



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: ESTUDIO PARA LA SÍNTESIS DE ÁCIDO
POLILÁCTICO (PLA), A PARTIR DE ÁCIDO LÁCTICO
MEDIANTE EL MÉTODO DE POLICONDENSACIÓN CON
CATALIZADOR Y SIN CATALIZADOR.**

AUTORA: JOHANA STEFANY TROYA RUIZ

DIRECTOR: ROMAN RODRÍGUEZ MAECKERS Dr. Ph.D.

LATACUNGA

2018



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el proyecto de investigación, **“ESTUDIO PARA LA SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA), A PARTIR DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE EL MÉTODO DE POLICONDENSACIÓN CON CATALIZADOR Y SIN CATALIZADOR”** realizado por **JOHANA STEFANY TROYA RUIZ**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **JOHANA STEFANY TROYA RUIZ** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 09 de Marzo de 2018



ROMAN NICOLAY RODRIGUEZ MAECKERS
DIRECTOR



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Johana Stefany Troya Ruiz**, con cédula de ciudadanía N° 0503797417 declaro que el presente proyecto de investigación, **“ESTUDIO PARA LA SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA), A PARTIR DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE EL MÉTODO DE POLICONDENSACIÓN CON CATALIZADOR Y SIN CATALIZADOR”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 09 de Marzo de 2018



JOHANA STEFANY TROYA RUIZ

C.C.: 0503797417



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

AUTORIZACIÓN

Yo, **JOHANA STEANY TROYA RUIZ**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “**ESTUDIO PARA LA SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA), A PARTIR DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE EL MÉTODO DE POLICONDENSACIÓN CON CATALIZADOR Y SIN CATALIZADOR**” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 09 de Marzo de 2018



JOHANA STEFANY TROYA RUIZ

C.C.: 0503797417

DEDICATORIA

A Dios, por su amor y bondad infinita, por darme la vida, la salud y las fuerzas para poder llegar a este momento tan importante en mi camino y en mi formación académica.

A la memoria de mis abuelitos, Alberto y Olga, por el inmenso amor que a pesar de los años aún se siente.

A mis Padres con todo mi amor y cariño, Hernán y Consuelo, porque todo lo que soy se lo debo al amor, paciencia, esfuerzo y sacrificio que realizan día tras día para que este sueño se haga realidad.

A mis Hermanos, Juan y Mauricio, por todos los días que juntos hemos compartido, por todas las alegrías y tristezas que nos esperan juntos y por ser la inspiración para ser cada día mejor.

A mis amigos, Estefanía, José y Jonathan por llenar esta experiencia de complicidad, alegrías, tristezas y un sin número de momentos que quedaran guardados en el corazón.

A mis profesores, por darme la oportunidad de ser miembro de su grupo de investigación, por ser mis guías, por sus “disposiciones” y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTO

Al finalizar esta etapa de mi vida quiero aprovechar para agradecer a quienes pusieron toda su confianza en mí, permitiéndome con su ayuda y amor alcanzar esta meta y por el apoyo que me brindan para seguir cada día adelante. Por esta razón quiero agradecer a Dios por todas las bendiciones que ha puesto en mi vida, a mis padres y hermanos por ser mi fuerza, por guiar mi camino, por ser mi orgullo y el motor necesario para seguir adelante, a mi familia y amigos del alma que me han sabido dar el apoyo necesario en los momentos de dificultad, agradezco también a Xavi por su guía, apoyo, paciencia y cariño que ha mostrado hacia mí en los momentos necesarios, agradezco a mi Director Dr. Román y Codirector Ing. Luna por brindarme la oportunidad de recurrir a sus conocimientos y capacidades, por ser un ejemplo y por todos los momentos amenos compartidos, agradezco también a todos mis profesores quienes con paciencia y amor compartieron su conocimiento en las aulas y de todo corazón quiero agradecer a todas las personas que formaron parte de esta experiencia.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA.....	I
CERTIFICACIÓN.....	II
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	III
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTO	VI
ÍNDICE DE CONTENIDO	XII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
RESUMEN.....	XVI
ABSTRACT	XVII

CAPÍTULO I

GENERALIDADES	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Descripción del problema.....	2
1.3. Propuesta	3
1.4. Objetivos.....	4
1.4.1. Objetivo General	4
1.4.2. Objetivos Específicos	4

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	5
-------------------------------------	----------

2.1.	Fundamentación Teórica	5
2.1.1.	Biorefinería.....	5
2.1.2.	Productos de la biorefinería.....	6
2.1.3.	Productos energéticos.....	6
2.1.4.	Productos de base biológica.	6
2.1.5.	Tipos de biorefinería.....	6
2.1.6.	Biorefinería de material lignocelulósico.	7
2.1.7.	Biorefinería de material cereal.	7
2.1.8.	Biorefinería de semillas oleaginosas.	7
2.1.9.	Biorefinería verde.....	7
2.1.10.	Situación actual de las biorefinería.....	8
2.1.11.	Beneficios atribuidos a las biorefinería.	8
2.1.12.	Beneficios económicos.....	8
2.1.13.	Beneficios medioambientales.....	9
2.1.14.	Beneficios sociales.	9
2.1.15.	Química verde.	9
2.1.16.	Los doce principios de la química verde.	10
2.1.17.	Plásticos.....	11
2.1.18.	Reciclaje de plásticos.	13
2.1.19.	Bioplástico.....	15
2.1.20.	Biodegradación.....	16
2.1.21.	Ácido láctico.....	17
2.1.22.	Producción industrial.....	19
2.1.23.	Aplicaciones del ácido láctico.	19
2.1.24.	Ácido poliláctico.	20
2.1.25.	Aplicaciones del PLA.....	22
2.1.26.	Industria del empaquetado.....	23

2.1.27.	En la industria de alimentos.	24
2.1.28.	Industria textil.....	25
2.1.29.	Industria médica y farmacéutica.....	25
2.1.30.	Síntesis de PLA.	26
2.1.31.	Policondensación directa:.....	26
2.1.32.	Solución de policondensación:.....	27
2.1.33.	Policondensación en fusión:.....	27
2.1.34.	Polimerización de apertura de anillo (ROP):.....	28
2.1.35.	Características del ácido poliláctico.	28
2.1.36.	Propiedades físicas	29
2.1.37.	Propiedades mecánicas.....	30
2.1.38.	Biodegradabilidad del PLA.	30
2.1.39.	Características medioambientales.	31
2.1.40.	Demanda de ácido poliláctico	32
2.1.41.	Futuro de materiales elaborados a partir de PLA	33
2.2.	Estado del Arte	34

CAPÍTULO III

	METODOLOGÍA.....	36
3.1.	Materiales y equipos.....	36
3.1.1.	Reactivos	36
3.1.2.	Equipos.....	36
3.2.	Métodos	37
3.2.1.	Procedimiento experimental con catalizador.....	37
3.2.2.	Preparación del polímero.....	38
3.2.3.	Procedimiento experimental sin catalizador.....	38

3.2.4.	Preparación del polímero.....	38
3.2.5.	Toma de muestras.....	39
3.2.6.	Identificación del polímero.....	39
3.2.7.	Metodología para la síntesis de ácido poliláctico.....	39
3.3.	Diseño Experimental	41
3.4.	Métodos analíticos.....	42
3.4.1.	Rendimiento	42
3.4.2.	Espectroscopia vibracional FT-IR ATR.....	42
3.4.3.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	45
3.4.4.	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	48

CAPÍTULO IV

	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1.	Procedimiento experimental con catalizador.....	51
4.2.	Preparación del polímero.....	53
4.3.	Procedimiento experimental sin catalizador.....	56
4.4.	Preparación del polímero.....	56
4.5.	Mediciones experimentales con catalizador.....	57
4.5.1.	Temperatura: 150 °C	57
4.5.2.	Temperatura: 165 °C	60
4.5.3.	Temperatura: 180 °C	62
4.6.	Mediciones experimentales sin catalizador.....	64
4.6.1.	Temperatura: 150 °C	64
4.6.2.	Temperatura 165 °C	64
4.6.3.	Temperatura 180 °C	64
4.7.	Análisis espectroscópico FT-IR ATR	69

4.8.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	73
4.9.	Calorimetría Diferencial de Barrido	79

CAPÍTULO V

	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
5.1.	Conclusiones.....	84
5.2.	Recomendaciones	84
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
	ANEXOS.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Variables utilizadas para la policondensación con catalizador.....	37
Tabla 2.	Variables utilizadas para la policondensación con catalizador y sin catalizador.....	40
Tabla 3.	Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo	43
Tabla 4.	Frecuencias características de absorción infrarroja	43
Tabla 5.	Longitud de onda de los picos obtenidos con diferentes concentraciones de catalizador.	53
Tabla 6.	Tiempo de la toma de muestras con catalizador.	56
Tabla 7.	Tiempo toma de muestras sin catalizador.	57
Tabla 8.	Asignación de las bandas para los espectros de PLA obtenido con catalizador.	69
Tabla 9.	Asignación de las bandas para los espectros de PLA obtenido sin catalizador.	70
Tabla 10.	Longitud de onda del PLA con y sin catalizador respecto a la referencia.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Isómeros ópticos del ácido láctico.....	18
Figura 2.	Policondensación directa del ácido láctico.....	26
Figura 3.	Polimerización de apertura de anillo.	28
Figura 4.	Tipos de curvas termogravimétricas comunes.....	46
Figura 5 .	Esquema de funcionamiento DSC.....	49
Figura 6.	Espectros FTIR a 180°C a diferentes concentraciones de catalizador. ...	52
Figura 7.	Termograma del ácido láctico de referencia (Sigma-Aldrich).	55
Figura 8.	Espectros FTIR de ácido láctico y ácido poliláctico.	58
Figura 9.	Espectros FTIR a 150°C con catalizador.....	59
Figura 10.	Espectros FTIR a 150°C con catalizador.....	61
Figura 11.	Espectros FTIR a 180°C con catalizador.....	63
Figura 12.	Espectros FTIR a 150°C sin catalizador.....	66
Figura 13.	Espectros FTIR a 165°C sin catalizador.....	67
Figura 14.	Espectros FTIR a 180°C sin catalizador.....	68
Figura 15.	Espectro Infrarrojo PLA de referencia (Sigma-Aldrich).	72
Figura 16.	Termograma del PLA de referencia (Sigma-Aldrich).	75
Figura 17.	Termograma del PLA con catalizador a 180 °C (Sigma-Aldrich).	76
Figura 18.	Termograma del PLA sin catalizador a 180 °C (Sigma-Aldrich).....	77
Figura 19.	Termogramas TGA del PLA.SC: sin catalizador, CC: con catalizador, STD: estándar.	78
Figura 20.	Termograma DSC del PLA de referencia.....	80
Figura 21.	Termograma DSC del PLA con catalizador.	81
Figura 22.	Termograma DSC del PLA sin catalizador.	82
Figura 23.	Termogramas DSC del PLA. SC: sin catalizador, CC: con catalizador, STD: estándar.	83

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

°C	grados centígrados
APC	American Plastics Council
Cc.	Con Catalizador
DSC	Calorímetro Diferencial de Barrido
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Espectrofotómetro infrarrojo con Transformadas de Fourier
GCI	Green Chemistry Institute
GCN	Green Chemistry Network
GSCN	Green and Sustainable Chemistry Network
HCN	Ácido Cianhídrico
HDT	Baja Temperatura de Distorsión
M	Muestra
m.	Moderada
mbar	mili bares
mg	miligramos
min	minutos
ml	mililitros
Nor	Normalizado
PE	Polietileno
PET	Polietilenotereftalato
pH	Grado de acidez
PHA	Polihidroxicanoatos

PHB	Polihidroxi butirato
PHV	Polihidroxi valerato
PLA	Ácido Poliláctico
RPM	Revoluciones por minuto
Sc	Sin Catalizador
STD	Standard
T	Temperatura
TGA	Analizador Termogravimétrico
U.V.	Ultra Violeta
v.	Variable

RESUMEN

Los polímeros biodegradables presentan una alternativa a la problemática generada por el creciente uso de polímeros de origen petroquímico, los cuales generan daños irreversibles al ecosistema e incrementan el impacto ambiental debido a su naturaleza y a los desperdicios que estos generan, razón por la cual, el presente estudio proporciona información acerca de la obtención de un polímero biodegradable como alternativa de los polímeros convencionales no degradables. El ácido poliláctico (PLA), es un polímero sintético totalmente biodegradable, es empleado en una gran variedad de aplicaciones: fabricación de material de sutura, elaboración de implantes reabsorbibles, producción de prendas de vestir, fabricación de pañales, obtención de material de empaque, entre otras. En este estudio el PLA se sintetizó a partir de ácido láctico mediante dos métodos: Policondensación con catalizador y Policondensación sin catalizador, con un total de 4 y 3 tratamientos, respectivamente, determinándose que mediante la aplicación de ambos métodos es posible la síntesis de PLA. Las variables estudiadas y las mejores condiciones para el método de policondensación con catalizador son: concentración de catalizador (6% en peso de Zn), temperatura (180 °C), tiempo de reacción (8 horas); mientras que para el método de policondensación sin catalizador las variables y las mejores condiciones obtenidas son; temperatura (180 °C), tiempo de reacción (20 horas). El rendimiento obtenido en la síntesis de PLA con catalizador es de 67,53%, mientras que en el método libre de catalizador se obtuvo un rendimiento de 68,83%. El PLA obtenido por cada uno de los métodos es analizado por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

PALABRAS CLAVE:

- **ÁCIDO LÁCTICO**
- **ÁCIDO POLILÁCTICO**
- **BIOPOLÍMERO**
- **BIODEGRADACIÓN**

ABSTRACT

The biodegradable polymers present an alternative to the problem generated by the increasing use of polymers of petrochemical origin, which generate irreversible damage to the ecosystem and which increase the environmental impact due to their nature and the waste they generate, which is why the present study about obtaining a biodegradable polymer as an alternative to conventional non-degradable polymers. Polylactic acid (PLA), is a fully biodegradable synthetic polymer, is used in a wide variety of applications: manufacture of suture materials, production of resorbable implants, production of clothing, manufacture of materials, procurement of packaging materials, among other. In this study, PLA was synthesized from lactic acid by the method: Polycondensation with catalyst and Polycondensation without catalyst, with a total of 4 and 3 treatments, respectively, being determined by applying both possible methods the synthesis of PLA. The variables studied and the best conditions for the polycondensation method with catalyst are: catalyst concentration (6% by weight of Zn), temperature (180 ° C), reaction time (8 hours); while for the polycondensation method without catalyst the variables and the best conditions are son; temperature (180 ° C), reaction time (20 hours). The yield obtained in the synthesis of PLA was 67.53%, while in the free catalyst method a yield of 68.83% was obtained. The PLA obtained by each of the methods is analyzer by means of infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), Thermogravimetry (TGA) and Differential Scanning Calorimetric (DSC).

KEYWORDS:

- **LACTIC ACID**
- **POLYLACTIC ACID**
- **BIOPOLÍMERO**
- **BIODEGRADABLE**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. Introducción

El uso de materiales plásticos en la vida diaria ha generado una gran acumulación de residuos en el medio ambiente que ha provocado contaminación no solo atmosférica y visual si no también ha causado un enorme daño en los suelos y ambientes marítimos; todos estos problemas han conllevado desde años atrás el estudio de los polímeros biodegradables (Zapata, Pujol, & Coda, 2012).

Debido al incremento de residuos poliméricos surge como un reto de la ciencia de los materiales el introducir nuevos materiales que sean biodegradables. En los últimos años se han realizado varios avances tecnológicos orientados a “solventar problemas en el área de la salud, medicina y medio ambiente”. Se puede evidenciar que los polímeros naturales generan mejor contribución al término de biodegradabilidad; mientras que los polímeros sintéticos que aportan a esta propiedad se han incrementado notoriamente, analizando propiedades que permiten mejorar la degradación al momento de convertirse en residuos (Zapata et al., 2012).

El polihidroxibutirato (PHB), polihidroxivalerato (PHV), pupulano (polisacárido), ácido poliláctico (PLA) son algunos de los biopolímeros que se han sintetizado, siendo el PLA uno de los más reconocidos debido a la amplia variedad de aplicaciones que son detalladas más adelante (DEL ANGEL LOPEZ, 2009)

El PLA es uno de los polímeros biodegradables más utilizados pero es necesario que su tecnología de producción sea menos costosa y más ecológica, ya que presenta propiedades similares a las del polietilen tereftalato más conocido como PET el cual se utiliza como material de empaque desechable. (DEL ANGEL LOPEZ, 2009)

La síntesis de PLA se presenta como una alternativa a la elaboración de

polímeros biodegradables, siendo útil en diferentes áreas, especialmente en la industria del empaque, fabricación de bolsas desechables para césped y alimentos, fibras para ropa, alfombras y toallas, entre otras aplicaciones. (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

En el Ecuador, al igual que otras partes del mundo, también se ha visto evidenciado el impacto ambiental que ha causado el uso indiscriminado de los plásticos, razón por la cual se han impulsado investigaciones que centran su atención en la elaboración de productos sustitutos del plástico que sean amigables con el medio ambiente (Veloz, De La Torre, Ruiz Mendieta, & Rivera Procel, 2009).

Se puede mencionar estudios que contribuyen a la síntesis de productos biodegradables: harina de plátano como propulsor de materiales comestibles y biodegradables (Zhang, Whistler, BeMiller, & Hamaker, 2005), síntesis de ácido láctico a base de un desecho de piña (Araya-Cloutier, Rojas-Garbanzo, & Velázquez-Carillo, 2010), obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca (J. Duran, 2005), entre otros.

1.2. Descripción del problema

La transformación de la matriz productiva está dirigida al respeto de los derechos de la naturaleza y de justicia intergeneracional, a pesar de que la riqueza, en primera instancia, depende de la capacidad de producir y comercializar bienes y servicios, así pues se necesita la creación de industrias nuevas y competentes en donde se reduzca el impacto ambiental al momento de la producción de materiales finales y a su vez esta se encuentre diversificada con el objeto de satisfacer las necesidades de los seres vivos y así se logre la reducción del deterioro del medio ambiente a largo plazo. (Sánchez, 2015)

La problemática a la que conlleva el uso indiscriminado de los recursos derivados del petróleo se ha podido evidenciar de mejor manera en los últimos años, no solo en el aspecto de que este es un recurso natural no renovable sino también en el impacto ambiental que ha generado tanto en aire, agua y suelo, razón por la cual se busca impulsar el avance tecnológico de biorefinería y de la química verde.

En la actualidad, en las industrias, es de gran importancia los factores económicos pero en los últimos años se ha podido observar la necesidad de que estos procesos usen tecnologías amigables con el medio ambiente, razón por la cual se impulsa el desarrollo las biorefinería (Vivir & DE ACCIÓN, 2013).

En el Ecuador, son muy pocos los recursos naturales que se aprovechan en cuanto a la extracción de compuestos químicos se refiere, por ello es de vital importancia que esta temática se impulse, no solo en investigaciones, sino también en la elaboración de estos materiales, con el objeto de aportar soluciones viables al tema de la contaminación ambiental. En caso de no generarse este tipo de investigaciones seguirá incrementando la problemática del impacto ambiental.

El uso y las variadas aplicaciones de los materiales que proceden del petróleo han generado problemas ecológicos y el hombre se ha visto en la necesidad de indagar alternativas que corroboren a esta problemática, es por ello que en la actualidad existe gran interés en la “fabricación de películas a partir de polisacáridos, proteínas o lípidos, o de procesos que contribuyan al deterioro ambiental.(Diab, Biliaderis, Gerasopoulos, & Sfakiotakis, 2001)

La principal motivación para la presente investigación es dar un aporte a la fabricación de productos biodegradables que sustituyan a derivados del petróleo debido a que existe un incremento en la demanda y estos dejan impactos ambientales irreversibles pero son de vital importancia ya que suplen varias de las necesidades de la población.

1.3. Propuesta

Este trabajo de investigación ofrece el estudio de la síntesis de PLA, con el objeto de dar un aporte a la problemática del impacto ambiental causado por el uso de los derivados del petróleo y así impulsar futuras investigaciones que centren la atención al desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente, aptos para aplicaciones petroquímicas y permitiendo el aprovechamiento de los recursos naturales renovables; abriendo las puertas para la búsqueda del desarrollo sostenible, fomentando el bienestar actual y futuro de los recursos e impulsando la química verde en el país.

Este trabajo busca lograr la síntesis de PLA a escala laboratorio y determinar las condiciones necesarias de tiempo y temperatura para llevar a cabo la producción de mencionado biopolímero.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

- Estudiar la síntesis de ácido poliláctico (PLA), a partir de ácido láctico mediante el método de policondensación con catalizador y sin catalizador.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar ácido poliláctico mediante el método de policondensación directa bajo vacío.
- Sintetizar PLA mediante policondensación con catalizador de cinc metálico.
- Caracterizar el polímero sintetizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), analizador termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja (IR).

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Fundamentación Teórica

2.1.1. Biorefinería.

Son las instalaciones en las cuales se produce, de manera sostenible, una gran variedad de productos de interés comercial como sustancias químicas, biocombustibles, bioenergía, productos alimentarios y biomateriales a partir de biomasa mediante el uso de distintas tecnologías que combinan procesos biológicos, termoquímicos y químicos. (Monreal, 2008)

Actualmente la producción de bioproductos es un mercado que se encuentra en constante crecimiento, posee aplicaciones en la industria farmacéutica, química, papelera y alimentaria, pero se ve enfocada en un desarrollo tecnológico que permita obtener productos de calidad a bajos costos y de una manera más eficiente y amigable con el medio ambiente. (Cortés, Gallo, Carvajal, & Suárez, 2014)

Generalmente las materias primas que se utilizan en una biorefinería son aquellas provenientes de cinco sectores diferentes que se mencionan a continuación (Stoffel, Felissia, Evangelina, & Vallejos):

- Sector Agrícola: cultivos energéticos y residuos agrícolas.
- Sector Forestal: madera, cultivos energéticos y residuos de la industria de la madera.
- Sector Industrial: subproductos/residuos de los procesos industriales.
- Actividades domésticas: residuos orgánicos.
- Acuicultura: algas.

2.1.2. Productos de la biorefinería.

De acuerdo al producto que se desea, se seleccionará los procesos de transformación de la biomasa eligiendo el tipo de tecnología que sea más conveniente para tal fin. Así puede clasificar a los productos obtenidos en las biorefinería en dos categorías (Vallejos):

2.1.3. Productos energéticos.

- Biocombustibles gaseosos: entre ellos biogás, gas de síntesis, hidrógeno y biometano.
- Biocombustibles sólidos: pellets, lignina, carbón vegetal.
- Biocombustibles líquidos: como bioetanol, biodiésel, biocombustibles Fischer-Tropsch y bioaceites.

2.1.4. Productos de base biológica.

- Productos químicos: se tiene productos de la industria química fina, productos aromáticos, aminoácidos, xilitol, polialcoholes, ácidos (succínico, láctico, levulínico, itacónico, furandicarboxílico, furfural), fenoles, etc., de gran importancia para la industria química y farmacéutica.
- Polímeros y resinas: son aquellos que son producidos por la conversión bioquímica de monómeros de biomasa como ácido poliláctico, resinas fenólicas y furánicas.
- Biomateriales: fibras de celulosa y papel; fibras de madera.
- Productos para alimentación animal y humana.
- Fertilizantes.

2.1.5. Tipos de biorefinería.

Dependiendo del tipo de biomasa que se usa, se pueden diferenciar cuatro tipos de biorefinería que se mencionan a continuación (Millán, 2015):

2.1.6. Biorefinería de material lignocelulósico.

Se encuentra asociado con la valorización de los componentes de la biomasa lignocelulósica como la celulosa, hemicelulosa y lignina, mediante procesos termoquímicos y bioquímicos, es el sector forestal el cual posee mayor adaptación en las instalaciones este tipo de procesos y en especial las industrias papeleras.

Debido al desarrollo tecnológico se procede a la obtención de una gran gama de productos industriales a partir de la celulosa y lignina que pueden estar contenidas en el tall oil, lejías negras y residuos forestales, adicional a estos procesos se puede implementar esta instalación procesos de gasificación, pirolisis y fermentación que darán lugar a la producción de bioetanol, biomateriales, productos alimenticios y otros productos químicos como lo son las pinturas, fármacos, textiles, etc.

