

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**POLIMERIZACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE EL MÉTODO ROP
PARA PRODUCIR ÁCIDO POLILÁCTICO**

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

MARIANA CASTRILLO VENEGAS

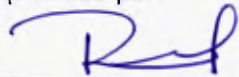
CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA
2020

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

Sustentante:

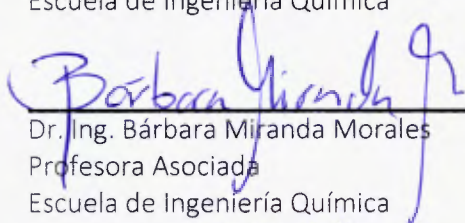
Mariana Castrillo Venegas

Aprobado por:



M.Sc. Randall Ramírez Loría
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del Tribunal



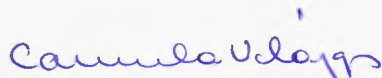
Dr. Ing. Bárbara Miranda Morales
Profesora Asociada
Escuela de Ingeniería Química

Director del proyecto



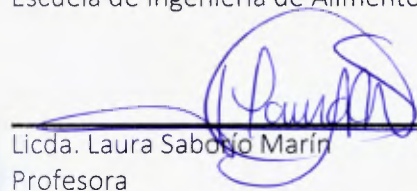
Dr. Natalia Hernández Montero
Profesora
Escuela de Ingeniería Química

Lector del proyecto



M.Sc. Carmela Velázquez Carrillo
Directora del CITA
Escuela de Ingeniería de Alimentos

Lector del proyecto



Licda. Laura Sabido Marín
Profesora
Escuela de Ingeniería química

Lector del proyecto

DEDICATORIA

A cada una de las personas que colaboraron con el desarrollo del proyecto.

A mis padres Roberto Castrillo Atencio y Odiney Venegas Porras por su apoyo incondicional.

A mi esposo y a mi hijo por ser mis motores para seguir adelante y luchar por mis sueños.

A mi hermano Isaac Castrillo Venegas y a mis sobrinos Iván Castrillo e Ivana Castrillo.

A mi mejor amigo Warner Chavarría, por nunca dejar de creer en mí y brindarme su apoyo durante todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por darme fuerzas para superar cada uno de los obstáculos y pruebas que surgieron durante este proceso y por permitirme alcanzar este logro.

Gracias a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños. Gracias por haberme dado la oportunidad de estudiar y por su apoyo incondicional.

A mi esposo José Pablo por creer en mí en todo momento e impulsarme a culminar esta etapa de mi vida. Gracias por apoyarme tanto y por todo tu sacrificio en este tiempo.

A la profesora Bárbara Miranda por la colaboración brindada durante la realización del proyecto y la confianza al permitirme desarrollarlo.

A mis profesores por ser mi guía en la carrera y compartir su conocimiento conmigo.

A Jorge Jiménez del LANAMME por brindarme ayuda en las pruebas de caracterización y por brindarme la capacitación para el uso de los equipos.

A la profesora Natalia Hernández por ser mi guía en el análisis de resultados y brindarme su conocimiento en el área de polímeros.

Al Dr. Godofredo Solano del CIPRONA por brindarme su colaboración en la caracterización de la lactida y las muestras de PLA seleccionadas mediante los análisis de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN).

VIII

A los encargados del Laboratorio de Ingeniería Química, Emilio García Rodríguez y Don Olman Aguilar Solano por brindarme su ayuda durante el desarrollo experimental del proyecto.

A Doña Carmela Velázquez Carrillo por aceptar ser lectora de mi proyecto y por la ayuda brindada.

RESUMEN

El objetivo general del presente proyecto fue llevar a cabo la síntesis del polímero biodegradable ácido poliláctico (PLA) a partir de la polimerización del ácido láctico al 85 % de pureza, utilizando para ello el método de polimerización por apertura del anillo (ROP). Para la primera etapa del proyecto la cual consistió en la síntesis de lactida, se utilizaron tres sistemas experimentales distintos con el fin de determinar cuál favorecía más el proceso. El primer sistema experimental consistió en una destilación al vacío al cual se le aplicó calor, el segundo consistió en llenar el sistema con gas nitrógeno y una vez lleno, comenzar a calentar y al tercero se le suministró un flujo continuo de gas nitrógeno para crear una atmósfera inerte en el mismo durante todo el proceso.

Además, se realizaron varias corridas variando las condiciones de operación (presión, temperatura, catalizador y tiempo) para evaluar cuáles condiciones favorecían más la síntesis. Para la síntesis de lactida se trabajó en un rango de temperaturas de (140-220) °C, un rango de tiempo de operación de (3-24) h, se varió el catalizador (ácido sulfúrico y octoato de estaño) y también se realizó la síntesis sin catalizador (únicamente se deshidrató el ácido láctico). Mediante las pruebas de caracterización realizadas se determinó que la mejor muestra de lactida obtenida fue la sintetizada durante 24 h a una temperatura de 200 °C utilizando octoato de estaño (II) como catalizador y empleando el tercer sistema experimental donde se proporcionó un flujo continuo de nitrógeno para generar una atmósfera inerte que favoreciera la eliminación de agua y evitara la formación de reacciones secundarias indeseadas

Por otra parte, en lo que respecta a la segunda etapa del proyecto (polimerización de la lactida mediante el método ROP), se utilizó únicamente el tercer sistema experimental (flujo continuo de nitrógeno durante todo el proceso) y en esta ocasión se utilizaron dos temperaturas de calentamiento distintas, 160 °C y 180 °C, el tiempo de operación fue de 24 h para todas las corridas y se probaron distintos catalizadores: octoato de estaño (II), zinc

metálico y cloruro de estaño (II), para llevar a cabo la reacción. Con la caracterización de los productos obtenidos en esta etapa, se determinó que la mejor muestra fue la que se llevó a cabo utilizando una temperatura de 160 °C y octoato de estaño (II) como catalizador.

Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja (IR) se identificó los grupos funcionales de los productos obtenidos. Para el caso de la lactida, el espectro dio como resultado señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H del grupo metilo (CH₃), el grupo carbonilo, vibraciones del enlace C-H del grupo alcano y señales producidas debido a las vibraciones simétricas y asimétricas C-C y C-O del anillo lactónico. Por otra parte, para el PLA se identificó el grupo carbonilo del éster, las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H alcano, el grupo perteneciente al estiramiento OH, señales producto de la vibración de estiramiento de los enlaces C-O-C entre otras señales características.

Con la técnica de cromatografía diferencial de barrido (DSC) se determinó para la lactida seleccionada una T_m de 126.16 °C y la temperatura de descomposición se dio a 191.22 °C. Por otra parte, para el PLA la muestra seleccionada dio como resultado una T_g de 61.21 °C, una T_m de 151.45 °C, una T_c de 117.94 °C y de acuerdo con el TGA realizado alcanzó una descomposición máxima a los 381.65 °C. Con respecto al análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) los resultados obtenidos mediante la prueba de carbonos (¹³C-RMN) y de hidrógenos (¹H-RMN) mostraron que la estructura coincide en su totalidad con las muestras seleccionadas de la lactida y de PLA. Por otra parte, el análisis GPC realizado a la muestra de PLA seleccionada dio como resultado un peso molecular promedio (M_w) de 84090 g/mol y el valor de densidad obtenido mediante la prueba de densidad realizada fue de 1,2395 g/cm³ el cual es un valor que coincide con lo reportado teóricamente

A manera de recomendación para futuros proyectos relacionados con la producción de PLA, se sugiere utilizar desde el inicio ácido L-láctico, además se recomienda realizar cada corrida por duplicado mínimo y utilizar un diseño de experimentos que le permita identificar y

analizar estadísticamente, el efecto de las variables seleccionadas en la obtención de los productos de interés.

ÍNDICE GENERAL

	<i>Página</i>
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1.Polímeros	5
2.1.1.Clasificación de los polímeros	6
2.1.2.Transiciones térmicas de los polímeros de acuerdo a su estructura física	12
2.2.Ácido Láctico.....	12
2.3.Lactida	14
2.3.1.Aplicaciones de la lactida	16
2.4.Ácido poliláctico (PLA).....	16
2.4.1.Propiedades del PLA.....	17
2.4.2.Aplicaciones del PLA a nivel industrial en la actualidad	20
2.4.3.PLA y medio ambiente	21
2.4.4.Estudio de mercado y demanda del PLA.....	21
2.4.5.Ventajas y desventajas del uso del PLA.....	22
2.4.6.Métodos utilizados para la síntesis del PLA	23
2.4.7.Catalizadores utilizados en la síntesis de PLA	25
2.5.Técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos	30
2.5.1.Análisis de espectroscopia de infrarrojo	30
2.5.2.Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
2.5.3.Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	32
2.5.4.Cromatografía de permeación en gel (GPC):	32
2.5.5.Resonancia magnética nuclear (RMN):	33
2.5.6.Pruebas mecánicas de dureza, elasticidad y deformación.....	34
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1. Materiales	35

	<i>Página</i>
3.2.Experimental.....	37
3.2.1.Síntesis del éster de dilactato (Lactida).....	37
3.2.2.Purificación de la lactida obtenida	45
3.2.3.Polimerización de la lactida (apertura del anillo)	45
3.2.4.Caracterización de los productos obtenidos.....	47
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	57
4.1. Ácido láctico comercial	57
4.1.1.Caracterización del ácido láctico comercial por espectroscopía FTIR	57
4.2.Síntesis de Lactida	58
4.2.1.Caracterización de la lactida por espectroscopía FTIR	58
4.2.2.Caracterización de la lactida por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	69
4.2.3.Caracterización de la muestra de lactida seleccionada por análisis termogravimétrico	74
4.2.4.Caracterización de la muestra de lactida seleccionada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear	76
4.3.Polimerización de la lactida (obtención de PLA).....	79
4.3.1.Caracterización de los productos obtenidos en la etapa de polimerización de lactida mediante espectroscopía FTIR	80
4.3.2.Caracterización de PLA mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)....	87
4.3.3.Caracterización de las muestras de PLA seleccionadas por análisis termogravimétrico (TGA)	94
4.3.4.Caracterización de las muestras de PLA seleccionadas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).....	99
4.3.5.Análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC)	105
4.4.Análisis de densidad	108
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	111
5.1.Conclusiones.....	111
5.2.Recomendaciones	113
Bibliografía	115
APÉNDICE A. Procedimiento experimental	123

	<i>Página</i>
A.1. Análisis de espectroscopía infrarroja (IR) mediante el Espectrofotómetro infrarrojo por Transformada de Fourier Nicolet is50	123
A.1.1. Preparación del equipo	123
A.1.2. Preparación del objeto de ensayo	123
A.1.3. Procedimiento de ensayo	123
A.2. Análisis de termogravimetría (TGA)	125
A.2.1. Preparación del equipo	125
A.2.2. Preparación del objeto de ensayo	125
A.2.3. Procedimiento de ensayo	126
A.2.4. Limpieza del porta-muestras	126
A.3. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	127
A.3.1. Preparación del equipo	127
A.3.2. Preparación del objeto de ensayo	127
A.3.3. Procedimiento de ensayo	128
ANEXOS	129
Anexo 1. Fotos tomadas durante la parte experimental del proyecto	130
Anexo 2. Análisis de CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	134
A.2.1 Análisis DSC obtenidos mediante el software TA instruments para las muestras de lactida.....	134
A.2.2 Análisis DSC obtenidos mediante el software TA instruments para las muestras obtenidas en la etapa de polimerización de lactida.....	136
Anexo 3. Análisis termogravimétrico (TGA)	140
A.3.1 Análisis TGA obtenido mediante el software TA instruments para la muestra de lactida seleccionada.....	140
A.3.2 Análisis TGA obtenidos mediante el software TA instruments para las muestras de PLA seleccionadas	140
Anexo 4. Análisis de cromatografía de permeación en gel (gpc).....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 2.1. Clasificación de polímeros según su estructura de cadena: (A) lineal,(B) ramificada,(C)entrecruzada, (D) homopolímero, (E) copolímero (Hermida, 2011).....	7
Figura 2.2. Sistema amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c) de un polímero (Beltrán & Marcilla, 2013)	9
Figura 2.3. Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero cristalino (a) y para uno amorfo (b) (Beltrán & Marcilla, 2013).....	10
Figura 2.4. Enantiómeros del ácido láctico (Jiménez & Pelzer , 2013).....	13
Figura 2.5. Formas estereoisoméricas de la lactida (Jiménez & Pelzer , 2013).....	14
Figura 2.6. Esquema de síntesis de lactida a partir de una despolimerización termo-catalítica de oligómeros de ácido láctico (Jiménez & Pelzer , 2013).	15
Figura 2.7. Propiedades físicas y químicas de las diferentes formas en que se presenta el PLA (Xiao & Gauthier, 2012).....	17
Figura 2.8. Comparación de la temperatura vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) del PLA con respecto a otros polímeros (Gomez & Calderón , 2012).....	18
Figura 2.9. Síntesis de PLA mediante poli-condensación directa (Xiao & Gauthier, 2012)....	24
Figura 2.10. Síntesis de PLA mediante el método ROP (Xiao & Gauthier, 2012).....	25
Figura 2.11. Mecanismo de coordinación- inserción de lactida usando octoato de estaño como catalizador para el rompimiento del añillo (ROP) (Kazunary & Yishiharu, 2015).	27
Figura 2.12. ROP de lactida utilizando DMPA como catalizador (Porter, 2006).....	28
Figura 2.13. Catalizadores orgánicos utilizados en la polimerización de lactida (Kazunary & Yishiharu, 2015)	29
Figura 3.1. Montaje 1 de equipo experimental en el cual se utilizó un sistema de destilación al vacío (Fotos tomadas en laboratorio de Ingeniería química).....	38
Figura 3.2. Bombas de vacío utilizadas en el sistema experimental 1. (A) Para la corrida 1 y corrida 2, (B) para la corrida 3 y corrida 4.....	39

Figura 3.3. Montaje 2 de equipo experimental en el cual se utilizó nitrógeno sin flujo constante (Fotos tomadas en laboratorio de ingeniería química).....	41
Figura 3.4. Montaje 3 de equipo experimental en el cual se utilizó un flujo de nitrógeno continuo (Fotos tomadas en laboratorio de ingeniería química)	43
Figura 3.5. Equipo utilizado para realizar la prueba de espectroscopia infrarroja (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos)	48
Figura 3.6. Equipo utilizado para realizar el análisis termogravimétrico (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos)	51
Figura 3.7. Equipo utilizado para realizar la prueba de calorimetría diferencial de barrido (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos).....	52
Figura 3.8. Equipo utilizado para realizar la prueba de cromatografía de permeación en gel. Cromatógrafo (A), horno externo (B) (Foto tomada en el Laboratorio de instrumental de Ingeniería Química).	53
Figura 3.9. Curva de calibración utilizada para llevar a cabo la cromatografía de permeación en gel de las muestras de PLA.....	54
Figura 4.1. Análisis de espectroscopia infrarroja del ácido láctico comercial con 85 % pureza	57
Figura 4.2. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 1, B) corrida 2 y C) corrida 2 con purificación	60
Figura 4.3. Espectro IR del producto obtenido en A) corrida 3 y B) corrida 3 con purificación mediante estufa.....	62
Figura 4.4. Espectro IR del producto obtenido en A) corrida 4, y B) corrida 4 con purificación mediante estufa.....	63
Figura 4.5. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 5, y B) corrida 6	65
Figura 4.6. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 7, B) corrida 8, y C) corrida 9	67

Página

Figura 4.7. DSC de muestra de lactida obtenida en A) corrida 4 previamente secada en la estufa a 100 °C, B) corrida 7 con diferente tratamiento térmico durante el análisis.....	70
Figura 4.8. DSC de muestra de lactida obtenida en A) corrida 8 y B) corrida 9.....	72
Figura 4.9. Análisis TGA de la muestra de lactida seleccionada para llevar a cabo la polimerización.....	76
Figura 4.10. Análisis RMN de muestra de Lactida seleccionada para llevar a cabo la polimerización con los diferentes catalizadores (A) ¹ H-RMN, (B) ¹³ C-RMN .	77
Figura 4.11. Hidrógenos pertenecientes a la molécula de lactida (AIST, 2019)	78
Figura 4.12. Carbonos pertenecientes a la molécula de lactida (elaboración propia).....	79
Figura 4.13. Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 1 a 160 °C (espectro color rojo), con el PLA obtenido en la corrida 2 a 180 °C (espectro color azul).....	81
Figura 4.14 Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 3 a 160 °C (espectro color morado), con el PLA obtenido en la corrida 4 a 180 °C (espectro color rojo).	83
Figura 4.15. Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 5 a 160 °C (espectro color morado), con el PLA obtenido en la corrida 6 a 180 °C (espectro color rojo).	85
Figura 4.16. DSC de muestra de PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.	88
Figura 4.17. DSC de muestra de PLA obtenido en la corrida 2, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.	88
Figura 4.18. DSC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.....	90
Figura 4.19. DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 180 °C.....	92

Figura 4.20. DSC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.....	93
Figura 4.21. DSC del producto obtenido en la corrida 6 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 180 °C.....	93
Figura 4.22. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.....	95
Figura 4.23. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 2, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.....	96
Figura 4.24. TGA del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.....	97
Figura 4.25. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 5, utilizando la lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.....	98
Figura 4.25. Análisis RMN del PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C. (A) ¹ H-RMN, (B) ¹³ C-RMN	100
Figura 4.26. Estructura del PLA con los hidrógenos señalados (elaboración propia)	101
Figura 4.27. Estructura del PLA con los carbonos señalados (elaboración propia).....	101
Figura 4.28. Análisis RMN del PLA en la corrida 10, utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C. (A) ¹ H-RMN, (B) ¹³ C-RMN.....	102
Figura 4.29. Análisis RMN del producto obtenido en la corrida 12 de la etapa de polimerización ,utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C. (A) ¹ H-RMN, (B) ¹³ C-RMN.....	104
Figura A.1. Producto obtenido en la corrida 1 (A) y en la corrida 2 (B) de la síntesis de lactida	130

Página

Figura A.2. Cambio de color que se dio al agregar ácido sulfúrico en la corrida 7 de la síntesis de lactida.....	130
Figura A.3 . Muestra obtenida en la corrida 7, utilizando ácido sulfúrico como catalizador.	131
Figura A.4. Producto obtenido en la corrida 8 (A) y en la corrida 9 (B) de la síntesis de lactida	131
Figura A.5. Productos obtenidos en la etapa de polimerización utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (A) Corrida 1 (B) Corrida 2	132
Figura A.6. Productos obtenidos en la etapa de polimerización utilizando cloruro de estaño (II) como catalizador (A) Corrida 3 (B) Corrida 4	132
Figura A.7 . Muestras obtenidas en la corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 4 secadas en la estufa a 100 °C y previamente disueltas en cloroformo.	133
Figura A.8. Producto obtenido en la etapa de polimerización utilizando zinc metálico como catalizador (Corrida 5)	133
Figura A.9. DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de síntesis de lactida secado en la estufa por tres días a 100 °C.	134
Figura A.10. DSC del producto obtenido en la corrida 7 de la etapa de síntesis de lactida utilizando ácido sulfúrico como catalizador	134
Figura A.11. DSC del producto obtenido en la corrida 8 de la etapa de síntesis de lactida utilizando octoato de estaño (II) como catalizador.	135
Figura A.12. DSC del producto obtenido en la corrida 9 de la etapa de síntesis de lactida, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (muestra seleccionada)	135
Figura A.13. DSC de muestra de lactida comercial (análisis realizado por la estudiante Natalia Rojas en el Lanamme)	136
Figura A.14. DSC del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.....	136

- Figura A.15.** DSC del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C..... 137
- Figura A.16.** DSC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C..... 137
- Figura A.17.** DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 180 °C..... 138
- Figura A.18.** DSC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C..... 138
- Figura A.19.** DSC del producto obtenido en la corrida 6 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 180 °C..... 139
- Figura A.20.** TGA del producto obtenido en la corrida 9 de la etapa de síntesis de lactida, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (muestra seleccionada) 140
- Figura A.21.** TGA del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C..... 140
- Figura A.22.** TGA del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C..... 141
- Figura A.23.** Curva DTG del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C..... 141
- Figura A.24.** TGA y DTG del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C..... 142

Página

- Figura A.25.** TGA y DTG del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C..... 142
- Figura A.26.** GPC del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C..... 143
- Figura A.27.** GPC del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C..... 144
- Figura A.28.** GPC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C..... 145
- Figura A.29.** GPC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C..... 146

ÍNDICE DE CUADROS

	<i>Página</i>
Cuadro 2.1. Propiedades fisicoquímicas del ácido láctico (Garcés, 2016).....	14
Cuadro 2.2. Propiedades físicas de las diferentes formas estereoisoméricas de la lactida (Jiménez & Pelzer , 2013).....	15
Cuadro 2.3. Propiedades físicas del ácido Poliláctico (OCTAVE, 2014).....	19
Cuadro 2.4. Propiedades mecánicas del ácido poliláctico (PLA) (Medina, 2015).....	20
Cuadro 2.5. Comparación entre métodos para la producción de PLA.....	30
Cuadro 3.1. Equipos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto	35
Cuadro 3.2. Reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis de PLA.....	36
Cuadro 3.3. Condiciones de operación y métodos utilizados para la síntesis de lactida	44
Cuadro 3.4. Métodos y condiciones de operación empleadas en la polimerización de lactida	47
Cuadro 3.5. Parámetros de medición utilizados para los espectros ^1H y ^{13}C de la muestra de lactida seleccionada.	49
Cuadro 3.6. Parámetros de medición utilizados para los espectros ^1H y ^{13}C de los productos obtenidos de la polimerización.....	50
Cuadro 4.1. Grupos funcionales identificados en los espectros obtenidos para las muestras de las corridas 3 y 4 secadas en la estufa.....	64
Cuadro 4.2. Grupos funcionales identificados en las muestras de las corridas 8 y corrida 9 secadas en la estufa.....	67
Cuadro 4.3. Propiedades térmicas de los productos obtenidos en la síntesis de lactida determinadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido.....	73
Cuadro 4.4. Señales obtenidas mediante análisis ^{13}C -RMN para la muestra de lactida	78

Cuadro 4.5. Señales obtenidas mediante análisis ^{13}C -RMN para la muestra de lactida	79
Cuadro 4.6. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros	82
los espectros obtenidos en las muestras de las corridas 1 y 2.....	82
Cuadro 4.7. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros	84
obtenidos en las muestras de las corridas 3 y 4.	84
Cuadro 4.8. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros	86
obtenidos en las muestras de las corridas 5 y 6.	86
Cuadro 4.9. Propiedades térmicas del PLA sintetizado con diferentes catalizadores,.....	89
determinadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido.	89
Cuadro 4.10 Propiedades obtenidas mediante análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC).....	106
Cuadro 4.11. Datos de densidad obtenidos para las muestras de PLA seleccionadas.....	108

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

El uso de polímeros provenientes del petróleo en la vida cotidiana ha perturbado considerablemente al ecosistema debido a su lenta degradación, además, la dificultad de reciclaje del mismo ha generado una gran acumulación de residuos en el medio ambiente provocando a su vez una gran contaminación. Debido a esa problemática surge como reto reducir la contaminación ambiental a nivel mundial, y para lograr cumplir con dicha meta es necesario plantear una nueva estrategia de desarrollo que permita la implementación de ciencia más verde y al mismo tiempo encontrar nuevas formas de fabricación de productos que sean favorables con el medio ambiente (biodegradables) cuyo desecho implique la reintegración al medio de los recursos utilizados para su producción.

Es por ese motivo que se debe remplazar el plástico convencional (de origen petroquímico) que tiene una descomposición lenta y es altamente contaminante, por un plástico que tenga una biodegradación más rápida y además ocasione un menor impacto en el medio ambiente (bioplástico). Dado a que los bioplásticos tienen su origen en materias primas renovables, éstos son definidos como plásticos que se degradan por la acción de microorganismos. La estructura polimérica de los bioplásticos les permite mantener la integridad física durante su manufactura, almacenamiento, envasado, comercialización y uso por el consumidor. Sin embargo, a diferencia de los plásticos tradicionales, al final de su vida útil son desechados y si se someten a un proceso de compostaje adecuado pueden sufrir cambios químicos por influencia de humedad, temperatura y microorganismos que los transforman en sustancias simples o en componentes menores que eventualmente se asimilan al medio ambiente. Gracias a su biodegradabilidad, los bioplásticos, como el PLA, se utilizan como sustitutos del plástico tradicional para el embalaje y envasado de alimentos, también tienen aplicaciones en la agricultura, la construcción, la medicina como implantes o suturas o bien en la farmacia para dispersión de compuestos en los medicamentos (Escudero, 2011).

La importancia de este proyecto radica en producir un biopolímero (bioplástico) conocido como PLA (ácido poliláctico) a partir de una solución concentrada ácido láctico. El PLA surge como una alternativa ante la problemática de contaminación debido al amplio rango de propiedades que posee, ya que además de ser biodegradable, es un material versátil que se hace a partir de productos 100 % renovables, es inodoro, resistente a la humedad y a la grasa, tiene baja densidad, una baja inflamabilidad y además se puede formular para ser rígido o flexible dependiendo del proceso de fabricación y del uso que se le vaya a dar (Serna & Rodríguez , 2003).

Debido a las propiedades que posee el PLA, ha encontrado numerosas aplicaciones como empaques para la industria de alimentos, como yogurt, mantequilla, margarina y quesos debido a que ofrece una barrera protectora contra la luz, grasas, humedad y gases. Además, gracias a su transparencia y brillo y su facilidad de procesado en la extrusión y el termoconformado, se utiliza ya en la producción de piezas rígidas. A su vez, el PLA se usa como implante en cirugía estética y reconstructiva, así como en el ámbito de la telefonía o tarjetas inteligentes sustituyendo materiales como el PVC (Lunt & Shafer, 2002). Cabe destacar que el PLA es el polímero biodegradable más prometedor, ya que su preparación parte de productos agrícolas, lo cual hace que no aumente el contenido de dióxido de carbono (CO₂) y además las propiedades que posee (mayores temperaturas de fusión y de transición vítrea) en comparación con otros biopolímeros, son superiores (Montero , 2012).

El presente trabajo de investigación ofrece un estudio a nivel de laboratorio de la síntesis de PLA a partir de ácido láctico utilizando el método de ruptura del anillo (ROP), así como las condiciones necesarias (tiempo, temperatura, presión y catalizador) para llevar a cabo la producción de este biopolímero. Esto con el objetivo de dar un aporte a la problemática de impacto ambiental causado por el uso de plásticos derivados del petróleo y a su vez impulsar futuras investigaciones relacionadas con el desarrollo de materiales amigables con el ambiente y así abrir puertas al aprovechamiento de recursos renovables para la búsqueda del desarrollo sostenible y a su vez impulsar la química verde del país.

Para lograr lo anteriormente mencionado, sintetizar el PLA mediante el método ROP, el proyecto cuenta con los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una investigación bibliográfica que incluya conceptos involucrados en la polimerización del ácido láctico mediante el método ROP, catalizadores que favorecen la reacción, factores determinantes en el proceso, propiedades del PLA, aplicaciones y técnicas utilizadas en la caracterización del mismo.
- Sintetizar el éster de dilactato (lactida).
- Purificar la lactida obtenida.
- Caracterizar la lactida obtenida.
- Definir las variables a estudiar y sus niveles.
- Llevar a cabo la polimerización de lactida y determinar las mejores condiciones de reacción.
- Redactar el informe del proyecto.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Polímeros

Los polímeros son moléculas de gran tamaño (macromoléculas) constituidas por “eslabones” orgánicos denominados monómeros, los cuales se unen mediante enlaces covalentes. Dependiendo de su origen, los polímeros se clasifican en naturales y sintéticos. Los polímeros sintéticos son macromoléculas creados por el ser humano y contienen entre uno y tres tipos de unidades diferentes que se repiten, mientras que los naturales son sustancias producidas por organismos vivos, como lo son la celulosa, el ADN y las proteínas los cuales presentan estructuras mucho más complejas (Hermida, 2011).

Los polímeros sintéticos se producen mediante un proceso denominado polimerización donde se da la reacción de miles de monómeros los cuales pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular. Las reacciones de polimerización se dan por adición, también conocido como crecimiento de cadena, por condensación y por polimerización de apertura de anillo (ROP) (Chávez, 2016).

Polimerización por adición o crecimiento de cadena

La polimerización por adición o crecimiento de cadena se caracteriza por contar con intermediarios del proceso tales como son los radicales libres, iones o complejos metálicos presentes en la reacción que son transitorios y no pueden aislarse. Es decir, la polimerización transcurre mediante la adición continua de un monómero a una cadena en crecimiento la cual contiene un extremo activado hasta el momento de la terminación, es por ello que en los polímeros de adición, la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que tiene el monómero de partida por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica. El grupo más importante que poseen corresponde a los formados a partir de los monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono; un ejemplo de ello es el caso de la polimerización del policloruro de vinilo o mejor conocido como PVC (Ghosh, 2012).

Polimerización por condensación o polimerización en etapas:

Los polímeros formados por condensación se constituyen a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, como es el caso del agua. La polimerización transcurre mediante la reacción entre grupos funcionales los cuales usualmente son de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH) o amina (-NH₂). El grupo funcional resultante de la reacción pasa a formar parte de la cadena principal del polímero y se repite de manera ininterrumpida a lo largo de ella (Ghosh, 2012).

En la policondensación las cadenas están continuamente creciendo por combinación de otras más cortas, es decir, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrámeros y finalmente después de una serie de pasos los polímeros, por lo que el peso molecular crece exponencialmente con la conversión, por lo que sólo es posible encontrar un polímero de alto peso molecular cuando está finalizada la polimerización (Ghosh, 2012).

Polimerización por apertura de anillos de monómeros cíclicos

La polimerización por apertura de anillos de monómeros cíclicos es la que se da cuando un monómero cíclico es convertido en un polímero que no contiene anillos en su estructura molecular, es decir, los anillos del monómero se abren y se extienden a lo largo de la cadena polimérica. Mediante este proceso se obtienen polímeros de alto peso molecular y puede darse por etapas (condensación) o por adición (cadenas), dependiendo de las condiciones de la reacción y el tipo de catalizador utilizado (Dubois & Coulembier, 2005).

2.1.1. Clasificación de los polímeros

2.1.1.1. Según su origen:

Tal y como se mencionó con anterioridad, según su origen, los polímeros pueden ser sintéticos si son creados por el hombre o naturales si se producen por organismos vivos tales como celulosa, almidón, etc (Ghosh, 2012).

2.1.1.2. Según la estructura de la cadena:

De acuerdo con la estructura de cadena, los polímeros se pueden clasificar en lineales, ramificados, entrecruzados, homopolímero o copolímero. En la Figura 2.1 se observan cada una de estas configuraciones.

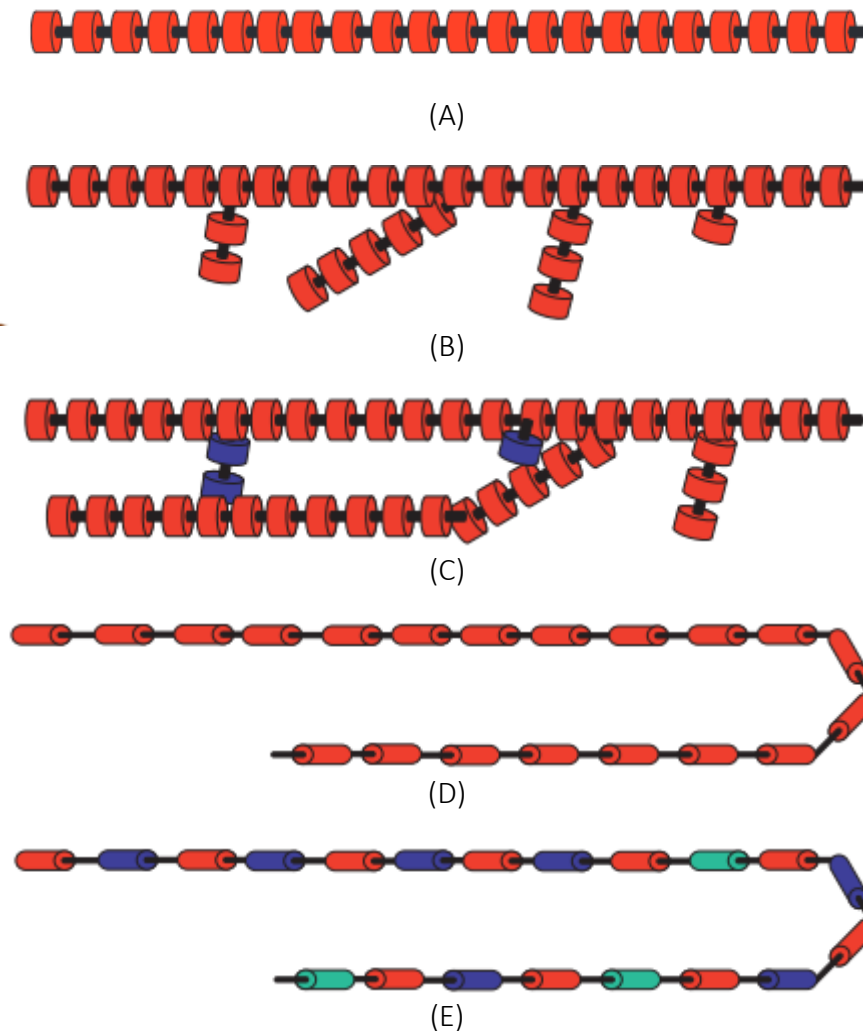


Figura 2.1. Clasificación de polímeros según su estructura de cadena: (A) lineal, (B) ramificada, (C) entrecruzada, (D) homopolímero, (E) copolímero (Hermida, 2011).

2.1.1.2.1. Lineal:

En este tipo de configuración siempre se repite el mismo tipo de unión y la cadena no presenta ningún tipo de ramificación tal y como se observa en la Figura 2.1 (A).

2.1.1.2.2. Ramificado:

A diferencia de la configuración de cadena lineal, la estructura de cadena ramificada presenta cadenas laterales unidas a la cadena principal tal y como se aprecia en la Figura 2.1 (B).

2.1.1.2.3. Entrecruzado:

En este tipo de estructura se da la formación de enlaces entre las cadenas vecinas, es decir, los polímeros poseen estructura tridimensional y las cadenas están unidas unas a otras mediante enlaces químicos. En la Figura 2.1 (C) se observa la configuración para este tipo de cadena.

2.1.1.2.4. Homopolímero:

Son los polímeros en los que todos los monómeros constituyentes son iguales (cadena homogénea). En la Figura 2.1 (D) se muestra la estructura que presenta este tipo de polímeros.

2.1.1.2.5. Copolímero:

Son los polímeros que están formados por dos o más monómeros distintos (cadena heterogénea), tal y como se observa en la Figura 2.1 (E).

2.1.1.3. Según el comportamiento térmico:

2.1.1.3.1. Termoplásticos:

Los polímeros termoplásticos tiene la característica de que se comporta de manera plástica a elevadas temperaturas. Los materiales termoplásticos son polímeros lineales no entrecruzados que tienden a hacerse fluidos al calentarse y la forma que adquieren la mantienen al enfriarse. El proceso de calentamiento y enfriamiento puede repetirse una y otra vez (considerando que no se sometan a procesos de descomposición térmica), es decir, los materiales termoplásticos pueden fundirse y procesarse reversiblemente por lo que son reciclables (Ghosh, 2012).

2.1.1.3.2. Termorrígidos:

Los termorrígidos también se les conoce como termoestables y a diferencia de los polímeros termoplásticos, debido a su estructura entrecruzada no funden y son

insolubles, por lo que este tipo de polímeros no pueden ser reprocesados después de haber sido conformados (Ghosh, 2012).

2.1.1.3.3. Elastómeros:

Los elastómeros también reciben el nombre de cauchos o hules y son materiales cuya característica principal es poseer una elasticidad instantánea, completamente recuperable e ilimitada a altas deformaciones. El comportamiento térmico de este tipo de polímeros puede variar de un termoplástico a un termorrígido dependiendo de su estructura (lineal o reticulada). El comportamiento elástico que poseen se debe a que las largas cadenas poliméricas se encuentran enrolladas y al aplicar una fuerza, las mismas se desenredan, es decir, cuando se libera el esfuerzo, las cadenas vuelven a enrollarse y el polímero recupera su forma y tamaño original. Los elastómeros tienen su aplicación en llantas, mangueras, empaques, entre otros (Ghosh, 2012).

2.1.1.4. Estructura física de los polímeros:

De acuerdo a su estructura física, los polímeros pueden ser amorfos o cristalinos. Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente (Beltrán & Marcilla, 2013). En la Figura 2.2 se muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y uno cristalino.

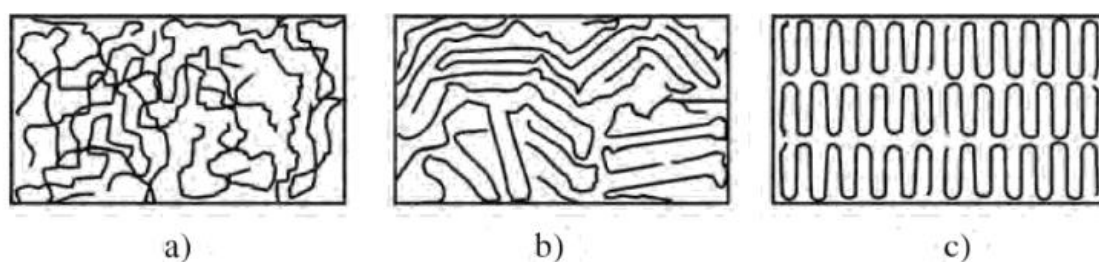


Figura 2.2. Sistema amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c) de un polímero (Beltrán & Marcilla, 2013)

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Por el contrario, los polímeros no cristalinos o amorfos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura como es el caso de los polímeros ramificados, polímeros atácticos (sus grupos funcionales están

dispuestos al azar) y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes. Es decir, la cristalinidad es una propiedad que se relaciona directamente con el orden molecular, mientras que una sustancia en la cual no existe orden molecular se considera amorfo. Cabe destacar que la estructura cristalina y amorfa de un polímero depende fundamentalmente de su estructura molecular y del procesado que se le aplique al mismo (Beltrán & Marcilla, 2013).

En la Figura 2.3 se muestra el comportamiento que experimentan los polímeros de acuerdo con la cristalinidad que poseen.

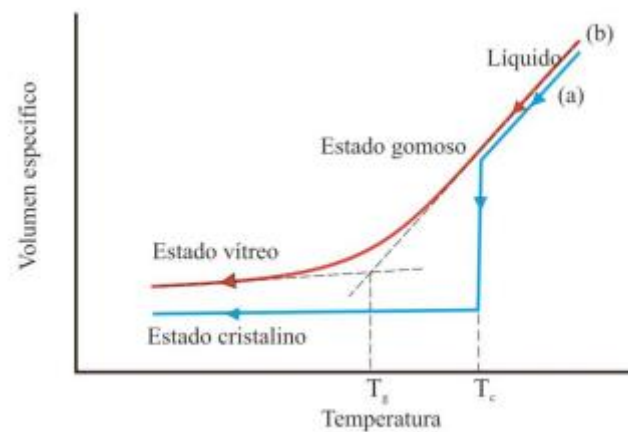


Figura 2.3. Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero cristalino (a) y para uno amorfo (b) (Beltrán & Marcilla, 2013).

En los polímeros amorfos, tal y como se aprecia en la Figura 2.3, a medida que la temperatura desciende se produce una disminución paulatina del volumen específico del material. Además, en estos polímeros existe una temperatura la cual es denominada temperatura de transición vítrea, a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de las propiedades, tal y como se observa en la Figura 2.3 la temperatura a la cual se da un cambio de la pendiente de la curva es la temperatura de transición vítrea (T_g) ya que por debajo de esa temperatura el polímero se vuelve duro y frágil de manera que se comporta como un vidrio ya que la movilidad de las cadenas es muy restringido (Beltrán & Marcilla, 2013).

A temperaturas superiores a la T_g , segmentos relativamente grandes del material (de 10 o 50 unidades de repetición) se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos,

logrando de esta manera modificar su conformación, mientras que por debajo de la T_g los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo de esta manera una reorganización de la estructura. Por ese motivo es que por debajo de esa temperatura, los polímeros amorfos tienen muchas propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos tales como la rigidez, la fragilidad y la transparencia. Y por encima de la T_g las cadenas adquieren una mayor movilidad por lo que presentan propiedades similares a los cauchos o elastómeros (Beltrán & Marcilla, 2013).

Cabe destacar que los polímeros completamente amorfos solo muestran la temperatura de transición vítrea en sus análisis térmicos, esto debido a que como se mencionó anteriormente, a temperaturas superiores a ésta las cadenas adquieren una mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas (no hay una fusión real) por lo que se menciona como intervalo de reblandecimiento y no se puede afirmar que el polímero se encuentra fundido (Beltrán & Marcilla, 2013).

Por otra parte, cuando un material es cristalino o semicristalino, se enfría desde su estado líquido y se produce un repentino descenso de su volumen específico, tal como se observa en la curva azul de la Figura 2.3. La disminución de volumen se da cuando hay un mayor empaquetamiento de las cadenas poliméricas las cuales se ordenan bajo la acción de fuerzas secundarias. A medida que el enfriamiento continúa también se reduce la movilidad de las cadenas que no integran los cristales, es decir, se manifiesta la transición vítrea en la región amorfa. El cambio dependiente en la curva del volumen específico debida a esta transición será apreciable si la fracción amorfa de la muestra es significativa (Beltrán & Marcilla, 2013).

Los polímeros semicristalinos al igual que los amorfos, presentan temperatura de transición vítrea, ya que la cristalización ocurre hasta una determinada extensión y siempre habrá regiones amorfas en un sólido (Beltrán & Marcilla, 2013).

2.1.2. Transiciones térmicas de los polímeros de acuerdo a su estructura física

Los materiales poliméricos se caracterizan por presentar dos tipos de transiciones térmicas principales, la temperatura de fusión cristalina (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g).

2.1.2.1. Temperatura de fusión (T_m):

La temperatura de fusión es una transición de primer orden (ocurre un cambio de fase) la cual representa un proceso de pseudo-equilibrio entre el volumen cristalino del polímero y el estado fundido del mismo. En otras palabras, se puede decir que la temperatura de fusión es la temperatura por debajo de la cual las cadenas se organizan para formar regiones cristalinas. Cabe destacar que la fusión de un polímero generalmente ocurre a lo largo de un rango de temperaturas por lo que no se observa una transición abrupta (López & Mendizábal, 2015).

2.1.2.2. Temperatura de transición vítrea:

La temperatura de transición vítrea representa una transición de segundo orden y es la temperatura debajo de la cual el movimiento molecular se congela y el polímero se comporta como un vidrio. Es decir, es la temperatura a la cual se produce la transición de comportamiento elastomérico a comportamiento vítreo (López & Mendizábal, 2015).

2.2. Ácido Láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) es uno de los primeros ácidos orgánicos conocidos, se presenta como un componente normal en la sangre y en los músculos de los seres de origen animal. A nivel industrial el ácido láctico puede ser obtenido por vía química o por fermentación bacteriana. La producción química está basada en la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) para dar como resultado lactonitrilo, el cual puede ser hidrolizado a ácido láctico; otro tipo de producción consiste en la reacción a alta presión de acetaldehído con monóxido de carbono y agua en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Por otro lado, la producción biotecnológica se basa en la fermentación bacteriana de un medio que contenga carbohidratos fermentables en su composición y por la acción de diversos microorganismos principalmente del grupo de

bacterias ácido lácticas. La producción biotecnológica depende directamente de varios factores tales como el tipo de microorganismo, el pH, la temperatura, la fuente de carbono, la fuente de nitrógeno, entre otros (Gonzalez , 2016).

La síntesis química a diferencia de la producción biotecnológica en la cual se forma enantiómeros D (-) o L (+) los cuales son ópticamente activos, tiene la desventaja de que el ácido láctico producido es una mezcla de D y L ácido láctico ópticamente inactivo, por lo cual el 90 % del ácido láctico que se produce a nivel mundial es elaborado mediante la fermentación (por vía biotecnológica) (Gonzalez , 2016).

El ácido láctico cuenta con un átomo de carbono quiral del cual existen dos estereoisómeros que son ópticamente activos (enantiómeros L y D), y un ácido racémico con propiedades distintas a los enantiómeros ópticamente activos, el ácido DL- láctico (Jiménez & Pelzer , 2013). En la Figura 2.4 se muestran las estructuras de las distintas configuraciones que presenta el ácido láctico.

