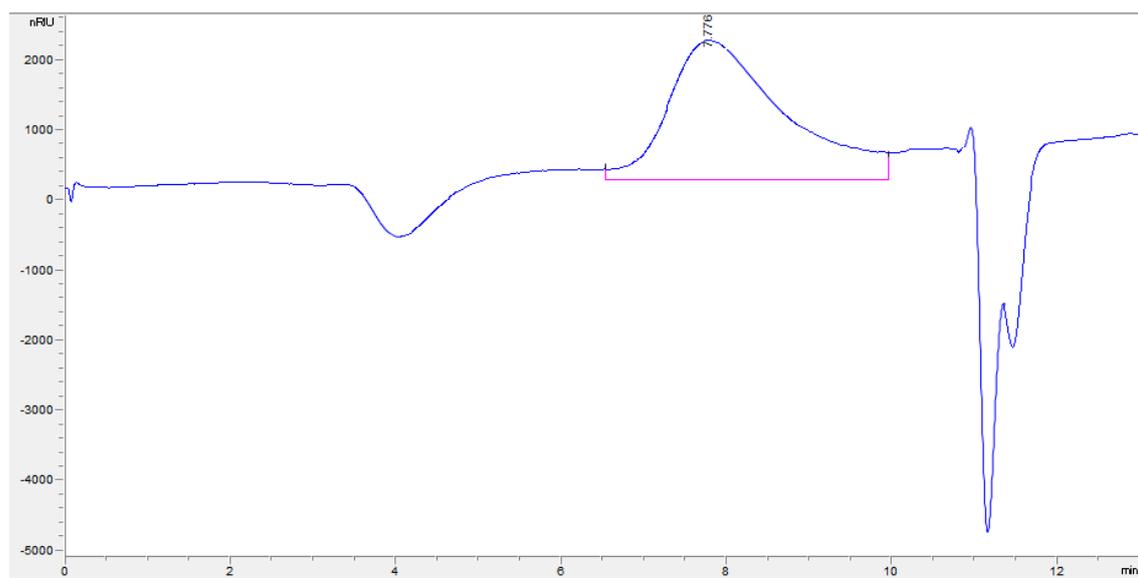


Figura 10.52. GPC de la síntesis del 5 de marzo

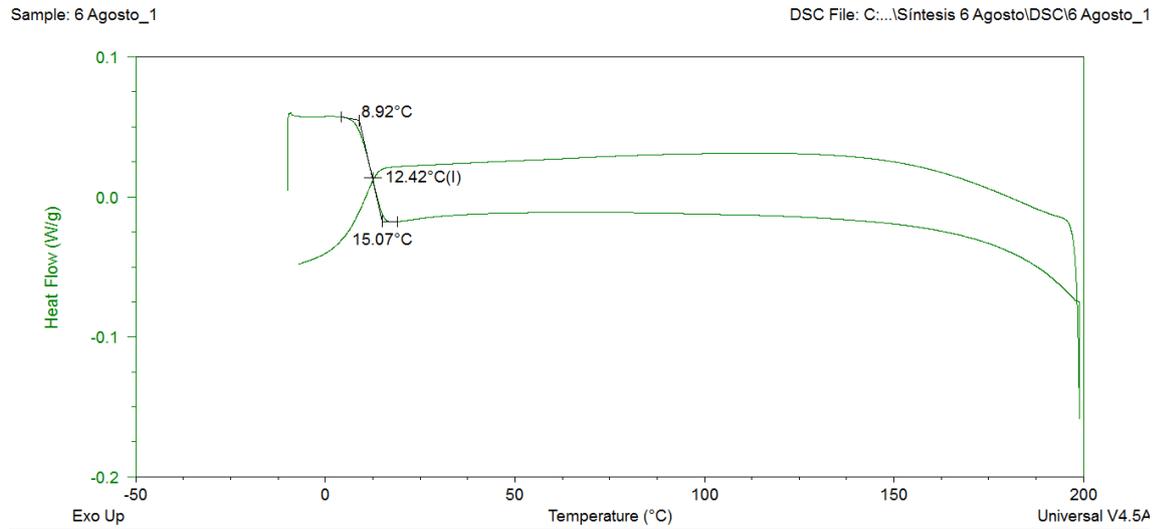


Figura 10.53. DSC de la síntesis del 6 de Agosto

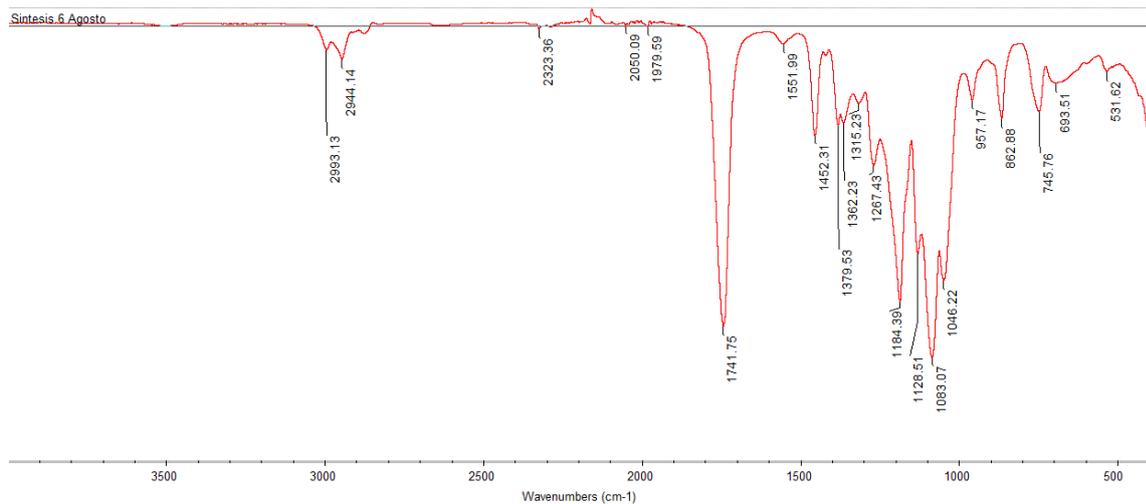


Figura 10.54. FT-IR de la síntesis del 6 de Agosto

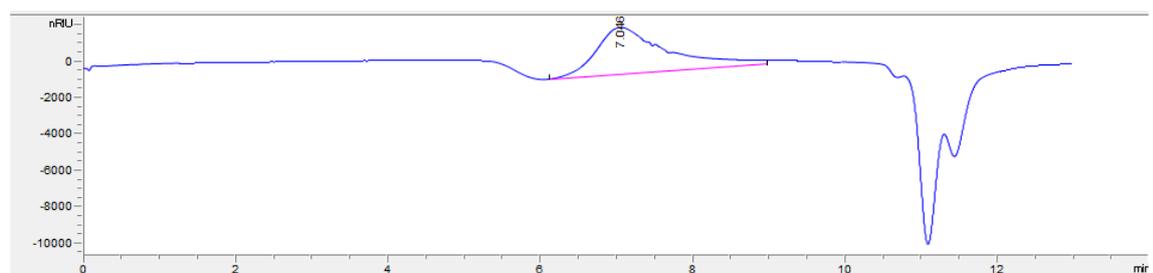


Figura 10.55. GPC de la síntesis del 6 de Agosto

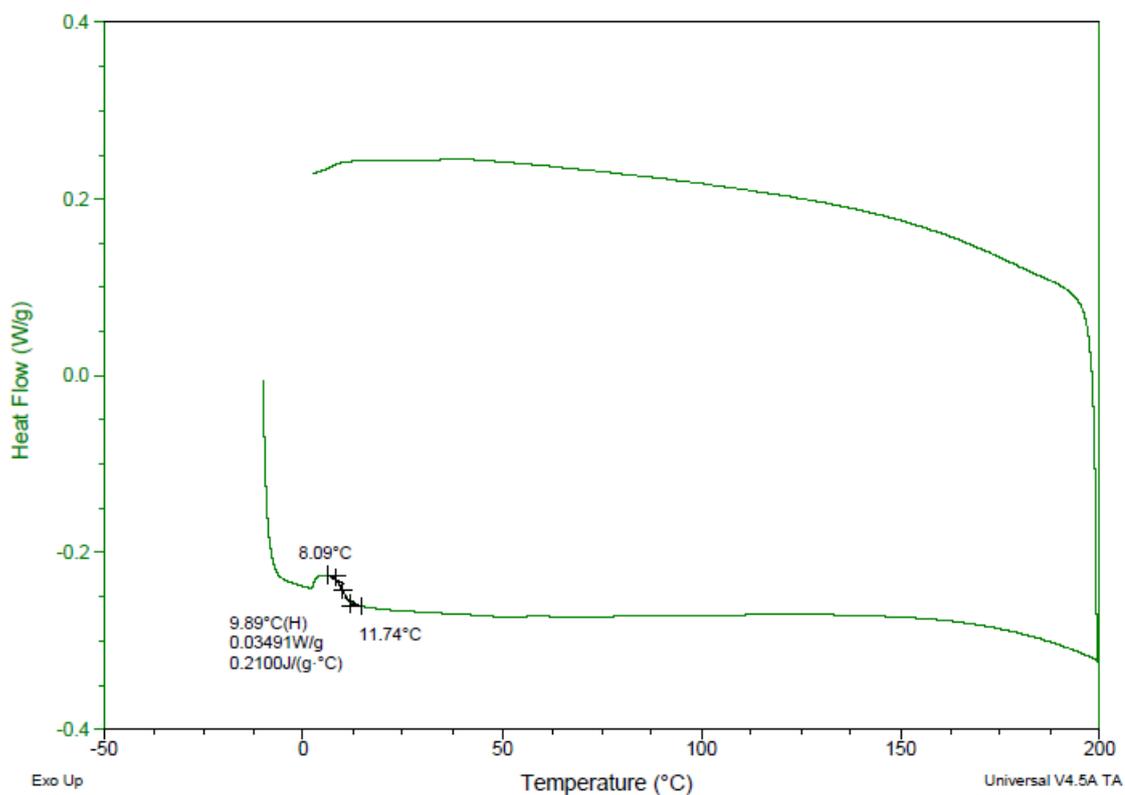


Figura 10.56. DSC de la síntesis del 9 de Mayo

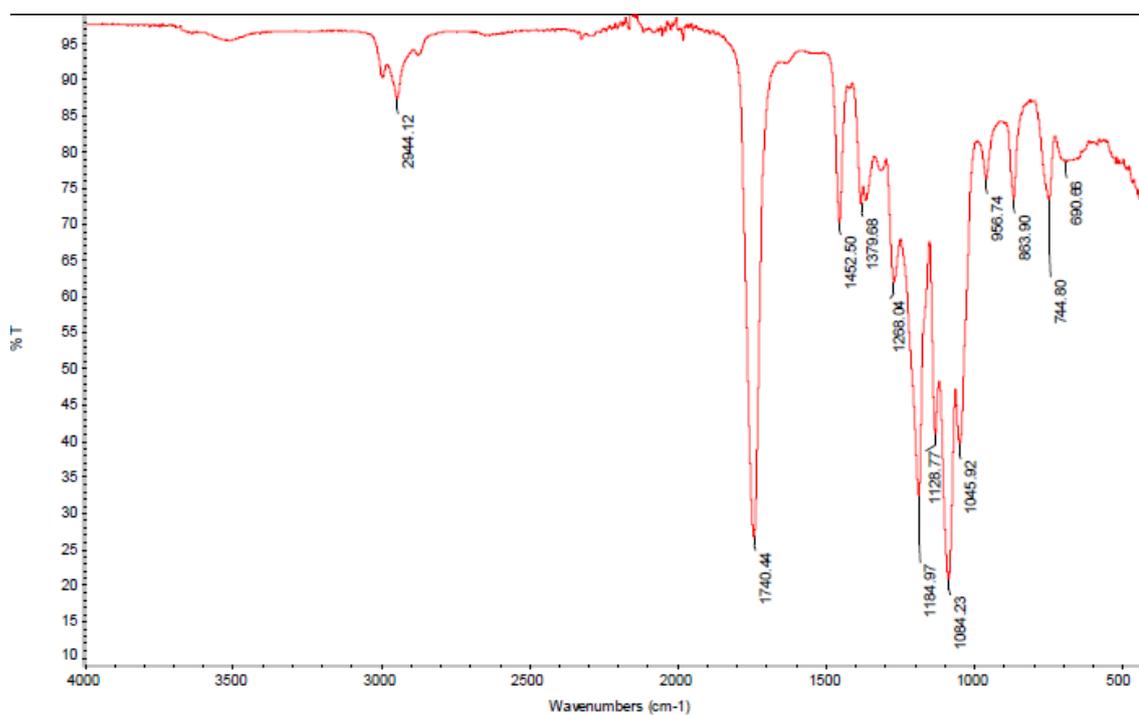


Figura 10.57. FT-IR de la síntesis del 9 de Mayo

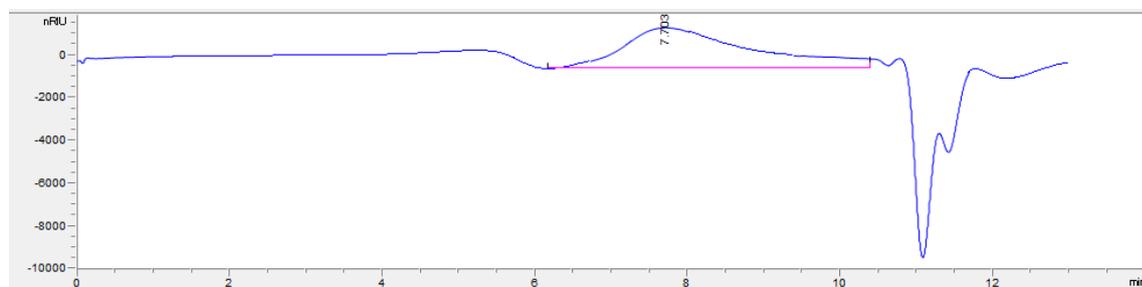


