



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Optimización del proceso de síntesis de ácido poliláctico (PLA) mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida asistida por extrusión reactiva (REX)

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Miranda Pinzon, Mario Nicolas

Tutor/a: Balart Gimeno, Rafael Antonio

Cotutor/a: Gómez Caturla, Jaume

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

RESUMEN

“Optimización del proceso de síntesis de ácido poliláctico (PLA) mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida asistida por extrusión reactiva (REX)”

El presente trabajo se ha centrado en la obtención y el estudio de las propiedades de ácido poliláctico producido mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP) asistida por extrusión reactiva (REX). El estudio se centró en 3 factores importantes, el avance de la reacción con respecto al tiempo, el estudio del efecto de un agente antioxidante como el α -tocoferol y por último el estudio de la relación entre la lactida y el catalizador utilizado en este trabajo el etilhexanoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Para el desarrollo del primer estudio se llevó a cabo el seguimiento de la reacción mediante un muestreo cada 3 minutos de reacción hasta completar 10 muestras a los 27 min de reacción, como resultado se logró evidenciar un tiempo óptimo de reacción en torno a los 18 minutos, el segundo factor se estudió al preparar dos muestras, una con antioxidante y otra carente de él, a estas se les realizaron diversos ensayos para obtener las propiedades mecánicas, térmicas, colorimétricas y químicas para evaluar cual presentaba las mejores propiedades como PLA. De acuerdo con los resultados, la muestra que presentaba antioxidante en su formulación mostró un mejor comportamiento, presentando un aumento en todas las propiedades mecánicas y térmicas del material además presentando a su vez un mayor peso molecular asociado. El tercer factor fue evaluado mediante las mismas técnicas que fueron utilizadas para el segundo, en este se varió la relación molar entre el monómero y el catalizador en relaciones 1/500, 1/1000, 1/2000 y 1/5000, el resultado de este estudio presento a la relación 1/1000 como la formulación con las mejores propiedades acercándose a las propiedades teóricas de un PLA puro con un peso molecular asociado cercano a los 30000 g/mol. En general, se logró la obtención de PLAs con propiedades deseables mediante la extrusión reactiva de l-lactida encontrando los parámetros de proceso y formulación óptimos para este proceso.

Palabras clave: polilactida (PLA); polimerización por apertura de anillo (ROP); lactida; extrusión reactiva (REX); poliéster; caracterización.

SUMMARY

“Optimization of the processing synthesis of polylactic acid (PLA) by ring opening polymerization (ROP) of lactide, assisted by reactive extrusion (REX)”

The present work has focused on the production and study of the properties of polylactic acid produced through ring-opening polymerization (ROP) assisted by reactive extrusion (REX). The study concentrated on three important factors: the progress of the reaction over time, the effect of an antioxidant agent such as α -tocopherol, and the relationship between lactide and the catalyst used in this work, tin(II) ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). For the development of the first study, the reaction was monitored by sampling every 3 minutes of reaction until 10 samples were obtained at 27 minutes of reaction. As a result, an optimal reaction time of around 18 minutes was determined. The second factor was studied by preparing two samples, one with the antioxidant and one without it. Various tests were performed on these samples to obtain the mechanical, thermal, colorimetric, and chemical properties to evaluate which presented the best properties as PLA. According to the results, the sample with the antioxidant in its formulation showed better performance, with improvements in all mechanical and thermal properties of the material, and also a higher associated molecular weight. The third factor was evaluated using the same techniques as the second factor, varying the molar ratio between the monomer and the catalyst at ratios of 1/500, 1/1000, 1/2000, and 1/5000. The result of this study indicated that the 1/1000 ratio had the best properties, approaching the theoretical properties of pure PLA with an associated molecular weight close to 30,000 g/mol. In general, desirable PLAs were obtained through reactive extrusion of l-lactide, identifying the optimal process and formulation parameters for this process.

Keywords: polylactide (PLA); ring-opening polymerization (ROP); lactide; reactive extrusion (REX); polyester; characterization.

RESUM

“Optimització del procés de síntesi d'àcid polilàctic (PLA) mitjançant polimerització per-apertura d'anell (ROP) de lactida, assistida per extrusió reactiva (REX)”

El present treball s'ha centrat en l'obtenció i l'estudi de les propietats de l'àcid polilàctic produït mitjançant la polimerització per obertura d'anell (ROP) assistida per extrusió reactiva (REX). L'estudi es va centrar en tres factors importants: l'avanç de la reacció amb respecte al temps, l'estudi de l'efecte d'un agent antioxidant com l' α -tocoferol i, per últim, l'estudi de la relació entre la lactida i el catalitzador utilitzat en aquest treball, l'etilhexanoat d'estany ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Per al desenvolupament del primer estudi es va fer un seguiment de la reacció mitjançant un mostreig cada 3 minuts de reacció fins a completar 10 mostres als 27 minuts de reacció. Com a resultat, es va evidenciar un temps òptim de reacció al voltant dels 18 minuts. El segon factor es va estudiar en preparar dues mostres, una amb antioxidant i l'altra sense, a les quals es van fer diversos assajos per obtenir les propietats mecàniques, tèrmiques, colorimètriques i químiques per avaluar quina presentava les millors propietats com a PLA. Segons els resultats, la mostra que presentava antioxidant en la seua formulació va mostrar un millor comportament, presentant un augment en totes les propietats mecàniques i tèrmiques del material, a més d'un major pes molecular associat. El tercer factor va ser avaluat mitjançant les mateixes tècniques que es van utilitzar per al segon, variant la relació molar entre el monòmer i el catalitzador en relacions 1/500, 1/1000, 1/2000 i 1/5000. El resultat d'aquest estudi va mostrar la relació 1/1000 com la formulació amb les millors propietats, acostant-se a les propietats teòriques d'un PLA pur amb un pes molecular associat proper als 30.000 g/mol. En general, es van obtenir PLAs amb propietats desitjables mitjançant l'extrusió reactiva de l-lactida, trobant els paràmetres de procés i formulació òptims per a aquest procés.

Paraules clau: polilactida (PLA); polimerització per obertura d'anell (ROP); lactida; extrusió reactiva (REX); polièster; caracterització.

Tabla de Contenidos

RESUMEN	1
SUMMARY	3
RESUM.....	5
ABREVIATURAS.....	9
LISTADO DE FIGURAS	13
LISTADO DE TABLAS.....	17
I. INTRODUCCIÓN.....	19
I.1. Introducción.....	21
I.2. Biopolímeros en el ámbito de la ingeniería	23
I.2.1. Biopolímeros Según su origen.....	24
I.2.2. Biopolímeros según degradación.....	26
I.3. Tecnologías de Ácido Poliláctico.....	27
I.3.1. Métodos de síntesis de PLA.....	28
I.3.2. Aplicaciones del PLA.....	29
I.4. Procesos de Extrusión reactiva de polímeros	33
I.4.1. Modificación de polímeros	34
I.4.2. Síntesis de Polímeros	35
I.5. Síntesis de PLA mediante Extrusión Reactiva	36
II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	39
II.1. Objetivo general.....	41
II.2. Objetivos particulares	41
III. EXPERIMENTAL	43

III.1. Materiales.....	45
III.2. Procesos de fabricación	48
III.3. Técnicas y ensayos de caracterización	51
III.3.1. Técnicas de caracterización mecánica.....	51
III.3.2. Técnicas de caracterización térmica.....	54
III.3.3. Técnicas de caracterización de absorción de agua.....	59
III.3.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual.....	60
III.3.5. Técnicas de caracterización química.....	62
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
IV.1. Resultados del estudio de la reacción de polimerización de PLA	69
IV.1.1. Técnicas de caracterización Térmica	69
IV.1.2. Técnicas de caracterización Química.....	71
IV.2. Resultados del estudio del efecto de antioxidante en la polimerización de PLA y el estudio de la relación monómero-catalizador en la polimerización de PLA.....	75
IV.2.1. Técnicas de caracterización mecánica	75
IV.2.2. Técnicas de caracterización térmica.....	81
IV.2.3. Técnicas de caracterización de absorción de agua	87
IV.2.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual.....	88
IV.2.5. Técnicas de caracterización química.....	89
V. CONCLUSIONES.....	93
V.1 Conclusiones	95
V.2 Líneas de investigación futuras	96
REFERENCIAS	97

ABREVIATURAS

REX	Extrusión reactiva
ROP	Polimerización por apertura de anillo
PLA	Ácido poli(láctico)
Bio-PE	Biopolietileno
PBS	Polibutilensuccinato
PCL	Policaprolactona
Sn(Oct) ₂	Etilhexanoato de estaño
P(Ph) ₃	Trifenilfosfina
PLGA	Poli(D,L lactida-co-glicólido)
D-La	Ácido D-láctico
L-La	Ácido L-láctico
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
L	Longitud
D	Diámetro
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TMA	Análisis térmico mecánico
DMTA	Análisis térmico-mecánico-dinámico
TGA	Análisis termogravimétrico
RMN	Resonancia magnética nuclear
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

ϵ_b	Alargamiento a la rotura
R_m	Tensión máxima
E	Módulo elástico
L_f	Longitud final
L_0	Longitud inicial
T_f	Temperatura final
T_0	Temperatura inicial
S_0	Sección inicial
σ	Tensión
ϵ	Deformación unitaria
mm	Milímetros
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_{cc}	Temperatura de recristalización en frío
T_m	Temperatura de fusión
T_d	Temperatura de degradación
X_c	Cristalinidad
ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔH_{cc}	Entalpía de recristalización
$\Delta H_{100\%}$	Entalpía teórica de fusión del polímero con 100% de cristalinidad
mg	Miligramos
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados

min	Minutos
μl	Microlitros
rpm	Revoluciones por minuto
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
$[\eta]_{\text{RED}}$	Viscosidad reducida
$[\eta]_{\text{SP}}$	Viscosidad específica
$[\eta]_{\text{Rel}}$	Viscosidad relativa
η_0	Viscosidad del disolvente puro
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdidas
δ	Ángulo de fase
$\tan \delta$	Coefficiente de amortiguamiento
ATR	Reflectancia total atenuada
cm	Centímetros
MPa	Megapascales
kJ	Kilojulios
m	Metros
$T_{5\%}$	Temperatura a la cual el material pierde un 5% de su masa
DTG	Primera derivada del TGA
CET	Coefficiente de dilatación térmica

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de polímeros hasta el 2020 [2].	21
Figura 2. Esquema general de la producción y desecho de los polímeros en 2019 [3]...	22
Figura 3. Esquema general de la producción y aplicaciones de los bioplásticos en 2019[3]	23
Figura 4. Condensación vía enzimática de aminoácidos [9]	24
Figura 5. Celulosa.....	25
Figura 6. Proceso de producción de PLA a partir del ácido láctico [15].....	25
Figura 7. PBS.	26
Figura 8. Ácido poliláctico (PLA).....	27
Figura 9. Esquema del ROP de la lactida [15]	28
Figura 10. Procesos de producción de PLA [18]	29
Figura 11. Usos y demanda del PLA.	30
Figura 12. Membrana de PLA utilizada para la reparación de un tendón dañado [29]	31
Figura 13. Vaso de PLA.	31
Figura 14. Filamentos de PLA.	32
Figura 15. Redes de cultivo.	33
Figura 16. Estructura química de: A) dicumil peróxido B) Peróxido de benzoilo.	34
Figura 17. Estructuras químicas de: a) D,L-Lactida b) glicólido c) estructura química del poli (D,L lactida-co-glicólido) (PLGA) [2].....	35
Figura 18. Polimerización por adición [45].....	36
Figura 19. Polimerización por condensación.....	36
Figura 20. Esquema de la extrusión reactiva de PLA [47]	37
Figura 21. Estructura química de la l-lactida.....	45
Figura 22. Estructura química del Sn(Oct) ₂	46

Figura 23. Estructura química del 1-dodecanol.	46
Figura 24. Estructura química del α -tocoferol.....	47
Figura 25. Microextrusora.	48
Figura 26. Evolución del torque con respecto al tiempo del REX.	49
Figura 27. Microinyectora IM12.	50
Figura 28. Probetas de tracción: A)PLA_1/1000_antiox b)PLA_1/500_antiox c)PLA_1/2000_antiox d)PLA_1/5000_antiox.	50
Figura 29. Equipo para ensayo de impacto Charpy.	52
Figura 30. Equipo para ensayo de tracción.....	53
Figura 31. Durómetro.	54
Figura 32. Discovery DSC 25.	55
Figura 33. crisoles de aluminio DSC.....	56
Figura 34. Equipo TMA.	57
Figura 35. Equipo DMTA.	58
Figura 36. Termobalanza TG-DSC2.	59
Figura 37. Representación gráfica del ángulo de contacto de un disolvente sobre una superficie.	59
Figura 38. Goniómetro.....	60
Figura 39. Espacio cromático.	61
Figura 40. Colorímetro.....	61
Figura 41. Espectrómetro RMN.....	62
Figura 42. Espectrofotómetro.	63
Figura 43. Viscosímetro capilar.	64
Figura 44. Termogramas DSC a diferentes tiempos del proceso de extrusión reactiva. 70	
Figura 45. Espectros RMN.	72
Figura 46. Espectros FTIR.....	73

Figura 47. Espectros FTIR L-lactida (0 min) y PLA obtenido (18 min).....	74
Figura 48. Resistencia al impacto de las distintas formulaciones.....	76
Figura 49. Curvas de tracción de todas las formulaciones.	77
Figura 50. Alargamiento a la rotura.....	78
Figura 51. Módulo de Young.....	79
Figura 52. Tensión máxima a la rotura.....	79
Figura 53. Dureza Shore D de las distintas formulaciones.....	80
Figura 54. Termogramas DSC.....	81
Figura 55. Porcentaje de variación de las dimensiones de las formulaciones con respecto a la temperatura.....	82
Figura 56. Módulo de almacenamiento.....	84
Figura 57. Módulo de pérdida.....	84
Figura 58. Coeficiente de amortiguamiento.	85
Figura 59. Variación de la masa con respecto a la temperatura.	86
Figura 60. Primera derivada DGT de la curva de variación de masa con respecto a la temperatura.....	86
Figura 61. Ángulos de Contacto.....	88
Figura 62. Apariencia visual de las probetas obtenidas: A)PLA_1/1000_antiox b)PLA_1/500_antiox c)PLA_1/2000_antiox d)PLA_1/5000_antiox.	89
Figura 63. Espectros FTIR de las muestras.	90
Figura 64. Pesos moleculares de los PLA obtenidos.	91

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del proceso REX para PLA	37
Tabla 2. Propiedades de la l-lactida	45
Tabla 3. Propiedades del Sn(Oct) ₂	46
Tabla 4. Propiedades del 1-dodecanol.....	47
Tabla 5. Propiedades del α -tocoferol	47
Tabla 6. ensayos realizados.....	48
Tabla 7. Transiciones térmicas obtenidas a partir de los DSC de las muestras de la extrusión reactiva a diferentes tiempos. * El valor de cristalinidad calculado para los 9 minutos se realizó teniendo en cuenta un 100% de PLA en la muestra.	71
Tabla 8. Numeración de los ensayos realizados.	75
Tabla 9. Resiliencia	76
Tabla 10. Parámetros mecánicos del ensayo de tracción	79
Tabla 11. Dureza Shore D.....	80
Tabla 12. Transiciones térmicas obtenidas a partir de los termogramas DSC.....	82
Tabla 13. Coeficientes de dilatación térmica antes de la T _g y después de la T _{cc}	83
Tabla 14. Temperaturas de transición vítrea extraídas del DMTA.	85
Tabla 15. Temperaturas de degradación.....	87
Tabla 16. Coordenadas del espacio cromática CIEL-Lab de las muestras.	89

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I. Introducció

I.1. Introducció

Actualmente la humanidad está afrontando un periodo de crisis sin precedentes en su historia, esto causado por los altos niveles de contaminación que se presentan en el planeta, uno de los principales factores de esto es la acumulación masiva de residuos plásticos procedentes de la industria petroquímica, por esto las naciones unidas han optado por plantearse el reto de eliminar por completo la utilización de plásticos de un solo uso para 2030, centrándose en la producción de biopolímeros de origen renovable con una huella de carbono asociada baja o en la producción de polímeros biodegradables que puedan descomponerse con facilidad.

Desde los años 50 la producción de Plásticos se ha disparado a nivel mundial hasta llegar a los 368 millones de toneladas, valores asociados con el auge del sector del envase y el embalaje donde el uso de polímeros se extiende cada día más, a pesar del estancamiento en la producción mundial de plásticos en 2020 debido a la pandemia se espera que la producción total de plásticos a nivel mundial vuelva a presentar un crecimiento como el que estaba llevando antes de esto. La figura 1 presenta la producción mundial de plásticos hasta el 2020 en toneladas métricas[1], [2].

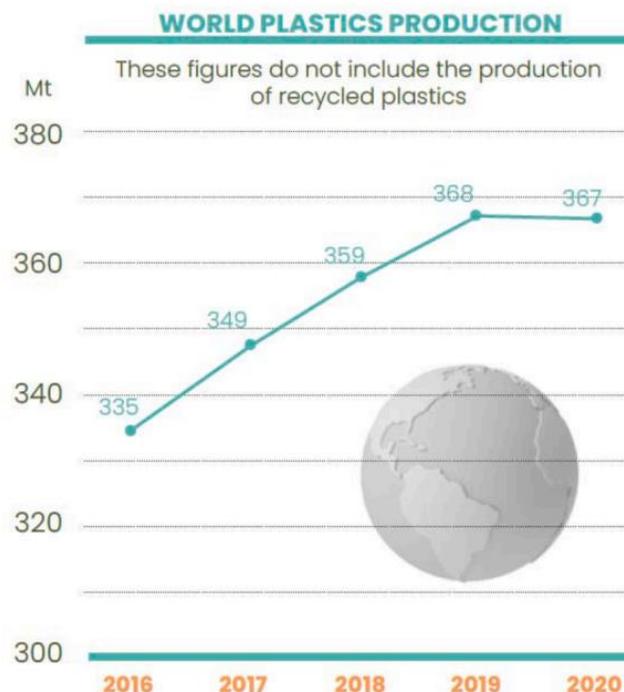


Figura 1. Producción mundial de polímeros hasta el 2020 [2].

En la Figura 2 podemos observar la producción mundial de polímeros para el año 2019, donde podemos ver la gran disparidad que se presenta entre la producción de polímeros de origen petroquímico con respecto a polímeros biodegradables, siendo este último un 1% de la producción global, siendo a su vez solo el 54% de estos polímeros

I. Introducció

biodegradables, esta figura también presenta el destino final de los polímeros producidos donde podemos observar que solo el 10% de estos se reciclan mientras que el 5% se lleva a compostaje para su descomposición, basándonos en estos valores nos damos cuenta que queda un largo camino por recorrer para la sustitución de todos los polímeros de origen petroquímico que son producidos en la actualidad, el panorama no pinta tan desalentador dado que si bien las proporciones son muy dispares, todo el mundo lleva los últimos años apostando por la producción de biopolímeros mediante una gran cantidad de estudios sobre la síntesis, aplicaciones y desecho de este tipo de materiales, presentando un gran cambio en la mentalidad de la sociedad, la cual busca reducir en la mayor medida posible la huella de carbono que se está generando en la actualidad [3], [4] [5]

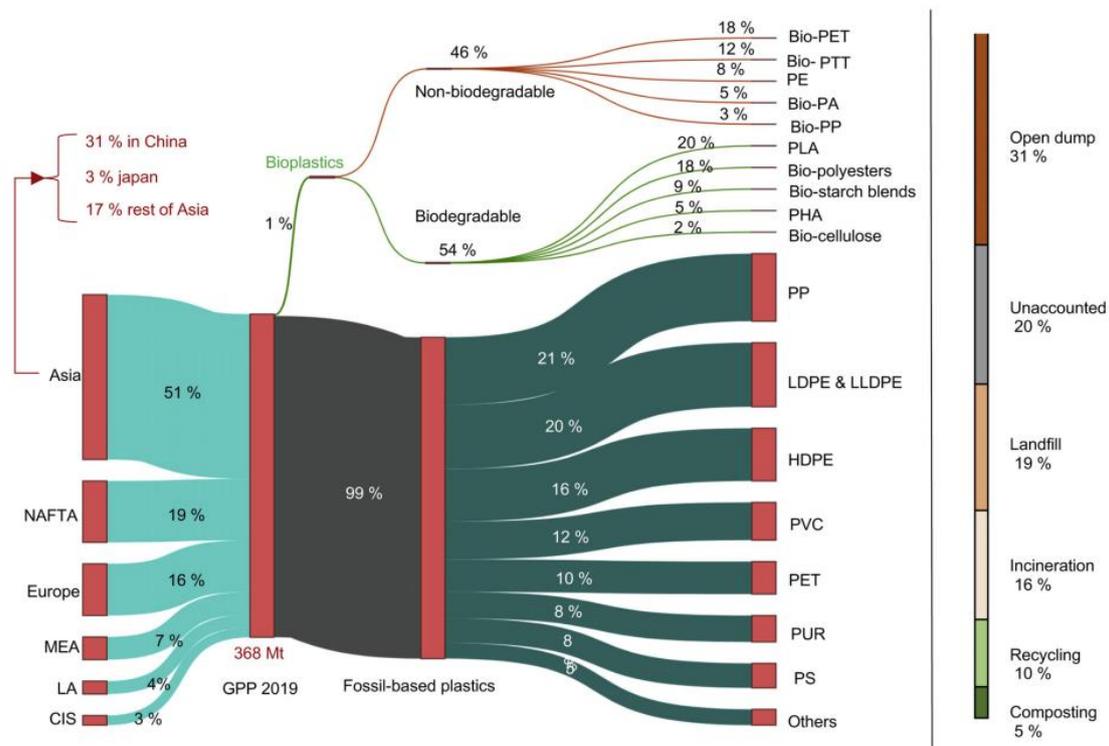


Figura 2. Esquema general de la producción y desecho de los polímeros en 2019 [3]

La figura 3 presenta la producción de bioplásticos por continente como las principales aplicaciones en las cuales se usan estos materiales, donde podemos observar lo ya comentado con anterioridad y es el hecho de que la principal aplicación actual tanto para polímeros petroquímicos como para polímeros biodegradables es el sector de embalaje y empaquetado, seguido del sector textil, estos dos sectores son de los sectores que presentan una mayor huella de carbono asociada en cuanto al tratamiento de residuos industriales se refieren por lo cual es de esperar que los nuevos materiales que se están investigando y desarrollando apunten a estos dos sectores [3].