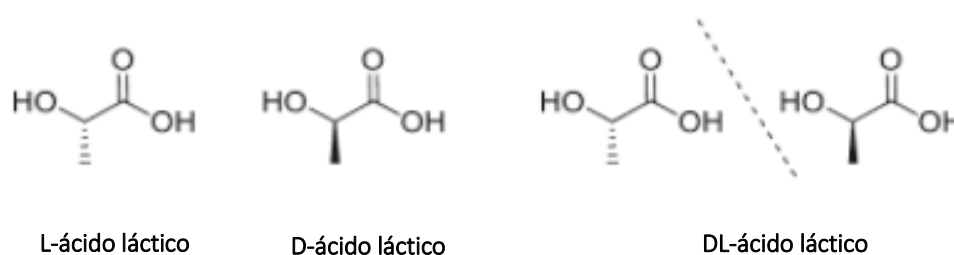


Figura 2.4. Enantiómeros del ácido láctico (Jiménez & Pelzer , 2013)

Tal y como se observa en la Figura 2.4, el ácido láctico se presenta bajo tres formas, la forma dextrógira o D-ácido láctico, la forma levógira o L-ácido láctico y su forma racémica (DL-ácido láctico). Cabe destacar que los ácidos L- láctico y D- láctico se sintetizan mediante la fermentación, mientras que el ácido DL- láctico consiste en una mezcla equimolar de las formas dextrógira y levógira, es decir, la mezcla racémica se forma mediante cantidades idénticas de los isómeros D-ácido láctico y L-ácido láctico y se lleva a cabo mediante la producción química (Jiménez & Pelzer , 2013).

A continuación, en el Cuadro 2.1 se muestran las propiedades fisicoquímicas del ácido láctico.

Cuadro 2.1. Propiedades fisicoquímicas del ácido láctico (Garcés, 2016)

Propiedad	Valor
Fórmula química	$C_3H_6O_3$
Peso Molecular (g/mol)	90.08
Punto de fusión (°C)	L(+) y D(-) : 52.8-54 DL (según su composición): 16.8 – 33
Punto de ebullición (°C)	125-140
Viscosidad ($mN \cdot s \cdot m^{-2}$)	40.33
Densidad ($g \cdot L^{-1}$)	1.249
Índice de refracción	1.4414

Algunos de los usos que se le puede dar al ácido láctico son los siguientes (Dautant, 2001):

- Industria alimenticia: acidulante o preservante
- Industria química: solvente o agente controlador de pH, o bien como catalizador en la producción de resinas fenólicas
- Industria de plásticos: precursor del ácido poliláctico
- Industria de pinturas: agente dispersante.

2.3. Lactida

La lactida es un compuesto natural y renovable producido a partir del ácido láctico y la cual presenta cuatro formas estereoisoméricas que se muestran en la Figura 2.5:

- L- lactida
- D-lactida
- Meso- lactida
- Rac-lactida

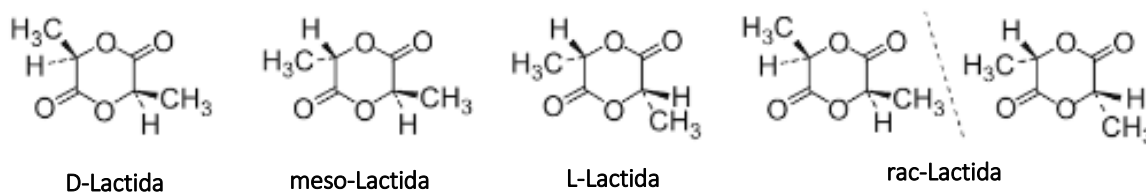


Figura 2.5. Formas estereoisoméricas de la lactida (Jiménez & Pelzer , 2013).

Las propiedades van a variar entre una forma estereoisomérica y otra, en el Cuadro 2.2 se muestran distintas propiedades para cada una de las formas de la lactida:

Cuadro 2.2. Propiedades físicas de las diferentes formas estereoisoméricas de la lactida (Jiménez & Pelzer, 2013).

Propiedad	Unidad	D-Lactida	L-Lactida	meso-Lactida	rac-Lactida
Número CAS		13076-17-6	4511-42-6	13076-19-2	116559-43-4
Peso molecular	g/mol	144,12	144,12	144,92	-
Punto de fusión	°C	96-97	96	53	125
Punto de ebullición	°C	-	-	-	142 (20 mbar)
Calor de fusión	J/g	-	146	128	185
Calor de vaporización	kJ/mol	-	63	-	-
Densidad del sólido	g/mL	-	1,32-1,38	1,32-1,38	-
Viscosidad del líquido	mPa·s	-	2,71 (110 °C); 2,23 (120 °C); 1,88 (130 °C)	-	-

La síntesis de lactida se da a través de dos etapas, primero se da la oligomerización del ácido láctico, seguido por una ciclación. Cabe destacar que la síntesis de L-lactida se da si se utiliza ácido L-ácido láctico, al igual que si se desea producir D-lactida se utiliza D-ácido láctico. Además, una vez concluida la etapa de ciclación, se debe de incluir una etapa de purificación para así obtener el grado de pureza necesario para llevar a cabo la polimerización de la lactida en PLA (ver Figura 2.6) (Jiménez & Pelzer, 2013).

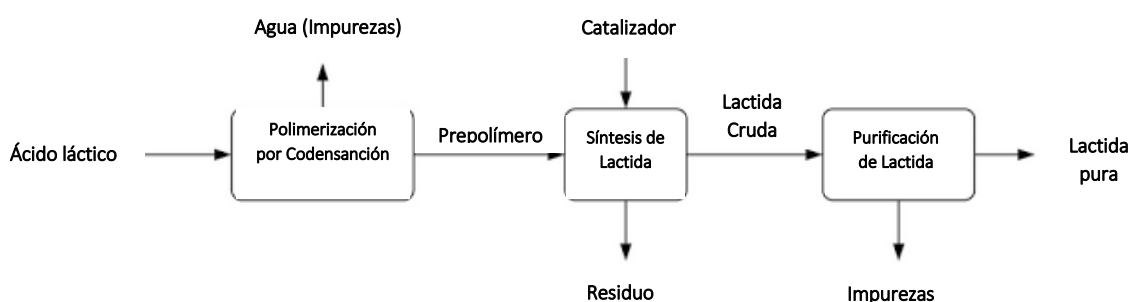


Figura 2.6. Esquema de síntesis de lactida a partir de una despolimerización termocatalítica de oligómeros de ácido láctico (Jiménez & Pelzer, 2013).

De acuerdo con la Figura 2.6, el procedimiento que se sigue según Jiménez et al. (2013) para la síntesis de lactida es mediante la auto-esterificación (reacción con sí mismo) del ácido láctico a temperaturas de (120 – 130) °C, posteriormente mediante el uso de aire,

se remueve el agua del producto obtenido. Luego, se le añade óxido de zinc como catalizador y se calienta a 200 °C. Por último, se somete a una destilación al vacío para así obtener la lactida pura, la cual es la materia prima necesaria para la producción de PLA (Jiménez & Pelzer , 2013).

Es importante mencionar que, entre los métodos más comunes utilizados para llevar a cabo la purificación de la lactida están la destilación al vacío, más utilizada, y la cristalización ya sea con el uso de solventes o por fusión, sin embargo, el método de cristalización no es muy efectivo para eliminar impurezas (Jiménez & Pelzer , 2013).

2.3.1. Aplicaciones de la lactida

La lactida no solo es utilizada como materia prima en la producción de PLA, también se utiliza en la industria alimentaria como regulador de pH, aditivo para la preservación de productos lácteos o cárnicos y además tiene aplicaciones en la industria química como reactivo para reacciones químicas, agente de mejoramiento de la combustión de carbón y petróleo, entre otros (Futero, s.f.).

2.4. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico es un poliéster alifático termoplástico que se obtiene de la polimerización de ácido láctico. El PLA es un polímero biodegradable altamente versátil, que se hace a partir de recursos 100 % renovables, tales como maíz, remolacha, trigo u otros productos ricos en almidón de los cuales se puede sintetizar el ácido láctico (molécula precursora). Este ácido cuenta con características equivalentes o incluso mejores a los plásticos derivados del petróleo, lo cual lo hace apto y eficaz para una gran variedad de usos. Además, el hecho de ser un plástico biodegradable, lo convierte en un polímero sumamente atractivo al consumidor, porque no genera una fuente de contaminación al medio ambiente, como sucede con los plásticos de origen petroquímico (Cuichán , 2015).

Este biopolímero puede ser amorfo o semicristalino y posee una alta resistencia mecánica, de plasticidad térmica, es maleable y además de ser biodegradable tiene propiedades de barrera y biocompatibilidad, lo cual lo ha convertido en un biopolímero

empleado en una amplia variedad de aplicaciones en diferentes industrias como la médica, textil, aeronáutica, etc (Cuichán , 2015).

Es importante mencionar que el alto costo de producción del ácido poliláctico ha sido el impedimento más importante en el desarrollo del mismo, sin embargo, con el transcurso del tiempo debido a la gran variedad de tecnologías, así como la fermentación de la glucosa para la obtención de ácido láctico, ha facilitado la producción y a su vez ha aumentado considerablemente el interés en este biopolímero (PLA).

2.4.1. Propiedades del PLA

Las propiedades físicas y mecánicas del PLA van a depender del peso molecular, composición y cristalinidad del mismo. Por ejemplo, si se utiliza un 100 % de ácido L-Láctico, el PLA obtenido será un material que presentará un alto punto de fusión y además tendrá una alta cristalinidad. En el caso de que se utilice una mezcla D y L, el polímero resultante será amorfo con una temperatura de transición vítrea de 60 °C. Por otro lado, si la mezcla contiene 90 % D y 10 % L, se obtendrá un material copolimérico, el cual puede polimerizarse en forma orientada, con temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea (Serna & Rodríguez , 2003). En la Figura 2.7 se muestra la comparación de algunas propiedades físicas y químicas dependiendo de si se usa el estereoisómero L, D o LD para la producción de PLA:

Propiedades	PDLA	PLLA	PDLA
Solubilidad	Todos son solubles en benceno, cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, etc., pero son insolubles en etanol, metanol y en hidrocarburos alifáticos.		
Estructura cristalina	Cristalino	Semicristalino	Amorfo
Temperatura de fusión (T_m)/°C	~180	~180	Variable
Temperatura de transición vítrea (T_g)/°C	50-60	55-60	Variable
Temperatura de descomposición / °C	~200	~200	185-200
Alargamiento de rotura / (%)	20-30	20-30	Variable
Fuerza de ruptura/(g/d)	4.0-5.0	5.0-6.0	Variable

Figura 2.7. Propiedades físicas y químicas de las diferentes formas en que se presenta el PLA (Xiao & Gauthier, 2012).

A continuación, se detallan algunas de las propiedades más importantes del ácido poliláctico:

2.4.1.1. Propiedades térmicas

El PLA tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente (57-58) °C, cuando se encuentra por encima de esta temperatura el comportamiento del mismo es elástico, sin embargo, cuando está por debajo de $T_g = 45$ °C se comporta como un polímero frágil. La temperatura de transición vítrea del PLA depende de la pureza del producto y del peso molecular que este posea. En la Figura 2.8 se muestra una comparación del PLA con respecto a otros polímeros, y es posible observar que este presenta una menor temperatura de fusión y una mayor temperatura de transición vítrea (Gomez & Calderón , 2012).

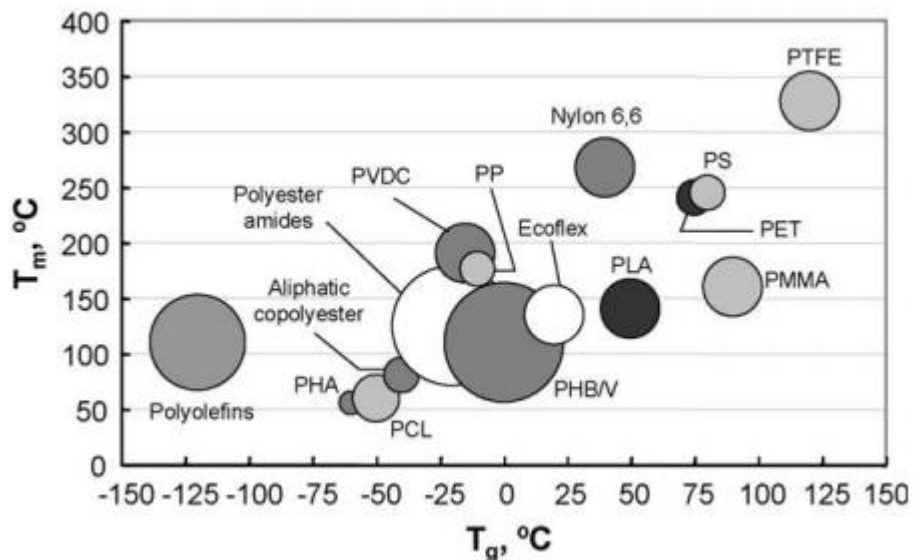


Figura 2.8. Comparación de la temperatura vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) del PLA con respecto a otros polímeros (Gomez & Calderón , 2012)

2.4.1.2. Cristalinidad

El PLA puede ser producido de una forma 100 % amorfa, o hasta una forma 40 % cristalina. Esta propiedad va a depender de la cantidad de L-ácido láctico o D-ácido láctico que posea. Si contiene más de un 93 % de L-ácido láctico se puede clasificar como semi-cristalino, pero cuando posee entre (50-93) % de L-ácido láctico es amorfo en su totalidad (Gomez & Calderón , 2012).

Con respecto a la cinética de cristalización, cabe destacar que conforme disminuye el peso molecular del PLA, aumenta su velocidad de cristalización y, además, esta va a depender en gran medida de la composición del copolímero.

2.4.1.3. Solubilidad

El ácido poliláctico es soluble en compuestos orgánicos, tales como acetona, piridina, xileno, acetato de etilo, cloroformo, entre otros. Por otra parte, en solventes como el agua, metanol, etanol y alcanos, no es soluble (Gomez & Calderón , 2012).

2.4.1.4. Propiedades reológicas

El estudio de las propiedades reológicas es de suma importancia a la hora de caracterizar un termoplástico, en el caso específico del PLA, estas propiedades van a depender de la temperatura, peso molecular y velocidad de corte. En el caso de la viscosidad de fundición del PLA de alto peso molecular, esta va a oscilar entre (500-1000) Pa·s a velocidades de corte de (10-50) s⁻¹ y cuando está fundido se comporta como un pseudoplástico (fluido no-newtoniano), mientras que el PLA de bajo peso molecular muestra un comportamiento newtoniano a velocidades típicas de corte. Cabe destacar que el PLA semicristalino tiende a tener una viscosidad mayor de corte que el PLA amorfo, y que cuando la velocidad de corte aumenta, la viscosidad de fundición disminuye (Gomez & Calderón , 2012).

En el Cuadro 2.3 se muestra un resumen de algunas de las propiedades físicas del PLA.

Cuadro 2.3. Propiedades físicas del ácido Poliláctico (OCTAVE, 2014).

Propiedad física	Valor
Formula molecular	(C ₃ H ₄ O ₂) _n
Densidad (g/m ³)	1.21-1.25
Temperatura de fusión (°C)	150-180
Temperatura de descomposición (°C)	230
Temperatura de transición vítrea (°C)	45-60
Módulo de elasticidad (GPa)	3.63
Solubilidad	Insoluble en agua y soluble en acetona, cloroformo, entre otros.

Por otra parte, para poder determinar si es el PLA es un buen plástico, se deben medir sus propiedades mecánicas, ya que estas determinan si puede ser utilizado para una determinada aplicación o no, a continuación, en el Cuadro 2.4 , se muestran algunas propiedades mecánicas que posee el ácido poliláctico:

Cuadro 2.4. Propiedades mecánicas del ácido poliláctico (PLA) (Medina, 2015).

Propiedad	Valor
Dureza de Rockwell	70-90 Escala H 120 Escala L
Módulo de elasticidad (MPa)	3000-4000
Resistencia a la flexión (MPa)	100
Módulo de flexión (MPa)	4000-5000
Fuerza de tensión (MPa)	40-60
Módulo de tensión (MPa)	3000-4000

2.4.2. Aplicaciones del PLA a nivel industrial en la actualidad

La síntesis del Ácido Poliláctico (PLA) es de suma importancia ya que permite potencialmente reemplazar polímeros provenientes de recursos no renovables. Además, debido a su amplio rango de propiedades tales como su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, entre otras, el biopolímero PLA ha encontrado numerosas aplicaciones, tanto en su estado amorfo como en su estado cristalino. Esta variedad de propiedades, pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L (+), los pesos moleculares, y la copolimerización (López & Flores , 2004).

El PLA es muy utilizado en la industria médica y farmacéutica, en el campo de la ingeniería de tejidos, en clavos empleados en la unión de ligamentos y reparación de meniscos, además se utiliza para la fabricación de hilo de sutura, implantes, prótesis, etc. En la industria de alimentos es utilizado para la producción de empaques y envases para alimentos (Serna & Rodríguez , 2003).

Además de las aplicaciones anteriormente mencionadas, el PLA es empleado en la industria textil para la producción de pañales, prendas de vestir, tapicería de ciertos muebles, telas resistentes a la radiación ultravioleta, se utiliza en la agricultura en la fabricación de películas para la protección de cultivos, también es el material más

utilizado para la impresión en 3D, entre otras aplicaciones de gran importancia (Serna & Rodríguez , 2003).

2.4.3. PLA y medio ambiente

El PLA, así como otros biopolímeros, surge debido a la preocupación asociada con el uso de polímeros convencionales de origen petroquímico. Es por ello que, desde su descubrimiento en el año 1932 hasta la actualidad, su producción se ha incrementado. El PLA al ser un polímero biodegradable, ha suscitado gran interés ya que eso le concede una gran ventaja ecológica en relación con los demás polímeros (Cuichán , 2015).

A pesar de que este biopolímero es un producto elaborado a base de recursos 100 % renovables, que es biodegradable y por ende amigable con el medio ambiente, también tiene ciertas críticas y es que, durante su fase de interrupción biológica, el PLA libera dióxido de carbono (en menor proporción que los polímeros de origen petroquímico) y metano a la atmosfera y como se sabe, estas sustancias participan en el efecto invernadero. Otra crítica que se hace es que, en la producción de PLA, los combustibles fósiles aún son necesarios, aunque el uso de estos combustibles no se utiliza de forma directa en el polímero, estos son utilizados durante la cosecha de maíz, remolacha o cualquier plantación de la que se obtenga el ácido láctico y además se utilizan en su producción química (Cuichán , 2015).

2.4.4. Estudio de mercado y demanda del PLA

Uno de los factores que limitaban que el PLA penetrara en el mercado era su relativo alto precio de fabricación, sin embargo, debido a la creación de plantas de gran capacidad de producción, las cuales están entrando en funcionamiento, esto será cada vez menos un obstáculo para la sustitución de los plásticos comunes por PLA (Cuichán , 2015).

La producción de plásticos biodegradables está experimentando un resurgimiento. Factores de medio ambiente y de reciclado han incrementado la demanda de estos productos. Otro factor que favorece su fabricación es el aumento de los precios del petróleo, así como la mayor conciencia de los consumidores, los incentivos gubernamentales y la fácil disponibilidad de materia prima. Al igual que otros biopolímeros, el tamaño del mercado del PLA tiene un potencial enorme debido a que

como ya se mencionó anteriormente, este producto tiene una gran aplicabilidad a nivel industrial (Clark & Singh, 2017).

De acuerdo con un estudio de mercado realizado por el Instituto de Investigación *nova-Institute* (2017), la capacidad de producción mundial de bioplásticos aumentará alrededor de 2,05 millones de toneladas en 2017 a aproximadamente 2,44 millones de toneladas en 2022. Los biopolímeros innovadores como el PLA (ácido poliláctico) y los PHA (polihidroxicanoatos) son los principales impulsores de este crecimiento en el campo de la bioplásticos biodegradables. Además, se prevé que las capacidades de producción de PLA crezcan un 50 % para 2022 en comparación con 2017 (Interempresas Media, 2018).

Por otra parte, es importante mencionar que de acuerdo con el estudio llevado a cabo por el Instituto de Investigación *nova-Institute* y el cual fue publicado por Interempresas (2018), el embalaje continúa siendo el mayor campo de aplicación de bioplásticos con casi el 60 % (1,2 millones de toneladas) del mercado total de bioplásticos en 2017. A su vez, los datos también confirman que los materiales bioplásticos ya se están utilizando en muchos otros sectores, incluyendo textiles, bienes de consumo y aplicaciones en el sector del automóvil y el transporte y el sector de la agricultura y la horticultura. Con vistas al desarrollo de la capacidad regional, Asia sigue siendo un importante centro de producción donde se produce actualmente más del 50 % de los bioplásticos a nivel mundial. Una quinta parte de la capacidad de producción mundial de bioplásticos se encuentra en Europa. Se prevé que esta proporción aumente hasta un 25 % para 2022, y se espera que el compromiso de la Comisión Europea con la transición a un modelo de economía circular acelere el impulso de crecimiento y desarrollo de la industria de bioplásticos en Europa (Interempresas Media, 2018).

2.4.5. Ventajas y desventajas del uso del PLA

El PLA tiene ciertas ventajas en comparación con los polímeros petroquímicos, pero también presenta ciertas desventajas o limitaciones. A continuación, se mencionan algunas ventajas y desventajas de este biopolímero (Gomez & Calderón , 2012):

2.4.5.1. Ventajas:

- Amigable con el medio ambiente (biodegradable, reciclable y compostable).
- Resistencia al desgaste y al rayado.
- Posee alta transparencia.
- Bioreabsorción (en tejidos vivos, se despolimeriza totalmente por hidrólisis química)
- Biocompatibilidad (no produce efectos nocivos o cancerígenos en los tejidos y tampoco interfiere en la cicatrización de los mismos).
- No modifica el sabor y el aroma de los alimentos contenidos.
- No contiene aditivos perjudiciales para la salud.
- Procesabilidad: puede ser procesado por inyección, extrusión de película, moldeo por soplado termoconformado e hilatura de fibras.
- Ahorro de energía: la producción de PLA requiere (25-55) % menos de energía que los polímeros derivados del petróleo.

2.4.5.2. Desventajas:

- Menor elongación que otros biopolímeros.
- Baja temperatura de distorsión, lo cual hace que pueda ser fácilmente deformable.
- Posee una elevada permeabilidad al vapor de agua y gases.
- Requiere secado previo al ser procesado (Hidrólisis química).
- Baja ductilidad
- Alta fragilidad
- Baja resistencia al impacto.

2.4.6. **Métodos utilizados para la síntesis del PLA**

Los dos métodos utilizados para la síntesis de PLA son los siguientes (Montero & Bussi, 2004) :

2.4.6.1. Poli-condensación directa del ácido láctico

El método de condensación directa es una reacción de equilibrio en donde se da la formación de agua debido a la reacción entre el grupo carboxílico y el grupo hidroxilo del ácido láctico. El método consiste en manipular el equilibrio entre el ácido láctico, agua y el ácido poliláctico en un solvente orgánico, sin embargo, este equilibrio lo que causa es una dificultad para eliminar el agua al final de la reacción, lo cual va a influir directamente en la velocidad de la reacción y a su vez reducir el peso molecular del producto final (ETSEIB, s.f). En la Figura 2.9 se muestra la ruta de síntesis de PLA mediante la poli-condensación directa.

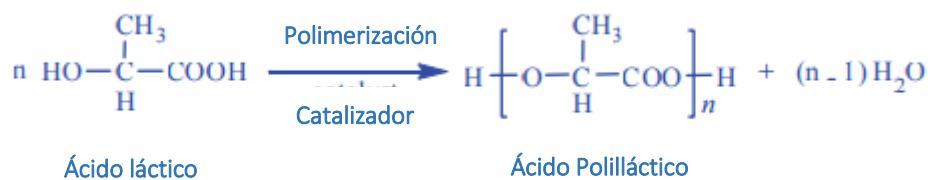


Figura 2.9. Síntesis de PLA mediante poli-condensación directa (Xiao & Gauthier, 2012)

Cabe destacar que el producto resultante mediante este método se puede acoplar con isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir una gama de pesos moleculares sin embargo, la polimerización en solución orgánica sufre ciertas desventajas como ser susceptible a impurezas del disolvente y diversos factores que incluyen reacciones secundarias tales como racemización y transesterificación, además de que en el proceso, también se consumen grandes volúmenes de disolventes orgánicos, que son potencialmente contaminantes para el medio ambiente (Xiao & Gauthier, 2012).

2.4.6.2. Polimerización tras la ruptura del anillo de lactida (ROP)

Este método incluye la poli-condensación del ácido láctico en fase acuosa para producir un pre-polímero de bajo peso molecular, pero además incluye la despolimerización del mismo, esto con el fin de obtener la lactida (ETSEIB, s.f). La lactida producida se purifica mediante la destilación al vacío, posteriormente con el uso de un catalizador se da la ruptura del anillo de lactida para así obtener un polímero de alto peso molecular. Cabe destacar que se utilizan muchos tipos de catalizadores para llevar a cabo este proceso,

sin embargo, los catalizadores que contienen estaño en su composición son los más utilizados debido a que este proporciona una alta velocidad de reacción, un producto de alto peso molecular, alta tasa de transformación y una condición de reacción relativamente suave. Finalmente, la polimerización se completa al vacío para así eliminar los restos de monómero remanente (ácido láctico) (ETSEIB, s.f). En la Figura 2.10 se muestra la síntesis de PLA a partir del método ROP.

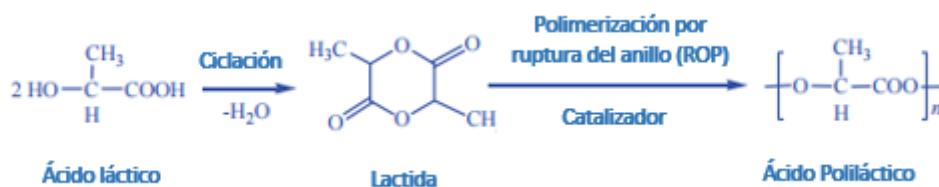


Figura 2.10. Síntesis de PLA mediante el método ROP (Xiao & Gauthier, 2012).

Numerosos estudios han examinado la influencia de distintos factores en este método. La concentración, tipo de catalizador, pureza del monómero de lactida y la temperatura son sumamente importantes para llevar a cabo la polimerización de forma efectiva. Sin embargo, a pesar de que todos son de suma importancia, se ha prestado una mayor atención al tipo de catalizador ya que este es clave a la hora de llevar a cabo el proceso (Xiao & Gauthier, 2012).

Entre las ventajas del método ROP con respecto al método de la poli condensación directa, está el hecho de que este permite obtener mayores pesos moleculares en tiempos de reacción más cortos, además de que permite que la reacción se pueda controlar más fácilmente, lo cual va a permitir variar las características del producto de una manera más controlada (mayor control de la longitud de las cadenas del polímero) y reduce el impacto de las reacciones secundarias (Montero & Bussi, 2004). Sin embargo, el método ROP tiene la desventaja de que para que sea efectivo requiere una pureza estricta del monómero de lactida, y esto implica un alto costo (Xiao & Gauthier, 2012).

2.4.7. Catalizadores utilizados en la síntesis de PLA

Actualmente el catalizador más comúnmente utilizado para llevar a cabo la polimerización por apertura del anillo, es el octoato de estaño, sin embargo, según Jérôme (2008), numerosos sistemas catalíticos libres de metales están emergiendo como

alternativas eficaces para llevar a cabo la polimerización, esto debido a que los catalizadores basados en metales pesados son propensos a contaminar el producto, por lo cual complica la purificación del PLA obtenido y a su vez limita las aplicaciones de este en el campo de envasado de alimentos y en la biomedicina (Jérôme & Lecomte, 2008).

Con el fin de solucionar los problemas de contaminación causados por el uso de metales pesados en la polimerización del PLA, se han hecho diversas investigaciones con el fin de explorar soluciones, como es el caso del desarrollo de catalizadores no tóxicos, o bien la aplicación de catalizadores de magnesio, calcio, metales alcalinos y aluminio. Un ejemplo de tales investigaciones es la que se llevó a cabo usando complejos de zinc, en este caso β -diketiminato de zinc, a pesar de que dicho complejo es altamente activo, el peso molecular del producto final fue insatisfactorio (muy bajo) (Xiao & Gauthier, 2012).

Otros estudios demuestran que el iniciador más utilizado en la polimerización es el octoato de estaño, tal y como se había mencionado anteriormente, pero en este caso se utiliza también un alcohol (metanol, etanol, propanol, butanol, etc.). Este catalizador es ampliamente utilizado debido a su alta eficiencia catalítica y además porque tiene baja toxicidad en comparación con otros catalizadores, por otra parte, su contacto es aprobado con alimentos y drogas (aprobado por la FDA) y tiene una alta capacidad para dar altos pesos moleculares con baja racemización (Gomez & Calderón, 2012).

2.4.7.1. Catalizadores metálicos utilizados en el método ROP

Los complejos metálicos de aluminio (Al), magnesio (Mg), zinc (Zn), calcio (Ca), estaño (Sn), hierro (Fe), titanio (Ti), zirconio (Zr), itrio (Y), lutecio (Lu) y samario (Sm), se han utilizado ampliamente como catalizadores en la ROP de varios monómeros de lactona que implican lactidas. Sin embargo, el sistema catalizador estándar que se utiliza para la polimerización de lactida es el octoato de estaño (II), al que se añade habitualmente alcohol laurílico (1-dodecanol) como iniciador real (Kazunary & Yishiharu, 2015).

En la polimerización de lactida ordinaria catalizada por octoato de estaño (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), tal y como se mencionó con anterioridad, se añade un compuesto hidroxilo (alcohol) como iniciador real. El iniciador de alcohol reacciona primero con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ para generar un enlace de alcóxido de estaño mediante intercambio de ligando (sustitución asociativa).

En la siguiente etapa, uno de los átomos de oxígeno de carbonilo exo-cíclico de la lactida se coordina temporalmente con el átomo de estaño del catalizador, el cual tiene forma de alcóxido. Dicha coordinación aumenta la nucleofilicidad de la parte de alcóxido del iniciador, así como la electrofilicidad del grupo carbonato de lactida. En el paso siguiente se rompe el enlace acilo-oxígeno (entre el grupo carbonilo y el oxígeno endo-cíclico) de la lactida haciendo que la cadena de lactida se abra para insertarse en el enlace de estaño-oxígeno (alcóxido) del catalizador. La siguiente propagación es inducida por un mecanismo idéntico y continúa a medida que se insertan moléculas de lactida adicionales en el enlace de estaño-oxígeno (Kazunary & Yishiharu, 2015). Este proceso de rompimiento se muestra en la Figura 2.11.

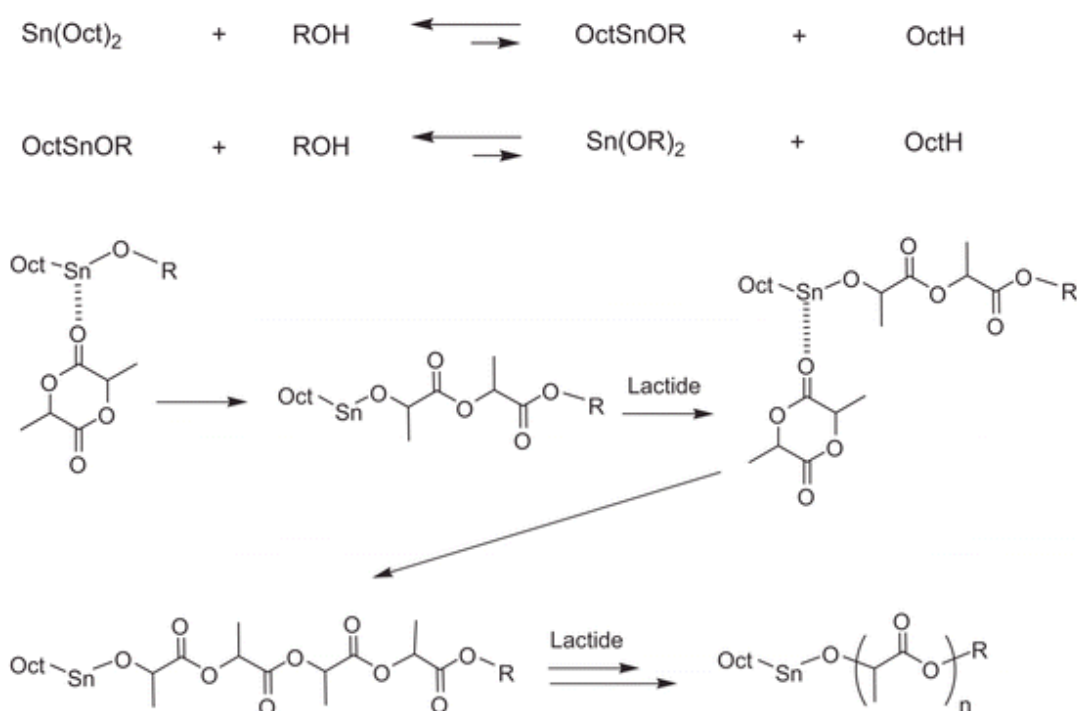


Figura 2.11. Mecanismo de coordinación- inserción de lactida usando octoato de estaño como catalizador para el rompimiento del anillo (ROP) (Kazunary & Yishiharu, 2015).

2.4.7.2. Catalizadores orgánicos utilizados en el método ROP

Tal y como se mencionó anteriormente, debido a que hay contaminación de metales en la reacción por catalizadores metálicos, se ha desarrollado el uso de catalizadores orgánicos libres de metales, para que así el producto obtenido de la polimerización sea

biocompatible y pueda ser utilizado con seguridad en aplicaciones biomédicas y microelectrónicas (Porter, 2006). El primer catalizador orgánico utilizado en la ROP de lactida fue el 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) cuyo mecanismo se muestra en la Figura 2.12.

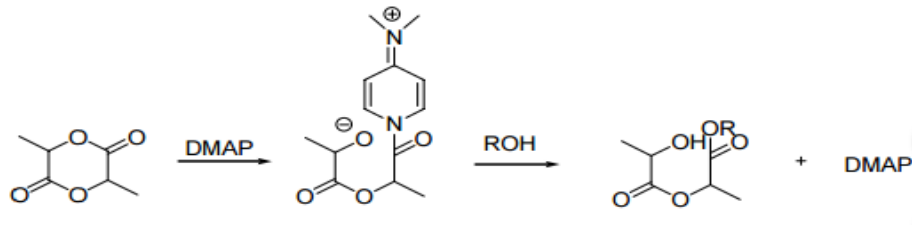


Figura 2.12. ROP de lactida utilizando DMPA como catalizador (Porter, 2006)

Otros catalizadores orgánicos utilizados son el N-heterociclo carbeno (NHC), el N - metil - 1, 5,7 - triazabicyclo dodecano (MTBD), y la creatinina, entre otros que se muestran en la Figura 2.13.

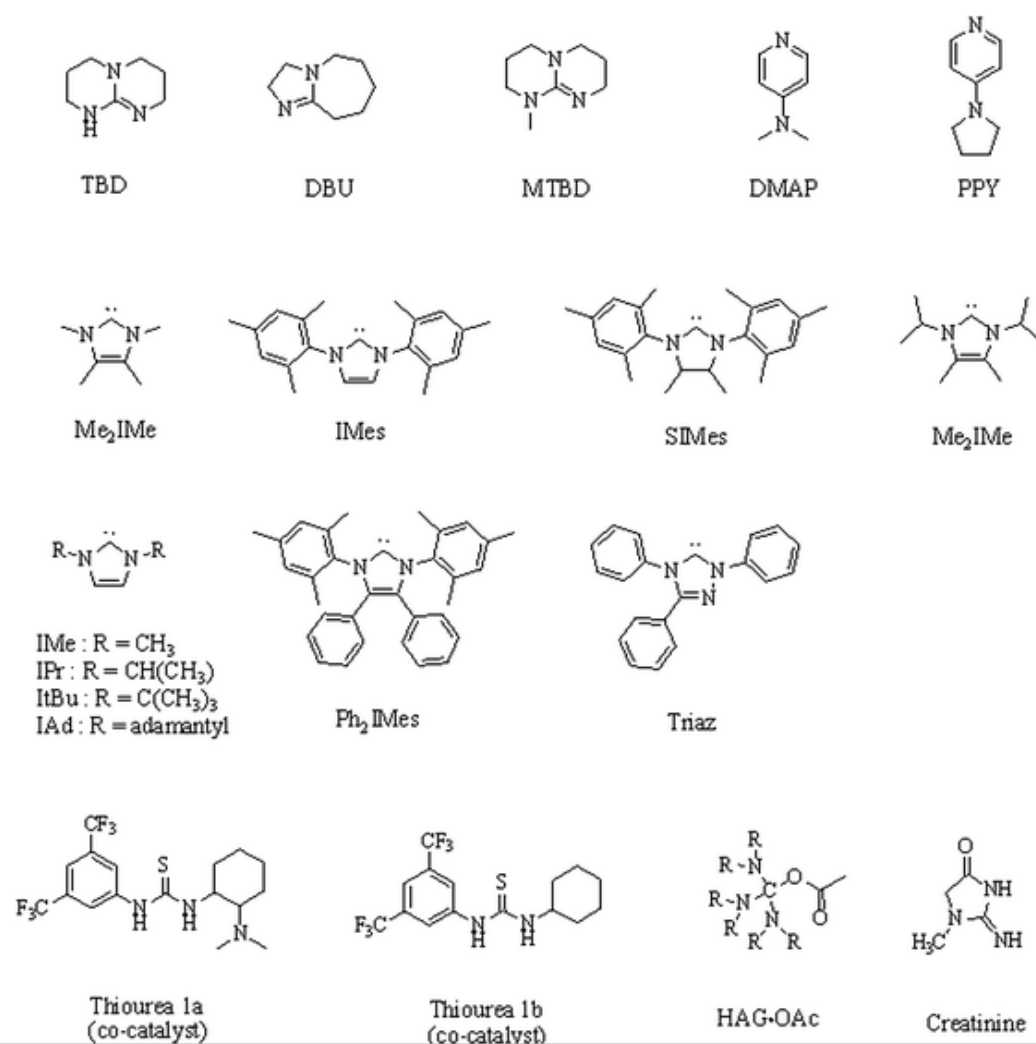


Figura 2.13. Catalizadores orgánicos utilizados en la polimerización de lactida (Kazunary & Yishiharu, 2015)

A continuación, en el Cuadro 2.5 se comparan los dos métodos utilizados para la producción de PLA:

Cuadro 2.5. Comparación entre métodos para la producción de PLA

Método	Ruptura del anillo (ROP)	Poli condensación del anillo
Materia prima	Éster de dilactato (lactida)	Ácido láctico
Condiciones de operación	Temperaturas de 160 °C a 200 °C para evitar la racemización, descomposición y coloración de la L-lactida, 101.325 kPa (1 atm) de presión y bajos periodos de polimerización (4-7) h.	Requiere la aplicación de vacío progresivo, altas temperaturas para la eliminación del agua (lo cual puede ocasionar la descomposición del material) y un mayor tiempo de polimerización (8-24) h.
Eficacia	Alta eficacia, debido a que se controla la producción de agua, por lo que se obtiene un producto con alto peso molecular.	Menor eficacia debido a la presencia de agua, lo cual degrada la formación de la cadena polimérica por lo que se obtienen pesos moleculares muy bajos.
Catalizador	Octoato de estaño y a nivel de laboratorio se emplea por lo general Cloruro de estaño (II) y catalizadores metálicos como zinc	Disolventes orgánicos (éter difenílico, etc.), cloruro de estaño (II)
Costo	Alto costo debido a la purificación de la lactida	Bajo costo, debido a que se parte de ácido láctico barato

2.5. Técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos

Con el fin de caracterizar el PLA obtenido a partir de la polimerización de la lactida, se utilizan métodos tales como espectroscopía de infrarrojo, termogravimetría, difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido, entre otros que se explican a continuación:

2.5.1. Análisis de espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja y de esta manera se obtiene el espectro (Serrano, 2005).

El análisis infrarrojo permite identificar la presencia de grupos funcionales característicos del producto obtenido y a su vez compararlos con otros espectros de bases de datos especializadas y de resultados obtenidos por otros autores. Es decir, mediante este análisis se identifica el compuesto a investigar en función de sus grupos funcionales (Tejada , 2015). En el caso de los polímeros, esta técnica ofrece información sobre su estructura y composición del material (Serrano, 2005).

2.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica que se basa en los cambios de masa que surgen como resultado de una variación de temperatura o por someter a un material a una temperatura establecida durante un periodo definido. Los cambios de masa identificados permiten determinar en qué condiciones los materiales se descomponen y los resultados obtenidos mediante el análisis se expresan gráficamente a través de termogramas (Rodríguez & Villegas , 2012).

El análisis termogravimétrico se utiliza para llevar a cabo estudios de composición, descomposición térmica (zonas de degradación del polímero obtenido), determinación de humedad, cenizas, entre otros factores de interés para comprobar si el producto obtenido cumple o no con las características deseadas. Es importante mencionar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco permite identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea (Tejada , 2015).

Este método se basa en la norma ASTM E 1131-03 (método de prueba estándar para el análisis de composición por Termogravimetría), la cual especifica que el método es aplicable tanto para líquidos como para sólidos, que utiliza un medio de gas inerte y reactivo para llevarlo a cabo, que el rango de temperatura del ensayo es de 25 °C a 1000 °C y otras especificaciones que deben de ser tomadas en cuenta a la hora de llevar a cabo el análisis (ASTM international , 2017).

2.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica es usada para estudiar la historia térmica de un sustrato al ser calentado, midiendo de manera precisa las cantidades de calor debido a qué tanto los procesos químicos, físicos y biológicos absorben o desprenden calor cuando estos suceden, es entonces la absorción o el desprendimiento de calor lo que permite obtener información de si éstas son reacciones o proceso exotérmicos, cuando se libera calor, o endotérmico, cuando se necesita absorber calor para que se dé la reacción y la duración de estas (Troya, 2018).

La calorimetría diferencial de barrido se utiliza principalmente para caracterizar polímeros, productos farmacéuticos, biológicos, químicos, alimenticios, etc. Es la más empleada para detectar transiciones endotérmicas y exotérmicas de materiales, incluyendo la determinación de la temperatura de fusión, cinética de reacción, temperatura de transición vítrea, temperatura de descomposición, así como la determinación de temperaturas de transformación y la entalpía de sólidos y líquidos como una función de la temperatura (LINSEIS , 2012).

2.5.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC):

Esta técnica de caracterización es la más rápida y la más utilizada para determinar promedios de pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares. En este método de caracterización se hace uso del principio de exclusión de tamaño, es decir, la técnica consiste en hacer eluir un polímero en disolución a través de una columna la cual tiene como relleno un gel microporoso que tiene una distribución de diámetros de poro; las macromoléculas del polímero al atravesar el gel se separan de acuerdo al tamaño que posean, las moléculas de mayor tamaño tienen acceso únicamente a los poros de mayor diámetro y se retienen menos en el gel, es decir, se eluyen primero y a su vez, los tiempos de retención son menores, mientras que las moléculas de menor tamaño tienen acceso a los poros de menor diámetro y por lo tanto quedan retenidas en el gel por un mayor tiempo, eluyen de forma más lenta. De esta manera, es que se produce una elución gradual por tamaño que permite determinar el peso molecular de un polímero (Chávez, 2016). Los datos obtenidos mediante el análisis son recolectados y analizados mediante

la altura de las señales o picos del cromatograma y el tiempo de retención y con la ayuda de un software se obtienen los promedios moleculares en peso del polímero analizado.

En la actualidad el material más utilizado en la columna es el poliestireno entrecruzado, esto debido a que tiene pequeños poros de tamaños muy controlados. Las columnas utilizadas en este tipo de análisis son calibradas con polímeros de peso molecular conocido. La ventaja de la técnica (GPC) es que determina la distribución del peso molecular en cuestión de minutos y además es uno de los métodos más seguros y efectivos (Troya, 2018).

2.5.5. Resonancia magnética nuclear (RMN):

Este análisis, constituye una de las herramientas utilizadas en la actualidad para obtener información sobre la estructura de una molécula, principalmente moléculas orgánicas. Es una técnica no destructiva y una de las más potentes para llevar a cabo análisis cualitativos y cuantitativos de materiales sólidos por la gran variedad de información que ofrece. Para ello, y como su nombre lo indica, esta técnica se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos (Laurella, 2017).

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. La caracterización de polímeros por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) proporciona información estructural detallada para el desarrollo del producto y el control de calidad. Entre los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos son magnéticamente activos el protón (^1H), carbono (^{13}C), nitrógeno (^{15}N), fósforo (^{31}P) y flúor (^{19}F). A su vez los electrones de las moléculas producen modificaciones débiles pero observables a través de efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas (Laurella, 2017).

2.5.6. Pruebas mecánicas de dureza, elasticidad y deformación

Para determinar la capacidad de un material para soportar una carga estática, esta se determina mediante una prueba de tensión o compresión, por otra parte, mediante una prueba de dureza, se deduce la resistencia o deformación permanente que posee y de las pruebas de impacto se determina la tenacidad de un material a las cargas de choque. Entre las pruebas mecánicas que se le puede realizar a un determinado material se encuentran las siguientes (Hibbeler, 2006):

2.5.6.1. Prueba de tensión:

Esta prueba consiste en estirar el material hasta que se dé su ruptura.

2.5.6.2. Deformación elástica:

Mediante esta prueba se determina si el material es capaz de llegar a su estado inicial cuando se retiran las fuerzas externas que lo deforman.

2.5.6.3. Ruptura bajo la carga:

Mediante esta prueba se determina el alargamiento de la muestra.

2.5.6.4. Energía de ruptura:

Esta prueba consiste en aplicar más que energía suficiente para romper la muestra y mediante ésta, se puede medir la energía para causar la rotura

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo principal de este proyecto es sintetizar ácido poliláctico (PLA) a partir de la polimerización del ácido láctico utilizando el método ROP. La síntesis se llevó a cabo a nivel de laboratorio haciendo uso de diferentes sistemas experimentales mediante los cuales se proporcionaron distintas condiciones de operación.