2.1.7. Biorefinería de material cereal.

Esta relaciona con las plantas de etanol las cuales utilizan como materia primas un alto contenido en almidón como son el maíz, la cebada y el trigo. En estas plantas se produce varios subproductos que son aprovechados para distintos fines, como los DDG que se utilizan como complemento alimenticio para el ganado.

Esta línea de productos se puede ampliar aplicando procesos termoquímicos y bioquímicos a la paja de cereal y al cañote de maíz con la finalidad de aprovechar el material lignocelulósico.

2.1.8. Biorefinería de semillas oleaginosas.

Estas instalaciones utilizan como materia prima cultivos que poseen un alto contenido en aceite como la colza, girasol y soja, están relacionadas con las plantas de biodiésel. En dichas instalaciones también se producen coproductos entre los cuales se puede mencionar la glicerina y compuestos con alto contenido en proteína que son aprovechados para fines alimenticios.

2.1.9. Biorefinería verde.

Se usa como materia prima biomasa que presenta un alto contenido en humedad como por ejemplo pastos y cultivos verdes, entre ellos alfalfa y trébol, y

cereales que se encuentren en fase temprana de desarrollo, la patata, la yuca, la remolacha azucarera y la caña de azúcar también son candidatos para este tipo de biorefinería.

2.1.10. Situación actual de las biorefinería.

La investigación en el desarrollo de este tipo de producción de productos está avanzando y existen muchas plantas demostrativas las cuales tratan de optimizar los procesos y adecuar las tecnologías a la heterogeneidad de la biomasa. Se puede mencionar algunos ejemplos biorefinería (Millán, 2015):

- En Europa, destaca la trayectoria de los países escandinavos, se encuentran trabajando principalmente en el desarrollo de biorefinería de tipo forestal.
- En EEUU, la investigación están enfocadas hacia las biorefinería de tipo cereal con la finalidad de la producción de PLA a partir del maíz.
- Brasil, tiene un gran desarrollo en plantas de bioetanol a partir de caña de azúcar, investigando en mejoras para esta tecnología.

2.1.11. Beneficios atribuidos a las biorefinería.

Entre los beneficios que se presentan están los económicos, medioambientales y sociales los mismos que son detallados a continuación (Millán, 2015):

2.1.12. Beneficios económicos.

- Suministra un valor añadido a la biomasa debido a que brinda un aprovechamiento integral de todos sus componentes.
- Incrementa la rentabilidad de las instalaciones mediante el aprovechamiento de los subproductos generados.
- Favorece a mejorar la competitividad de diversos sectores industriales mediante la innovación.
- Promueve la creación de puestos de trabajo.

- Utiliza un recurso autóctono y reduce la dependencia hacia los combustibles fósiles.

2.1.13. Beneficios medioambientales.

- Reducen las emisiones asociadas al transporte de la materia prima, debido a que se utiliza materia prima proveniente de la misma instalación.
- Disminuye el fuerte impacto de la extracción de petróleo y la emisión de gases de efecto invernadero y gases contaminantes a la atmósfera que se da durante la quema de combustible fósil.

2.1.14. Beneficios sociales.

- El medio rural se ve favorecido por la creación de actividades económicas las cuales generan empleo y diversifican el sistema productivo.
- Progreso en los servicios e infraestructuras de las zonas rurales.

2.1.15. Química verde.

Debido al incontrolable crecimiento de la producción industrial para satisfacer las necesidades de la población mundial y siendo la química la ciencia que aporta a mejorar la calidad y el bienestar de las individuos esta se ve obligada a ofrecer ideas y soluciones en las diferentes áreas como son la salud, elaboración de nuevos materiales, en sí a la vida cotidiana; sin embargo los beneficios que ofrece están directamente relacionados con el medio ambiente (del Pilar et al., 2012).

Como consecuencia del código de conducta de la American Chemical Society donde se hace mención que “Los químicos tienen la responsabilidad profesional de servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico, preocuparse de la salud y bienestar de sus compañeros, consumidores y de la sociedad, comprender y anticiparse a las consecuencias medioambientales de su trabajo, evitar la polución y proteger el medioambiente” surge la llamada Química Verde o Química Sostenible la cual tiene como objetivo minimizar la contaminación e impulsar el desarrollo de métodos que sean amigables con el medio ambiente (de la Hoz Ayuso, 2009).

En la década de los 90 se consolida la Química Verde, su definición está dada según la US Environmental Protection Agency (EPA), la química verde es el "uso de la química para la prevención de la contaminación, y el diseño de productos químicos y procesos benéficos para el ambiente" (Castro, Paola, & Olivero Verbel, 2011).

La diferencia que existe entre la Química Verde y la Química Convencional está en "el uso de productos de partida naturales, reactivos inocuos, condiciones de reacción menos dañinas para el medio ambiente, etc., siendo posible aplicar sus principios en campos muy diversos. Basa su éxito en el intento de compatibilizar al mismo tiempo, los objetivos económicos de la industria, los de protección ambiental y el beneficio social" (del Pilar et al., 2012).

2.1.16. Los doce principios de la química verde.

Paul Anastas y John Warner en su libro *Green Chemistry, theory and practice* en 1998, propusieron los principios de la química verde, el uso de estas estrategias en la implementación de procesos innovadores, contribuye a la sostenibilidad del Planeta en la sociedad, la economía y el ambiente (Anastas, Kirchhoff, & Williamson, 2001):

- Prevenir la creación de residuos: se recalca que es más útil evitar o reducir la producción de desechos que tratarlos o limpiarlos tras su elaboración (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Maximizar la economía atómica: En la síntesis de productos se recomienda maximizar la incorporación cuidadosa de cada material que se necesita en el proceso (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Realizar síntesis química menos peligrosa: Realizar procesos que generen la mínima toxicidad e impacto ambiental posible (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Diseñar productos y compuestos menos peligrosos (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).

- Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción: Las sustancias que se utilizan al momento de realizar los procesos químicos deben ser reducidos al máximo (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Diseñar para la eficiencia energética: Minimizar el uso energético dentro de procesos químicos, intentando que estos sean a condiciones ambientales (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Utilizar materias primas renovables (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Evitar derivados químicos (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Utilizar catalizadores: es necesario el uso de catalizadores que sean selectivos con el proceso y que además sean reutilizables (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).
- Prevenir accidentes (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011).

Actualmente existen organizaciones internacionales que aprovechan los principios de la Química Verde, así se puede mencionar: Green Chemistry Institute (GCI) que pertenece a la Sociedad Estadounidense de Química, Royal Society of Chemistry, Green Chemistry Network (GCN), Japanese Chemical Innovation Institute, Green and Sustainable Chemistry Network (GSCN). (del Pilar et al., 2012)

- Retos tecnológicos.
- Retos comerciales.
- Retos sostenibles.

2.1.17. Plásticos.

Antes de definir la palabra plástico es de vital importancia tener clara la definición de polímero, los cuales son macromoléculas sintéticas y naturales que están formadas de unidades pequeñas llamadas monómeros los cuales están unidos entre sí. (Kyrikou & Briassoulis, 2007)

La palabra plástico hace referencia a determinados tipos de materiales sintéticos que se obtienen mediante el proceso de polimerización en donde se realiza una multiplicación artificial de los átomos de carbono en largas cadenas moleculares de compuestos orgánicos, su amplia variedad de aplicaciones se debe a la facilidad de moldeo que estos presentan, su impermeabilidad, la baja densidad, poca conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, bajo costo, resistencia a diferentes factores tanto químicos como biológicos. (Segura, Noguez, & Espín, 2007)

En la industria química los plásticos sintéticos se han desarrollado desde el siglo XX, principalmente en la II Guerra Mundial, estos son macromoléculas derivados del petróleo el cual es un recurso fósil no renovable, aproximadamente el 5% del total del petróleo extraído en el mundo se asigna a la industria del plástico, son materiales de uso masivo debido a que satisface una gran cantidad de las necesidades del ser humano llegando así a ser aplicable en distintas industrias, razón por la cual se han generado un sin número de investigaciones que han permitido su avance. La problemática dentro de este tema es la alta demanda y su baja biodegradabilidad que genera acumulación de residuos. (Meneses, Corrales, & Valencia, 2007)

Por su gran estabilidad estructural los plásticos son muy resistentes a las agresiones del medio, son materiales livianos y de bajo costo por su alta producción en escala industrial, características que los hacen productos muy demandados por las empresas y los consumidores finales. Poseen un ciclo de vida corto, aproximadamente el 30% se usa como material de empaque para diferentes tipos de elementos por ende posee un elevado volumen de eliminación que los conlleva a los rellenos sanitarios en donde se empezará a degradar y tardará 100 años aproximadamente. (Meneses et al., 2007)

La producción de plásticos se lo puede realizar mediante dos vías: polimerización por condensación o polimerización por adición de unidades

monoméricas. La polimerización por condensación es también llamado policondensación, en donde la cadena polimérica incrementa su tamaño por reacciones de condensación entre moléculas, a medida que se van formando subproductos que se caracterizan por ser de bajo peso molecular como agua y metanol, mientras que en la polimerización por adición o poliadición las cadenas poliméricas aumentan su tamaño por reacciones de adición en donde dos o más moléculas se combinan para dar origen a una molécula de mayor peso molecular pero sin la formación de subproductos, este proceso implica monómeros insaturados en donde los enlaces dobles o triples se rompen con el objeto de unir las cadenas de monómeros. (Marsh & Bugusu, 2007)

Se puede encontrar dos clases importantes de plásticos; los termoestables que son aquellos polímeros que se fijan o solidifican de manera permanente cuando son expuestos a calor, estos no pueden ser remoldados tienen varias aplicaciones en la industria automotriz, en la construcción y los polímeros termoplásticos que se caracterizan porque se ablandan al ser expuestos al calor pero cuando termina esta exposición vuelven a su estado original a temperatura ambiente, debido a su facilidad de moldeo estos polímeros son utilizados en la fabricación de productos como botellas, películas de plástico, envases para alimentos, entre otros. Debido a las características que presentan los polímeros termoplásticos pueden ser reciclados, es decir, mediante una fundición pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de nuevos productos. (Marsh & Bugusu, 2007)

Como ejemplo se puede citar que la fabricación de una bolsa plástica tarda aproximadamente un segundo, el tiempo de uso considerablemente 20 minutos mientras que el tiempo de descomposición supera los 400 años. Lo cual genera un impacto ambiental inmenso ya que como se mencionó con anterioridad estos terminan contaminando afluentes de agua, llegando así principalmente a los mares y esto provoca la muerte de varias especies de fauna marina. Se considera que en el mundo se consumen entre 500 billones y 1 trillón de bolsas plásticas anualmente. (Díaz Cajiao, Hernández, & Roosvel, 2012)

2.1.18. Reciclaje de plásticos.

Como ya se ha señalado debido al uso indiscriminado de los plásticos se han

producido distintos problemas relacionados con la eliminación de sus desechos que cada vez son más severos. Aunque la tendencia del proceso de reciclaje ha ido en aumento una parte de los residuos siempre requerirá el proceso de eliminación. Reconociendo que el método más común para eliminar los residuos sólidos urbanos es el relleno sanitario. (Kyrikou & Briassoulis, 2007)

La incineración es una estrategia que se utiliza para deshacerse de los plásticos derivados del petróleo, es de gran importancia tener en cuenta que la quema de plásticos es considerablemente contaminante al mismo tiempo que causa efectos negativos en el medio ambiente, así se puede mencionar el aumento de CO₂ en la atmósfera y la liberación de compuestos químicos que son muy peligrosos, como las dioxinas, el cloruro y el cianuro de hidrógeno. (Segura et al., 2007)

Otra estrategia al hablar de deshacerse de los plásticos es el reciclaje, el cual consiste en la recolección, acopio, reprocesamiento y remercadeo de productos plásticos que pueden ser considerados desecho (Segura et al., 2007).

Mencionada estrategia también presenta sus inconvenientes, entre ellos está el manejo adecuado, recolección, procesamiento, limpieza, selección y separación adecuada, mencionando también que no pueden ser reciclados indefinidamente sino que se recicla las veces que las condiciones físicas y químicas lo permitan (Segura et al., 2007).

Hay que tener en cuenta también que no todos los plásticos son reciclables, los termoplásticos en general sí los son pero los termoestables no pueden ser reciclados. (Segura et al., 2007)

Más de mil millones de dólares han invertido las industrias de los plásticos por medio de organizaciones como la APC (American Plastics Council) con el objeto de apoyar el reciclaje y educar a las comunidades sobre este tema. (Kyrikou & Briassoulis, 2007)

Existen significativos adelantos en lo que se refiere el proceso de reciclaje, así se puede mencionar que tanto en Europa occidental, Estados Unidos y otros países se está desarrollando una combinación de reducción de fuentes, reciclado, incineración

y compostaje como alternativa a la eliminación de residuos sólidos en vertederos.(Kyrikou & Briassoulis, 2007)

2.1.19. Bioplástico.

Debido al impacto ambiental generado por el uso indiscriminado de plásticos sintéticos y su permanencia en el medio se ha generado una serie de estudios que impulsa la investigación en el desarrollo de nuevos materiales y métodos que permitan la formación de plásticos los cuales posean las mismas características pero un tiempo de degradación corto.(Segura et al., 2007)

Un polímero es biodegradable cuando al momento de su degradación no deja sustancias que pueden ser potencialmente nocivas, proceso en el cual el polímero es totalmente convertido por los microorganismos en dióxido de carbono, agua, minerales y biomasa o en el caso de biodegradación anaeróbica, dióxido de carbono, metano y material húmico.(Kyrikou & Briassoulis, 2007)

Sin embargo, la problemática en este punto hace referencia a cuál es un período de tiempo aceptable para que se produzca la biodegradación y cómo se mide, es por esta razón que se considerarán biodegradables a los materiales que se descompongan biodegradablemente en un período de tiempo establecido y aquellos materiales que satisfagan un conjunto de criterios adicionales como su ecotoxicidad o impacto medioambiental negativo.(Kyrikou & Briassoulis, 2007)

Los plásticos biodegradables se pueden dividir en cuatro grupos que son: fotodegradables, semi biodegradables, biodegradables sintéticos y los completamente biodegradables naturales.

Fotodegradables: En su esqueleto presentan grupos que son sensibles a la luz, por ende al estar expuestos a la luz ultravioleta durante semanas o meses su estructura se desintegra en una estructura abierta y de esta manera se descompone en partículas de plástico de menor tamaño los cuales pueden ser susceptibles a la degradación por bacterias. Es de mucha importancia mencionar que en los rellenos sanitarios, debido a la ausencia de luz estos se encuentran como material no degradable. (Segura et al., 2007)

Biodegradable: En la actualidad se ha sintetizado un tipo de plástico sintético el cual es degradable, este plástico presenta en su esqueleto polietanol o alcohol polivinílico con estructura parecida al polietileno, debido a la presencia de grupos hidroxilo (-OH) este polímero es hidrofílico lo cual quiere decir que es soluble en agua (Segura et al., 2007).

Degradables naturales: entre los que se encuentran los ácidos poliláctidos, los poliésteres alifáticos, los polisacáridos y copolímeros derivados de ellos, y los polihidroxialcanoatos (PHA) (Segura et al., 2007).

Europa, Japón, Estados Unidos son los principales proveedores de plásticos, aunque en los últimos años también han sobresalido empresas de Australia, China, India, Canadá, Corea, Brasil, Taiwán y Francia en donde las empresas azucareras, institutos y universidades aportan en el avance de plásticos biodegradables usando como materia prima azúcares o cereales. (Díaz Cajiao et al., 2012)

2.1.20. Biodegradación.

La biodegradación es también llamada degradación biótica esta está definida como la degradación química de materiales, en este caso plásticos, la misma que es causada por la acción de microorganismos de origen natural como bacterias, hongos y algas. (Stevens, 2002)

Mientras la biodegradación se produce se genera dióxido de carbono y/o metano y agua. En el caso de que exista la presencia de oxígeno está presente la degradación biótica produciendo la degradación aeróbica y como resultado se produce dióxido de carbono, mientras que si no hay la presencia de oxígeno la degradación biótica es la degradación anaeróbica, y en dicho caso se produce metano y no dióxido de carbono. (Bonhomme et al., 2003)

Existen ocasiones en donde se produce tanto dióxido de carbono como metano, este proceso se conoce como mineralización el cual es la conversión de los materiales biodegradables o biomasa en agua, sales y minerales, biomasa residual y gases como dióxido de carbono, metano y compuestos nitrogenados. Este proceso termina cuando se acaben los materiales biodegradables o biomasa y el carbono

contenido se convierta en dióxido de carbono (Stevens, 2002).

En la biodegradación están implicadas dos etapas (Bonhomme et al., 2003):

- La primera etapa conocida como mecánica (molienda), química (irradiación por rayos ultravioleta), o degradación térmica, aquí tanto hongos, bacterias microscópicas y otros agentes biológicos como insectos, lombrices de tierra y otros pueden fragmentar el producto, este proceso es muy importante ya que conlleva al aumento de la superficie del material expuesto a los microorganismos que se producen en la siguiente etapa.
- Biodegradación Sensu Stricto. En esta etapa se da el ataque de los microorganismos los mismos que lo digieren y lo transforman en subproductos que son asimilados por estos microorganismos, se tiene como producto final CO_2 o CH_4 , agua y producción de biomasa.

2.1.21. Ácido láctico.

El ácido láctico es un compuesto químico que se encuentra formando parte de los ácidos carboxílicos ya que coincide un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo en el mismo carbono, es también conocido como ácido 2-hidroxi-propanoico o ácido α -hidroxi-propanoico, de fórmula molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), esta molécula es el hidroxiácido más simple que existe (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

El ácido láctico puede ser sólido con un punto de fusión bajo en estado puro o puede presentarse también como un líquido, el cual presenta la característica de ser incoloro, con consistencia de jarabe, puede disolverse en éter y es insoluble en cloroformo, disulfuro de petróleo y éter de petróleo, pudiendo mezclarse con agua y alcohol (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Esta biomolécula fue descubierta por Scheele en 1780 quien lo aisló de leche agria y posteriormente se encontró este mismo ácido presente en la sangre. Se encuentra en gran parte de los seres vivos, encontrándolo así como un componente de los músculos y sangre de los animales (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Presenta las formas dextro y levo las mismas que son ópticamente activas y la

forma racémica, constituida por fracciones equimolares de las formas L (+) y D (-), como se puede apreciar en la figura 1 siendo esta la forma mediante la cual se comercializa este producto, la diferencia entre estos dos isómeros es que la configuración L (+) es metabolizada en el organismo humano (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

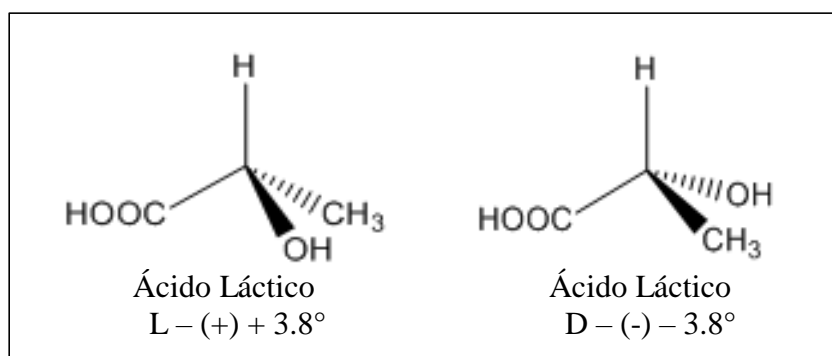


Figura 1. Isómeros ópticos del ácido láctico.

Fuente (DEL ANGEL LOPEZ, 2009)

Desde la anterioridad la obtención de ácido láctico se lo ha realizado a partir de materias residuales para posteriormente ser transformado en compuestos químicos intermedios. Son diversos los microorganismos quienes se encargan de la producción, principalmente los pertenecientes al género *Lactobacillus*, mediante procesos que generalmente se encuentran patentados (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Entre los microorganismos se puede mencionar a las bacterias homofermentativas, las cuales se encargan de la producción exclusiva de ácido láctico, la misma que es utilizada a nivel industrial, mientras que las bacterias heterofermentativas producen subproductos en cantidades considerables. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

Las materias primas requeridas para la fabricación de ácido láctico deben ser de bajo costo, presentar niveles de contaminación bajos, elevada velocidad de fermentación, alto rendimiento de ácido láctico, baja formación de subproductos, disponibilidad durante todo el año, no necesitar de pre-tratamientos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

La sacarosa del azúcar de caña, remolacha azucarera, dextrosa de almidón hidrolizado, suero de queso conteniendo lactosa y maltosa son los sustratos más

empleados comercialmente, así también se puede emplear materiales celulósicos y licores y licores sulfíticos aunque en ocasiones es necesario un pretratamiento; se puede emplear materiales como miel fina de caña pero presentan el inconvenientes en la etapa de recuperación por lo cual no son recomendables (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.22. Producción industrial.

La síntesis del ácido láctico se puede llevar a cabo tanto de forma química como de la forma biotecnológica, como se detalla a continuación:

- La síntesis de ácido láctico por vía química se fundamenta en la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) para dar origen a la formación de lactonitrilo, el mismo que al ser hidrolizado forma ácido láctico; otro tipo de reacción por vía química se da en reacciones que suceden a altas presiones al reaccionar acetaldehído con monóxido de carbono y agua con ayuda de un catalizador que recomendablemente es ácido sulfúrico. Este tipo de síntesis presenta como problema que el ácido láctico que se produce está constituido por una mezcla de D y L ácido láctico los cuales son ópticamente inactivos (Serna & Albán, 2011).
- La forma de producir ácido láctico de forma biotecnológica está basada principalmente en la fermentación de sustratos que son ricos en carbohidratos por microorganismos, este tipo de síntesis presenta la ventaja de que forma enantiómeros D (+) o L (+), ópticamente activos. Sus principales desventajas son los largos tiempos de fermentación, aproximadamente 6 días, bajas productividades (Serna & Albán, 2011).

2.1.23. Aplicaciones del ácido láctico.

El ácido láctico presenta amplias aplicaciones dentro de diferentes industrias como son la alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, la alimentación animal y otras, presenta una aplicación llamativa en la posibilidad que presenta el ácido láctico de polimerizarse en PLA. (Danner, Madzingaidzo, Thomasser, Neureiter, & Braun, 2002)

Este ácido se usa en la industria alimenticia como acidulante y preservante, mientras que en la industria química es usado como solubilizador y agente controlador de pH, se lo usa también en las curtiembres en donde se lo emplea con el objeto de remojar los cueros y lograr desencalarlos, en la industria de las resinas y pinturas éste es usado como solvente y se aprovecha su capacidad de removedor biodegradable, en la industria de plásticos como se mencionó con anterioridad es utilizado como precursor de PLA (Litchfield, 1996).

En la industria textil este producto es ayudante en el teñido e impresión, mientras que en la agricultura se utiliza como acidulante, En la industria farmacéutica tienen un importante uso terapéutico en la producción de drogas (Serna & Albán, 2011).

El ácido láctico es también utilizado en los alimentos fabricados para el consumo de niños, es utilizado además para la remoción de sales de calcio, se emplea también en la producción de purgantes en su forma de lactato de calcio o lactato de magnesio, se lo utiliza en aditivos para alimentos, en su forma de lactato de etilo es empleado para la elaboración de fragancias. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

2.1.24. Ácido poliláctico.

Hace varios años atrás se realizan investigaciones sobre este producto, así pues en el año 1845, Pelouze condensó ácido láctico mediante destilación con agua para formar PLA de bajo peso molecular. Así también se puede señalar que en 1894, Bischoff y Walden intentaron producir PLA a partir de la lactida pero solo obtuvieron intentos fallidos. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

Wallace Carothers, en el año 1932 produjo un polímero de bajo peso molecular mediante un proceso al vacío y calentamiento de ácido láctico, proceso que fue patentado por Dupont en el año 1954 tras unas mejoras. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

Está formado por moléculas de ácido láctico, posee propiedades semejantes a las del tereftalato de polietileno (PET), pero con la ventaja de que además es biodegradable, desintegrándose fácilmente en agua y óxido de carbono, su

innovadora aplicación es su uso en la impresión 3D bajo el proceso FDM (de la Torre-Cantero, Saorín, Meier, Melián-Díaz, & Drago-Díaz Alemán, 2015).