Figura 10.58. GPC de la síntesis del 9 de Mayo

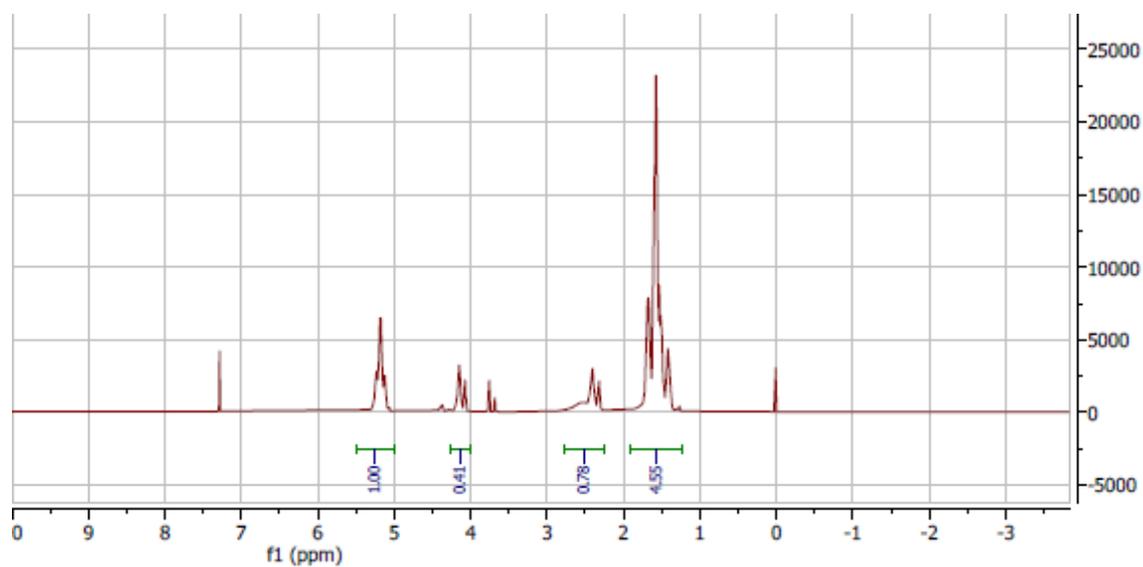


Figura 10.59. Espectro RMN de protón para la síntesis del 9 de Mayo

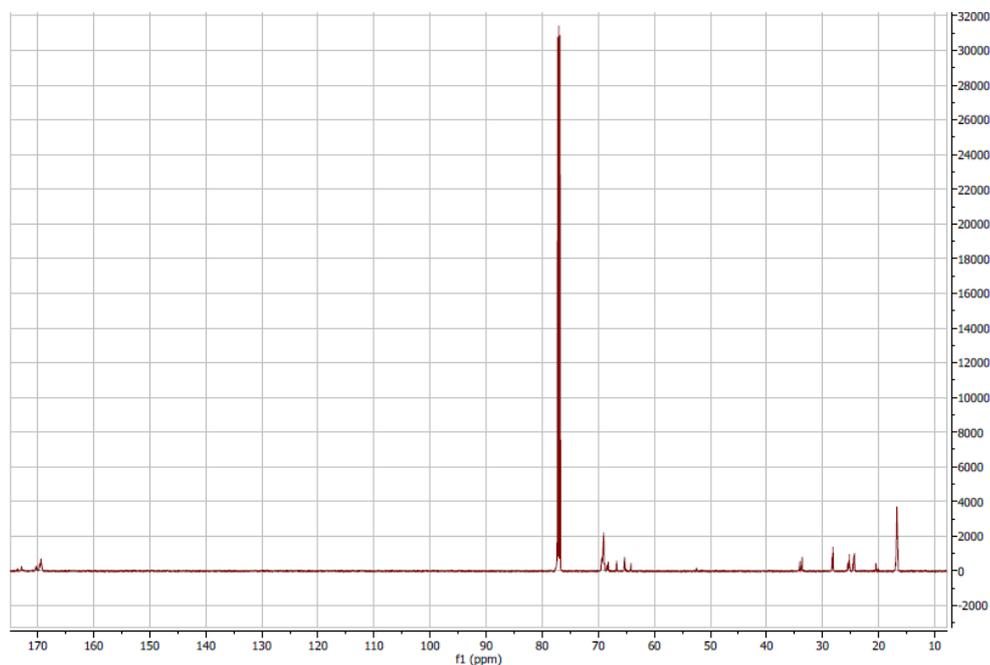


Figura 10.60. Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 9 de Mayo

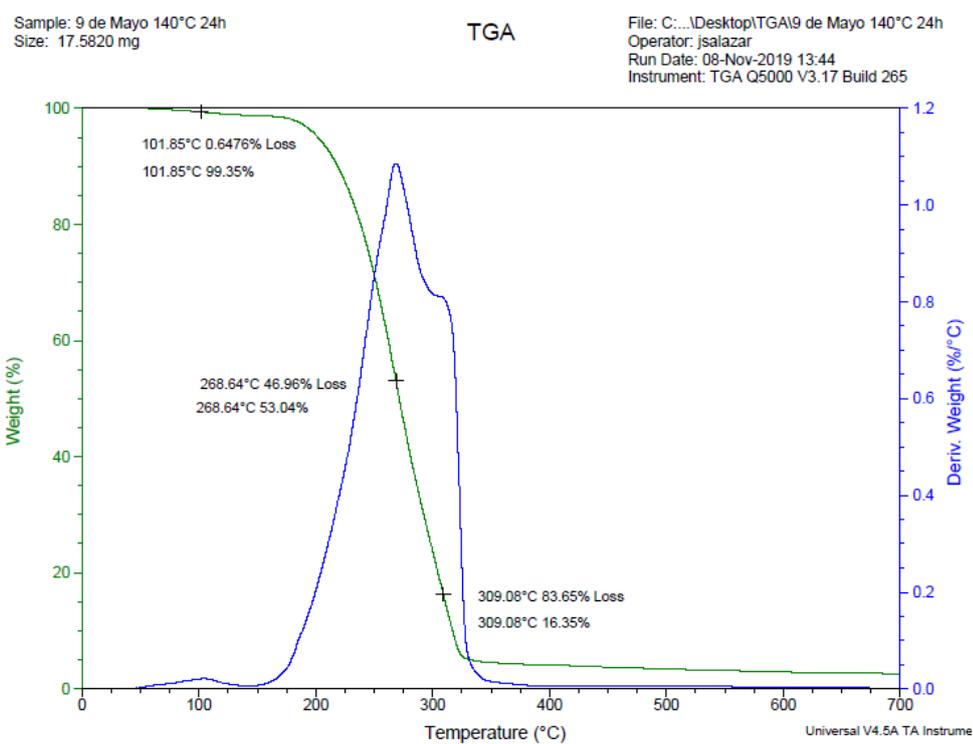


Figura 10.61. TGA para la síntesis del 9 de Mayo

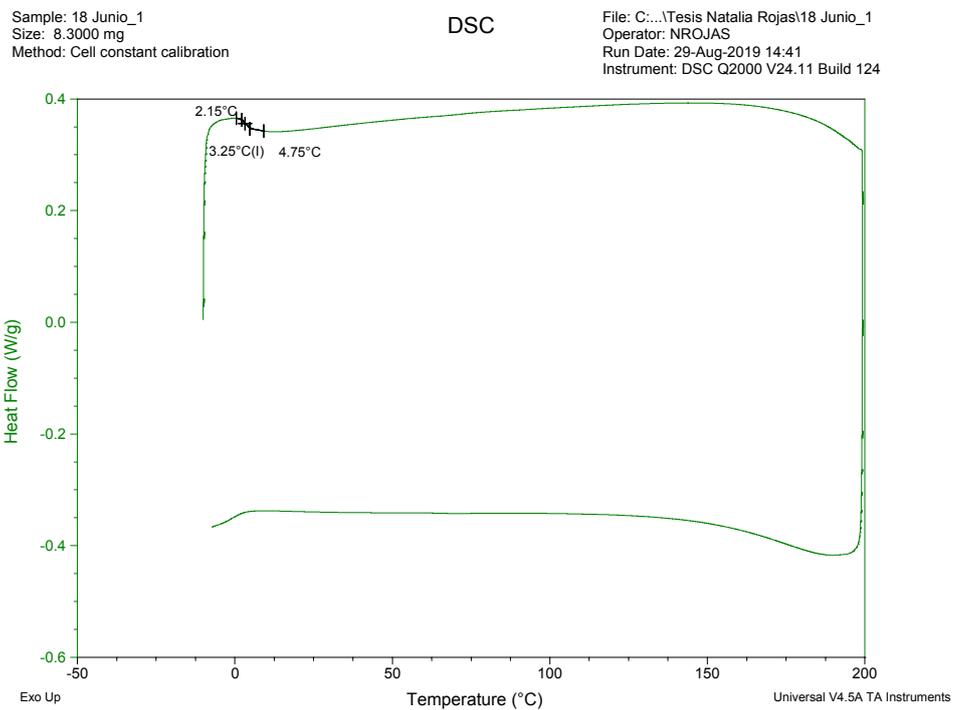


Figura 10.62. DSC de la síntesis del 18 de Junio

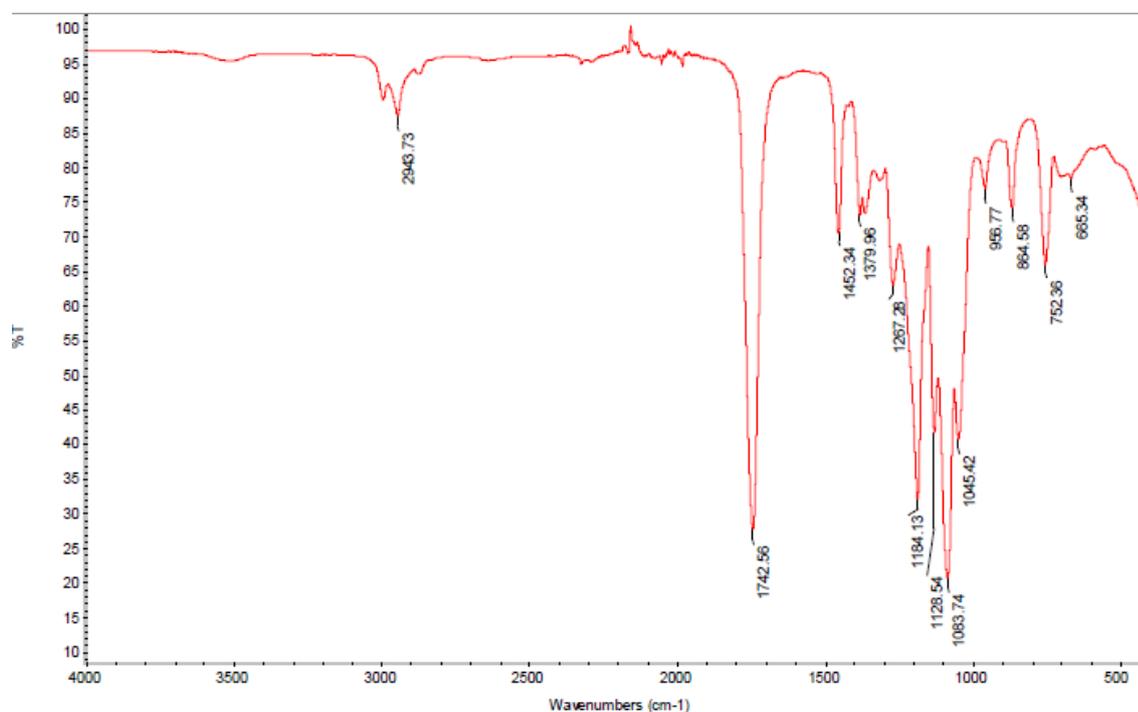


Figura 10.63. FT-IR de la síntesis del 18 de Junio

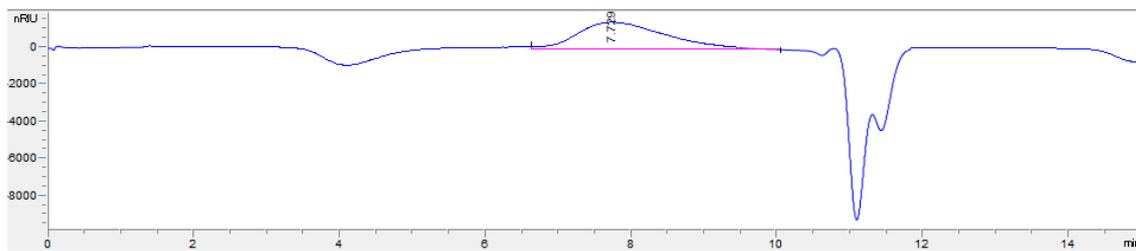