3.1. Materiales

Los equipos y reactivos utilizados en la etapa experimental del proyecto para cumplir con el objetivo planteado se detallan a continuación en el Cuadro 3.1 y el Cuadro 3.2:

Cuadro 3.1. Equipos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto

Equipo	Fabricante	Modelo	Placa UCR
Balanza Analítica	Ballar	PGW 153e	349356
Plantilla con agitación magnética	IKA C-MAG	HS7	320389
Estufa	Blue M	543H	120757
Espectrofotómetro infrarrojo	Thermo Fisher Scientific	Nicolet Is50	335727
Calorímetro diferencial de barrido	TA Instruments	Q2000	335728
Analizador termogravimétrico	TA Instruments	Q5000IR	315016
Cromatografo de permeación en gel	Agilent	1260 Infinity II	-
Espectrómetro RMN	Bruker	Avance III	-
Espectrofotómetro Infrarrojo	Perkin Elmer	Spectrum 1000	-
Micropipeta manual	Labnet	-	337299
Bomba de vacío	Uniweld	UVP6	274421
Balanza analítica (LANAMME)	OHAUS	Explorer	348680

Cuadro 3.2. Reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis de PLA

Reactivo	Fórmula	Masa Molar (g·mol ⁻¹)	Densidad (g·mL ⁻¹)	Fabricante	Grado	Pureza (%)	Toxicidad
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	90.08	1.209	Sigma Aldrich	USP	≤85	No tóxico
Octoato de estaño (II)	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Sn	405.12	1.251	Sigma Aldrich	ACS	92.5 - 100	Irritante y tóxico a la ingestión
Cloruro de estaño (II) deshidratado	SnCl ₂ ·2H ₂ O	225.6	2.71	J.T Baker	ACS	98.79	Sólido corrosivo
Zinc metálico	Zn	65.37	7.14	Fisher Scientific	ACS	98.7	Sólido corrosivo e irritante
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.08	1.84	MERCK	ACS	95-97	Corrosivo y tóxico
Nitrógeno	N	14.0	0.0012506	Praxair	UAP	99.9	-
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	1.48	MERCK	ACS	99	Irritante y tóxico al ingerir
Aceite Mineral	-	-	0.810	CHEMO	USP	-	No tóxico
Alcohol isopropílico (IPA)	C ₃ H ₈ O	60.1	0.7863	-	ACS	-	Irritante y tóxico a la ingestión
Tetra-hidrofurano (TMS)	Si(CH ₃) ₄	88.22	0.648	Sigma Aldrich	ACS	99	Inflamable, nocivo en caso de ingestión y contacto con la piel.
L-Lactida	C ₆ H ₈ O ₄	144.13	1.340	Sigma Aldrich	ACS	99	Irritante para piel y ojos
Metanol	CH ₃ OH	32.04	0.791	Sigma Aldrich	ACS	99.9	Inflamable, tóxico e irritante.

3.2. Experimental

A continuación se da una descripción general de cada una de las partes experimentales llevadas a cabo en el proyecto. El procedimiento (paso a paso) para el uso de los equipos de caracterización utilizados (IR, DSC y TGA) se detalla en el apéndice A. Para los equipos que fueron manejados por los encargados del laboratorio donde se realizó la caracterización, únicamente se hace una descripción general del proceso.

La parte experimental del presente proyecto se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, mientras que las pruebas de caracterización se hicieron en el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME), específicamente en el Laboratorio de Materiales y Pavimentos. Además, los primeros análisis de infrarrojo que se llevaron a cabo a las muestras obtenidas en las primeras corridas se realizaron en la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica por el encargado del laboratorio de instrumentos Eduardo Valerio Hernández, los análisis de resonancia magnética nuclear fueron hechos en el CIPRONA por parte del Dr. Godofredo Solano Arias y el análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) fue realizado con ayuda de la Dra. Natalia Hernández Montero.

3.2.1. Síntesis del éster de dilactato (Lactida)

El objetivo de esta primera parte del proyecto fue realizar una deshidratación del ácido láctico, esto con la finalidad de obtener el éster de dilactato (lactida) y posteriormente haciendo uso de un catalizador llevar a cabo la polimerización de la misma mediante el rompimiento del anillo (método ROP) para así obtener como resultado el PLA de alto peso molecular.

Para ello, se montó un sistema experimental que permitiera llevar a cabo tanto la síntesis de lactida como la polimerización de la misma. Además, el sistema se modificó de tres maneras distintas con la finalidad de determinar cuál sistema favorecía el proceso (ver Figura 3.1, Figura 3.2 y Figura 3.3).

Montaje 1: Bomba de vacío

Inicialmente se utilizó un sistema que consistía de un balón de fondo redondo de 250 ml donde se colocó el ácido láctico, un beaker de 1000 ml donde se añadió el aceite mineral utilizado como medio de calentamiento, una plantilla de calentamiento con agitación magnética, una pastilla de agitación para lograr una mejor distribución del calor, un termómetro de 400 °C para controlar la temperatura en el balón, un condensador para lograr la separación del agua presente en el ácido láctico y así lograr la deshidratación del mismo, un kitasato para recolectar el condensado y al cual se conectó una bomba de vacío para de esta manera lograr un control de la presión en el sistema (Ver Figura 3.1).



Figura 3.1. Montaje 1 de equipo experimental en el cual se utilizó un sistema de destilación al vacío (Fotos tomadas en laboratorio de Ingeniería química)



(A)



(B)

Figura 3.2. Bombas de vacío utilizadas en el sistema experimental 1. (A) Para la corrida 1 y corrida 2, (B) para la corrida corrida 3 y corrida 4.

Con este primer sistema se llevaron a cabo las primeras corridas experimentales correspondientes a la síntesis de lactida (corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 4). Para la corrida 1 se tomó 80 mL del ácido láctico el cual se colocó en el balón de fondo redondo y se sumergió en el beaker lleno de aceite mineral (medio de calentamiento), luego se encendió la plantilla y se sometió a calentamiento a un rango de temperatura entre (140-160) °C durante las primeras 2 h a presión atmosférica, una vez transcurrido ese tiempo, se aumentó la temperatura de la plantilla a 220 °C e inmediatamente se conectó a la bomba de vacío para trabajar a un presión de 26.66 kPa (200 mmHg) durante 3.5 h. Cuando finalizó el proceso de calentamiento, se procedió a desconectar la plantilla de calentamiento. El balón se mantuvo con agitación constante para lograr una mejor

distribución de calor. Para las corridas 2, 3 y 4 se siguió el mismo procedimiento con algunas variaciones en las condiciones usadas, éstas se muestran en el Cuadro 3.3. Es importante mencionar que debido a que la bomba de vacío utilizada en el laboratorio, ver Figura 3.2A, no funcionaba correctamente, se decidió utilizar otra (marca UNIWELD) la cual se muestra en la Figura 3.2B, sin embargo, se tuvo el inconveniente de que no contaba con un regulador ni un manómetro para medir el vacío proporcionado al sistema. Con esta bomba se llevó a cabo la corrida 3 y la corrida 4 de esta etapa de síntesis de lactida.

Montaje 2: Sistema lleno de nitrógeno

Posteriormente, para las corridas 5 y 6 se decidió adecuar el sistema de tal forma que no se utilizara la bomba de vacío. En lugar de esta, se procedió a llenar el sistema con gas nitrógeno y se usó un balón de 250 ml de tres bocas para permitir la entrada de gas nitrógeno al sistema mediante una de las bocas del balón (Ver Figura 3.3). La finalidad de llevar a cabo la síntesis de lactida utilizando gas nitrógeno para crear una atmósfera inerte fue comparar cuál técnica favorecía más la deshidratación del ácido láctico y a su vez a la síntesis de lactida.

Al igual que para las corridas 1, 2, 3 y 4, se tomaron 80 mL del ácido láctico y se colocó en el balón, en una de las bocas del balón se colocó un termómetro para medir la temperatura del ácido láctico, en otra se colocó la manguera que conducía el gas nitrógeno y en la tercera boca se colocó un tapón para evitar la salida del gas inyectado previamente al sistema.



Figura 3.3. Montaje 2 de equipo experimental en el cual se utilizó nitrógeno sin flujo constante (Fotos tomadas en laboratorio de ingeniería química)

Es importante mencionar que para llenar el sistema con gas nitrógeno, primero se abrió completamente la válvula del cilindro, seguidamente se procedió a abrir la válvula de seguridad de éste y se ajustó la presión a 34 kPa (5 psi) debido a que dicha presión fue la máxima presión tolerada por el sistema experimental y por último se abrió la válvula de salida del gas para llenarlo y crear de esta manera una atmósfera inerte. Dicho

procedimiento se repitió dos veces debido a que una vez lleno el sistema de gas nitrógeno se permitió la salida del mismo para así asegurar que no quedara aire y luego se llenó nuevamente para comenzar la corrida experimental. Después de haber creado la atmósfera inerte en el sistema, se encendió la plantilla de calentamiento para de esta manera iniciar la deshidratación del ácido láctico. Las condiciones experimentales de las corridas 5 y 6 se muestran en el Cuadro 3.3.

Montaje 3: Sistema con flujo continuo de nitrógeno

Para el caso de las corridas 7, 8 y 9, se decidió utilizar un flujo continuo de gas nitrógeno para de esta manera proporcionar una atmósfera inerte al sistema durante la síntesis que permitiera una salida continua del gas y además se pudiera calentar a un mayor tiempo sin que existiera el inconveniente de que al expandirse el gas, se diera la fuga del mismo. En esta ocasión se colocó en una de las bocas del balón una manguera por donde circuló el gas nitrógeno, en otra se puso el adaptador para colocar el condensador y el termómetro y en la tercera boca se colocó un tapón para así lograr que la salida del gas se diera hasta el final del sistema a través de una manguera que se colocó en el Kitasato y al final de esta un beaker con agua donde el gas burbujeara, tal y como se muestra en la Figura 3.4. El flujo de nitrógeno se reguló a 85 mL/min con un medidor de flujo marca *Dwyer*. Una vez montado el sistema experimental, se abrió la válvula del cilindro de nitrógeno y posteriormente se encendió la plantilla de calentamiento, el procedimiento se realizó por 24 h continuas. Las condiciones experimentales de las corridas 7, 8 y 9 se muestran en el Cuadro 3.3.

Cabe destacar que todas las muestras obtenidas en cada una de las corridas realizadas fueron guardadas bajo refrigeración a una temperatura entre 2 °C - 8 °C para luego analizarlas.

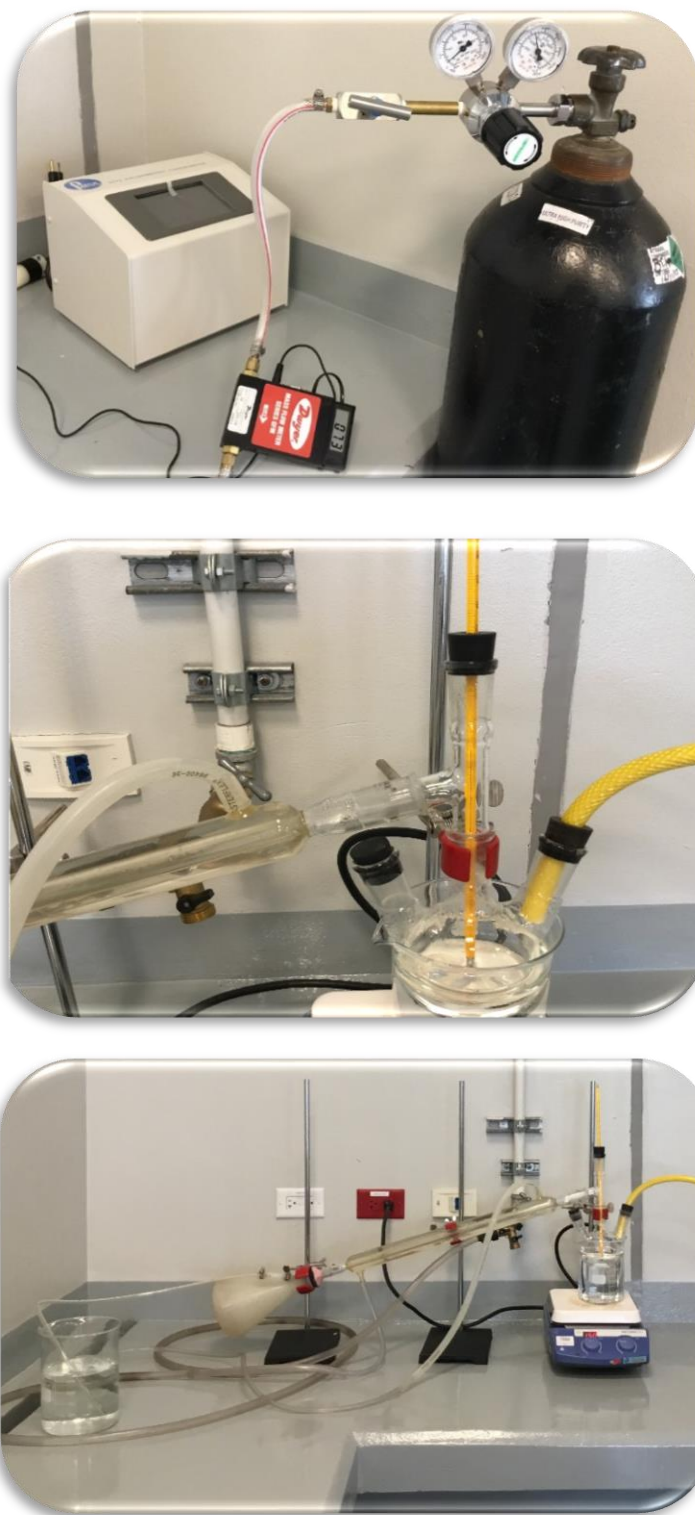


Figura 3.4. Montaje 3 de equipo experimental en el cual se utilizó un flujo de nitrógeno continuo (Fotos tomadas en laboratorio de ingeniería química)

En el Cuadro 3.3 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó la síntesis de la lactida para cada corrida experimental, 1 a 9.

Cuadro 3.3. Condiciones de operación y métodos utilizados para la síntesis de lactida

N° de Corrida	Montaje usado	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Tiempo de operación (h)	Catalizador
1	Bomba de vacío	140-160 220	1 0.263	2 3.5	Sin catalizador
2	Bomba de vacío	150 220	1 0.263	2 4	Sin catalizador
3	Bomba de vacío sin regulador de presión	100-125 180-200	1 $1.97 \cdot 10^{-5}$	1 3.5	Sin catalizador
4	Bomba de vacío sin regulador de presión	80-120 150	1 $1.97 \cdot 10^{-5}$	1 2.5	Sin catalizador
5	Sistema lleno de nitrógeno	220	Atmósfera inerte	3.5	Sin catalizador
6	Sistema lleno de nitrógeno	220	Atmósfera inerte	4.5	Sin catalizador
7	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	120-150 180	Atmósfera inerte	5 19	Sin catalizador Ácido sulfúrico (0.2 ml)
8	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	220	Atmósfera inerte	24	Octoato de estaño (II) (0.2 ml)
9	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	200	Atmósfera inerte	24	Octoato de estaño (II) (0.1 ml)

3.2.2. Purificación de la lactida obtenida

Para llevar a cabo la purificación de las muestras obtenidas en la etapa de síntesis de lactida, inicialmente se utilizó el primer sistema experimental (ver Figura 3.1). Primero se colocó la muestra obtenida en la corrida 1, de la primera etapa del proceso, en el balón de fondo redondo y se calentó gradualmente a una temperatura de (160-200) °C durante 4.5 h, aplicando un vacío de 25 inHg (0.856 atm). Una vez transcurrido ese tiempo, se procedió a apagar la plantilla de calentamiento, se desconectó la bomba de vacío, se retiró el balón del medio de calentamiento y se trasvasó la muestra purificada a un vial y se guardó bajo refrigeración. Ese mismo procedimiento se repitió con la muestra obtenida en la corrida 2, pero en este caso se calentó por un tiempo de 5 h a una temperatura de 164 °C y aplicando un vacío de 25 inHg (0.856 atm).

Debido a que las muestras de la corrida 1 y 2 continuaban presentando una consistencia viscosa luego del proceso de purificación, se realizó el análisis IR y éste reflejaba que se debía a la presencia de agua en las muestras, por lo que se descartó ese proceso de purificación para las demás muestras y en su lugar se procedió a calentar las muestras de las corridas 1 a la 6 en una estufa a 100 °C durante tres días, y así eliminar o reducir el agua ligada presente.

Las demás muestras obtenidas (corrida 7, corrida 8 y corrida 9) no fue necesario someterlas a un proceso de purificación debido a que al terminar el proceso de síntesis (después de haber transcurrido las 24 h) las muestras estaban completamente secas, es decir, el producto obtenido era sólido (al enfriarse).

3.2.3. Polimerización de la lactida (apertura del anillo)

El objetivo de esta etapa fue llevar cabo la polimerización de la lactida purificada obtenida en la primera etapa del proyecto con el fin de obtener el ácido poliláctico (PLA). Para cumplir con este objetivo se utilizó el montaje 3 que se muestra en la Figura 3.3 donde se utilizó un flujo constante de nitrógeno durante todo el proceso de polimerización. Además, se utilizaron 3 catalizadores distintos (octoato de estaño (II), cloruro de estaño (II) y zinc metálico) para de esta manera determinar cual tenía más efectividad en la polimerización de lactida, es decir, mediante cuál catalizador se obtenía el mayor peso molecular del producto final obtenido.

Para llevar a cabo las corridas experimentales de esta etapa, se agregó 5 g de lactida al balón de tres bocas y se agregó el catalizador. Seguidamente se abrió la válvula del cilindro de nitrógeno y se reguló el flujo a 85 mL/min. Luego se encendió la plantilla de calentamiento y se procedió a calentar de forma gradual durante 24 h a una temperatura de 160 °C para la corrida 1, la corrida 3 y la corrida 5 y a 180 °C para la corrida 2, corrida 4 y corrida 6. Una vez transcurrido ese tiempo, se cerró la válvula del nitrógeno y se dejó enfriar el sistema experimental. Las condiciones experimentales usadas para cada una de las corridas se muestran en el Cuadro 3.4. Los productos obtenidos en cada una de las corridas se disolvieron en cloroformo y se guardaron bajo refrigeración durante tres días, luego se colocó el producto disuelto en una placa Petri de vidrio y se sometió a calentamiento en la estufa a 100 °C durante 1 día para lograr evaporar el cloroformo de la muestra. Una vez secas las muestras se guardaron bajo refrigeración para su posterior análisis.

Cuadro 3.4. Métodos y condiciones de operación empleadas en la polimerización de lactida.

N° de corrida	Montaje usado	Temperatura (°C)	Tiempo de operación (h)	Catalizador	Cantidad de lactida (g)	Cantidad de catalizador
1	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	160	24	Octoato de estaño (II)	5	0.2 mL (4 gotas)
2	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	180	24	Octoato de estaño (II)	5	0.2 mL (4 gotas)
3	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	160	24	Cloruro de estaño (II)	5	0.02 g
4	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	180	24	Cloruro de estaño (II)	5	0.02 g
5	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	160	24	Zinc metálico	5	0.1 g
6	Sistema con flujo continuo de nitrógeno	180	24	Zinc metálico	5	0.1 g

3.2.4. Caracterización de los productos obtenidos

Los productos obtenidos en cada una de las etapas descritas anteriormente se caracterizaron haciendo uso de las técnicas que se mencionan a continuación:

3.2.4.1. Análisis de espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros de absorción infrarroja de las muestras obtenidas desde la corrida 1 hasta la corrida 6 de la etapa de síntesis de lactida se efectuaron en un espectrofotómetro FT-IR *Perkin Elmer Spectrum 1000* del laboratorio de instrumentación de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. El equipo funciona en modo de reflectancia total

atenuada y para los análisis se programaron 4 escaneos a una resolución 4 cm^{-1} en un intervalo de 1 cm^{-1} a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se trabajó a un rango de longitud de onda entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . La muestra fue colocada en una placa de NaCl (cloruro de sodio) y posteriormente fue colocada en el equipo para ser analizada.

Por otra parte, de las muestras restantes, corrida 7 hasta la corrida 9 de la etapa de síntesis de lactida y la corrida 1 hasta la corrida 6 de la etapa de polimerización, se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR *Thermo Fisher Scientific*, modelo *Nicolet Is50* del Laboratorio de Materiales para Pavimentos perteneciente al Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (Lanamme) el cual se muestra en la Figura 3.5. Dicho equipo utiliza un detector ATR, provisto de disco de diamante lo cual permitió realizar un registro directo del espectro, sin necesidad de preparar la muestra previamente, y el cual cuenta con una resolución de 10 cm^{-1} . Los análisis se llevaron a cabo utilizando un número de onda entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . El procedimiento detallado sobre el uso del equipo se encuentra en la sección A.1 del Apéndice A del presente proyecto.



Figura 3.5. Equipo utilizado para realizar la prueba de espectroscopía infrarroja (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos, LANAME)

3.2.4.2. Análisis de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

La técnica de resonancia magnética nuclear de protones fue usada para llevar a cabo la caracterización de la estructura del polímero obtenido en la corrida 1, corrida 3 y corrida 5 y además se utilizó para caracterizar la lactida seleccionada (corrida 9). Estos análisis se realizaron en un espectrómetro RMN Bruker Avance III con un magneto 600 MHz/54mm Ultrashield del Centro de Investigaciones de Productos Naturales (CIPRONA). Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se obtuvieron a 25 °C disolviendo las muestras en 600 μL de cloroformo (CDCl_3) al 99.8 % usado como solvente con 0.03 % TMS. El espectrómetro se operó a una frecuencia de 600.13 MHz para el caso del análisis de protones (^1H -RMN) y 150.92 MHz para el caso del análisis de carbonos (^{13}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 3.5 se muestran los parámetros de medición específicos para los análisis ^1H -RMN y ^{13}C -RMN utilizados para analizar la muestra de lactida seleccionada.

Cuadro 3.5. Parámetros de medición utilizados para los espectros ^1H y ^{13}C de la muestra de lactida seleccionada.

Parámetro de medición	^1H	^{13}C
Pulso 90° P1 / (μs)	11.64	10.00
Delay D1 / (s)	1.00	2.00
Tiempo de adquisición aq / (s)	2.73	0.90
Ventana espectral SW / (ppm)	20.03	240.08
Número de repeticiones ns / (scans)	64	1024

De la misma manera, en el Cuadro 3.6 se muestran los parámetros de medición específicos para los análisis ^1H -RMN y ^{13}C -RMN utilizados para analizar el producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de la lactida donde se utilizó octoato de estaño (II) como catalizador, el producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización de la lactida donde se utilizó cloruro de estaño (II) como catalizador, y el producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización de la lactida donde se utilizó zinc metálico como catalizador. La única diferencia fue que para el producto de la corrida 3 se utilizó un Delay D1 de 3 s para el caso del ^1H -RMN.

Cuadro 3.6. Parámetros de medición utilizados para los espectros ^1H y ^{13}C de los productos obtenidos de la polimerización.

Parámetro de medición	^1H	^{13}C
Pulso 90° P1 / (μs)	12.00	10.00
Delay D1 / (s)	1.00	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

3.2.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las muestras del PLA obtenidas en la corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 5 y la muestra de lactida seleccionada para llevar a cabo la polimerización, fueron sometidas a un análisis termogravimétrico, en un TGA marca *TA Instruments*, modelo Q5000IR (ver Figura 3.6) del Laboratorio de Materiales para Pavimentos perteneciente al Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (Lanamme), mediante un barrido desde los 0°C hasta los 650°C , con una rapidez de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y una atmósfera inerte con un flujo de gas de nitrógeno de $25\text{ mL}/\text{min}$.



Figura 3.6. Equipo utilizado para realizar el análisis termogravimétrico (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos)

Lo primero que se realizó una vez que el equipo estuviera listo para usar fue abrir el horno, luego se taró la cápsula de Platino utilizada para portar la muestra, seguidamente se procedió a colocar la muestra en la cápsula la cual debe pesar entre (10-50) mg. Luego se le indicó al equipo que introdujera la cápsula con la muestra en el horno para proceder con el calentamiento. Se cerró el horno, se abrió la llave de nitrógeno, se introdujeron los datos solicitados por software (peso de la muestra y procedimiento a seguir) y luego se comenzó el análisis.

El procedimiento paso a paso sobre el uso del equipo se encuentra en la sección A.2 del Apéndice A del presente proyecto.

3.2.4.4. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Tanto las muestras de PLA (corrida 1 hasta la corrida 6) como las de lactida, corrida 4 previamente secada en la estufa y los productos obtenidos desde la corrida 7 a la corrida

9 de la primera etapa del proyecto, se analizaron en un calorímetro diferencial de barrido marca *TA Instruments*, modelo Q2000 del Laboratorio de Materiales para Pavimentos perteneciente al Lanamme que se observa en la Figura 3.7. Se utilizó una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en algunos casos y 20 °C /min en otros, en un intervalo de temperatura entre 0 °C y 300 °C. Además, se utilizó una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min en algunas muestras hasta -50 °C.



Figura 3.7. Equipo utilizado para realizar la prueba de calorimetría diferencial de barrido (Foto tomada en el Laboratorio de Materiales para Pavimentos)

La preparación de las muestras se realizó en cápsulas de aluminio sin tapa las cuales fueron previamente pesadas. Una vez tarada la balanza, se procedió a colocar la muestra del producto a analizar. La masa correspondía aproximadamente a 20 mg las cuales fueron tomadas de la sección central de la muestra a analizar, para evitar tomar una parte de la muestra que estuviera contaminada por la exposición. Como referencia, se utilizó una cápsula de aluminio vacía para de esta manera llevar a cabo el análisis. Una vez que la muestra estaba lista, se procedió a colocarla en el DSC, se le indicó al programa la masa de la muestra, la masa del porta muestras que contenía la muestra y de la cápsula de

referencia, además se definió el procedimiento, rampas a seguir, el flujo de gas, $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y una vez listo, se procedió a iniciar el análisis.

3.2.4.5. Análisis de Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La distribución del peso molecular y el índice de polidispersidad de las muestras de PLA seleccionadas (corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 5) se determinaron mediante un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) de alta resolución marca *Agilent Technologies 1200 Infinity II* (ver Figura 3.8A) que se encuentra en el Laboratorio de Instrumental perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química el cual tiene acoplado un horno externo con detectores de índice de refracción (ver Figura 3.8B) y una columna ResiPore™ *Agilent GPC/SEC*. El software utilizado para realizar el manejo de los datos suministrados por el equipo fue el *Cirrus GPC*.

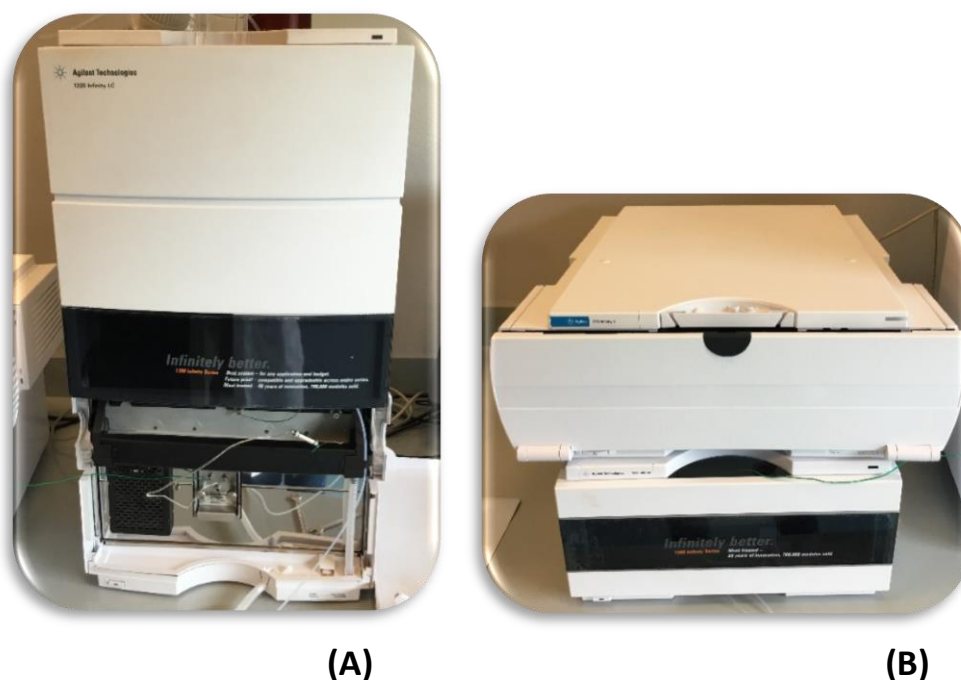


Figura 3.8. Equipo utilizado para realizar la prueba de cromatografía de permeación en gel. Cromatógrafo (A), horno externo (B) (Foto tomada en el Laboratorio de instrumental de Ingeniería Química).

Para llevar a cabo la caracterización, el equipo se calibró previamente utilizando tetrahidrofurano (THF) grado cromatográfico como eluyente a un flujo promedio de $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y a temperatura ambiente utilizando estándares de poliestireno. Las muestras

se prepararon en una concentración de 1 mL solvente/vial. El solvente utilizado para disolver las muestras fue cloroformo y las muestras fueron medidas utilizando una micropipeta manual marca *Labnet*.

Para el análisis de cromatografía se utilizó una curva de calibración, proporcionada por el distribuidor y en la cual se establecen los valores de peso molecular que se esperan obtener al hacer uso del equipo en buenas condiciones. Para este caso se utilizó la curva de calibración del vial verde la cual se muestra en la Figura 3.9.

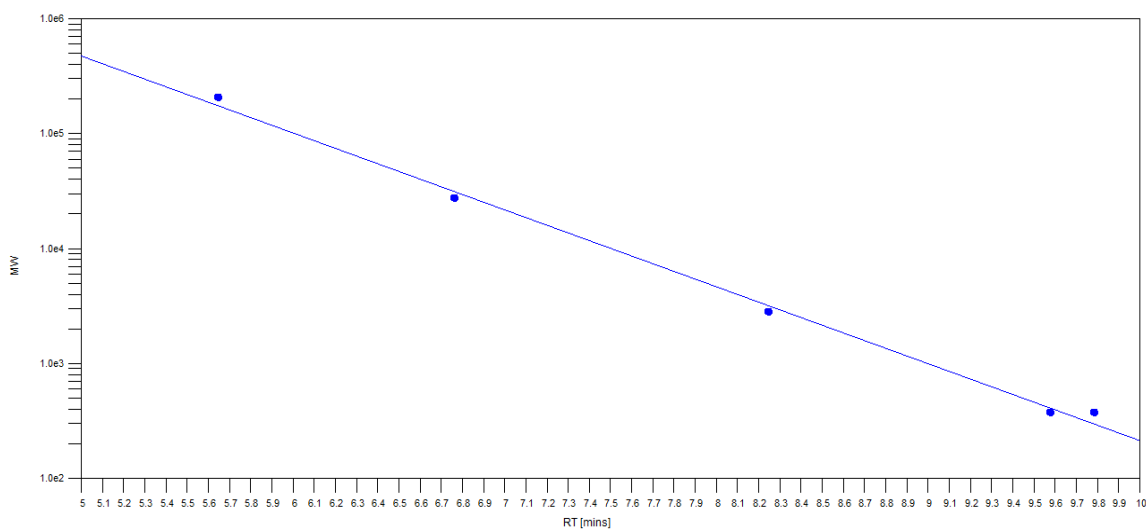


Figura 3.9. Curva de calibración utilizada para llevar a cabo la cromatografía de permeación en gel de las muestras de PLA

El mecanismo de funcionamiento de este equipo básicamente consiste en la diferencia de tamaño de las partículas que conforman la muestra. Inicialmente las moléculas de la muestra polimérica se disuelven en la solución de cloroformo para formar una especie de bobinas esféricas cuyo tamaño va a depender de su peso molecular promedio (M_w), luego, estas bobinas se introducen en el eluyente el cual fluye a través de una columna la cual está llena de partículas porosas insolubles que tienen una estructura de poros bien definida y el cual es similar a las bobinas del polímero, lo que permite que estas puedan difundirse dentro y fuera de los mismos poros. Esto da como resultado la elución de la muestra basado en su tamaño, donde las bobinas de mayor tamaño se eluyen primero debido a que no pueden traspasar los poros de forma fácil y las más pequeñas se eluyen al final.

3.2.4.6. Determinación de la densidad mediante el método de la probeta

A las muestras de PLA obtenidas en la corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 5, se les determinó la densidad utilizando el método de la probeta. Para ello, se pesó en una balanza analítica 1 g de cada una de las muestras, y con una probeta de 10 mL se tomó un volumen inicial (V_o) de 3 mL de agua. Seguidamente se colocó la muestra en la probeta y se midió el volumen final (V_f). El volumen de la muestra corresponde a la diferencia de ambos volúmenes, es decir,

$$V = V_o - V_f \quad (3.1)$$

Donde;

V = Volumen de la muestra, cm^3 .

V_o =Volumen inicial de agua, cm^3 .

V_f = Volumen final de agua, cm^3 .

Una vez calculado el volumen de la muestra, y con la masa pesada inicialmente, se determinó la densidad de la muestra, utilizando la fórmula de densidad.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Donde;

ρ = Densidad de la muestra, g/cm^3

m = Masa de la muestra, g.

V = Volumen de la muestra, cm^3 .

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Ácido láctico comercial

4.1.1. Caracterización del ácido láctico comercial por espectroscopía FTIR

Se decidió analizar la materia prima de este proyecto, el ácido láctico que se compró para el desarrollo de esta investigación. Los espectros de absorción infrarroja se efectuaron a una temperatura de 25 °C y se trabajó a un rango de longitud de onda entre (4000 – 400) cm^{-1} . En la Figura 4.1 se observa el espectro IR obtenido para el ácido láctico comercial con 85 % de pureza.

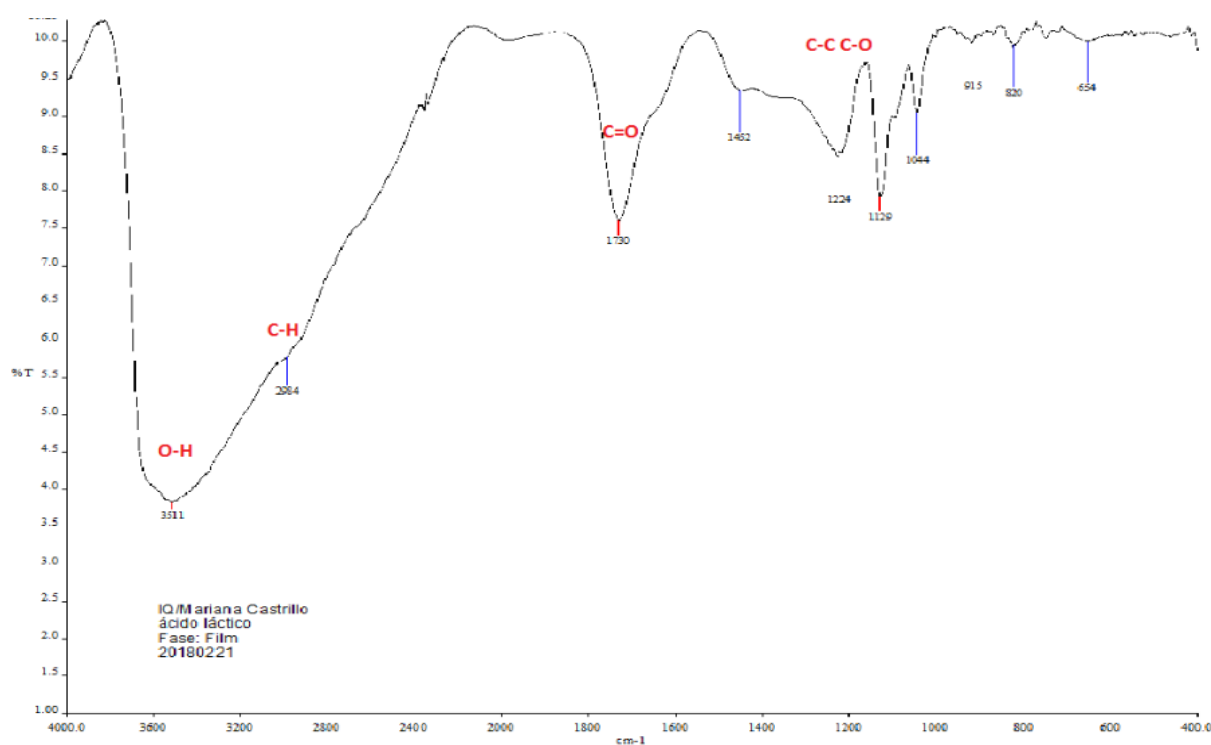


Figura 4.1. Análisis de espectroscopia infrarroja del ácido láctico comercial con 85 % pureza

La finalidad de analizar el ácido láctico utilizado, mediante una prueba de espectroscopia infrarroja, fue realizar una comparación de los grupos funcionales de éste y el producto deseado. Tal y como se aprecia en la Figura 4.1 para el ácido láctico se muestran señales características, la señal en 3511 cm^{-1} se debe a un estiramiento OH ácido, la señal en 2984 cm^{-1} se debe a un estiramiento C-H alcano, además se muestra un pico en 1730 cm^{-1}

producto del estiramiento C=O del grupo carboxilo y otras señales entre 1500 cm^{-1} y 650 cm^{-1} las cuales representan estiramientos C-O del grupo ácido y enlaces C-C.

4.2. Síntesis de Lactida

Como ya se mencionó previamente en la metodología de la presente investigación, se realizaron varias corridas para sintetizar la lactida. Debido a que el método de polimerización utilizado fue el método ROP, la lactida obtenida es de suma importancia en este proyecto, ya que del éxito de la síntesis depende el éxito de la polimerización. Por ese motivo fue que se probó diversos métodos y condiciones de operación (temperatura de operación, tiempo de reacción, catalizador) para obtener la lactida (ver Cuadro 3.3) y posteriormente mediante la caracterización de los productos obtenidos en cada una de las corridas, se determinó cuáles favorecieron su formación.

4.2.1. Caracterización de la lactida por espectroscopía FTIR

Como se mencionó anteriormente, uno de los métodos de caracterización utilizados, fue la espectroscopía infrarroja (IR). Cabe destacar que los espectros obtenidos desde la corrida 1 hasta la corrida 6 al igual que el análisis realizado al ácido láctico comercial, se realizaron en un espectrofotómetro FT-IR *Perkin Elemer Spectrum1000* a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y utilizando un rango de longitud de onda entre $(4000-400)\text{ cm}^{-1}$.

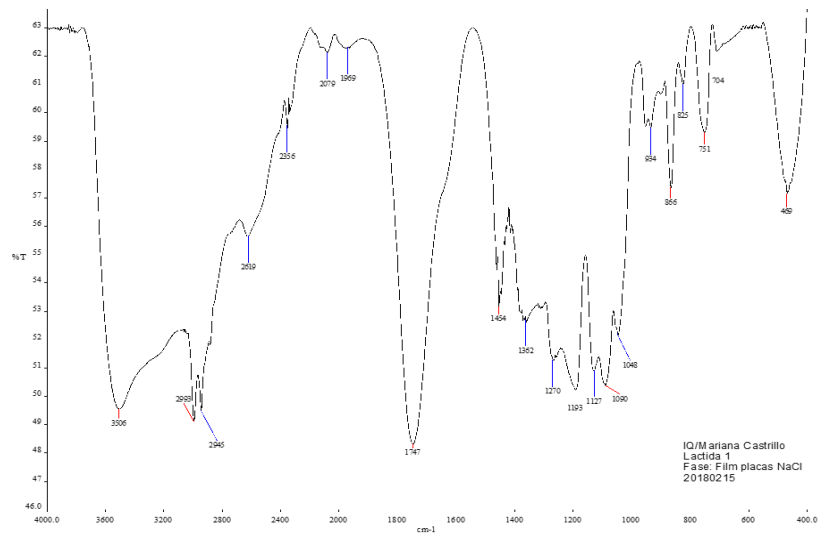
Como se muestra en el Cuadro 3.3, para corrida 1 no se utilizó catalizador para llevar a cabo la síntesis de la lactida, en su lugar únicamente se deshidrató la muestra de ácido láctico y se le imprimió vacío al sistema para favorecer la eliminación de agua. El producto obtenido fue una sustancia transparente y viscosa con un olor dulce. Cabe destacar que al calentarse la muestra se comportaba completamente líquida, sin embargo, al enfriarse aumentaba su viscosidad (ver Figura A.1A). En la Figura 4.2A se muestra el análisis de espectroscopía infrarroja aplicado a esta muestra y se observa que presenta bandas en 2993 cm^{-1} debido a las vibraciones de valencia de CH_3 , además presenta otro pico característico en 2945 cm^{-1} el cual corresponde a un estiramiento C-H alcano. Por otra parte, es posible observar una banda fuerte en 1747 cm^{-1} la cual es producto del estiramiento de los grupos carbonilo presentes en el monómero. Las señales producidas en 1454 cm^{-1} y 1362 cm^{-1} se deben a vibraciones C-H del grupo alcano. Las señales

localizadas entre 1270 cm^{-1} y 459 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas C-C y C-O del anillo lactónico. Es de suma importancia mencionar que la banda de 3506 cm^{-1} que aparece en el espectro se debe a la humedad presente en la muestra, por lo que se puede concluir que el ácido láctico no se deshidrató completamente.

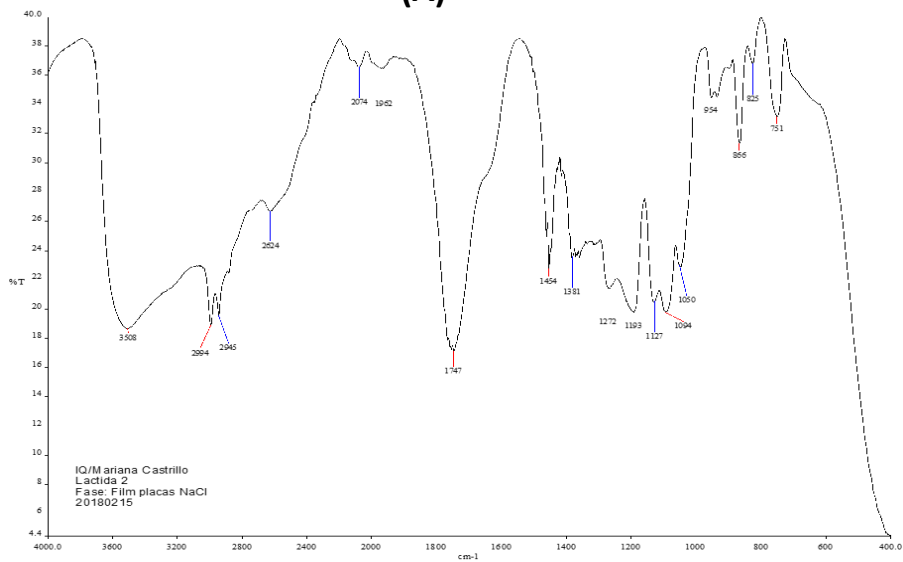
Para llevar a cabo la corrida 2, se siguió el mismo procedimiento solo que en este caso se calentó durante 6 h en total, se aumentó 30 min de calentamiento con respecto a la corrida 1, y el espectro obtenido al analizar la muestra se observa en la Figura 4.2B. Se aprecia que presenta las mismas señales que presentó el espectro de la corrida 1 y también el mismo aspecto físico (Figura A.1B).

Debido a que las dos primeras muestras obtenidas, corrida 1 y corrida 2, utilizando vacío, arrojaron en el análisis la presencia de una banda en 3506 cm^{-1} y 3508 cm^{-1} en la primera y segunda muestra respectivamente, se procedió a llevar a cabo una purificación del producto obtenido, con la finalidad de lograr una mejor eliminación de la humedad presente y así poder obtener un producto más puro (seco). Para ello se realizó una destilación al vacío durante 4.5 h a una temperatura de 200 °C tal como se explicó en la metodología.

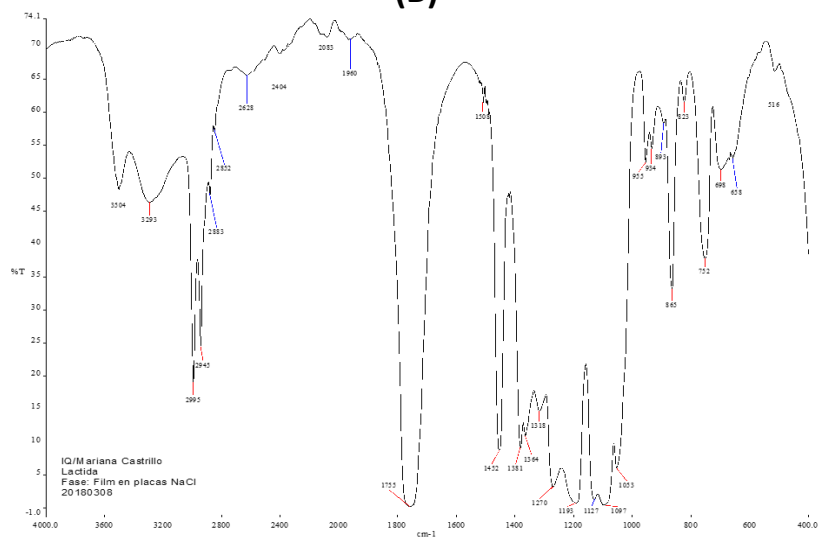
En la Figura 4.2C se muestra el espectro para la lactida purificada de la corrida 2, y se puede apreciar que sí se dio una disminución en la banda de humedad en comparación con el espectro de la lactida sin purificar (Figura 4.2B). Sin embargo, aún se observa la banda ancha correspondiente al grupo O-H, lo cual corresponde a la presencia de agua en la muestra.