I. Introducción

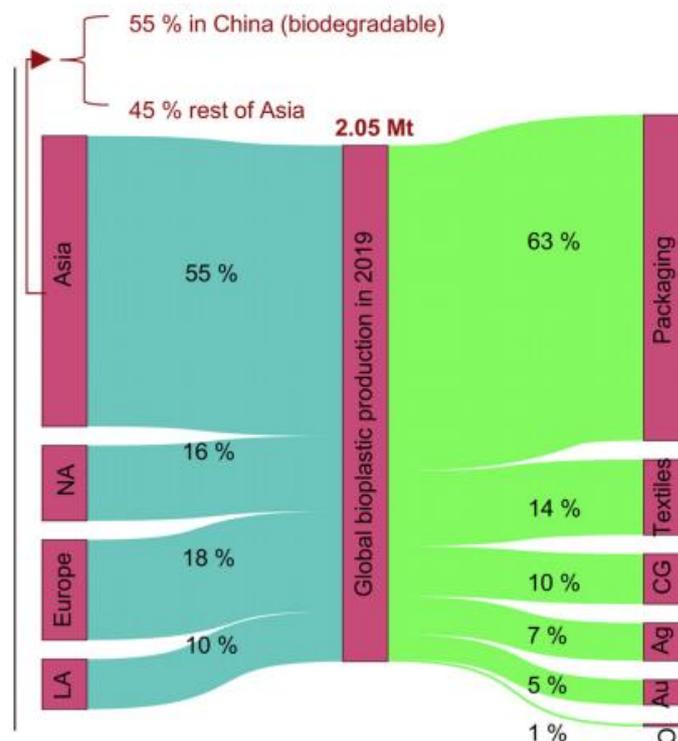


Figura 3. Esquema general de la producción y aplicaciones de los bioplásticos en 2019[3]

Entre todos los biopolímeros que se producen hoy en día el ácido poliláctico es uno de los más llamativos al ser un material que presente excelentes propiedades térmicas y mecánicas, perfecto para una gran variedad de aplicaciones como en la industria del embalaje [6] donde el PLA se presenta como un sustituto perfecto para una gran variedad de polímeros que hasta el momento se producían por una vía petroquímica. Recordemos que esta es la industria donde se utilizan la mayor cantidad de materiales poliméricos en la actualidad, por lo cual el tener alternativas como el PLA podrá permitir cumplir con los objetivos de las naciones unidas para el 2030 en lo referente a la utilización de plásticos de un solo [2], [7].

I.2. Biopolímeros en el ámbito de la ingeniería

Los Biopolímeros son aquellos materiales plásticos que presentan relación con materiales renovables ya sea por ser plásticos de origen natural, por ser producidos a partir de materias primas naturales o por ser materiales biodegradables, de la misma forma que los polímeros convencionales, los biopolímeros son macromoléculas formadas por dos o más unidades monoméricas que se repiten consecutivamente en la estructura molecular del polímero, estas estructuras al estar relacionadas con materiales renovables tienden a mantener estas propiedades manteniendo así una baja huella de

I. Introducció

carbono asociada[8], [9], [10]. Existen dos clasificaciones principales al momento de hablar de los biopolímeros estas son según su origen y según degradación [11], [12]

I.2.1. Biopolímeros Según su origen

Biopolímeros naturales

La primera clasificación son los biopolímeros naturales, estos hacen referencia a los polímeros que son producidos por los seres vivos, un ejemplo claro de esto son las proteínas un polímero que se produce de manera natural mediante una reacción de condensación vía enzimática de aminoácidos, los cuales actúan como la unidad monomérica del polímero producido, la figura 4 presenta la reacción mencionada para dos aminoácidos [9], [13].

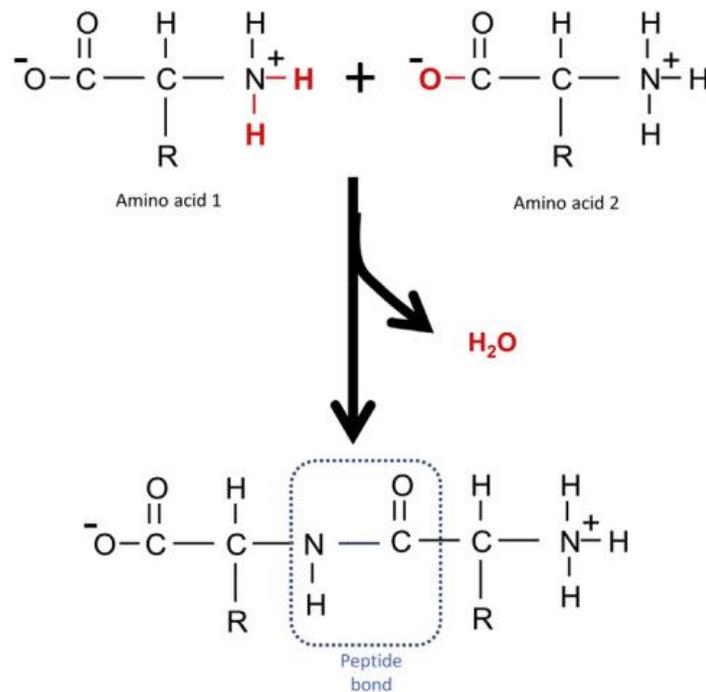


Figura 4. Condensación vía enzimática de aminoácidos [9]

Otros ejemplos de biopolímeros naturales son los polisacáridos, moléculas producidas para el almacenamiento de energía o como estructura de las paredes celulares de bacterias, hongos y plantas, el ejemplo más común para estas estructuras es la celulosa (Figura 5.), un biopolímero presente en la mayoría de la biomasa del planeta y que es usado para diversas aplicaciones en la industria química [9]

I. Introducció

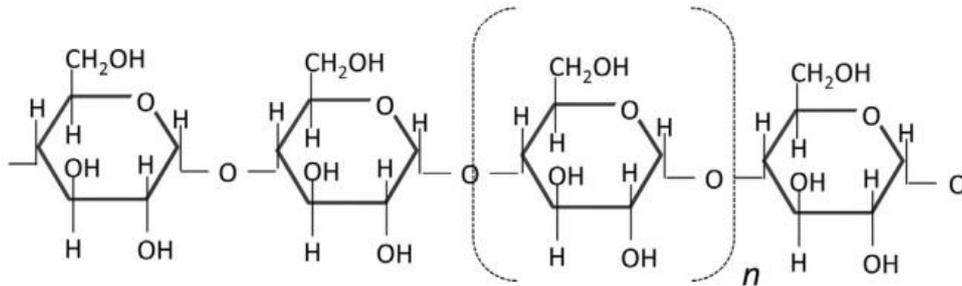


Figura 5. Celulosa.

Biopolímeros sintetizados a partir de fuentes naturales

Esta clasificación de materiales hace referencia a todos los materiales que son sintetizados de manera artificial pero que se producen a partir de fuentes renovables, un ejemplo de esto es el biopolietileno, el cual se obtiene a partir del etanol proveniente de fuentes naturales y renovables como la caña de azúcar [4], otro ejemplo de esto es el polímero principal del presente trabajo, el PLA[14], que como se mencionara más adelante es un biopolímero obtenido a partir de la condensación, despolimerización y polimerización por apertura de anillo del ácido láctico (Figura 6.) [13], [15]

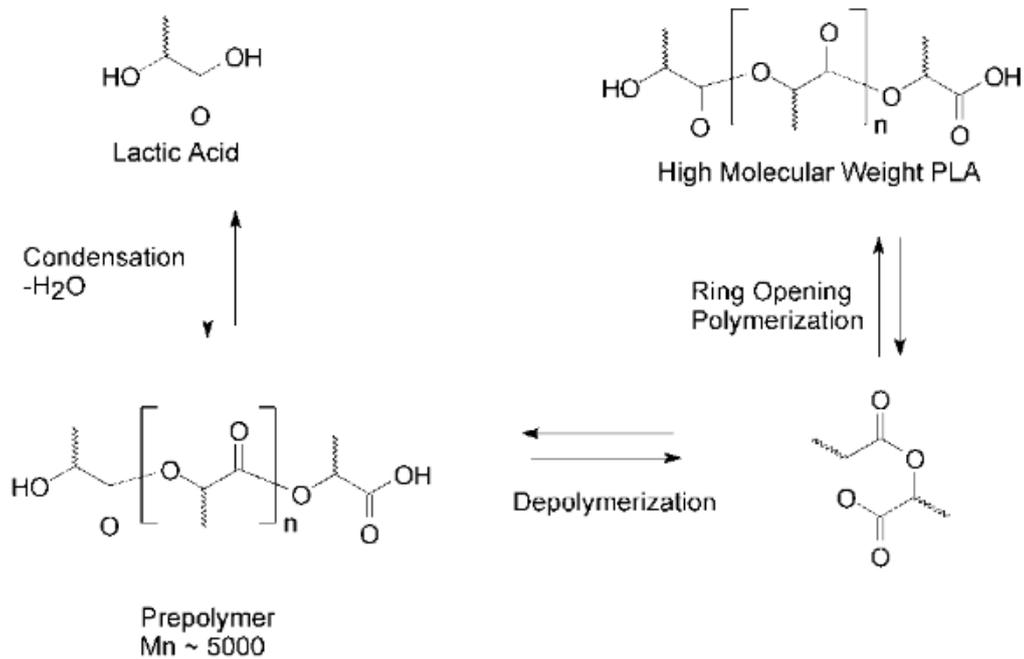


Figura 6. Proceso de producción de PLA a partir del ácido láctico [15]

I. Introducció

Polímeros petroquímicos biodegradables

La última categoría de esta clasificación hace referencia a polímeros producidos a partir del petróleo y sus derivados, estos se encuentran en esta clasificación dado que si bien no son producidos a partir de una fuente renovable estos presentan características biodegradables pudiendo descomponerse en presencia de agentes biológicos típicos de los compostajes industriales, algunos ejemplos de estos son los poliésteres alifáticos como el polibutilén succinato (PBS), producto producido mediante la reacción de Reppe entre el acetileno y el formaldehído, productos derivados del petróleo [11] La figura 7. presenta la estructura química del PBS [16]

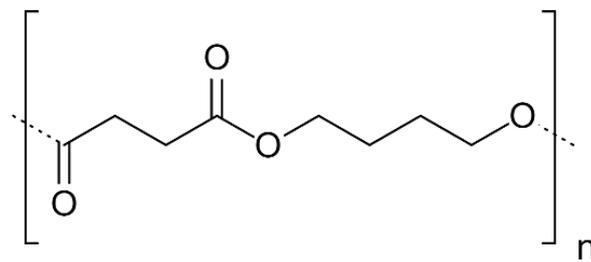


Figura 7. PBS.

I.2.2. Biopolímeros según degradación

Biopolímeros biodegradables

En esta clasificación se presentan la gran mayoría de biopolímeros, estos materiales sufren degradación a causa de diversos agentes biológicos como lo es la degradación por acción de microorganismos u otros seres vivos e hidrólisis en condiciones específicas de humedad, algunos ejemplos de estos materiales son el PLA, la celulosa o el quitosano, entre otros [17]

Biopolímeros No biodegradables

Esta clasificación contraria a lo ya mencionado presenta biopolímeros que por su composición química no pueden descomponerse o degradarse por acción de agentes biológicos, en su lugar requieren de un postprocesado para eliminarse, esto por supuesto presenta una huella de carbono que debe evaluarse al momento de producir estos biopolímeros. En este grupo se encuentran materiales como el biopolietileno y las poliamidas [17]

I. Introducción

I.3. Tecnologías de Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero versátil y biodegradable que se ha destacado en los últimos años por su uso en diversas aplicaciones, principalmente debido a su origen sostenible y sus propiedades favorables. Derivado del ácido láctico, el PLA se produce a partir de recursos 100% renovables, como el maíz y las remolachas. Este hecho lo convierte en una alternativa atractiva a los plásticos convencionales derivados del petróleo [15] [18].

El ácido láctico, el monómero del PLA, presenta un átomo de carbono asimétrico, lo que permite la existencia de dos formas isoméricas: Ácido L-láctico (L-LA) y D-láctico (D-LA). Estas formas son imágenes especulares una de la otra y tienen propiedades físicas y químicas idénticas en sus formas puras. La proporción y distribución de estas isómeras en las cadenas poliméricas influyen directamente en las propiedades térmicas y mecánicas del PLA [18], [19].

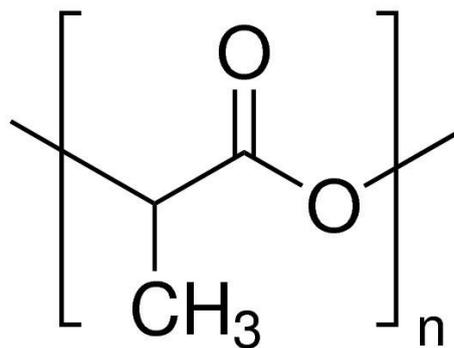


Figura 8. Ácido poliláctico (PLA).

El proceso de producción del PLA implica generalmente la polimerización por apertura de anillo, donde el ácido láctico se convierte primero en lactida y luego se polimeriza para formar PLA. Esta técnica permite la producción de PLA con un alto peso molecular, adecuado para una amplia gama de aplicaciones. Otro método menos común es la polimerización por condensación, que puede producir PLA de menor peso molecular debido a las dificultades en la eliminación completa del agua durante el proceso [20], [21].

En resumen, el PLA es un material prometedor en el ámbito de los polímeros debido a su origen renovable, biodegradabilidad y propiedades físicas y mecánicas ajustables. Sus aplicaciones van desde envases y utensilios desechables hasta suturas y dispositivos médicos, evidenciando su versatilidad y potencial para sustituir a los plásticos tradicionales en múltiples sectores [22], [23], [24].

I. Introducció

I.3.1. Mètodos de síntesis de PLA

I.3.1.1. Polimerizació por apertura de anillo

La polimerizació por apertura de anillo (ROP) es el proceso más eficiente y común actualmente para la producción de ácido láctico a nivel industrial, este consiste en la conversión de la lactida producida anteriormente a partir del ácido láctico, en largas cadenas de PLA mediante la apertura de su anillo, para que este proceso pueda darse es necesario utilizar un catalizador organometálico que facilite tanto la apertura como la formación de una cadena polimérica estable [25], [26]

El proceso de polimerización consiste en la apertura de los anillos presentes en los monómeros cíclicos de lactida que se enlazan entre sí para formar largas cadenas de PLA, el extremo terminal de la cadena polimérica actúa como un centro reactivo que permite la adición continua de nuevos monómeros alargando así la cadena polimérica formada, la figura 9. presenta el esquema de la polimerización por apertura de anillo de la lactida utilizando como catalizador el etilhexanoato de estaño [11], [18]

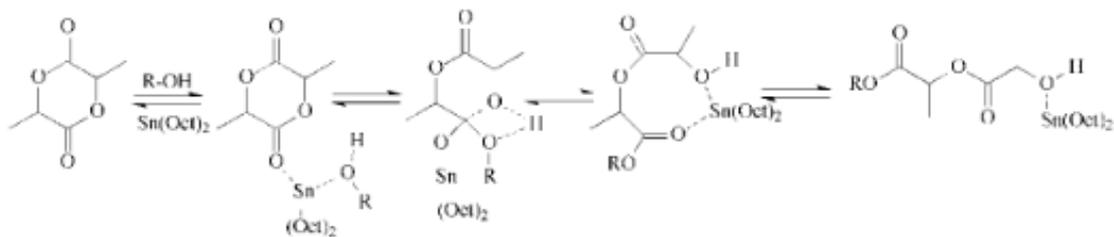


Figura 9. Esquema del ROP de la lactida [15]

Las principales razones por las cuales el ROP es el proceso preferido para la producción de PLA son el bajo tiempo de residencia necesario para que se dé la polimerización, condiciones de proceso fáciles de obtener, ausencia de subproductos y la facilidad para obtener PLAs de alto peso molecular [21]

I.3.1.2. Polimerizació por policondensación directa

Este proceso busca la producción de PLA mediante la utilización de un catalizador en condiciones de presión reducida, aunque si bien esta técnica permite producir PLA a bajos costos presenta una complicación y es la alta viscosidad de la mezcla de reacción debido al agua en el polímero fundido, esto causa que el PLA producido por esta técnica presente pesos moleculares bajos de un máximo de 5000 Da, a su vez el agua residual atrapada en el polímero también afecta a las propiedades finales del PLA obtenido, si bien existen agentes de acoplamiento que permiten la obtención de polímeros de mayores pesos moleculares esta técnica no es tan utilizada como el ROP [18], [21], [27]

I. Introducció

I.3.1.3. Polimerizació por condensació azeotrópica

Este último proceso de producción de PLA la polimerización por condensación azeotrópica busca la policondensación de un polímero de alto peso molecular mediante la utilización de solventes orgánicos, esto para posteriormente realizar destilaciones en busca de eliminar mezclas azeotrópicas del agua, los solventes orgánicos usados normalmente para este proceso son tolueno, xileno o el difenil éter. Este proceso presenta varios problemas con respecto a los ya mencionados dado que la utilización de los solventes tiende a generar impurezas, las cuales deben eliminarse posteriormente con postprocesados, además presenta el mismo inconveniente que el proceso de policondensación directa y es la necesidad de eliminar la humedad [5], [18], [28]

La figura 10. muestra un resumen de los tres procesos de producción de PLA presentados.