El PLA era utilizado principalmente para revestimientos y constituyente de las resinas, uno de los impedimentos para el desarrollo de este polímero es el elevado costo de producción del ácido láctico, aunque actualmente este problema ha tenido elevados avances debido a la fermentación de la glucosa para la obtención del mismo por ende crece el interés de mencionado polímero. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

El PLA es un biopolímero termoplástico que presenta una amplia variedad de aplicaciones, así se puede mencionar que es utilizado para “la producción de hilo para sutura, implantes, capsulas para la liberación lenta de fármacos, prótesis, producción de envases y empaques para alimentos, es también utilizado para la elaboración de películas para la protección de cultivos” (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

Los investigadores, productores y procesadores han sometido a este polímero biodegradable a competir con plásticos que son de origen petroquímico debido a que este producto presenta propiedades que pueden lograrse incrementando o disminuyendo los pesos moleculares, modificando la copolimerización y cambiando los valores de las mezclas entre los isómeros D(-) y L(+) (Serna & Albán, 2011).

Algunas de las propiedades del polímero tanto físicas, farmacéuticas, mecánicas y de reabsorción pueden verse modificadas dependiendo de la composición del polímero, de la cristalinidad y del peso molecular que este posea. La forma cristalina está compuesta principalmente de la configuración L lactido y posee un alto peso molecular lo cual garantiza una reabsorción larga de aproximadamente 1 a 2 años. Al realizar formulaciones distintas e ir incorporando radicales en las cadenas se puede llegar a controlar la velocidad de reabsorción (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

Si se desea un polímero que presente características tales como elevado punto de fusión y alta cristalinidad se utiliza 100% de L-PLA, si por el contrario lo que se requiere es un polímero amorfo que presente una temperatura de transición vítrea de 60 °C se debe usar una mezcla D y L, mientras que si reacciona 90% D y 10% L se

obtiene un material copolimérico que tiene la capacidad de polimerizarse en configuración orientada, con temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea (Serna & Albán, 2011).

Otra característica importante de este polímero biodegradable es que presenta propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros que son de origen petroquímico, excepto a que presenta una baja elongación pero esta característica puede ser mejorada durante el proceso de polimerización o por modificaciones post polimerización (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

Si se compara los empaques de PLA con empaques plásticos, estos presentan una baja temperatura de deformación (HDT), lo cual genera problemas de deformación al momento de su llenado, su almacenamiento o al momento de transportarlo (Serna & Albán, 2011).

El PLA puede presentarse de forma dura como lo es el acrílico o de una manera blanda como el polietileno, así también este puede ser rígido como el poliestireno o puede ser también flexible como un elastómero, este puede ser formulado para dar una variedad de resistencias (Serna & Albán, 2011).

Este polímero presenta propiedades como resistencia al desgaste, suavidad, resistencia al rayado, que en muchos casos estas propiedades son de mucha ventaja (Serna & Albán, 2011).

2.1.25. Aplicaciones del PLA.

El PLA es sujeto a estudios realizados por la F.D.A referente a la industria de alimentos en el que concluyeron que el PLA es una sustancia GRAS, es decir, es reconocida como segura, por ende este es apto para su aplicación como material de empaque para alimentos, es así que este es apto para la fabricación de empaques de protección mecánica, en muchos casos los empaques cumplen además la función de proteger el producto contra la humedad, las grasas, la luz, ciertos gases, otros.

Además se lo utiliza para empaques que son designados a productos secos ya que dentro de esta aplicación estos empaques son utilizados como ventanas, con el objeto de funcionar como barrera de humedad, es utilizado también en la fabricación

elaboración de recipientes de papel recubiertos de PLA dentro del envasado de bebidas sirviendo como barrera contra la humedad (Serna & Albán, 2011).

Una de las aplicaciones más prometedoras del PLA en materiales de empaque, es en aquellos productos donde es importante conservarlos fríos con tiempos de vida limitados, considerando minuciosamente el crecimiento fúngico de los materiales obtenidos de bases biodegradables, ya que este puede ser un factor negativo para dicha aplicación. (Södergård, 2000)

Dentro del campo de las cirugías el PLA es empleado para la elaboración de: materiales de sutura reabsorbible utilizados generalmente en la cirugía oftalmológica, conjuntival, anastomosis neurológicas, materiales de cirugía ortopédica como implantes reabsorbibles, tornillos, broches, placas, grapas, se tiene también materiales de la cirugía reconstructiva craneofacial, maxilofacial (Serna & Albán, 2011).

Este polímero biodegradable es aplicado también en la generación de matrices las cuales están designadas a la regeneración guiada de tejidos entre los cuales se puede mencionar: piel, huesos, cartílagos, intestinos, entre otros (Serna & Albán, 2011). Se utiliza también “para microencapsular y nanoencapsular medicamentos de liberación lenta como lo es la insulina, cisplatino, taxol, somatostatina, antiinflamatorios, inhibidores angiogénicos, entre otros, es utilizado también quimioterapia anticancerosa o en contracepción” (Serna & Albán, 2011).

2.1.26. Industria del empaquetado

Dentro de la industria del empaquetado en la actualidad se puede encontrar cuatro los tipos de PLA disponibles, los mismos que son señalados a continuación(Guanoluisa & Ismael, 2015):

- El polímero 4041D es una película estable a temperaturas altas, aproximadamente hasta 130°C.
- El polímero 4031D es una película para usos a elevadas temperaturas de hasta 150°C aproximadamente.

- Los polímeros 4041D y 4031D presentan características ópticas excelentes, además de un fácil procesado y características excelentes frente a la torsión.
- El polímero 1100D es una resina termoplástica que se obtiene a temperaturas inferiores a las del Polietileno (PE) por extrusión convencional, es usado generalmente en la elaboración de bolsos, tazas, empaques para verduras especialmente congeladas, etc.
- El polímero 2000D es una resina que pertenece al grupo de los termoplásticos, el cual puede ser sometido a procesos de extrusión y termoconformado, utilizado para la elaboración de envases para leche, envases transparentes de alimentos, los paquetes blister, y tazas (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.27. En la industria de alimentos.

Como se mencionó con anterioridad el PLA es una sustancia que es reconocida como segura y esta puede ser utilizada como material de empaque principalmente para los alimentos (Södergård, 2000).

“Los materiales constituidos de 10% de PLA con 90% de copoliéster, 10% de PLA con 90% de copoliamida, 10% de PLA con 90% de almidón, 10% de PLA con 90% de policaprolactona (PLC), son usados como material de empaque de productos lácteos como lo son el yogurt, quesos de untar, así también para empaques de mantequilla y margarina (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Estos empaques como se mencionó con anterioridad están diseñados para cumplir ciertas funciones como lo son: protección mecánica, protección del producto contra la humedad, luz, grasas e incluso ciertos gases. Estos también son utilizados como "ventanas" en empaques para productos secos como el pan, corroborando con la función de barrera contra la humedad, y en la fabricación de recipientes de papel que son recubiertos de PLA para el envasado de bebidas (Haugaard et al., 2001).

(Södergård, 2000) menciona que una de las aplicaciones más prometedoras del PLA es como material empleado en la fabricación de empaques principalmente en aquellos productos que necesitan mantenerse fríos y que poseen cortos tiempos de

vida, como los productos lácteos.

Un estudio realizado en la Universidad Tecnológica de Dinamarca, concluyeron que el crecimiento fúngico elevado que se aprecia en los materiales elaborados de bases biodegradables es poco favorable para el uso en alimentos, sin embargo se concluye también que los bioempaques son recomendables para el uso en alimentos con alta respiración y que necesitan periodos de almacenamiento cortos, como lo son los productos de las panaderías o vegetales (Petersen & Nielsen, 2000).

2.1.28. Industria textil.

Los materiales realizados a partir de PLA son más hidrofílicos que aquellos que son sintetizados con PET, lo cual provoca que estos presenten densidades bajas así como elevada resistencia al doblado y al moldeado (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Además estos polímeros presentan la característica de ser estables frente a la luz ultravioleta, dicha característica provoca que dentro de la industria textil las telas presenten poca decoloración. Este es también un material ignífugo, es decir, es un material que protege contra el fuego, a la vez que este genera pocas cantidades de humo. Se puede mencionar aplicaciones dentro de la industria textil como lo es su uso para la elaboración de prendas de vestir, se emplea también para tapicería de muebles, fabricación de pañales, elaboración de productos femeninos para de la higiene, como se mencionó para la elaboración telas que presentan resistencia a la radiación UV principalmente aquellas que son de uso exterior como toldos, cubiertas, otros (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.29. Industria médica y farmacéutica

En el mercado se puede encontrar material de sutura reabsorbibles utilizados en la cirugía oftalmológica, conjuntival, toracoabdominal, anastomosis neurológicas, es empleado también en materiales para la fabricación de implantes reabsorbibles especialmente para cirugía ortopédica, como también para la elaboración de tornillos, grapas, broches, otros, se emplea además dentro de la cirugía craneofacial, cirugías reconstructivas maxilofaciales tanto para tejidos óseos como para los tejidos blandos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Este material es también utilizado en la creación de matrices que tienen como objeto la regeneración conducida de varias partes del cuerpo principalmente los tejidos de la piel, huesos, intestinos, cartílagos, tejido urinario, otros (Marler, J. 1998). Es requerido también en aquellos medicamentos que necesitan ser liberados de manera pausada como lo son la insulina, somatostina, antiinflamatorios, cisplatino, ganciclovir, inhibidores angiogénicos, taxol, entre otros, siendo utilizados en esta aplicación para microencapsular y nanoencapsular. Es usado en quimioterapia anticancerosa o en contracepción (Serna & Albán, 2011).

En síntesis este polímero presenta una gran diversidad de aplicaciones que van desde su uso en estructuras biodegradables principalmente dentro de la ingeniería de tejido, siendo de mucha utilidad para la elaboración de implantes reconstructivos, elaboración de implantes bioabsorbibles, fabricación de implantes para fijación de fracturas, pasando también por aplicaciones dentro de las cirugías ortognáticas y cráneo faciales, generación de microesferas biodegradables, e incluso en equipos e instrumentos para cirujanos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.30. Síntesis de PLA.

La obtención de PLA se puede realizar mediante los siguientes métodos:

2.1.31. Policondensación directa:

Este proceso incluye tanto la policondensación en solución y policondensación en estado fundido, debido a que el monómero LA tiene grupos -OH y -COOH que son necesarios para la polimerización, la reacción puede tener lugar directamente por autocondensación, como se puede apreciar en la figura 2 (Xiao, Wang, Yang, & Gauthier, 2012).

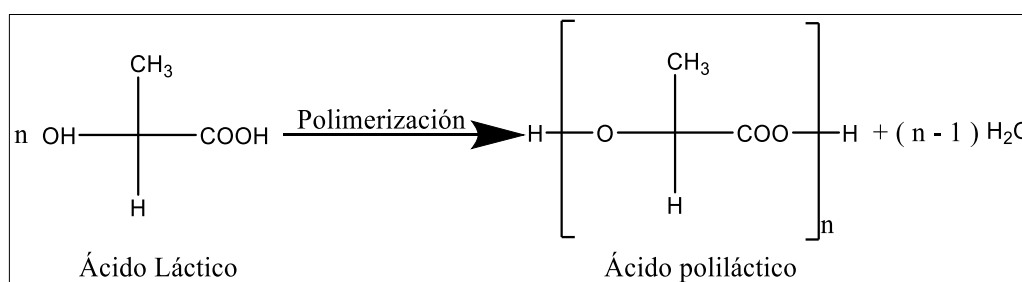


Figura 2. Policondensación directa del ácido láctico.

Fuente: (Xiao et al., 2012)

“La polimerización directa incluye la policondensación en solución y en estado fundido, dependiendo de si se usa un disolvente en la reacción para disolver el PLA o no” (Xiao et al., 2012).

2.1.32. Solución de policondensación:

En la solución de policondensación se añade un disolvente orgánico el cual disuelve el PLA pero sin interferir con la reacción, y la mezcla se refluye eliminando agua que se produce en el proceso de policondensación, con esto se logra un alto peso molecular (Xiao et al., 2012).

La reacción continúa suavemente, pero este tipo de polimerización presenta la desventaja de ser susceptibles a impurezas que presente el disolvente y a reacciones secundarias entre las que se incluye la racemización y transesterificación (Xiao et al., 2012). Además este proceso utiliza enormes volúmenes de disolventes orgánicos, que tienen la desventaja de ser contaminantes para el medio ambiente (Xiao et al., 2012).

2.1.33. Policondensación en fusión:

A diferencia de la policondensación en solución, este tipo de polimerización en estado fundido de los monómeros puede darse sin disolvente orgánico, pero esta se dará siempre y cuando la temperatura de la reacción permanece por encima de la T_m del polímero (Gao, Lan, Shao, & Hu, 2002).

Ambos procesos de polimerización en un solo paso “son relativamente económicos y fáciles de controlar, pero son reacciones de equilibrio afectadas por numerosos parámetros tales como la temperatura, el tiempo de reacción, los catalizadores, la presión, etc.” (Xiao et al., 2012).

Los factores mencionados con anterioridad influyen en el peso molecular de los productos que se desea obtener, eventualmente el agua producida es el proceso puede causar la descomposición del PLA de elevado peso molecular al ser sometido a altas temperaturas de reacción, es decir, el peso molecular del polímero obtenido no será el esperado. Para lograr el objetivo de sintetizar un polímero de alto peso molecular se debe controlar: la cinética de reacción, eliminar el agua formada e

impedir la degradación de las cadenas de PLA(Xiao et al., 2012).

2.1.34. Polimerización de apertura de anillo (ROP):

Otro método para fabricar PLA de alto peso molecular es la polimerización de apertura de anillo, como se puede observar en la figura 3, en donde es necesaria una pureza estricta del monómero de lactida, que es obtenido por dimerización del monómero de ácido láctico (Xiao et al., 2012)

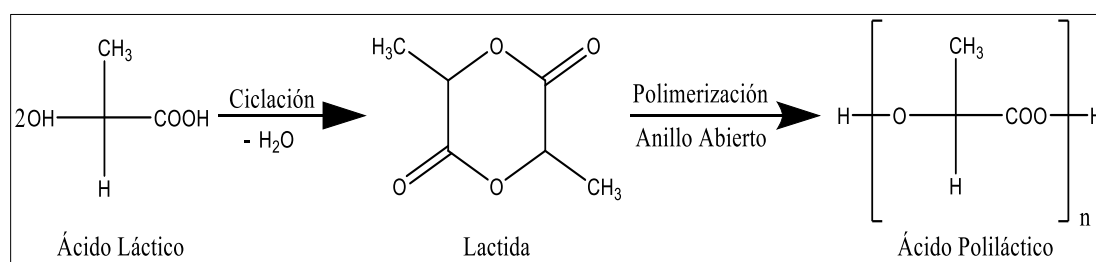


Figura 3. Polimerización de apertura de anillo.

Fuente: (Xiao et al., 2012)

En este proceso el PLA es obtenido usando un catalizador con el monómero bajo vacío o en atmósfera inerte. Al controlar el tiempo de residencia, temperaturas en combinación con el tipo de catalizador y la concentración, es factible tener control de la relación y secuencia de unidades de ácido D- y L-láctico (LA) en el polímero final (Lunt, 1998).

El mecanismo de polimerización depende del tipo de catalizador que se esté utilizando, así este puede ser iónico, de coordinación o de radicales libres. Así también depende de factores como la concentración, la pureza del monómero y la temperatura en la polimerización de lactida (Xiao et al., 2012).

Existe una alta probabilidad que los catalizadores que se basan en metales pesados contaminen el producto, lo que significa que se debe tener cuidado en ciertas aplicaciones que se dé al producto y se requerirá una purificación del mismo (Pulido, De la Vara Salazar, González, Martínez, & Pérez, 2004).

2.1.35. Características del ácido poliláctico.

Este biopolímero es inodoro, claro y brillante, parecido al poliestireno, presenta resistente a la humedad y la grasa, de baja inflamabilidad, posee además

funciones similares a los plásticos fabricados con polietileno tereftalato como lo son las funciones de barrea tanto de sabor como de olor, también se lo emplea en empaques para bebidas no alcohólicas y empaques para productos no alimenticios, se lo puede comparar además con el polietileno por la fuerza extensible y el módulo de elasticidad, siendo el PLA más hidrófilo que el polietileno y posee una densidad más baja que este. Presenta estabilidad ante la luz U.V., por lo cual es apto en la industria textil para la producción de telas que no se decoloran. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

Presenta propiedades que son comparables con los plásticos comúnmente usados, lo cual facilita su utilización ya que permite reemplazarlo con polímeros de origen petroquímico sin verse en la necesidad de la adquisición de nuevos equipos para los procesos o de rediseñar productos. Además de ser clasificado como “generalmente reconocido como seguro” (GRAS), por la Food and Drug Administration de Estados Unidos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

El PLA puede formularse para ser rígido o flexible y presenta la característica de copolimerizarse con otros materiales, dependiendo del proceso específico para el que se requiere este puede presentar propiedades mecánicas como el moldeo por inyección o soplado, termoformación, formación de películas e hilado, extrusión de lámina, propiedades que pueden ser analizadas con el uso de técnicas y equipos convencionales (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.36. Propiedades físicas

Dependiendo de la composición que el polímero presente, de la cristalinidad que posea y del peso molecular que este tenga dependerán tanto sus propiedades mecánicas como sus propiedades físicas y farmacéuticas y la capacidad de reabsorción que este material tiene. Este puede ser plastificado con su monómero o con ácido láctico oligomérico y esto permite la disminución de la temperatura de transición vítrea (Guanoluisa & Ismael, 2015)

Cuando se requiere una reabsorción larga de aproximadamente de 1 a 2 años es recomendable la forma cristalina que está formada mayormente de la forma L-lactida y presenta un peso molecular mayor a 100.000 Dalton (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Las formulaciones diferentes y la adición de radicales en las cadenas permiten modelar y controlar la velocidad de reabsorción, si por lo contrario se emplea 100% L-PLA se formará un material que presenta dentro de sus características un elevado punto de fusión y alta cristalinidad, al momento de trabajar con mezclas D y L el polímero suele presentar una transición vítrea de 60°C y ser amorfo (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Si se usa 90% D y 10%L se obtiene un material copolimérico el cual se polimeriza en forma orientada presentando temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

2.1.37. Propiedades mecánicas.

El PLA puede ser blando como el polietileno o duro como el acrílico, flexible como un elastómero o rígido como el poliestireno. Las resinas elaboradas a partir de PLA presentan características de suavidad, permanecen estables frente a rayos U.V., pueden ser sometidos a esterilización mediante el uso de rayos gama, entre otra de las características se encuentra que estos presenta resistencia al rayado y al desgaste (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Presentan baja elongación a diferencia de los polímeros petroquímicos pero esta propiedad puede ser afinada en el proceso de polimerización (por copolimerización) o ya sea por modificaciones post polimerización (plastificantes, otros). Generalmente las propiedades mecánicas se encuentran en el rango de los polímeros de origen petroquímico (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Comparando el PLA con otros empaques plásticos presenta una baja temperatura de distorsión (HDT), propiedad que genera problemas de deformación cuando este se somete a calentamiento durante los procesos de llenado, almacenamiento o transporte. (Guanoluisa & Ismael, 2015)

2.1.38. Biodegradabilidad del PLA.

Los microorganismos sean estos hongos o bacterias colonizan en la superficie del polímero y estos presentan la capacidad de segregar enzimas las mismas que destrazan al polímero en partes pequeñas denominadas fragmentos. La colonización

se ve afectada por varios factores como por ejemplo la porosidad, tensión superficial, entre otros (Guanoluisa & Ismael, 2015).

La reducción del polímero se da por la acción de los grupos hidrófilos de las enzimas (-COOH, -OH, -NH) las cuales atacan a los grupos éster de la cadena de polímero mediante la reacción de hidrólisis seguidas por reacciones de oxidación y de esta forma se logra reducir al polímero presentando pesos moleculares inferiores a 500g/mol (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Para que se de origen a los procesos de biodegradación es necesaria condiciones como: presencia de microorganismos, humedad, oxígeno, nutrientes minerales, temperaturas entre 20 a 60 °C de acuerdo al microorganismo, pH entre 5 a 8 (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Principalmente es esta propiedad lo que hace del PLA un polímero de interés, ya que al presentarse en las condiciones adecuadas a diferencia del resto de polímeros este polímero se degrada impulsando al desarrollo de la química verde, además se ser un polímero sintetizado a través de recursos naturales.

2.1.39. Características medioambientales.

Como se menciona con anterioridad el PLA es un polímero biodegradable, por lo tanto una vez finalizado el ciclo de vida éste puede ser tirado al campo. Una ventaja dentro de su producción es que al proceder de recursos renovables, la materia prima necesaria esta siempre disponible (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Durante la fase de interrupción biológica, el PLA expulsa al ambiente dióxido de carbono y metano, recordando que son sustancias que participan al efecto invernadero, sin embargo una vez que el dióxido de carbono se encuentra en la atmósfera este es absorbido durante el proceso de fotosíntesis que realizan las plantas, por ende se considera como nulo el balance neto en dióxido de carbono (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Es de importancia tomar en consideración que para la producción de PLA son de vital necesidad los combustibles fósiles, ya que a pesar de que estos no son utilizados en la elaboración del mencionado polímero si son utilizados en las

cosechas y recolección de la planta que se use para su elaboración e incluso en la producción química (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Así también es reconocido por los productores de PLA la necesidad de los combustibles fósiles para la elaboración del plástico pero a su vez los productores señalan que para la fabricación se utiliza alrededor de 20 y 50% menos recursos fósiles que los plásticos realizados completamente a base del petróleo (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Tanto el ácido láctico como el PLA se pueden generar del trigo, de la remolacha y otras cosechas, por lo cual no presenta problema a la adaptación al clima característico de las diferentes sectores (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Cabe señalar que el desarrollo de la industria petroquímica del plástico lleva aproximadamente 100 años de existencia y ha presentado oportunas mejoras, mientras que es apenas en los últimos 10 años en donde se ha centrado la atención en la fabricación del PLA y aún se encuentra en progreso (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Para la degradación del PLA es necesario que se cumplan las condiciones necesarias para su compostaje, generalmente su degradación se la realiza mediante un mezclado con residuos de origen orgánico que será aprovechado como abono. Actualmente en la universidad de la Florida se encuentran investigando una tecnología que permita el abonamiento a escala industrial, dicho proyecto es conocido por sus siglas SEBAC que en inglés significan sequential batch anaerobic composting (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.40. Demanda de ácido poliláctico

Se tiene datos que en el año 2001 existió una demanda global de 86,000 toneladas de PLA y esteres de lactato, los cuales fueron aprovechados principalmente por las industrias de alimentos y bebidas y también por el sector encargado del cuidado personal (Domenek, Feuilleley, Gratraud, Morel, & Guilbert, 2004). Teniendo como líder mundial a PURAC BIOCHEM que se encuentra localizado en Holanda, quienes se han dedicado a la obtención biotecnológica del ácido láctico (Guanoluisa & Ismael, 2015).

“Se produce alrededor de 100000 toneladas/año de PLA el cual es empleado primordialmente en la industria de los alimentos, la industria química y en la industria farmacéutica, para el año 2004 la corporación NEC desarrollo un plástico vegetal a base de PLA en cual a más de presentar una elevada resistencia al fuego tampoco presentaba compuestos considerador como tóxicos tales como los conocidos halógenos o compuestos que se derivan del fósforo, es así que dentro de este mismo año se lanzó al mercado un disco compacto, CD, realizado a partir de PLA por la compañía japonesa de fonogramas Sanyo®, también a partir de espumas formadas por mezclas elaboradas de PLA y almidón se sintetizaron envases plásticos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.1.41. Futuro de materiales elaborados a partir de PLA

Existe un creciente desarrollo significativo en el empleo de materiales biodegradables para la elaboración de empaques a pesar de que la producción de materiales que sean biodegradables se encuentra alrededor del 1% en la demanda total de resinas plásticas en el mundo (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Para que exista un mayor consumo a nivel mundial de resinas biodegradables es necesario que se comparen los precios de estas respecto a las resinar elaboradas a base de petróleo, debe existir además un impulso en la conciencia por parte de la clientela de la protección y cuidado del medio ambiente , así como también se debe analizar la tecnológica empleada para la elaboración de resinas biodegradables y tomar en cuenta las leyes gubernamentales que rigen los países europeos (Guanoluisa & Ismael, 2015).