Figura 10.64. GPC de la síntesis del 18 de Junio

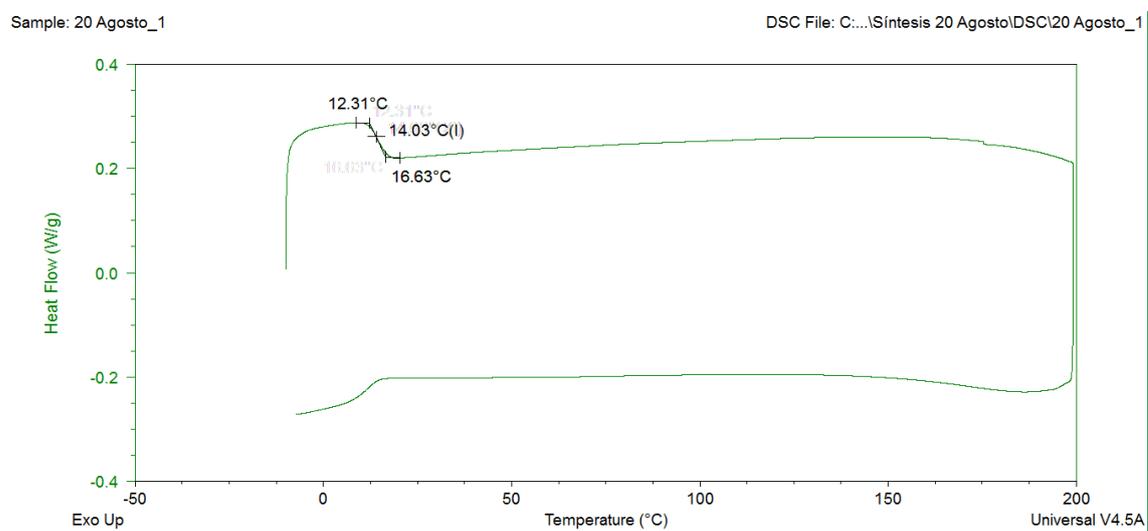


Figura 10.65. DSC de la síntesis del 20 de Agosto

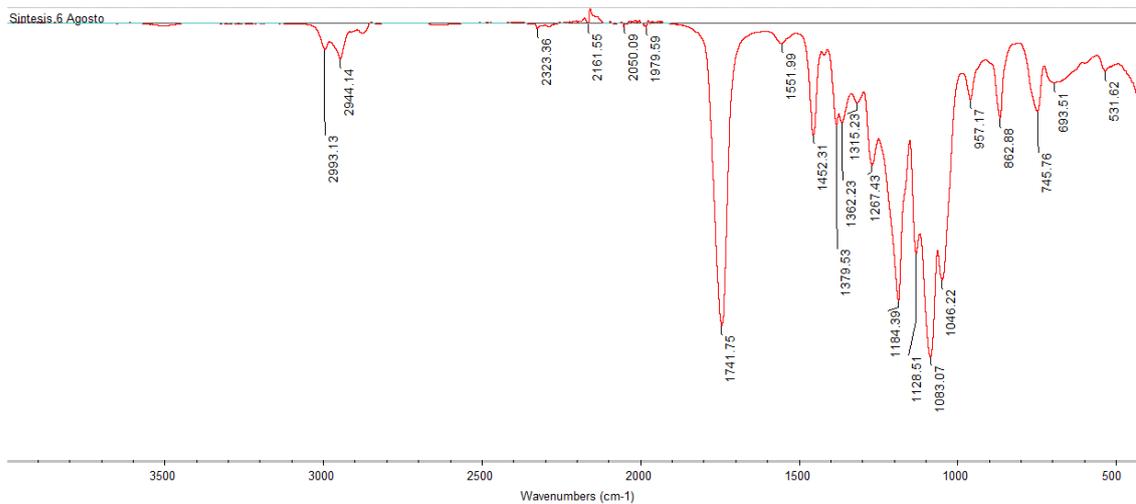


Figura 10.66. FT-IR de la síntesis del 20 de Agosto

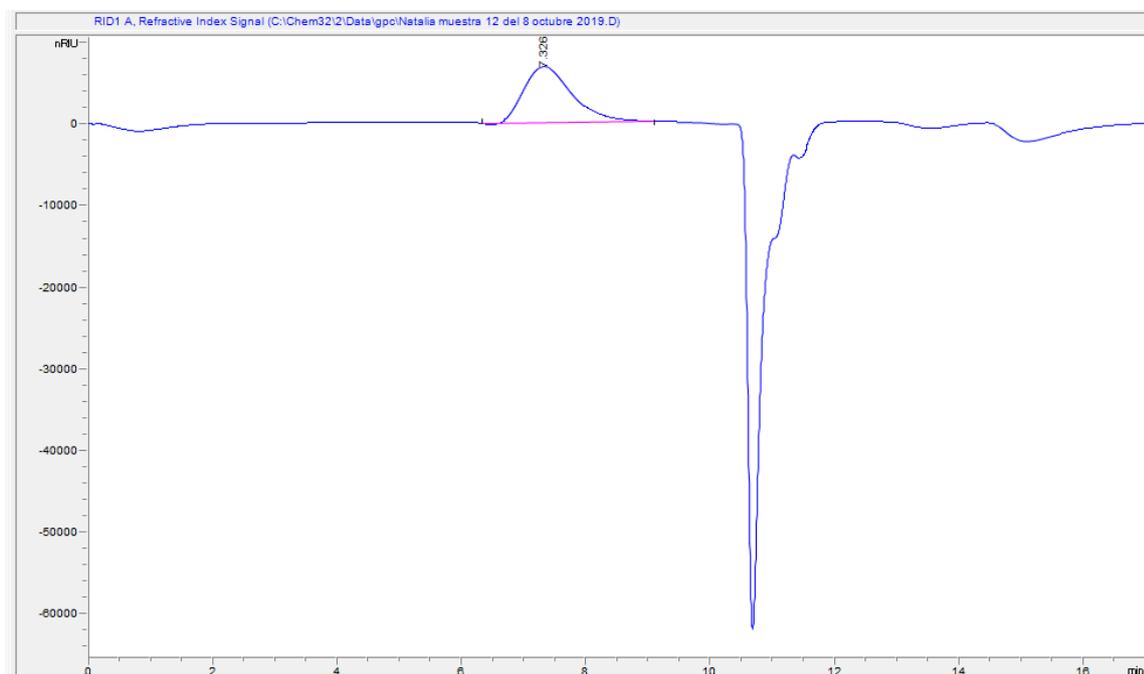


Figura 10.67. GPC de la síntesis del 20 de Agosto

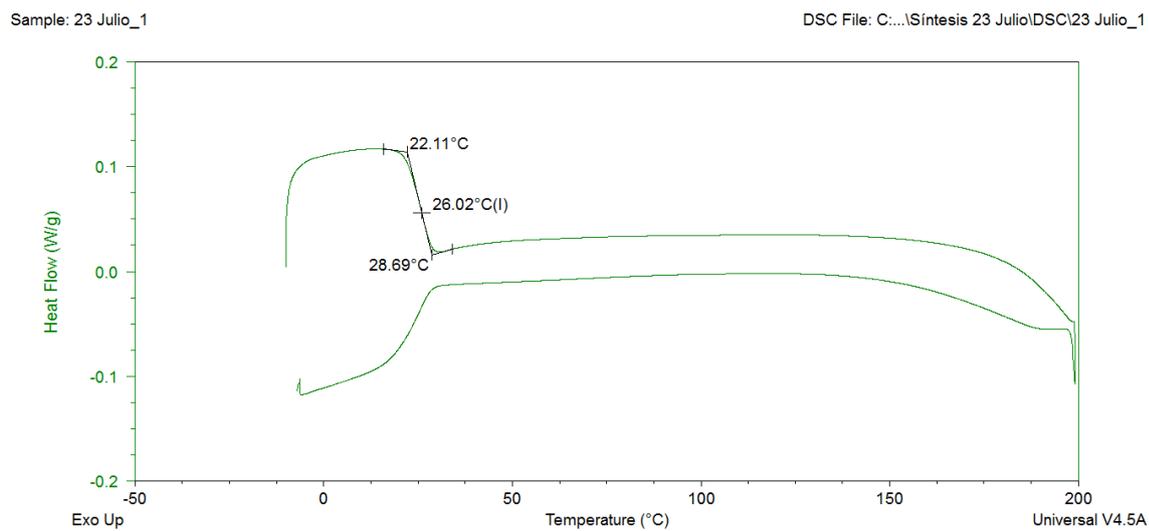


Figura 10.68. DSC de la síntesis del 23 de Julio

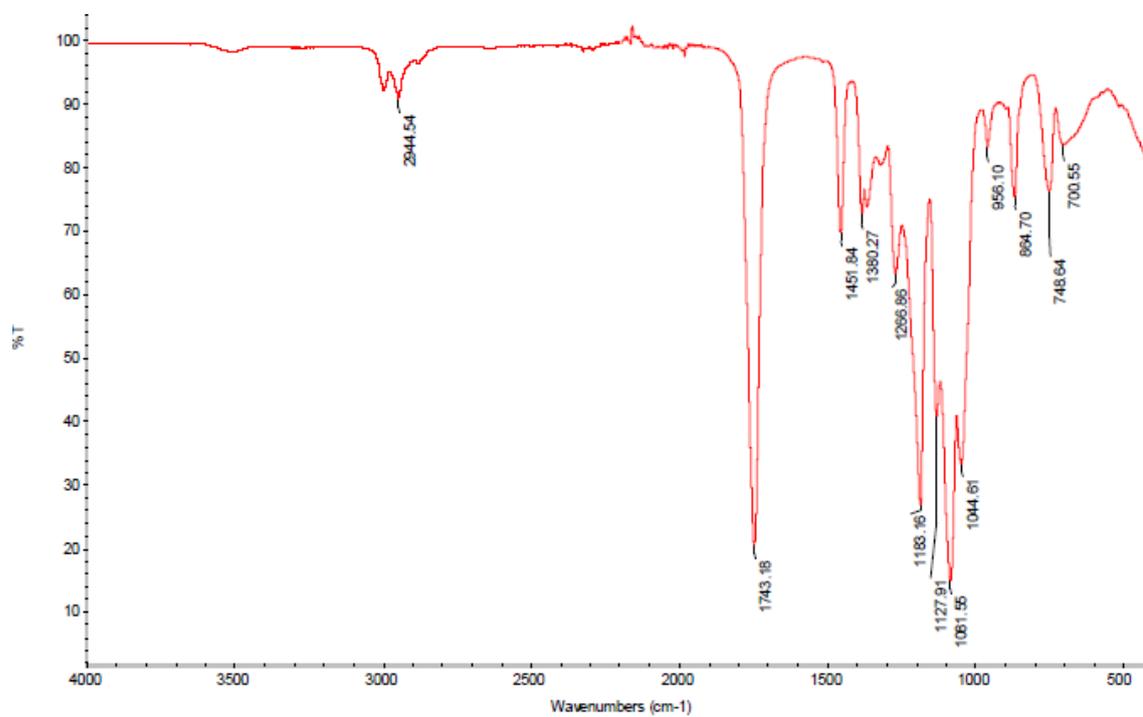


Figura 10.69. FT-IR de la síntesis del 23 de Julio

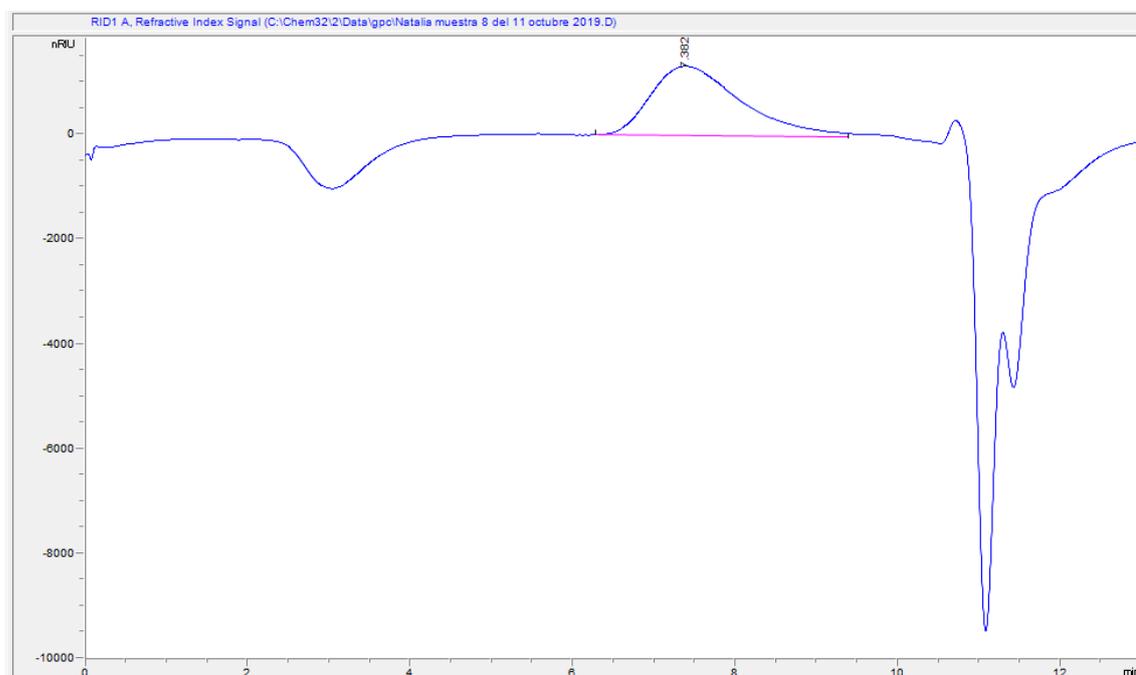