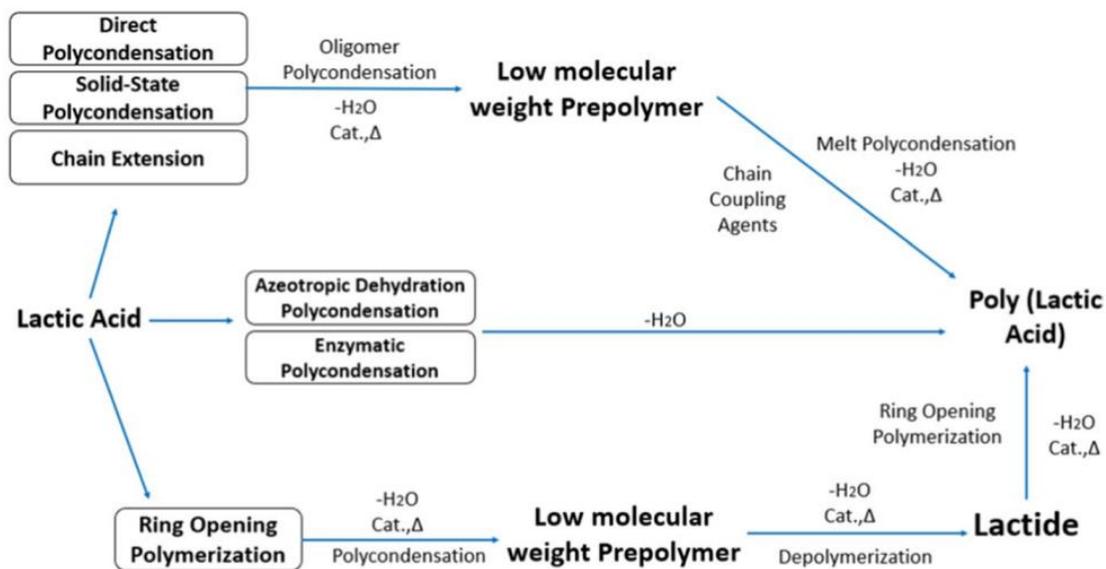


Figura 10. Procesos de producción de PLA [18]

I.3.2. Aplicaciones del PLA

El PLA cuenta con una gran cantidad de aplicaciones en la industria química, farmacéutica, alimenticia y como precursor de distintos productos, todo esto gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, así como de su bajo impacto ambiental. La figura 11. presenta los uso y demanda del PLA para algunos sectores industriales, vale la pena mencionar que gracias al avance en los estudios del PLA se han podido encontrar varias aplicaciones más para este polímero [28]

I. Introducción

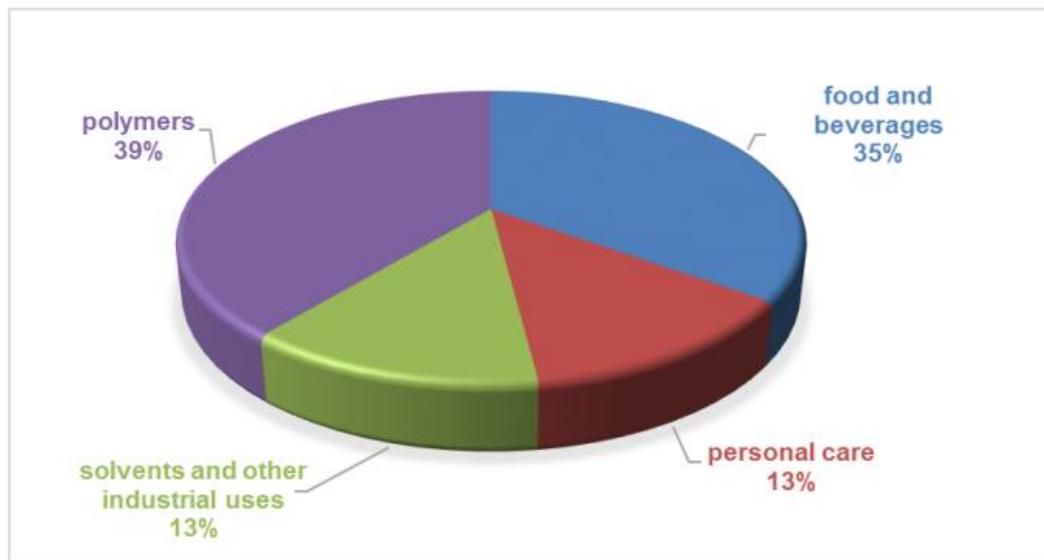


Figura 11. Usos y demanda del PLA.

PLA en la medicina

El PLA es un material ampliamente utilizado en la medicina por sus características biodegradables y biocompatibles, esto lo hace adecuado para tratamientos que requieran la utilización de un material que pueda descomponerse de manera segura dentro del cuerpo humano sin generar ningún riesgo para la salud, por esto una de las aplicaciones más comunes del PLA en este campo es para la fabricación de suturas reabsorbibles, las cuales no presentan la necesidad de ser removidas después de la cicatrización de las heridas, esto permite evitar posibles infecciones al momento de retirar las suturas [29], [30]

Otras aplicaciones del PLA en la medicina es la ingeniería de tejidos, en este campo se busca la regeneración de tejidos dañados o perdidos mediante la utilización de PLA moldeado en andamios que permitieran la regeneración de los tejidos dañados. Estos andamios son biodegradables y se descomponen a medida que el nuevo tejido se forma y madura, integrándose completamente en el cuerpo del paciente. De la misma forma como se realiza para tejidos dañados también es utilizado el PLA para la regeneración ósea y reparación de tendones mediante la utilización de membranas microfijadas [29], [31], [32]

I. Introducció

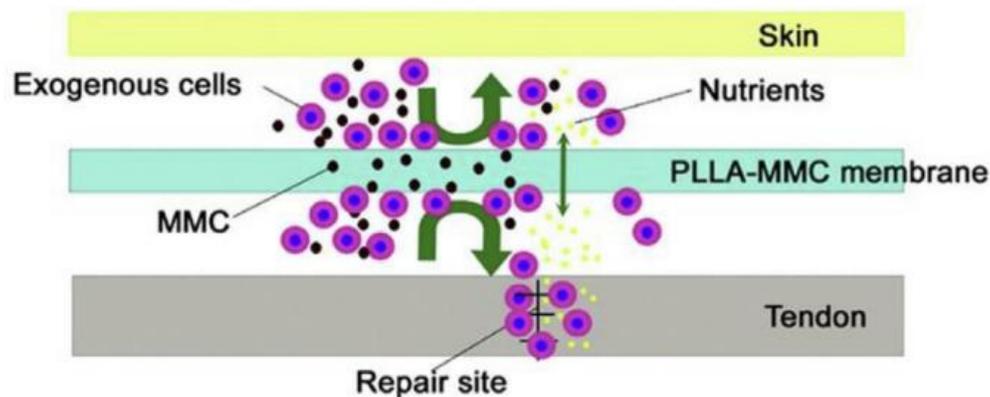


Figura 12. Membrana de PLA utilizada para la reparación de un tendón dañado [29]

PLA en la Industria del envasado

Otra de las industrias en las cuales es usado el PLA es la industria de envasado y almacenaje, esto por su capacidad para formar películas transparentes y flexibles, permitiendo crear envolturas, bolsas y bandejas que mantienen la frescura y calidad de los alimentos, además, su naturaleza biodegradable asegura que estos envases se descomponen más fácilmente en entornos de compostaje industrial, reduciendo así la acumulación de residuos plásticos en los vertederos y el medio ambiente [33]. El PLA también se utiliza en la fabricación de etiquetas y recubrimientos para envases, aprovechando las propiedades de adhesión y formación de películas del PLA para proporcionar etiquetas duraderas y atractivas que pueden ser compostadas junto con el envase principal. Además, el PLA puede ser mezclado con otros materiales biodegradables para mejorar sus propiedades mecánicas y de barrera, ampliando su aplicabilidad en el envasado de una variedad de productos, Las mezclas producidas pueden proporcionar una mayor resistencia y durabilidad, así como una mejor protección contra la humedad y los gases, haciendo que los envases sean más versátiles y funcionales [33], [34], [35].



Figura 13. Vaso de PLA.

I. Introducción

PLA en la industria textil

La principal aplicación en la industria textil del PLA se encuentra en la fabricación de fibras y filamentos. Las fibras producidas por este material son suaves y ligeras, lo que las hace adecuadas para la confección de ropa deportiva, ropa interior y prendas de vestir en general. Estas fibras también tienen una sensación al tacto similar a las fibras naturales como el algodón y la lana, pero con la ventaja de ser biodegradables y derivadas de recursos renovables. Además de la ropa, el PLA se utiliza en la producción de textiles técnicos y no tejidos. Los textiles técnicos de PLA, como las telas para geotextiles, filtros y productos médicos como mascarillas y batas aprovechan la durabilidad y la resistencia del PLA, los textiles no tejidos de PLA, que incluyen aplicaciones como toallitas desechables, pañales y productos de higiene femenina, ofrecen una solución sostenible para productos que requieren desecho rápido y seguro [36]

Impresión 3D de PLA

Una de las industrias que ha estado en un crecimiento exponencial en los últimos años es la industria de la impresión 3D, en este se suelen usar materiales de fácil impresión con temperatura de extrusión relativamente baja y buenas propiedades mecánicas, basado en este el PLA se ha convertido en uno de los materiales para filamentos de impresión 3D más populares actualmente, junto con lo ya mencionado, es un material que permite realizar impresiones sin problemas de adhesión o deformación, superando en cuanto a manejo y precisión a otros materiales usados para esta aplicación como es el Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), otra de las ventajas que presenta el PLA con respecto a otros materiales es que este al fundirse no produce vapores que puedan ser dañinos para el cuerpo humano, esto junto con el hecho de ser un material biodegradable posiciona al PLA como uno de los mejores materiales para esta aplicación [37].



Figura 14. Filamentos de PLA.

I. Introducció

PLA en la agricultura

Como se ha venido mencionando a lo largo de este trabajo, el PLA es un biopolímero sostenible, biodegradable y compostable, por lo cual es de gran interés para muchas industrias, una de estas es la industria agrícola, la cual en el transcurso de los años ha buscado soluciones más eficientes y ecológicas al momento de seleccionar qué materiales utilizar en sus procesos de producción, de esta forma el PLA se presenta como una alternativa interesante para la fabricación de por ejemplo películas para invernaderos las cuales tienen como objetivo mantener la humedad y temperatura del suelo, también como contenedores de plantación biodegradables, envoltorios o redes de cultivo entre otras muchas aplicaciones [38]



Figura 15. Redes de cultivo.

I.4. Procesos de Extrusión reactiva de polímeros

La extrusión reactiva es un proceso que se utiliza cada vez más para la producción de polímeros, esta consiste en introducir un monómero o prepolímero en una extrusora, que es un equipo compuesto por un cilindro con un usillo giratorio en su interior. A medida que el material avanza a lo largo del cilindro, se somete a condiciones controladas de temperatura y presión, esenciales para facilitar las reacciones químicas necesarias, el usillo de la extrusora no solo transporta el material, sino que también lo mezcla y funde, asegurando que los reactivos y el calor se distribuyan de manera uniforme. Esto facilita una reacción química homogénea, crucial para obtener un polímero con las propiedades específicas requeridas [39]

I. Introducción

Durante este proceso, se añaden catalizadores y otros reactivos para promover las reacciones deseadas, como la polimerización, copolimerización, injerto o modificación química del polímero.

I.4.1. Modificación de polímeros

Modificación química del PLA

El método más estudiado para la modificación química del PLA es la utilización de iniciadores peróxido como el dicumil peróxido y el peróxido de benzoilo, estos buscan la abstracción del hidrógeno de la cadena principal de PLA, esto permite el injerto de moléculas a la estructura del PLA, estas ramificaciones se pueden producir mediante el REX mediado por los peróxidos proporcionando una forma de obtener PLA con una cinética de cristalización mejorada y mayor resistencia al fundido. Además, este proceso no afecta a las propiedades mecánicas ni los perfiles de descomposición a corto plazo [40], [41].

Los PLA ramificados obtenidos por esta modificación presentan un peso molecular elevado y un aumento significativo en la resistencia al impacto del PLA obtenido, este método permite la obtención de PLAs con propiedades específicas. Por lo tanto, el PLA ramificado podría diseñarse específicamente para mostrar propiedades que puedan cumplir con los requisitos de varios procesos industriales [2], [42].

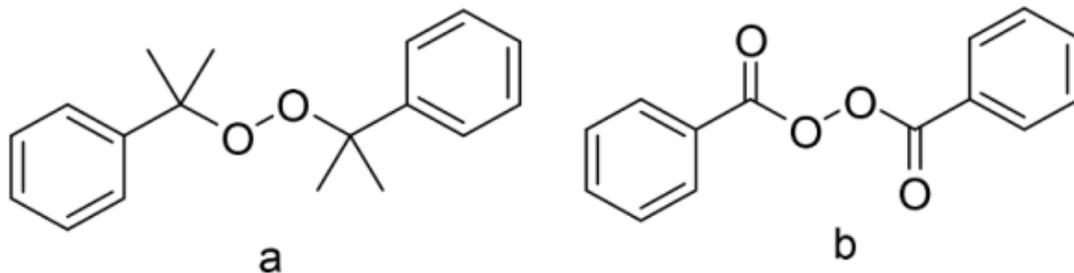


Figura 16. Estructura química de: A) dicumil peróxido B) Peróxido de benzoilo.

Compatibilización de mezclas

Este tipo de modificación pretende mejorar las propiedades mecánicas o térmicas del PLA mediante la adición de plastificantes, refuerzos o vulcanización del polímero, también se presenta la posibilidad de mezclar este material con otros polímeros como el ABS, las poliamidas, o el polietileno, por supuesto vale la pena resaltar el hecho de que muchos de estos polímeros no son compatibles por si solos con el PLA y si estos se mezclan sin la adición de un agente compatibilizante se generarían espacios vacíos entre la estructura de ambos polímeros, disminuyendo en gran medida sus propiedades

I. Introducció

mecánicas, por lo cual al momento de realizar este proceso se deben tener en cuenta varios factores como las aplicaciones específicas que se van a dar al material y el agente compatibilizante que se utilizará para lograr dichas especificaciones [2], [43]

Copolímeros

Mediante el proceso de extrusión reactiva es posible producir copolímeros del PLA, los cuales mejorarán significativamente las propiedades mecánicas del PLA, por ejemplo, tenemos el caso del copolímero con el ácido glicólico, el cual se agrega junto al ácido láctico a la extrusora para que se dé el ROP de ambos y se junten en una estructura como la presentada en la figura 17., este nuevo material presentara una mayor flexibilidad con respecto a los polímeros producidos por separado, otro ejemplo de esto es con la adición de ϵ -caprolactona al proceso de extrusión reactiva, el polímero que se obtiene de este proceso es ampliamente utilizado en el sector médico por sus propiedades mecánicas y biocompatibilidad[44].

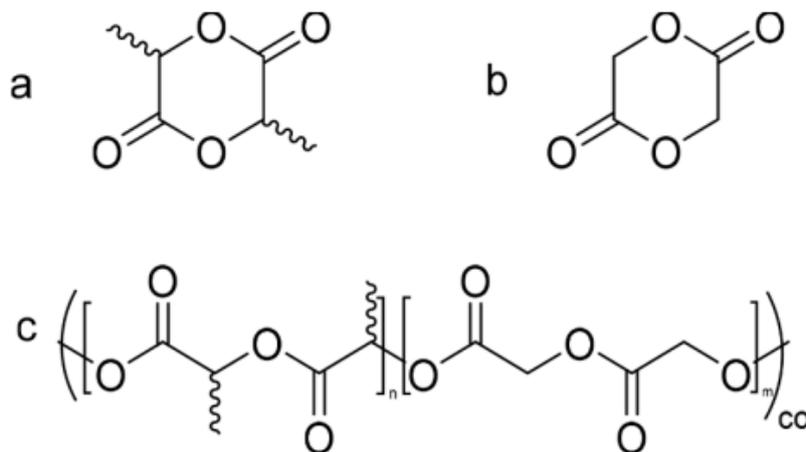


Figura 17. Estructuras químicas de: a) D,L-Lactida b) glicólido c) estructura química del poli (D,L lactida-co-glicólido) (PLGA) [2]

I.4.2. Síntesis de Polímeros

Polimerización por Adición

La polimerización por adición es un proceso mediante el cual dos o más monómeros se combinan de manera secuencial dando como resultado una cadena polimérica larga y lineal, esto se logra mediante la ruptura de dobles o triples enlaces presentes en las unidades monoméricas, este proceso no presenta la producción de ningún subproducto como la polimerización por condensación lo cual permite la obtención de polímeros de alta pureza y rendimiento. Un ejemplo de este proceso es la polimerización de

I. Introducció

polietileno a partir de la ruptura de los dobles enlaces del etileno, permitiendo así el enlazamiento mediante enlaces covalentes entre los carbonos del etileno [45].

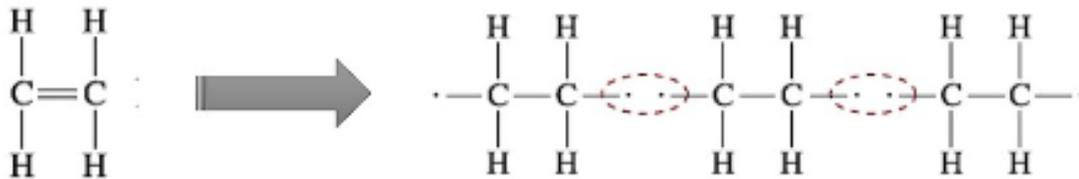


Figura 18. Polimerización por adición [45]

Polimerización por condensación

La polimerización por condensación o polimerización por crecimiento en etapas es un proceso químico mediante el cual se forman polímeros a partir de la reacción de monómeros que contienen grupos funcionales reactivos, como hidroxilos (-OH), ácidos carboxílicos (-COOH), aminas (-NH₂), o grupos ésteres (-COOR), estos se unen mediante la formación de enlaces covalentes entre grupos funcionales permitiendo así la formación de cadenas poliméricas largas y ramificadas, este proceso normalmente genera como subproducto moléculas de agua [45], [46]

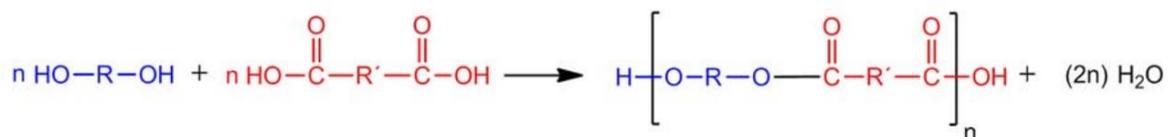


Figura 19. Polimerización por condensación.

I.5. Síntesis de PLA mediante Extrusión Reactiva

La extrusión reactiva del PLA es un proceso que cada vez se realiza con mayor frecuencia dado que permite la síntesis PLA a partir de la polimerización por apertura de anillo de la L-Lactida, este proceso que se llevó a cabo por primera vez en el año 2000 por S. Jacobsen *et al.* [26], [47], el cual utilizó una relación equimolar entre el Sn(Oct)₂ y la trifenilfosfina (P(Ph)₃) para iniciar el proceso del ROP, en este caso la Sn(Oct)₂ actuaría como catalizador de la reacción mientras que el P(Ph)₃ funcionaría como un aditivo que evitaría las reacciones de transesterificación intramolecular, reacción que tiende a darse en los procesos de polimerización por apertura de anillo para ésteres cíclicos [2], [48]. Como resultado de este análisis se presentó la posibilidad de realizar el proceso de ROP en un solo paso con tiempos de operación bajos produciendo PLAs de peso molecular

I. Introducció

elevado. La figura 20. presenta de manera esquemática la síntesis de PLA mediante la extrusión reactiva de ácido poliláctico.

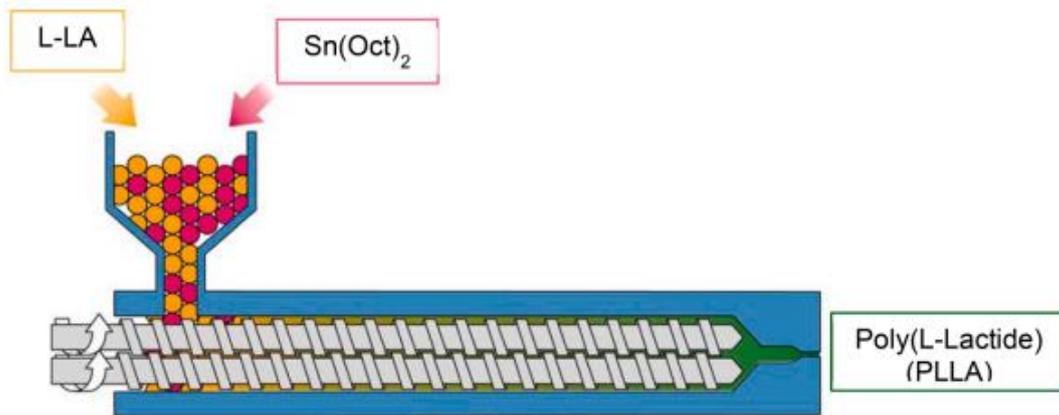


Figura 20. Esquema de la extrusión reactiva de PLA [47]

Estudios posteriores comentaron la utilización de iniciadores del ROP permitiendo reducir los tiempos de operación y mejorar las propiedades del PLA producido, dándose un aumento del peso molecular del polímero sintetizado, entre los iniciadores que se han evaluado se presenta el 1,12-dodecanediol, el di(trimetilol propano), el 1-dodecanol entre otros [2], [20], [49]. La tabla 1 presenta un resumen de las condiciones comunes de operación para la extrusión reactiva de ácido poliláctico.

Tabla 1. Condiciones del proceso REX para PLA.