Existen compañías que prevén el incremento en el mercado de plásticos biodegradable y se espera que en Europa incremente en una tasa del 20 % anual. (Guanoluisa & Ismael, 2015). Así pues La Asociación de Polímeros Biodegradables (IBAW) considera que si se garantiza tanto los precios como la calidad de los productos plásticos existe la posibilidad de que el mercado crezca alrededor del 10%, si se considera Europa este 10% representaría 40 millones de toneladas/año, así mismo se espera un considerable crecimiento para aquellos productos que son elaborados a partir de PLA (Guanoluisa & Ismael, 2015).

2.2. Estado del Arte

Los estudios e investigaciones desarrollados en el Ecuador no presentan estrecha relación con el presente trabajo planteado, primordialmente dicho trabajo se basa en la producción de un biopolímero (PLA) sintetizado a partir de ácido láctico.

En la actualidad, en el Ecuador son muy pocas las investigaciones que tienen como objeto la producción de PLA o a su vez poseen una leve similitud con el mismo. La investigación elaborada por (Guanoluisa & Ismael, 2015) presenta una ligera relación, ya que en dicho tema se reporta la obtención de PLA a partir de lactosuero para la fabricación de empaque primarios, pero el mismo difiere en la metodología propuesta para la elaboración de PLA en la cual se adiciona diferentes cantidades de PLA para su elaboración, por el contrario en el presente proyecto se pretende sintetizar PLA sin la adición del mismo.

En el trabajo de (H. A. E. Duran, Parada, Laverde, Peña, & Vásquez, 2007), al aplicar condiciones tanto de vacío como de atmosfera inerte se logró la síntesis de PLA con la ayuda del catalizador de zinc metálico. El proceso de síntesis vario sometiendo a las muestras a diferentes tiempos de reacción y temperatura, manteniendo constante la presión del sistema, el producto obtenido fue comparado con un estándar de PLA mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR).

Por otra parte (Achmad, Yamane, Quan, & Kokugan, 2009) estudiaron la síntesis de PLA por policondensación directa al vacío sin catalizadores, solventes e iniciadores, trabajo en el cual se adaptó un equipo experimental que fue monitoreado y utilizado como reactor en el cual se consideró la presión y temperatura del sistema, el presente trabajo varía tanto en las condiciones a las que se da el proceso como el equipo empleado para dicho fin.

Así también (Tejada Tovar) realizó el estudio de la “obtención de ácido láctico por fermentación de almidón de Ñame Espino mediante el *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *Bulgaricus* y el *Streptococcus* para uso en la producción de PLA” pero lamentablemente sus resultados fueron negativos, mediante el análisis de espectroscopia de infrarrojo determinaron que no existía la formación de éste, al no

evidenciar uno de los grupos funcionales característicos de este polímero, al mismo tiempo que el PLA en el presente trabajo es realizado a partir de ácido láctico y mediante los análisis de espectroscopia de infrarrojo se determinaron los grupos característicos concluyendo la formación de PLA tanto con el método libre de catalizador como con catalizador.

Se puede señalar también el trabajo realizado por (Moon, Lee, Miyamoto, & Kimura, 2000) en el cual el PLA fue sintetizado por policondensación en estado fundido del ácido láctico, en donde se analizaron diversos sistemas catalíticos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, trabajo en el cual se realizó el estudio de varios catalizadores como GeO_2 , Sb_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , entre otros pero no se analiza en catalizador de zinc metálico.

En el estudio de la “síntesis y caracterización del PLA utilizando un sistema catalítico ácido sólido por el método de policondensación” elaborado por (Choubisa, Patel, & Dholakiya, 2013) se utiliza ácido sulfúrico de celulosa como catalizador en un período de 24 horas.

En el trabajo de (Montañez, Gelves, Estupiñán, Vásquez, & Peña, 2017), se realiza la evaluación de la absorción de colágeno sobre matrices de PLA-PGA, en donde se sintetizó PLA empleando como catalizador ZnCl_2 .

En el estudio de la síntesis de PLA realizado por condensación directa de ácido láctico (Ajioka, Enomoto, Suzuki, & Yamaguchi, 1995), se lo lleva a cabo mediante el uso de solventes: ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-butírico y ácido 6-hidroxi-hexanoico.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

El objetivo primordial de esta sección es describir la metodología aplicada para el proceso de la obtención de PLA a partir de ácido láctico. Se detalla las actividades necesarias realizadas, tanto para el método de policondensación con catalizador como para el método de policondensación sin catalizador, además, se detalla la metodología utilizada para el análisis del producto obtenido (PLA).

3.1. Materiales y equipos

3.1.1. Reactivos

Los reactivos utilizados fueron:

- Sigma Aldrich ®

Ácido Láctico (85%, CAS 50-21-5), para la síntesis de PLA.

Ácido Poliláctico (CAS 26100-51-6), estándar de comparación.

- Otros

Zinc metálico

3.1.2. Equipos

Los equipos utilizados pertenecen al Laboratorio de la Carrera de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE - Latacunga, siendo estos:

- Espectrofotómetro infrarrojo con Transformadas de Fourier con accesorio de muestreo universal ATR, modelo Frontier, Perkin Elmer - USA.
- Analizador Termogravimétrico, modelo Pyris 1 TGA, Perkin Elmer – USA.

- Calorímetro Diferencial de Barrido DSC, modelo DSC1 STAR® System, Mettler Toledo – SUIZA.
- Rotary Vacuum Evaporator, modelo RVO 400 SD, Boeco – ALEMANIA.

3.2. Métodos

3.2.1. Procedimiento experimental con catalizador.

En el presente trabajo, la policondensación de PLA se llevó a cabo empleando altas temperaturas y en condiciones de vacío en presencia de zinc metálico el cual actúo como catalizador.

Se realizó un experimento previo para la determinación de la cantidad del catalizador, posterior a este se procedió a la modificación tanto de la temperatura de reacción como al tiempo de polimerización para la obtención de las muestras que finalmente serán comparadas con el estándar de PLA.

Los polímeros que son obtenidos empleando PLA presentan una característica que los hace muy atractivos en aplicaciones que deben cumplir una función temporal como lo es la adaptación de implantes metálicos, liberación controlada de medicamentos, entre otras.

Se utiliza un termograma de ácido láctico con el objeto de establecer los rangos de temperatura de trabajo durante el proceso de síntesis de PLA. Se evalúa en primera instancia la concentración de catalizador (2, 4, 6 % en peso de Zn) manteniendo la temperatura de 180 °C, 100 RPM y 100mBar de presión, como se indica en la tabla 1, para posteriormente realizar los experimentos donde se varía la temperatura y el tiempo de reacción.

Tabla 1.
Variables utilizadas para la policondensación con catalizador.

Tiempo (horas)	10	10	10
Concentración catalizador (%en peso de Zn)	2	4	6

3.2.2. Preparación del polímero.

Para la obtención del polímero se realiza la policondensación en donde se toma como variables la temperatura de reacción y el tiempo en el cual se forma el PLA.

El ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) fue colocado dentro del balón del rotavapor modelo RVO 400 SD, el mismo que fue llevado a la presión de 100mBar, 100RPM y gradualmente se fue incrementando la temperatura hasta 150, 165 y 180 °C a una tasa de 15°C en periodos de 5 minutos.

Al alcanzar cada una de las temperaturas propuestas se procede a la adición de catalizador (6% en peso de Zn) manteniendo las demás condiciones durante los diferentes tiempos determinados.

3.2.3. Procedimiento experimental sin catalizador.

El procedimiento para la síntesis de PLA sin catalizador es similar al proceso seguido en la síntesis con catalizador, proceso en el cual para la policondensación de PLA se dio bajo condiciones de vacío y altas temperaturas.

Durante este proceso se varió la temperatura de reacción y el tiempo de polimerización para obtener muestras poliméricas que posteriormente serán comparadas con un estándar de PLA.

3.2.4. Preparación del polímero.

Se utiliza un termograma de ácido láctico con el objeto de establecer los rangos de temperatura de trabajo durante el proceso de síntesis de PLA.

Para la obtención del polímero se realiza la policondensación en donde se toma como variables la temperatura de reacción y el tiempo en el cual se forma el PLA.

El ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) fue colocado dentro del balón del rotavapor modelo RVO 400 SD, el mismo que fue llevado a la presión de 100mBar, 100RPM y gradualmente se fue incrementando la temperatura hasta 150, 165 y 180 °C a una tasa de 15°C en periodos de 5 minutos.

Al alcanzar cada una de las temperaturas propuestas se continúa con el calentamiento de la muestra para la toma de las muestras pertinentes, continuando con las condiciones de presión y temperatura ya establecidas.

3.2.5. Toma de muestras.

En ambos casos, durante los tiempos establecidos las muestras son tomadas retirando el balón del baño de calentamiento y suspendiendo la reacción por unos minutos, se coloca cada una de las muestras tomadas en un mortero, se las deja enfriar para su posterior molienda y se las conserva en pequeños envases plásticos para realizar los análisis por espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

3.2.6. Identificación del polímero.

Tanto para el proceso de síntesis sin catalizador como el proceso con catalizador, con el objeto de presentar resultados claros y confiables, es necesario identificar científicamente cada uno de los polímeros sintetizados, razón por la cual cada una de las muestras es comparada con el estándar de referencia de PLA, identificando así los grupos funcionales característicos del biopolímero propuesto.

3.2.7. Metodología para la síntesis de ácido poliláctico

De acuerdo a (Achmad et al., 2009) la síntesis de PLA consta de 3 etapas: primero se da el período de destilación a la temperatura (T_d) de 150 °C, seguido de este se da el periodo de oligomerización, es decir, en este periodo se tiene un número finito de monómeros y finalmente se da el proceso de polimerización a la temperatura de polimerización (T_p) de 150 a 200 °C. Se adoptará el proceso de síntesis descrito, realizando leves modificaciones, para la obtención de PLA con catalizador y sin catalizador.

El equipo utilizado para la síntesis de PLA fue el Rotary Vacuum Evaporator - Boeco, modelo RVO 400 SD, el cual consta de un balón de 1000 ml, mismo que es sometido a calentamiento, siendo este el lugar de reacción. El equipo consta además de un sistema de agitación constante, un condensador de reflujo, sistema de vacío, pantalla de control de presión, agitación y temperatura que es mediante el cual se monitorean cada una de las muestras, un recipiente de calentamiento y material para

la recolección del destilado.

En primer lugar, se coloca 40 ml de ácido láctico en un balón de 1000 ml, se lo coloca en el rotavapor sometiéndolo a una agitación de 100 RPM y 100 mBar de presión para posteriormente ser sometido a calentamiento.

El proceso de calentamiento se lo realiza incrementando la temperatura 15 °C en periodos de tiempo de 5 minutos, se observa que la etapa de destilación se da al llegar a los 90°C, el periodo de calentamiento permanece constante al alcanzar las temperaturas requeridas que se detallan en la tabla 2.

Una vez que se haya alcanzados mencionadas temperaturas se mantienen constantes los sistemas durante los tiempos que se indican en la tabla 2 tanto para el método con catalizador como para el método libre de catalizador.

Para la síntesis de PLA con catalizador se añade el zinc metálico una vez que se ha alcanzado las temperaturas que se marcan en la siguiente tabla.

Tabla 2.
Variables utilizadas para la policondensación con catalizador y sin catalizador.

Temperatura °C	Tiempo (método con catalizador) Horas	Tiempo (método libre de catalizador) Horas
150	40	70
165	25	48
180	10	30

Dentro del método de síntesis con catalizador; para la temperatura 150 °C las muestras fueron tomadas en periodos de 8 horas cada una, para la temperatura de 165 °C las muestras fueron tomadas en periodos de 5 horas cada una y para la temperatura de 180 °C las muestras se tomaron en periodos de 2 horas.

Dentro del método de síntesis libre de catalizador; para la temperatura 150 °C

las muestras fueron tomadas en periodos de 7 horas cada una, para la temperatura de 165 °C las muestras fueron tomadas en periodos de 6 horas cada una y para la temperatura de 180 °C las muestras se tomaron en periodos de 10 horas.

Al momento de recolectar las muestras se detiene el equipo por unos minutos y posteriormente se toma el valor de la masa que se puede observar en la balanza analítica para el cálculo del rendimiento y se prosigue con el procedimiento.

3.3. Diseño Experimental

Se realiza una indagación del estado del arte en cuanto al proceso de síntesis del PLA tanto con catalizador como sin catalizador y se toma decisiones sobre las variables que se analizarán en el presente trabajo.

Es así que se toma como variables en este estudio la concentración de catalizador, temperatura y el tiempo de reacción para la elaboración de PLA.

Para el diseño experimental con catalizador en primera instancia para determinar la cantidad de catalizador a colocar en cada una de las muestras se realiza un experimento de prueba, en el cual se toma 2, 4, 6% en peso de Zn como catalizador ya que no existen estudios que analicen dichas cantidades, se lo realiza a 100RPM a la presión de 100mBar y a 180°C.

Del mencionado experimento de prueba se puede evidenciar que existe relación entre el tiempo de síntesis de PLA y la cantidad de catalizador que se añade es por ello que se decide trabajar con la concentración de catalizador que empleo menos tiempo en la síntesis de PLA que fue de 6% en peso de Zn para los posteriores experimentos, manteniendo esta cantidad fija para la elaboración de los siguientes experimentos.

Una vez establecida la cantidad de catalizador se varía la temperatura entre 150, 165 y 180 °C para las temperaturas que se muestran en la tabla 2.

Mientras que para el diseño experimental del método libre de catalizador no es necesario un experimento de prueba por lo cual se trabaja a las temperaturas ya establecidas que son 150, 165 y 180°C.

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Rendimiento

El PLA obtenido se pesó para la determinación del rendimiento. La ecuación para el rendimiento de ácido poliláctico, expresado como porcentaje en peso/peso, es:

$$\text{Rendimiento de PLA}(\%) = \frac{\text{peso del material obtenido}}{\text{peso inicial de la muestra}} * 100 \quad (1)$$

Ecuación 1. Fórmula para determinar el rendimiento de extracción de PLA (%)

El rendimiento para cada uno de los experimento fue calculado con la ayuda del valor de la masa tomada por la balanza analítica.

3.4.2. Espectroscopia vibracional FT-IR ATR

La espectroscopia infrarroja proporciona información sobre la estructura de los compuestos orgánicos, el principio de funcionamiento se fundamenta en la radiación electromagnética y en la radiación infrarroja que está dentro del rango de la luz visible entre 580 y 700 nm de longitud de onda (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

Por lo tanto, mediante este método se estudia la absorción o emisión de energía radiante que se origina por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio (Piqué & Vázquez, 2012).

Las moléculas presentan la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias, de tal manera que la molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional (Piqué & Vázquez, 2012).

Como se muestra en la tabla 3 los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo(Piqué & Vázquez, 2012).

Tabla 3.
Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo

Infrarrojo	cm⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Fuente: (Piqué & Vázquez, 2012)

El IR permite conocer la estructura de un compuesto ya que permite obtener información de los grupos funcionales que se encuentran presentes en una molécula. “Un grupo de átomos de un determinado grupo funcional da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo funcional específico absorbe luz de frecuencias determinadas que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro” (DEL ANGEL LOPEZ, 2009) . En la tabla 4 se muestran ciertas de las frecuencias más característica de absorción infrarroja.

Tabla 4.
Frecuencias características de absorción infrarroja

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia (cm⁻¹)
C – H	Alcanos	2850 – 2960
		1350 – 1470
C – H	Alquenos	3020 – 3080 (m)
		675 – 1000
C – H	Alquinos	3300

CONTINÚA 

C – H	Anillos aromáticos	3000 – 3100 (m) 675 – 870
C = C	Alquenos	1640 – 1680 (v)
C ≡ C	Alquinos	2100 – 2260 (v)
C = C	Anillos aromáticos	1500 – 1600 (v)
C – O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080 – 1300
C = O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690 – 1760
O – H	Alcoholes monómeros, fenoles. Alcoholes con puente de hidrógeno, fenoles Ácidos carboxílicos	3610 – 3640 (v) 3200 – 3600 (ancha) 2500 – 3000 (ancha)
N – H	Aminas	3300 – 3500 (m)

Todas las bandas son intensas, excepto las que presentan: m (moderada), v (variable)

Fuente: (DEL ANGEL LOPEZ, 2009)

Como conclusión se puede manifestar que en el espectro infrarrojo se pueden presentar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares, dichas bandas corresponden al movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Por lo tanto cada compuesto tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR (Piqué & Vázquez, 2012).

Cómo se menciona en el manual de Espectrómetro infrarrojo FT-IR accesorio de muestreo universal ATR-Perkin Elmer, modelo Frontier, entra las aplicaciones de

este equipo se encuentra: identificación en la recepción de materias primas, identificación de contaminantes en productos, resolución de problemas en la fabricación o en campo, desarrollo de métodos de garantía de calidad económicamente rentables, desde materias primas al control de producto final, generar un mejor conocimiento de las propiedades de materiales avanzados, con un amplio rango de opciones de muestreo, otros.

Todos los espectros fueron analizados dentro de la región de 4000 a 600 cm^{-1} por espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier el cual cuenta de un dispositivo ATR con cristal de diamante.

El análisis fue realizado para comparar por medio de sus espectros si existieron variaciones respecto a las longitudes de onda de los picos representativos, con esto se puede realizar una comparación de los biopolímeros obtenidos y determinar si las variables que fueron modificadas reportan cambios significativos en el polímero formado.

3.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El analizador termogravimétrico o más conocido como TGA por sus siglas en inglés “thermal gravimetric analysis”, somete a la muestra a una atmósfera específica y mide la fluctuación de la masa frente a la temperatura o al tiempo mediante un programa que controla la temperatura (Volonté & Quiroga, 2013).

Los resultados del análisis de este equipo son registrados en una curva de descomposición térmica, la cual es también conocida como termograma, en donde se representa la masa o el porcentaje de masa en función del tiempo o temperatura (Volonté & Quiroga, 2013).

Al presentar los polímeros pérdida de masa o en ciertas ocasiones ganancia de masa antes de la degradación a velocidades lentas de calentamiento en atmósfera oxidante es posible caracterizarlos por TGA para proporcionar información como composición, extensión de curado y estabilidad de la temperatura (Prime, Bair, Vyazovkin, Gallagher, & Riga, 2009)

El Analizador Termogravimétrico - Perkin Elmer, modelo Pyris TGA permite

realizar: estudios de la estabilidad térmica de materiales en atmósfera inerte, composición de una determinada muestra, determinar la degradación de polímeros, establecer las temperaturas a las cuales se produce transformaciones en los materiales, identificar materiales, entre otros (Consuelo & Almudena, 2015).

Generalmente los rangos de temperatura para los TGA comerciales van desde temperatura ambiente hasta 1000°C o más, temperatura suficiente para aplicaciones con polímeros. El TGA utiliza un gas de purga el cual fluye a través de la balanza creando una atmósfera que puede ser inerte, oxidante o reductora. Dentro de los análisis con polímeros rara vez se necesita una atmósfera reductora (Prime et al., 2009).

Los principales tipos de curvas termogravimétricas se muestran en la ilustración 5, entre ellas se puede observar siete ejemplos que se detallarán a continuación (Consuelo & Almudena, 2015):

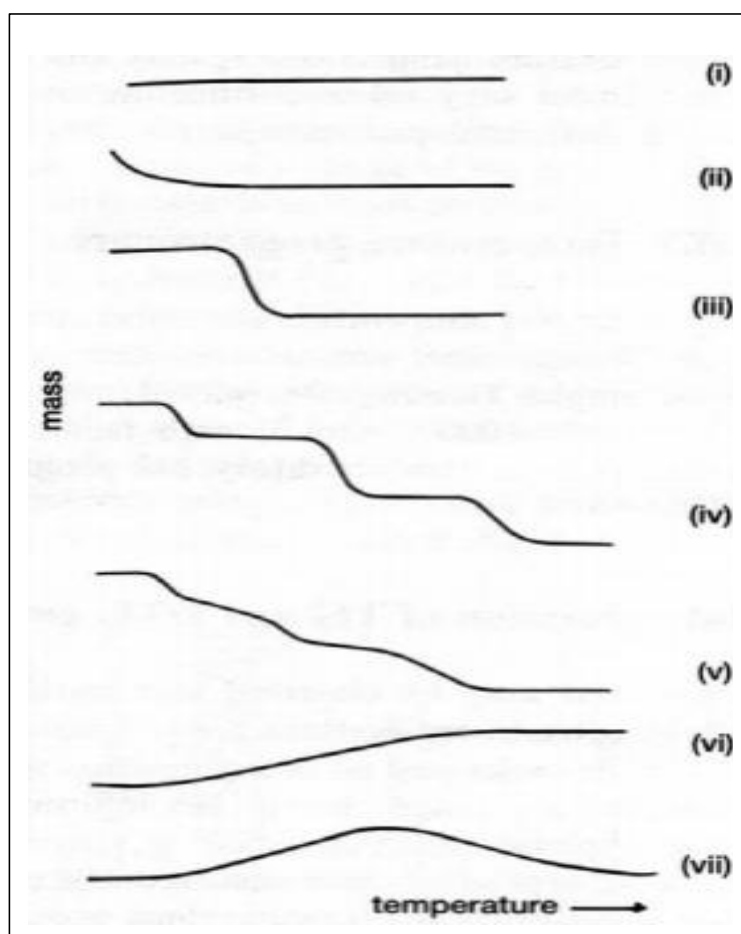


Figura 4. Tipos de curvas termogravimétricas comunes.

Fuente: (Consuelo & Almudena, 2015)

- Tipo (i). Este tipo de termograma se presenta cuando la muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado.
- Tipo (ii). Este termograma representa una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- Tipo (iii). En esta curva se puede observar la representación de la descomposición de la muestra en un proceso simple, esta puede ser útil para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de la reacción.
- Tipo (iv). Se trata de una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. En esta gráfica se puede establecer los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.
- Tipo (v). Al igual que la curva iv representa una descomposición multietapa, la diferencia radica en que los productos intermedios no son estables, y se tiene poca información de la estequiometría de la reacción.
- Tipo (vi). Se puede apreciar la ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- Tipo (vii). El termograma indica que es el producto de una reacción de oxidación que se descompone a temperaturas elevadas.

Se utilizó como referencia del polímero formado el PLA suministrado por la empresa Sigma-Aldrich con el objeto de poder realizar la similitud del polímero formado respecto el adquirido mediante el análisis termogravimétrico.

El equipo empleado para realizar los análisis térmicos es el Pyris 1 TGA de la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPEL, en donde se examinaron muestras de masas de aproximadamente 3 y 4 mg, en donde como resultado se tiene curvas de descomposición térmica, más conocidos como termogramas, en donde se observa la gráfica porcentual de masa respecto la temperatura de calentamiento.

El calentamiento dinámico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 0 a

500 °C, empleando una velocidad de 10 °C/min, bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Mediante este análisis se puede apreciar las diferentes zonas en donde se produce la degradación en cada uno de los polímeros sintetizados.

3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

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 que tanto los procesos químicos, físicos y biológicos absorben o desprenden calor cuando estos procesos 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 absorbe calor para que se dé la reacción) y la duración de estas (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015).

Esta técnica es también conocida como DSC por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry, es posible determinar la cantidad de calor por un diferencial de entalpía que existe entre una cápsula o crisol en donde se encuentra la muestra de interés y otra cápsula vacía la cual sirve como referencia (Martínez Navarrete, 1998).

El Calorímetro Diferencial de Barrido puede realizar una medida calorimétrica directa gracias a la cantidad de calor necesario para mantener a igual temperatura la muestra colocada y la referencia, ya sea que se desprenda o se absorba calor, dicho calor es medido de manera permanente en todos los intervalos de temperatura (Martínez Navarrete, 1998).

Dentro de las aplicaciones más utilizadas que este equipo permite realizar se encuentra principalmente la caracterización térmica, en donde es posible determinar propiedades como la temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, la cinética de la reacción, el grado de cristalinidad y temperatura de descomposición (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

El equipo de calorimetría diferencial de barrido está conformado por dos hornos independientes que están incrustados en un baño frío. Posee además un contenedor con la muestra en cual está localizado en uno de los hornos, mientras el contenedor con la referencia está presente en el otro horno (DEL ANGEL LOPEZ,

2009).