Figura 10.70. GPC de la síntesis del 23 de Julio

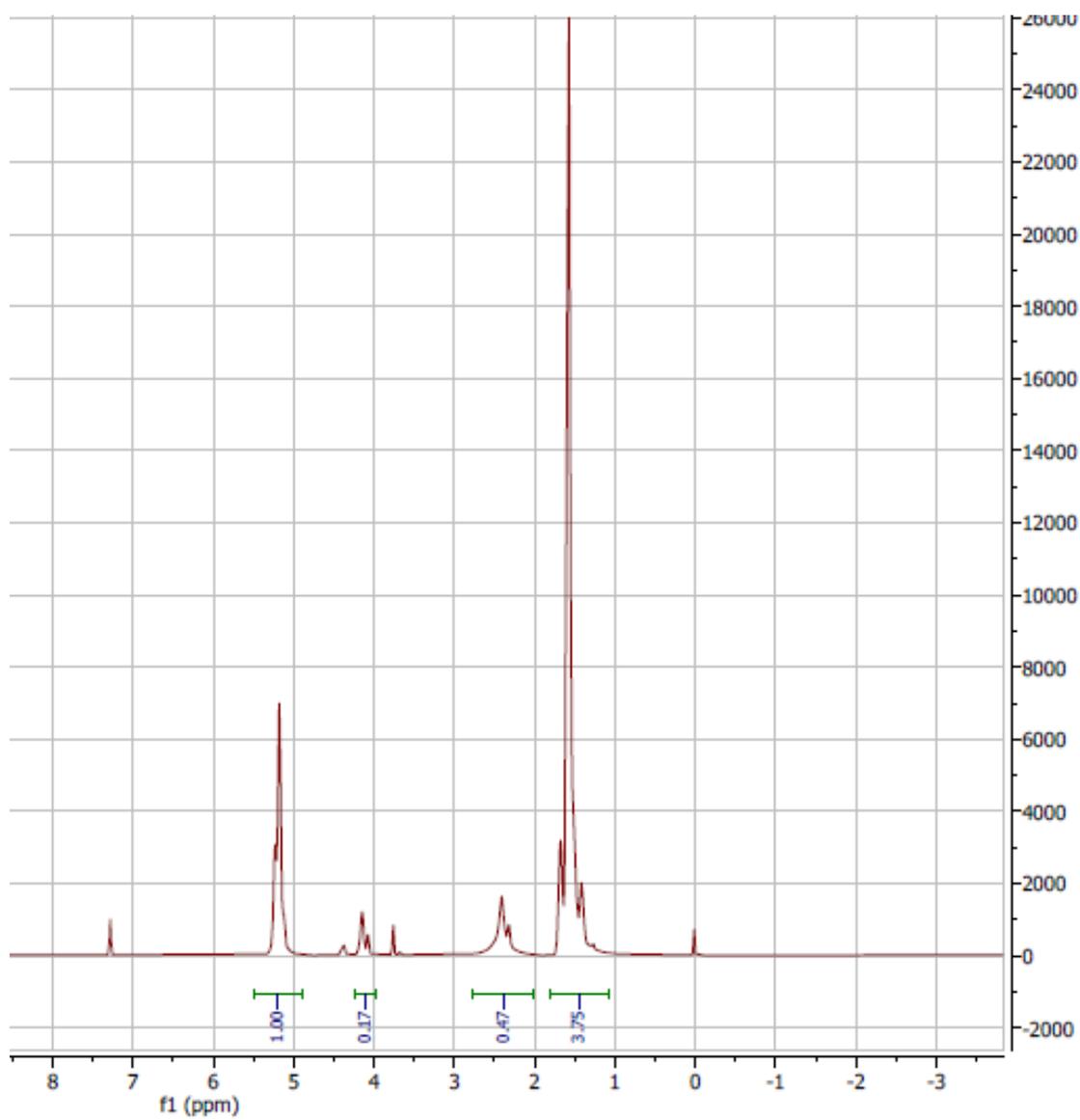


Figura 10.71. Espectro RMN de protón para la síntesis del 23 de Julio

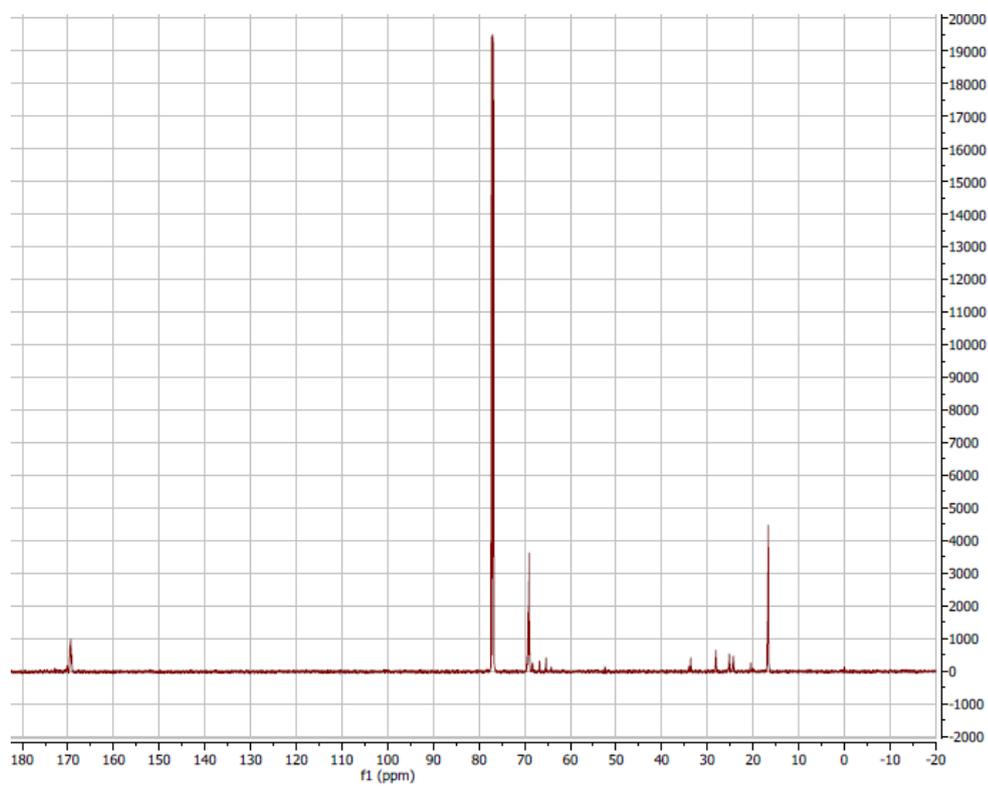


Figura 10.72. Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 23 de Julio

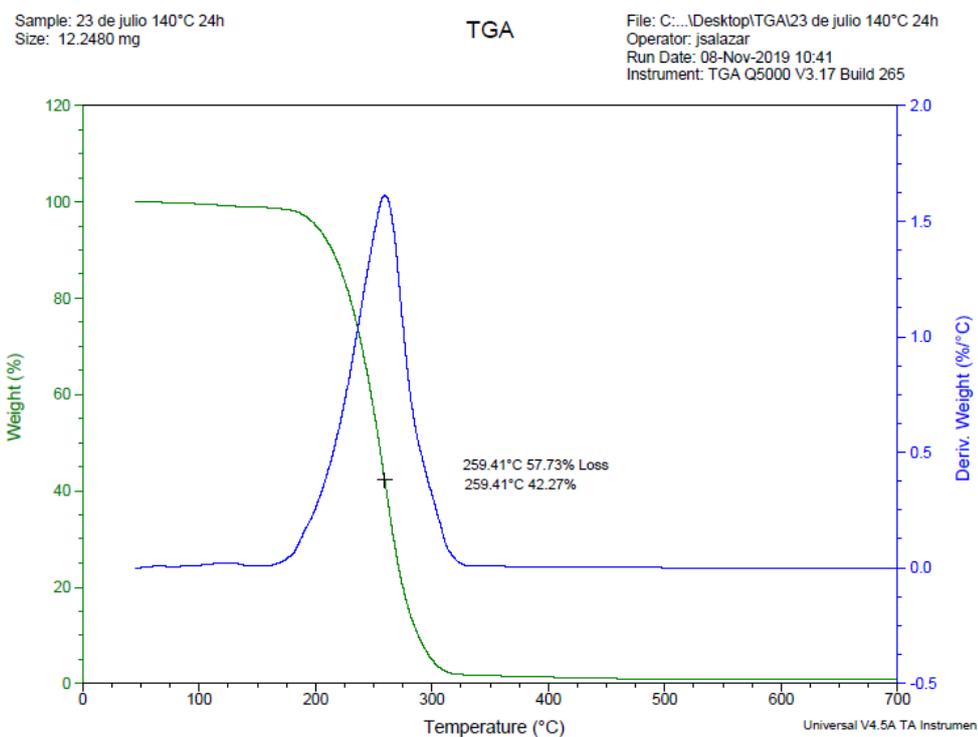


Figura 10.73. TGA para la síntesis del 23 de Julio

Sample: 25 Julio\_2  
Size: 11.3000 mg  
Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\...\Síntesis 25 Junio\DSC\25 Julio\_2  
Operator: NROJAS  
Run Date: 10-Sep-2019 13:48  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