(A)



(B)



(C)

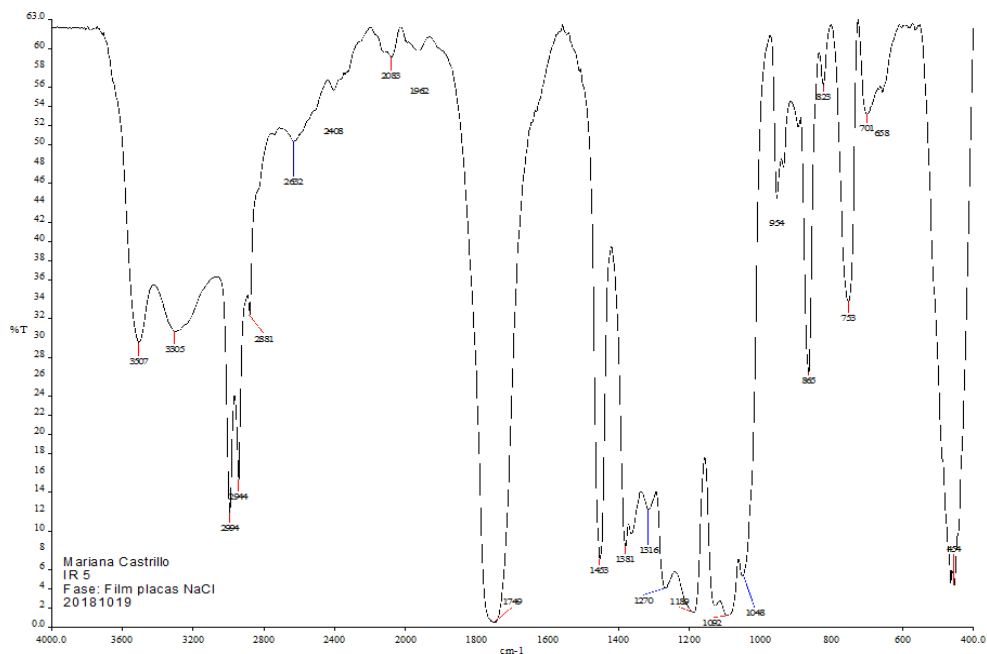
Figura 4.2. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 1, B) corrida 2 y C) corrida 2 con purificación

Por otra parte, con la finalidad de comprobar si el problema del vacío aplicado estaba relacionado con la bomba de vacío utilizada en el montaje 1, se decidió realizar nuevamente dos corridas, las corridas 3 y 4, pero en esta ocasión, haciendo uso de una bomba marca *UNIWELD* sin regulador de presión, es decir, la bomba que se utilizó en estas dos corridas únicamente se encendía y el vacío que aplicaba al sistema era fijo ($1.97 \cdot 10^{-5}$ atm). A diferencia de la bomba utilizada en las dos primeras corridas realizadas, no existía un manómetro ni una válvula para regular ese parámetro. El hecho de que la bomba no tuviera regulador resultó poco satisfactorio debido a que, en ambas corridas, al aplicar el vacío gran cantidad del ácido láctico contenido en el balón se perdía debido a la succión aplicada por la bomba. Además, no se logró un adecuado control de la temperatura debido a la misma situación, es por ese motivo que estas corridas se calentaron en dos ámbitos de temperaturas diferentes.

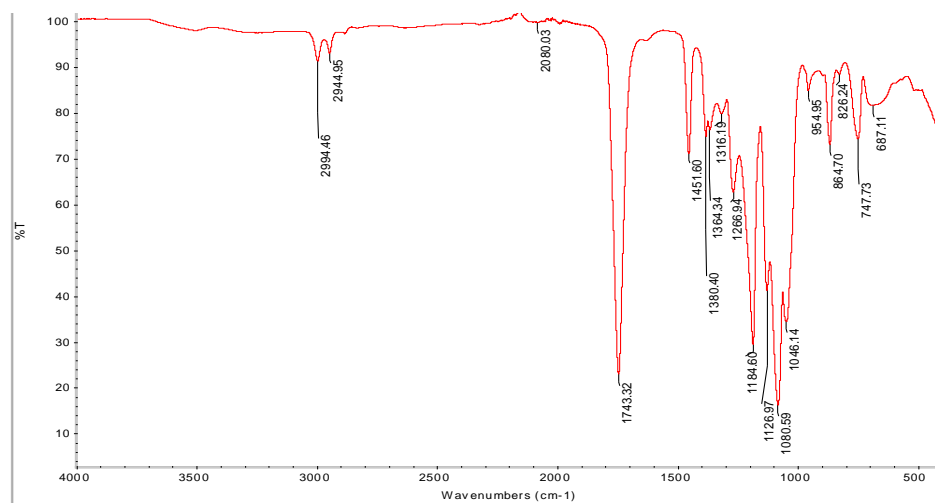
Cabe destacar que tanto la corrida 3 como la corrida 4 se llevaron a cabo sin hacer uso de catalizador y los espectros IR obtenidos se muestran en la Figura 4.3A y la Figura 4.4A. En ambas figuras se puede apreciar que los espectros muestran exactamente el mismo comportamiento, o señales, que los casos mencionados con anterioridad (Figura 4.2). Debido a que el exceso de agua ligada en las muestras sigue presente y las señales obtenidas son las mismas, se procedió a utilizar otro método de purificación que permitiera eliminar todo ese exceso de agua y mediante análisis DSC determinar si efectivamente se estaba cumpliendo con el objetivo de esta etapa del proyecto, el cual era lograr sintetizar la lactida y así posteriormente llevar a cabo la polimerización de la misma y obtener PLA. Como la técnica de destilación al vacío no funcionó adecuadamente para purificar el producto obtenido en las corridas 1 y 2, se probó someter las muestras obtenidas en las corridas 3 y 4 a un calentamiento en la estufa. Para lograr eso, previamente las muestras fueron disueltas en cloroformo y se calentaron a una temperatura de 100 °C durante tres días. En la Figura 4.3B y Figura 4.4B se muestran los resultados obtenidos para ambas muestras después de haber sido secadas.

Como se puede apreciar tanto en la Figura 4.3B como en la Figura 4.4B se ve una reducción completamente notable en el pico de humedad que se apreciaba en los análisis anteriores (Figura 4.3A y Figura 4.4A), por lo que el secado en la estufa para eliminar el agua ligada se

dio de manera satisfactoria. Además, en esta ocasión las señales están mejor definidas por lo que se aprecian de una manera más clara.

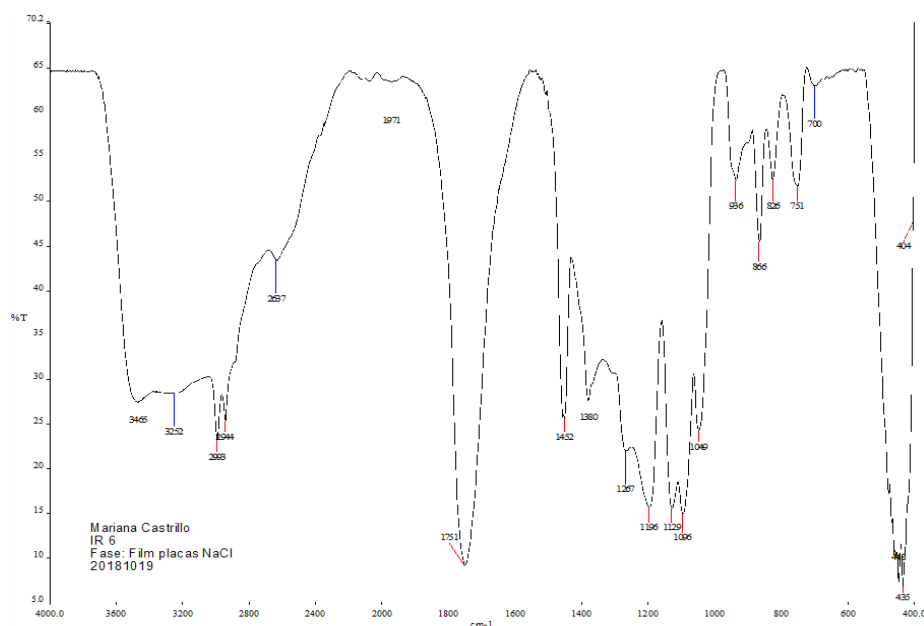


(A)

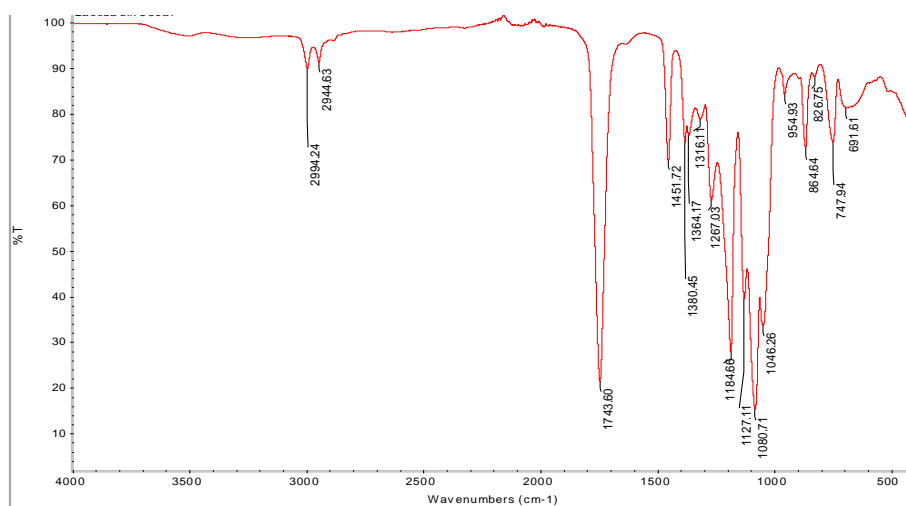


(B)

Figura 4.3. Espectro IR del producto obtenido en A) corrida 3 y B) corrida 3 con purificación mediante estufa



(A)



(B)

Figura 4.4. Espectro IR del producto obtenido en A) corrida 4, y B) corrida 4 con purificación mediante estufa

A simple vista se puede observar que los espectros obtenidos tanto para la corrida 3 y la corrida 4 secadas en la estufa, presentan exactamente las mismas señales que las muestras anteriores. Sin embargo, con la finalidad de realizar una mejor comparación, en el Cuadro 4.1 se muestran los picos obtenidos para ambas muestras, y la diferencia que existe entre una y otra es mínima por lo que se puede afirmar de acuerdo con los resultados obtenidos en el IR que se obtuvo el mismo producto en ambas muestras. Cabe destacar que el producto obtenido después de llevar a cabo el secado disminuyó en gran medida la

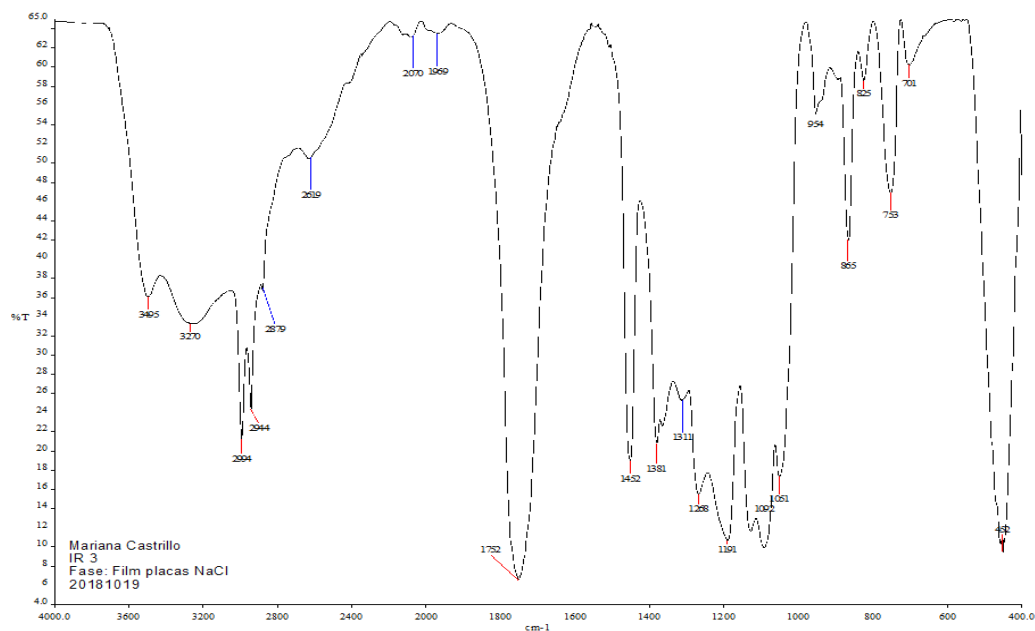
viscosidad que presentaba previo al secado, en su lugar, adquirió una consistencia completamente sólida lo cual comprueba la reducción del agua que se encontraba presente en la muestra.

Cuadro 4.1. Grupos funcionales identificados en los espectros obtenidos para las muestras de las corridas 3 y 4 secadas en la estufa.

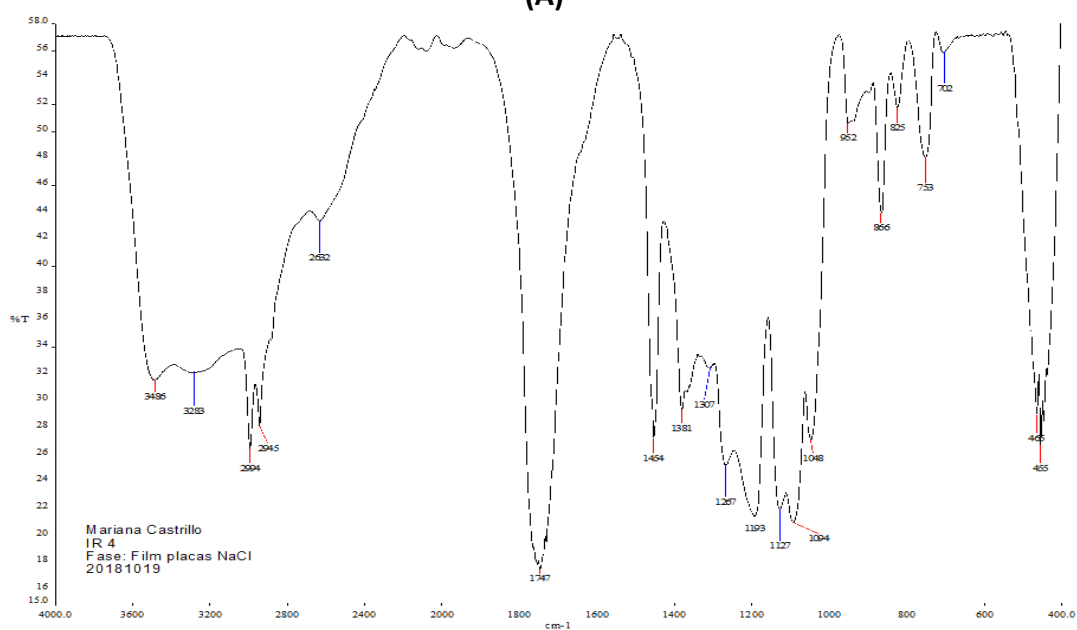
Picos obtenidos en la corrida 3 (cm^{-1})	Picos obtenidos en la corrida 4(cm^{-1})	Grupo funcional al que pertenece
2994.46	2994.24	Vibraciones de valencia CH_3
2944.95	2944.63	Estiramiento
1743.32	1743.60	C=O (Grupo carbonillo)
1451.60	1451.72	
1380.40	1380.45	Vibraciones C-H del grupo alcano
1364.34	1364.17	
1316.19	1316.11	
1266.94	1267.03	
1184.60	1184.66	
1126.97	1127.11	
1080.59	1080.71	
1046.14	1046.26	Vibraciones simétricas y asimétricas C-C y C-O del anillo lactónico
954.95	954.93	
864.70	864.64	
826.24	826.75	
747.73	747.94	
687.11	691.61	

Debido a que mediante el uso de la bomba de vacío incorporado en el montaje 1, los análisis de IR mostraron gran cantidad de agua ligada presente en las muestras, se decidió probar otro método para la síntesis, para ello se utilizó el sistema que se muestra en la Figura 3.3 correspondiente al montaje 2, el cual como ya se explicó en la metodología del presente proyecto, consistió en llenar el sistema con gas nitrógeno, sin permitir su salida, y una vez lleno, se desconectó el cilindro. Esto con el objetivo de crear una atmósfera inerte en el sistema y ver si se eliminaba de mejor forma el agua presente en el ácido láctico. Los espectros obtenidos para la corrida 5 y la 6 las cuales se llevaron a cabo utilizando este sistema se muestran en la Figura 4.5A y Figura 4.5B.

Tal y como se indicó en el Cuadro 3.3, se calentó el sistema a 220 °C durante 3.5 h para la corrida 5 y debido a que el producto obtenido presentaba la misma consistencia líquida que los anteriores, para la corrida 6 se calentó durante 4.5 h, sin embargo, el resultado fue el mismo para ambas corridas. Además, cabe destacar que al igual que en las corridas anteriores, en estas tampoco se utilizó ningún catalizador en la síntesis.



(A)



(B)

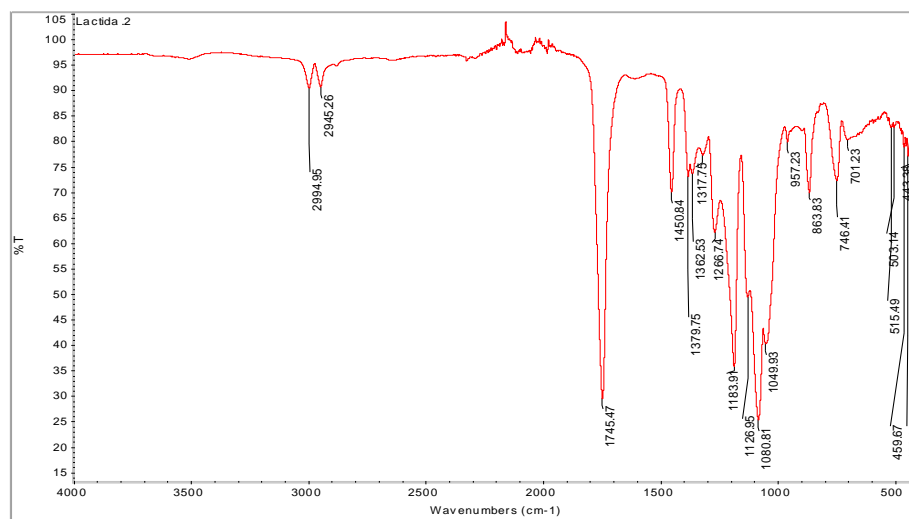
Figura 4.5. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 5, y B) corrida 6

Como es posible apreciar, tanto en el espectro IR obtenido para la corrida 5 (Figura 4.5A) como el de la corrida 6 (Figura 4.5B) se encuentran las mismas señales que las dadas en los análisis IR de las corridas 1 y 2 realizadas con la bomba de vacío. Por lo que es posible afirmar que mediante ese sistema tampoco se logró de forma satisfactoria la eliminación de agua. Ambos espectros tienen picos característicos de la lactida, sin embargo, la presencia de humedad en la muestra refleja una mala deshidratación del ácido láctico.

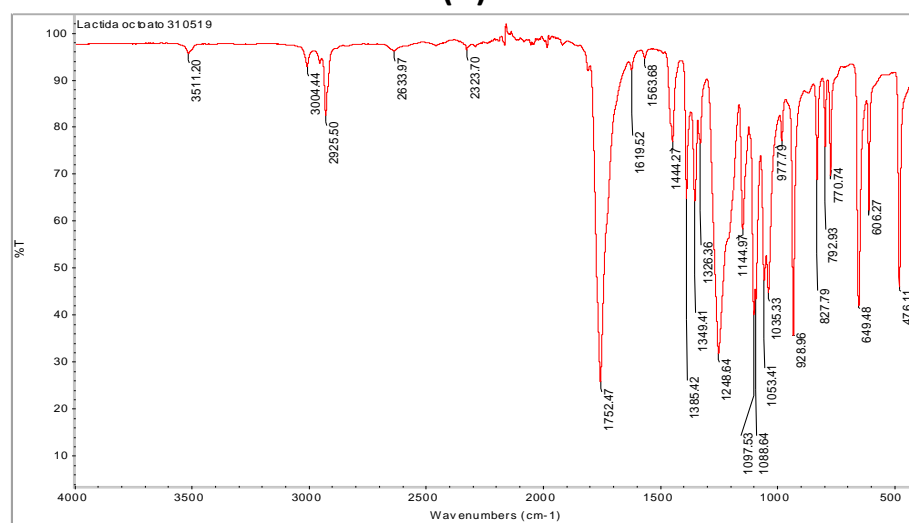
Para las siguientes corridas experimentales (7, 8 y 9) se decidió utilizar un montaje 3 el cual consistió en un sistema de flujo continuo de gas nitrógeno (ver Figura 3.4) durante 24 h y haciendo uso de un catalizador para favorecer la formación de la lactida. En la corrida 7 se trabajó con ácido sulfúrico como catalizador y se calentó durante 19 h entre 170 °C y 190 °C. Cabe destacar que aproximadamente a las 5 h de haberse agregado el ácido sulfúrico, la muestra comenzó a cambiar de color, inicialmente se puso color ámbar (ver Figura A.2), y luego se puso un poco más oscuro. El cambio de color de la muestra se debe a que el ácido sulfúrico agregado, debido a su capacidad deshidratante y a su alta concentración, al reaccionar con el ácido láctico produce la liberación de las moléculas de agua presentes y a su vez favorece la formación de carbón lo cual genera el color negro que se aprecia en la muestra obtenida (Asgari & Ehsani, 2014).

El producto resultante de la reacción estaba completamente sólido por lo que se agregó cloroformo para disolverlo y se colocó en una placa Petri. Luego se calentó en la estufa a 100 °C para de esta manera eliminar mediante evaporación el cloroformo restante en la muestra y una vez seco se guardó en el refrigerador para ser luego analizada. En la Figura A.3 se observa el producto obtenido.

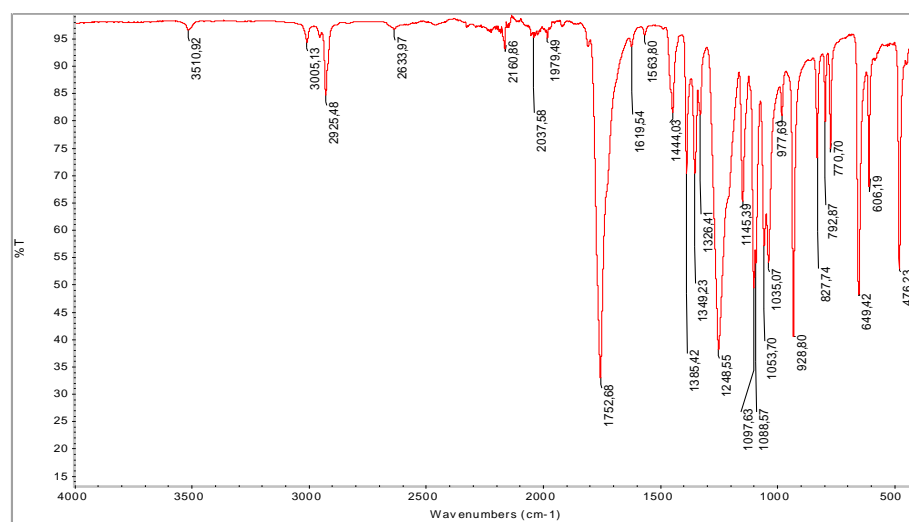
El espectro IR obtenido para esta muestra se observa en la Figura 4.6A. Si se hace una comparación visual de los espectros obtenidos para la corrida 7 la cual fue la corrida en la que se utilizó ácido sulfúrico y los obtenidos para la corrida 5 y la corrida 6 en las cuales no se utilizó catalizador y se calentó por un menor tiempo, se puede apreciar que son iguales, se presentan las mismas señales.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.6. Espectros IR del producto obtenido en A) corrida 7, B) corrida 8, y C) corrida 9

Para concluir esta etapa, se realizaron dos últimas corridas, la 8 y la 9, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador y con flujo continuo de nitrógeno (montaje 3). En la corrida 8 se agregó el catalizador desde el inicio y se calentó a una temperatura de 220 °C durante 24 h seguidas y para la corrida 9 se llevó a cabo el mismo procedimiento, pero en esta ocasión se calentó a una temperatura de 200 °C. Cabe destacar que al igual que la muestra obtenida en la corrida 7 al finalizar el proceso, se disolvió en cloroformo y se dejó reposar durante un día en el refrigerador para luego someterlas a un calentamiento a una temperatura de 100 °C en la estufa y una vez secas las muestras, se trituraron y se guardaron bajo refrigeración para analizarlas después. En la Figura A.4A y en la Figura A.4B se muestran los productos obtenidos para ambas corridas.

Los espectros resultantes de los análisis IR de las corridas 8 y 9 se muestran en la Figura 4.6B y en la Figura 4.6C, y en el Cuadro 4.3 se muestran las señales obtenidas. Se puede observar que las dos muestras presentan las mismas señales y la misma distribución (ver Cuadro 4.3) por lo que se puede concluir que ambas muestras corresponden al mismo producto. Como se puede apreciar en ambos espectros (Figura 4.6B y Figura 4.6C), a diferencia de las muestras analizadas anteriormente, se da la presencia de una mayor cantidad de señales que no se apreciaban en las otras corridas. Además, si se comparan con los espectros reportados en la literatura (Ristic & Nikolic, 2010), presentan una mayor similitud tanto en la longitud de onda de las señales como en la cantidad de picos que se aprecian en los análisis IR realizados.

Cabe destacar que a pesar de que el IR es un análisis recomendado para detectar grupos funcionales en un compuesto, no es suficiente para determinar cuál de las muestras obtenidas fue la mejor para llevar a cabo la polimerización. Para ello fue necesario llevar a cabo un análisis DSC y así determinar el comportamiento térmico de los productos obtenidos de esta etapa y comparar los resultados obtenidos en el análisis con los reportados en la literatura. Sin embargo, mediante los espectros obtenidos con el análisis de espectroscopia infrarroja, y las señales dadas, al compararlos con la literatura (Ristic & Nikolic, 2010), se puede afirmar que las mejores muestras fueron las obtenidas en la corrida 8 y en la corrida 9.

Cuadro 4.2. Grupos funcionales identificados en las muestras de las corridas 8 y corrida 9 secadas en la estufa.

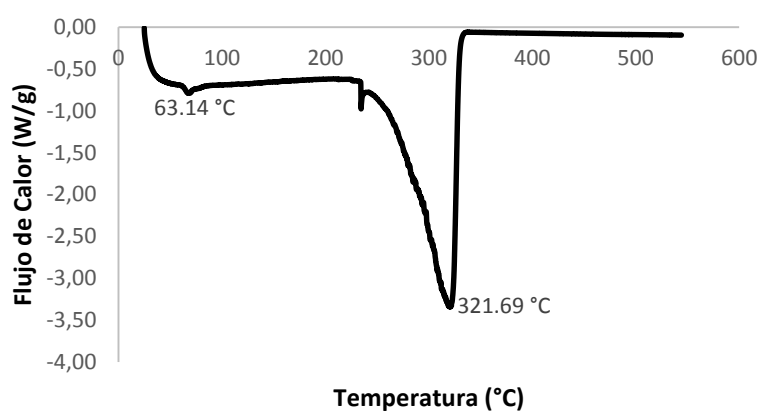
Picos obtenidos en la corrida 8 (cm ⁻¹)	Picos obtenidos en la corrida 9 (cm ⁻¹)
3511.20	3510.92
3004.44	3005.4
2925.50	2925.43
1752.47	1752.68
1444.27	1444.03
1385.42	1385.42
1349.41	1349.23
1326.36	1326.41
1248.64	1248.55
1144.97	1145.39
1097.53	1097.63
1088.64	1088.57
1053.41	1053.70
1035.33	1035.07
977.79	977.69
928.96	928.80
827.79	827.74
792.93	792.87
770.74	770.70
649.48	649.42
606.27	606.19
476.11	476.23

4.2.2. Caracterización de la lactida por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

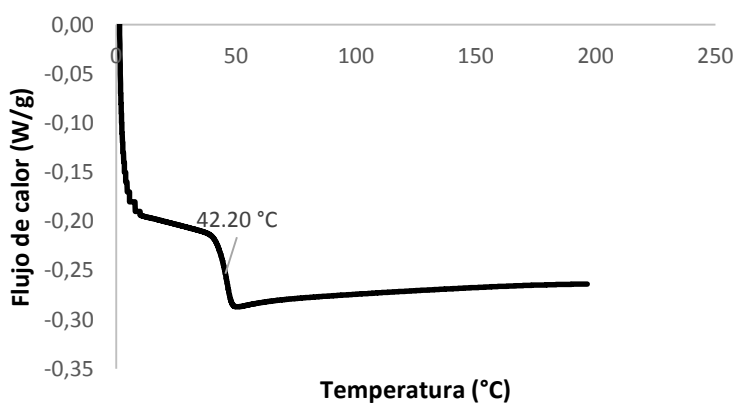
Debido a que las muestras obtenidas desde la corrida 1 hasta la corrida 6 presentaron gran cantidad de humedad, se decidió no analizarlas mediante este método debido a que no se iba a apreciar bien ninguna de las transiciones térmicas por el exceso de agua ligada presente. Sin embargo, las muestras de las demás corridas (7 a 9) que se llevaron a cabo para sintetizar la lactida sí fueron analizadas, incluyendo la muestra obtenida en la corrida 4 que se secó en la estufa. Cabe destacar que si bien es cierto la muestra de la corrida 3 también se secó en la estufa, la misma no se analizó mediante DSC debido a que de acuerdo con los IR obtenidos se demostró que corresponden a la misma muestra.

En la Figura 4.7A se observa la curva del análisis DSC para la corrida 4 (en el anexo A se muestran los DSC dados por el software *TA instruments*). A esta muestra se le aplicó una rampa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de

600 °C, esto con la finalidad de observar el comportamiento térmico que presentaba. Sin embargo, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.7A, no se da la presencia de un punto de fusión. A su vez, sí se puede apreciar a la temperatura de 63.14 °C un pequeño punto de inflexión, correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la muestra. En este caso, debido a que las curvas no presentan punto de fusión (T_m) y aparece una temperatura de transición vítrea, es posible afirmar que los productos obtenidos no corresponden a la lactida, en su lugar se puede tratar del oligómero del ácido láctico o prepolímero de bajo peso molecular, el cual se obtiene a partir de la oligomerización del ácido láctico que es una etapa previa a la depolimerización, formación de lactida.



(A)



(B)

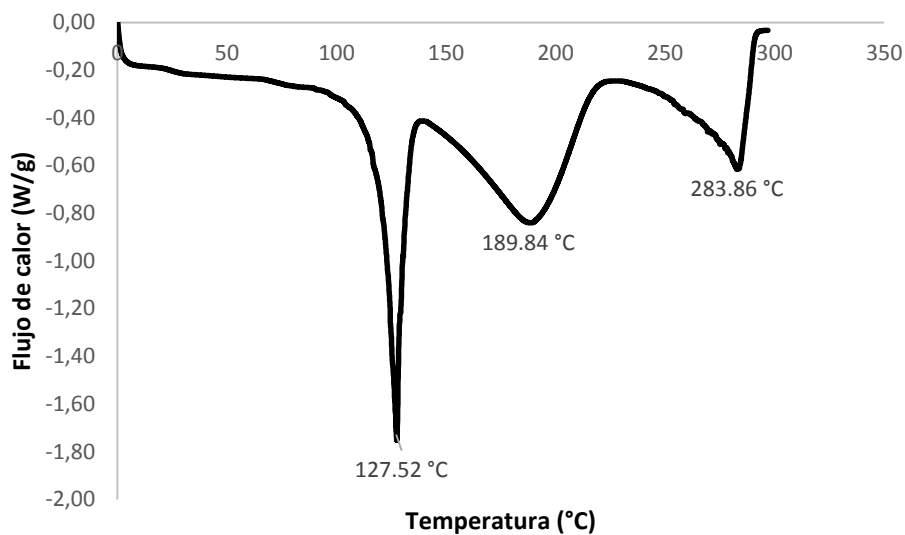
Figura 4.7. DSC de muestra de lactida obtenida en A) corrida 4 previamente secada en la estufa a 100 °C, B) corrida 7 con diferente tratamiento térmico durante el análisis

De acuerdo con Fuentes & Díaz (2006), en las primeras fases del proceso de oligomerización se produce esencialmente el retiro de agua presente en el ácido láctico utilizado y lo que se forma al retirar cierta cantidad de agua es un prepolímero de bajo peso molecular. Además, en este caso debido a que no se observa una temperatura de

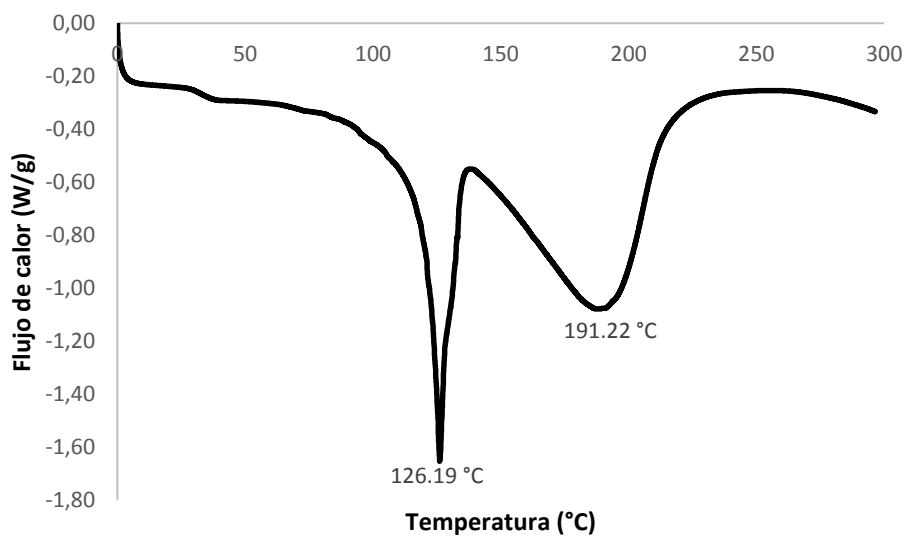
fusión, se puede afirmar que se trata de un polímero amorfo de bajo peso molecular ya que en el caso de polímeros amorfos no se puede hablar de punto de fusión (T_m) debido a que no existen entidades cristalinas en su estructura, en su lugar, lo que ocurre es una fluidificación en la fase amorfa del material lo cual origina una disminución de la viscosidad de la muestra, y los polímeros de bajo peso molecular debido a la baja cristalinidad que poseen, de igual manera no presentan una temperatura de fusión (T_m). A su vez, en el análisis DSC de la muestra (Figura 4.7A) se observa un pico endotérmico en 321.69 °C el cual corresponde a la descomposición del material. Cabe destacar que los pequeños picos que se aprecian se pueden deber a la fusión de cristales más pequeños o impurezas que se encuentran presentes en la muestra o bien a ruido que se presentó en el equipo durante el análisis ocasionado por algún movimiento brusco en la mesa de trabajo.

Por otra parte, con respecto a la corrida 7 en la cual se utilizó ácido sulfúrico como catalizador, se le indicó al programa del DSC llevar a cabo un procedimiento distinto para probar si se favorecía la cristalización del material y se lograba apreciar de esta manera un punto de fusión en la muestra. Para eso se realizó una primera rampa de calentamiento desde 0 °C hasta 200 °C a una velocidad de 5 °C/min, luego se enfrió hasta 0 °C a 10 °C/min y se volvió a calentar hasta 200 °C manteniendo la misma velocidad. Cabe destacar que en esta ocasión a diferencia de las anteriores, no se calentó a temperaturas muy elevadas debido a que como se iba a realizar un segundo calentamiento la muestra no podía estar degradada. Como se observa en la Figura 4.7B, tampoco se observa punto de fusión en el material. Únicamente se aprecia bien marcado un punto de inflexión el cual es característico de la temperatura de transición vítrea (T_g) a 42.20 °C. Al igual que en los análisis anteriores de infrarrojo, es posible afirmar que el producto obtenido en esta corrida no corresponde al deseado (lactida) debido a que no presenta un punto de fusión y se comporta como un polímero amorfo dado que la única transición térmica que aparece en la curva es su temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es más baja que la anterior (producto obtenido en la corrida 4 previamente secado en la estufa) y tal comportamiento se puede explicar afirmando que el producto obtenido presenta un peso molecular aún más bajo que el anterior.

Para analizar las muestras obtenidas en la corrida 8 y en la corrida 9, las cuales se llevaron a cabo utilizando octoato de estaño (II) como catalizador, se realizó una rampa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 300 °C. Los DSC obtenidos se muestran en la Figura 4.8A y Figura 4.8B.



(A)



(B)

Figura 4.8. DSC de muestra de lactida obtenida en A) corrida 8 y B) corrida 9

En la Figura 4.8A se puede apreciar que la curva obtenida muestra tres eventos endotérmicos agudos. El primero se da a una temperatura de 127.52 °C, el segundo pico a 189.84 °C y el tercero a 283.86 °C. El primer pico que aparece en la curva corresponde a la

temperatura de fusión de la lactida y el segundo pico el cual es menos pronunciado que el primero, caracteriza la evaporación del monómero (lactida), sin embargo, hay un tercer pico en 283.86 °C que no coincide con los datos reportados en la literatura y el cual se puede deber a trazas de oligómero del ácido láctico que hayan quedado presentes en la muestra y se hayan descompuesto a esa temperatura. Es importante mencionar que la curva obtenida en este análisis presenta datos y comportamiento similar a los reportados en la literatura (Alves & Carvalho, 2012), con excepción del último pico que aparece.

Por otra parte, en la Figura 4.8B se puede apreciar que la curva obtenida a diferencia de la curva de la Figura 4.8A, muestra dos eventos endotérmicos agudos. El primero se da a una temperatura de 126.19 °C y el segundo pico endotérmico a 191.22 °C. Donde el primer pico representa la temperatura a la cual se da la fusión de la lactida y el segundo pico que como se aprecia es menos pronunciado que el primero, caracteriza la evaporación de la misma. Cabe destacar que en este caso, la curva obtenida presenta datos muy similares a los reportados en la literatura y además se observa el mismo comportamiento (Alves & Carvalho, 2012).

En el Cuadro 4.3 se encuentra tabulados los datos térmicos obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para todas las corridas.

Cuadro 4.3. Propiedades térmicas de los productos obtenidos en la síntesis de lactida determinadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

N° de Corrida	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_{T_m} (J/g)	T_d (°C)	ΔH_{T_d} (J/g)
4	63.14	-	-	321.69	343.9
7	42.20	-	-	-	-
8	-	127.52	83.68	189.84	125.2
9	-	126.19	80.52	191.22	143.0
Lactida comercial	-	125.51	123.2	202.10	254.5

Con la finalidad de realizar una mejor caracterización de la lactida obtenida experimentalmente, se realizó un análisis DSC a una muestra de L-Lactida (3,6-Dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) al 99 % de pureza marca *Sigma Aldrich*. El DSC obtenido a partir de dicho análisis se muestra en la Figura A.13 y fue realizado por la estudiante Natalia Rojas

en el Lanamme utilizando el mismo equipo que se usó para caracterizar las demás muestras de este proyecto. Tal y como se puede apreciar, la lactida comercial presenta el mismo comportamiento que la curva obtenida a partir del análisis realizado a la muestra obtenida en la corrida 9. Para la lactida comercial, el punto de fusión fue de 125.51 °C y el punto de descomposición máxima se dio en 202.10 °C (Cuadro 4.3) y como ya se discutió anteriormente, para la muestra obtenida en la corrida 9 la temperatura de fusión fue de 126.19 °C y la temperatura máxima de descomposición fue de 191.22 °C los cuales son valores muy similares a los obtenidos para la lactida comercial.

A partir de los datos obtenidos mediante estos análisis de DSC se comprueba que las mejores muestras fueron las obtenidas en las corridas 8 y 9, ya que son las que presentan datos similares a los reportados teóricamente y a la lactida comercial. Además, de esta manera se comprueba lo que se determinó mediante el análisis IR, donde los espectros obtenidos para tales corridas fueron los que presentaron un comportamiento similar a los IR reportados en artículos científicos publicados (Ávila, 2012).

Debido a que únicamente se debía seleccionar la muestra que presentara las mejores características para llevar a cabo la polimerización, y el DSC de la corrida 9 fue el que coincidió completamente con lo deseado, se eligió dicha muestra para continuar con la ruptura del anillo para obtener el PLA por lo que se puede afirmar que el uso de octoato de estaño (II) como catalizador, utilizar un sistema hermético con un atmósfera inerte durante toda la síntesis, y largos tiempos de reacción (24 h) favorecen la formación de lactida.

4.2.3. Caracterización de la muestra de lactida seleccionada por análisis termogravimétrico

Además de los análisis de espectroscopia infrarroja y de calorimetría diferencial de barrido a los que fueron sometidas las muestras obtenidas en la primera etapa del proyecto (síntesis de lactida), la muestra de lactida seleccionada (corrida 9) para llevar a cabo la polimerización (la que obtuvo mejores propiedades) también se analizó mediante termogravimetría .

En la Figura 4.9 se muestra la curva termogravimétrica obtenida para la lactida (en la Figura A.20 de los anexos se puede observar la curva dada por el software de análisis). Tal y como se aprecia, la curva representa una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. La masa inicial de la muestra de lactida fue de 18.363 mg, dicha masa se fue perdiendo poco a poco conforme se calentaba la muestra, sin embargo, como se observa en la Figura 4.9 el proceso de descomposición comenzó al llegar a una temperatura de 109.15 °C mostrando un descenso acelerado de la masa (81.64 % de la muestra total) conforme la temperatura se incrementó hasta aproximadamente 190.54 °C que es donde comienza nuevamente a estabilizarse la masa y el cual coincide con el punto de descomposición máxima (191.22 °C) obtenido mediante el DSC realizado a esta muestra (Figura 4.8).

Por otra parte, debido a que la temperatura de fusión de la muestra fue de 126.19 °C (Figura 4.8B) se decidió determinar mediante uso del software *TA Instruments* la pérdida de masa que sufriría la muestra al fusionarse y esta representó un 2.604 % (0.4782 mg) que además se pudo dar debido a pérdida de humedad presente. Al llegar a los 190.54 °C, la masa de la muestra se redujo 14.990 mg lo cual puede ser atribuido a la evaporación del monómero después de haber alcanzado su punto de ebullición, el cual de acuerdo con Eldessouki & Gowayed (2016) se da aproximadamente en 142 °C. Después de esa primera pérdida de masa aún quedó 3.373 mg de muestra.

Como ya se mencionó, en esta curva se ve un proceso de descomposición doble por lo que además de lactida, en la muestra existía algún componente que se descompuso a temperaturas mayores, y debido a que la descomposición se comenzó en 299.38 °C y finalizó en 381.21 °C se puede afirmar que corresponde a que una parte de la muestra polimerizó y se formó PLA en una menor proporción o bien, es posible que una parte del prepolímero que se forma inicialmente, haya quedado en la muestra ya que la temperatura de 299.38 °C coincide con la descomposición del PLA (Jimenez & Sibaja, 2012).

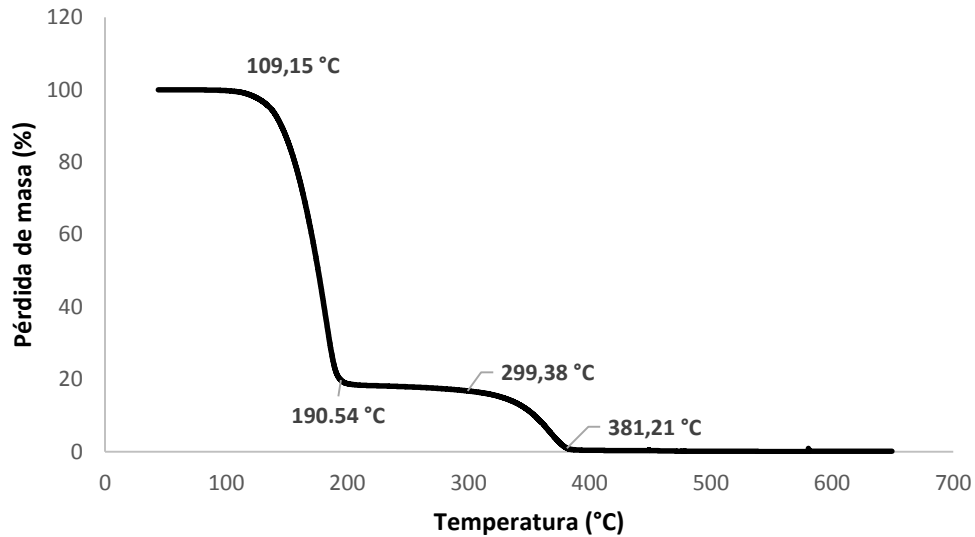


Figura 4.9. Análisis TGA de la muestra de lactida seleccionada para llevar a cabo la polimerización

4.2.4. Caracterización de la muestra de lactida seleccionada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Con la finalidad de comprobar mediante varias técnicas si la muestra seleccionada para llevar a cabo la polimerización efectivamente era lactida, se decidió analizarla mediante resonancia magnética nuclear. Los análisis obtenidos se muestran en la Figura 4.10A y Figura 4.10B.