La temperatura de ambas muestras y dispositivos de referencia pueden monitorearse por medio de dos pares termoeléctricos y controlados independientemente a través de la inyección de más o menos calor por medio de fuentes de energía eléctrica independiente (DEL ANGEL LOPEZ, 2009).

Las añadiduras de calor son controladas mediante una computadora para mantener igual las dos temperaturas a una velocidad específica (DEL ANGEL LOPEZ, 2009), en la ilustración 5 se puede apreciar el esquema de funcionamiento del DSC.

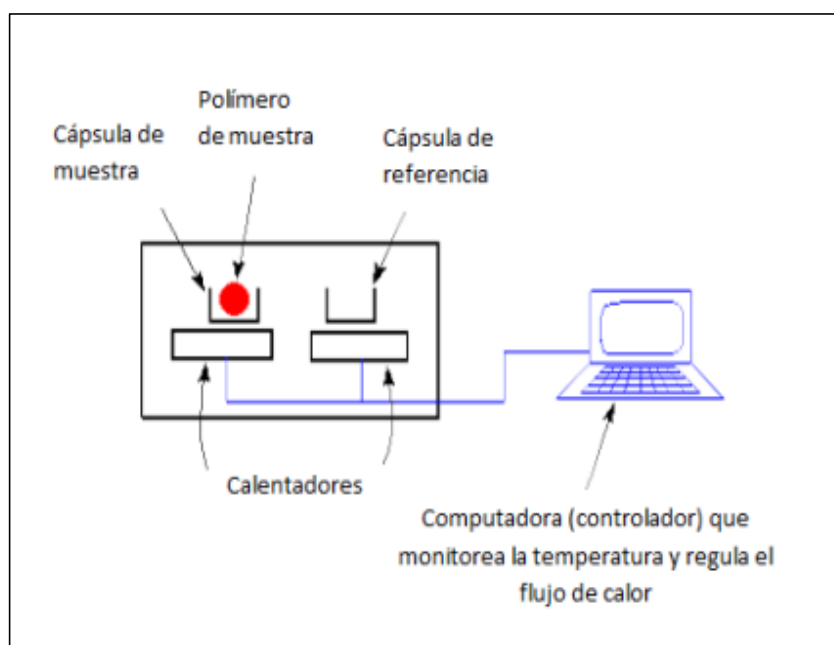


Figura 5 .Esquema de funcionamiento DSC.

Fuente: (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015)

El reporte de este equipo es un termograma en cual se da a medida que aumenta la temperatura. En el eje X se representa la temperatura, mientras que en el eje Y se representa la diferencia de calor entre los dos calentadores a una temperatura dada. Para comprender el comportamiento de la curva dentro del termograma, se describen sus etapas de forma individual (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015).

Mediante calorímetro diferencial de barrido DSC 1 STAR® System (Mettler Toledo, Suiza) se puede realizar los termogramas DSC tanto para el PLA de referencia como para las muestras obtenidas mediante el método con catalizador y el

método libre de catalizador. Cada una de las muestras fue pesada, colocada en la cápsula de aluminio y sellada para su respectivo análisis en el equipo, siguiendo el procedimiento que recomienda el fabricante, utilizando como referencia una cápsula de aluminio (40 μ l) vacía sellada. El calentamiento de la muestra se dio a una velocidad de 10 °C / min de 0 °C a 900 °C, con un flujo de nitrógeno de 90 ml/min.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Procedimiento experimental con catalizador.

En la Figura 6, se reportan los resultados del espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), obtenidos a las 10 horas de polimerización, a 180 °C con 2, 4, 6 % en peso de Zn

El espectro obtenido con 2% de Zn como catalizador es representado por el color negro y este no presenta aún formación de PLA, lo cual es evidente al comparar el valor de los picos obtenidos con respecto a los valores de los picos del espectro estándar de PLA, el cual es representando por el color morado.

El espectro de color rojo representa el espectro obtenido con 4% de Zn el cual presenta mayor similitud que el anterior espectro respecto a la referencia de PLA representado por el color morado pero cómo es posible observar aún no se ha logrado la síntesis de éste.

El espectro obtenido con 6% de Zn como catalizador cuyo espectro es representado por el color azul, indica que evidentemente se dio origen a la síntesis del biopolímero ya que se tiene mayor coincidencia en los picos respecto al estándar, representado por el color morado, motivo por el cual los experimentos que se realizan de aquí en adelante se mantienen con mencionada cantidad de catalizador, con el objeto de poder evaluar las diferentes variables planteadas.

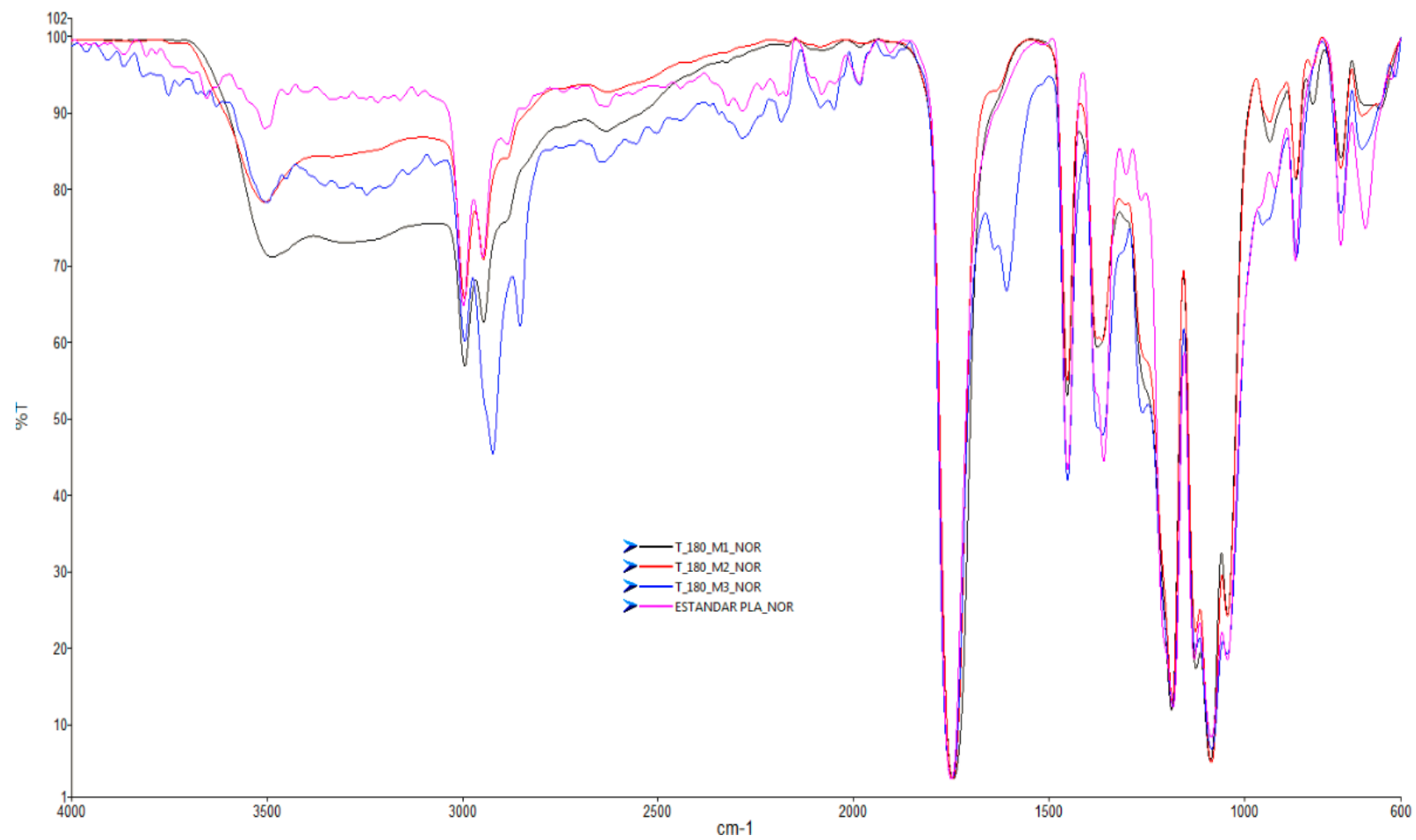


Figura 6. Espectros FTIR a 180°C a diferentes concentraciones de catalizador.

En la Tabla 5 se puede observar las longitudes de onda de los tres espectros obtenidos a diferentes concentraciones de catalizador (2, 4, 6 % en peso de Zn) comparados con las longitudes de onda del PLA estándar a las 10 horas de síntesis.

Tabla 5.
Longitud de onda de los picos obtenidos con diferentes concentraciones de catalizador.

Longitud de onda de los picos cm^{-1}				Asignación de las bandas
2% en peso de Zn	4% en peso de Zn	6% en peso de Zn	Referencia	
3488,42	3506,55	3506,58	3506,65	O-H
2994,86	2995,58	2994,79	2997,97	C-H
1744,91	1746,81	1749,06	1750,33	C=O
1453,40	1453,07	1452,48	1452,45	CH ₃
1186,62	1184,89	1184,12	1182,90	C-C
1087,17	1084,74	1084,60	1085,04	C-O

4.2. Preparación del polímero.

Mediante el uso del termograma que se puede observar en la figura 7 se establecieron los rangos de temperatura de trabajo para el proceso de síntesis de PLA, después de haber fijado la concentración del catalizador.

Se puede observar que existe una pérdida de peso de ácido láctico entre las temperaturas de 149.28-220.45°C, se puede también observar la degradación total del mismo por encima de 250 °C, estos datos son de gran soporte al momento de

elaborar las bases que contribuyan con el apoyo del proceso de elaboración de PLA.

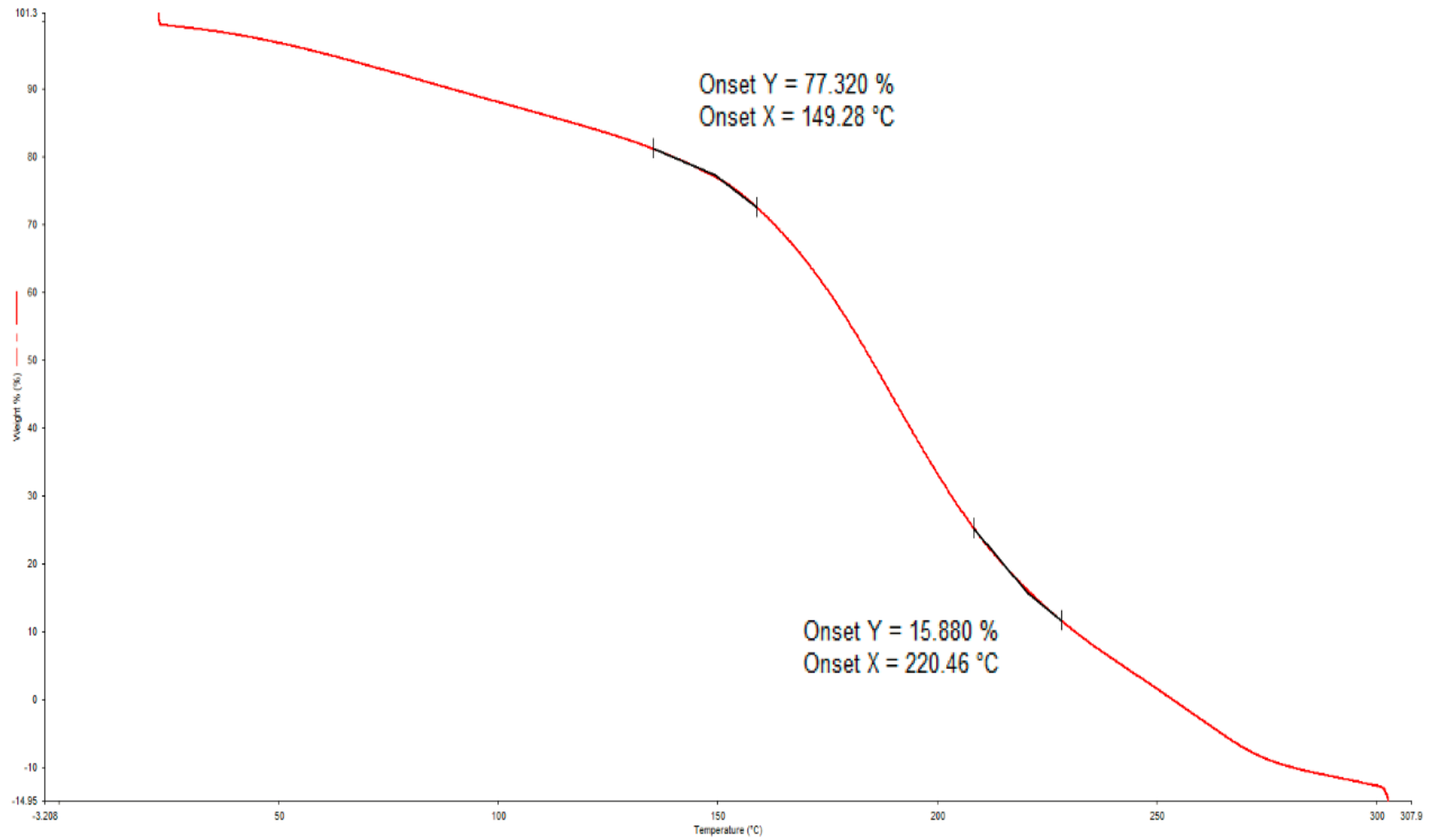


Figura 7. Termograma del ácido láctico de referencia (Sigma-Aldrich).

Una vez realizada la policondensación del biopolímero planteado, se tomaron las muestras a las horas que se indican en la tabla 6 y cada una de ellas fue analizada por espectroscopia de infrarrojo con el objeto de evidenciar la formación del polímero.

Tabla 6.
Tiempo de la toma de muestras con catalizador.

Temperatura °C	Tiempo (método con catalizador) Horas	Toma de muestra Horas
150	40	8
165	25	5
180	10	2

4.3. Procedimiento experimental sin catalizador.

El procedimiento experimental para la síntesis de PLA sin catalizador se dio bajo las mismas condiciones de presión y agitación, 100mBar y 100 RPM, respectivamente.

4.4. Preparación del polímero.

Similar al método realizado con catalizador en el presente método se utiliza el termograma de ácido láctico con el objeto de establecer los rangos de temperatura de trabajo durante el proceso de síntesis de PLA. Para la obtención del polímero se realiza la policondensación en donde se toma como variables la temperatura de reacción y el tiempo en el cual se forma el PLA.

Una vez realizada la policondensación del biopolímero planteado, utilizando las variables de temperatura y tiempo, se tomaron las muestras a las horas que se muestra en la tabla 7 y cada una de ellas fue analizada por espectroscopia de infrarrojo con el objeto de evidenciar la formación del polímero.

Tabla 7.
Tiempo toma de muestras sin catalizador.

Temperatura °C	Tiempo (método libre de catalizador) Horas	Toma de muestras Horas
150	70	7
165	48	6
180	30	10

El cambio que se produce en el ácido láctico al momento de transformarse en PLA se puede apreciar en la Figura 8, en donde se muestra el espectro FTIR del ácido láctico empleado para los experimentos, y el FTIR del estándar de PLA empleado para las comparaciones del biopolímero formado.

4.5. Mediciones experimentales con catalizador.

4.5.1. Temperatura: 150 °C

Las muestras fueron tomadas cada 8 horas, teniendo así un total de 5 muestras que se pueden observar en la Figura 9 las mismas que son comparadas con la referencia de PLA.

La gráfica de color negro representa el espectro de la muestra tomada a las 8 horas, como se puede observar existe gran diferencia entre el espectro de referencia y el espectro obtenido. El espectro de color rojo señala el espectro obtenido a las 16 horas, evidenciando que en este aún no existe la formación de PLA. El color azul representa el espectro a las 24 horas de síntesis en donde se puede observar que aún no existe mayor similitud con los picos que se observa en la referencia.

La gráfica de color morado representa el espectro a las 32 horas de síntesis, en donde es evidente la formación de PLA, por lo cual se considera esta como el tiempo necesario para la síntesis del biopolímero. El espectro de color verde es tomado a las 40 horas, en la cual se puede observar que existe la formación de otros picos respecto al estándar.

El espectro de color naranja representa la referencia de PLA, pudiendo observar que la gráfica con mayor similitud es la gráfica de color morado que representa la muestra 4 y corresponde a las 32 horas de síntesis.

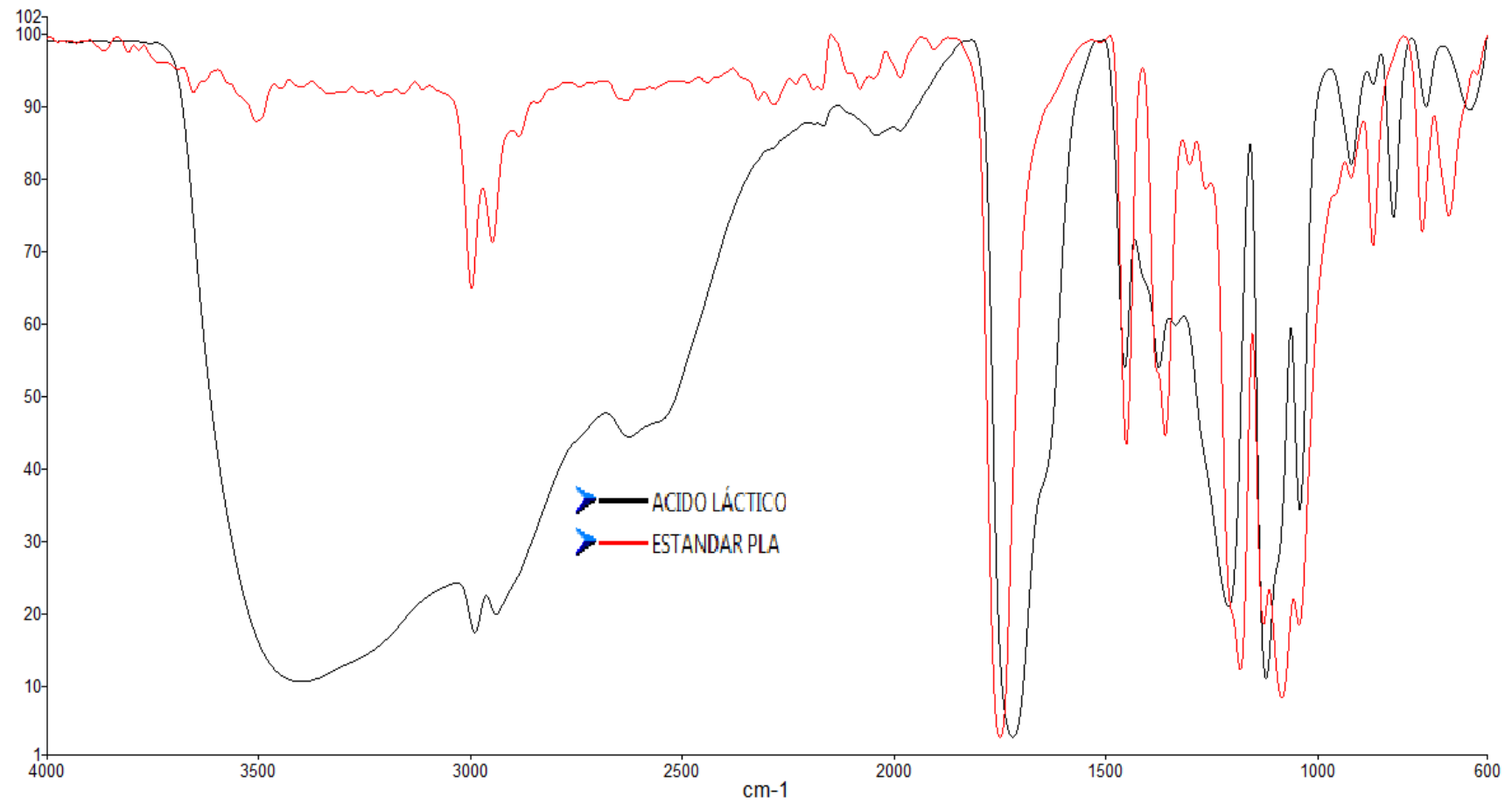


Figura 8. Espectros FTIR de ácido láctico y ácido poliláctico.

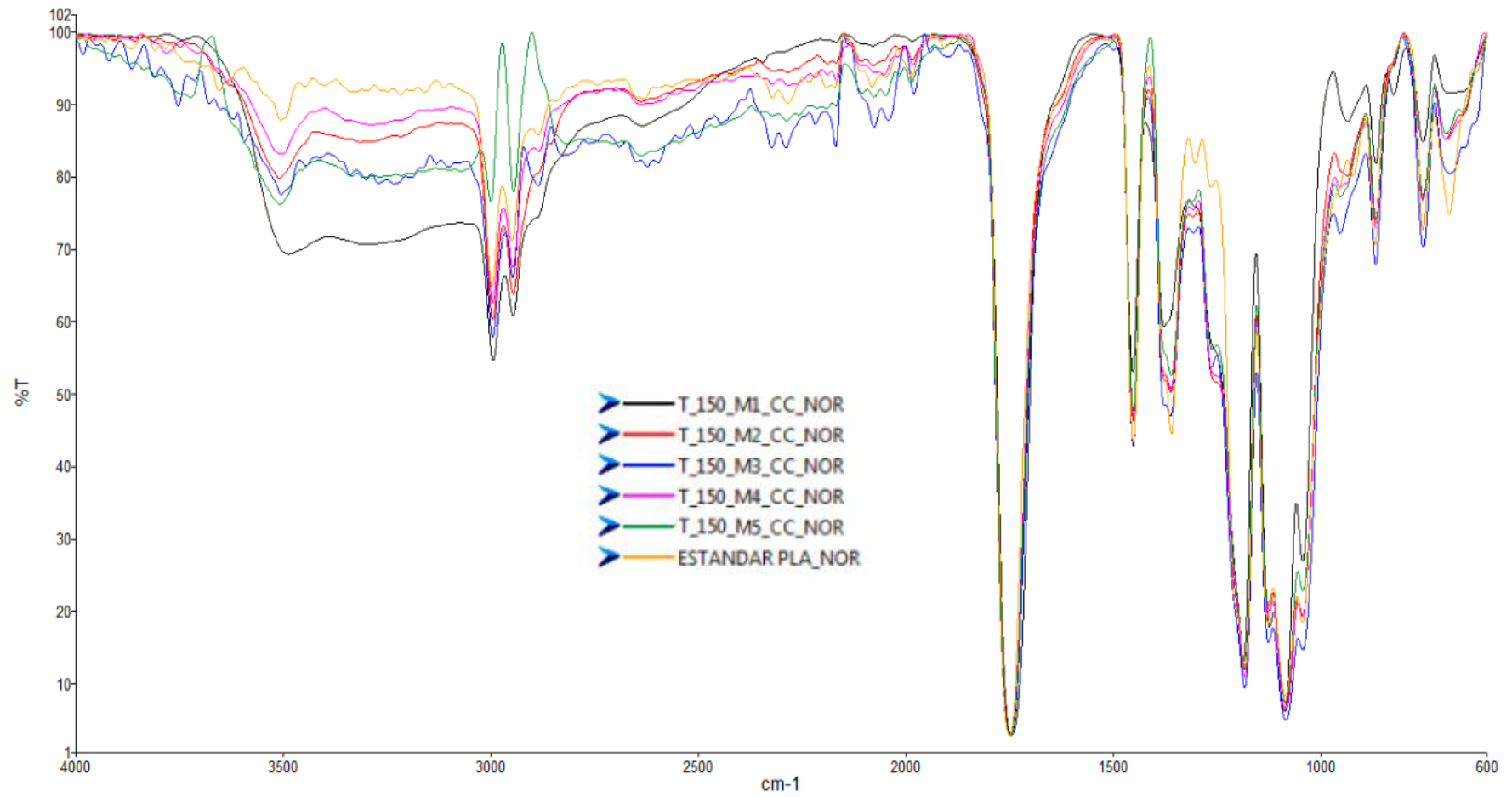


Figura 9. Espectros FTIR a 150°C con catalizador.