Propiedad	Valores de operación
Temperatura de proceso	180°C - 230°C
Velocidad de usillo	50 rpm -100 rpm
Relación monómero-catalizador	1/1000 1/5000 1/10000
Relación iniciador-catalizador	1:1 1:2
Tiempo de residencia	7-20 min
Pesos moleculares promedios obtenidos	~70000 g/mol

I. Introducció

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

PLANIFICACIÓN Y
OBJETIVOS

II. Planificación y objetivos

II.1. Objetivo general

El objetivo principal del presente trabajo es la evaluación de la síntesis de polímeros de ácido poliláctico (PLA) de alto peso molecular, mediante procesos de polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida asistida por el proceso de extrusión reactiva (REX). Además, se busca evaluar la interacción que presenta un agente antioxidante en el proceso de polimerización, así como la relación molar entre el monómero y el catalizador utilizado en este proceso.

II.2. Objetivos particulares

Para el cumplimiento del objetivo principal de este trabajo se plantean los siguientes objetivos particulares.

- Realizar un estudio del arte sobre la producción de PLA mediante el proceso de extrusión reactiva.
- Desarrollar la metodología REX para la síntesis de PLA y la optimización de parámetros del proceso, así como formulación de los agentes importantes en este proceso.
- Caracterización del proceso de síntesis de PLA mediante REX con el empleo de técnicas de análisis térmico y espectroscópico.
- Caracterización mecánica, térmica, mecánico-dinámica, espectroscópica y superficial de PLA obtenido mediante REX.
- Síntesis y análisis de resultados obtenidos para todos los polímeros producidos.

II. Planificación y objetivos

III. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

III. Experimental

III.1. Materiales

El presente estudio presenta la síntesis de ácido poliláctico (PLA) mediante la extrusión reactiva de la l-lactida, este proceso requiere el uso del etilhexanoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalizador, 1-dodecanol como iniciador de la polimerización y el α -tocoferol como antioxidante del proceso. Para este caso se ha estudiado el proceso de polimerización, el efecto de la adición de un antioxidante y la variación de catalizador utilizado en el proceso, las especificaciones de cada uno de estos estudios se presentan más adelante.

L-Lactida

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó l-lactida suministrada por Sigma-Aldrich como materia prima. La tabla 2 presenta algunas propiedades reportadas por el fabricante para este reactivo.

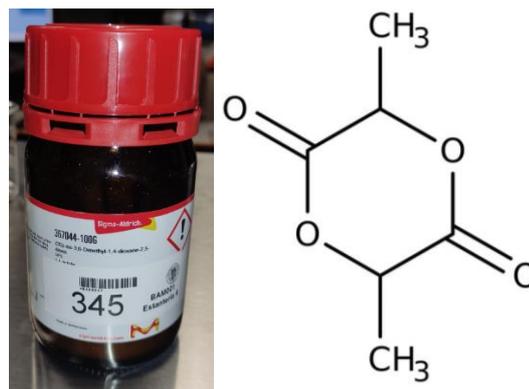


Figura 21. Estructura química de la l-lactida.

Tabla 2. Propiedades de la l-lactida.

Propiedad física	Valor
Peso molecular (g/mol)	144.13
Densidad (g/cm ³)	1.33
Solubilidad	16.7 g/l en agua

Etilhexanoato de Estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)

El $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ fue suministrado por la empresa Sigma-Aldrich, este reactivo actuará como el catalizador para el proceso de ROP de la l-lactida durante la extrusión, este catalizador fue escogido en base a la bibliografía dado que es el que presentaba menor de tiempo de

III. Experimental

reacción y mayor peso molecular del PLA producido, entre otras características [2], [21]. La tabla 3 presenta algunas propiedades reportadas por el fabricante para este reactivo.

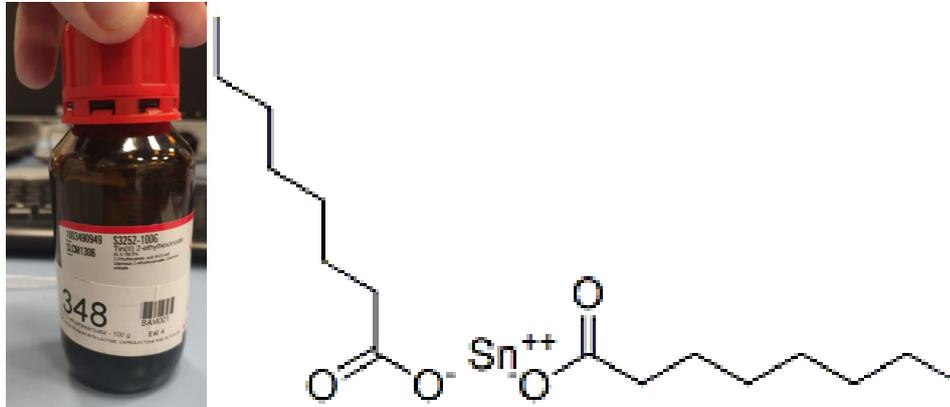


Figura 22. Estructura química del Sn(Oct)₂.

Tabla 3. Propiedades del Sn(Oct)₂.

Propiedad física	Valor
Peso molecular (g/mol)	405.12
Densidad (g/cm ³)	1.251
Solubilidad	4.585 g/l en agua

1-dodecanol

El 1-dodecanol fue suministrado por la empresa Merck. Este alcohol fue seleccionado por dos factores, el primero es que de manera similar al Sn(Oct)₂, es un iniciador usado comúnmente para la ROP de la l-lactida [2], [21], el segundo factor es que este reactivo presentó los mejores resultados en pruebas preliminares realizadas para el REX de PLA, obteniendo mejores propiedades térmicas que otros iniciadores. La tabla 4. presenta algunas propiedades reportadas por el fabricante para este reactivo.

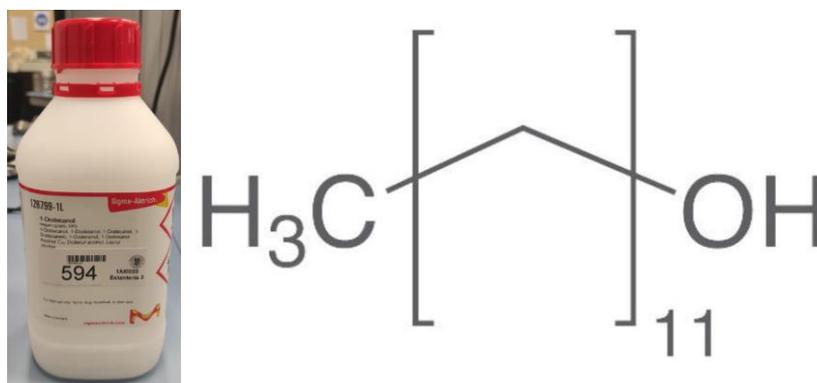


Figura 23. Estructura química del 1-dodecanol.

III. Experimental

Tabla 4. Propiedades del 1-dodecanol.

Propiedad física	Valor
Peso molecular (g/mol)	186.33
Densidad (g/cm ³)	1.251
Solubilidad	0.833 g/ml en agua

α-tocoferol

El α -tocoferol es reactivo natural obtenido principalmente de las semillas de los girasoles, este es comúnmente utilizado como agente antioxidante por su capacidad de neutralizar radicales libres, por estas razones fue escogido para evitar la oxidación y degradación prematura del PLA producido mediante el proceso de extrusión reactiva. El α -tocoferol utilizado en estos ensayos fue suministrado por la empresa Sigma-Aldrich.

La tabla 5. presenta algunas propiedades reportadas por el fabricante para este reactivo.

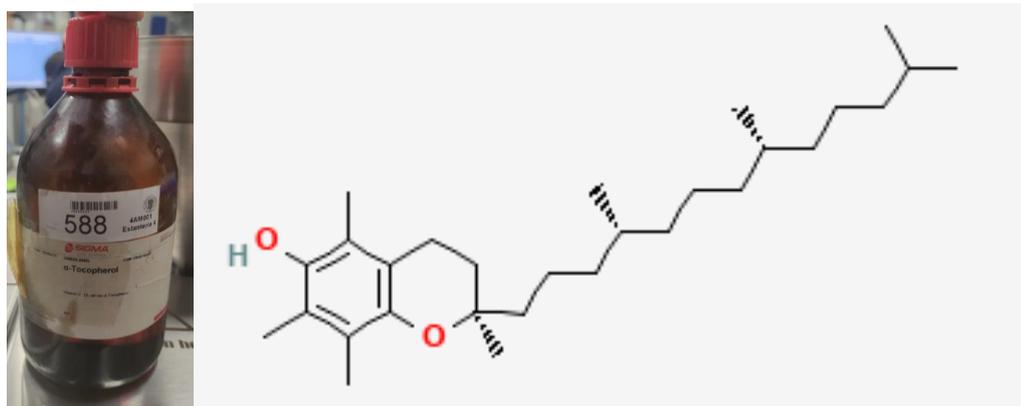


Figura 24. Estructura química del α -tocoferol.

Tabla 5. Propiedades del α -tocoferol.

Propiedad física	Valor
Peso molecular (g/mol)	430.71
Densidad (g/cm ³)	0.95
Viscosidad (cP)	650
Solubilidad	Aceites y grasas

III. Experimental

III.2. Procesos de fabricación

En el presente trabajo se llevarán a cabo 3 estudios, el primero de estos es el estudio de la reacción de polimerización del PLA, este requerirá realizar un muestreo a diferentes tiempos del proceso de polimerización, el segundo es el estudio del efecto de antioxidantes en la polimerización del PLA, en este caso se verá el efecto del α -tocoferol como antioxidante por lo cual se tendrán dos formulaciones para este caso, el tercer y último estudio es el estudio de la influencia de la relación l-lactida/catalizador donde se pondrán a prueba 3 formulaciones diferentes a la ya mencionada.

Tabla 6. Ensayos realizados.

Muestras
E1: Relación molar 1/1000 lactida catalizado con antioxidante. Seguimiento.
E2: Relación molar 1/1000 lactida-catalizado sin antioxidante.
E2: Relación molar 1/1000 lactida-catalizado con antioxidante.
E3: Relación molar 1/500 lactida-catalizado con antioxidante.
E3: Relación molar 1/2000 lactida-catalizado con antioxidante.
E3: Relación molar 1/5000 lactida-catalizado con antioxidante.

Las formulaciones preparadas se llevaron a cabo en la microextrusora XPLORE modelo MC 15 HT (Figura 25), el proceso se desarrolla a partir de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la l-lactida usando etilhexanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador y 1-dodecanol como iniciador del ROP [50], junto a esto se adiciona α -tocoferol como agente antioxidante. La relación molar utilizada en este proceso entre la l-lactida y el catalizador se mantuvo en una relación 1/1000 mientras que el tocoferol se adicionó en una relación masica con respecto a la l-lactida del 6%. El REX se llevó a cabo a una temperatura de 210°C y una velocidad en los usillos de 100 rpm.



Figura 25. Microextrusora.

III. Experimental

Para iniciar la polimerización se carga en la extrusora una mezcla de la l-lactida, el alcohol y si se requiere para la formulación el α -tocoferol, posterior a esto y pasados 5 minutos se procede a adicionar el catalizador de la reacción. Para decidir el punto final del proceso se tomó en cuenta el torque arrojado por los usillos, dado que este valor tenderá a alcanzar un valor máximo para luego mantenerse relativamente constante por unos minutos y posteriormente decaer [50], este punto donde se da la disminución del torque es el punto donde se detiene el equipo y la toma de datos. La Figura 26. presenta una gráfica real de la variación contra tiempo de uno de los procesos de REX realizados en este trabajo, donde podemos observar un aumento significativo del torque sobre los 10 minutos hasta alcanzar un valor máximo sobre los 20 minutos para posteriormente decaer.

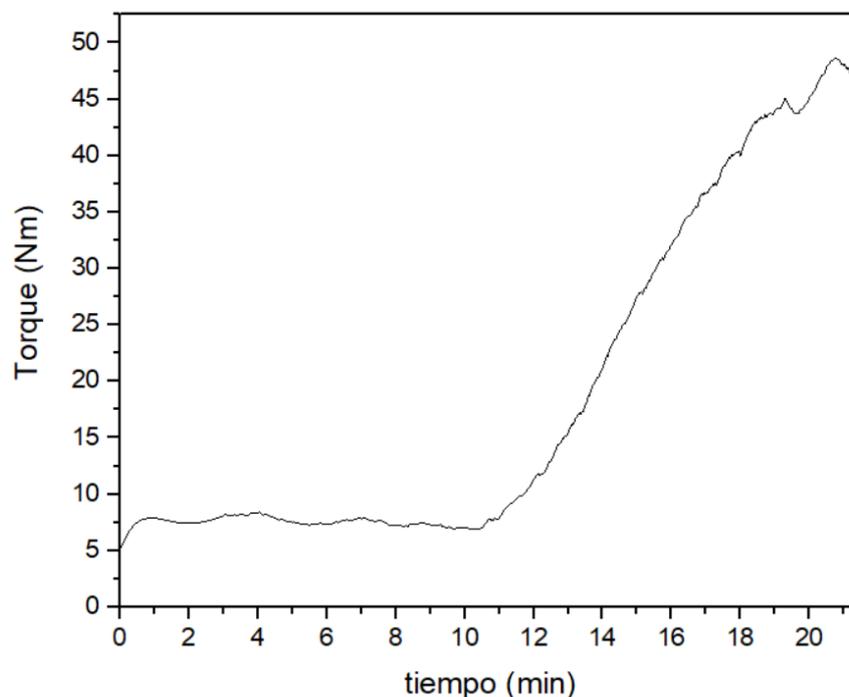


Figura 26. Evolución del torque con respecto al tiempo del REX.

En este punto se tomaron dos caminos para el manejo de las muestras, en primer lugar, para poder realizar el estudio de la reacción de polimerización se procedió a tomar muestras de la extrusora en intervalos de 3 minutos hasta tener un total de 10 muestras (0 a 27 minutos), estas muestras permitirán realizar el estudio de la polimerización indicando en qué momento desaparecerá toda la materia prima utilizada y el punto óptimo de la reacción, momento en el cual se obtendrá un PLA con las mejores propiedades térmicas y mecánicas, el segundo camino será el utilizado para realizar los demás estudios del proyecto, este será extraer el polímero resultante del REX de la extrusora en el punto donde se presente la disminución de torque e inyectarlo, la inyectora usada para este proceso es la microinyectora IM12 (Figura 27) de Xplore con una temperatura de inyección de 190°C, una temperatura de molde de 50°C y una presión de inyección de 8 bares. Como resultado del proceso de inyección se produjeron

III. Experimental

probetas normalizadas para el ensayo de tracción ($75 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) y probetas normalizadas para el ensayo de impacto ($80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$).



Figura 27. Microinyectora IM12.

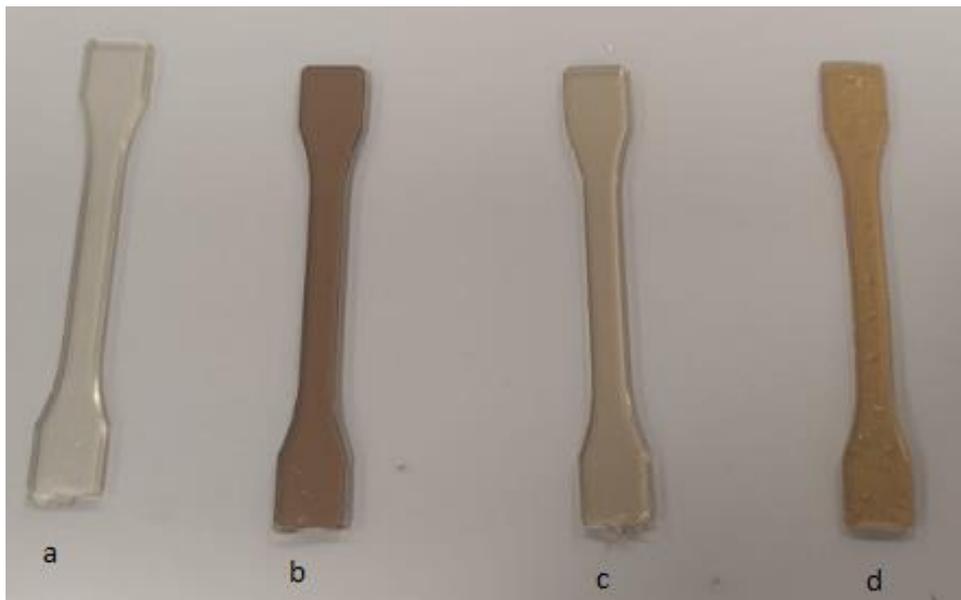


Figura 28. Probetas de tracción: A)PLA_1/1000_antiox b)PLA_1/500_antiox
c)PLA_1/2000_antiox d)PLA_1/5000_antiox.

III. Experimental

III.3. Técnicas y ensayos de caracterización

Es necesario realizar una caracterización apropiada de los materiales obtenidos en este estudio para lo cual se valdrán de técnicas que permitirán realizar una caracterización mecánica y térmica de los materiales, así como su comportamiento hidrofílico, aspecto visual y estructural. Los ensayos mecánicos como lo son tracción, impacto y dureza, los ensayos térmicos seleccionados son una caracterización térmica mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico mecánico (TMA), análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) y análisis termogravimétrico (TGA), el comportamiento hidrofílico de las muestras se obtuvo mediante el ensayo de goniometría, el aspecto visual de las probetas obtenidas se estudió mediante el ensayo de colorimetría basado en el espacio cromático CIE-L*a*b*. Por último, se realizaron los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para evaluar el comportamiento estructural de las muestras obtenidas. Además, también se realizó un ensayo de viscosimetría capilar, el cual permite conocer el peso molecular aproximado de las muestras obtenidas.

III.3.1. Técnicas de caracterización mecánica

III.3.1.1. Ensayo de Impacto

El ensayo de impacto evalúa la resistencia de las probetas ensayadas tras la aplicación de una carga definida, como resultado obtenemos la energía absorbida por el material antes de la fractura de este. El procedimiento para el desarrollo de este ensayo se realizó en base a la norma UNE-EN ISO 179:2011 Plásticos. Determinación de las propiedades de impacto Charpy.

Para este ensayo se utilizó un péndulo de 1 J suministrado por Metrotec S.A. (Figura 29), dadas las características del material a evaluar no es necesario realizar entalla en las probetas, las probetas utilizadas en este ensayo son rectangulares de dimensiones $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, se realizaron un total de 5 ensayos para cada formulación.

III. Experimental

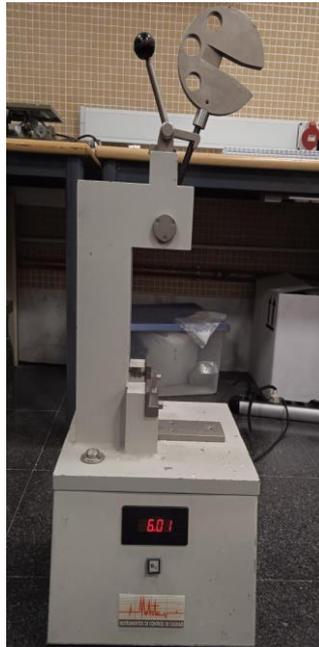


Figura 29. Equipo para ensayo de impacto Charpy.

III.3.1.2. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción permite evaluar el comportamiento mecánico de los materiales al verse sometidos a distintos esfuerzos. El ensayo se llevó a cabo según la norma UNE-EN ISO 527-4 Plásticos Determinación de las propiedades de tracción, siguiendo la norma se realizó una fuerza uniaxial en el mismo sentido del eje de la muestra hasta la rotura de esta.

Para todas las probetas evaluadas se utilizó una célula de carga de 5kN y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. Con los resultados obtenidos en el ensayo se obtuvieron los diagramas tensión-deformación para cada formulación, de los cuales, a su vez, se extrajeron los parámetros del módulo de Young (E), la tensión máxima (R_m) y el porcentaje de alargamiento a la rotura (ϵ_b), estos se obtienen según las siguientes expresiones:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \qquad R_m = \frac{F_{max}}{S_0} \qquad \epsilon_b = \frac{L_f - L_0}{L_0} * 100$$

Donde σ es la tensión, ϵ la deformación unitaria F_{max} es la carga máxima, S_0 es la sección inicial de la probeta antes de iniciar el ensayo, L_f la longitud final de la probeta y L_0 la longitud inicial de la probeta.

Para este ensayo se utilizó una máquina de ensayos universal modelo Duotrac-10/1200 suministrada por S.A.E. Iberest (Figura 30.), las probetas utilizadas para este ensayo tienen dimensiones $75 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, se realizaron 5 ensayos para cada formulación.