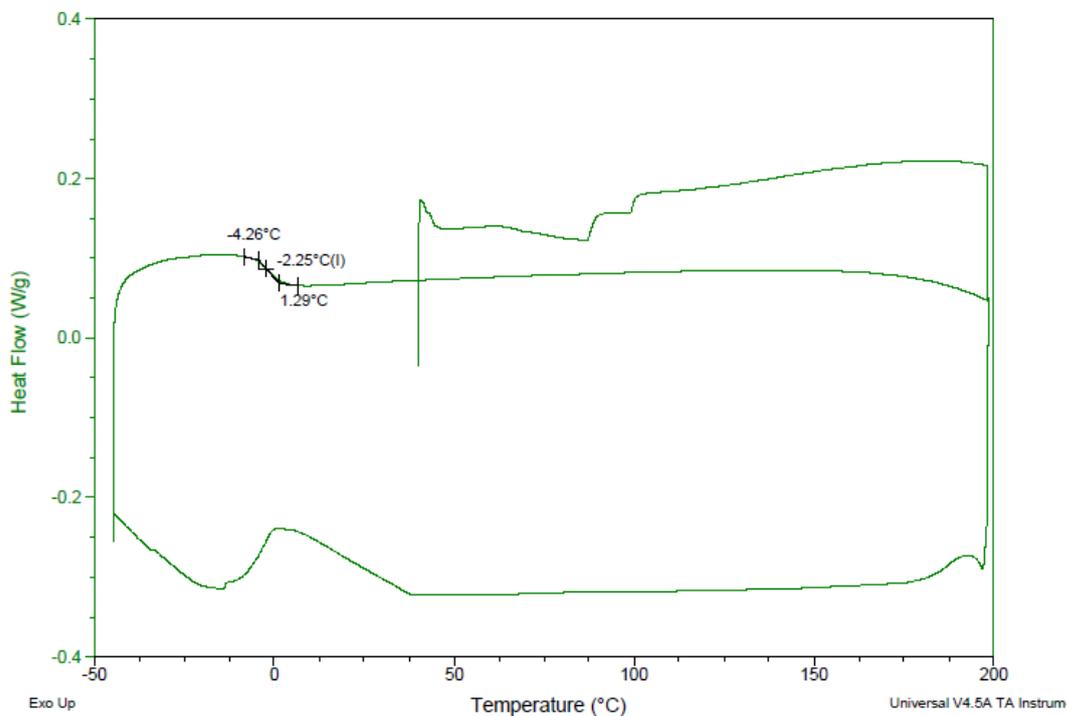


Figura 10.74. DSC de la síntesis del 25 de Junio

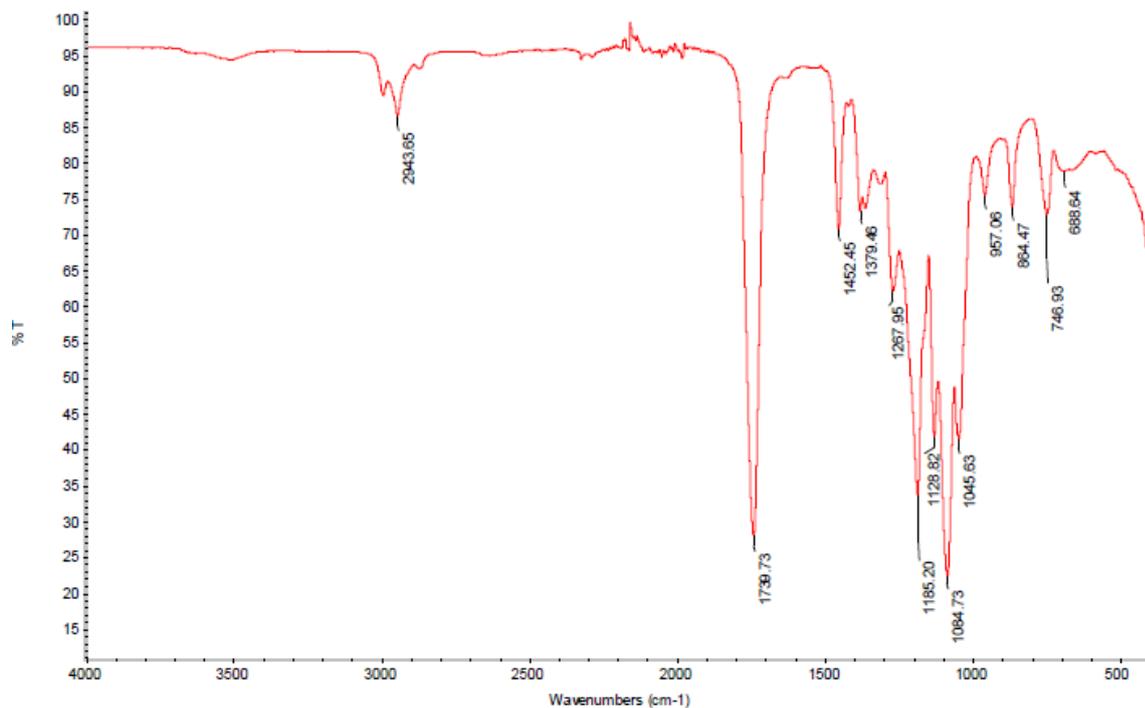


Figura 10.75. FT-IR de la síntesis del 25 de Junio

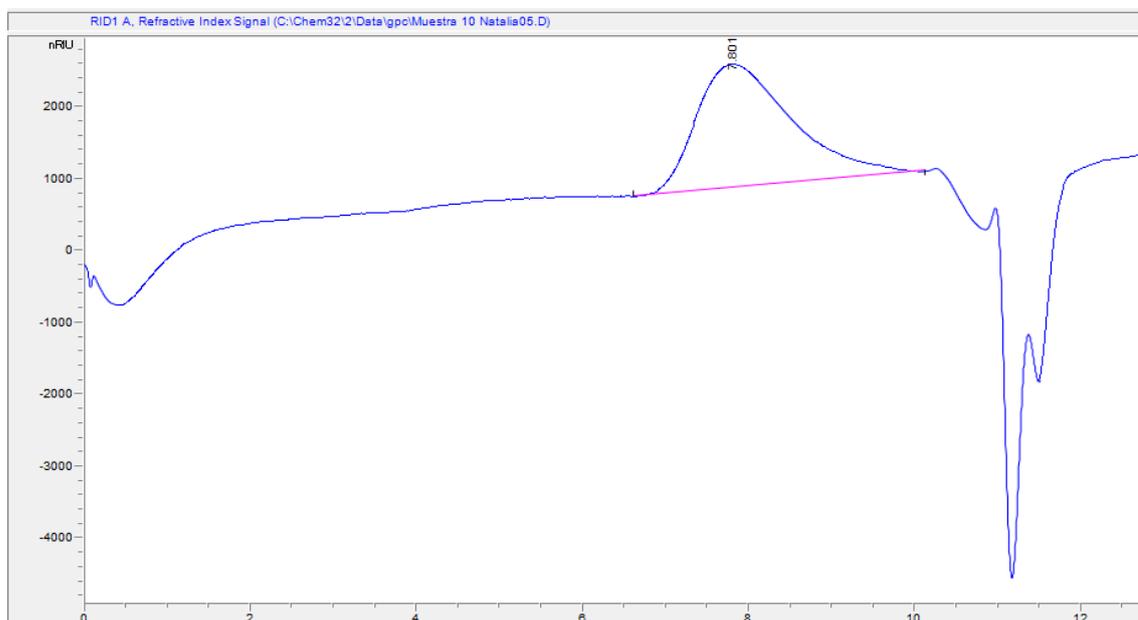


Figura 10.76. GPC de la síntesis del 25 de Junio

Sample: 27 Junio\_1  
Size: 7.1000 mg  
Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\...Tesis Natalia Rojas\27 Junio\_1  
Operator: NROJAS  
Run Date: 29-Aug-2019 09:20  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