4.5.2. Temperatura: 165 °C

Las muestras a 165°C fueron tomadas cada cinco horas, la figura 10 indica las 5 muestras tomadas durante el periodo de 25 horas de síntesis.

Como es evidente el espectro de color naranja no presenta mayor similitud respecto al espectro de referencia de PLA, muestra tomada a las 5 horas de síntesis. El espectro de color morado representa la muestra tomada a las 10 horas de síntesis, en donde se puede observar que existe un mayor parecido respecto a la referencia de PLA.

En el espectro de color turquesa se puede observar que existe gran parecido con el espectro de color rosado el cual representa es estándar, espectro tomado a las 15 horas de síntesis. El espectro de color rojo representa la muestra tomada a las 20 horas de síntesis en donde se puede notar existe también gran similitud respecto al espectro de referencia, pero al analizar los valores de los picos se puede establecer que la muestra obtenida a las 15 horas representada por el color turquesa es la que presenta mayor acercamiento al estándar de PLA.

La muestra tomada a las 25 horas de síntesis es representada por el color azul, la cual al comparar sus picos con la referencia de PLA presenta valores alejados a los reales.

El espectro de referencia es representado por el color rosado, en el cual se puede evidenciar que el espectro que presenta mayor coincidencia es el realizado a las 15 horas de síntesis, el mismo que es representado por el color turquesa.

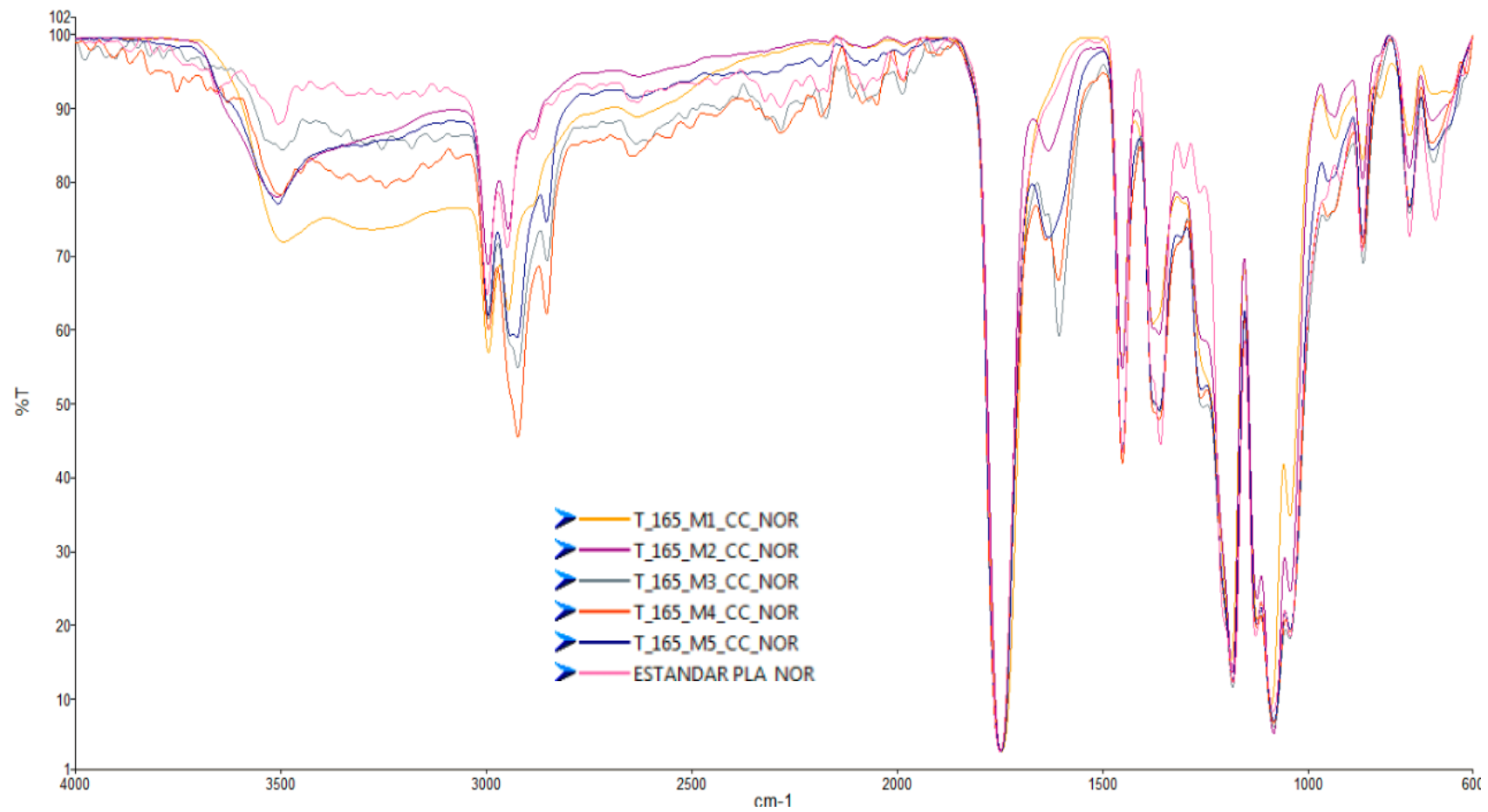


Figura 10. Espectros FTIR a 165°C con catalizador.

4.5.3. Temperatura: 180 °C

Las muestras a la temperatura de 180 °C fueron tomadas cada dos horas durante un tiempo de 10 horas, obteniendo así 5 muestras que se pueden observar en la figura 11.

Como se puede observar el espectro de color verde obtenido a las dos horas de síntesis no presenta mayor similitud en los valores de los picos característicos del PLA estándar, el cual está representado por el espectro de color azul.

De igual manera el espectro obtenido de la muestra a las 4 horas de síntesis representado por el color naranja al ser comparado con el espectro de referencia de PLA representado por el color azul presenta diferencias en sus picos característicos.

A las seis horas de síntesis se tiene el espectro de color morado, el mismo que al ser analizado junto al espectro de color azul correspondiente a la referencia, no presentan forma similar a éste.

El espectro de color negro representa la muestra obtenida a las 8 horas de síntesis, la cual comparada con el espectro de referencia representada por el color azul, presenta varias coincidencias que son detalladas más adelante.

A las 10 horas de síntesis se obtiene el espectro de color rojo, el cual presenta varias diferencias en los valores de los picos respecto a los valores obtenidos del espectro de referencia de PLA.

El estándar de referencia es representado por el color azul y la muestra obtenida a las 8 horas es la cual presenta mayor similitud con la misma, por lo cual el tiempo necesario para la formación de PLA a 180 °C es de 8 horas.

Se tomará la muestra correspondiente a las 8 horas de síntesis para ser analizada junto a las muestras obtenidas tanto a los 150°C como a los 165°C, de las cuales se analizará la mejor coincidencia.

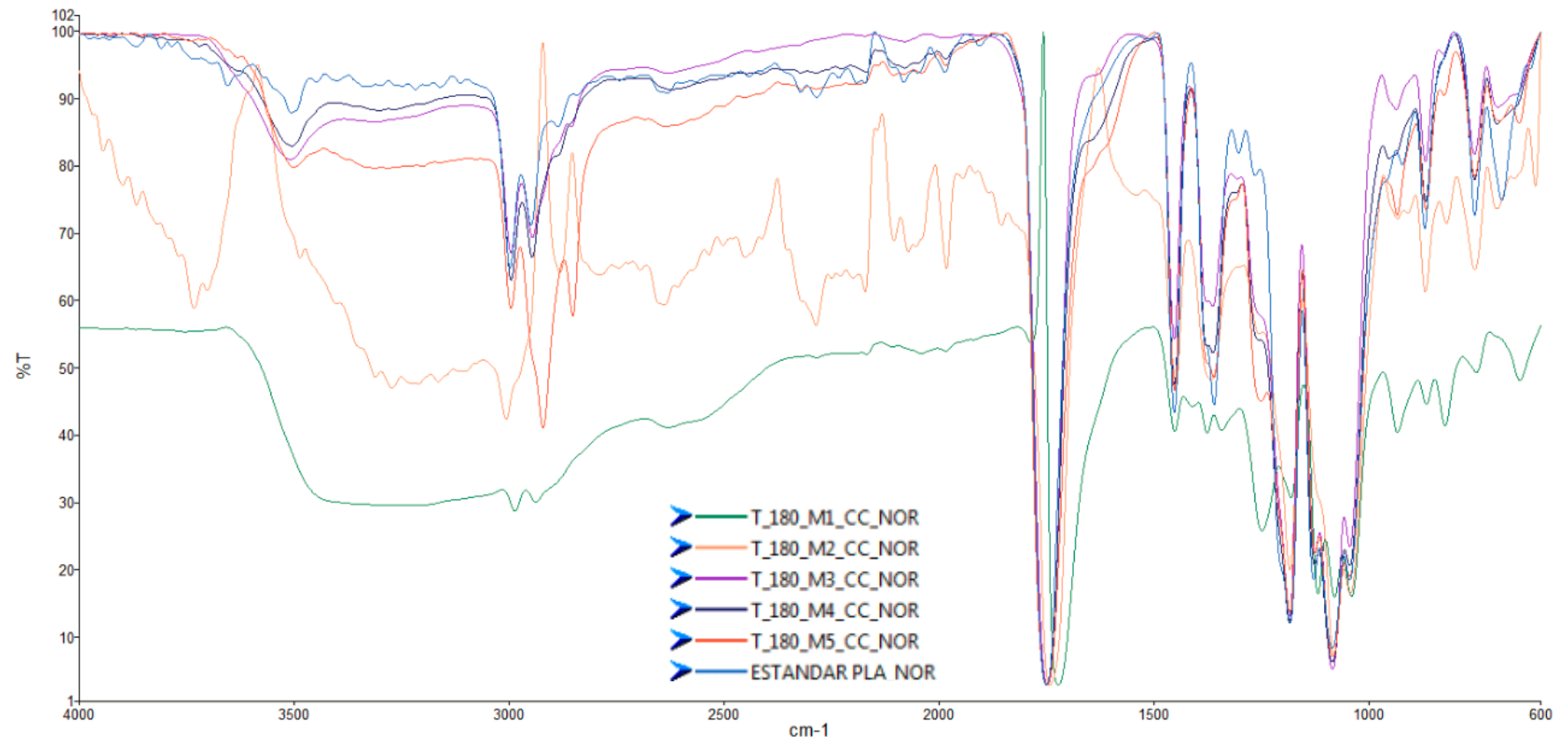


Figura 11. Espectros FTIR a 180°C con catalizador.

4.6. Mediciones experimentales sin catalizador.

4.6.1. Temperatura: 150 °C

Las muestras son tomadas en periodos de 5 horas, cuyos espectros que se pueden observar en la figura 12. Los espectros representados por los colores azul y morado corresponden a las 5 y 10 primeras horas de síntesis en donde es posible observar que en estos periodos de tiempo no existe la formación de PLA, al ser comparados con el espectro verde oscuro que representa el espectro estándar.

Los colores verde claro, amarillo, morado, plomo, rojo, azul oscuro, rosado y rojo representan los espectros de las muestras tomadas a las horas 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 horas de síntesis, respectivamente, en donde se puede apreciar un gran parecido con el espectro de referencia de color verde oscuro, pero el espectro de color azul oscuro es el que presenta mayor coincidencia en los valores de los picos respecto al estándar, por lo cual se produce PLA a las horas 40 horas de síntesis.

4.6.2. Temperatura 165 °C

Las muestras son tomadas en periodos de 6 horas, sus 8 espectros que se pueden observar en la figura 13. Los espectros obtenidos de color morado, verde, rojo, azul presentan espectros con poca coincidencia en los valores de los picos comparados con el espectro negro de referencia, mientras que los colores violeta claro y verde oscuro presentan mayor similitud respecto al espectro negro de referencia, al comparar los valores de dicho espectro se tiene que el de mayor coincidencia es el espectro violeta de la muestra corresponde a las 30 horas de síntesis.

Los espectros siguientes de color naranja y violeta oscuro no presentan mayor similitud con el espectro de referencia por lo que se puede definir que a la temperatura de 165 °C se forma PLA a partir de las 30 horas de síntesis.

4.6.3. Temperatura 180 °C

Las muestras son tomadas en periodos de 10 horas, cuyos 3 espectros se pueden observar en la figura 14. Tanto los espectros de color negro, rojo y azul presentan valores similares al espectro de referencia de color morado, pero al comparar estos valores con la referencia se tiene que el espectro con mayor similitud

es el representado por el color rojo el cual fue tomado a las 20 horas de síntesis.

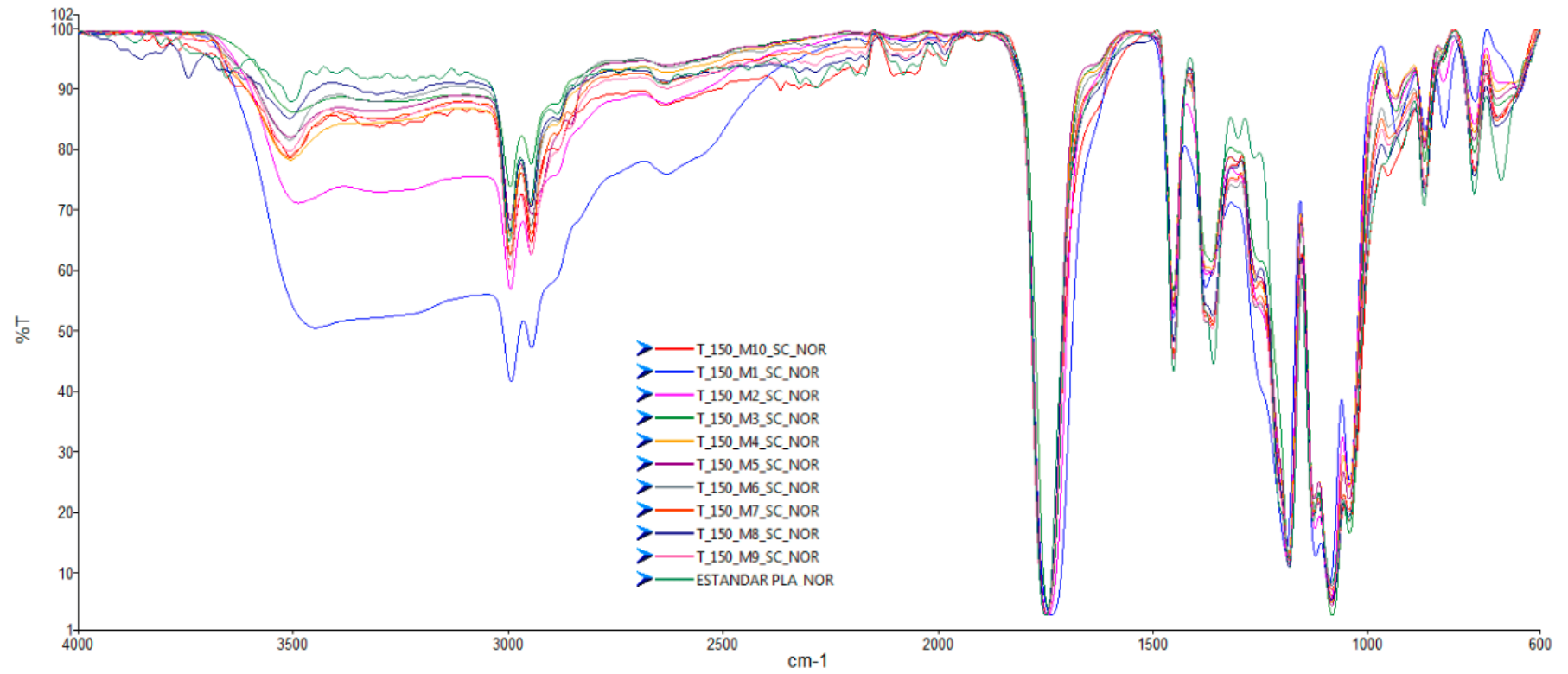


Figura 12. Espectros FTIR a 150°C sin catalizador.

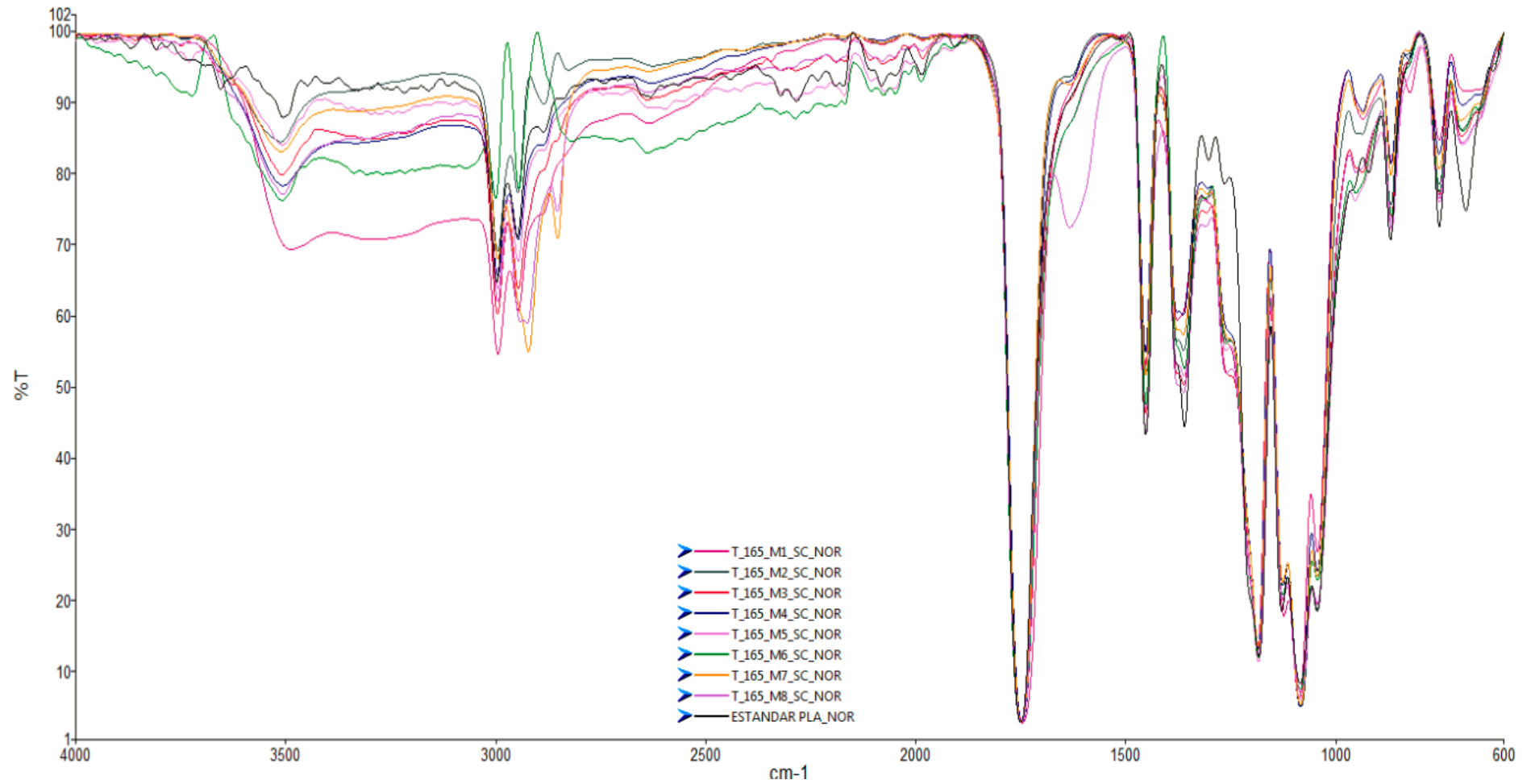


Figura 13. Espectros FTIR a 165°C sin catalizador.

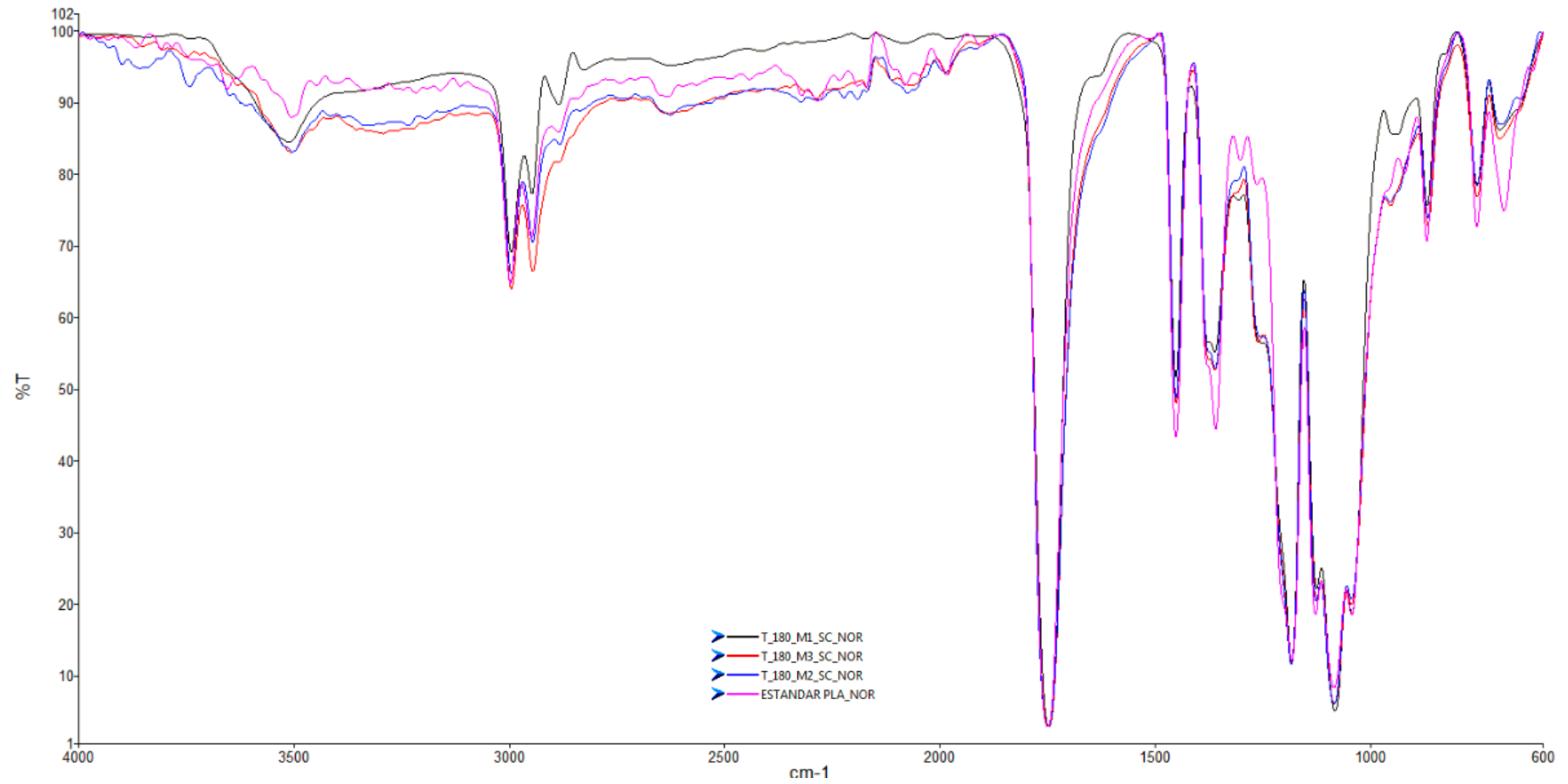


Figura 14. Espectros FTIR a 180°C sin catalizador.

4.7. Análisis espectroscópico FT-IR ATR

Este método analítico es una técnica factible, sencilla y rápida, la cual no es destructiva y fue aplicada con la finalidad de identificar las bandas características de los grupos funcionales que presenta el PLA para posteriores comparaciones.

En la figura 15 se indica el espectro IR del PLA de referencia dentro del rango de 4000 a 600 cm^{-1} , mientras que en la Tabla 8,9 se muestran los picos característicos del estándar de ácido poliláctico, el cual es empleado para comparar con los espectros obtenidos.