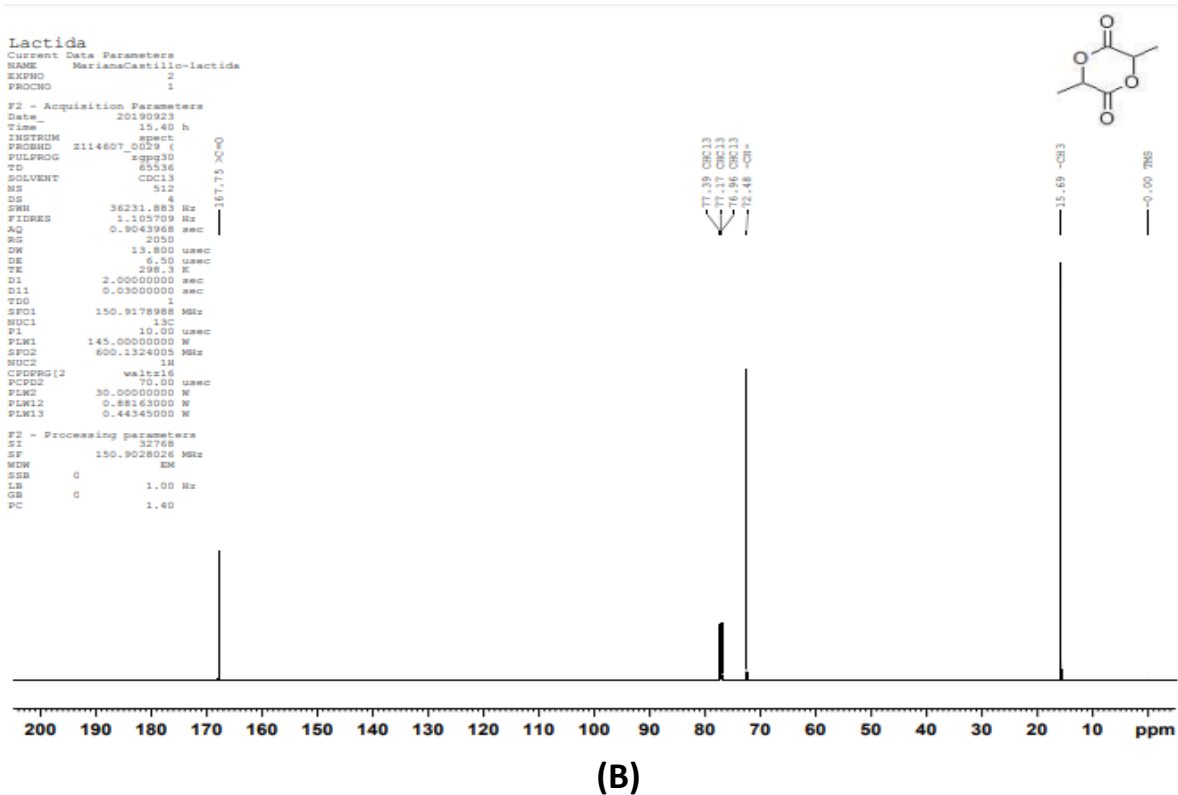
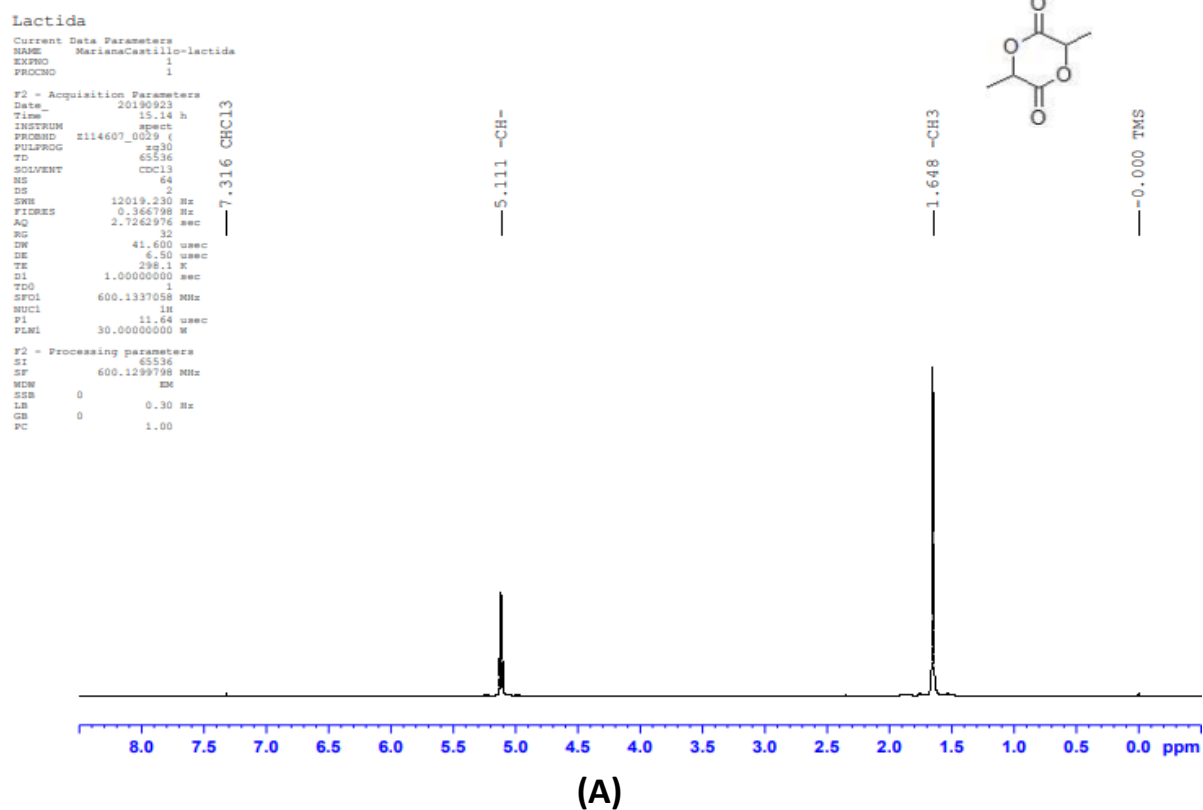


Figura 4.10. Análisis RMN de muestra de Lactida seleccionada para llevar a cabo la polimerización con los diferentes catalizadores (A) ^1H -RMN, (B) ^{13}C -RMN .

En la Figura 4.10A se muestra el espectro ^1H -RMN obtenido para la lactida. Tal y como se aprecia en el análisis, se presenta una señal a 5.111 ppm correspondiente a los protones del grupo CH (hidrógeno A señalado en la Figura 4.11) presentes en la molécula de lactida y la cual consta de cuatro picos (cuarteto) debido a que tiene 3 hidrógenos vecinos del grupo metilo (CH_3). Además, se observa una señal en 1.648 ppm la cual corresponde al grupo CH_3 (hidrógeno B señalado en la Figura 4.11) y es un doblete debido a que tiene como vecino al hidrógeno del grupo CH. Por otra parte, es posible observar una señal en 7.316 ppm correspondiente a cloroformo, el cual fue el disolvente utilizado durante el análisis RMN y una en 0.00 ppm la cual no corresponde a la molécula a determinar, sino que se deben a los hidrógenos presentes en el tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) el cual es el patrón interno de referencia utilizado para llevar a cabo la calibración de los desplazamientos químicos tanto en ^1H como en ^{13}C .

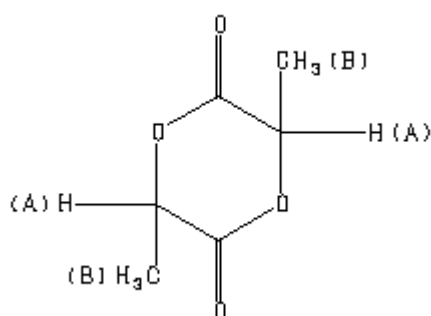


Figura 4.11. Hidrógenos pertenecientes a la molécula de lactida (AIST, 2019)

Las señales obtenidas en el ^1H -RMN realizado a la muestra de lactida seleccionada, se encuentran tabuladas en el Cuadro 4.4.

Cuadro 4.4. Señales obtenidas mediante análisis ^{13}C -RMN para la muestra de lactida

Hidrógeno	Grupo al que pertenece	Señal (ppm)	Multiplicidad de la señal
A	CH	5.111	Cuatriplete
B	CH_3	1.648	Doblete

El espectro ^{13}C -RMN obtenido para la lactida (Figura 4.10B) muestra tres señales características de esta. Una señal a 167.75 ppm correspondiente al carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ (carbono 1 señalado en la Figura 4.12), otra señal a 72.48 ppm del grupo $-\text{CH}-$ (carbono 2 señalado en la Figura 4.12), y la tercera señal característica es la que está ubicada en

15.69 ppm y esa pertenece al grupo $-CH_3$ (carbono 3 señalado en la Figura 4.12). Además, se observan tres señales que corresponden al disolvente utilizado (cloroformo) en 77.39 ppm, 77.17 ppm y 76.96 ppm. Es importante mencionar que estas señales concuerdan con las señales reportadas en la literatura para la lactida (AIST, 2019).

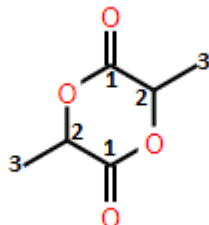


Figura 4.12. Carbonos pertenecientes a la molécula de lactida (elaboración propia)

Las señales obtenidas en el ^{13}C -RMN realizado a la muestra de lactida seleccionada, se encuentran tabuladas en el Cuadro 4.5.

Cuadro 4.5. Señales obtenidas mediante análisis ^{13}C -RMN para la muestra de lactida

Carbono	Grupo al que pertenece	Señal (ppm)
1	C=O	167.75
2	CH	72.48
3	CH ₃	15.69

4.3. Polimerización de la lactida (obtención de PLA)

Una vez obtenida la lactida se procedió a polimerizarla, para ello se agregó un catalizador a la muestra y se calentó para lograr así el rompimiento del anillo y lograr la producción de PLA. Para esta parte del proyecto, se trabajó con dos temperaturas distintas (160 °C y 180 °C) y se varió el tipo de catalizador utilizado (zinc, octoato de estaño (II), cloruro de estaño (II)). Las corridas se realizaron utilizando el sistema con flujo constante de nitrógeno (Figura 3.4) para crear una atmósfera inerte en el sistema de reacción y de esta manera evitar la formación de reacciones secundarias no deseadas en el proceso. En el Cuadro 3.4 se encuentran tabuladas las condiciones usadas en cada corrida experimental realizada.

Cabe destacar las corridas realizadas en esta etapa del proyecto se hicieron partiendo de la lactida seleccionada. Es decir, una vez que se analizaron los productos obtenidos en la etapa de síntesis de lactida y se seleccionó la muestra que presentó las mejores características (basados en el IR y en el DSC realizado) se tomó el producto resultante

(producto obtenido en la corrida 9) para llevar a cabo la etapa de polimerización. Para ello se realizaron dos corridas con cada catalizador y se calentó a dos temperaturas distintas (160 °C y 180 °C) durante 24 h utilizando un flujo continuo de nitrógeno. Los resultados de los análisis IR realizados a cada una de las corridas, se muestran a continuación.

4.3.1. Caracterización de los productos obtenidos en la etapa de polimerización de lactida mediante espectroscopía FTIR

Es importante mencionar que tanto el monómero (lactida) como el polímero obtenido a partir de su polimerización, presentan señales muy similares en los espectros FTIR, sin embargo, el comportamiento de sus bandas y la cantidad de picos difiere, y es ahí de donde se parte para analizar y distinguir un producto del otro.

Tal y como se aprecia en el espectro infrarrojo de la Figura 4.13 (espectro color rojo), el cual representa el análisis correspondiente a la polimerización de la lactida utilizando 0.2 mL de octoato de estaño (II) como catalizador y la cual se calentó a 160 °C (corrida 1), es posible determinar los picos característicos del ácido poliláctico (PLA) dentro de las cuales destacan el del estiramiento del grupo carbonilo del éster ($-C=O$) ubicado a 1747.41 cm^{-1} y una serie de picos sucesivos que van desde 1548.40 cm^{-1} a 1043.19 cm^{-1} de los cuales destacan los situados a 1181.84 cm^{-1} y 1083.43 cm^{-1} correspondientes a la elongación del enlace C-O-C los cuales son los principales de los enlaces en los esteres. Por otra parte, los picos localizados en 2997.38 cm^{-1} y 2946.29 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H alcano. Además, se encontró la presencia de un pico del grupo hidroxilo a una frecuencia de estiramiento comprendida aproximadamente entre (3600-3050) cm^{-1} lo cual es una de las principales características de la formación de puentes de hidrógeno. Por último, la región comprendida entre 929.91 cm^{-1} y 432.5 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación del grupo CH_3 . Además, los picos sobresalientes de esa región que se encuentran localizados en 861.03 cm^{-1} y 755.59 cm^{-1} se pueden relacionar directamente con el grado de cristalinidad presente en el material.

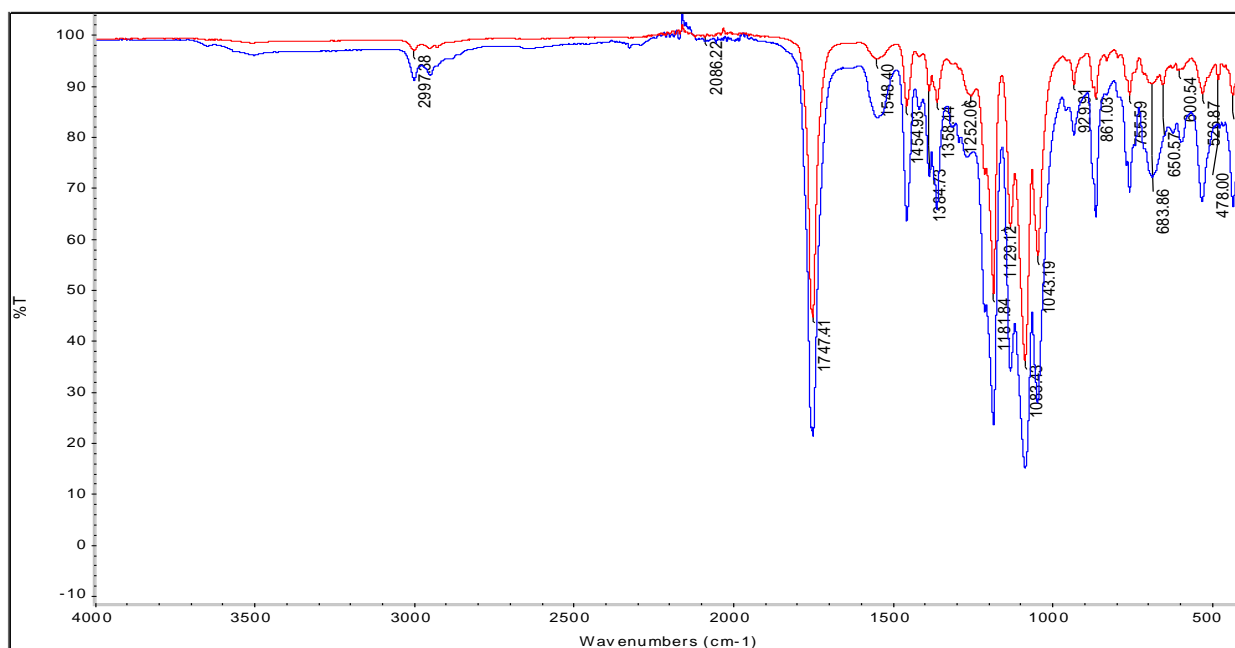


Figura 4.13. Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 1 a 160 °C (espectro color rojo), con el PLA obtenido en la corrida 2 a 180 °C (espectro color azul).

Por otra parte, en la Figura 4.13 (espectro color azul) también se muestra el análisis infrarrojo obtenido al polimerizar la lactida con las mismas condiciones de la muestra obtenida en la corrida 1, pero en esta ocasión, calentando a una temperatura de 180 °C. Tal y como es posible apreciar, el IR de la corrida 1 y el de la corrida 2, presentan señales muy similares. En este caso, el pico del grupo carbonilo característico del PLA se encuentra en 1747.23 cm^{-1} , además, también se encuentran los picos correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H alcano en 2996.95 cm^{-1} y 2946.59 cm^{-1} . La serie de picos sucesivos también características del polímero, van desde 1544.41 cm^{-1} a 1043.51 cm^{-1} y destacan los situados a 1181.99 cm^{-1} y 1082.38 cm^{-1} y tal y como se mencionó en el espectro anterior pertenecen al enlace C-O-C. Por último, se observa entre 930.11 cm^{-1} y 432.25 cm^{-1} picos causados debido a las vibraciones de deformación del grupo CH_3 . Cabe destacar que las señales coinciden con lo reportado en la literatura (Chávez, 2016) para un IR del PLA.

Con la finalidad de realizar una comparación entre los dos espectros obtenidos para las muestras correspondientes a la corrida 1 y corrida 2, cuya única variación fue la temperatura, en el Cuadro 4.6 se muestran los picos detectados y a qué grupo funcional corresponden .

Cuadro 4.6. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros los espectros obtenidos en las muestras de las corridas 1 y 2.

Picos obtenidos en la corrida 1 (cm ⁻¹)	Picos obtenidos en la corrida 2 (cm ⁻¹)
2997.38	2996.95
2946.29	2946.59
1747.41	1747.23
1548.40	1544.41
1454.93	1454.92
1384.73	1382.41
1358.44	1358.81
1181.84	1181.99
1129.12	1129.21
1083.43	1082.38
1043.19	1043.51
929.91	930.11
861.03	860.84
755.59	755.44
683.86	684.20
600.54	595.67
526.87	528.11
432.50	432.25

De acuerdo con los datos tabulados en el Cuadro 4.6 se puede apreciar que para ambas corridas se obtienen los mismos picos y que la variación entre una muestra y otra es mínima. Los productos obtenidos para la corrida 1 y la corrida 2 se muestran en la sección de anexos en la Figura A.5A y en la Figura A.5B respectivamente. Como se puede apreciar, hay un cambio de color respecto a ambas muestras el cual se debe a la temperatura de operación utilizada. Además, cabe destacar que al secarse, ambas muestras adquirieron consistencia completamente sólida.

Para la corrida 3 y la corrida 4, se muestran a continuación en la Figura 4.14 los IR obtenidos. En este caso se utilizó cloruro de estaño (II) para llevar a cabo el rompimiento del anillo de la lactida y los productos obtenidos se muestran en la Figura A.6A y en la Figura A.6B, respectivamente. Como es posible observar, ambas muestras presentaron un cambio de color debido a la oxidación del catalizador utilizado. Sin embargo, al secarse, la muestra de la corrida 3 presentó una consistencia distinta al de la corrida 4 ya que el

producto resultante presentó una consistencia viscosa (pegajosa) mientras que la otra muestra (corrida 3) sí se secó completamente.

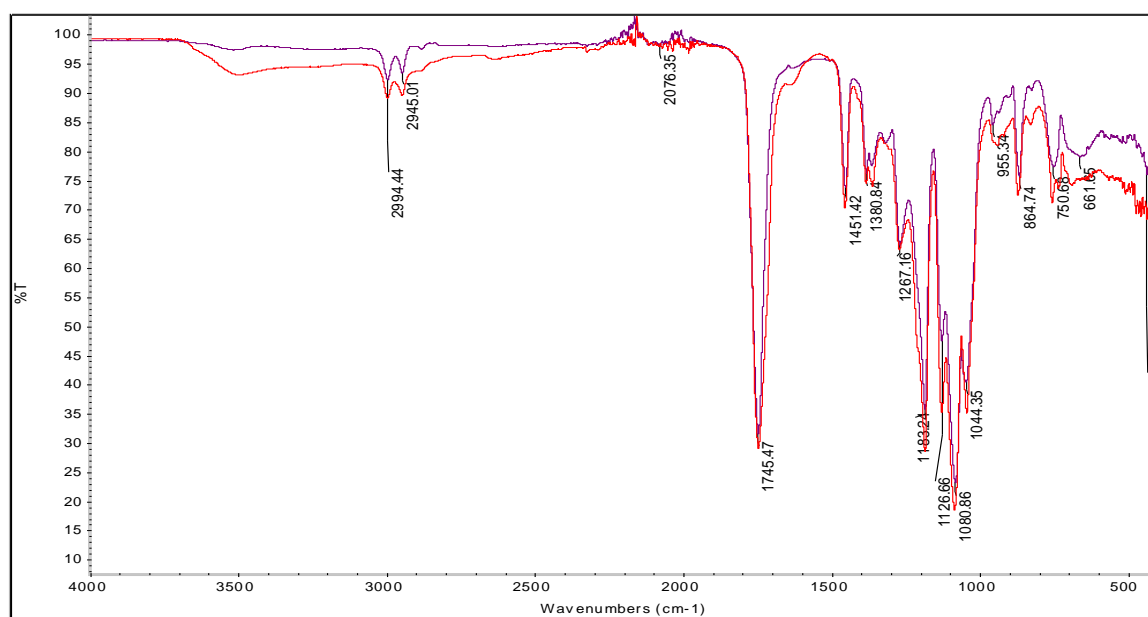


Figura 4.14 Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 3 a 160 °C (espectro color morado), con el PLA obtenido en la corrida 4 a 180 °C (espectro color rojo).

Si se hace una comparación meramente visual entre ambos espectros, se puede apreciar que ambos presentan las mismas bandas. La única diferencia que presenta está en que el espectro obtenido para la corrida 4 (Figura 4.14, espectro color rojo) presenta una banda aproximadamente en 3500 cm^{-1} que no coincide con el comportamiento del IR de la corrida 3 (Figura 4.14, espectro color morado). La presencia de esa banda puede explicar el porqué de la diferencia existente en la consistencia de las muestras obtenidas en ambas corridas, ya que la corrida 4 presentaba una consistencia gomosa mientras que la obtenida en la corrida 3 estaba totalmente seca.

Al igual que en casos anteriores, con el objetivo de realizar una mejor comparación entre los dos espectros obtenidos para ambas muestras, en el Cuadro 4.7 se tabulan las señales dadas en ambos espectros.

Cuadro 4.7. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros obtenidos en las muestras de las corridas 3 y 4.

Picos obtenidos en la corrida 3 (cm^{-1})	Picos obtenidos en la corrida 4 (cm^{-1})
2995.39	2994.44
2945.64	2945.01
1745.86	1745.47
1453.43	1451.42
1381.66	1380.84
1360.14	1358.99
1269.34	1267.16
1183.33	1183.24
1127.21	1126.66
1083.90	1080.86
1042.81	1044.35
937.53	955.34
870.59	864.74
754.63	750.68
687.98	661.65
455.14	435.65

Como ya se mencionó, en la Figura 4.14 se puede apreciar que el comportamiento que presentan las bandas obtenidas para los IR de la corrida 3 y la corrida 4 es el mismo en cuanto a magnitud y distribución. Sin embargo, al comparar los valores de las longitudes de onda obtenidos (Cuadro 4.7), se aprecia una variación en las últimas señales obtenidas y en la señal localizada en 3500 cm^{-1} ; si bien es cierto la diferencia no es tan grande entre un análisis y otro, dicha variación puede explicar por qué ambos productos presentaron consistencias y apariencias tan diferentes.

Ahora, si se comparan los datos de los IR obtenidos utilizando octoato de estaño (II) con los datos de los IR obtenidos utilizando cloruro de estaño (II), se puede apreciar ciertas diferencias entre uno y otro. Al observar los IR se nota que el pico localizado en 1548.40 cm^{-1} y 1544.41 cm^{-1} para la corrida 1 y la corrida 2 respectivamente, no aparece en los espectros IR obtenidos en la corrida 3 y en la corrida 4. Por otro lado, para los IR de las corridas 3 y la corrida 4 se aprecia una señal en 1266.64 cm^{-1} y 1267.40 cm^{-1} de forma respectiva la cual no está presente en los IR de las otras muestras. Además, el número de señales localizadas al final 900 a 450 cm^{-1} son más para los IR de las corridas 1 y la corrida 2 que para los de la corrida 3 y corrida 4. Esas diferencias se deben al cambio de catalizador

lo cual a su vez puede influir en la cristalinidad del polímero obtenido y en la estructura de cadena del mismo.

Por último, en la Figura 4.15 se muestran los análisis IR resultantes de la corrida 5 y la corrida 6. Para estas dos últimas corridas de la etapa de polimerización de la lactida se utilizó zinc metálico como catalizador para llevar a cabo el rompimiento del anillo de la lactida. En este caso, los productos son transparentes y el zinc quedó depositado en el fondo del balón donde se llevó a cabo la reacción (ver Figura A.8). Al observar ambos espectros se aprecia que al igual que para las corridas anteriores (Figura 4.13 y Figura 4.14) las bandas que se observan no muestran una gran diferencia, es decir, ambos análisis presentan un comportamiento similar en cuanto a longitud de onda y amplitud.

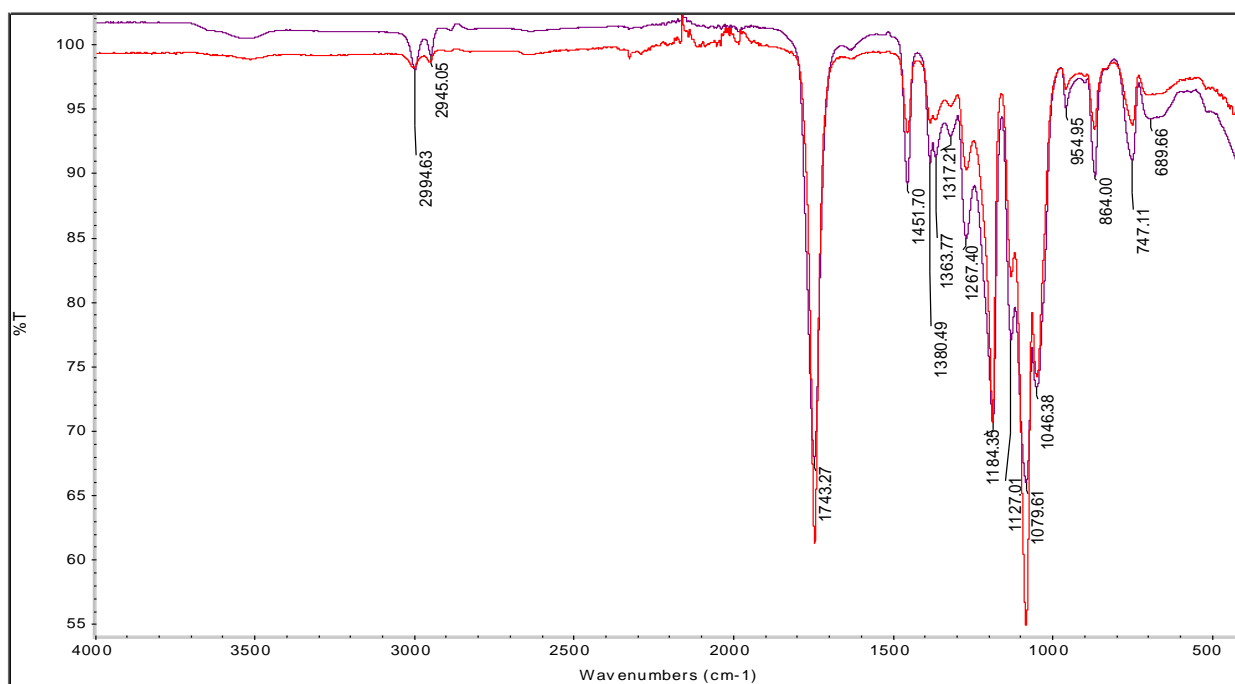


Figura 4.15. Comparación de IR de muestra de PLA obtenido en la corrida 5 a 160 °C (espectro color morado), con el PLA obtenido en la corrida 6 a 180 °C (espectro color rojo).

A pesar de que con solo observar el espectro obtenido para la corrida 5 y la corrida 6 que se muestran en la Figura 4.15 es posible realizar una comparación entre ambos análisis, para lograr una mejor comparación, en el Cuadro 4.8 se muestran los valores de longitud de onda obtenidos para cada una de las señales dadas en los espectros IR. Al comparar los

valores de longitud de onda obtenidos en ambos espectros (Figura 4.15), se puede apreciar que no existe una gran diferencia entre uno y otro.

Cuadro 4.8. Grupos funcionales con respecto a la longitud de onda para los espectros obtenidos en las muestras de las corridas 5 y 6.

Picos obtenidos en la corrida 5 (cm^{-1})	Picos obtenidos en la corrida 6 (cm^{-1})
2994.63	3004.46
2945.05	2946.08
1743.27	1742.65
1451.70	1451.74
1380.49	1380.26
1363.77	1358.45
1317.21	1318.09
1267.40	1266.94
1184.35	1184.78
1127.01	1127.00
1079.61	1080.16
1046.38	1046.04
954.95	955.43
864.95	864.65
747.11	746.52
689.66	701.46

Si se hace una comparación de los resultados obtenidos (corrida 1 hasta la corrida 6), con respecto a datos teóricos reportados por Ristinc & Nikolic (2010) se puede afirmar que todos presentan una gran similitud, sin embargo, el más semejante en lo que respecta a las señales dadas, fue el de la corrida 1 y el de la corrida 2. Pero como bien se mencionó anteriormente, debido a que todos cumplen con picos similares a los del PLA, es necesario llevar a cabo otras pruebas de caracterización aún más específicas donde se obtengan datos puntuales de los productos obtenidos y así poder afirmar con mayor claridad en cual de las corridas realizadas y bajo cuales condiciones se logró cumplir con el objetivo propuesto en esta segunda etapa, el cual era la producción de PLA.

4.3.2. Caracterización de PLA mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Debido a que una de las mejores formas de identificar materiales poliméricos es mediante la identificación de sus transiciones térmicas, donde se definen la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de transición vítrea (T_g), se llevó a cabo un análisis de calorimetría diferencial de barrido y de esta manera confirmar si los resultados obtenidos corresponden o no al polímero deseado (PLA).

Para llevar a cabo el DSC de las muestras obtenidas desde la corrida 1 hasta la corrida 6, en las cuales se utilizó la lactida seleccionada, se hicieron varias rampas, primero, se hizo una rampa hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, esto con la finalidad de determinar si la temperatura de transición vítrea de la muestra estaba por debajo de los $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguidamente, se calentó hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ manteniendo la misma velocidad ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), luego se enfrió nuevamente hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con la finalidad de lograr un mejor reacomodo en las cadenas del polímero y así favorecer a que se dé la cristalización del mismo, y por último, se volvió a calentar hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para las muestras obtenidas en cada una de las corridas realizadas en esta etapa del proyecto se puede apreciar cada una de las etapas o rampas mencionadas con anterioridad desde la Figura A.14 hasta la Figura A.19 que se muestran en los anexos del presente proyecto. Tal y como es posible apreciar en la Figura A.14 y en la Figura A.15, el polímero obtenido tanto en la corrida 1 como en la corrida 2 no cristalizan durante el enfriamiento, sino a partir de cadenas amorfas que evolucionan a cristalinas durante el segundo calentamiento. En la Figura 4.16 y en la Figura 4.17, se muestra el resultado del DSC en una gráfica en Excel obtenido a partir del segundo calentamiento para la corrida 1 y corrida 2, respectivamente.

En la Figura 4.16 es posible observar el proceso de cristalización del material a la temperatura de $118.57\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la corrida 1 y a $115.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la corrida 2 (Figura 4.17). Además, la temperatura de transición vítrea fue de $60.51\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la corrida 1 y de 59.44

°C para la corrida 2, por último, la temperatura de fusión fue de 151.45 °C para la corrida 1 y 150.60 °C para la corrida 2.

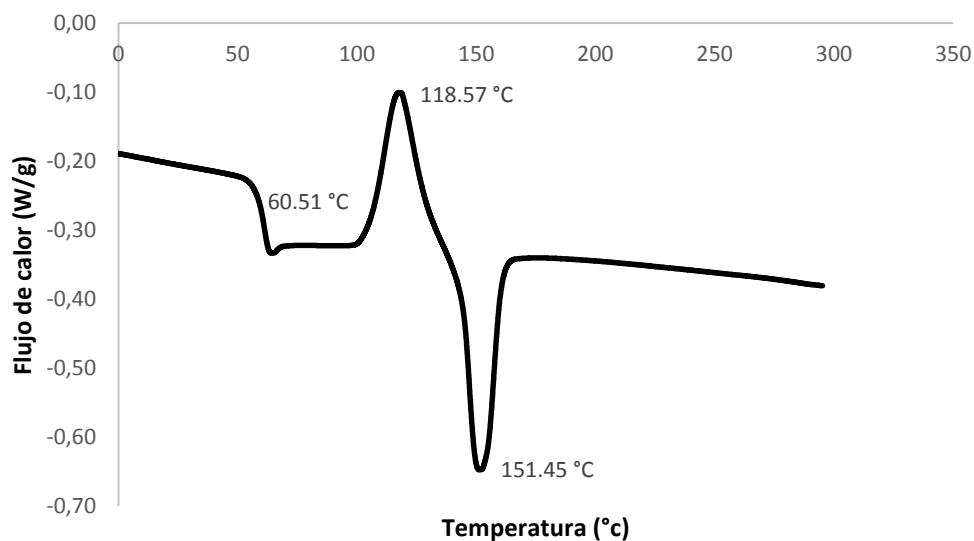


Figura 4.16. DSC de muestra de PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.

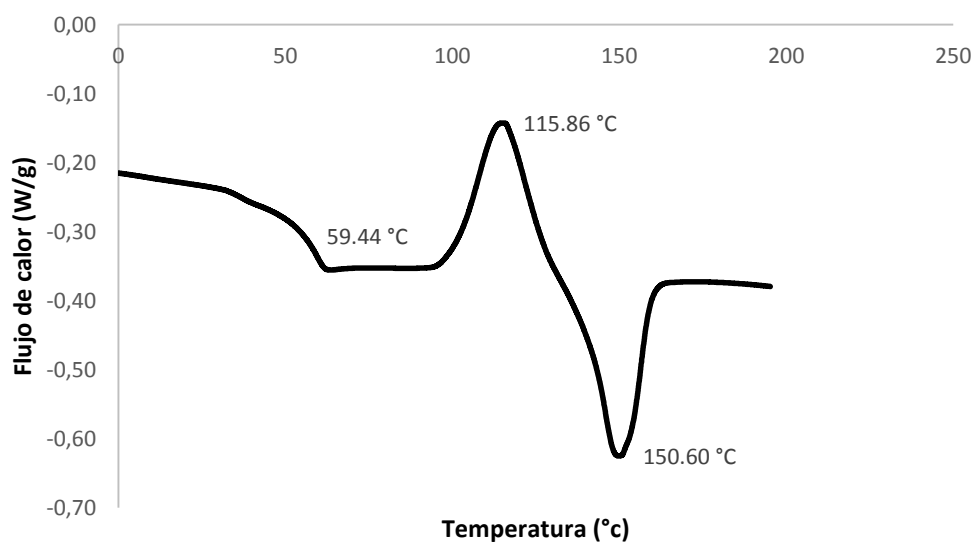


Figura 4.17. DSC de muestra de PLA obtenido en la corrida 2, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.

En el Cuadro 4.9 se resumen las propiedades obtenidas para cada una de las corridas de polimerización realizadas con los diferentes catalizadores utilizados: octoato de estaño II, cloruro de estaño (II) y zinc metálico. Los valores de temperatura de transición vítrea de las diferentes muestras analizadas se determinaron a partir del punto de inflexión de las

curvas DSC y como ya se mencionó con anterioridad, todos los datos de DSC reportados en el Cuadro 4.9 se obtuvieron dinámicamente en el segundo barrido de los ciclos térmicos respectivos (segundo calentamiento).

Cuadro 4.9. Propiedades térmicas del PLA sintetizado con diferentes catalizadores, determinadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

N° de Corrida	Catalizador utilizado	Temperatura (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_{T_m} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_{T_c} (J/g)
1	Octoato de estaño (II)	160	60.51	151.45	22.15	118.57	23.17
2	Octoato de estaño (II)	180	59.44	150.60	20.03	115.86	25.16
3	Cloruro de estaño (II)	160	60.75	166.83	36.19	-	-
4	Cloruro de estaño (II)	180	25.47	152.08	12.41	101.53	11.56
5	Zinc metálico	160	26.86	-	-	-	-
6	Zinc metálico	180	26.18	-	-	-	-

De acuerdo con Farah *et al.* (2016) para el PLA, la T_m puede tener valores entre 150 °C y 162 °C y la T_g es de 45 °C a 60 °C. Por lo que se puede afirmar que el producto resultante de la polimerización de lactida utilizando octoato de estaño como catalizador y calentando a 160 °C y a 180 °C sí fue ácido poliláctico (PLA), debido a que la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea presentan datos muy similares a los reportados en la literatura. Por otra parte, la temperatura de cristalización reportada en la literatura para el PLA según Merino *et al.* (2016) es de 116.2 °C lo cual es un valor muy similar a los obtenidos en ambas corridas. Cabe destacar que ambas curvas DSC presentan el comportamiento que caracteriza a los polímeros semicristalinos y como se sabe, este tipo de polímeros contienen dominios tanto amorfos como cristalinos por lo que exhiben tanto la temperatura de transición vítrea correspondiente a la fracción amorfa del material, como un pico de fusión cristalina el cual es propio de la parte cristalina del mismo.

Por otra parte, en la Figura 4.18 y en la Figura 4.19 se muestran las curvas calorimétricas obtenidas para la corrida 3 y la corrida 4 en las cuales se utilizó cloruro de estaño (II) para llevar a cabo el rompimiento del anillo de la lactida. Además, en los anexos (Figura A.16 y Figura A.17) se encuentran las curvas dadas por el software donde se observa todo el procedimiento que se le indicó al programa realizar, rampas de calentamiento y enfriamiento, y los datos obtenidos para ambas corridas.

Como es posible observar en la Figura 4.18 correspondiente a la muestra de la corrida 3, no se obtuvo punto de cristalización, sin embargo, es posible notar un punto de inflexión no muy pronunciado correspondiente a la temperatura de transición vítrea en 60.75 °C y un pico muy agudo localizado en 166.83 °C que pertenece a la temperatura de fusión del material, ambos datos son similares a los que indica la literatura.

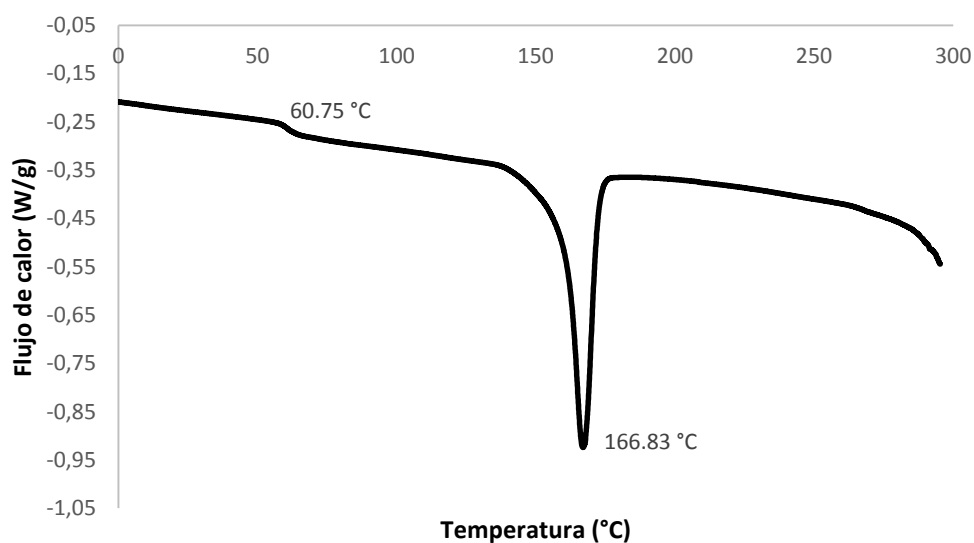


Figura 4.18. DSC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.

Para la corrida 4, es posible observar en la Figura A.17 que durante el primer calentamiento la T_g es de 45.39 °C. A medida que la temperatura continuó aumentando, es visible un pico de fusión que presenta dos eventos distintos, un pico pequeño en 141.37 °C y uno mucho más pronunciado a 146.67 °C. Durante el enfriamiento no hay evidencia de cristalización. Por otra parte, en la Figura 4.19 se observa que durante el segundo calentamiento se

presentan varias características que son propias de un polímero semicristalino, presenta una transición vítrea a 25.47 °C, y además se observa un pico exotérmico el cual corresponde a la cristalización del material a 101.53 °C y por último en 152.08 °C se da la presencia de un pico endotérmico correspondiente a la fusión del material (Cuadro 4.9).

Como es posible analizar de acuerdo a los datos obtenidos, la temperatura de transición vítrea del material es muy inferior al que establece la literatura para el PLA y al obtenido en la corrida 3, la temperatura de fusión se encuentra dentro del rango establecido en la literatura para el PLA según Farah *et al.* (2016) y la temperatura de cristalización tiene un valor cercano al reportado teóricamente por Merino *et al.* (2016). El resultado de la temperatura de transición vítrea puede estar asociado al peso molecular del material, a pesar de que dicha muestra no se analizó mediante calorimetría de permeación en gel, análisis realizado para determinar el peso molecular, debido a su baja T_g y a la consistencia gomosa que presentaba la muestra a temperatura ambiente es posible hacer dicha afirmación ya que, de acuerdo con López *et al.* (2015), la temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual un material cambia de un estado rígido y quebradizo a un estado blando y maleable. A temperaturas inferiores a la T_g el polímero se encuentra en estado vítreo y las moléculas presentan poca movilidad por lo que el polímero es duro, frágil y rígido, sin embargo, cuando la temperatura a la que se calienta el polímero alcanza la T_g o está por encima de esta, las moléculas comienzan a moverse y es por ello que el polímero presenta una consistencia gomosa, suave y flexible como la que se presenta en la muestra obtenida en la corrida 4.

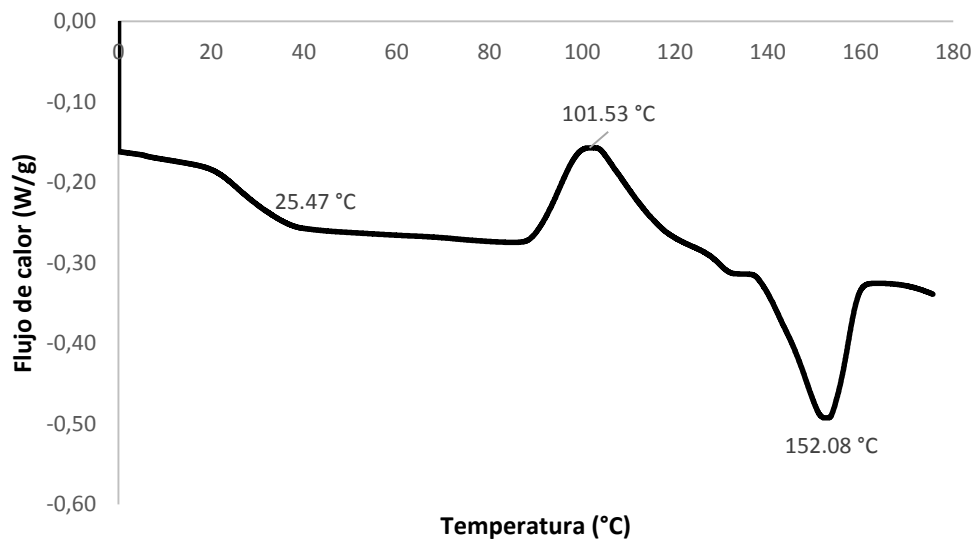


Figura 4.19. DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 180 °C.

Por último, se analizaron las muestras obtenidas utilizando zinc metálico como catalizador. En la Figura 4.20 y en la Figura 4.21 se muestran las curvas obtenidas con los datos correspondientes al segundo calentamiento, y las curvas dadas por el software *TA instruments* donde se muestran las rampas de calentamiento y enfriamiento realizadas se encuentran en los anexos (ver Figura A.18 y Figura A.19). En ambas curvas es posible apreciar un comportamiento diferente a las curvas obtenidas con los otros catalizadores (corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 4), ya que en este caso no se observa la presencia de un punto de fusión el cual es característico de los polímeros semicristalinos ni tampoco se aprecia un punto de cristalización.