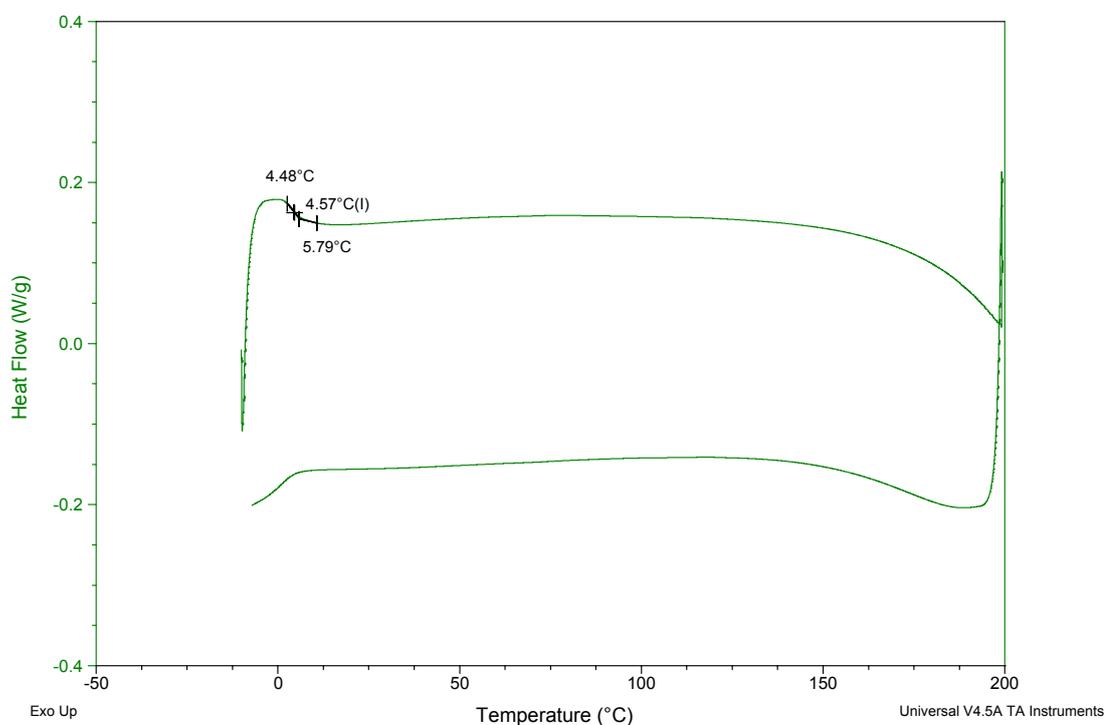


Figura 10.77. DSC de la síntesis del 27 de Junio

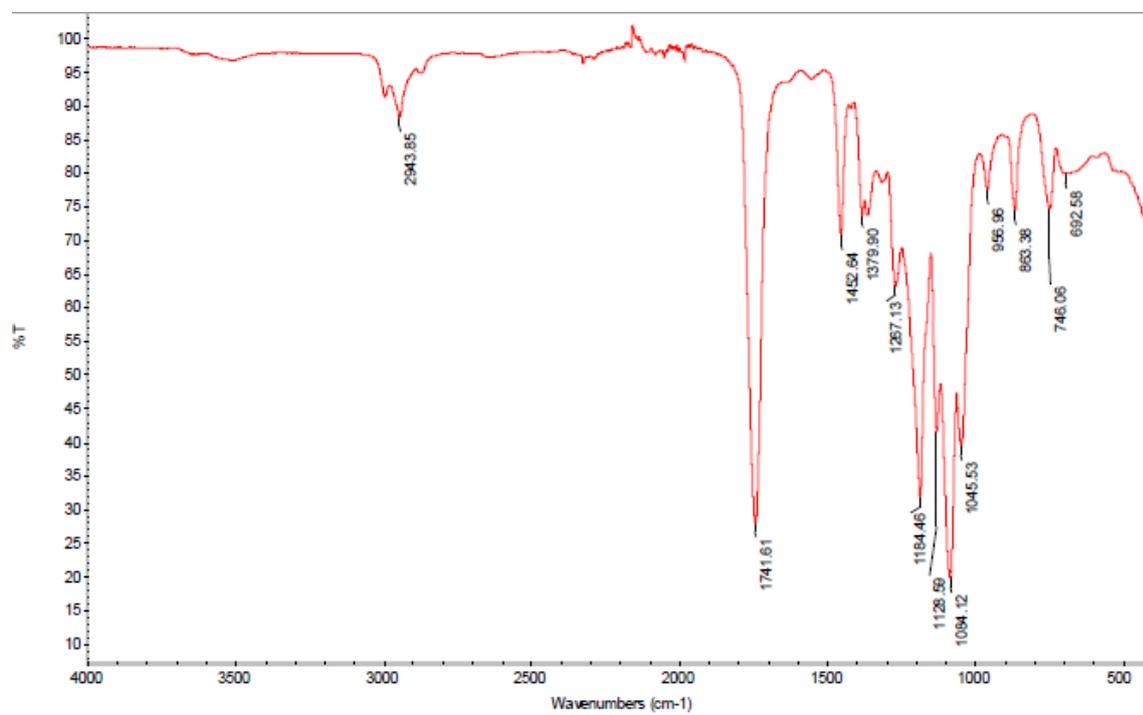


Figura 10.78. FT-IR de la síntesis del 27 de Junio

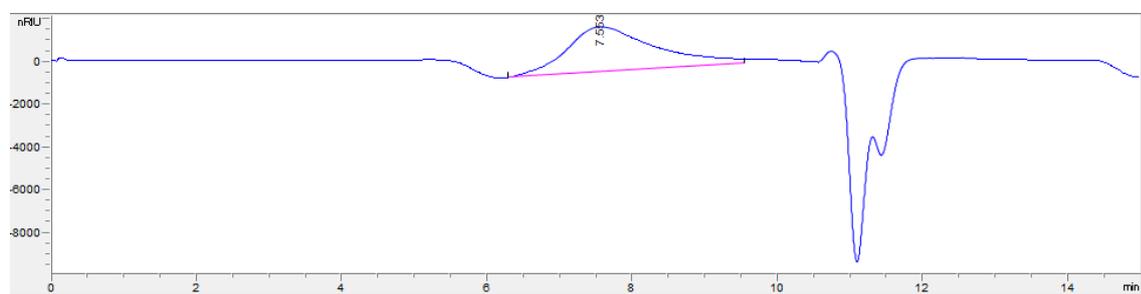


Figura 10.79. GPC de la síntesis del 27 de Junio

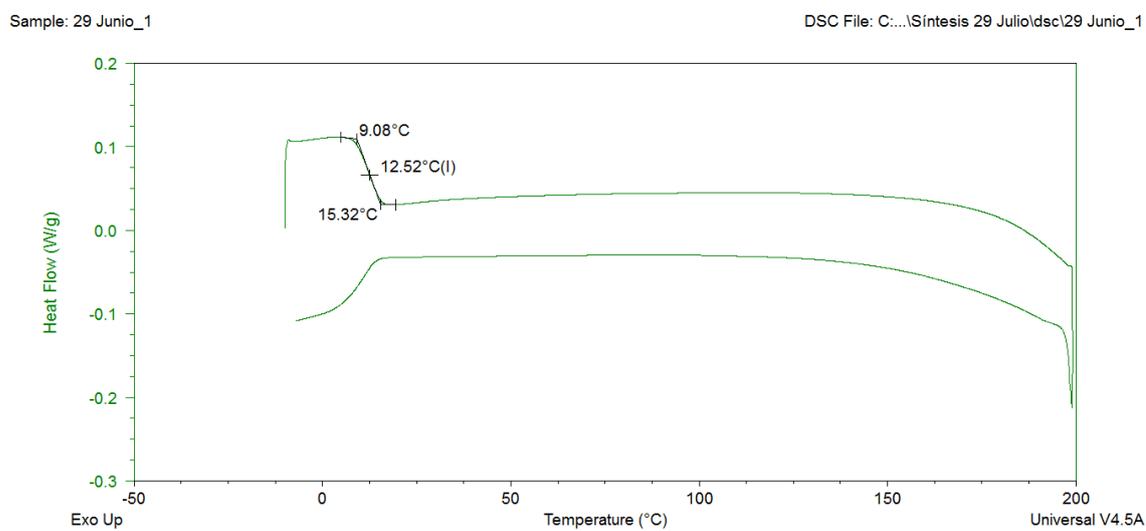


Figura 10.80. DSC de la síntesis del 29 de Junio

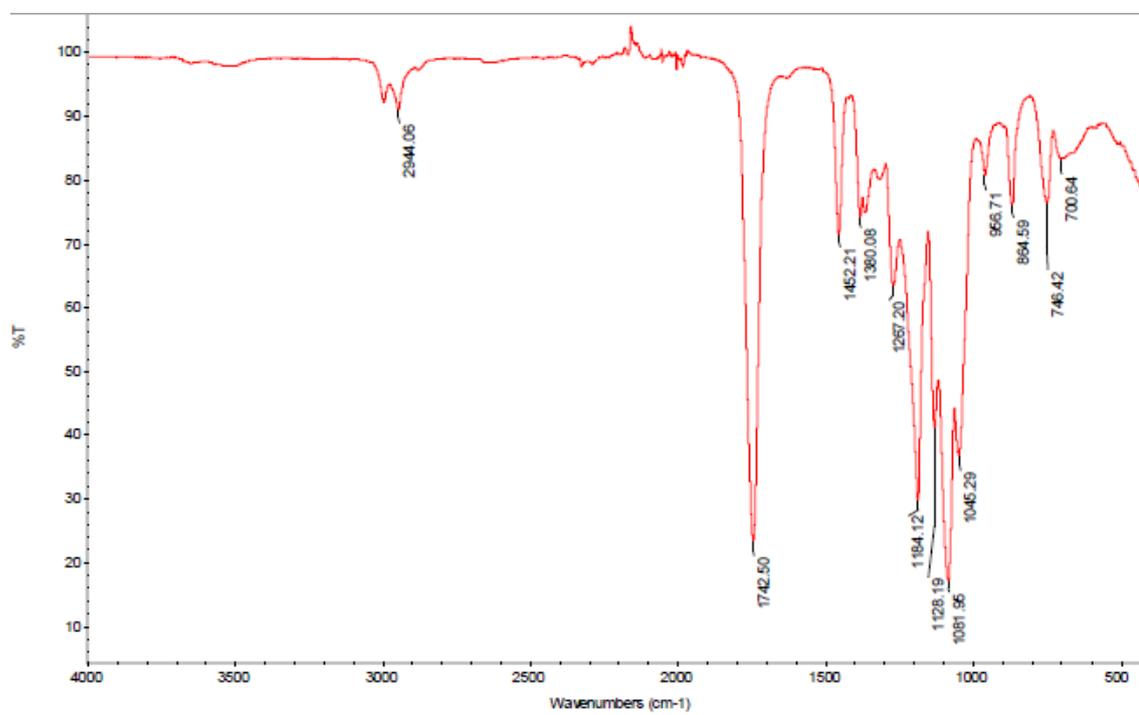


Figura 10.81. FT-IR de la síntesis del 29 de Junio

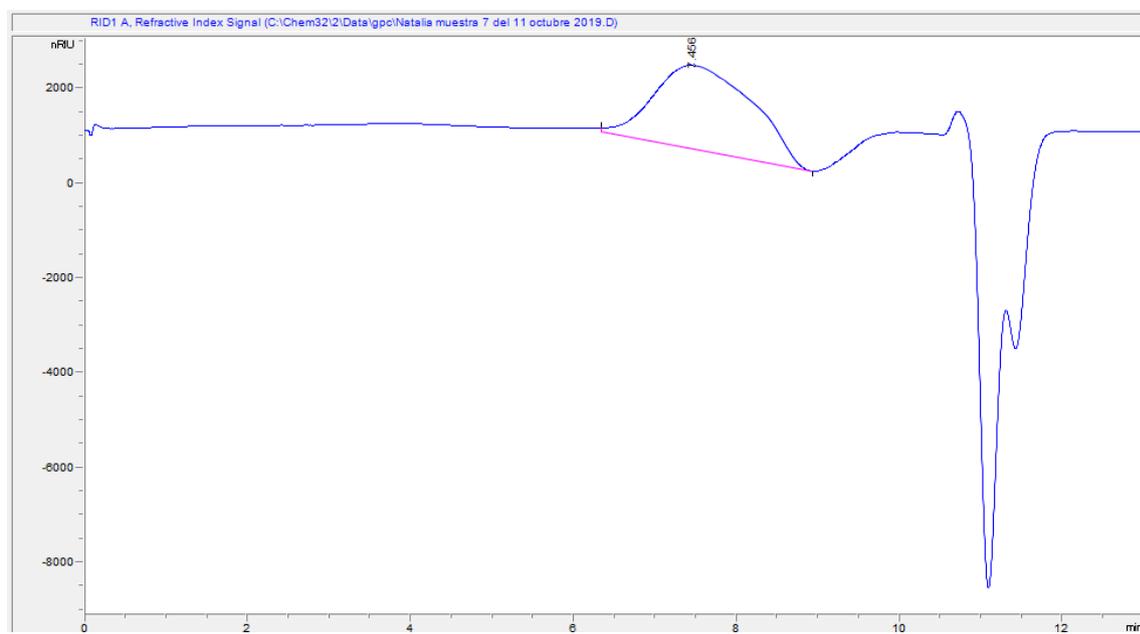