Como se puede apreciar en el espectro infrarrojo de PLA, realizado en Espectrómetro infrarrojo FT-IR accesorio de muestreo universal ATR-Perkin Elmer, modelo Frontier , los picos característicos de los grupos funcionales O-H, C-H, C=O, CH_3 , C-C, C-O de la estructura del PLA se ubican en las longitudes de onda de 3506,65 - 2997,97 - 1750,33 - 1452,45 - 1182,90 - 1085,04 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 8.
Asignación de las bandas para los espectros de PLA obtenido con catalizador.

Longitud de onda de los picos cm^{-1}				
150°C	165°C	180°C	Referencia	Asignación de las bandas
3502,78	3497,02	3505,90	3506,65	O-H
2996,17	2994,98	2995,28	2997,97	C-H
1749,20	1749,23	1748,70	1750,33	C=O
1452,30	1452,27	1452,37	1452,45	CH_3

CONTINÚA 

1184,27	1184,00	1184,32	1182,90	C-C
1084,79	1084,15	1084,65	1085,04	C-O

Tabla 9.
Asignación de las bandas para los espectros de PLA obtenido sin catalizador.

Longitud de onda de los picos cm^{-1}				Asignación de las bandas
150°C	165°C	180°C	Referencia	
3508,58	3508,16	3506,31	3506,65	O-H
2996,02	2995,50	2996,60	2997,97	C-H
1748,33	1749,05	1748,77	1750,33	C=O
1452,34	1452,13	1452,05	1452,45	CH ₃
1183,70	1184,12	1183,68	1182,90	C-C
1084,43	1084,61	1084,37	1085,04	C-O

Analizando las tablas 8,9 se puede apreciar que el biopl mero sintetizado con catalizador que presenta mayor similitud es el obtenido a la temperatura de 180°C a las 8 horas de polimerización y el de mayor similitud elaborado sin catalizador es el correspondiente a la temperatura de 180  C a las 20 horas de polimerización.

En la tabla 10 se indica las longitud de onda de los biopolimeros obtenidos junto con la referencia de PLA, en donde se aprecia que el PLA sintetizado sin

catalizador presenta mayor similitud en las longitudes de onda respecto a la referencia.

Tabla 10.
Longitud de onda del PLA con y sin catalizador respecto a la referencia

Longitud de onda de los picos cm^{-1}			
180°C CC	180°C SC	Referencia	Bandas
3505,90	3506,31	3506,65	O-H
2995,28	2996,60	2997,97	C-H
1748,70	1748,77	1750,33	C=O
1452,37	1452,05	1452,45	CH ₃
1184,32	1183,68	1182,90	C-C
1084,65	1084,37	1085,04	C-O

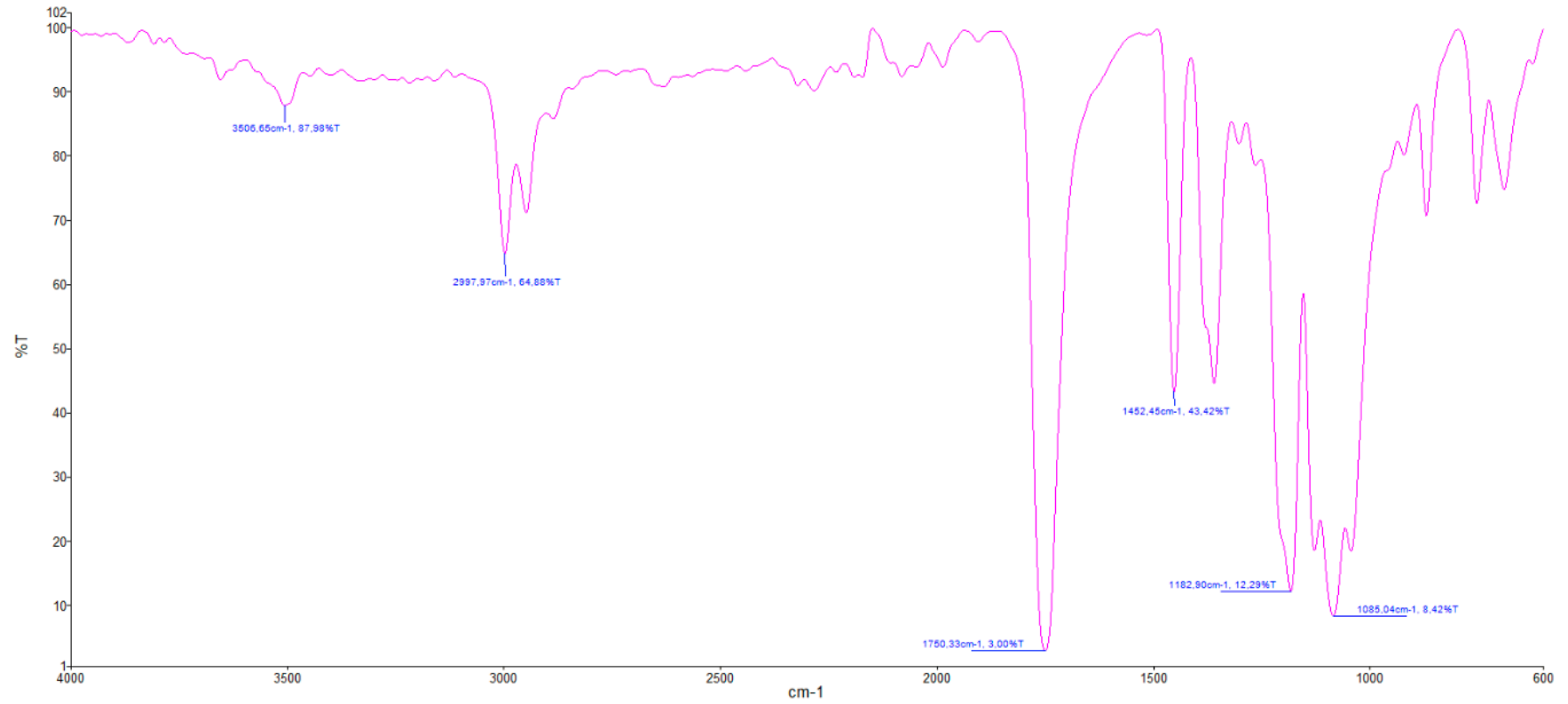


Figura 15. Espectro Infrarrojo PLA de referencia (Sigma-Aldrich).

4.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La figura 16 muestra la curva TGA del ácido poliláctico de referencia realizada en Analizador Termogravimétrico– Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, en el cual se indica que el PLA experimenta procesos de degradación térmica definidas que se puede observar en tres zonas.

Realizando la comparación de ambos polímeros obtenidos (figura 17, 18) se puede apreciar que presenta mayor estabilidad el PLA formado sin la adición de catalizador respecto al biopolímero que se elaboró con el uso de catalizador.

Como se puede observar en la figura 19, las diferencias de temperatura, tiempo y presencia de catalizador propias de cada experimento influyen en la degradación térmica de los biopolímeros formados, apreciando la diferencia en el desplazamiento que se puede observar de las temperaturas de degradación para cada experiencia.

El termograma correspondiente a la referencia de PLA que se puede observar en la figura 16, presenta una curva de degradación más desplazada hacia la derecha respecto a las otras dos curvas (termograma del biopolímero con catalizador y termograma del biopolímero sin catalizador), lo cual significa que los biopolímeros sintetizados son menos estables que el PLA de referencia obtenido de Sigma-Aldrich.

Al analizar el PLA de referencia junto a los PLA sintetizados se puede apreciar tres zonas que se estudian analizando sus diferentes rangos de temperatura. Existe pérdida de peso del polímero lo cual se puede interpretar como consecuencia de las pérdidas de humedad, la volatilidad que se presenta en las ramificaciones de la cadena de las moléculas cuando estas están formando enlaces o esta pérdida puede ser ocasionada por la presencia de compuestos que presentan pesos moleculares promedio.

La degradación térmica que ocurre en el polímero se puede apreciar en la segunda zona de la curva, mientras que la descomposición de este ocurre en la tercera zona en el rango de temperaturas entre 300 a 400 °C, lo cual corrobora que los picos salientes reportados por el DSC representan la temperatura a la cual de

degrada cada uno de los polímeros.

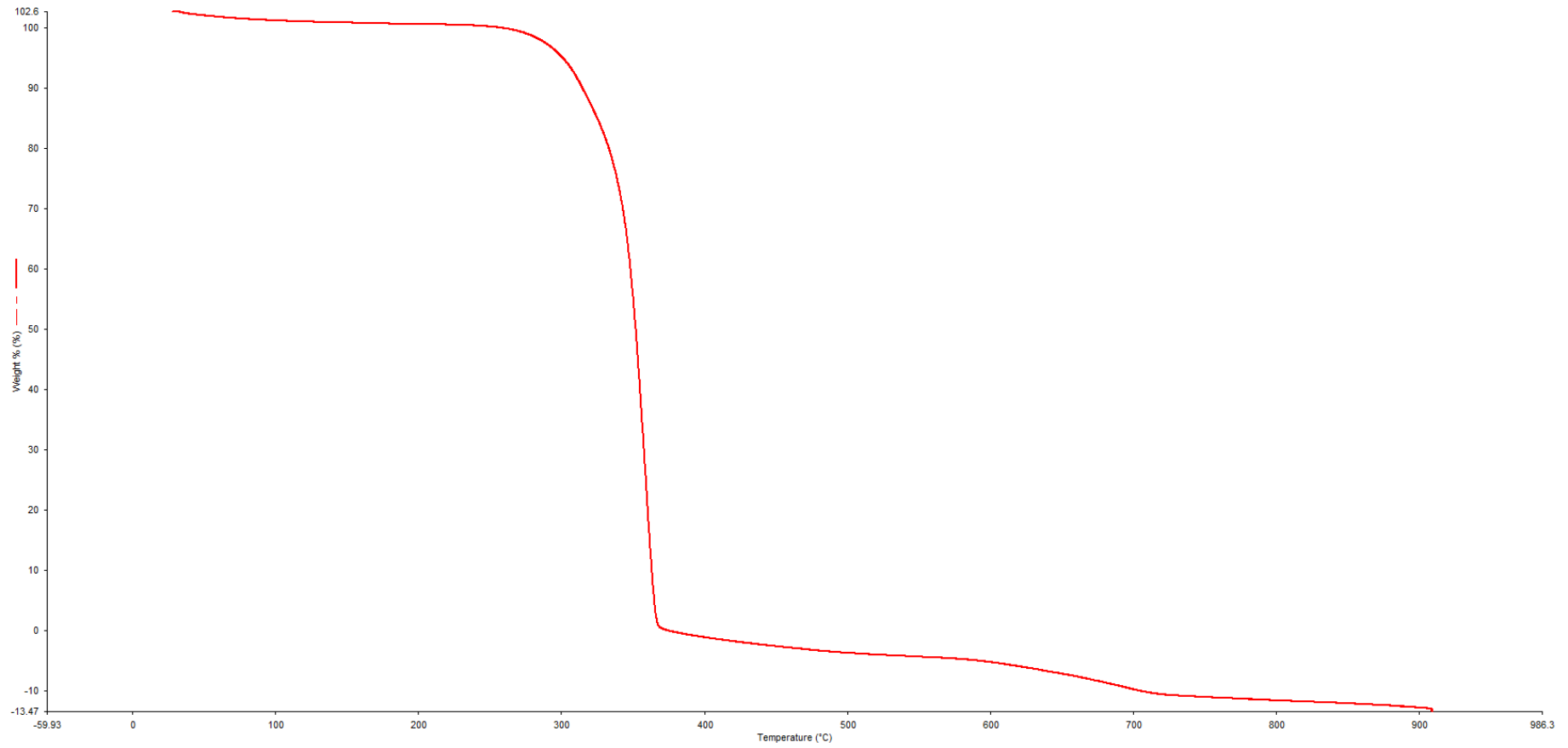


Figura 16. Termograma del PLA de referencia (Sigma-Aldrich).

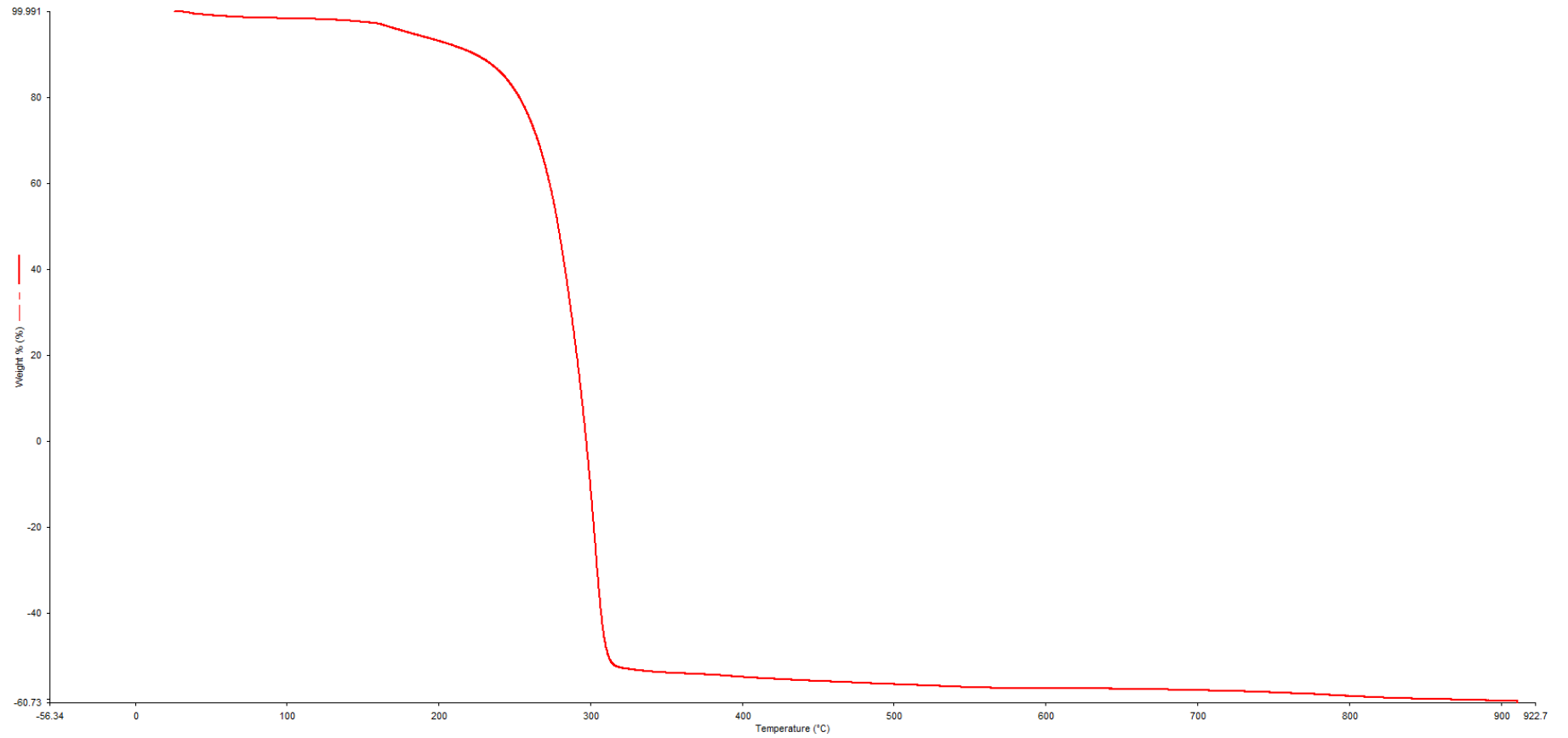


Figura 17. Termograma del PLA con catalizador a 180 °C (Sigma-Aldrich).

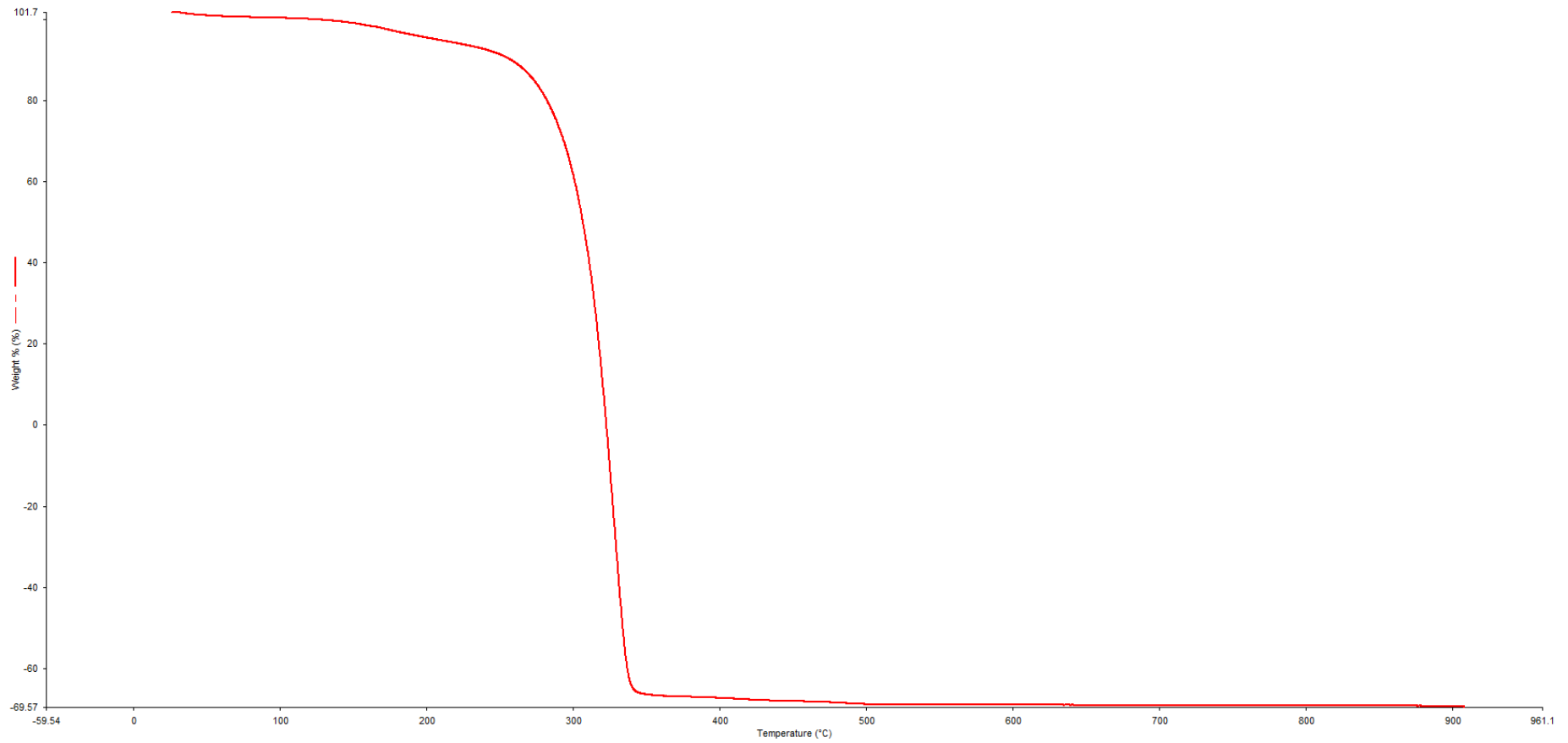


Figura 18. Termograma del PLA sin catalizador a 180 °C (Sigma-Aldrich).

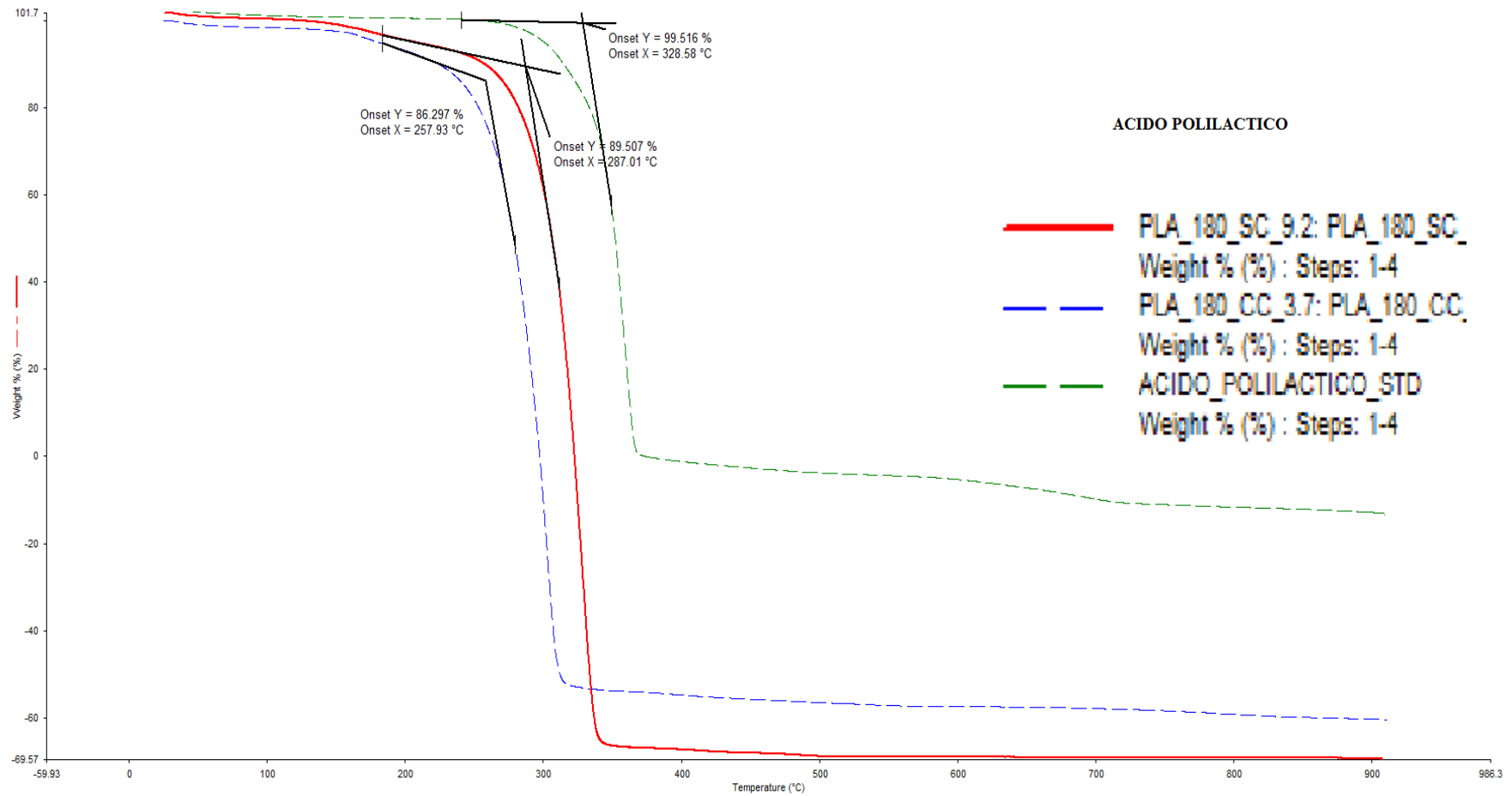


Figura 19. Termogramas TGA del PLA.SC: sin catalizador, CC: con catalizador, STD: estándar.

4.9. Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es un método de análisis térmico que sirva para identificar los cambios que se presentan en las propiedades químicas y/o físicas de los materiales respecto a la temperatura, en donde son evidentes los cambios de calor relacionados con dichos procesos (Sachan, Ghosh, & Bhattacharya, 2012),

Los termogramas DSC fueron realizados al PLA de referencia (Figura 20) y a los biopolímeros obtenidos con catalizador (Figura 21) y sin catalizador (Figura 22), en los cuales se puede evidenciar las diferencias provocadas debido a la variación de tiempo, temperatura y catalizador.

Los picos se pueden observar en el rango de temperatura de 300 a 400 °C representan los puntos de fusión exotérmicos respectivamente anchos, analizando cada una de las temperaturas de fusión de cada uno de los biopolímeros existen diferencias entre estas lo cual puede ser ocasionado debido a la diferencia de pesos moleculares de cada una de las muestras.

En los termogramas se puede apreciar que a partir de la temperatura de 300 °C comienza la descomposición del PLA, lo cual también coincide en los termogramas realizados en el TGA.