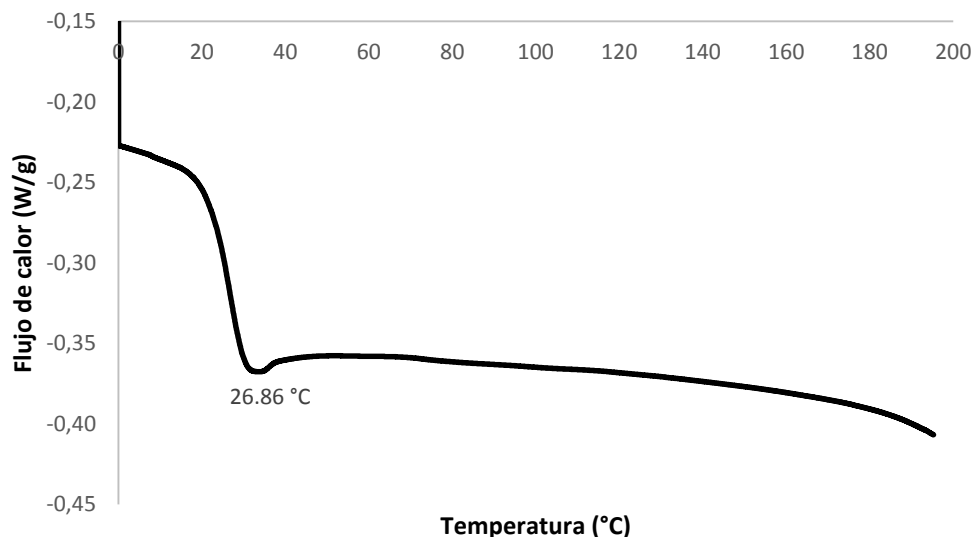


Figura 4.20. DSC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.

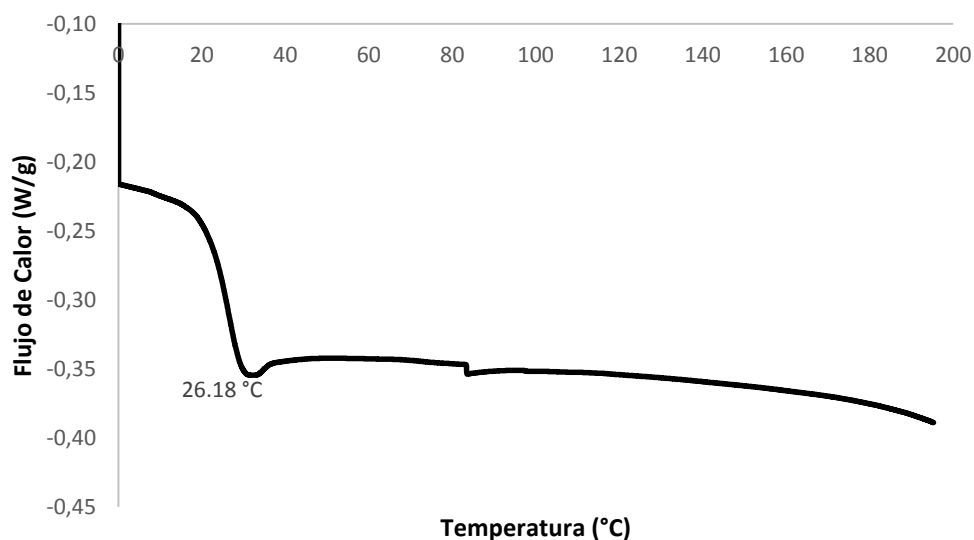


Figura 4.21. DSC del producto obtenido en la corrida 6 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 180 °C

Si se comparan los datos de la temperatura de transición vítrea obtenida en estos dos casos, con los datos reportados con los otros catalizadores, octoato de estaño (II) y cloruro de estaño (II), se aprecia que existe una diferencia muy grande. Para la corrida 5 el resultado obtenido fue de 26.86 °C y para la corrida 6 de 26.18 °C (ver Cuadro 4.9). Debido al comportamiento de las curvas DSC y a la ausencia de un punto de fusión, es posible afirmar que el producto obtenido en la corrida 5 y en la corrida 6 posee una estructura

completamente amorfa, sin embargo, dado que la temperatura de transición vítrea fue tan baja se descarta que se haya formado PLA con el uso de este catalizador ya que de acuerdo con Chávez (2016), la T_g para el PLA amorfo presenta valores entre (50-57) °C lo cual está muy alejado de los valores obtenidos por lo que se puede afirmar que el producto obtenido corresponde a un polímero de bajo peso molecular y que el zinc no reaccionó de manera satisfactoria.

4.3.3. Caracterización de las muestras de PLA seleccionadas por análisis termogravimétrico (TGA)

Con el propósito de medir la fluctuación de la masa frente a la temperatura, se decidió analizar las muestras obtenidas en la polimerización de la lactida (corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 5 ya que fueron las que presentaron mejores propiedades térmicas a partir del análisis realizado en el DSC) mediante un análisis termogravimétrico (TGA) el cual registra los resultados en una curva de descomposición térmica o termograma.

En la Figura 4.22 y en la Figura 4.23 se observan los termogramas graficados en Excel obtenidos para las dos muestras de PLA obtenidas utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (corrida 1 y corrida 2 respectivamente). En la Figura 4.22 se muestra una curva termogravimétrica en la cual se da una descomposición en un proceso simple, es decir, la pérdida de masa se da en una sola etapa. La masa colocada en el horno termogravimétrico para llevar a cabo el análisis de la corrida 1 fue de 19.212 mg, sin embargo, al llegar a una temperatura de 308.59 °C se presenta una caída pronunciada en la curva que vuelve a estabilizar cuando se alcanzan los 381.65 °C. En la Figura A.21 que se encuentra en los anexos se muestra el termograma dado por el software *TA Instruments* el cual muestra todos los datos del análisis y es posible observar como en ese rango de temperaturas se da la pérdida total de la masa, en otras palabras se puede decir que el PLA obtenido en esta corrida comenzó a descomponerse cuando alcanzó la temperatura de 308.59 °C y se descompuso por completo al llegar a los 381.65 °C.

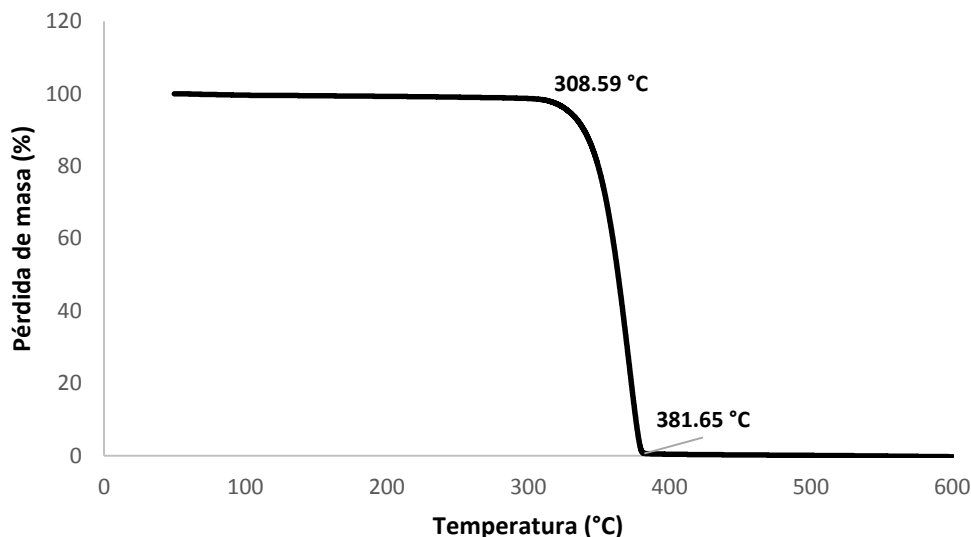


Figura 4.22. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.

Asimismo, en la Figura 4.23 se observa el termograma obtenido al analizar la muestra obtenida en la corrida 2. A diferencia de la curva obtenida para la corrida 1, en esta se observa que hay dos etapas de descomposición, una que inicia a 256.80 °C y finaliza en 368.84 °C y otra que inicia a 388.50 °C y termina en 433.67 °C. Debido a que este comportamiento no es muy notorio en la gráfica, se decidió haciendo uso del software *TA Instruments* aplicar la derivada (DTG) la cual se muestra en la Figura A.23 y así observar mejor las pérdidas de masa que se dan. En la Figura A.22 se muestran los datos dados por el software donde se aprecian los porcentajes de pérdida de masa asociados a cada etapa. Inicialmente la masa de la muestra fue de 13.612 mg, de los 50 °C hasta alcanzar una temperatura de 256.80 °C, temperatura donde comienza la etapa de descomposición más marcada, se da una pérdida de 3.861 % de la masa de la muestra, esta pérdida puede ser atribuida a la presencia de lactida que haya quedado sin reaccionar, agua presente en la muestra o bien, debido a pérdidas ocurridas al fusionarse el material ya que su temperatura de fusión es de 149.73 °C (dato obtenido del DSC que se le realizó a la muestra).

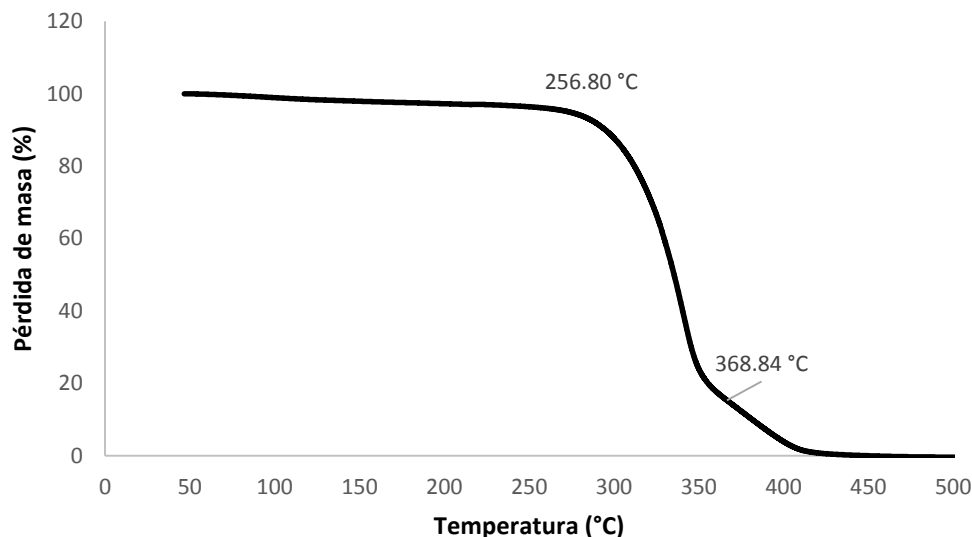


Figura 4.23. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 2, utilizando la lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.

Por otra parte, como ya se mencionó con anterioridad, la etapa de descomposición más significativa comenzó a darse a los 256.80 °C donde se perdió 81.86 % (11.14 mg) de la muestra conforme la temperatura alcanzó los 368.84 °C. De acuerdo con la literatura, la temperatura de descomposición del PLA está en un rango de (230-260) °C (Chávez, 2016) pero esta puede disminuir o incrementar dependiendo del peso molecular del material y de la cristalinidad que posea, por lo que se puede decir que en ese rango de temperatura (256.80 °C-368.84 °C) se descompuso por completo el PLA.

Además de analizar las muestras de PLA obtenidas con octoato de estaño (II) debido a que ambas presentaron datos térmicos (T_g y T_m) similares a los de la literatura, se decidió analizar la muestra de PLA obtenida en la corrida 3 donde se utilizó cloruro de estaño (II) como catalizador y además se analizó la muestra de PLA que se obtuvo en la corrida 5 al utilizar zinc metálico como catalizador. Si bien es cierto, las dos muestras obtenidas al usar zinc no presentaron temperatura de fusión y que la T_g fue muy baja en comparación con los datos reportados teóricamente, se analizó la muestra obtenida en la corrida 5 para comparar con las demás muestras su comportamiento en la curva de descomposición.

En la Figura 4.24 se observa el termograma obtenido al analizar la muestra de la corrida 3 la cual pesaba 19.760 mg al iniciar el análisis. Tal y como se aprecia, la curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple de una sola etapa, y se da la pérdida

del 100 % de la masa entre 183.61 °C y 304.03 °C donde la muestra se descompone por completo (ver también Figura A.24) la cual corresponde a una degradación total del PLA obtenido.

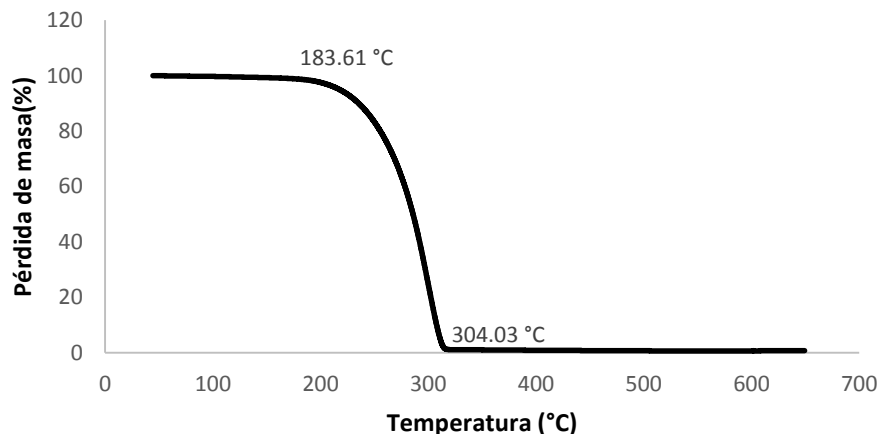


Figura 4.24. TGA del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.

Por último, la curva de descomposición que se muestra en Figura 4.25 corresponde a la muestra de la corrida 5. Debido a que la curva no muestra una estabilidad tan marcada como la que se observa para la corrida 1 en la Figura 4.22 donde la pérdida de masa se observa con claridad en la sección donde la curva decrece, en este caso se decidió analizar la derivada (DTG) de la curva para así observar con más claridad los puntos donde se dan las pérdidas más significativas y la temperatura a la que se dio (ver Figura A.25).

Para llevar a cabo el análisis termogravimétrico de esta muestra, se colocó una cantidad de 18.501 mg, de los cuales 3.058 mg se perdieron al alcanzar la temperatura de 199.09 °C lo cual corresponde al 16.53 %. Como se observa en la curva DTG (Figura A.25), a los 135.72 °C se observa un pico el cual significa que a esa temperatura la muestra sufre un proceso que hace que se dé una pérdida la cual pudo ser producto de una descomposición de lactida que haya quedado sin reaccionar o vaporización de agua que estuviera presente en la muestra. Por otra parte, es posible observar que la mayor pérdida de masa (79.85 %) se inicia cuando la temperatura alcanza los 218.6 °C y finaliza en 274.9 °C que es donde se descompone la mayor parte de la muestra obtenida. Por último, a los 377.46 °C en la curva DTG se observa un último pico que representa una pérdida de

1.009 % de la muestra (0.1868 mg) que puede deberse a trazas de PLA que hayan adquirido un mayor peso molecular y por lo tanto tenga una mayor temperatura de descomposición y por último se encuentra un porcentaje de 2.417 % correspondiente a residuos del catalizador que hayan quedado sin reaccionar.

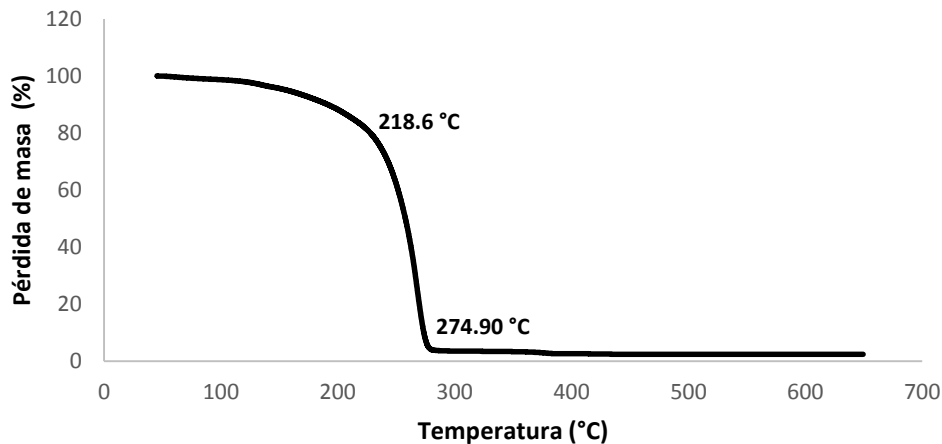


Figura 4.25. TGA de muestra de PLA obtenido en la corrida 5, utilizando la lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.

Como ya se mencionó con anterioridad, de acuerdo con Chávez (2016) la temperatura de degradación de un material se relaciona directamente con el grado de cristalinidad que posea y con su peso molecular. Como ya se sabe del análisis anterior de DSC, la muestra obtenida en la corrida 5 posee un grado de cristalinidad muy bajo o relativamente nulo (polímero amorfo) debido a que no presentó temperatura de fusión y además la T_g obtenida fue muy baja (26.67 °C). Esto puede explicar el comportamiento observado en las curvas de descomposición donde se observa que el PLA obtenido en la corrida 1 y en la corrida 2 presentan una degradación más lenta y a una temperatura mayor; de (308.59 - 381.65) °C con una pérdida del 100 % de la masa para la corrida 1, y de (256.80-368.84) °C con una pérdida de masa del 81.86 % para la corrida 2.

Por otra parte, el PLA obtenido en la corrida 3 si bien es cierto comenzó a descomponerse a 183. 61 °C, se descompuso totalmente al alcanzar los 307.04 °C y perdió en ese rango el 100 % de la masa total. Por último, el producto obtenido en la corrida 5 perdió la mayor parte de su masa (79.85 %) de (218.6 – 274.90) °C lo cual demuestra que se descompuso a una mayor rapidez y en un rango menor de temperatura.

De acuerdo con esos resultados es posible intuir que las muestras que presentarán un mayor peso molecular serán las dos primeras corridas donde se utilizó octoato de estaño (II), seguidas por la corrida 3 donde se usó cloruro de estaño (II) y por último la corrida 5 utilizando zinc metálico. Sin embargo, para comprobar tales ideas, se realizó un análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) a las muestras ya mencionadas para así determinar mediante dicho análisis el valor de su peso molecular.

4.3.4. Caracterización de las muestras de PLA seleccionadas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Una vez que se realizaron los análisis de caracterización (DSC, TGA, IR) tanto para la lactida como para las muestras de PLA obtenidas en las diferentes corridas y se seleccionaron las mejores (las que presentaron propiedades similares a las reportadas en la literatura), se decidió llevar a cabo un análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) con la finalidad de analizar los núcleos de carbono (^{13}C) y de hidrógeno (^1H) presentes en las muestras y mediante el desplazamiento químico obtenido lograr una caracterización aún más completa y precisa de los grupos funcionales presentes en los productos obtenidos en el proyecto. Las corridas de polimerización de lactida que fueron sometidas a este análisis fueron la corrida 1, la corrida 3 y la corrida 5.

Para la corrida 1, el análisis ^1H -RMN se muestra en la Figura 4.25A. Es posible observar una señal correspondiente a los protones del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) a 1.582 ppm, hidrógeno (b) que se indica en la Figura 4.26, una señal a 5.169 ppm referente al grupo metino ($-\text{CH}$) de la unidad de repetición del PLA, hidrógeno (a) que se indica en la Figura 4.26, y algunas señales de baja intensidad correspondiente a los protones de ambos grupos localizados al final de la cadena; a 4.3 ppm para los protones del CH localizados junto al grupo hidroxilo que se encuentra al final de la cadena y entre 1.65 ppm y 1.4 ppm para los protones CH_3 las cuales coinciden con lo reportado teóricamente (Singla & Mehta, 2012). Además, se observa la señal a 7.289 ppm generada por el cloroformo y la correspondiente al TMS en 0.00 ppm.

Muestra #8

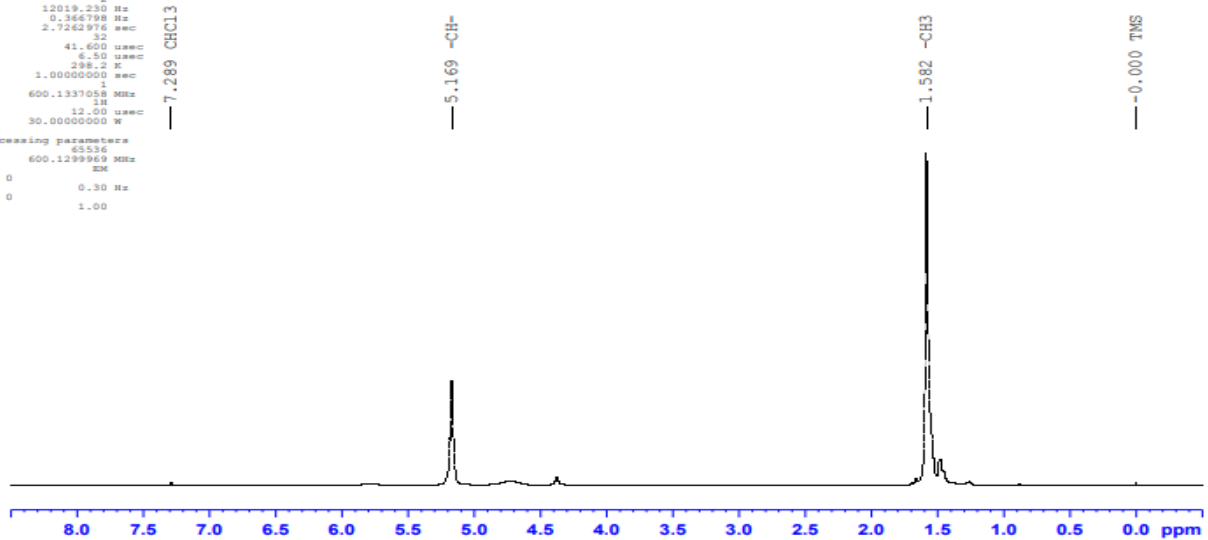
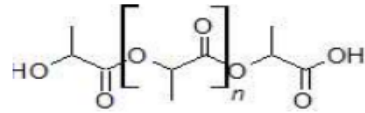
```

Current Data Parameters
NAME      MarianiCastillo-Muestra8
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190923
Time     15.55 h
INSTRUM spect
PROBHD   z114607_0029.f
PULPROG zg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        4
SWH       12019.230 Hz
FIDRES   0.366798 Hz
AQ        2.7262976 sec
RG        32
DW        41.600 usec
DE        6.50 usec
TE        298.2 K
D1        1.00000000 sec
TDO       1
SFO1     600.1337058 MHz
NUC1      13
P1        12.00 usec
PLW1     30.00000000 W
  
```

```

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        600.1299969 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.30 Hz
GB        0
PC        1.00
  
```



(A)

Muestra #8

```

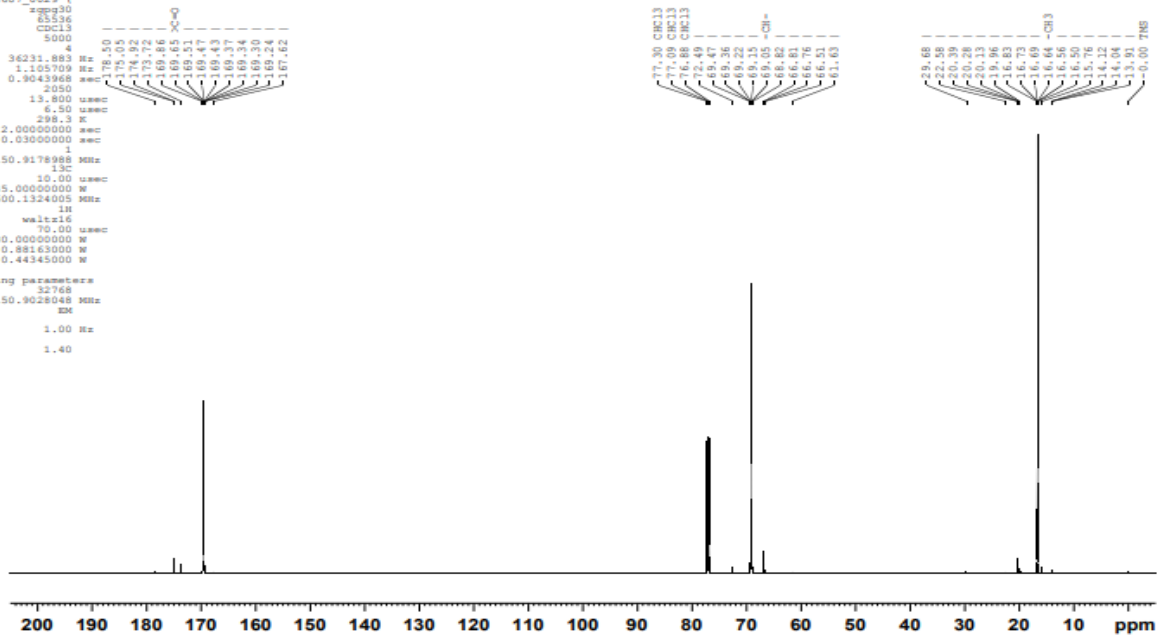
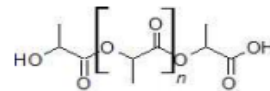
Current Data Parameters
NAME      MarianiCastillo-Muestra8
EXPNO    2
PROCNO   1
  
```

```

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190923
Time     20.05 h
INSTRUM spect
PROBHD   z114607_0029.f
PULPROG zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        5000
DS        4
SWH       36231.883 Hz
FIDRES   1.105709 Hz
AQ        0.3043968 sec
RG        2050
DW        13.800 usec
DE        6.50 usec
TE        298.3 K
D1        2.00000000 sec
D11       0.03000000 sec
TDO       1
SFO1     150.9178988 MHz
NUC1      13
P1        10.00 usec
PLW1     145.00000000 W
SFO2     600.1324005 MHz
NUC2      1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2    70.00 usec
PLW2     30.00000000 W
PLW12    0.88163000 W
PLW13    0.44345000 W
  
```

```

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        150.9028048 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40
  
```



(B)

Figura 4.25. Análisis RMN del PLA obtenido en la corrida 1, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C. (A) ¹H-RMN, (B) ¹³C-RMN

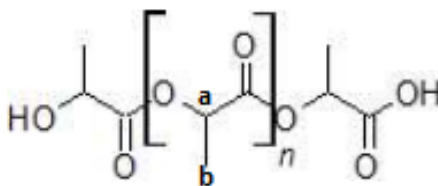


Figura 4.26. Estructura del PLA con los hidrógenos señalados (elaboración propia)

Por otra parte, el espectro ^{13}C -RMN resultante del análisis realizado para el PLA obtenido a partir de la corrida 1, Figura 4.25B, muestra señales características de la estructura de carbonos del PLA. Las señales localizadas entre (169.86-169.24) ppm corresponden al carbonilo (C=O) característico del PLA, carbono (c) indicado en la Figura 4.27, las señales que se encuentran de (69.47-69.05) ppm son del grupo -CH-, carbono (b) indicado en la Figura 4.27, entre (16.83-16.56) ppm se ubican los desplazamientos químicos propios del grupo -CH₃, carbono (a) indicado en la Figura 4.27.

Además, entre (175.05-174.92) ppm se da la señal de grupo metilo localizado al final de la cadena cerca del grupo hidroxilo, carbono (d) indicado en la Figura 4.27, y el grupo metino (carbono (e) indicado en la Figura 4.27), se ubica entre (66.81-66.51) ppm tal y como lo indica la literatura (Gozan & Prasetya, 2017). Por otro lado, es posible observar un conjunto de señales entre (77.30-76.68) ppm, las cuales corresponden al disolvente utilizado (cloroformo).

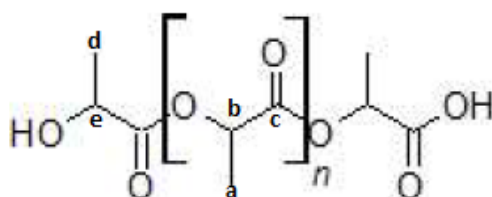


Figura 4.27. Estructura del PLA con los carbonos señalados (elaboración propia)

Con respecto a muestra obtenida en la corrida 3, donde se utilizó cloruro de estaño (II) como catalizador, se obtuvieron los análisis que se muestran en la Figura 4.28A para el ^1H -RMN y en la Figura 4.28B para el análisis ^{13}C -RMN. En la Figura 4.28A es posible observar una señal, doblete, correspondiente a los protones del grupo metilo (-CH₃) en 1.575 ppm, una señal, cuarteto, a 5.173 ppm referente al grupo metino (-CH) presente en la cadena de PLA y algunas señales de baja intensidad correspondientes a los protones de ambos grupos localizados al final de la cadena.

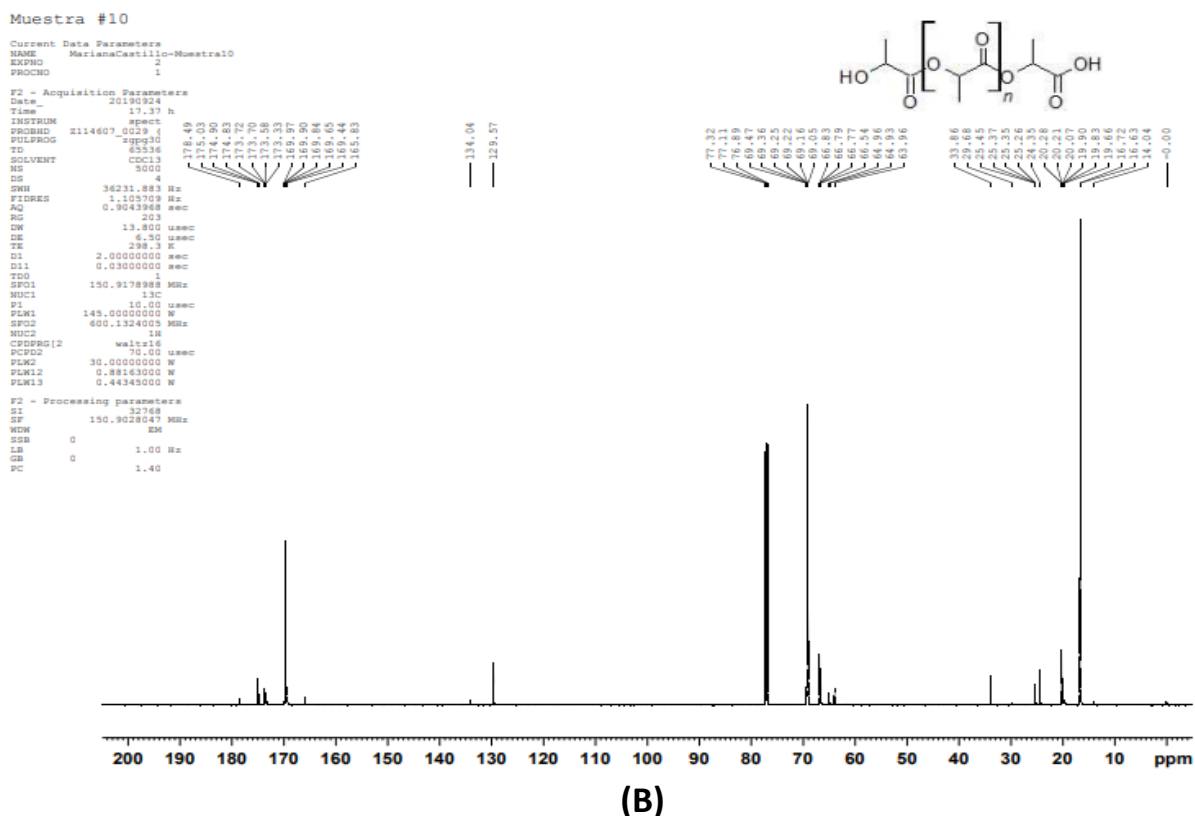
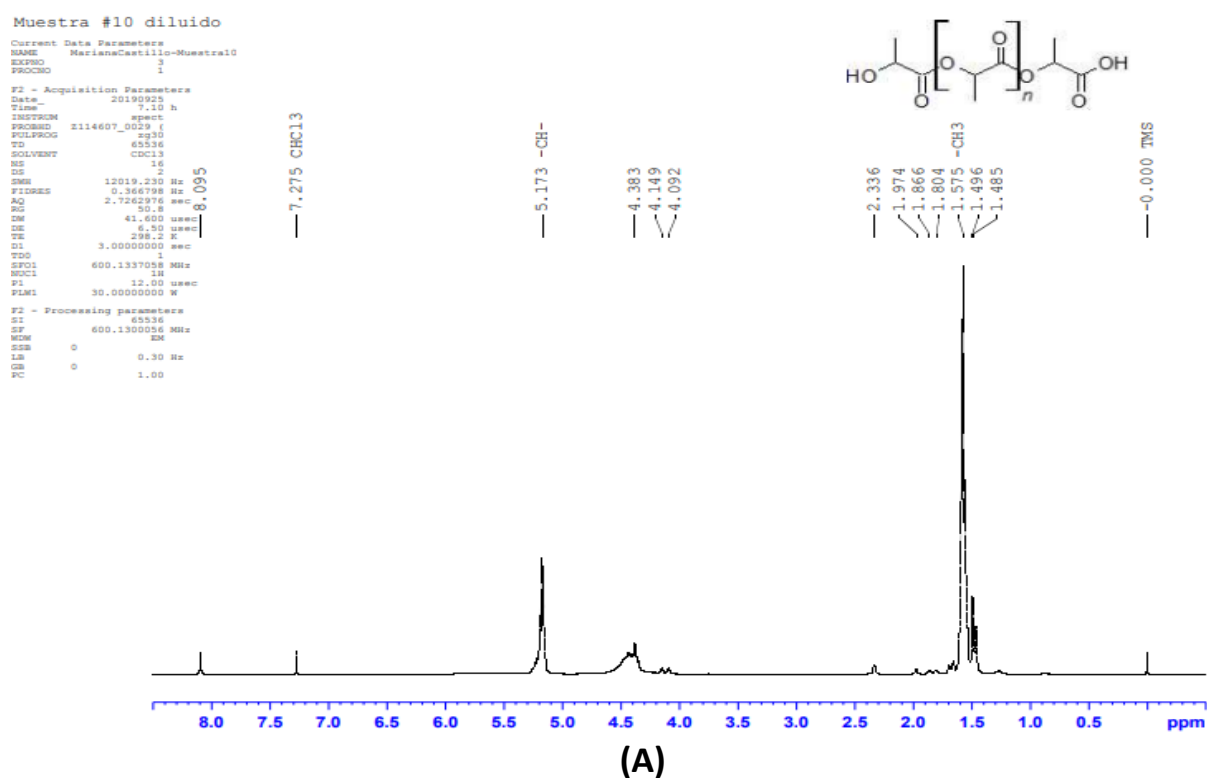


Figura 4.28. Análisis RMN del PLA en la corrida 3, utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.

(A) ^1H -RMN, (B) ^{13}C -RMN

Además, en la Figura 4.28A se observa una señal a 4.383 ppm para los protones del grupo -CH- localizados junto al grupo hidroxilo que se encuentra al final de la cadena, entre (1.496-1.485) ppm para los protones CH₃ y una señal ubicada en 2.336 ppm la cual corresponde al grupo terminal hidroxilo. Por otra parte, se observa una señal no común del polímero localizada en 8.095 ppm la cual puede ser producto de trazas del catalizador que se encuentren en el material. Además, se observa la señal a 7.275 ppm generada por el cloroformo y la correspondiente al TMS en 0.00 ppm.

Por otra parte, el espectro ¹³C-RMN obtenido para el PLA de la corrida 3 (Figura 4.28B) muestra un conjunto de señales en 16.72 ppm y 16.63 ppm que son propias del grupo -CH₃-, carbono (a) indicado en la Figura 4.27, las señales localizadas entre (69.47-69.05) ppm son del grupo -CH-, carbono (b) que se indica en la Figura 4.27, entre (169.97-169.44) ppm se dan los desplazamientos correspondientes al grupo carbonilo (C=O) característico del PLA, carbono (b) indicado en la Figura 4.27. Además, entre (175.03-174.83) ppm se da la señal de grupo metilo localizado al final de la cadena cerca del grupo hidroxilo, carbono (d) indicado en la Figura 4.27, y el grupo metino, carbono (e) indicado en la Figura 4.27, ubicado cerca del hidroxilo se da entre (66.83-66.77) ppm. Por otro lado, es posible observar tres señales localizadas en 77.32 ppm, 77.11 ppm y 76.89 ppm, las cuales corresponden al disolvente utilizado (cloroformo).

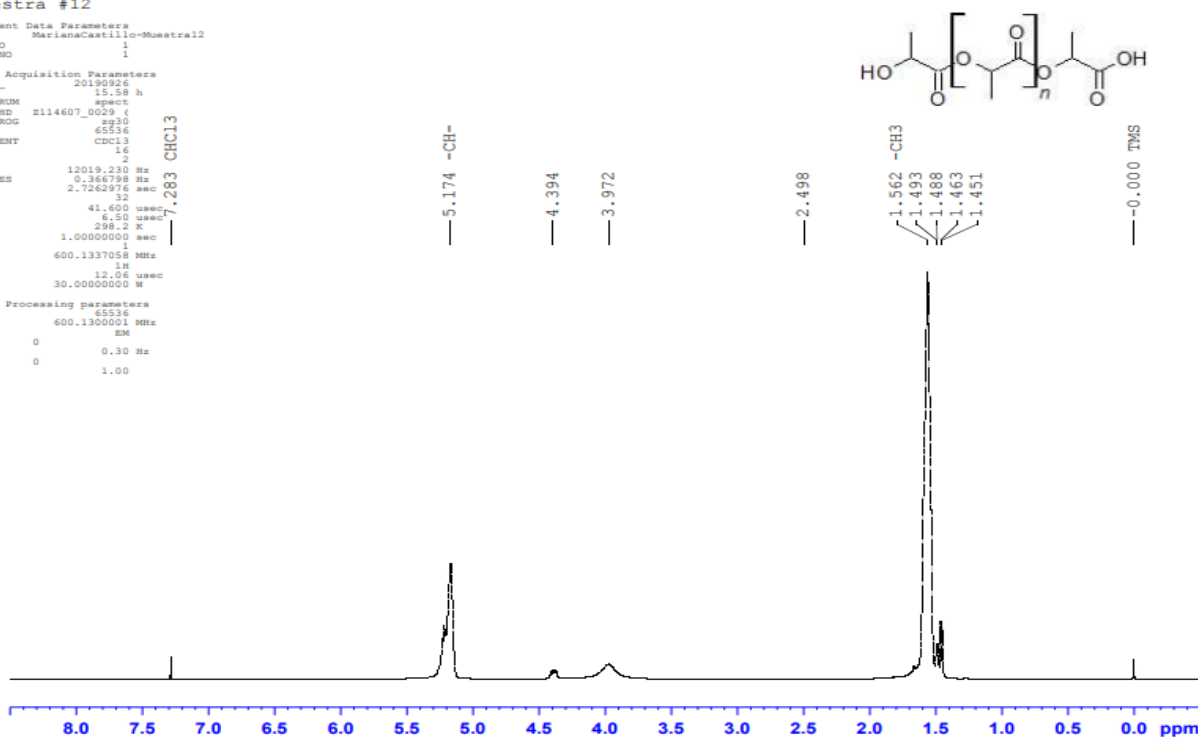
Por último, analizando los espectros RMN obtenidos en la corrida 5 donde se utilizó zinc metálico como catalizador, se observa en la Figura 4.29A para el ¹H-RMN que presenta una señal, doblete, producto del desplazamiento químico del grupo metilo (-CH₃) en 1.562 ppm, un cuarteto a 5.174 ppm referente al grupo metino (-CH) de la cadena del PLA y además desplazamientos químicos de baja intensidad que se deben a los protones de ambos grupos localizados al final de la cadena; en 4.394 ppm se da una señal debido a los hidrógenos del grupo -CH- localizados junto al grupo hidroxilo que se encuentra al final de la cadena, entre (1.493-1.451) ppm para los protones CH₃ y una señal ubicada en 3.972 ppm la cual corresponde al grupo terminal hidroxilo. Por otra parte, se observa una señal en 7.283 ppm la cual es generada por el cloroformo y la correspondiente al TMS en 0.00 ppm.

Muestra #12

Current Data Parameters
 NAME MarianaCastillo-Muestra12
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190926
 Time 15.58 h
 INSTRUM spect
 PROBRD zll14607_0029 (CHCl3
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT cdcl3
 NS 4
 DS 2
 SWH 12019.230 Hz
 FIDRES 0.366798 Hz
 AQ 2.7262976 sec
 RG 32
 DM 41.600 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.2 K
 TD0 1.00000000 sec
 SFO1 600.1337058 MHz
 NUC1 13
 P1 12.06 usec
 PLW1 30.00000000 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 600.1300001 MHz
 NCM 0
 SSB 0 0.30 Hz
 LB 0
 GB 0
 PC 1.00



Muestra #12

Current Data Parameters
 NAME MarianaCastillo-Muestra12
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190926
 Time 20.07 h
 INSTRUM spect
 PROBRD zll14607_0029 (CHCl3
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT cdcl3
 NS 4
 DS 8
 SWH 36231.883 MHz
 FIDRES 1.105709 Hz
 AQ 0.9043968 sec
 RG 2050
 DM 13.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.3 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 150.9178988 MHz
 SFO1 13C
 P1 10.00 usec
 PLW1 145.00000000 W
 SFO2 600.1324005 MHz
 NUC2 13
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 70.00 usec
 PLM2 30.00000000 W
 PLM12 0.88163000 W
 PLM13 0.44345000 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 150.9028059 MHz
 NCM 0
 SSB 0 1.00 Hz
 LB 0
 GB 0
 PC 1.40

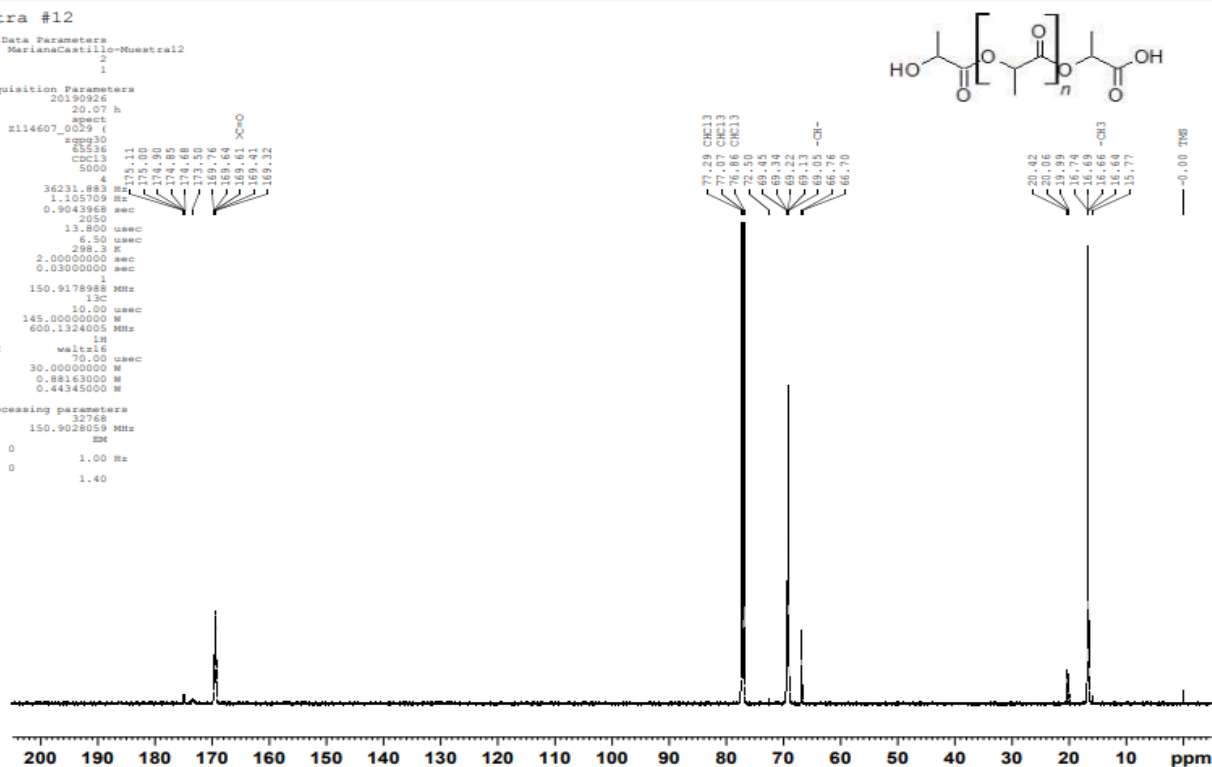


Figura 4.29. Análisis RMN del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización, utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C. (A) ^1H -RMN, (B) ^{13}C -RMN.