III. Experimental



Figura 30. Equipo para ensayo de tracción.

III.3.1.3. Ensayo de Dureza

Este ensayo permite evaluar la dureza de un material según una escala específica, para este ensayo se utiliza la escala Shore siguiendo la norma ISO 868.

Para este ensayo se utilizó el durómetro modelo JBA 673-D suministrada por la empresa J. Bot S.A. (figura 31) y por las propiedades del material evaluado se usó la escala Shore D. Las probetas utilizadas para este ensayo son las mismas utilizadas en el ensayo de impacto con unas dimensiones de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, se realizaron 10 medidas para cada formulación.

III. Experimental



Figura 31. Durómetro.

III.3.2. Técnicas de caracterización térmica

III.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que permite obtener una gran cantidad de información de materiales poliméricos, más específicamente de las transiciones térmicas asociadas a los polímeros, esto mediante el registro del cambio de la entalpía en la muestra con respecto a una referencia al verse sometida a una rampa de temperatura. Las principales transiciones térmicas son:

- **Temperatura de transición vítrea (T_g):** Esta indica un cambio en la movilidad de la parte amorfa de las cadenas poliméricas del material, relacionado con una alteración en su capacidad calorífica. Por debajo de este punto, el material se comporta de forma rígida, mientras que, por encima, se vuelve más dúctil. Es una transición reversible, evidenciada por una variación en la línea base del DSC.
- **Temperatura de recristalización en frío (T_{cc}):** Es la temperatura asociada a un proceso de enfriamiento rápido del polímero, en el cual las cadenas no han tenido el tiempo suficiente para ordenarse completamente resultando en la formación de una estructura parcialmente cristalina. Este fenómeno se evidencia por un pico exotérmico en el diagrama, ya que es un proceso que libera energía en forma de calor.
- **Temperatura de fusión (T_m):** Esta temperatura indica el estado de la fase cristalina del polímero. Por debajo de este punto, la fase cristalina permanece en estado sólido, mientras que, por encima de esta la parte cristalina se convierte en

III. Experimental

amorfa completamente. Se identifica por un pico endotérmico, ya que es un proceso que requiere absorber energía para producirse.

- **Temperatura de degradación (T_a):** Es indicativa de la degradación del material. Puede identificarse mediante un proceso exotérmico si la degradación resulta de reacciones de oxidación o combustión del material, o mediante un proceso endotérmico si la degradación se debe a la rotura o pirólisis de las cadenas poliméricas.

Como ya se comentó, la cristalinidad del material es un factor importante para tener en cuenta, por lo cual es necesario calcular el porcentaje de cristalinidad de estas, dicho valor esta dado por las entalpías de recristalización y fusión del material, las cuales podemos obtener de los diagramas DSC obtenidos, representados como el área bajo la curva asociadas a estas transiciones, esto con respecto a la entalpía del material puro:

$$X_c(\%) = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_{puro}|} * 100$$

Donde X_c(%) hace referencia al porcentaje de cristalinidad de la muestra, ΔH_m es la entalpía de fusión, ΔH_{cc} la entalpía de recristalización y ΔH_{puro} la entalpía teórica de fusión del polímero si fuera completamente cristalino.

El equipo utilizado para realizar este ensayo fue el calorímetro diferencial de barrido modelo Discovery DSC 25 suministrado por la empresa TA Instruments (Figura 32.).



Figura 32. Discovery DSC 25.

Para realizar el ensayo se preparan dos crisoles de aluminio (Figura 33.), el primero de estos completamente vacío, este actuará como referencia al momento de evaluar la diferencia de entalpía con respecto al segundo crisol, el cual contendrá un fragmento de la muestra en un rango de masa establecido (5-7mg). Ambos crisoles deben sellarse asegurando que estos no queden sellados herméticamente permitiendo la liberación de

III. Experimental

gases que podrían producirse en el proceso de calentamiento, una vez tapados se introducen al equipo, se cierra el horno y se procede a comenzar con el ensayo.



Figura 33. crisoles de aluminio DSC.

Se establece una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min para todos los ensayos realizando un total de 4 ciclos, dos de enfriamiento y dos de calentamiento:

- 1^{er} ciclo: Enfriamiento de 25 °C a 0 °C.
- 2^o ciclo: Calentamiento de 0 °C a 190°C.
- 3^{er} ciclo: Enfriamiento de 190 °C a 0°C.
- 4^o ciclo: Calentamiento de 0°C a 200°C.

Es de vital importancia realizar el ensayo en atmosfera de nitrógeno (inerte) para evitar errores en la medición, además el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento es necesario para eliminar cualquier rastro de memoria térmica en el material.

Las normas referentes a este ensayo empleadas han sido: UNE-EN ISO 11357-1:2017, UNE-EN ISO 11357-2:2015, UNE-EN ISO 11357-7:2016, UNE-EN ISO 11357-5:2015, UNE-EN ISO 11357-4:2014, UNE-EN ISO 11357-3:2018 y UNE-EN ISO 11357-6:2018.

III.3.2.2. Análisis Térmico mecánico (TMA)

El análisis térmico mecánico (TMA) es una técnica de caracterización que permite evaluar diferentes propiedades de los materiales poliméricos tales como la dilatación térmica, las transiciones de fase, el comportamiento bajo carga y el módulo elástico, el ensayo consiste en la medición del cambio de las dimensiones de una probeta al verse sometida a un cambio de temperatura y una carga constante, este ensayo se realizó con una rampa de calentamiento de 2°C/min de -30 a 100°C en una atmósfera de aire y con una carga constante sobre la probeta de 0.02 N.

El equipo utilizado para este ensayo es el TMA modelo Q400 suministrado por la empresa TA instruments (Figura 34.). La norma utilizada para este análisis es la ISO-11359:2023 Plásticos, análisis térmico mecánico (TMA). Las probetas utilizadas para este ensayo tienen dimensiones de 10X10x2 mm³.

III. Experimental



Figura 34. Equipo TMA.

Una de las propiedades que se calculan por medio de este análisis es el coeficiente de dilatación térmica (CET) dado que este valor permite conocer el comportamiento y la integridad dimensional y funcional del polímero al verse afectado a variaciones de temperatura, el cálculo del CET se calculó antes y después de las transiciones térmicas presentadas en el diagrama siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \qquad \Delta L = L_2 - L_1 \qquad \Delta T = T_2 - T_1$$

Donde α hace referencia al coeficiente de dilatación térmica promedio, ΔT hace referencia a la variación de temperatura entre dos mediciones y ΔL a la variación en la longitud de las muestras evaluadas.

III.3.2.3. Ensayo térmico dinámico mecánico (DMTA)

El análisis térmico dinámico mecánico (DMTA) está diseñado para evaluar el comportamiento viscoelástico de los materiales en función de la temperatura, el tiempo, y la frecuencia del esfuerzo dinámico. Esto al aplicar un esfuerzo mecánico sinusoidal sobre el material, lo que permite determinar sus propiedades mecánicas considerando el desfase entre el esfuerzo aplicado y la respuesta física del material (deformación).

- **Módulo de almacenamiento (G')**: Este módulo hace referencia al comportamiento elástico del material, a la tracción y a la cizalla.
- **Módulo de pérdida (G'')**: Este módulo hace referencia a la energía disipada por la fricción interna entre las cadenas poliméricas del material, se asocia al componente viscoso del material.

III. Experimental

- **Coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$):** Este coeficiente nos presenta el desfase entre las tensiones aplicadas y la deformación sufrida por el material.
- **Ángulo de fase (δ) :** Ángulo de desfase entre las tensiones aplicadas y la deformación sufrida por el material.

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el analizador dinámico DMA1 de Mettler Toledo. Las probetas utilizadas para este ensayo tienen dimensiones de 20X10x4 mm³, el rango de temperatura evaluado fue de -50°C a 100°C, manteniendo una rampa de calentamiento de 2°C/min, una deformación máxima por flexión de 10 µm y una frecuencia para el ensayo de 1 Hz.



Figura 35. Equipo DMTA.

III.3.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite evaluar los cambios y las diferentes transiciones térmicas de los materiales al verse sometidos a variaciones definidas de temperatura, centrándose principalmente en los procesos de degradación, absorción y descomposición de las muestras evaluadas, estos cambios se presentan como variaciones de la masa de la muestra con respecto a la temperatura.

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el TG-DSC2 Thermobalance de Mettler Toledo (Figura 36.). Para este análisis es necesaria la utilización de crisoles de aluminio, los cuales contendrán un fragmento de las muestras a evaluar (5-7 mg), una vez cargado el crisol sobre la balanza se procede a cerrar el horno y comenzar el calentamiento en una atmosfera inerte (nitrógeno), el calentamiento se realiza con una rampa de 20°C/min desde 30°C hasta 700°C.

III. Experimental



Figura 36. Termobalanza TG-DSC2.

Junto a los diagramas de variación de masa con respecto a temperatura se obtuvieron también los diagramas de la primera derivada de los termogramas, esto permite extraer con mayor facilidad los valores de temperatura de degradación dado que estarán representados por picos en el diagrama, a su vez dada la naturaleza de los materiales evaluados no se espera la permanencia de material residual al finalizar el ensayo.

III.3.3. Técnicas de caracterización de absorción de agua

III.3.3.1. Goniometría

Este ensayo permite evaluar la hidrofobicidad de los materiales obtenidos al medir el ángulo de contacto de una gota de uno o más disolventes sobre la superficie del material a evaluar. El usar varios disolventes permite la obtención de la energía superficial de la muestra, sin embargo, este valor no es de interés para el presente trabajo por lo cual solo fue utilizada agua destilada para los ensayos goniométricos.

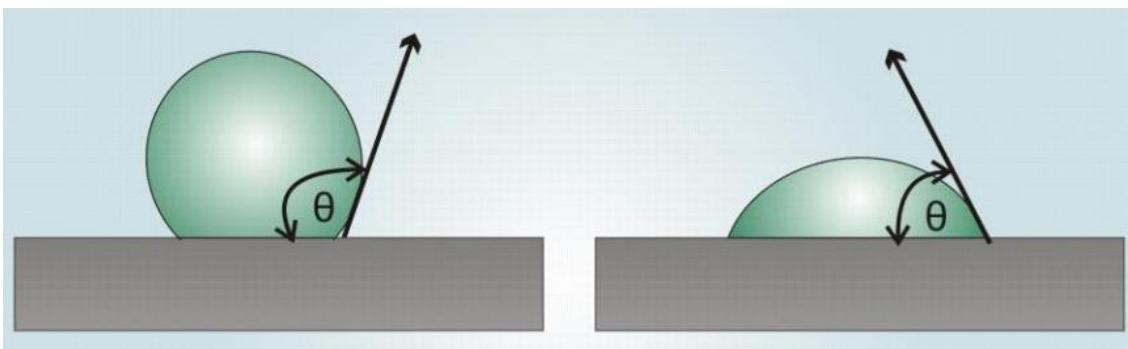


Figura 37. Representación gráfica del ángulo de contacto de un disolvente sobre una superficie.

III. Experimental

Como se muestra en la imagen anterior dependiendo del ángulo de contacto de la gota evaluamos la afinidad del disolvente con la muestra, el primer caso presenta un ángulo de contacto superior a 90° , esto nos indicará poca afinidad de la muestra al material en el caso de este estudio nos indicará que el material es hidrofóbico, este valor también nos indica que el material tendrá una baja energía superficial, en segundo caso presenta una gota con un ángulo de contacto inferior a 90° esto nos indica una mayor afinidad al disolvente, en el caso del agua tendremos una material hidrofílico con una energía superficial elevada [38], [51]

El equipo empleado para realizar este análisis es el goniómetro Easy Drop Standard modelo FM140 E-MY2C16-600 TANA suministrado por KRÜSS GmbH, el equipo cuenta con una cámara acoplada que permite observar el comportamiento de las gotas de disolvente usada sobre las muestras, este está acompañado de un Software de medición que permite el cálculo de los ángulos de contacto y el manejo de los datos obtenidos, este software es el Drop Shape Analysis SW21; DSA1.



Figura 38. Goniómetro.

III.3.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual

III.3.4.1. Colorimetría

La técnica colorimétrica se basa en la medición de los colores de las probetas obtenidas mediante las coordenadas del espacio cromático CIEL- $L^*a^*b^*$, en esta escala se tienen en cuenta 3 coordenadas la L^* , la a^* y la b^* , la primera la coordenada L^* hace referencia a la

III. Experimental

luminiscencia de la muestra, esta indica el brillo de la probeta evaluada yendo de 0 (negro) a 100 (blanco), la coordenada a^* indica la variación de color entre el rojo ($a^* > 0$) y el verde ($a^* < 0$), la última coordenada la b^* representa la variación entre amarillo ($b^* > 0$) y el azul ($b^* < 0$), estas tres coordenadas permiten ubicar las muestras en el espacio cromático.

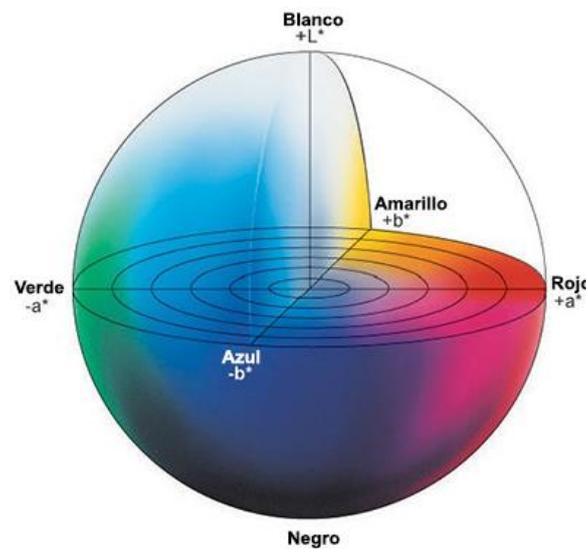


Figura 39. Espacio cromático.

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el colorímetro A Konica CM-3600d Colorflex suministrado por Hunter Associates Laboratory Inc. (Figura 40.), antes de realizar cualquier medición es necesario recalibrar el equipo para lo cual se utilizan dos patrones estandarizados, un blanco puro y una trampa de luz, estos permiten obtener valores mucho más precisos en las probetas que evaluemos. La normativa utilizada en este ensayo es la UNE-EN ISO 11664-4 y se realizaron 5 mediciones para cada material evaluado.



Figura 40. Colorímetro.

III. Experimental

III.3.5. Técnicas de caracterización química

III.3.5.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica analítica que permite conocer la estructura y propiedades de los materiales estudiados a nivel molecular, esta técnica se fundamenta en la interacción de los núcleos atómicos al verse sometidos a una radiofrecuencia o a un campo magnético externo. Al someter la muestra a un campo magnético fijo se da la absorción de radiofrecuencias previamente seleccionadas que inducirán una transición en el espín nuclear de los núcleos atómicos del material, esta transición es la que se detecta y presenta en los espectros RMN.

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el espectrómetro BRUNKER AV400 (Figura 41.) en modo acoplado a protones y en modo desacoplado de protones, este permite registrar los espectros RMN ^1H (400MHz) y RMN ^{13}C (101MHz).

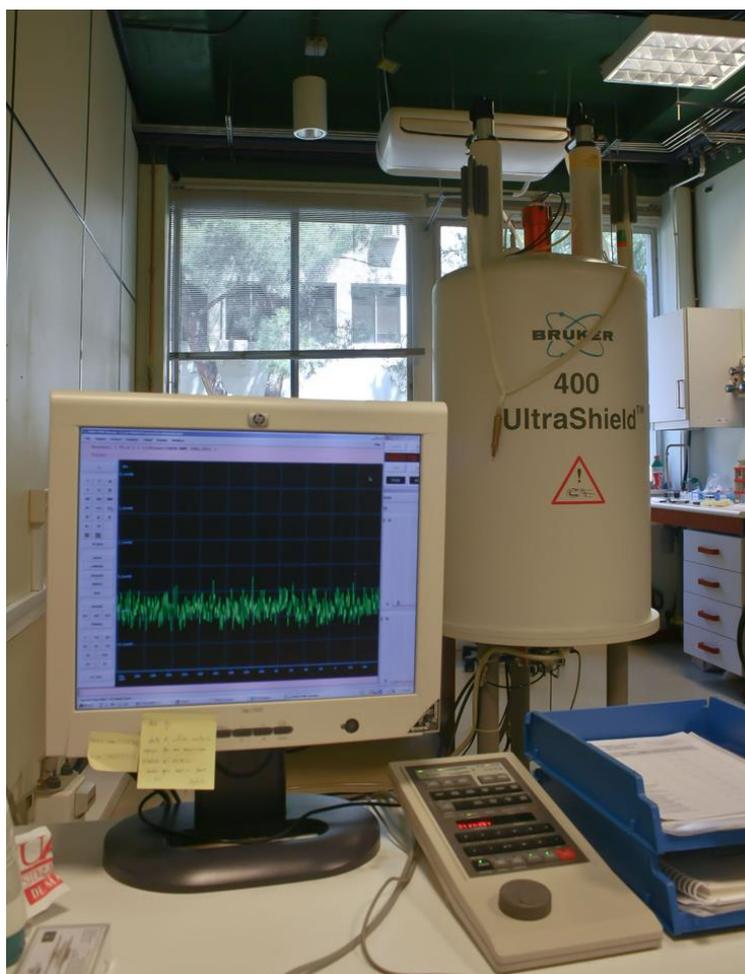


Figura 41. Espectrómetro RMN.

III. Experimental

III.3.5.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica que se basa en la absorción de radiación infrarroja por una muestra. La técnica se fundamenta en la capacidad de este tipo de radiación en alterar la vibración de ciertas moléculas a frecuencias específicas. De esta manera, dependiendo de las vibraciones de las moléculas presentes en la muestra, se pueden identificar enlaces químicos en todo el espectro del infrarrojo. Al incidir un haz infrarrojo con una frecuencia específica sobre la muestra, este interactúa con los enlaces moleculares de igual frecuencia, resultando en la absorción y el registro de una banda en el espectro. Esta técnica es muy utilizada para el análisis de componentes orgánicos, cuyos enlaces absorben significativamente en el rango infrarrojo, y por ello es especialmente útil para estudiar la estructura química de materiales poliméricos.

En este caso la técnica se llevó a cabo por reflectancia total atenuada (ATR), que consiste en la incidencia del haz infrarrojo sobre un cristal óptico con un alto índice de refracción, de forma que se crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra, que se encuentra en contacto con el cristal. Las regiones del espectro en que la muestra absorba radiación atenuarán la onda evanescente, saliendo el haz atenuado por el lado opuesto del cristal y dirigiéndose al detector. Esto resulta idóneo para muestras muy absorbentes que producirían picos muy intensos si se midieran por transmisión.

El equipo utilizado para realizar este ensayo es el espectrofotómetro Spectrom TWO FT-IR Spectrometer suministrado por la empresa Perkin Elmer. El equipo realiza un total de 10 mediciones y presenta como respuesta un espectro promedio de estas para cada muestra, los espectros se encuentran en un rango de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} .

La Normativa utilizada en este ensayo es la norma ISO 10640.

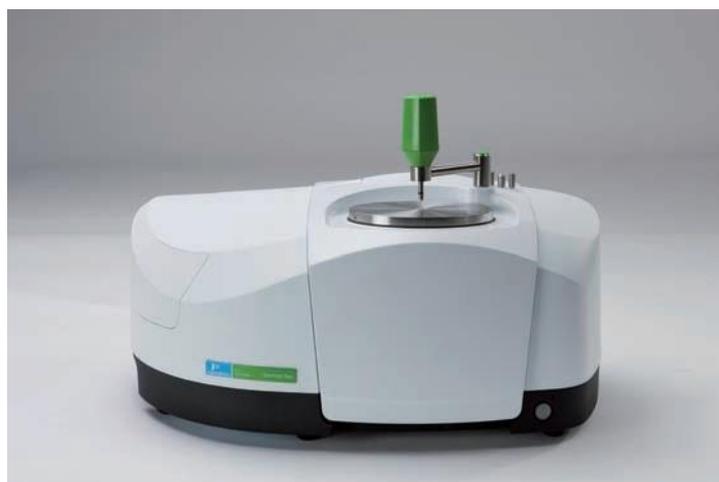


Figura 42. Espectrofotómetro.