Figura 10.82. GPC de la síntesis del 29 de Julio

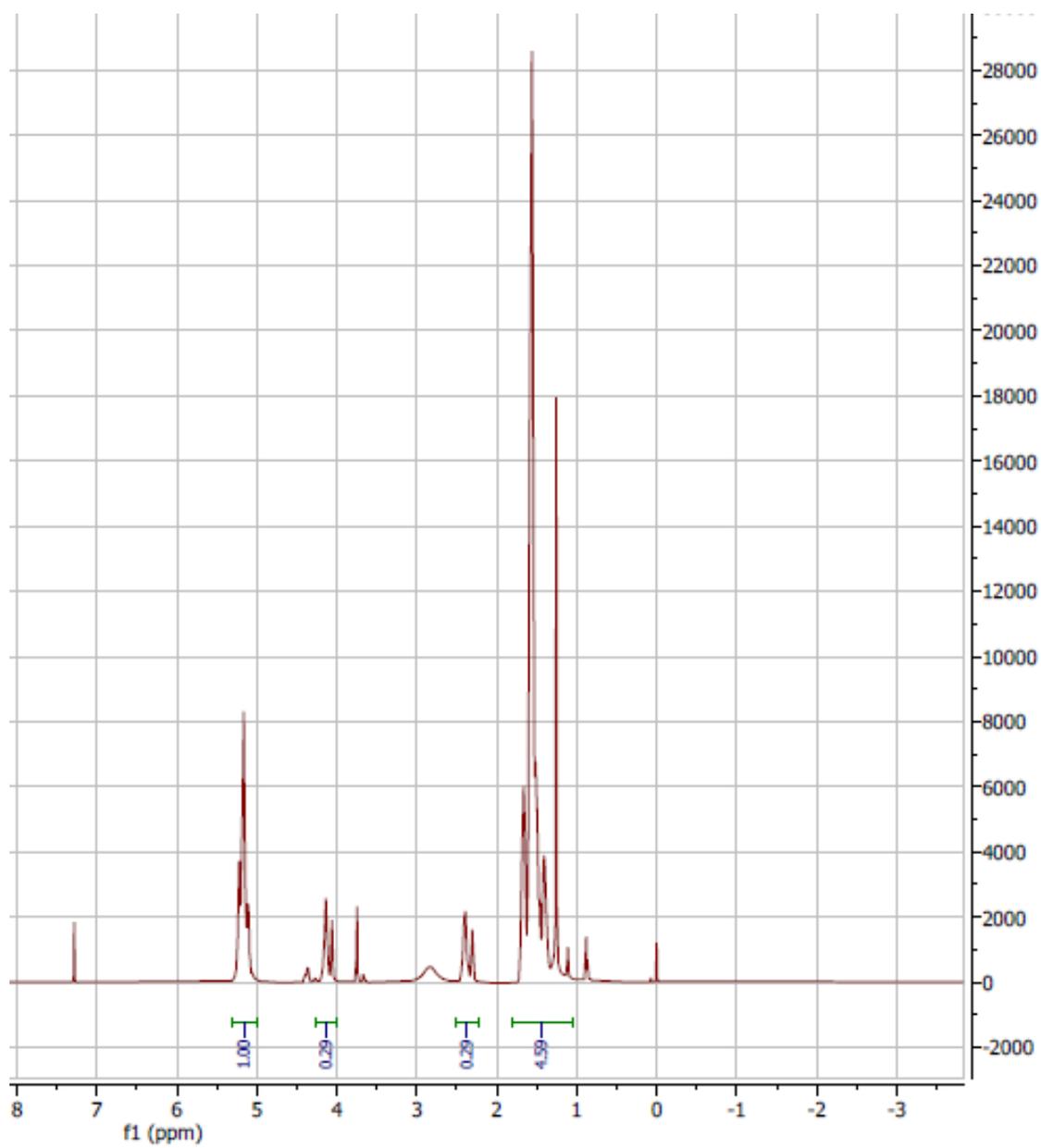


Figura 10.83. Espectro RMN de protón para la síntesis del 29 de Julio

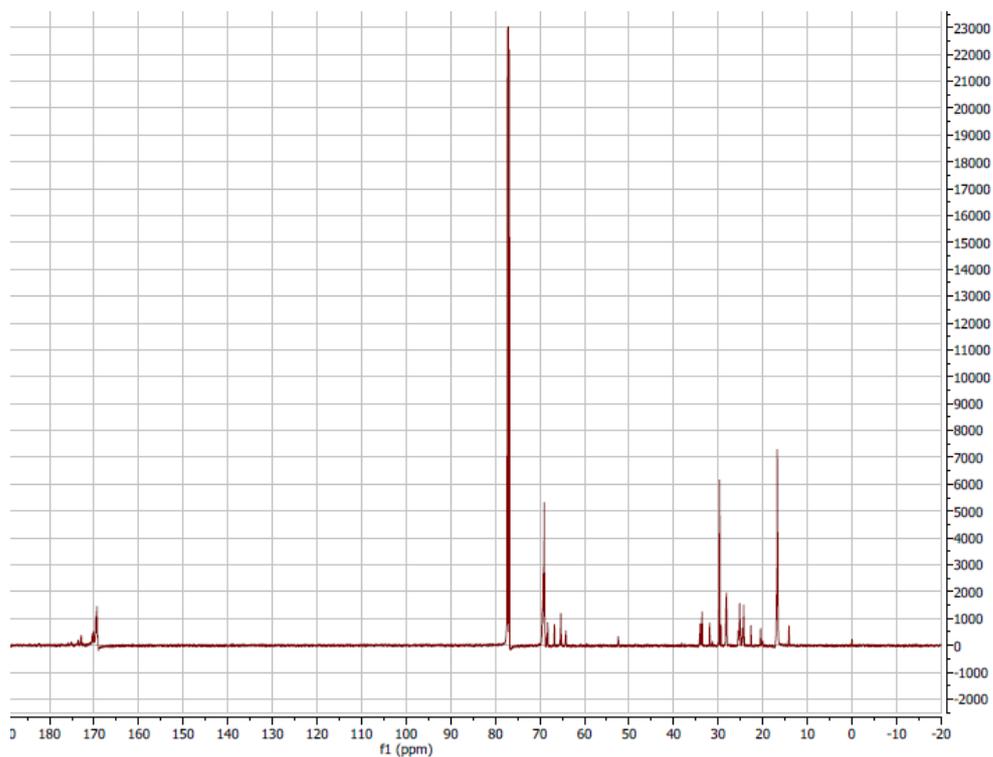


Figura 10.84. Espectro RMN de carbonos para la síntesis del 29 de Julio

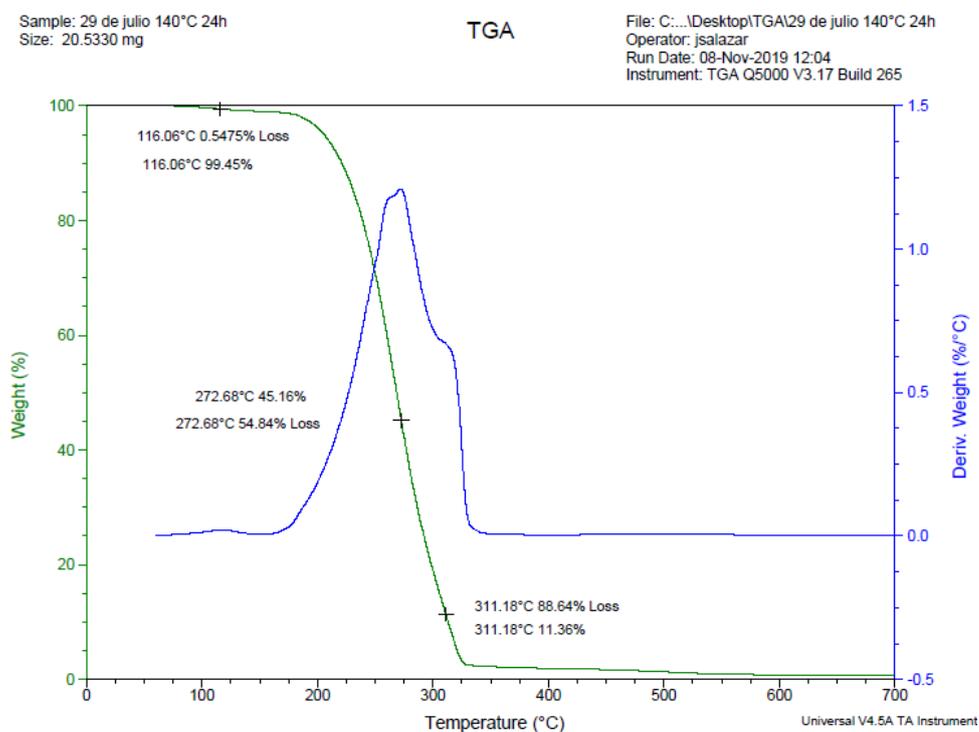


Figura 10.85. TGA para la síntesis del 29 de Julio

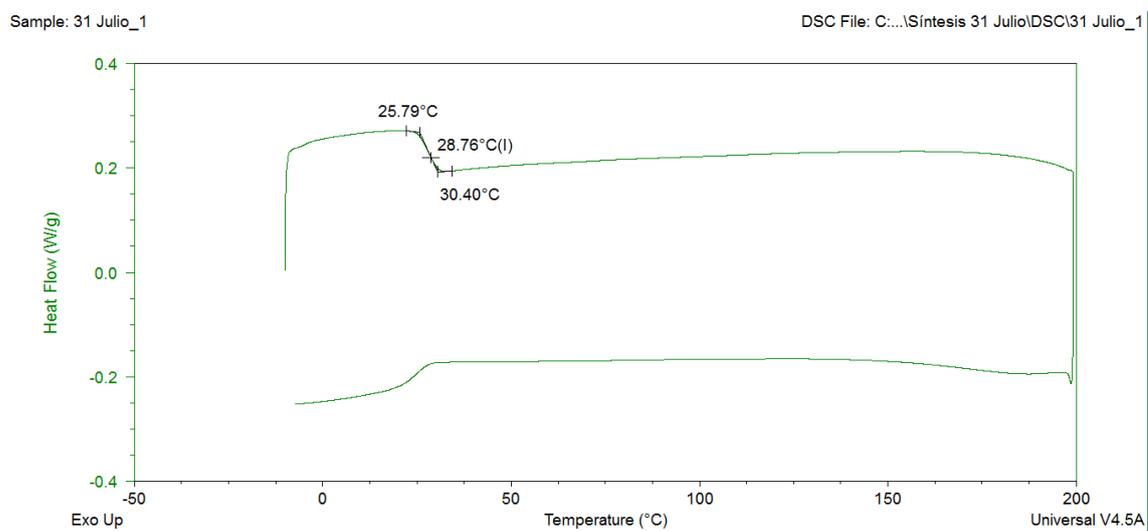


Figura 10.86. DSC de la síntesis del 31 de Julio

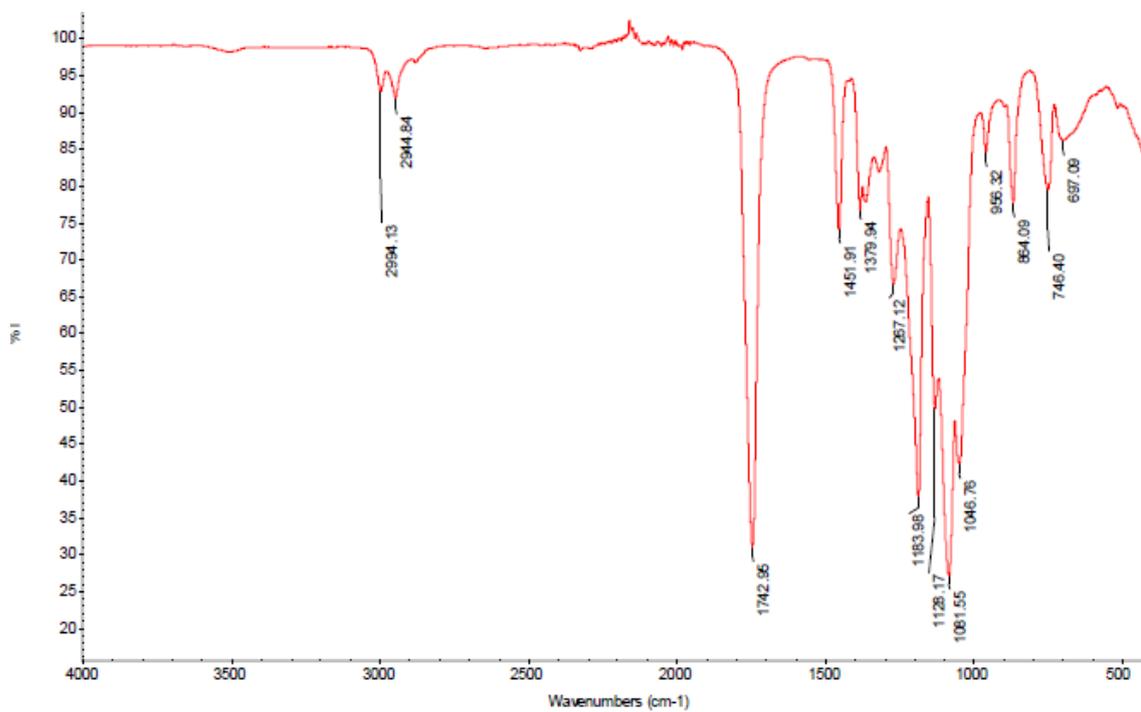
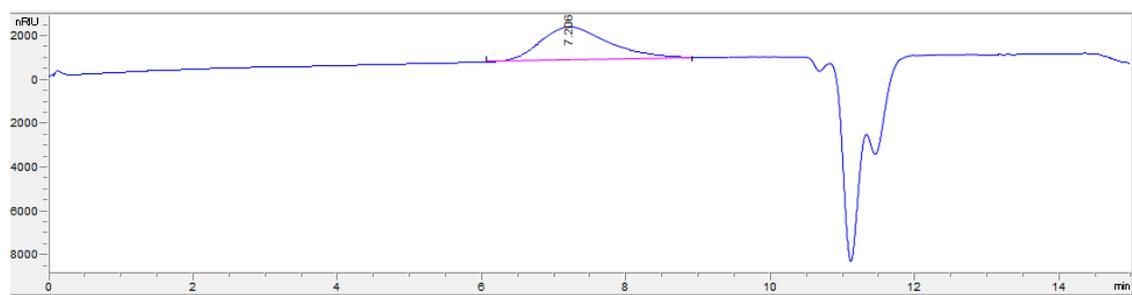