Además, en el espectro ^{13}C -RMN obtenido para el PLA de la corrida 5 y el cual se muestra en la Figura 4.29B, se observan un conjunto de señales dadas entre (16.69-16.64) ppm que son propias del grupo $-\text{CH}_3-$, carbono (a) indicado en la Figura 4.27, además se muestran en el análisis una serie de señales localizadas entre (69.45-69.05) ppm las cuales corresponden al grupo metino de la cadena principal, carbono (b) que se muestra en la Figura 4.27, entre (169.76-169.32) ppm se presentan las señales que pertenecen al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) característico del PLA, carbono (c) indicado en la Figura 4.27, entre (175.00-174.68) ppm se presenta un desplazamiento químico originado por la presencia del grupo $-\text{CH}_3-$ localizado al final de la cadena y el cual se encuentra cerca del grupo hidroxilo, carbono (d) indicado en la Figura 4.27,. También se observa la señal correspondiente al grupo $-\text{CH}-$ ubicado cerca del hidroxilo, carbono (e) indicado en la Figura 4.27, la cual se ubica entre (66.76-66.70) ppm. Por otra parte, también es posible observar tres señales localizadas en 77.29 ppm, 77.07 ppm y 76.86 ppm, las cuales corresponden al disolvente utilizado en el análisis (cloroformo) y la señal en 0.00 ppm que pertenece al TMS.

4.3.5. Análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular en los polímeros es una propiedad sumamente importante ya que se relaciona directamente con las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros. El peso molecular de los polímeros se puede estudiar mediante tres parámetros los cuales son el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad, el cual es la relación del M_w entre M_n . Cabe destacar que se habla de peso molecular promedio debido a que el tamaño de las cadenas de un polímero es variable.

Con el objetivo de estudiar los parámetros mencionados, se realizó una cromatografía de permeación en gel (GPC), a partir de la cual se obtuvieron los pesos moleculares promedio de las muestras de PLA seleccionadas y con ello determinar si se logró obtener un polímero de alto peso molecular al aplicar el método ROP y cuál de los catalizadores utilizados favoreció más la síntesis del mismo. Además, se obtuvo el índice de polidispersidad o heterogeneidad (IP) del material con la finalidad de conocer su distribución. Los resultados obtenidos mediante este análisis se muestran en el Cuadro 4.10.

Cuadro 4.10 Propiedades obtenidas mediante análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC).

N° de Corrida	Catalizador utilizado	Temperatura (°C)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP (Adim)
1	Octoato de estaño (II)	160	57779	84090	1.4554
2	Octoato de estaño (II)	180	52286	82768	1.5830
3	Cloruro de estaño (II)	160	38304	63258	1.6515
5	Zinc metálico	160	1663	18239	10.9675

Tal y como se observa en el Cuadro 4.10, el peso molecular promedio en peso para el PLA obtenido en la corrida 1 es de 84090 g/mol y de 82768 g/mol para el PLA de la corrida 2. Además, el peso molecular promedio en número corresponde a 57779 g/mol y 52286 g/mol, respectivamente. Lo cual corresponde con lo observado en el TGA realizado, ya que la descomposición de estas muestras se dio a una mayor temperatura. Por otra parte, para la muestra de la corrida 3, la cual se obtuvo utilizando cloruro de estaño (II) como catalizador, se obtuvo un M_w de 63258 g/mol y un M_n de 38304 g/mol y para la corrida 5, donde se utilizó zinc como catalizador, se obtuvo un menor peso molecular; un M_n de 1663 g/mol y un M_w de 18239 g/mol como ya se esperaba de acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis de caracterización realizados anteriormente.

Además, en el Cuadro 4.10 se puede apreciar que el índice de polidispersidad aumentó conforme disminuye el peso molecular, es decir, se obtuvo un mayor IP para la corrida donde se utilizó zinc como catalizador, y un menor IP para las corridas donde se utilizó octoato de estaño (II). Por lo cual se puede decir que la muestra obtenida en la corrida 5 presenta una mayor dispersión en la distribución de pesos moleculares, es decir, presenta una mayor variación de los pesos moleculares. Todas las muestras obtenidas, de acuerdo con Chávez (2016) al tener un $IP > 1.1$ se clasifican como polímeros polidispersos.

Es importante mencionar que un mayor peso molecular indica un mayor tamaño en la cadena polimérica del material. Si se comparan los resultados obtenidos entre las diferentes corridas, es claro que la corrida 1 y la corrida 2, en las cuales se utilizó octoato de estaño (II) como catalizador son las que presentan mayor peso molecular (84090 g/mol

y 82768 g/mol respectivamente). La muestra en la que se usó cloruro de estaño (II) por su parte, presentó un peso molecular de 63258 g/mol y en último lugar está la muestra en la que se empleó zinc metálico (18239 g/mol).

El método de polimerización empleado en el presente proyecto, fue el método ROP y es una forma de polimerización de crecimiento de cadena que consiste básicamente en que el ácido láctico se polimeriza primero en oligómeros de bajo peso molecular promedio ((1000-5000 g/mol)), es decir, se forma un prepolímero y seguidamente se despolimeriza catalíticamente a través de la transesterificación interna a lactida y por último, una vez obtenida la lactida haciendo uso de un catalizador, se procede a romper el anillo de la lactida para así obtener PLA de alto peso molecular promedio en peso (>100000 g/mol) (Ramarad , 2008).

La finalidad de utilizar el método ROP es lograr obtener un polímero de alto peso molecular, esto debido a que entre mayor peso molecular tenga un material, tendrá mejores propiedades térmicas y mecánicas. En este caso, las muestras obtenidas mediante la polimerización de la láctica usando octoato de estaño (II) para lograr la apertura del anillo, fueron las que dieron los mejores resultados, tanto la que se obtuvo al calentar a 160 °C como la obtenida a 180 °C presentan pesos moleculares que si bien es cierto no son mayores a 100000 g/mol, sí están muy encima de lo que se considera como un polímero de bajo peso molecular.

Por otra parte, el polímero obtenido al polimerizar la lactida utilizando cloruro de estaño (II), dio un resultado menor, pero de igual manera se puede considerar que este catalizador sí favorece la apertura del anillo de la lactida, sin embargo, dicho catalizador presenta el inconveniente de que al someterse a altas temperaturas se oxida, por lo que la muestra se tornó de un color oscuro a 160 °C y color negro a 180 °C. En cuanto a la muestra obtenida con zinc, si se compara con los resultados obtenidos para las otras muestras, el peso molecular obtenido fue mucho menor. Esto se pudo deber al hecho de que el zinc utilizado era muy viejo (estaba vencido) por lo que posiblemente muchas de sus propiedades ya no eran las adecuadas o se habían perdido.

Mediante este análisis se puede afirmar que el PLA obtenido en la corrida 1 al tener un mayor peso molecular, fue la mejor. Por lo que el octoato de estaño (II) fue el catalizador que dio mejores resultados.

4.4. Análisis de densidad

La densidad en los polímeros es una propiedad física que depende de la estructura molecular que posee. La densidad se define como la cantidad de masa por unidad de volumen, y el rango de densidades de los materiales plásticos es relativamente bajo y varía desde 0.9 g/cm^3 a 2.3 g/cm^3 , esto debido a que los átomos que componen los plásticos (carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos) son ligeros y además, porque las distancias medias entre los átomos son relativamente grandes (Bartels & Campos, 2015). Los valores de densidad obtenidos para las muestras de PLA analizadas mediante el método de la probeta se muestran en el Cuadro 4.11.

Cuadro 4.11. Datos de densidad obtenidos para las muestras de PLA seleccionadas

N° de Corrida	Catalizador empleado	Masa (g)	V_f (cm ³)	V_o (cm ³)	V (cm ³)	ρ (g/cm ³)
1	Octoato de estaño (II)	1.000	3.8268	3	0.8068	1.2395
2	Octoato de estaño (II)	1.000	3.8086	3	0.8086	1.2367
3	Cloruro de estaño (II)	1.000	3.8144	3	0.8144	1.2278
5	Zinc metálico	1.000	4.0035	3	1.0035	0.9965

De acuerdo con OCTAVE (2014) la densidad teórica reportada para el PLA se encuentra entre $(1.21-1.25) \text{ g/cm}^3$ por lo que los valores obtenidos en la corrida 1, la corrida 2 y la corrida 3 donde se ya se comprobó anteriormente que sí se obtuvo PLA, sí concuerdan con tales datos. Con respecto a la muestra obtenida con zinc metálico de la corrida 5, tal y como se mencionó en los análisis anteriores realizados (DSC) presenta un comportamiento completamente amorfo. En este caso, el valor de densidad obtenido (0.9965 g/cm^3) estuvo por debajo de los demás y no se encontró dentro del rango reportado para el PLA. Esto se debe a que el grado de cristalinidad influye directamente en la densidad de los materiales,

en el caso de una estructura semi-cristalina el peso será mayor (debido a que hay más cadenas) que en una estructura amorfa y es por eso que la densidad también será mayor.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- A partir de los análisis realizados se obtuvo como resultado que el octoato de estaño (II) es el catalizador que favorece más la formación de lactida.
- De acuerdo con la caracterización realizada a las muestras obtenidas en la síntesis de lactida se observó que los mejores resultados se obtuvieron al calentar el ácido láctico a una temperatura de 200 °C durante 24 horas.
- El uso de un sistema donde se mantenga una atmósfera inerte durante todo el proceso favoreció la deshidratación del ácido láctico y a su vez la formación de lactida.
- La muestra de lactida seleccionada fue la que se sintetizó en la corrida 9 y mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se determinó que la misma presentó un punto de fusión de 126.19 °C y una temperatura máxima de descomposición de 191.22 °C, valores cercanos a los reportados teóricamente para este compuesto.
- La mejor muestra de ácido poliláctico obtenida fue la de la corrida 1 la cual se realizó a 160 °C durante 24 h, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador y manteniendo un sistema hermético con flujo continuo de nitrógeno.
- Mediante la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinó que el PLA de la muestra seleccionada presenta propiedades térmicas muy similares a las reportadas en la literatura con una temperatura de transición vítrea de (T_g) 60.51 °C, un punto de fusión (T_m) en 151.45 °C y una temperatura de cristalización de (T_c) 118.57 °C.
- El catalizador con el que se obtuvo un mayor peso molecular del PLA obtenido en las pruebas llevadas a cabo en el laboratorio, fue el octoato de estaño (II) por lo que se considera el mejor de los tres catalizadores escogidos para llevar a cabo el rompimiento del anillo de la lactida.

- El zinc metálico utilizado como catalizador en la segunda etapa no favoreció la polimerización de la lactida y dio como resultado un polímero amorfo y de bajo peso molecular.
- El uso de cloruro de estaño (II) como catalizador, al poseer un alto poder deshidratante propició la degradación de la muestra, por lo que el producto resultante presentó un color negro.
- Se comprobó que a mayor peso molecular, mayor será la temperatura de descomposición del polímero, la muestra de PLA seleccionada con las mejores propiedades tuvo un peso molecular promedio en peso (M_w) de 84090 g/mol y una temperatura de descomposición máxima de 381.65 °C, mientras que la muestra que dio resultados menos satisfactorios (sintetizada con zinc metálico) presentó un M_w de 18239 g/mol y una temperatura de descomposición máxima de 274.90 °C.
- Se logró determinar que mediante el método de rompimiento del anillo (ROP) se obtiene un PLA de mediano-alto peso molecular.

5.2. Recomendaciones

- Para un mejor análisis del efecto de las variables de estudio, se recomienda realizar cada corrida por duplicado mínimo y utilizar un diseño de experimentos que permita identificar y analizar de manera estadística el efecto que tienen las variables seleccionadas en la obtención de los productos de interés.
- Para llevar a cabo el secado de las muestras, se recomienda utilizar una estufa al vacío para de esta manera obtener un mejor secado (una mayor eliminación del agua ligada presente en la muestra).
- Se recomienda utilizar ácido L-láctico para llevar a cabo la síntesis de la lactida.
- Para evitar la descomposición de los productos obtenidos o alteraciones que afecten los resultados, se recomienda guardar bajo refrigeración (2–8) °C las muestras obtenidas en cada una de las etapas una vez terminado el proceso de síntesis.
- Para un mejor estudio del biopolímero obtenido se recomienda producir una mayor cantidad para de esta manera realizarle pruebas mecánicas.
- Para una mejor comparación, se recomienda realizar la síntesis de PLA usando los tres catalizadores con lactida de alta pureza comprada.
- Determinar el peso molecular de las muestras seleccionadas mediante el uso de los RMN para de esta manera comparar con los valores obtenidos mediante GPC.

BIBLIOGRAFÍA

- AIST. (2019). Spectral Database for organic compounds SDBS. Recuperado el 04 de Octubre de 2019, de Spectral Database for organic compounds SDBS: https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- Alves , R., & Carvalho, C. (2012). Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* , 208-225. doi:10.4236/jbnb.2012.32027
- Anusha , G., & Laxmana , R. (2013). Study of bio-plastics as green & sustainable alternative to plastics . India : IJETAE .
- Asgari, M., & Ehsani, M. (2014). Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects. Recuperado el 01 de Diciembre de 2019, de <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/epoly.2014.14.issue-5/epoly-2014-0055/epoly-2014-0055.pdf>
- ASTM international . (2017). ASTM E1131-03. Obtenido de ASTM E1131-03: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E1131-03.htm>
- Ávila, C. (2012). Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer. Brasil : *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*.
- Bartels , J., & Campos , N. (2015). Densidad de los polímeros. Cartago: TEC. Recuperado el 10 de Noviembre de 2019, de https://www.academia.edu/27879203/Densidad_de_los_Pol%C3%ADmeros?auto=download
- Beltrán, M., & Marcilla, A. (2013). Tecnología de polímeros procesado y propiedades . España : Universidad de Alicante .
- Chávez, W. (2016). Estudio de las propiedades termomecánicas del nanocompuesto PLA/C30B con distintos pesos moleculares después de ser sometido a condiciones de intemperismo acelerado. Chihuahua: CIMAV.
- Clark, S., & Singh, R. (2017). Polylactic Acid (PLA) Market by Application (Packaging, Agriculture, Electronics, Textiles, Bio-Medical), By Geography (North America, Europe, Asia-Pacific, LAMEA) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2012 - 2020. Obtenido de Polylactic Acid (PLA) Market by Application (Packaging, Agriculture, Electronics, Textiles, Bio-Medical), By Geography (North America, Europe, Asia-Pacific, LAMEA) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2012 - 2020: <https://www.alliedmarketresearch.com/polylactic-acid-market>

- Cuichán , R. (2015). Obtención de ácido poliláctico a partir de lactosuero para la fabricación de empaques primarios. Ecuador : Escuela superior politécnica de Chimborazo .
- Dautant, F. (2001). Estudio sobre la producción de ácido láctico a partir de un proceso de fermentación de melaza . México: Universidad autónoma de Nuevo León .
- Dubois, P., & Coulembier, O. (2005). Handbook of Ring-Opening Polymerization . Alemania: WILEY-VCH.
- Eldessouki , M., & Gowayed , Y. (2016). Solution-based synthesis of a four-arm star-shaped poly(L-lactide). Recuperado el 15 de Noviembre de 2019, de <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/15685551.2015.1136532>
- Escudero, L. (2011). Determinación de la biodegradabilidad y toxicidad de materiales plásticos . Universidad Politécnica de Catagena .
- Escuela Politecnica Superior . (2017). IV Jornada de investigación y postgrado. Sevilla: Área de innovación y desarrollo, S.L.
- ETSEIB. (13 de Noviembre de s.f). Modificación del las propiedades del ácido poliláctico (PLA). Recuperado el 2016, de Modificación del las propiedades del ácido poliláctico (PLA): <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/20603/Memoria%20%20Overs%C3%B3n%20final.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Farah , S., Anderson , D., & Langer , R. (Junio de 2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. ELSEVIER, 1-26. Recuperado el 26 de Setiembre de 2019, de <https://core.ac.uk/download/pdf/143478508.pdf>
- Fuentes , D., & Díaz , M. (2006). Método para la obtención de Lacturo de alta pureza a partir de la depolimerización de Poli(ácido láctico). Revista Colombiana de Química, 35(2), 115-123. Recuperado el 27 de 10 de 2019, de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042006000200001
- Futero. (s.f.). The lactide. Recuperado el 28 de Febrero de 2017, de The lactide: http://www.futero.com/products_lactide.html
- Garcés, L. C. (2016). Evaluación de la síntesis de ácido poliláctico proveniente del suero de quesería a nivel laboratorio . Bogotá .
- Geochemical Instrumentation and analysis. (2001). X-ray Powder Diffraction (XRD). Obtenido de X-ray Powder Diffraction (XRD): https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

- Ghosh, P. (2012). *Polymer science and technology: Plastics, rubbers, blends and composites*. New York: McGraw-Hil.
- Gomez , J. C., & Calderón , P. V. (2012). *Diseño de reactores de prepolimerización y polimerización para la producción de ácido polilactico en una planta industrial*. Cartagena : Universidad de Cartagena .
- Gonzalez , H. (2016). *Ácido láctico*. Universidad de Sonora , México . Recuperado el 01 de Diciembre de 2019, de https://www.academia.edu/25220173/Acido_Lactico?auto=download
- Gozan, M., & Prasetya, B. (2017). *Synthesis and characterization of L-lactide and polylactic acid (PLA) from L-lactic acid for biomedical applications*. Unversidad de Indonesia , Ingeniería química , Indonesia. Recuperado el 05 de Octubre de 2019, de [file:///C:/Users/Mary/Downloads/Synthesis%20and%20characterization%20of%20L-lactide%20and%20polylactic%20acid%20\(PLA\)%20from%20L-lactic%20acid%20for%20biomedical%20applications.pdf](file:///C:/Users/Mary/Downloads/Synthesis%20and%20characterization%20of%20L-lactide%20and%20polylactic%20acid%20(PLA)%20from%20L-lactic%20acid%20for%20biomedical%20applications.pdf)
- Hermida, é. (2011). *Polímeros*. Argentina : Instituto Nacional de Educación tecnológica .
- Hibbeler, R. (2006). *Mecánica de materiales* . México : Pearson.
- Interempresas Media. (06 de Marzo de 2018). *El mercado internacional de bioplásticos crecerá un 20 % en 5 años*. interempresas. Recuperado el 02 de Diciembre de 2019, de [El mercado internacional de bioplásticos crecerá un 20 % en 5 años: https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/210110-El-mercado-internacional-de-bioplasticos-crecera-un-20-por-ciento-en-5-anos.html](https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/210110-El-mercado-internacional-de-bioplasticos-crecera-un-20-por-ciento-en-5-anos.html)
- Jérome , C., & Lecome , P. (2008). *Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization* . *Advances drug delivery reviews* .
- Jiménez , A., & Pelzer , M. (2013). *Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. Spain: Royal society of chemistry.
- Jimenez, P., & Sibaja, M. (2012). *Síntesis y caracterización de Poli (ácido L-lactico) por policondensación directa, obtenido del fermento de desechos agroindustriales de banano en Costa Rica*. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 52-59. Recuperado el 2 de Julio de 2018, de <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/ABR12/jimenez.pdf>
- Kazunary , M., & Yishiharu, K. (2015). *PLA Synthesis. From the monomer to the polymer* . Japón : Royal Society of Chemistry .
- Laurella, S. (2017). *Resonancia Magnética nuclear, una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares*. Argentina: Edulp. Recuperado el 02 de Diciembre de 2019, de <file:///C:/Users/Mary/Downloads/781-3-2589-1-10-20171128.pdf>

- Linde. (n.f). Inerting in the chemical industry. Recuperado el 30 de Mayo de 2019, de https://www.boconline.co.uk/en/images/Inerting-in-the-chemical-industry_tcm410-166975.pdf
- LINSEIS . (2012). Calorimetría diferencia de Barrido (DSC). Obtenido de Calorimetría diferencia de Barrido (DSC): Recuperado el 23 de Abril de 2019 de <https://www.linseis.com/es/nuestros-productos/calorimetria-diferencial-de-barrido/>
- Lopes, M. (2014). Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications . Brasil: AIDIC.
- López, A., & Flores , A. (2004). Estudio y síntesis en la producción del PLA. México: CIATEC.
- López, F., & Mendizábal, E. (2015). Introducción a la ciencia de los polímeros. México: Universidad de Guadalajara.
- Lunt , J., & Shafer, A. (2002). Polylactic Acid polymers. Journal of Industrial Textiles, 29, 191-205. doi:10.1177/152808370002900304
- Medina, L. A. (2015). Fabricación y caracterización de filamentos para impresora 3D a partir de materiales reciclados . España: Universidad de la Laguna .
- Merino , D., & Mansila , Y. (2016). Propiedades fisicoquímicas y antibacteriales de mezclas PLA-Quitosato obtenidas por casting con potencial uso como acolchados agrícolas. Avances en Ciencias e Ingeniería, 7, 27-39. Recuperado el 26 de Setiembre de 2019, de <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323644962004.pdf>
- Montero , L. (2012). Métodos físico-químicos de caracterización de las fibras de polilactica. Barcelona : Universidad Politécnica de Catalunya .
- Montero, J. L., & Bussi, J. (2004). Química sustentable. Argentina: Universidad Nacional de Litoral.
- OCTAVE. (Abril de 2014). PLA material Safety Data Sheet. Recuperado el 28 de Febrero de 2017, de PLA material Safety Data Sheet: <https://www.octave.com/media/octave/pdf/manuals/Filament/Octave/Octave-PLA-Filament-MSDS.pdf>
- Porter, K. (2006). Ring Opening Polymerization of lactide for the synthesis of Poly (Lactic Acid) .
- Ramarad , S. (2008). Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) poly(lactic acid) composites. Recuperado el 1 de Octubre de 2019
- Ristic, I., & Nikolic, L. (2010). Novel Microwave-Assisted Synthesis of Poly (DL-Lactide): The influence of Monomer/Initiator Molar Rotio on the Product Properties . Serbia.

- Rodríguez , H., & Villegas , E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico . San José : Universidad de Costa Rica.
- Rosales, Y. C. (2015). Degradación del ácido polilactico (PLA) a diferentes dosis de radiación gamma. México : UMB.
- Sedush, N., & Chvalun, S. (2015). Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry. Elsevier, 62, 198-203. Recuperado el 12 de Junio de 2019, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714004236?via%3Dihub>
- Serna , L., & Rodríguez , A. (2003). Ácido polilactico (PLA): Propiedades y aplicaciones . Universidad del Valle .
- Serrano, J. (2005). Espectroscopía Infrarroja. Obtenido de Espectroscopía Infrarroja: http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
- Singla , P., & Mehta , R. (2012). Microwave Assisted Synthesis of Poly(lactic acid) and its Characterization using Size Exclusion Chromatography. Journal of Macromolecular Science, 963-979. doi:10.1080/10601325.2012.722858
- Tábi , T., & Sajó, E. (2010). Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. Express Polymer, 659-668. doi:10.3144/expresspolymlett.2010.80
- Tejada , R. (2015). Obtención de ácido láctico por fermentación de almidón de ñame espino mediante el *Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus* y el *Streptococcus thermophilus* para el uso en la producción de ácido poliláctico. Colombia : Universidad de Cartagena .
- Troya, J. (2018). Estudio para la síntesis de ácido poliláctico, a partir de ácido láctico mediante el método de policondensación con catalizador y sin catalizador. Latacunga: ESPE. Recuperado el 01 de Diciembre de 2019
- Valls, N. (2012). Modificación de L-ácido polilactico mediante compuestos polifuncionales. Barcelona: ETSEIB. Recuperado el 17 de Octubre de 2019, de <https://pdfs.semanticscholar.org/2dd4/076f736b5560a89441bdfe3d6265ab554a88.pdf>
- Xiao, L., & Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)- Based biomaterials: Synthesis, modification and applications . Canadá : University of Science and Technology .

NOMENCLATURA

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidad</i>
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido	
<i>DTG</i>	Primera derivada de la curva TGA	
ΔH_{T_c}	Flujo de calor de cristalización	J/g
ΔH_{T_g}	Flujo de calor de transición vítrea	J/g
<i>IP</i>	Índice de Polidispersidad	
<i>IR</i>	Espectroscopía infrarroja	
<i>GPC</i>	Cromatografía de permeación en gel	
<i>m</i>	Masa de la muestra	g
M_n	Peso molecular promedio en número	g/mol
M_w	Peso molecular promedio en peso	g/mol
<i>PLA</i>	Ácido poliláctico	
<i>RMN</i>	Resonancia magnética nuclear	
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico	
T_c	Temperatura de cristalización	°C
T_g	Temperatura de transición vítrea	°C
T_m	Temperatura de Fusión	°C
<i>V</i>	Volumen	cm ³
V_o	Volumen inicial	cm ³
V_f	Volumen Final	cm ³
ρ	Densidad	g/cm ³
<i>Sub-índices</i>		
<i>C</i>	Cristalización	
<i>F</i>	Final	
<i>G</i>	Transición vítrea	
<i>M</i>	Fusión	
<i>N</i>	Número	
<i>O</i>	Inicial	
<i>W</i>	Peso	

APÉNDICE A. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A.1. Análisis de espectroscopía infrarroja (IR) mediante el Espectrofotómetro infrarrojo por Transformada de Fourier Nicolet is50

A.1.1. Preparación del equipo

- a) Abrir el software OMNIC que se encuentra en el escritorio de la computadora.
- b) Presionar el botón i50 ATR para activar el detector ATR.
- c) Esperar que el equipo realice comprobaciones.
- d) Realizar el background del equipo seleccionando la opción *“Col bkg”* en el software.
- e) Dar click en *“OK”*.
- f) Revisar el espectro que arroja el sistema y en caso de que presente mucho ruido (bandas muy intensas cercanas a 3000 cm^{-1} , 2400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) se debe purgar el equipo con gas nitrógeno.
- g) En caso de llevar a cabo la purga del equipo, una vez terminada se debe cerrar la válvula del cilindro de nitrógeno.
- h) Repetir el paso d) y el e).

A.1.2. Preparación del objeto de ensayo.

- a) Tomar una pequeña cantidad de muestra evitando que sea de la parte superior o inferior de la misma para de esta manera evitar que esté contaminada y dé un resultado erróneo.

A.1.3. Procedimiento de ensayo

- a) Abrir una nueva ventana de trabajo.
- b) Presionar la opción *“Col Smp”*.
- c) Dar *“OK”* en la ventana desplegada por el software.
- d) Esperar que el programa haga nuevamente un background para corregir cada espécimen.
- e) Cuando el programa solicite preparar la muestra, se debe colocar una pequeña cantidad de muestra en el detector ATR de manera que lo cubra completamente.

- f) Bajar el brazo que cubre la muestra, para esto debe dar vuelta a la perrilla hasta presionar los suficientemente la muestra.
- g) Dar click en ***“Aceptar”***.
- h) Esperar que el equipo dé el espectro.
- i) Una vez que finalice la detección de señales, se debe adicionar el espectro a la ventana de trabajo.
- j) Guardar el espectro en la carpeta correspondiente
- k) Limpiar el ATR usando primero líquido naranja y posteriormente etanol.
- l) Bajar el brazo que cubre el detector ATR.
- m) Salir del software.
- n) Apagar la computadora.
- o) Cubrir el equipo.

A.2. Análisis de termogravimetría (TGA)

A.2.1. Preparación del equipo

- a) Definir previamente las condiciones de ensayo (rampas de temperatura, tasas de calentamiento, atmosfera a utilizar y flujo de gas)
- b) Encender el equipo
- c) Encender la computadora y esperar a que se habilite la ventana de equipos de TA.
- d) Acceder al TGA desde la ventana de TA intuments explorer.
- e) Esperar 45 minutos como mínimo para que la temperatura de la balanza se estabilice en 40 °C.
- f) Seleccionar el porta muestras (platino).
- g) Tarar el porta muestras.
- h) Indicar al programa el experimento térmico a realizar.
- i) Verificar las condiciones de gas del ensayo (flujo a utilizar y tipo).
- j) Anotar el nombre de las muestra en el programa e indicar la carpeta donde se guardará el análisis.
- k) Colocar la muestra a analizar en el porta-muestras y colocarlo en el brazo de la balanza con ayuda del auto-muestreador que posee el equipo.
- l) Dar reset en el programa a todas las corridas hasta que se indique un punto amarillo y NO un check de listo.

A.2.2. Preparación del objeto de ensayo

- a) Tomar una pequeña parte de la muestra evitando tomar una parte que se encuentre contaminada.
- b) En una balanza de 0.1 mg determinar la masa del porta-muestras.
- c) Tarar la balanza.
- d) Colocar la muestra en el porta-muestra previamente tarado.
- e) Anotar la masa de la muestra.
- f) Colocar el porta-muestra con la muestra a analizar en el automuestreador del equipo.

A.2.3. Procedimiento de ensayo

- a) Digitar la información de la muestra en el programa.
- b) Subir el horno (control/furnace/up).
- c) Abrir la válvula del gas de arrastre y mantenerlo en 138 kPa (20 psi).
- d) Iniciar el análisis (dar click en el ícono verde de *play* que aparece en el programa).
- e) Esperar a que el equipo genera la curva TGA.
- f) Dejar enfriar el equipo hasta 40 °C.
- g) Cerrar la válvula de gas.
- h) Apagar el equipo.

A.2.4. Limpieza del porta-muestras

- a) Soplar el porta-muestras.
- b) Lavar el porta-muestras con líquido naranja
- c) Lavar el porta-muestras con alcohol isopropílico.
- d) Soplar nuevamente el porta muestras.

A.3. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A.3.1. Preparación del equipo

- a) Encender el equipo mediante el interruptor principal ubicado en la parte de atrás del equipo.
- b) Encender la computadora.
- c) Esperar a que se habilite la ventana de equipos de TA, en *TA Instruments Explorer* en ambiente Windows.
- d) Acceder al DSC de la ventana de *TA Instruments Explorer*.
- e) Abrir la válvula de nitrógeno del UAP para generar una atmosfera inerte en la celda.
- f) Indicar al software que el equipo se estabilice a 40 °C mediante la opción ***“go to standby temperatura”***.
- g) Encender el chiller presionando el botón de ***“event ON”***.
- h) Esperar 10 minutos para que la celda se estabilice térmicamente.
- i) Programar el experimento calorimétrico a realizar (rampas de calentamiento y enfriamiento), en la ventana de editar experimento.
- j) Verificar las condiciones de gas de ensayo, cantidad de flujo y gas específico.
- k) Anotar el nombre de la muestra e indicar la ruta donde se guardará el archivo obtenido.
- l) Pesar la masa de la porta muestras de referencia y de la porta muestras utilizado para colocar la muestra. Así como la masa de la muestra a analizar
- m) Digitar los datos obtenido en la ventana en la parte de ***reference, pan Mass*** y ***Sample size***.
- n) Antes de iniciar el ensayo, dar ***reset*** a todas las corridas, hasta que aparezca un punto amarillo y no un check de listo.

A.3.2. Preparación del objeto de ensayo.

- a) Tomar una pequeña cantidad de muestra evitando que sea de la parte superior o inferior de la misma para de esta manera evitar que esté contaminada y dé un resultado erróneo.
- b) En una balanza de 0.1 mg, determinar la masa del porta-muestras, anotar la masa y tarar de nuevo.

- c) Colocar la muestra en el porta-muestras previamente tarado y anotar la masa de la muestra.
- d) Colocar la porta-muestra en la celda de lectura del equipo.

A.3.3. Procedimiento de ensayo

- a) En la ventana principal de la plantilla, digitar la masa correcta del porta-muestras de referencia, la masa del porta-muestras de lectura y la masa de la muestra en unidades de miligramo.
- b) Iniciar la lectura dando clic en el ícono verde de *play*.
- c) Esperar a que se genere la curva DSC.
- d) En caso de que no se analicen más muestras, apagar el equipo desde la ventana de control en la opción *shutdown Intrument* .
- e) Salir del software.
- f) Apagar la computadora.
- g) Cubrir el equipo.

ANEXOS

Anexo 1. Fotos tomadas durante la parte experimental del proyecto



A)

B)

Figura A.1. Producto obtenido en la corrida 1 (A) y en la corrida 2 (B) de la síntesis de lactida



Figura A.2. Cambio de color que se dio al agregar ácido sulfúrico en la corrida 7 de la síntesis de lactida.

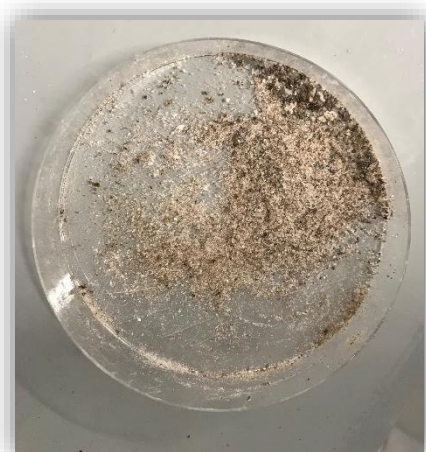
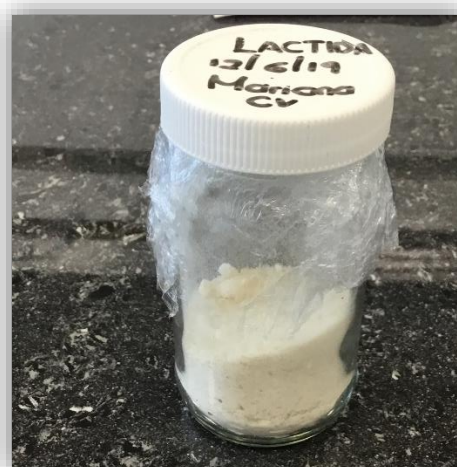


Figura A.3 . Muestra obtenida en la corrida 7, utilizando ácido sulfúrico como catalizador.



A)



B)

Figura A.4. Producto obtenido en la corrida 8 (A) y en la corrida 9 (B) de la síntesis de lactida

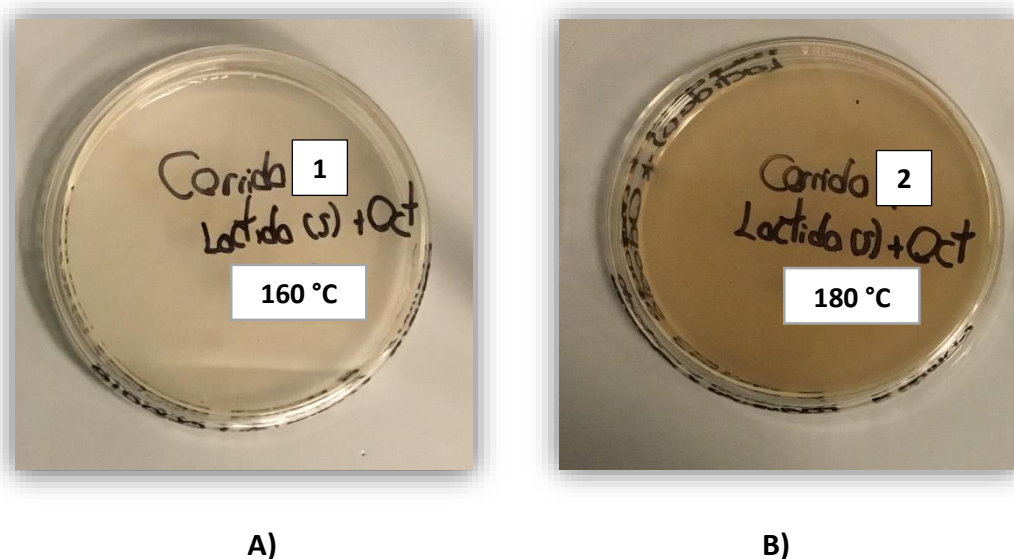


Figura A.5. Productos obtenidos en la etapa de polimerización utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (A) Corrida 1 (B) Corrida 2

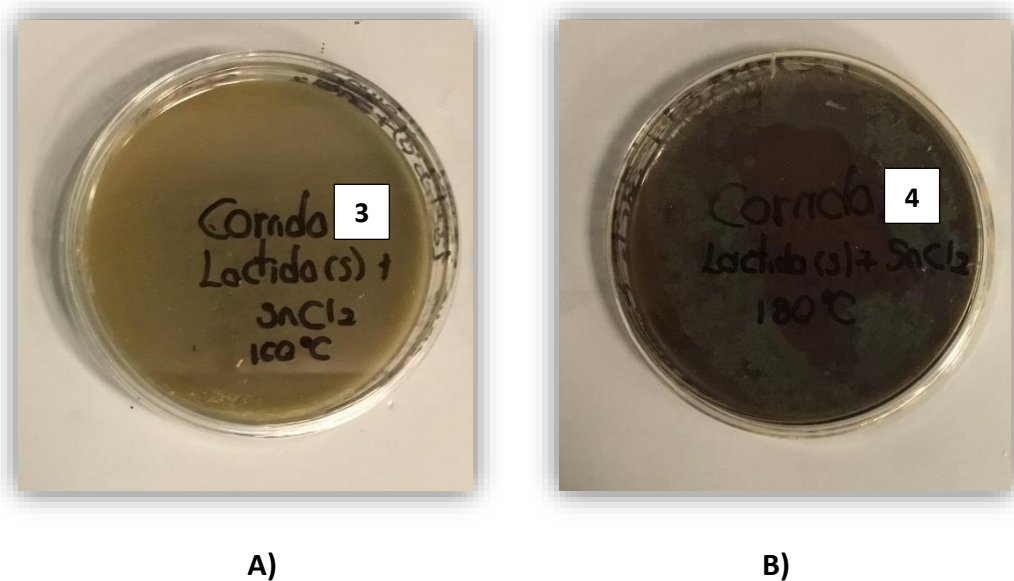


Figura A.6. Productos obtenidos en la etapa de polimerización utilizando cloruro de estaño (II) como catalizador (A) Corrida 3 (B) Corrida 4

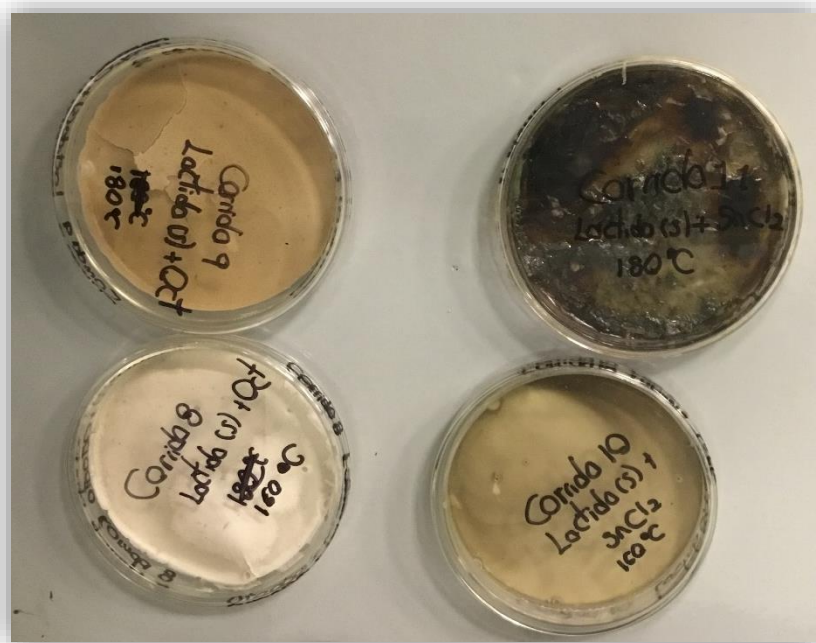


Figura A.7 . Muestras obtenidas en la corrida 1, corrida 2, corrida 3 y corrida 4 secadas en la estufa a 100 °C y previamente disueltas en cloroformo.

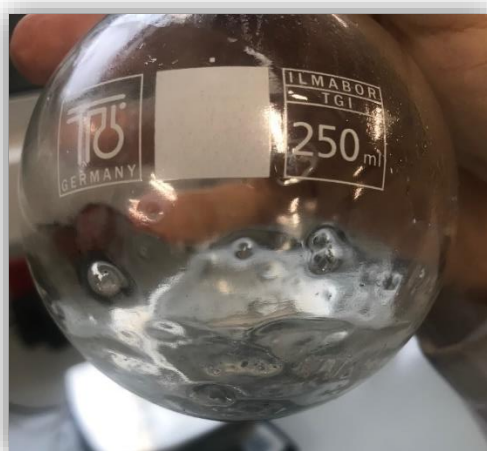


Figura A.8. Producto obtenido en la etapa de polimerización utilizando zinc metálico como catalizador (Corrida 5)

Anexo 2. Análisis de CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

A.2.1 Análisis DSC obtenidos mediante el software *TA instruments* para las muestras de lactida

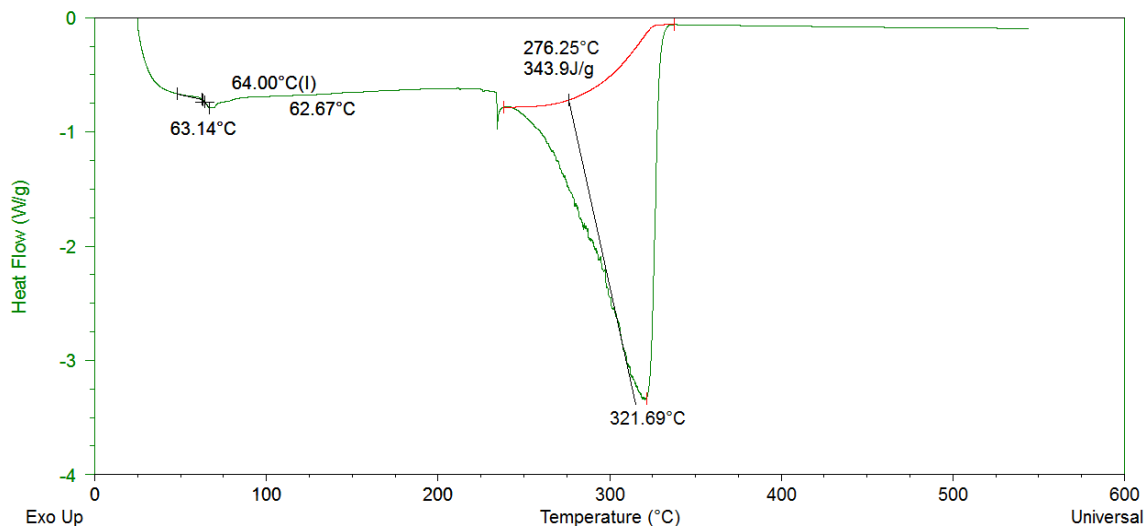


Figura A.9. DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de síntesis de lactida secado en la estufa por tres días a 100 °C.

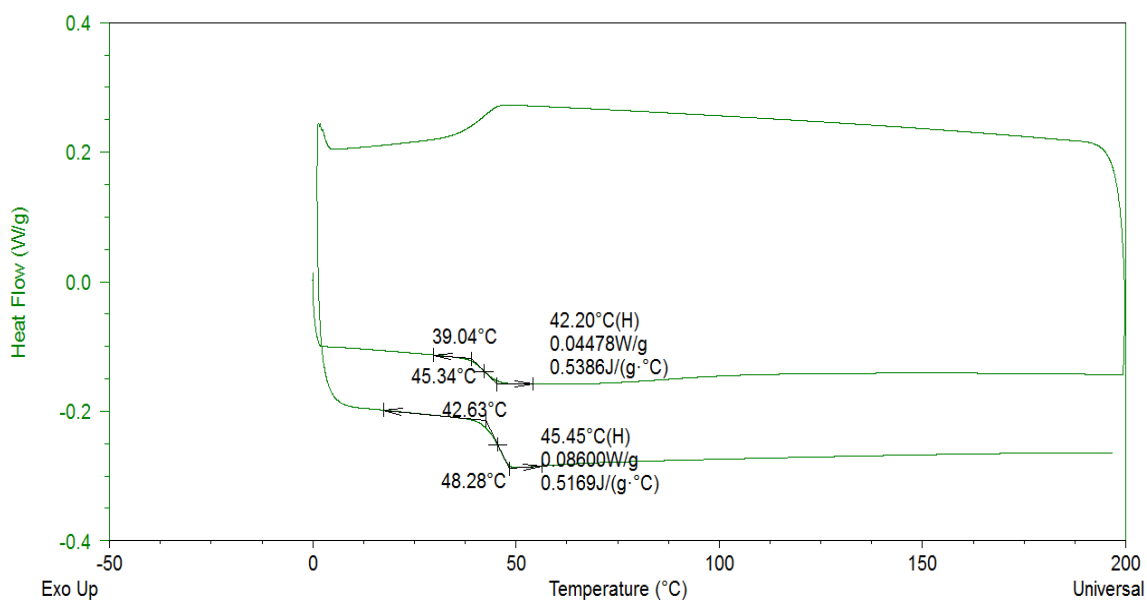


Figura A.10. DSC del producto obtenido en la corrida 7 de la etapa de síntesis de lactida utilizando ácido sulfúrico como catalizador

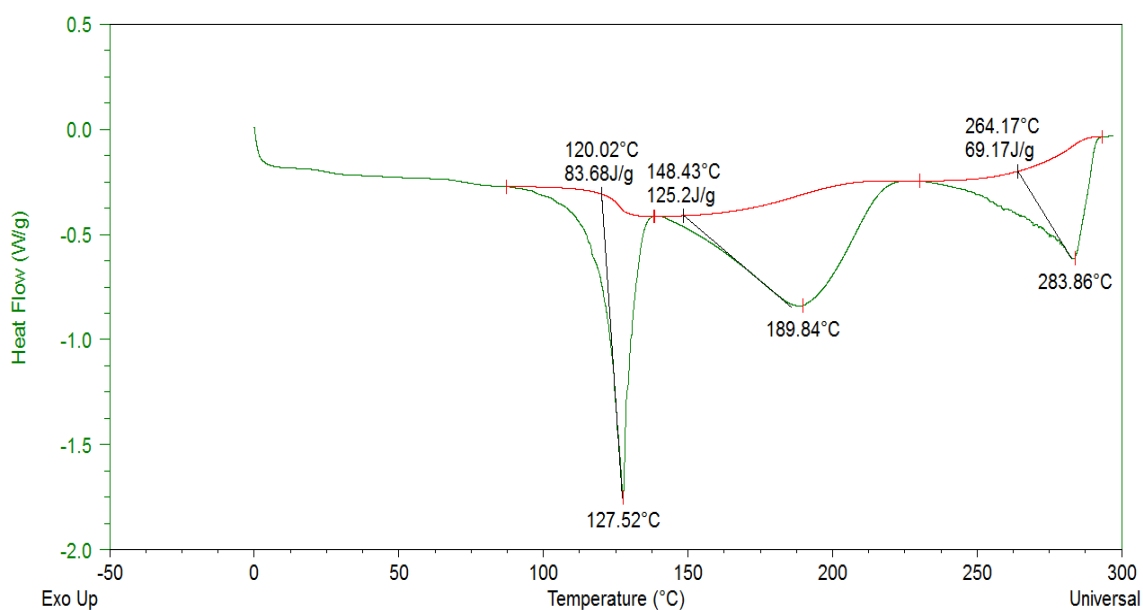


Figura A.11. DSC del producto obtenido en la corrida 8 de la etapa de síntesis de lactida utilizando octoato de estaño (II) como catalizador.