III. Experimental

III.3.5.3. Viscosimetría capilar

La viscosimetría capilar es una técnica de caracterización ampliamente utilizada dado que permite evaluar de manera sencilla la viscosidad de fluidos o disoluciones que presenten una baja viscosidad, en el caso de disoluciones de polímeros la viscosidad se encuentra directamente relacionada con el peso molecular promedio del polímero evaluado, esto mediante la ecuación empírica de Mark-Howink:

$$[\eta] = k * M^a$$

Donde $[\eta]$ hace referencia al valor de viscosidad intrínseca, k y a son constantes que dependen del polímero y del disolvente, en el caso de este trabajo se realizan disoluciones de PLA en cloroformo. Las constantes para esto son de 1.23×10^{-2} y 0.759 para k y a respectivamente, por último, M es el peso molecular promedio del polímero [52].

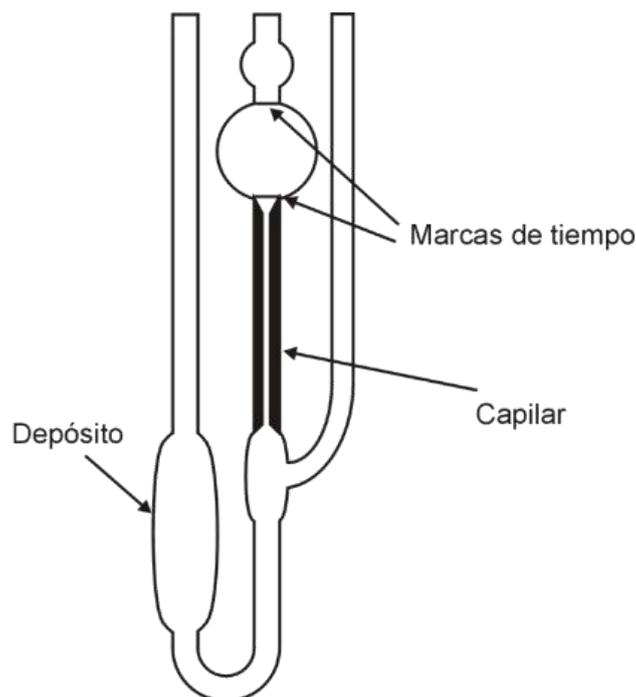


Figura 43. Viscosímetro capilar.

Dado que el objetivo de utilizar esta ecuación es el cálculo del peso molecular obtendremos el valor de viscosidad intrínseca de los ensayos de viscosimetría capilar, para esto tenemos en cuenta que la viscosidad intrínseca depende de la viscosidad reducida ($[\eta]_{RED}$), esta a su vez depende del cociente entre la viscosidad específica ($[\eta]_{SP}$) y la concentración del polímero en solución, la viscosidad específica ($[\eta]_{SP}$) se

III. Experimental

puede obtener al restar una unidad al valor de la viscosidad relativa ($[\eta]_{Rel}$) y esta depende de la viscosidad del polímero en solución (η) y la viscosidad del disolvente puro (η_0), estos valores pueden reemplazarse por los tiempos de paso del disolvente puro y del polímero en solución:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta]_{RED}$$

$$[\eta]_{RED} = \frac{[\eta]_{SP}}{C}$$

$$[\eta]_{SP} = [\eta]_{Rel} - 1$$

$$[\eta]_{Rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Con estos valores se procede a realizar el ensayo de viscosimetría capilar con diferentes concentraciones de las muestras a evaluar, estas nos permitirán, al utilizar las ecuaciones anteriores, calcular la viscosidad reducida del polímero evaluado a diferentes concentraciones y como la viscosidad intrínseca se presenta como el límite de la viscosidad reducida cuando la concentración de polímero en la solución es igual a 0, es necesario realizar una representación gráfica de dicha viscosidad con respecto a la concentración de polímero en la solución [52].

$$[\eta]_{RED} = f(C)$$

A partir de la gráfica obtenida para cada una de las muestras calculamos la viscosidad intrínseca del polímero que ahora sí reemplazamos en la ecuación de Mark-Howink obteniendo así el peso molecular promedio del polímero evaluado.

La normativa utilizada para este ensayo es la norma UNE-EN ISO 1628:2021 Plásticos, determinación de la viscosidad de polímeros en solución diluida mediante viscosímetros capilares.

III. Experimental

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las tres partes del proyecto que fueron planteadas; para un mejor manejo y dado que los análisis realizados para la primera parte difieren de los análisis realizados para las siguientes partes del proyecto, se decidió presentar por separado los estudios correspondientes al seguimiento de la reacción de polimerización del PLA.

IV.1. Resultados del estudio de la reacción de polimerización de PLA

La primera parte del presente trabajo consiste en el seguimiento del proceso de extrusión reactiva de ácido poliláctico a partir de l-lactida proceso reportado por autores como A. Fina [50], [53] y M.Nishida [[54], este consiste en el uso de etilhexanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador y 1-dodecanol como iniciador del ROP, junto a esto se adiciona α -tocoferol como agente antioxidante. La relación molar utilizada en este proceso entre la l-lactida y el catalizador se mantuvo en una relación 1/1000 mientras que el α -tocoferol se adicionó en una relación molar con respecto a la l-lactida del 6%.

IV.1.1. Técnicas de caracterización Térmica

IV.1.1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencia de barrido (DSC) fue una técnica concluyente en el seguimiento de la reacción de polimerización del PLA ya que permite por medio de los picos presentes en el termograma apreciar la formación del PLA y a su vez la desaparición de la l-lactida, como ya se ha mencionado, para estos ensayos se realizaron 4 ciclos de enfriamiento calentamiento, estos permitieron asegurar que el termograma referente al último ciclo de calentamiento fuera lo más exacto posible al eliminar previamente cualquier rastro de memoria térmica presente en el polímero causado por el enfriamiento rápido después de la inyección del polímero en el molde.

La Figura 44. muestra los termogramas DSC a diferentes tiempos de proceso desde el momento de la carga hasta pasados 27 minutos, punto en el cual se da el decaimiento en el valor del torque ya mencionado, mientras que la Tabla 7. recoge las principales transiciones térmicas extraídas de estos termogramas.

IV. Resultados y discusión

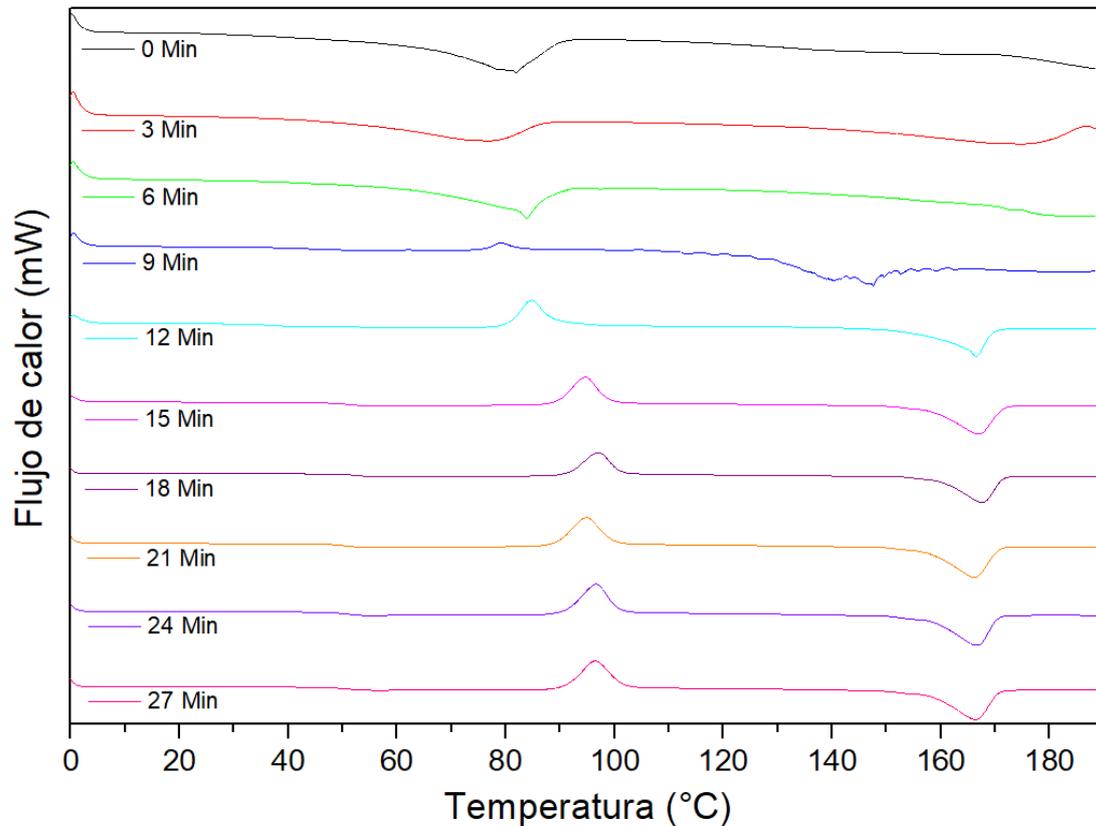


Figura 44. Termogramas DSC a diferentes tiempos del proceso de extrusión reactiva.

Como se presenta en los termogramas hasta los 6 minutos hay presencia de l-lactida con una temperatura de fusión (T_m) entre los 80 y los 85°C, esta comienza a desaparecer en la muestra de los 9 minutos evidenciando la formación de PLA, esto concordando con procesos de síntesis de PLA realizado por M.Nishida [54], [55], la temperatura de transición vítrea (T_g) para el PLA en este punto es de 43.60°C, una temperatura de recristalización en frío (T_{cc}) de 79.12°C, y una T_m de 147.55°C, en este punto nos acercamos a las propiedades del PLA reportadas por autores como P.Pages et.al [56] los cuales reportan temperaturas de fusión para el PLA sobre los 150°C, en cuanto a la transición vítrea es un valor que se encuentra aún alejado de las temperaturas reportadas por este y otros autores, a partir de los 12 minutos ya se observa la desaparición total de la l-lactida permaneciendo únicamente valores referentes al PLA. A partir de los 15 minutos se presentan variaciones mínimas en las transiciones térmicas propias del PLA manteniendo una T_g entre 50 y 55°C, una T_{cc} entre 84 y 98 °C y una T_m entre los 165 y 170 °C, para este proceso podemos asumir que el tiempo óptimo de reacción se encuentra en torno a los 18 minutos, punto en el cual se presenta el mayor valor de T_g y T_m del PLA producido, posterior a este tiempo se da un decaimiento de estas temperaturas causado por la degradación de las muestras evaluadas.

IV. Resultados y discusión

Tabla 7. Transiciones térmicas obtenidas a partir de los DSC de las muestras de la extrusión reactiva a diferentes tiempos. * El valor de cristalinidad calculado para los 9 y 12 minutos se realizó teniendo en cuenta un 100% de PLA en la muestra.

Tiempo	T_m^{Lac} (°C)	T_g^{PLA} (°C)	T_{cc}^{PLA} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_m^{PLA} (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	%X _C
0 min	81.91	-	-	-	-	-	-
3 min	76.60	-	-	-	-	-	-
6 min	83.84	-	-	-	-	-	-
9 min	-	43.60	79.12	3.12	147.55	18.50	16.4*
12 min	-	37.39	84.73	32.93	166.51	47.60	15.6*
15 min	-	50.59	94.62	29.74	166.95	43.57	14.7
18 min	-	52.29	97.08	19.66	167.61	29.41	10.4
21 min	-	50.03	94.82	31.22	166.22	43.99	13.6
24 min	-	50.89	96.60	34.89	166.57	49.51	15.6
27 min	-	50.81	96.36	29.38	166.38	40.53	11.9

El PLA obtenido a los 18 min presenta características muy similares a las de diversos autores en todos sus parámetros, autores como Y. He [57] y Z.H. Zhu [58] reportan temperaturas de transición vítrea en el rango de temperaturas de 55 a 65°C, picos de cristalización en frío de 85 a 105°C y temperaturas de fusión entre 165°C y 190°C, en el caso específico de Z.H Zhu [58] reporta que PLAs con temperaturas bajas de fusión tenderán a tener de la misma forma un peso molecular bajo, existiendo una correlación entre este valor y la temperatura de fusión del PLA. Los valores de cristalinidad obtenidos también son concordantes con literatura manteniendo porcentajes entre 10 y 15%.

IV.1.2. Técnicas de caracterización Química.

IV.1.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que permite obtener información detallada sobre la estructura de las moléculas estudiadas, esta puede aplicarse a diferentes núcleos atómicos, permitiendo discernir la estructura química de una muestra, para este ensayo se realizó RMN H, una resonancia que se centra en los núcleos de hidrógeno de la molécula evaluada, este tipo de ensayo es muy común al momento de evaluar estructuras orgánicas.

IV. Resultados y discusión

La figura 45. presenta los espectros RMN de la reacción de polimerización del ácido poliláctico, comenzando por el primer espectro a 0 minutos se presentan dos señales a 1.65 ppm y 5.04 ppm correspondientes a la l-lactida asociados a un grupo metilo y metino respectivamente [59], [60], junto a estos se observa un pequeño pico sobre los 6 ppm asociado a un alcohol, muy probablemente al 1-dodecanol, utilizado como iniciador de la reacción de polimerización. En los siguientes dos espectros referentes a los minutos 3 y 6 no se evidencian nuevas señales pero sí una disminución en la intensidad de las señales mencionadas anteriormente, esto asociado al consumo de la lactida, a los 9 minutos se da la aparición de dos nuevas señales a 4.33 ppm y 5.14 ppm referentes a grupos metino propios del PLA [59], [60], a su vez se da la desaparición de la señal del alcohol, esto es un indicativo de que toda la l-lactida presente en la muestra ha desaparecido, a partir de los 12 minutos se tendrá presencia únicamente del PLA.

El RMN permite realizar una estimación del comportamiento del peso molecular del PLA obtenido a partir de las dos señales características 5.14 ppm y 4.33 ppm, como resultado obtenemos que se presentará un aumento del peso molecular promedio hasta los 24 minutos, a partir de este punto el peso molecular tenderá a decaer por efectos de degradación de las muestras.

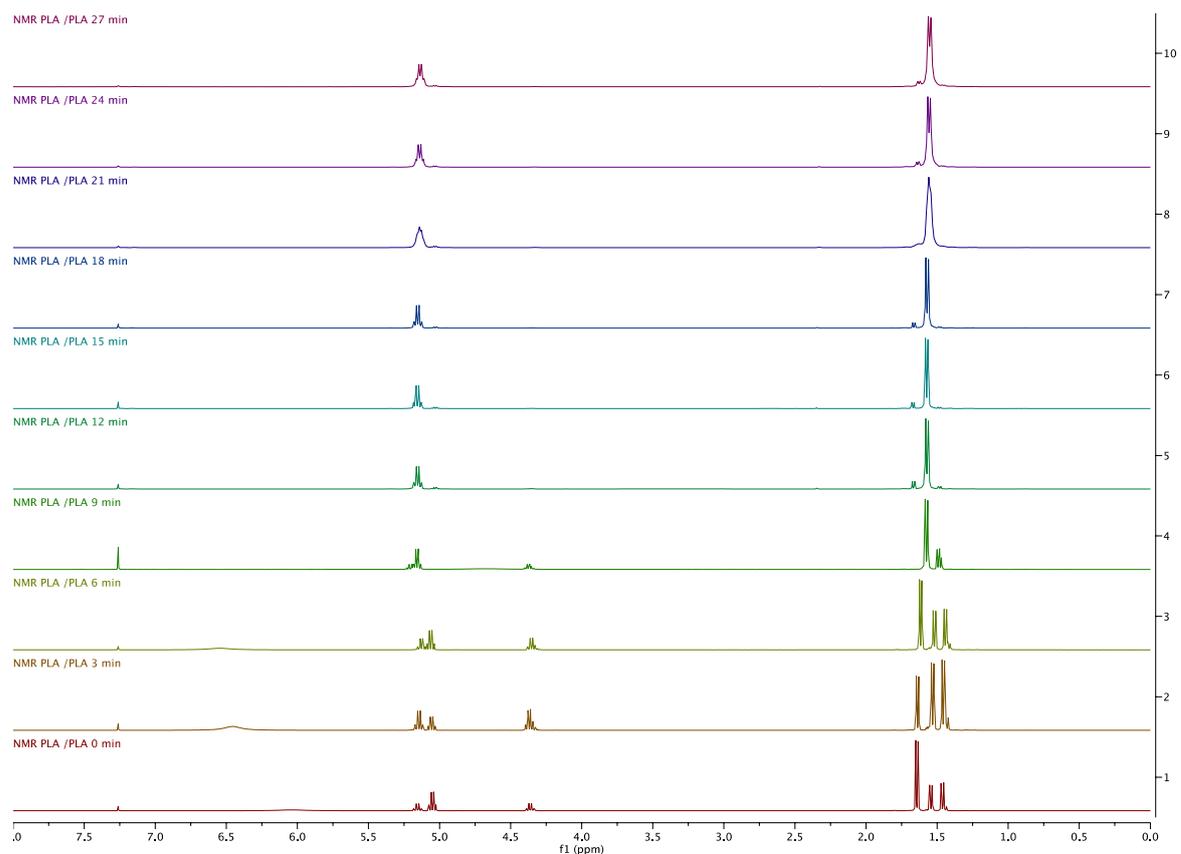


Figura 45. Espectros RMN.

IV. Resultados y discusión

IV.1.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica utilizada para la identificación de materiales y determinar la composición química de una muestra evaluada, por lo cual nos permite evaluar de una forma más precisa el momento de la reacción en el cual la l-lactida desaparece por completo, indicando a su vez la formación de PLA.

La figura 46. presenta los espectros individuales para todos los tiempos de reacción de 0 a 27 minutos, en un número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} .

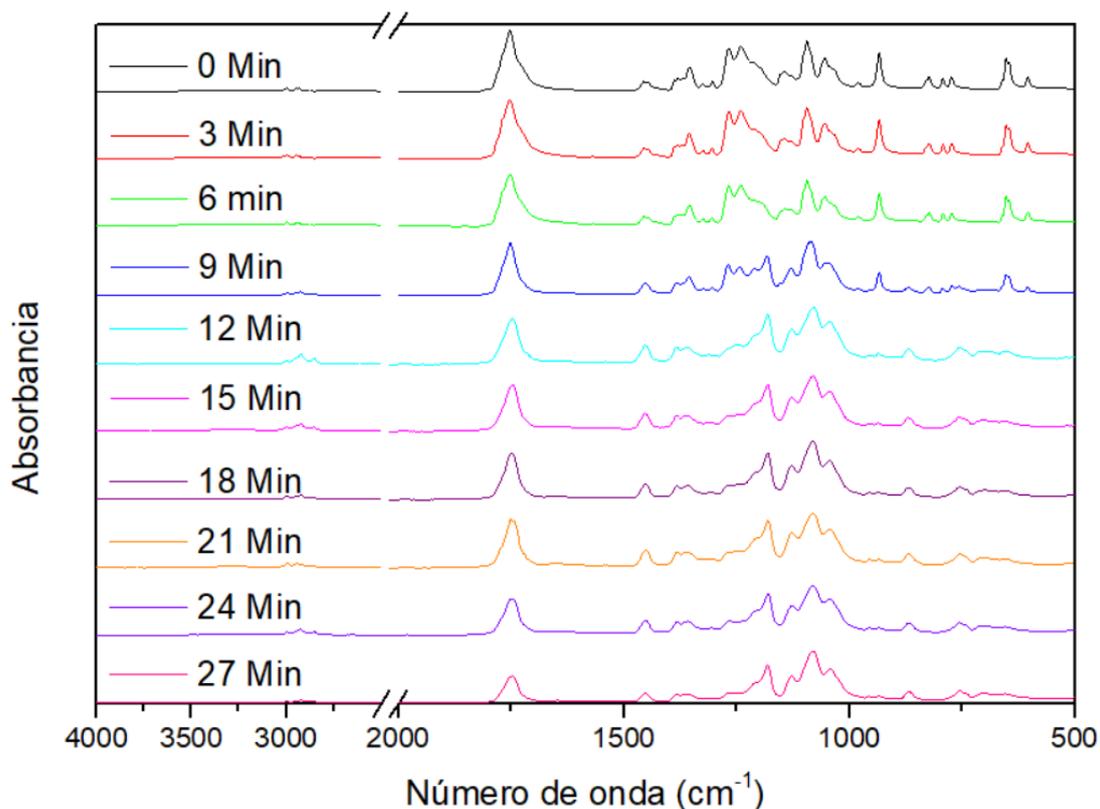


Figura 46. Espectros FTIR.