Figura 10.87. FT-IR de la síntesis del 31 de Julio



**Figura 10.88.** GPC de la síntesis del 31 de Julio

| PROPIEDADES DE LOS MATERIALES - ACERO INOXIDABLE  |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
|---|---|--------------|---------------|--------------|---------|---|---|----------|---------------|--------|-------|------|-------|--|
| P-No. 8 Grupo No. 1   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| TABLA 1   |   |              |               |              | TABLA 3 |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| COMPOSICION NOMINAL, 18 Cr - 8 Ni   | Cedencia min. 30 000 lb./pulg. <sup>2</sup><br>Tension min. 75 000 lb./pulg. <sup>2</sup> | Producto     | No. de Espec. | Grado        | Notas   | COMPOSICION NOMINAL, 16 Cr - 12 Ni - 2Mo. | Cedencia min. 30 000 lb./pulg. <sup>2</sup><br>Tension min. 75 000 lb./pulg. <sup>2</sup> | Producto | No. de Espec. | Grado  | Notas |      |       |  |
|   |   | Placa        | SA-240        | 304          | 2 3     |   |   | Placa    | SA-240        | 316    | 2 3   |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-213        | TP304        | 2       |   |   | Placa    | SA-240        | 317    | 2 3   |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-213        | TP304H       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-213        | TP316  | 2     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-312        | TP304        | 2       |   |   | Tubo s/c | SA-213        | TP316H | —     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-312        | TP304H       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-312        | TP316  | 2     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-376        | TP304        | 2       |   |   | Tubo s/c | SA-312        | TP316H | —     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-376        | TP304H       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-312        | 317    | 2     |      |       |  |
|   |   | Tubo vaciado | SA-452        | TP304H       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-376        | TP316  | 2     |      |       |  |
|   |   | Forj.        | SA-182        | F304         | 2       |   |   | Tubo s/c | SA-376        | TP316H | —     |      |       |  |
| Forj.   | SA-182  | F304H        | —             | Tubo vaciado | SA-452  | TP316H                                    | —   |          |               |        |       |      |       |  |
| Barra   | SA-479  | 304          | 2 3 5         | Forj.        | SA-182  | F316                                      | 2   |          |               |        |       |      |       |  |
|   |   |              |               | Forj.        | SA-182  | F316H                                     | —   |          |               |        |       |      |       |  |
|   |   |              |               | Barra        | SA-479  | 316                                       | 2 3 5   |          |               |        |       |      |       |  |
| TABLA 2   |   |              |               |              | TABLA 4 |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| COMPOSICION NOMINAL, 18 Cr - 8 Ni   | Cedencia 25 000<br>Tension 70 000   | Producto     | No. de Espec. | Grado        | Notas   | COMPOSICION NOMINAL, 16 Cr - 12 Ni - 2Mo. | Cedencia 25 000<br>Tension 70 000   | Producto | No. de Espec. | Grado  | Notas |      |       |  |
|   |   | Placa        | SA-240        | 304L         | —       |   |   | Placa    | SA-240        | 316L   | —     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-213        | TP304L       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-213        | TP316L | —     |      |       |  |
|   |   | Tubo s/c     | SA-312        | TP304L       | —       |   |   | Tubo s/c | SA-312        | TP316L | —     |      |       |  |
|   |   | Forj.        | SA-182        | F304L        | —       |   |   | Forj.    | SA-182        | F316L  | 4     |      |       |  |
| Barra   | SA-479  | 304L         | 5             | Barra        | SA-479  | 316L                                      | 5   |          |               |        |       |      |       |  |
| VALORES MAXIMOS DE ESFUERZO PERMITIDO, 1 000 lb./pulg. <sup>2</sup>   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| PARA TEMPERATURAS DEL METAL NO MAYORES DE, GRADOS F   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| MATERIALES DE LA TABLA  | -20-100   | 200          | 300           | 400          | 500     | 600                                       | 650   | 700      | 750           | 800    | 850   | 900  | NOTAS |  |
| 1   | 18.8  | 17.8         | 16.6          | 16.2         | 15.9    | 15.9                                      | 15.9  | 15.9     | 15.3          | 15.2   | 14.9  | 14.7 | 1     |  |
|   | 18.8  | 15.7         | 14.1          | 12.9         | 12.1    | 11.4                                      | 11.2  | 11.1     | 10.8          | 10.6   | 10.4  | 10.2 |       |  |
| 2   | 15.7  | 15.7         | 15.3          | 14.7         | 14.4    | 14.0                                      | 13.7  | 13.5     | 13.1          | 13.0   | —     | —    | 1     |  |
|   | 15.7  | 13.4         | 12.0          | 11.0         | 10.3    | 9.7                                       | 9.3   | 9.4      | 9.2           | 9.1    | —     | —    |       |  |
| 3   | 18.8  | 18.8         | 18.4          | 18.1         | 18.0    | 17.0                                      | 16.7  | 16.3     | 16.1          | 15.9   | 15.7  | 15.5 | 1     |  |
|   | 18.8  | 16.2         | 14.6          | 13.4         | 12.5    | 11.8                                      | 11.6  | 11.3     | 11.2          | 11.0   | 10.9  | 10.8 |       |  |
| 4   | 15.7  | 15.7         | 15.7          | 15.5         | 14.4    | 13.5                                      | 13.2  | 12.9     | 12.6          | 12.4   | 12.1  | —    | 1     |  |
|   | 15.7  | 13.3         | 11.9          | 10.8         | 10.0    | 9.4                                       | 9.2   | 9.0      | 8.8           | 8.6    | 8.4   | —    |       |  |
| MATERIALES DE LA TABLA  | PARA TEMPERATURAS DEL METAL NO MAYORES DE, GRADOS F                                       |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
|   | 950   | 1000         | 1050          | 1100         | 1150    | 1200                                      | 1250  | 1300     | 1350          | 1400   | 1450  | 1500 |       |  |
| 1   | 14.4  | 13.8         | 12.2          | 9.8          | 7.7     | 6.1                                       | 4.7   | 3.7      | 2.9           | 2.3    | 1.8   | 1.4  | 1     |  |
|   | 10.0  | 9.8          | 9.5           | 8.9          | 7.7     | 6.1                                       | 4.7   | 3.7      | 2.9           | 2.3    | 1.8   | 1.4  |       |  |
| 3   | 15.4  | 13.3         | 14.5          | 12.4         | 9.8     | 7.4                                       | 5.5   | 4.1      | 3.1           | 2.3    | 1.7   | 1.3  | 1     |  |
|   | 10.7  | 10.6         | 10.5          | 10.3         | 9.3     | 7.4                                       | 5.5   | 4.1      | 3.1           | 2.3    | 1.7   | 1.2  |       |  |
| NOTAS   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| 1. Estos valores de esfuerzo maximo escogen en 211, pero no escogen del 90% de la resistencia a la cedencia a tal temperatura. El uso de esos valores pueda producir cambios dimensionales debidos a la deformacion permanente. No se recomiendan esos valores de esfuerzos para bridas ni juntas empacadas ni en otras aplicaciones en las que una deformacion ligera pueda ocasionar fuga o mal funcionamiento. |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| 2. A temperaturas superiores a 100°F, estos valores de esfuerzo se aplican solamente cuando se tiene 0.04% de carbono o más.  |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| 3. Para temperaturas superiores a 100°F, estos valores de esfuerzo pueden usarse solo si el material se trata firmemente, calentandolo a esta temperatura maxima de 1 900°F y enfriandolo rapidamente en agua o por algùn otro medio.   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| 4. Resistencia minima especificada a tensiòn, 65.6 lb/pulg. <sup>2</sup>  |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |
| 5. El uso de tablas de presión externa para el material en forma de barra de medidas estandar se permite unicamente para análisis alternativos.   |   |              |               |              |         |   |   |          |               |        |       |      |       |  |

Figura 10.89. Propiedades del acero inoxidable (Megyesy, 1992)

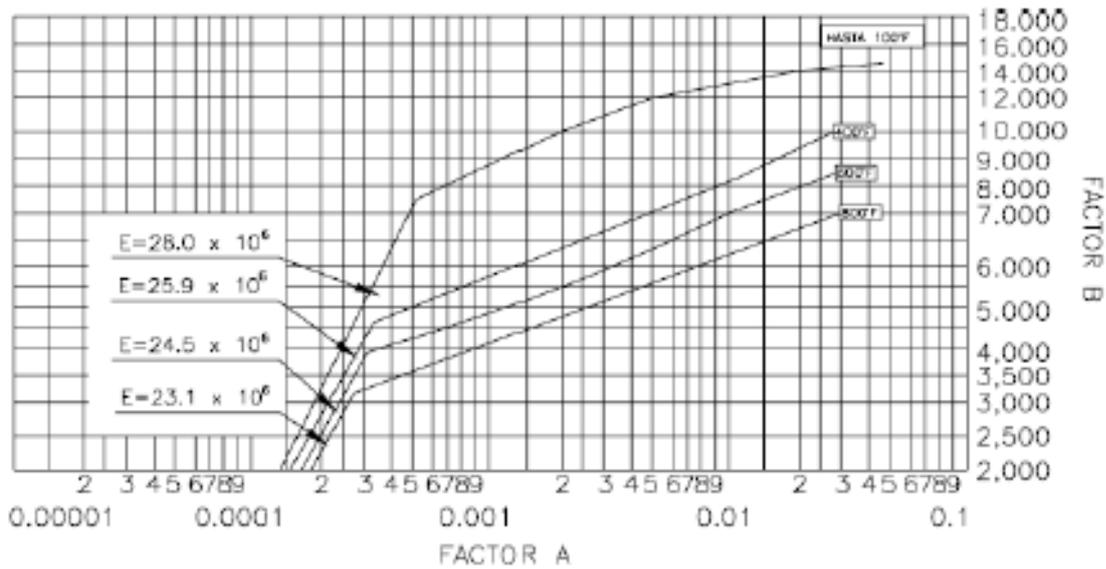


FIG. 5-UHA-28.3 GRAFICA PARA DETERMINAR ESPESORES DE ENVOLVENTES DE RECIPIENTES CILINDRICOS Y ESFERICOS SUJETOS PRESION EXTERNA CONSTANTE DE ACERO AUSTENITICO (18Cr.-8Ni-0.03 MAXIMO DE CARBONO, TIPO 304L) (VER TABLA UHA-23).

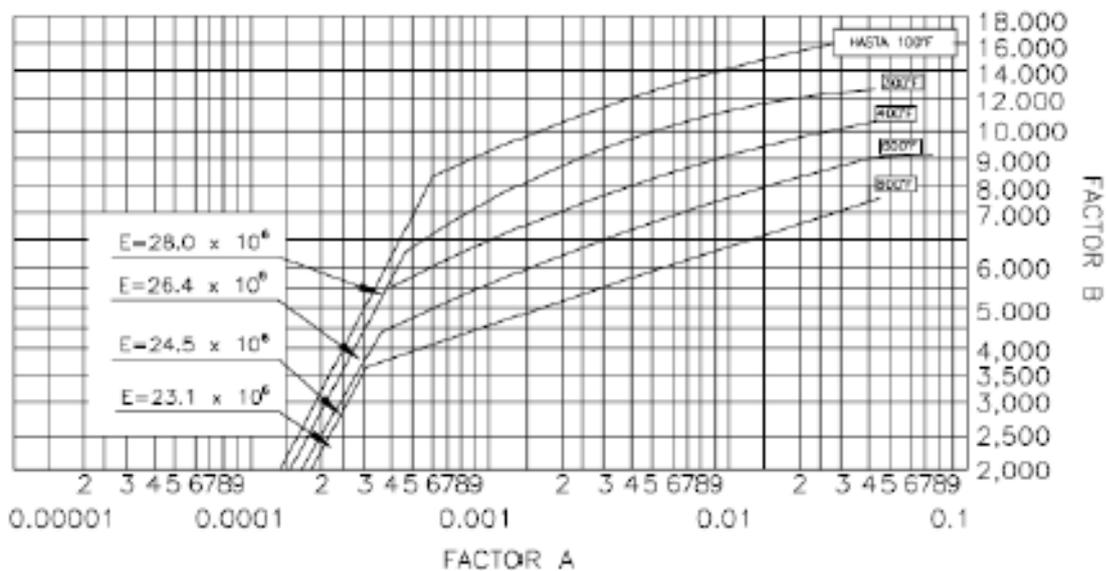


FIG 5-UHA-28.4 GRAFICA PARA DETERMINAR ESPESORES DE ENVOLVENTES DE RECIPIENTES CILINDRICOS Y ESFERICOS SUJETOS PRESION EXTERNA CONSTANTE DE ACERO AUSTENITICO (18Cr.-8Ni-Mo-0.03 MAXIMO DE CARBONO, TIPO 316L, 317L) (VER TABLA UHA-23).

Figura 10.90. Tabla para obtener los valores de B para el cálculo de esfuerzos (León, 2001)

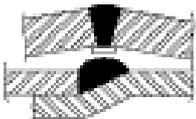
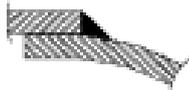
|    | EFICIENCIA DE SOLDADURAS<br>VALORES DE "E"  | NORMAS  |               |      |
|---|---|---|---------------|------|
|   |   | FIGURA No. 1  |               |      |
| TIPOS DE UNIONES<br>NORMA UW-12   |   | EFICIENCIA DE LA UNION<br>CUANDO LA JUNTA ESTA<br>RADIOGRAFIADA |               |      |
|   |   | AL<br>100 %   | POR<br>PUNTOS | SIN  |
|    | SOLDADURA A TOPE UNIDA CON SOLDADURA POR AMBOS LADOS, O BIEN POR OTRO METODO CON LO CUAL SE OBTENGA LA MISMA CALIDAD DEL METAL DE APORTE EN AMBOS LADOS DE LA SUPERFICIE SOLDADA, SI SE USA LA SOLERA DE RESPALDO, DEBERA QUITARSE DESPUES DE APLICAR LA SOLDADURA Y ANTES DE RADIOGRAFIAR. | 1.00  | 0.85          | 0.70 |
|   | SOLDADURA SIMPLE A TOPE CON SOLERA DE RESPALDO LA CUAL PERMANECERA EN EL INTERIOR DEL RECIPIENTE.   | 0.90  | 0.80          | 0.65 |
|  | UNION SIMPLE POR UN SOLO LADO SIN SOLERA DE RESPALDO  | ---   | ---           | 0.60 |
|  | UNION TRASLAPADA CON DOBLE FILETE   | ---   | ---           | 0.55 |
|  | UNION TRASLAPADA CON FILETE SENCILLO Y TAPON DE SOLDADURA   | ---   | ---           | 0.50 |
|  | UNION TRASLAPADA CON FILETE SENCILLO SIN TAPON DE SOLDADURA   | ---   | ---           | 0.45 |

Figura 10.91. Eficiencias de soldaduras (León, 2001)