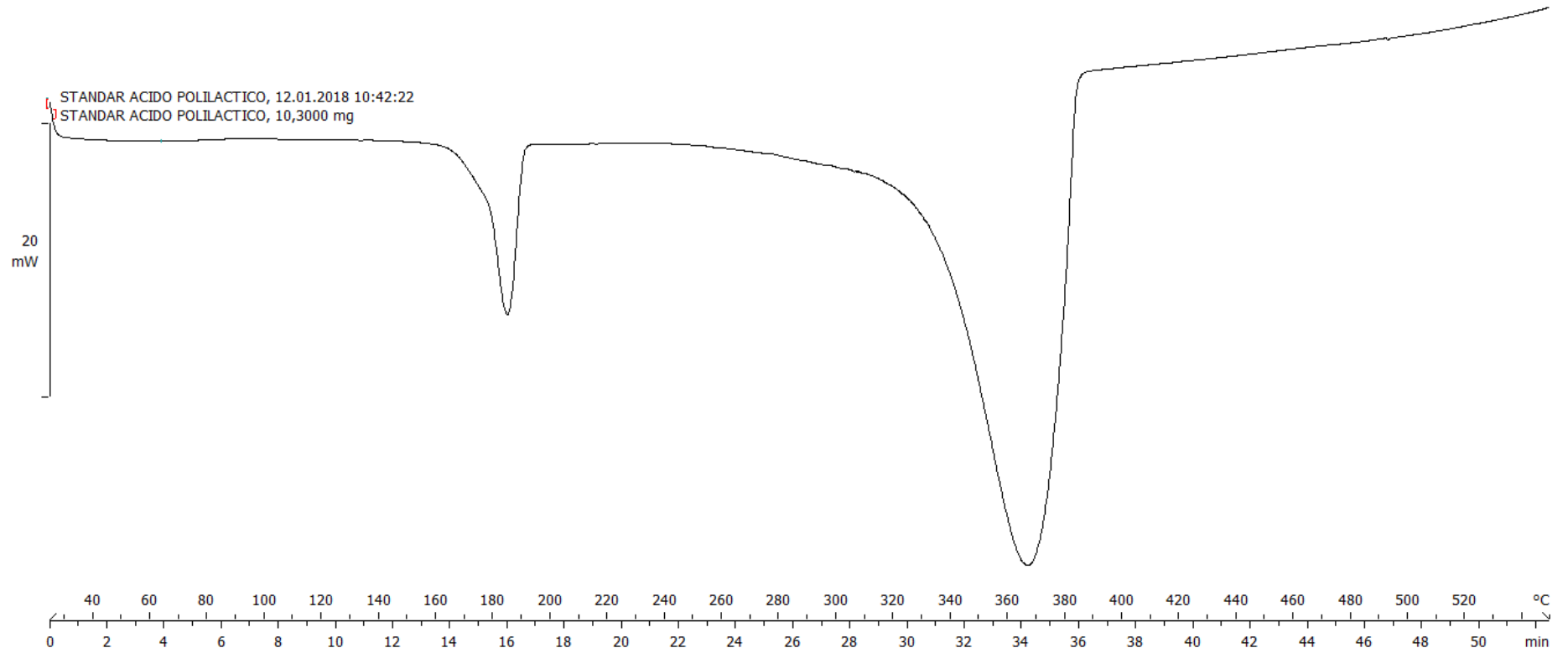


Figura 20. Termograma DSC del PLA de referencia.

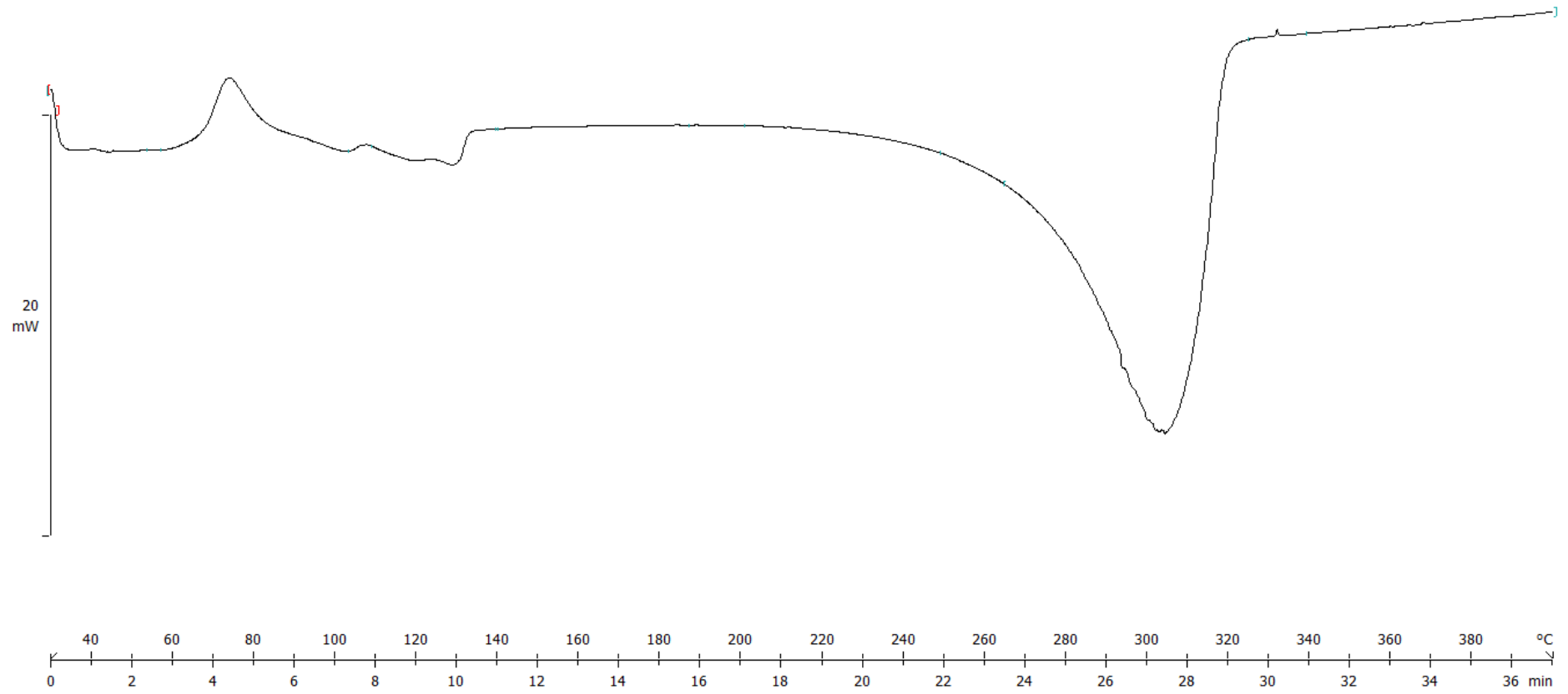


Figura 21. Termograma DSC del PLA con catalizador.

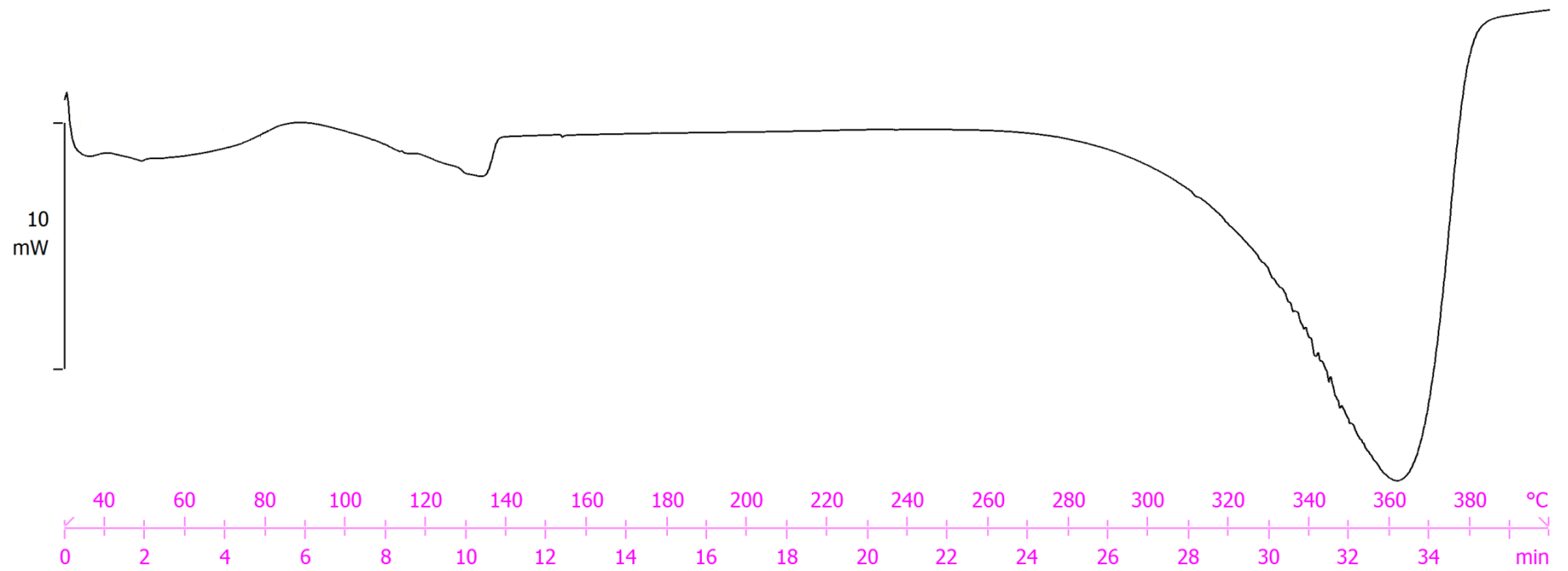


Figura 22. Termograma DSC del PLA sin catalizador.

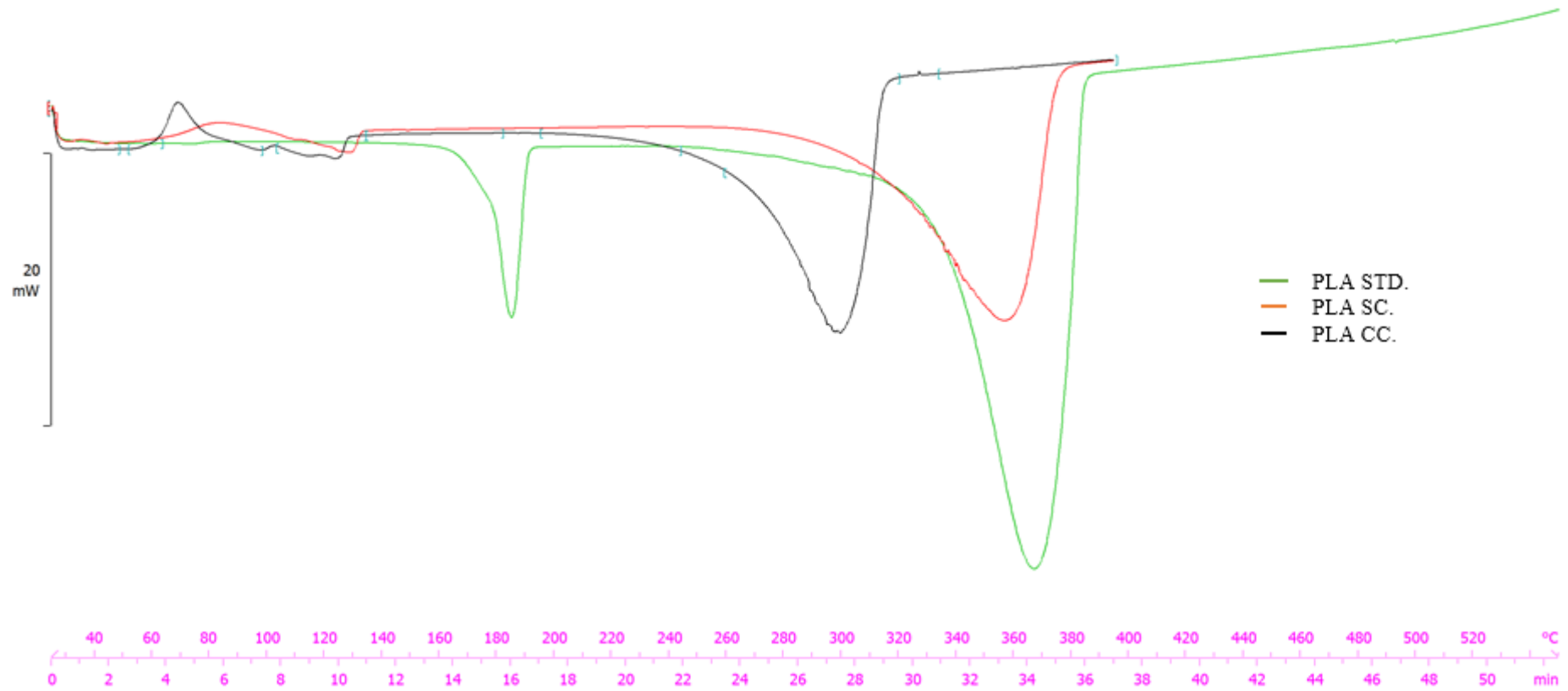


Figura 23. Termogramas DSC del PLA. SC: sin catalizador, CC: con catalizador, STD: estándar.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Se realiza la síntesis de PLA, mediante el método de policondensación con catalizador y policondensación sin catalizador, comparando el biopolímero obtenido con el estándar de referencia mediante análisis de espectroscopia vibracional FT-IR ATR, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

La fabricación de PLA a nivel de laboratorio por el método de policondensación con catalizador se realiza a la temperatura de 180°C, durante 8 horas de reacción, 6 % en peso de Zn, con un rendimiento de 67,53% en peso.

Se realiza la síntesis de PLA a nivel de laboratorio por el método de policondensación libre de catalizador se da a la temperatura de 180°C, en un periodo de 20 horas de reacción, con un rendimiento de 68,83% en peso.

La producción industrial de PLA es factible utilizando el método de policondensación con catalizador y policondensación sin catalizador, ya que no se requiere condiciones críticas de presión y temperatura para su elaboración.

El biopolímero que presenta mayor coincidencia en los análisis FTIR, DSC y TGA es el que se sintetizó sin catalizador de zinc.

5.2. Recomendaciones

Replicar el presente estudio, usando como materia prima desechos orgánicos o recursos naturales.

Realizar pruebas mecánicas, de los biopolímeros obtenidos por los dos métodos propuestos, con el objeto de conocer la elasticidad, carga máxima de tensión, resistencia a la ruptura, entre otras propiedades.

Determinar el peso molecular de los biopolímeros formados, ya que esta propiedad

es de gran importancia para otorgar una aplicación particular.

Continuar el estudio de materiales biodegradables que sean amigables con el medio ambiente y se impulse la implementación de las Biorefinería.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achmad, F., Yamane, K., Quan, S., & Kokugan, T. (2009). Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*, 151(1), 342-350.
- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., & Yamaguchi, A. (1995). Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(8), 2125-2131.
- Anastas, P. T., Kirchhoff, M. M., & Williamson, T. C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, 221(1), 3-13.
- Araya-Cloutier, C., Rojas-Garbanzo, C., & Velázquez-Carillo, C. (2010). Síntesis de ácido láctico, a través de la hidrólisis enzimática simultánea a la fermentación de un medio a base de un desecho de piña (Ananas comosus), para su uso como materia prima en la elaboración de ácido poliláctico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(7), 407.
- Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A., Lemaire, J., Sancelme, M., & Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441-452.
- Castro, P., Paola, N., & Olivero Verbel, J. T. (2011). GREEN CHEMISTRY: A NEW CHALLENGE. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182.
- Coello Ortiz, V., & Garces Barcia, C. (2015). *Análisis de propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz iniap aplicando el calorímetro diferencial de barrido (dsc)*. Espol.
- Consuelo, P., & Almudena, M. (2015). Desarrollo de materiales compuestos de matrices biopoliméricas para aplicaciones en la industria electrónica.
- Cortés, M. G., Gallo, L. C., Carvajal, Y. A., & Suárez, E. G. (2014). La integración de procesos en el esquema de una biorrefinería. *Afinidad*, 71(568).
- Choubisa, B., Patel, M., & Dholakiya, B. (2013). Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) using a solid acid catalyst system in the polycondensation method. *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), 3063-3070.
- Danner, H., Madzingaidzo, L., Thomasser, C., Neureiter, M., & Braun, R. (2002). Thermophilic production of lactic acid using integrated membrane bioreactor systems coupled with monopolar electro dialysis. *Applied microbiology and biotechnology*, 59(2-3), 160-169.

- de la Hoz Ayuso, A. (2009). Los estudios de posgrado en química sostenible en España. *Educación química*, 20(4), 405-411.
- de la Torre-Cantero, J., Saorín, J. L., Meier, C., Melián-Díaz, D., & Drago-Díaz Alemán, M. (2015). Creación de réplicas de patrimonio escultórico mediante reconstrucción 3D e impresoras 3D de bajo coste para uso en entornos educativos. *Arte, individuo y Sociedad*, 27(3).
- Del Angel Lopez, d. (2009). *Estudio y síntesis en la producción de ácido poliláctico*.
- del Pilar, C. M. M., Pilar, C. R., Consuelo, E. L., Soledad, E. S., Angeles, F. M., Marta, P. T., & Dionisia, S. D. C. (2012). *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde*: Editorial UNED.
- Diab, T., Biliaderis, C. G., Gerasopoulos, D., & Sfakiotakis, E. (2001). Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(10), 988-1000.
- Díaz Cajiao, S. F., Hernández, H., & Roosvel, A. (2012). Diseño, fabricación y comercialización de bolsas biodegradables.
- Domenek, S., Feuilloley, P., Gratraud, J., Morel, M.-H., & Guilbert, S. (2004). Biodegradability of wheat gluten based bioplastics. *Chemosphere*, 54(4), 551-559.
- Duran, H. A. E., Parada, D. C., Laverde, D., Peña, D. Y., & Vásquez, C. (2007). Obtención de ácido poli l-láctico mediante policondensación con catalizador de cinc metálico. *Scientia et Technica*, 1(36).
- Duran, J. (2005). Formulación para la obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca, variedad MBRA 383. *Revista Guillermo de Ockham*, 3(2).
- Gao, Q., Lan, P., Shao, H., & Hu, X. (2002). Direct synthesis with melt polycondensation and microstructure analysis of poly (L-lactic acid-co-glycolic acid). *Polymer journal*, 34(11), 786-793.
- Guanoluisa, C., & Ismael, R. (2015). *Obtención de Ácido Poli Láctico a partir de lactosuero para la fabricación de empaque primarios*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
- Haugaard, V. K., Udsen, A. M., Mortensen, G., Høegh, L., Petersen, K., & Monahan, F. (2001). Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. *Starch-Stärke*, 53(5), 189-200.
- Kyrikou, I., & Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125-150.
- Litchfield, J. H. (1996). Microbiological production of lactic acid. *Advances in applied microbiology*, 42, 45-95.

- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 145-152.
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*, 72(3).
- Martínez Navarrete, N. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*: Universidad Politécnica de Valencia.
- Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*(8), 57-67.
- Millán, G. G. (2015). Biorrefinerías, sistemas integrados para el futuro.
- Monreal, C. M. (2008). La Utilización de los Residuos Agrícolas y Otros Desechos Para la Producción de Bioenergía, Biocombustibles y Bioproductos. *Health/Energy. Nano-and Bio-technologies-unicencia. ambientalex. info*, 1-17.
- Montañez, N. D., Gelves, M., Estupiñán, H., Vásquez, C., & Peña, D. (2017). Evaluación de la adsorción de colágeno sobre matrices de PLA-PGA-Biocerámico-Quitosano mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. *Puente*, 5(2), 27-32.
- Moon, S. I., Lee, C. W., Miyamoto, M., & Kimura, Y. (2000). Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(9), 1673-1679.
- Pájaro Castro, N. P., & Olivero Verbel, J. T. (2011). Química verde: un nuevo reto. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21(2).
- Petersen, K., & Nielsen, P. (2000). *Potential biologically based food packaging: A Danish study*. Paper presented at the The Food Biopack Conference, Copenhagen (Denmark), 27-29 Aug 2000.
- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.
- Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. d. C. T. (2004). *Análisis y diseño de experimentos*: McGraw-Hill.
- Sachan, N. K., Ghosh, S., & Bhattacharya, A. (2012). Differential Scanning Calorimetric Analysis of Drug-Polymer Interaction in Glutinous Rice Based

- Microbeads. *Asian Journal of Chemistry*, 24(5), 2207.
- Sánchez, L. W. L. (2015). Análisis de las políticas públicas sobre el cambio climático en el Ecuador.
- Segura, D., Noguez, R., & Espín, G. (2007). Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología V14 CS3. indd*, 361-372.
- Serna, L., & Albán, F. (2011). Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones. *Ingeniería y competitividad*, 5(1), 16-26.
- Södergård, A. (2000). *Lactic acid based polymers for packaging materials for the food industry*. Paper presented at the The Food Biopack Conference, Copenhagen (Denmark), 27-29 Aug 2000.
- Stevens, E. S. (2002). *Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics*: Princeton University Press.
- Stoffel, R. B., Felissia, F. E., Evangelina, M., & Vallejos, M. C. A. CAPÍTULO 5: APLICACIÓN DE LA BIORREFINERÍA. *% &*, 171.
- Tejada Tovar, R. E. *Obtención de ácido láctico por fermentación de almidón de ñame espinoso mediante el Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus y el Streptococcus thermophilus para su uso en la producción de ácido poliláctico*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín.
- Vallejos, M. E. CAPÍTULO 2: PRODUCTOS DE LA BIORREFINERÍA. *% &*, 21.
- Veloz, J., De La Torre, R., Ruiz Mendieta, J., & Rivera Procel, S. (2009). Proyecto para reciclar el almidón de la yuca para la fabricación de fundas plásticas orgánicas.
- Vivir, P., & DE ACCIÓN, P. (2013). Plan Nacional para el Buen Vivir. Recuperado el 01/12/2017 *Obtenido de <http://documentos.senplades.gob.ec/Plan%20Nacional%20Buen%20Vivir>*, 2, 02013-02017.
- Volonté, M. G., & Quiroga, P. (2013). Análisis farmacéutico.
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications *Biomedical science, engineering and technology*: InTech.
- Zapata, D., Pujol, R., & Coda, F. (2012). Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad de medio ambiente. *Técnica Industrial*, 297, 76-80.
- Zhang, P., Whistler, R. L., BeMiller, J. N., & Hamaker, B. R. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. *Carbohydrate polymers*, 59(4), 443-458.

ANEXOS

ANEXOS

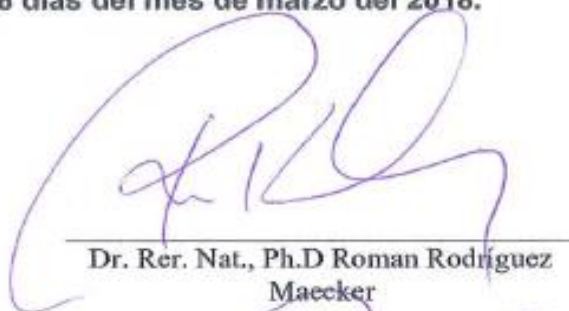


DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita:
JOHANA STEFANY TROYA RUIZ

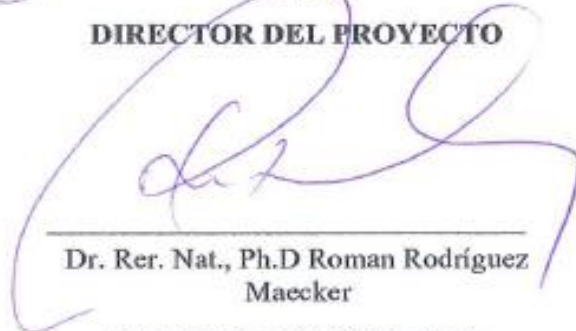
En la ciudad de Latacunga, a los **08 días del mes de marzo del 2018.**



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez
Maecker

DIRECTOR DEL PROYECTO

Aprobado por:



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez
Maecker

DIRECTOR DE CARRERA



Dr. Freddy Jaramillo Checa

SECRETARIO ACADÉMICO