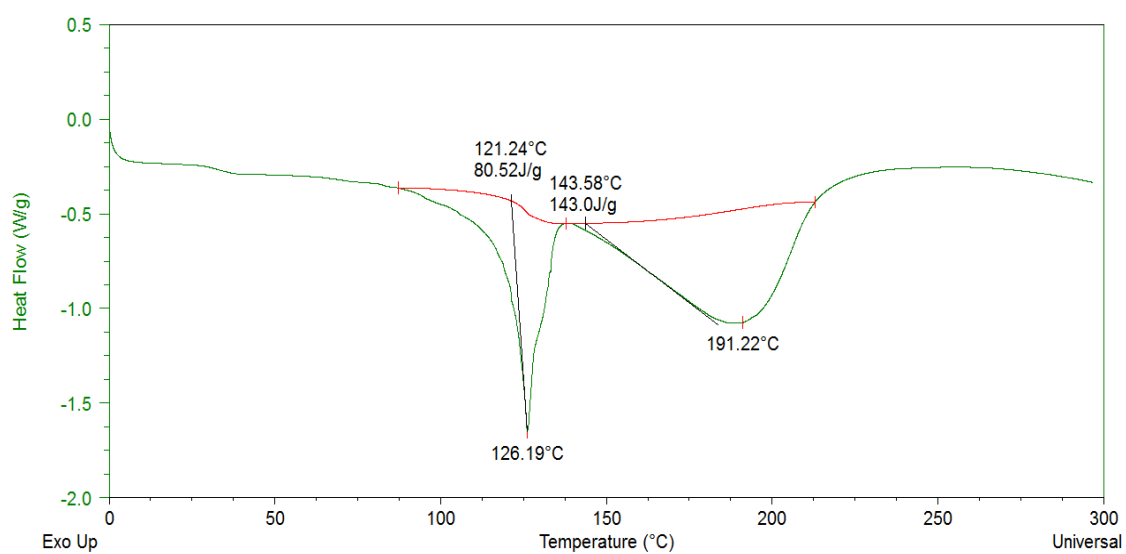


Figura A.12. DSC del producto obtenido en la corrida 9 de la etapa de síntesis de lactida, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (muestra seleccionada)

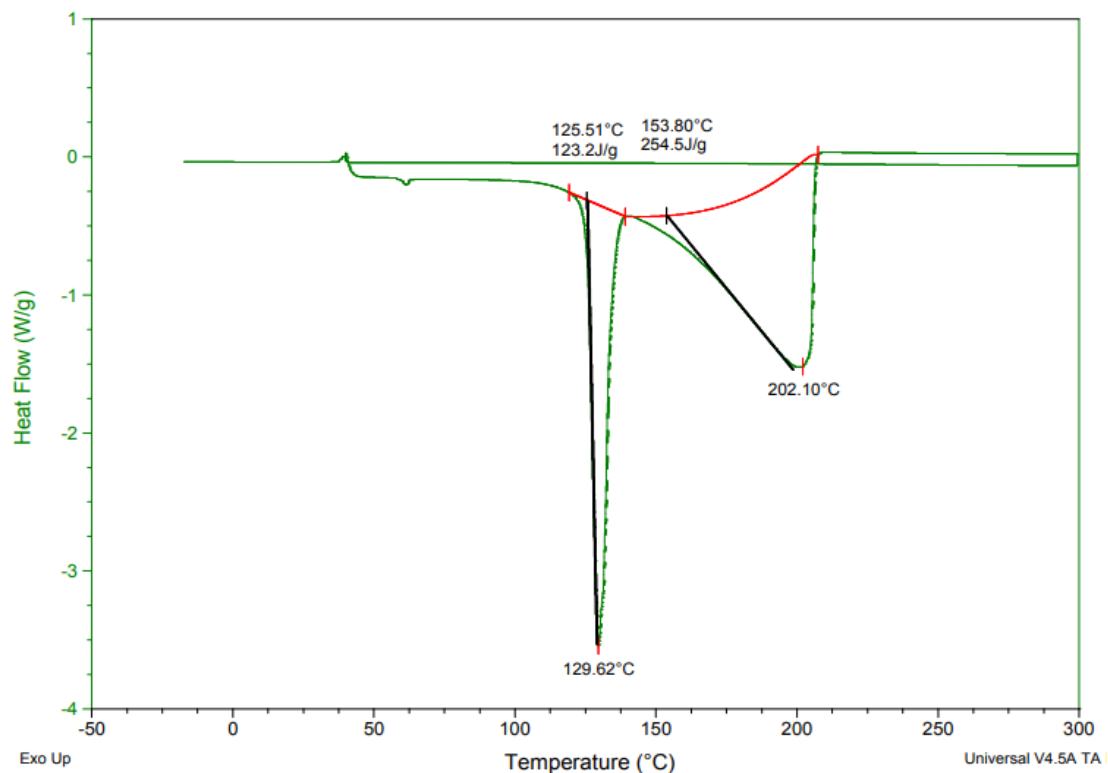


Figura A.13. DSC de muestra de lactida comercial (análisis realizado por la estudiante Natalia Rojas en el Lanamme)

A.2.2 Análisis DSC obtenidos mediante el software *TA instruments* para las muestras obtenidas en la etapa de polimerización de lactida

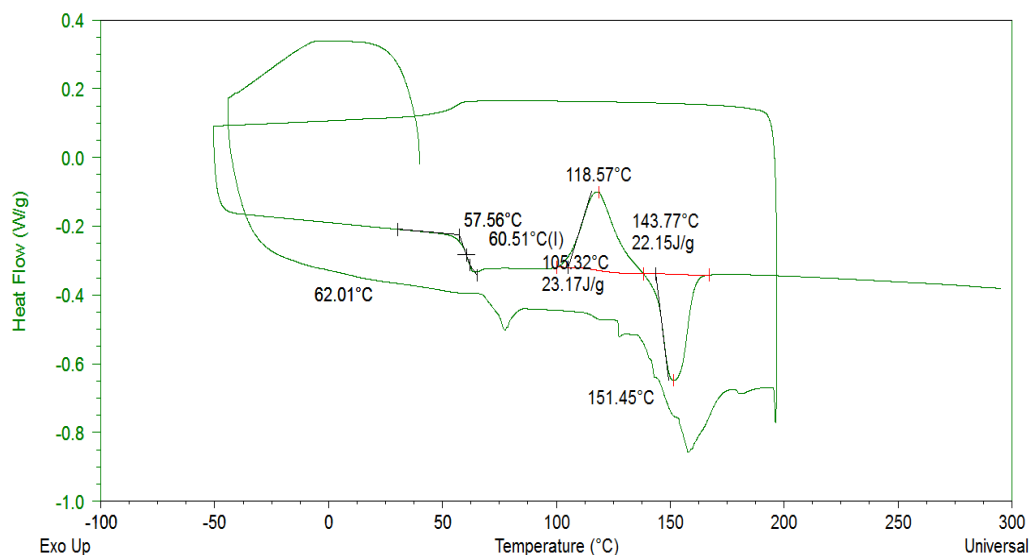


Figura A.14. DSC del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.

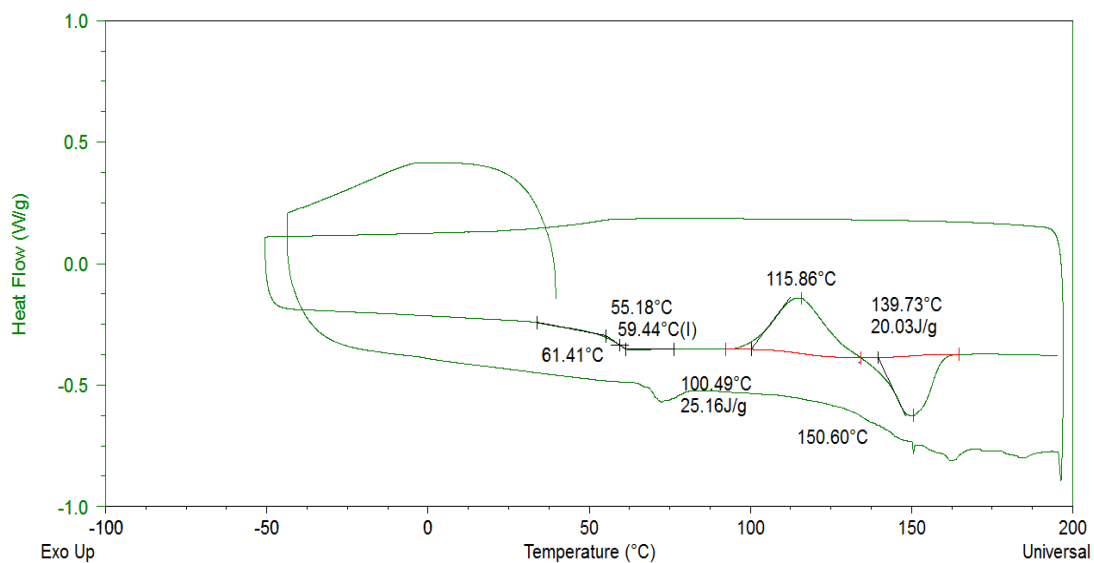


Figura A.15. DSC del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.

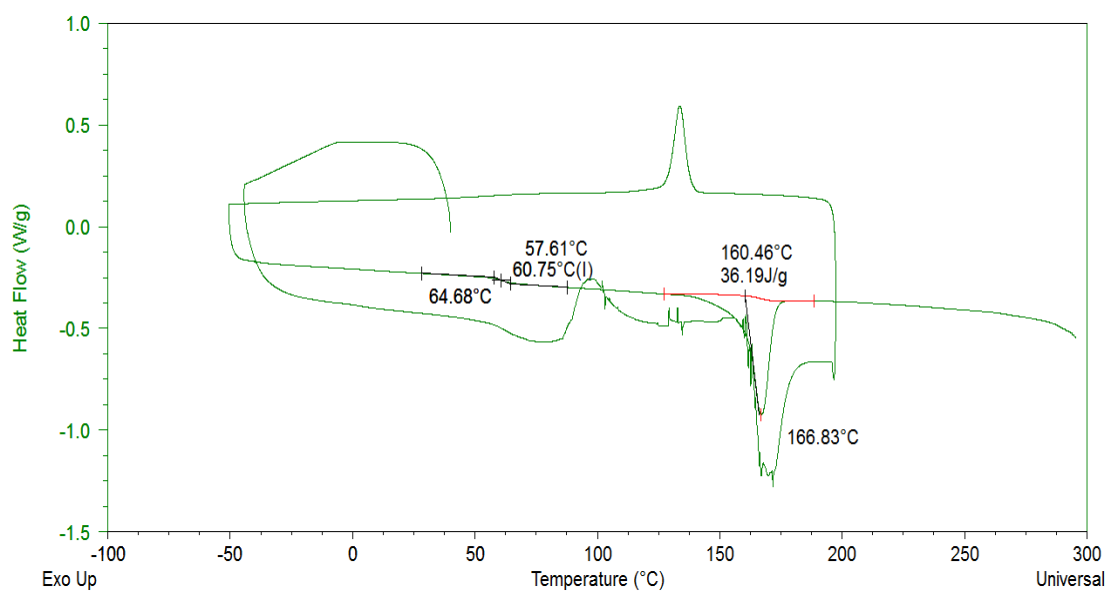


Figura A.16. DSC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.

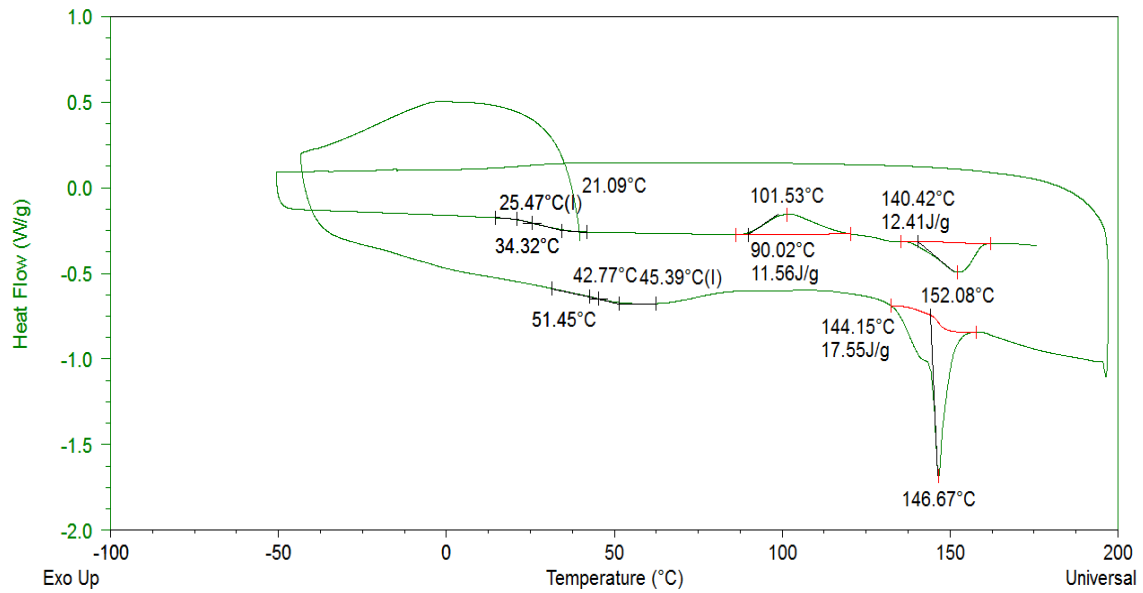


Figura A.17. DSC del producto obtenido en la corrida 4 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 180 °C.

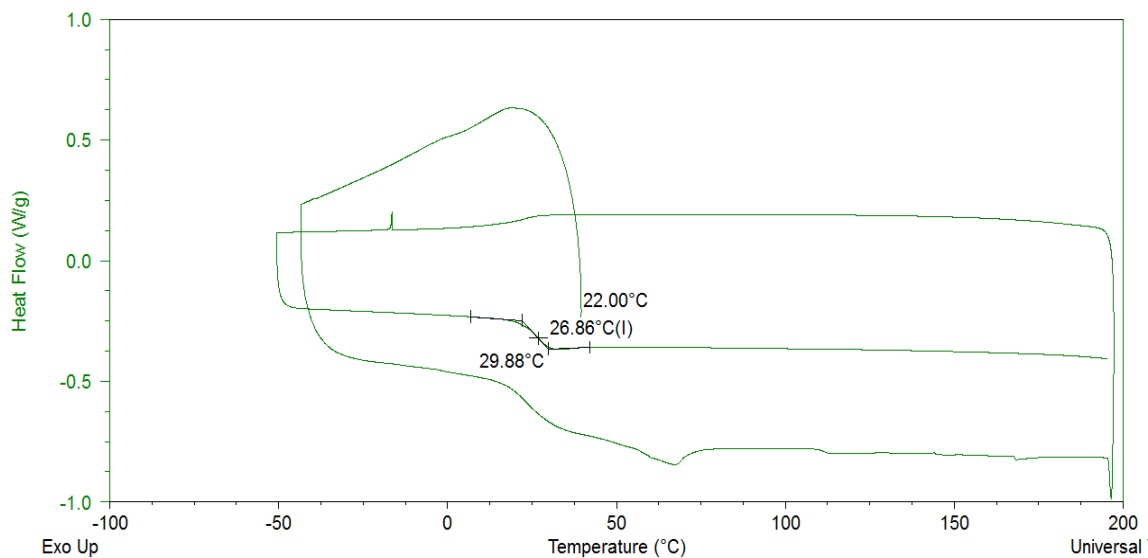


Figura A.18. DSC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.

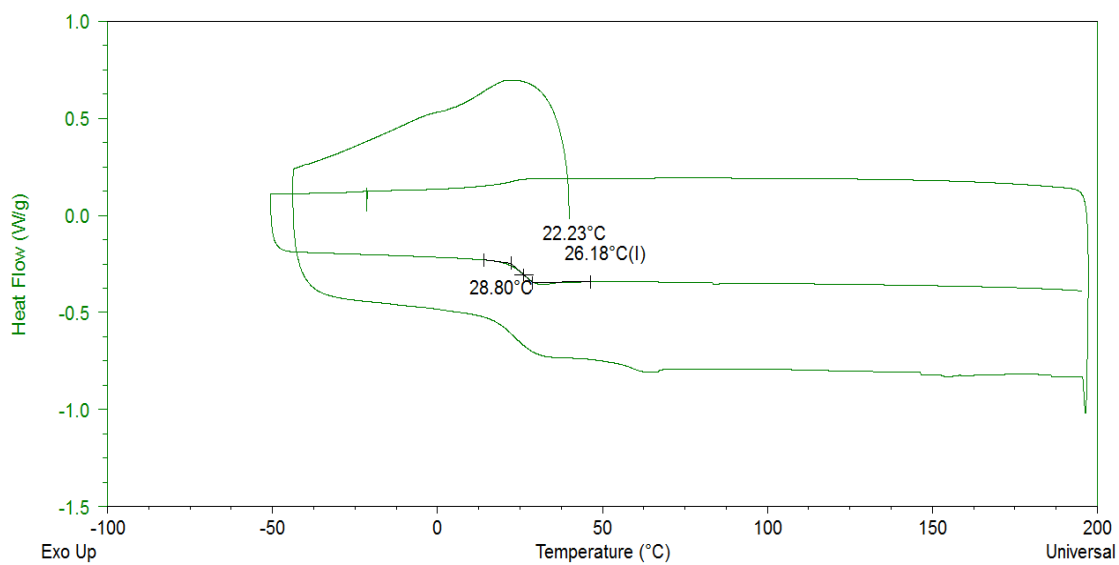


Figura A.19. DSC del producto obtenido en la corrida 6 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 180 °C

Anexo 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

A.3.1 Análisis TGA obtenido mediante el software TA instruments para la muestra de lactida seleccionada.

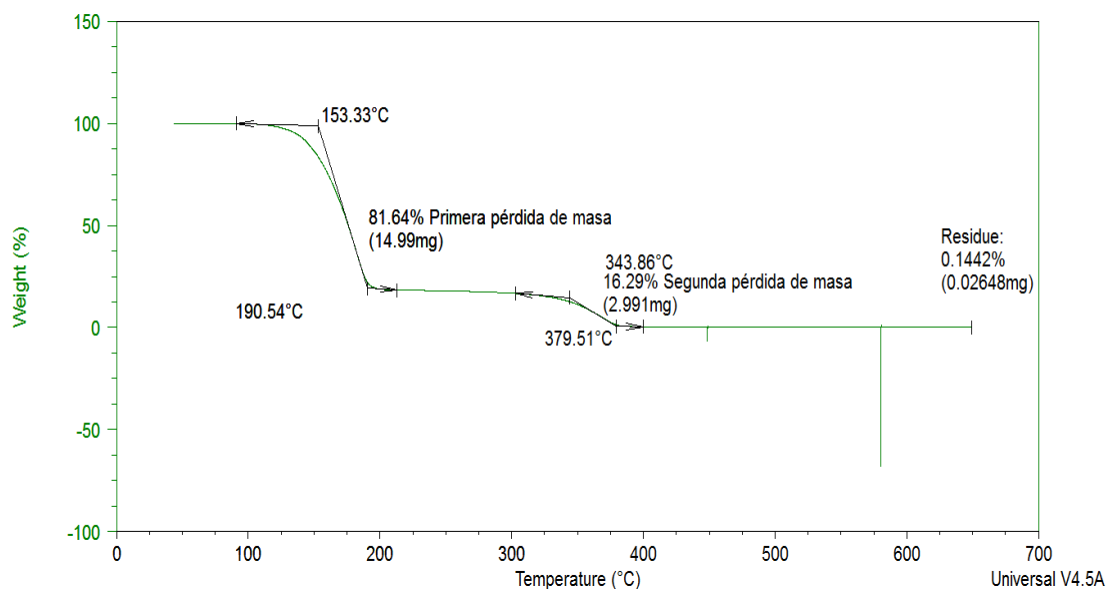


Figura A.20. TGA del producto obtenido en la corrida 9 de la etapa de síntesis de lactida, utilizando octoato de estaño (II) como catalizador (muestra seleccionada)

A.3.2 Análisis TGA obtenidos mediante el software TA instruments para las muestras de PLA seleccionadas

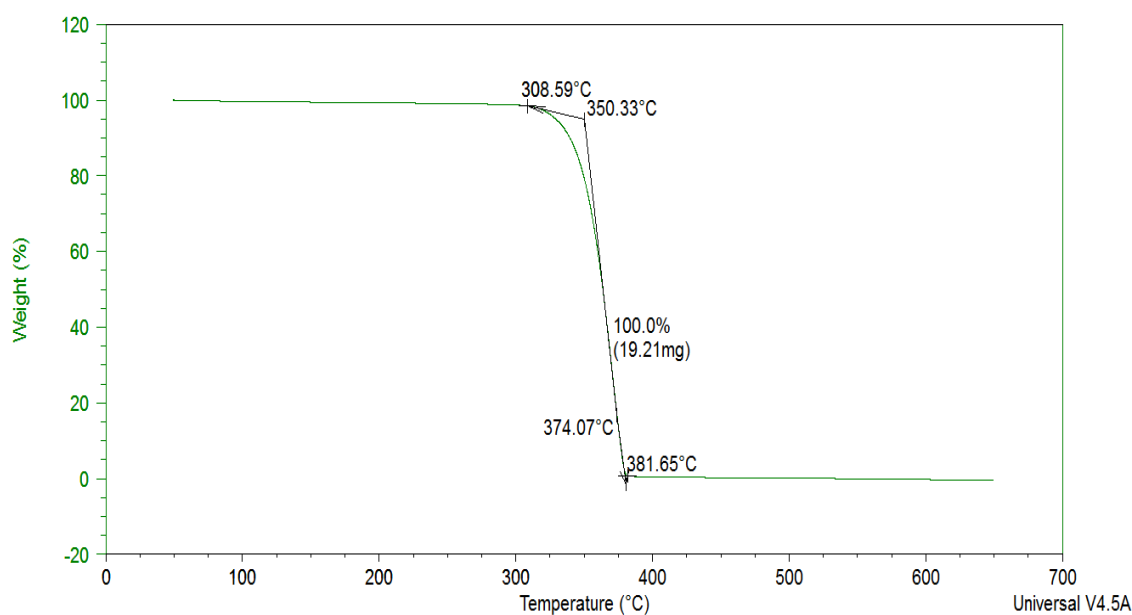


Figura A.21. TGA del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C.

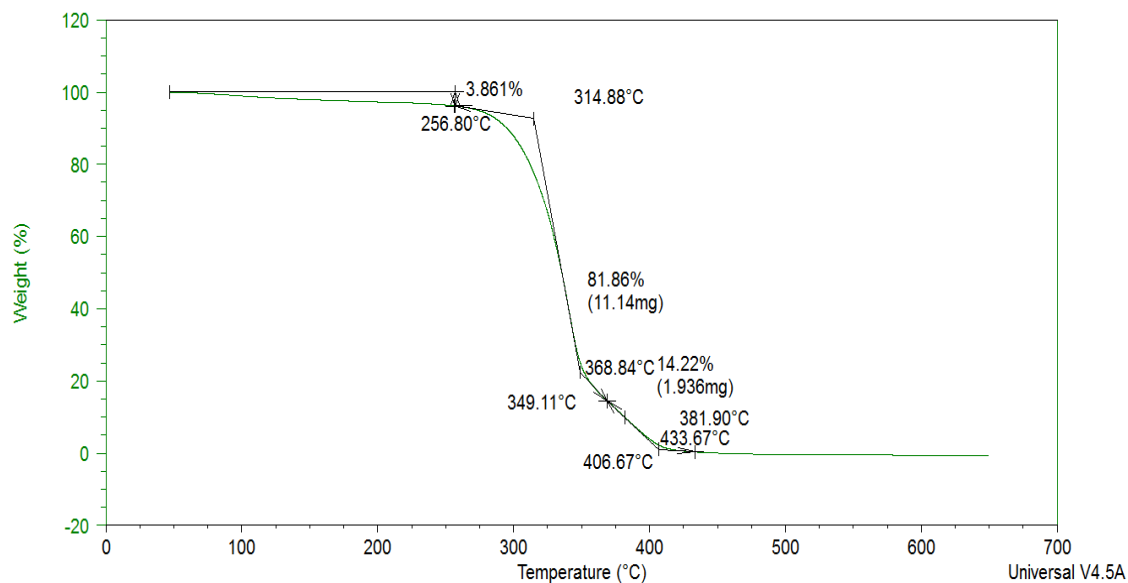


Figura A.22. TGA del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C..

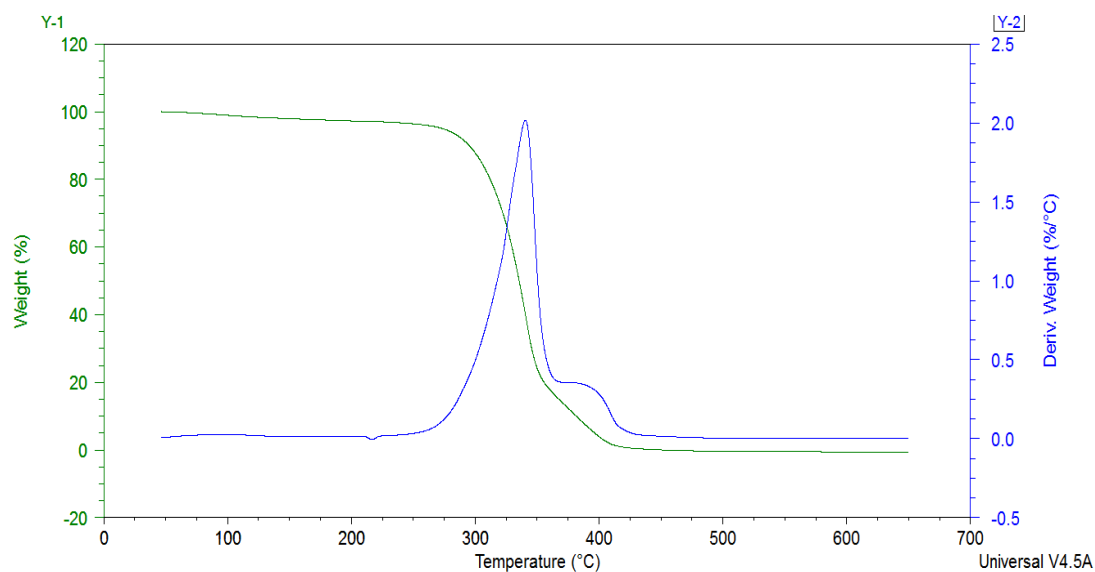


Figura A.23. Curva DTG del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.

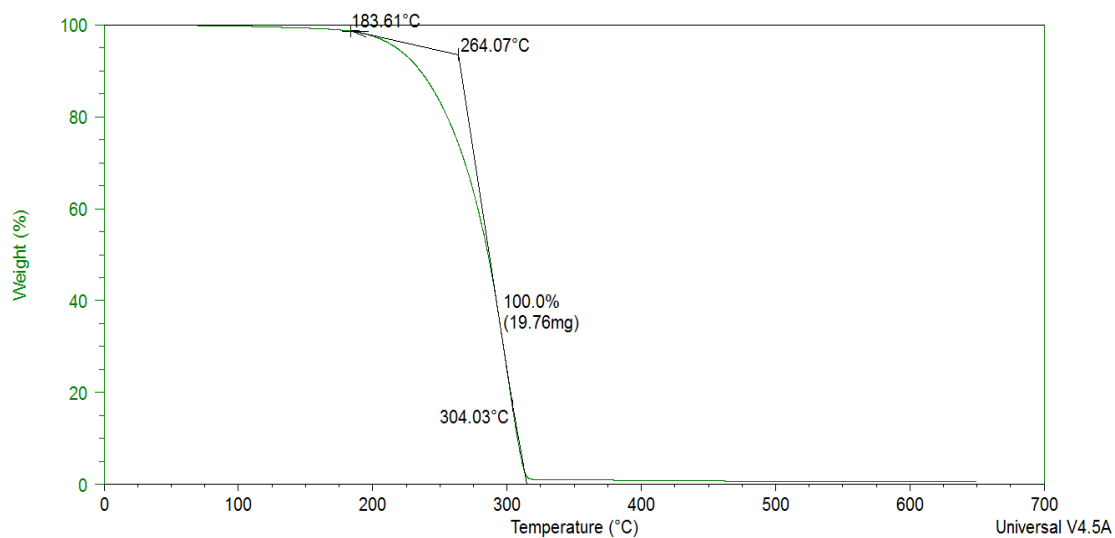


Figura A.24. TGA y DTG del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C.

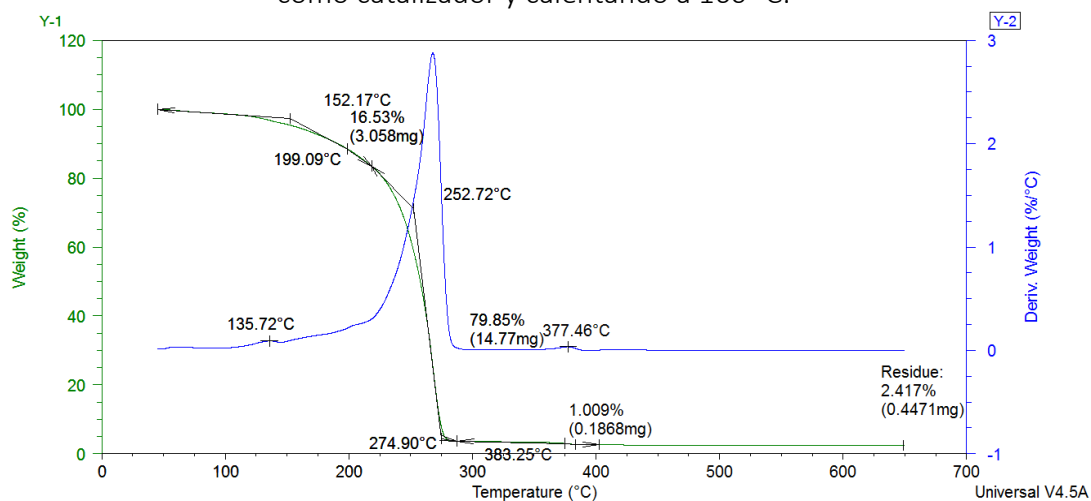


Figura A.25. TGA y DTG del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C

Anexo 4. Análisis de cromatografía de permeación en gel (gpc)

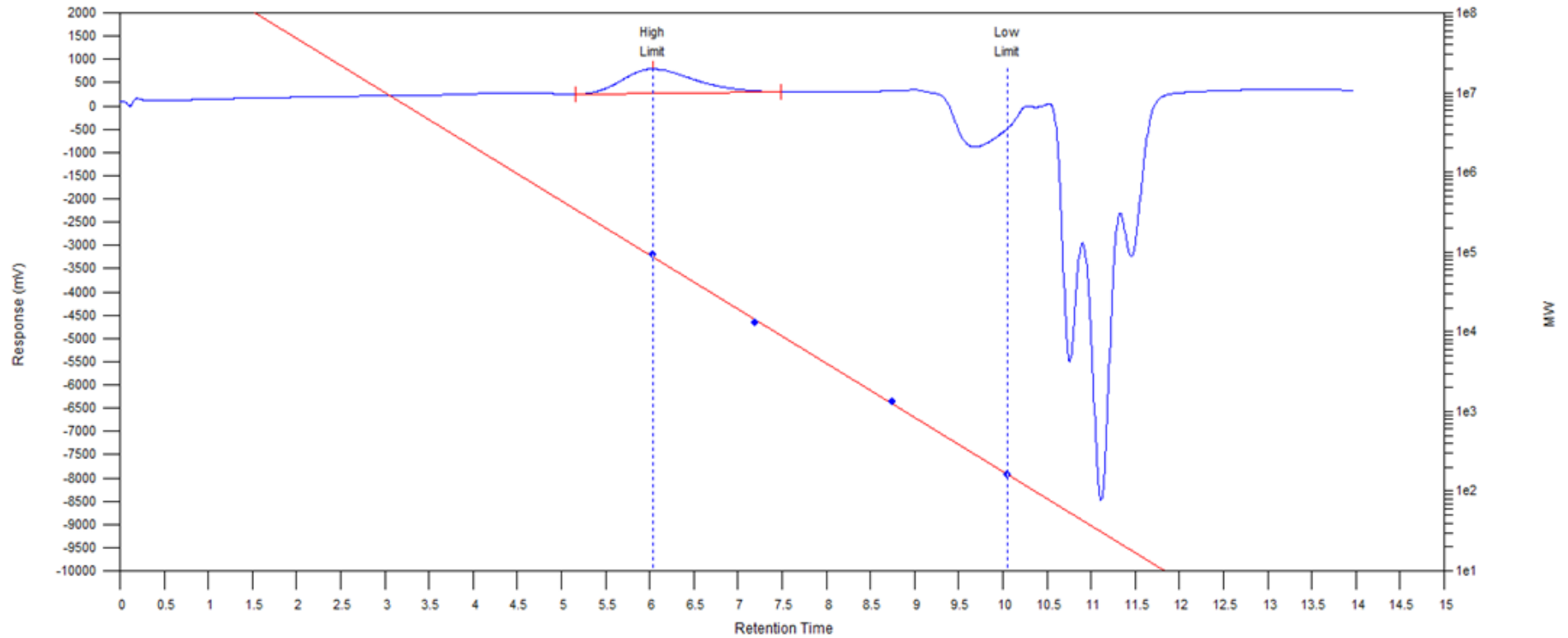


Figura A.26. GPC del producto obtenido en la corrida 1 de la etapa de polimerización de la lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 160 °C..

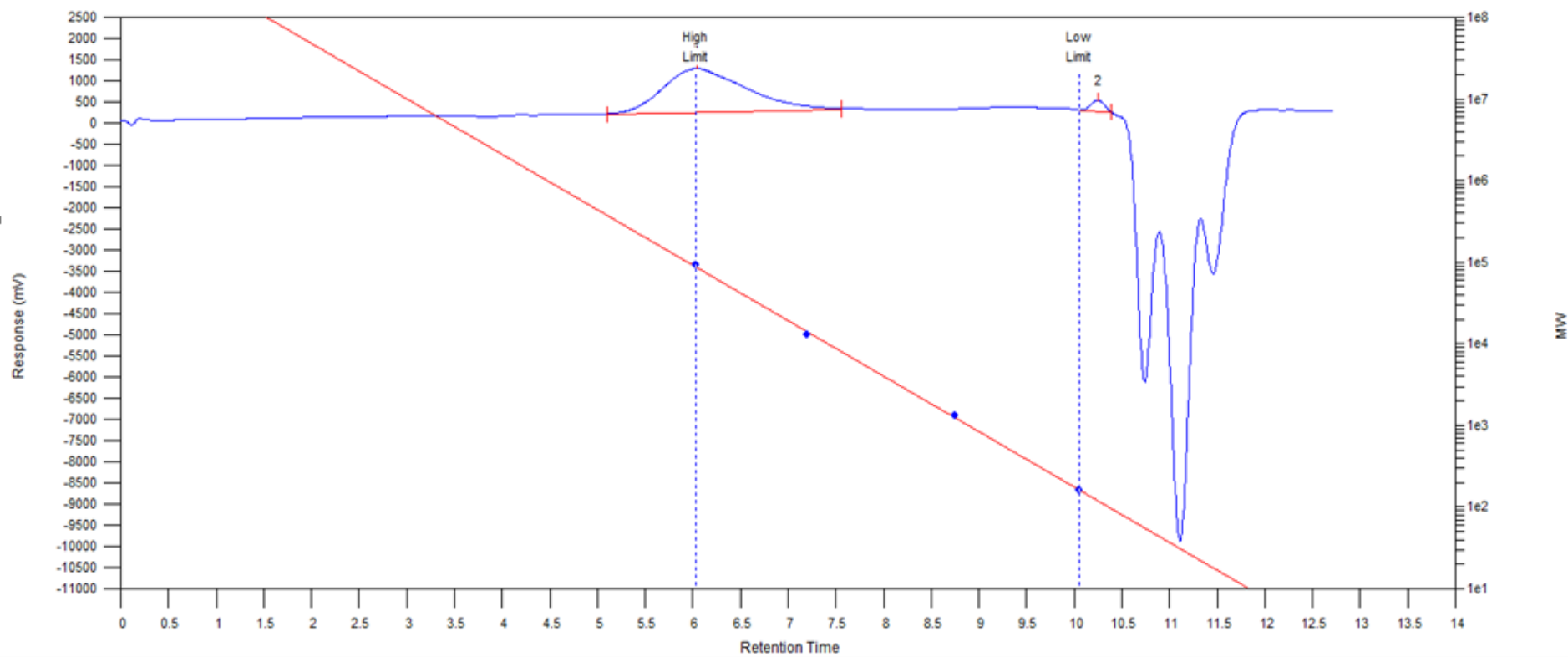


Figura A.27. GPC del producto obtenido en la corrida 2 de la etapa de polimerización de lactida, utilizando la muestra de lactida seleccionada con octoato de estaño (II) como catalizador y calentando a 180 °C.

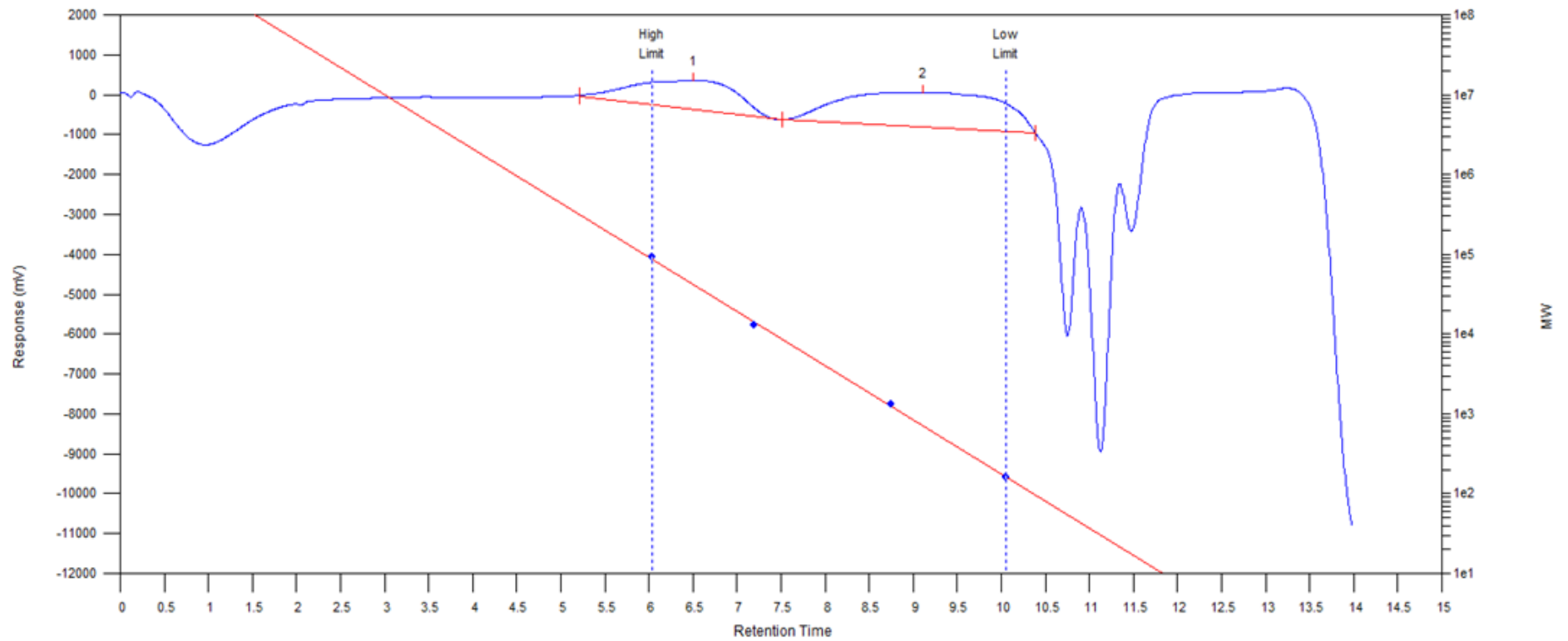


Figura A.28. GPC del producto obtenido en la corrida 3 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con Cloruro de estaño como catalizador y calentando a 160 °C..

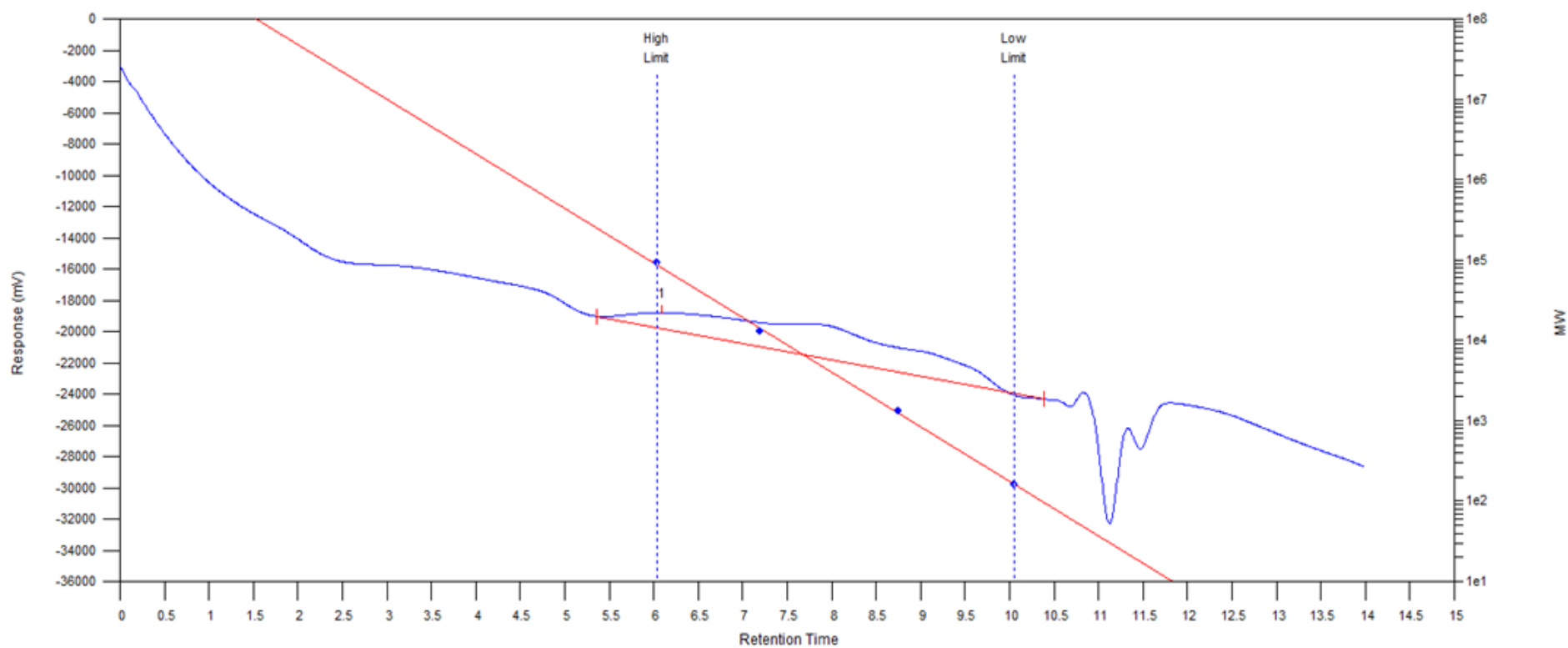


Figura A.29. GPC del producto obtenido en la corrida 5 de la etapa de polimerización utilizando la muestra de lactida seleccionada con zinc metálico como catalizador y calentando a 160 °C.