Comenzando por el tiempo 0 de reacción podemos observar bandas características de la l-lactida, comenzando por la banda de absorción 2915-3005 cm^{-1} , asociada a la vibración simétrica y antisimétrica del enlace C-H, las bandas 1260-1300 cm^{-1} , asociadas a la vibración asimétrica del enlace C-O-C presente en el anillo de la l-lactida, la banda 1100 cm^{-1} asociada a la vibración simétrica del enlace C-O-C presente en el anillo de la l-lactida, la banda 1770 cm^{-1} asociada al enlace C=O, otras bandas características son las 1440 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} , asociadas al enlace C-H y CH_3 respectivamente [61], [62]. Por último, Ljubisa Nikolic [61] reporta un último pico característico propio del enlace COO,

IV. Resultados y discusión

presente en una estructura de anillo sobre los 930 cm^{-1} de número de onda, esta será la banda más interesante al momento de realizar el seguimiento de la reacción dado que es justamente esta banda la que desaparece después de los 9 minutos de reacción, punto en el que ha desaparecido la totalidad de la l-lactida.

A Partir de los 12 minutos la variación en los espectros presentados es mínima, esto se debe a que a partir de este punto se tendrá únicamente PLA en las muestras con sus respectivas bandas características las cuales fueron reportadas por autores como N. Choksi [63] y N. Maizatul [64], estas bandas son $2830\text{-}2945\text{ cm}^{-1}$ para la vibración simétrica y asimétrica de los enlaces C-H, bandas sobre 2880 cm^{-1} y 2990 cm^{-1} para el enlace CH_3 , vibraciones sobre la banda 1180 cm^{-1} asociada al enlace C-O-C, esta banda es característica del PLA, recordemos que como se mencionó con anterioridad la banda asociada para este enlace en la l-lactida ronda el número de onda de 1100 cm^{-1} , la banda de 1750 cm^{-1} asociada a la vibración de un enlace C=O de un éster alifático, bandas sobre los 1455 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} asociadas al enlace C-H y CH_3 respectivamente.

La figura 47. presenta los espectros FTIR de los tiempos 0 min y 18 minutos, el primer punto donde prima la l-lactida siendo casi la totalidad del material evaluado y el segundo punto el tiempo óptimo de reacción donde se alcanzaron las mejores propiedades térmicas del material.

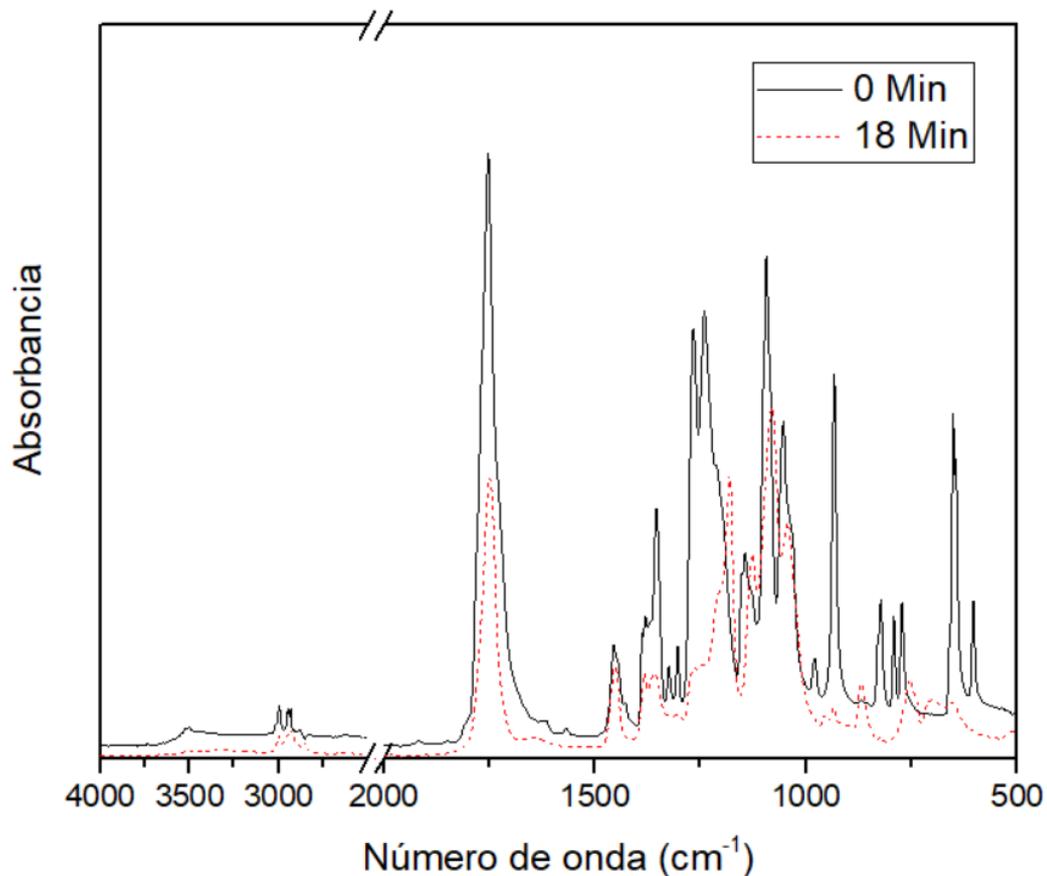


Figura 47. Espectros FTIR L-lactida (0 min) y PLA obtenido (18 min).

IV. Resultados y discusión

IV.2. Resultados del estudio del efecto de antioxidante en la polimerización de PLA y el estudio de la relación monómero-catalizador en la polimerización de PLA

La segunda parte del proyecto titulada como el Estudio del efecto de antioxidantes en la polimerización del PLA, hace referencia al estudio de la influencia de α -tocopherol como antioxidante, a la extrusión reactiva del ácido poliláctico. De igual forma, como se realizó en la primera parte presente trabajo, se utilizó etilhexanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador y 1-dodecanol como iniciador del ROP. Ambos en una relación 1/1000 con respecto a la l-lactida, en la tercera parte de este trabajo se busca evaluar la influencia de la relación l-lactida catalizador manteniendo constantes todos los demás parámetros, adicionando α -tocopherol como antioxidante en una proporción en peso con respecto a la l-lactida de 6%. Para una mayor facilidad al momento de realizar los análisis, se le asignó una numeración a cada una de las muestras obtenidas.

Tabla 8. Numeración de los ensayos realizados.

Muestras	Numeración
Parte 2: Relación molar 1/1000 l-lactida catalizado sin antioxidante.	PLA_1/1000
Parte 2: Relación molar 1/1000 l-lactida catalizado con antioxidante.	PLA_1/1000_antiox
Parte 3: l Relación molar 1/500 l-lactida catalizado con antioxidante.	PLA_1/500_antiox
Parte 3: Relación molar 1/2000 l-lactida catalizado con antioxidante.	PLA_1/2000_antiox
Parte 3: Relación molar 1/5000 l-lactida catalizado con antioxidante.	PLA_1/5000_antiox

IV.2.1. Técnicas de caracterización mecánica

IV.2.1.1. Ensayo de Impacto

La Figura 48. muestra mediante diagramas de barras la resiliencia promedio obtenida para cada una de las formulaciones, mientras que la tabla 9. muestra los resultados obtenidos donde podemos observar que la probeta que presenta una mayor resiliencia con un valor de 2.33 kJ/m^2 es el PLA_1/1000_antiox, referente a las probetas con una relación 1/1000 de l-lactida-catalizador y con antioxidante, este valor es menor al presentado en bibliografía donde se presentan valores de resiliencia entre 5 y 10 kJ/m^2 [65], [66], [67].

IV. Resultados y discusión

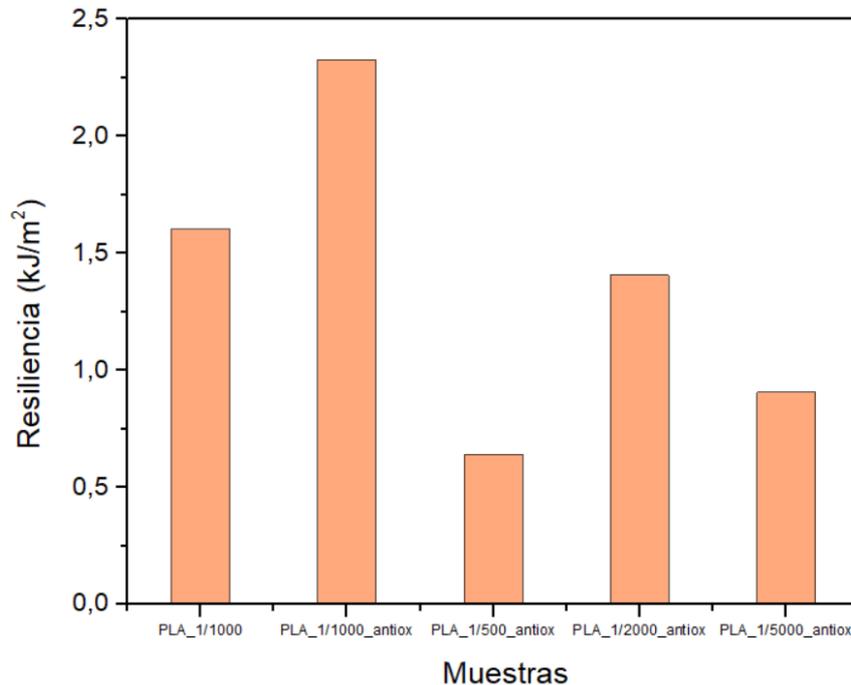


Figura 48. Resistencia al impacto de las distintas formulaciones.

En cuanto a las demás muestras podemos observar que la adición del antioxidante tuvo un efecto positivo al aumentar la resistencia al impacto de las probetas obtenidas, esto dado que al verse evitada la degradación temprana de las muestras durante el proceso de polimerización se logran obtener cadenas poliméricas más largas con un mayor peso molecular asociado, además podemos observar también que la relación 1/1000 con antioxidante presenta una resistencia mucho mayor que las otras muestras.

Tabla 9. Resiliencia.

Muestra	Resiliencia (kJ/m²)
PLA_1/1000	1.60
PLA_1/1000_antiox	2.33
PLA_1/500_antiox	0.64
PLA_1/2000_antiox	1.41
PLA_1/5000_antiox	0.91

IV.2.1.2. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es una técnica que proporciona gran cantidad de información sobre el comportamiento mecánico de los materiales evaluados. La figura 49. presenta las curvas de tracción de las 5 formulaciones evaluadas, a partir de estas curvas podemos observar que la formulación PLA_1/1000_antiox destaca sobre las demás al presentar

IV. Resultados y discusión

una tensión máxima y un porcentaje a la deformación mayor que el resto de las formulaciones.

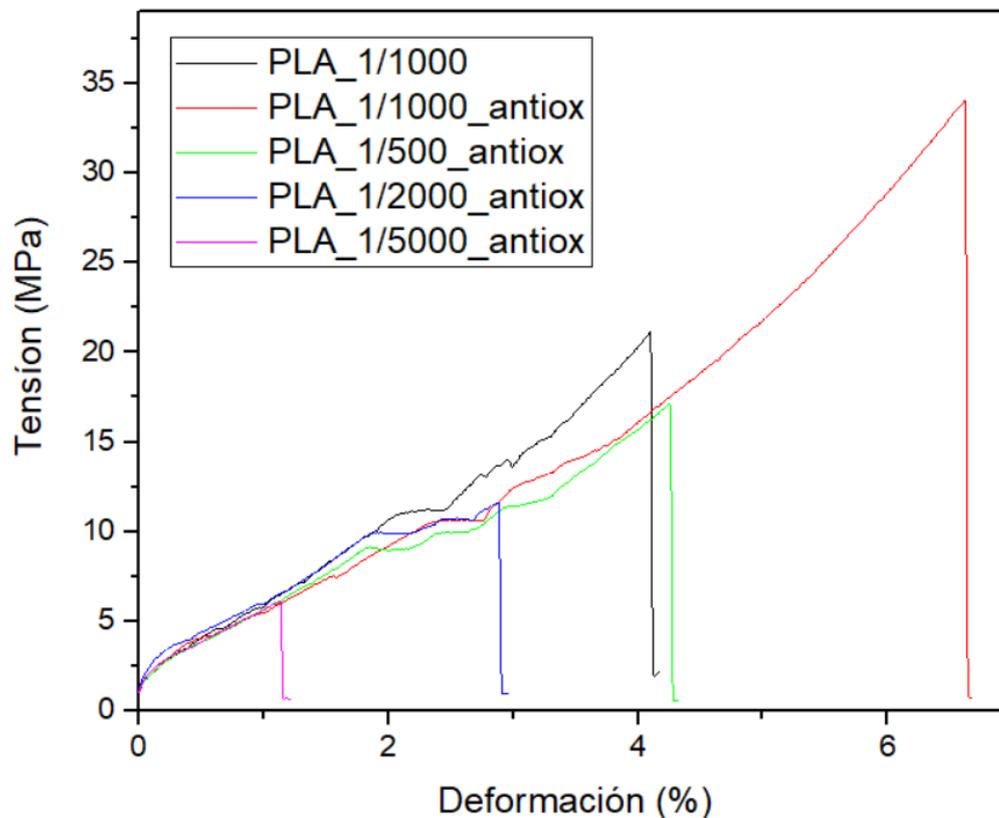


Figura 49. Curvas de tracción de todas las formulaciones.

La figura 50. presenta el porcentaje de alargamiento de las distintas muestras de PLA obtenidos, los valores presentados por Z. Oksiuta [66] y N.G. Khouri [68] con un alargamiento a la rotura que ronda entre el 5 y 7%, como ya se mencionaba el mayor alargamiento lo presentan la formulación PLA_1/1000_antiox con un 6.62% mientras que el menor valor de alargamiento lo presenta la formulación PLA_1/5000_antiox con un 1.13%.

IV. Resultados y discusión

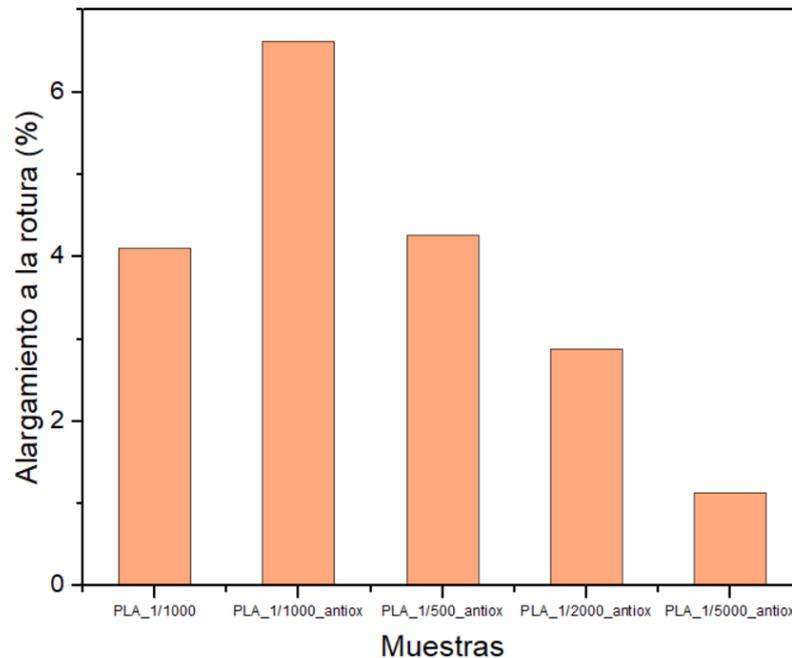
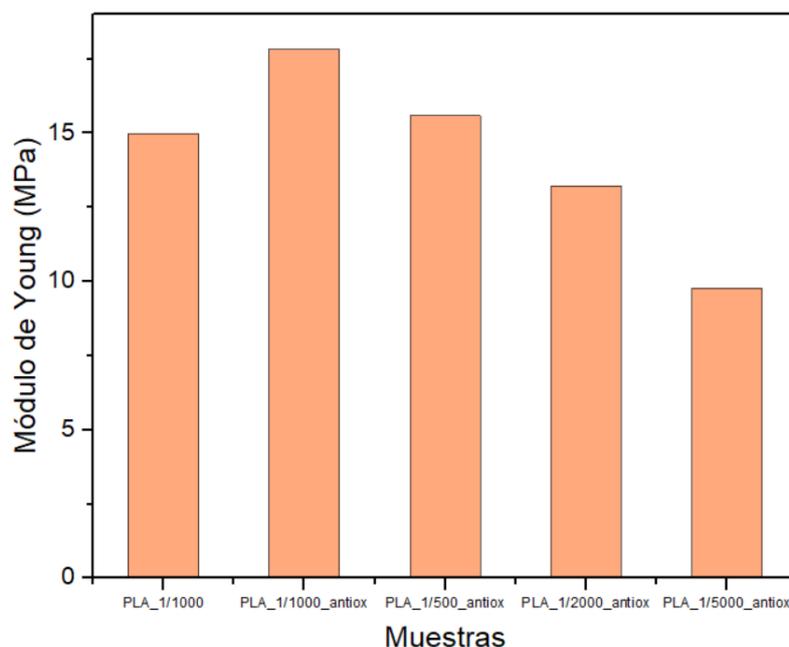


Figura 50. Alargamiento a la rotura.

La figura 51. presenta los módulos de Young obtenidos para las distintas formulaciones, manteniendo concordancia con las curvas de tracción se obtiene un módulo de Young superior para la formulación PLA_1/1000_antiox, seguido por el PLA_1/500_antiox, PLA_1/1000 y PLA_1/2000_antiox, manteniendo un valor mínimo para el módulo de la formulación PLA_1/5000_antiox, junto a esto vale la pena mencionar que de igual manera que se mencionó en el ensayo de impacto, la adición del α -tocoferol se vio reflejado en un aumento del módulo de Young del polímero obtenido.



IV. Resultados y discusión

Figura 51. Módulo de Young.

La figura 52. presenta las tensiones máximas alcanzadas por las probetas antes de la fractura, se presenta un valor teórico para la tensión máxima del PLA sobre los 60 MPa y un valor mínimo de 20 MPa [66], [68] al observar los valores obtenidos nos damos cuenta de que nos encontramos en este rango únicamente para las primeras dos formulaciones con valores de 21.13 MPa para la formulación PLA_1/1000 y 34.05 para la segunda formulación.

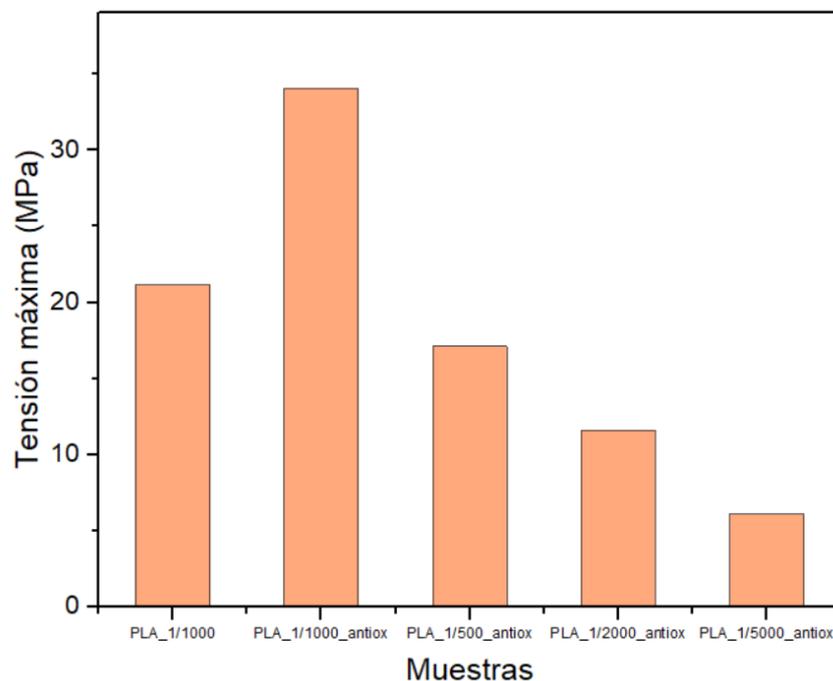


Figura 52. Tensión máxima a la rotura.

De manera general y como resumen de la técnica se obtuvieron valores máximos para todos los parámetros estudiados para la formulación PLA_1/1000_antiox, mientras que los valores mínimos están asociados a la última formulación el PLA_1/5000_antiox, esto puede deberse a que no realizó una polimerización completa en el proceso de extrusión reactiva por la baja cantidad de catalizador utilizado.

Tabla 10. Parámetros mecánicos del ensayo de tracción.

Muestras	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)
PLA_1/1000	4.10	15.02	21.13
PLA_1/1000_antiox	6.62	17.83	34.05
PLA_1/500_antiox	4.26	15.59	17.12
PLA_1/2000_antiox	2.88	13.22	11.60
PLA_1/5000_antiox	1.13	9.78	6.10

IV. Resultados y discusión

IV.2.1.3. Ensayo de Dureza

La figura 53. muestra mediante diagramas de barras la dureza shore en escala D para cada una de las formulaciones, mientras que la tabla 11. presenta los valores específicos de dureza obtenidos para las probetas.

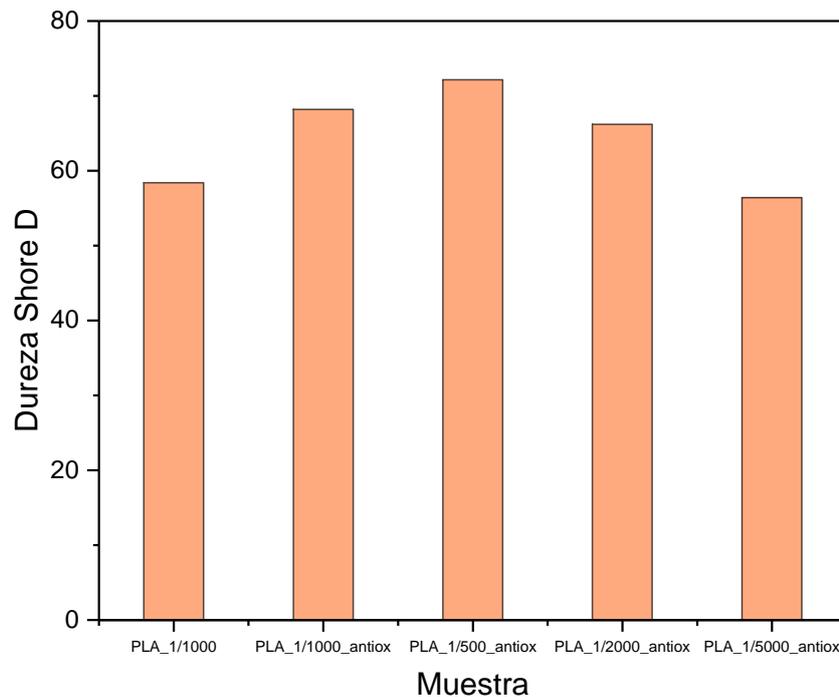


Figura 53. Dureza Shore D de las distintas formulaciones.

Los resultados obtenidos para los valores de dureza shore se asemejan a los reportados por H. Teymoorzadeh [69], el cual reporta una dureza shore D para el PLA de 79, al momento de comparar los valores obtenidos se observa un aumento significativo de la dureza al realizar la adición del agente antioxidante, otra tendencia que se aprecia es la disminución de la dureza al disminuir la cantidad de catalizador utilizado en el ensayo obteniendo el valor máximo de 72.2 cuando se tiene una relación molar entre la l-lactida y el catalizador de 1/500 y un valor mínimo de 56.4 cuando la relación es 1/5000.

Tabla 11. Dureza Shore D.

Muestra	Dureza Shore D
PLA_1/1000	58.4
PLA_1/1000_antiox	68.2
ooPLA_1/500_antiox	72.2
PLA_1/2000_antiox	66.2
PLA_1/5000_antiox	56.4

IV. Resultados y discusión

IV.2.2 Técnicas de caracterización térmica

IV.2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 54. presenta los termogramas DSC para las 5 formulaciones donde podemos apreciar las tres principales transiciones térmicas presentes en el PLA, la temperatura de transición vítrea que se obtuvo en un rango de 29.51 a 53.34°C, valores cercanos a los presentados por Z.H. Zhu [58], la temperatura de cristalización en frío obtenida varía entre 82.45 y 99.08°C siendo concordante con lo encontrado por Y. He [57] Por último, la temperatura de fusión del PLA para las primeras 4 formulaciones ronda los 168°C similar a lo obtenido por P.Pages *et.al* [56], estas dos transiciones térmicas nos permiten tener una idea del comportamiento del peso molecular de las muestras, dado que un PLA conformado por cadenas largas presentará una elevada T_g y un elevado T_m , bajo esta lógica se esperaría que la muestras PLA_1/1000_antiox presente el peso molecular más elevado de todas las muestras evaluadas, por otro lado, la quinta formulación presenta un valor de T_m cercano a lo presentado por P.K. Pandis [70], el cual hace referencia a un PLA de bajo peso molecular.

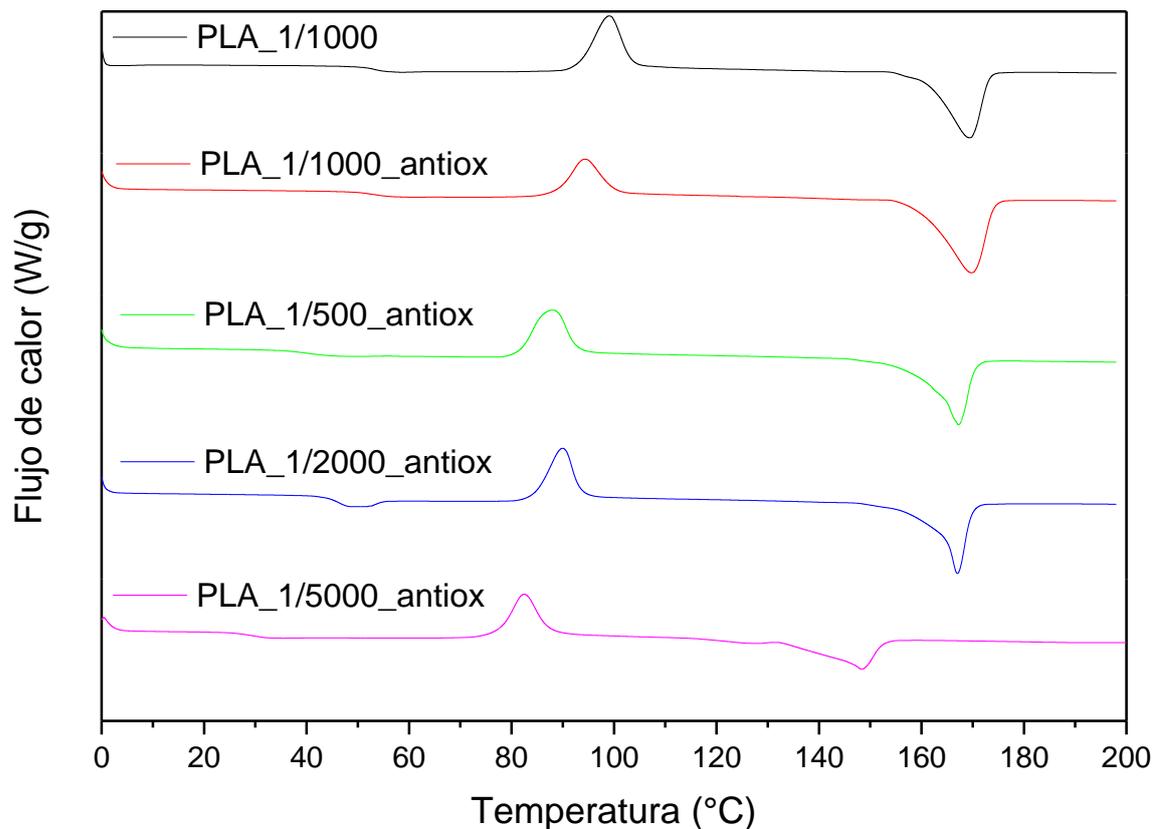


Figura 54. Termogramas DSC.

IV. Resultados y discusión

Tabla 12. Transiciones térmicas obtenidas a partir de los termogramas DSC.

Tiempo	T_g PLA (°C)	T_{cc} PLA (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_m PLA (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	%Xc
PLA_1/1000	53.20	99.08	14.32	169.39	20.96	7.09
PLA_1/1000_antiox	53.34	94.36	32.15	171.67	48.47	17.41
PLA_1/500_antiox	40.21	87.95	29.57	167.21	42.75	14.06
PLA_1/2000_antiox	45.87	89.98	30.62	167.20	45.70	16.09
PLA_1/5000_antiox	29.51	82.45	28.98	148.34	30.22	1.32

IV.2.2.2. Análisis térmico mecánico (TMA)

La figura 55. presenta los diagramas obtenidos a partir de los TMA realizados, en estos podemos observar la contracción y expansión de las muestras ensayadas al verse sometidas a una variación de temperatura y una carga constante, en este diagrama se observan dos de las transiciones térmicas de los polímeros evidenciadas en el diagrama con cambios en la concavidad de las gráficas, todas las muestras presentan un comportamiento similar dado que tienden a expandirse al momento de acercarse a la temperatura de transición vítrea y se contraen al momento de acercarnos a la temperatura de recristalización en frío dado que en este punto el material tiende a comportarse como un material más rígido.

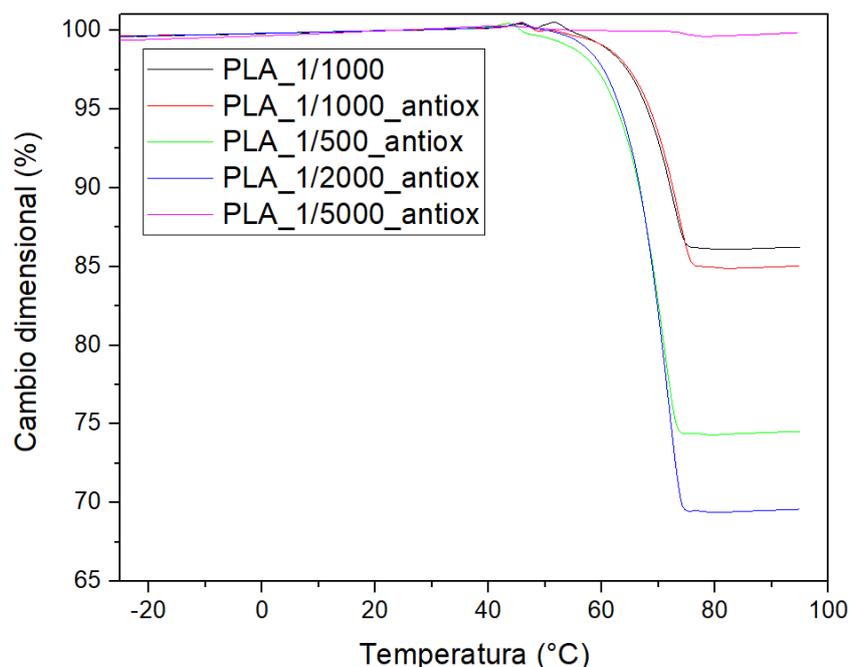


Figura 55. Porcentaje de variación de las dimensiones de las formulaciones con respecto a la temperatura.

IV. Resultados y discusión

La tabla 13. recoge los datos correspondientes a los valores de CET para todas las formulaciones de PLA. La formulación PLA_1/1000 presento un valor de CET de $61.39 \mu\text{m}/\text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ siendo este el mayor valor obtenido para los CET, al observar todas las formulaciones salvo la primera observamos que presentan un comportamiento cuadrático a los valores de CET con su pico en la relación 1/1000 disminuyendo drásticamente para la última formulación, los valores obtenidos para el CET antes de la T_g presentan similitudes con los presentados por Z. Issabayeva [71] con valores de CET que rondan los $70 \mu\text{m}/\text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, por otro lado los valores referentes al CET después de la T_{cc} presentan una discrepancia con respecto a la literatura dado que esta presenta CET sobre los $200 \mu\text{m}/\text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [53], [71].

Al comparar los CET para antes de la T_g y después de la T_{cc} observamos que los primeros son considerablemente menores que los segundos, esto debido a un reblandecimiento de las piezas de PLA después de la cristalización [53], [72], [73]

Tabla 13. Coeficientes de dilatación térmica antes de la T_g y después de la T_{cc} .

Muestras	CET antes de la T_g ($\mu\text{m}/\text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	CET después de la T_{cc} ($\mu\text{m}/\text{m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
PLA_1/1000	61.39	125.84
PLA_1/1000_antiox	49.88	108.74
PLA_1/500_antiox	33.30	73.26
PLA_1/2000_antiox	34.55	86.37
PLA_1/5000_antiox	5.46	11.48

Nota: Las CET se calcularon en los puntos mencionados ya que en dichos puntos se alcanza la estabilidad en los datos.

IV.2.2.3. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)

El análisis térmico dinámico mecánico (DMTA), permite por medio de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') evaluar el comportamiento mecánico del material analizado al verse sometido a una variación de temperatura, también permite determinar con precisión la temperatura de transición vítrea a partir del coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$), esta transición térmica estará representada como el pico máximo en la figura 58.

La figura 56. presenta la variación en el módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura en un intervalo de -50°C a 100°C , en este rango de proceso se da un decaimiento del módulo de almacenamiento causado por el aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas al acercarse y superar la temperatura de T_g de cada muestra, el perfil observado es concordante para casi todas las muestras con el reportado por J.P. Mofokeng [74] y X. Wen [75], el caso de la muestra PLA_1/5000_antiox presenta una caída pronunciada desde el inicio de la medición lo cual nos sugiera un error en la medición de esta propiedad para esta formulación, error que probablemente fue causado por el deslizamiento de la muestra de los soportes del equipo.

IV. Resultados y discusión

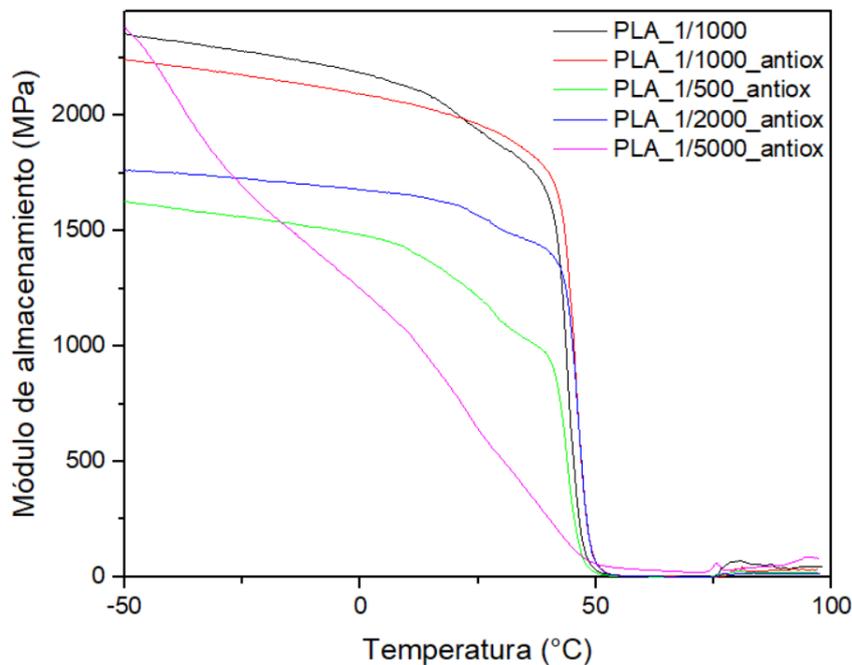


Figura 56. Módulo de almacenamiento.

De igual forma que el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida presenta el mismo comportamiento para todas las muestras evaluadas presentando un aumento del módulo en dos zonas del diagrama, estas dos zonas están asociadas a transiciones térmicas del material, la primera de estas antes de 50°C asociado a la temperatura de transición vítrea del material y la segunda después de 80°C asociada con la temperatura de recristalización en frío (Figura 57.).

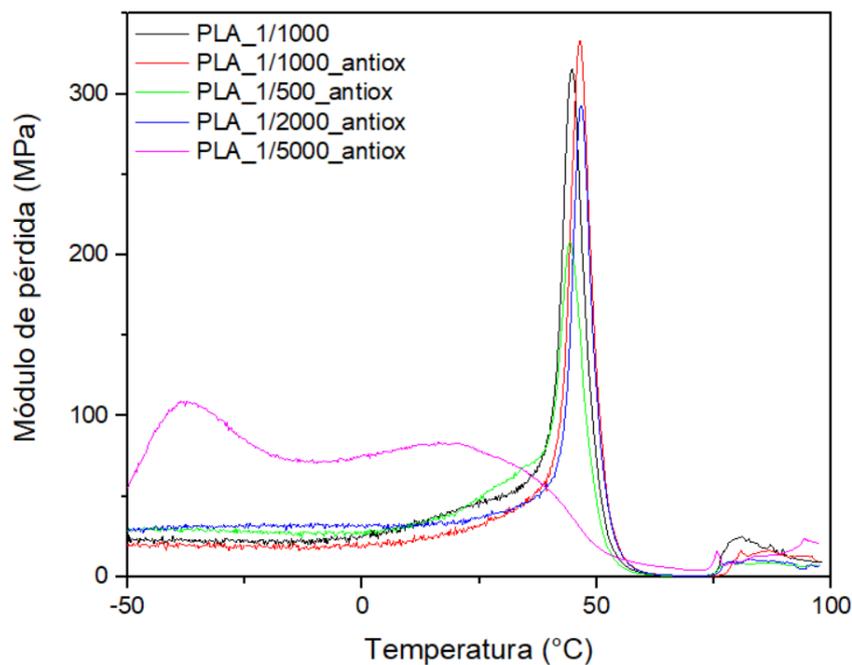


Figura 57. Módulo de pérdida.

IV. Resultados y discusión

En la figura 58. se presenta la variación del coeficiente de amortiguamiento con respecto a la temperatura, mientras que en la tabla 14. se presentan los valores de la temperatura de transición vítrea extraídos de la figura 58., estos valores concuerdan con los obtenidos anteriormente en el desarrollo de los DSC con una variación en la muestra PLA_1/5000_antiox, muestra que como ya se mencionó con anterioridad presentó problemas al momento de realizar el análisis.

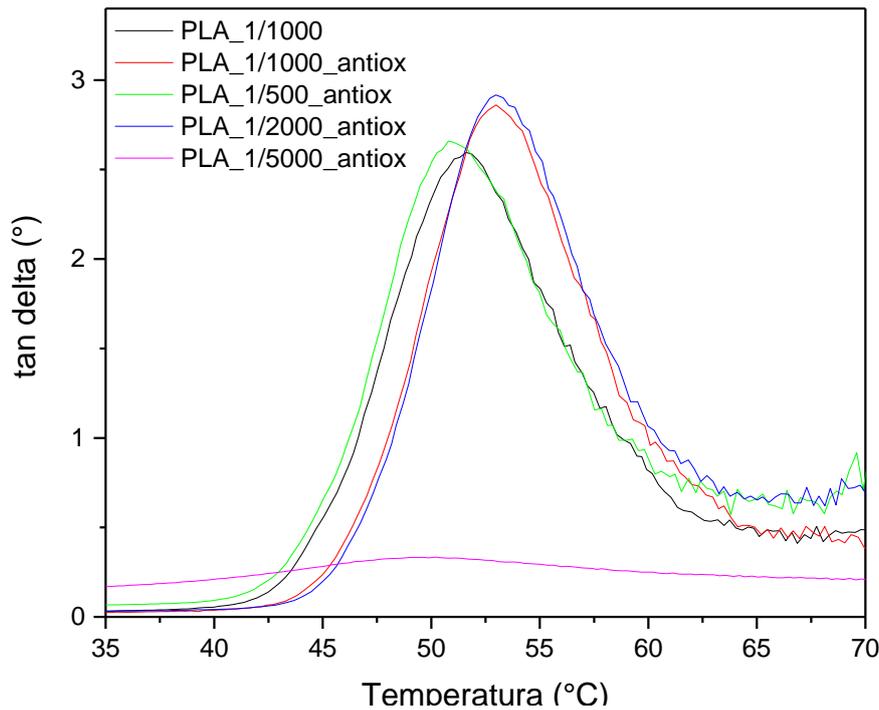


Figura 58. Coeficiente de amortiguamiento.

Tabla 14. Temperaturas de transición vítrea extraídas del DMTA.

Muestras	Temperatura transición vítrea(°C)
PLA_1/1000	51.52
PLA_1/1000_antiox	52.95
PLA_1/500_antiox	50.90
PLA_1/2000_antiox	52.99
PLA_1/5000_antiox	49.14

IV.2.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La figura 59. presenta la variación del porcentaje de masa con respecto a la temperatura de 0 a 700°C, dada la naturaleza del PLA no se encontraron residuos para ninguna de las formulaciones después de alcanzar la temperatura de 700°C. Dado que no posible

IV. Resultados y discusión

determinar de forma sencilla las temperaturas de degradación de la figura 59. se realizó la primera derivada de las curvas obteniendo así la figura 60. en la cual podemos apreciar de una mejor manera las temperaturas de degradación de los distintos PLA.

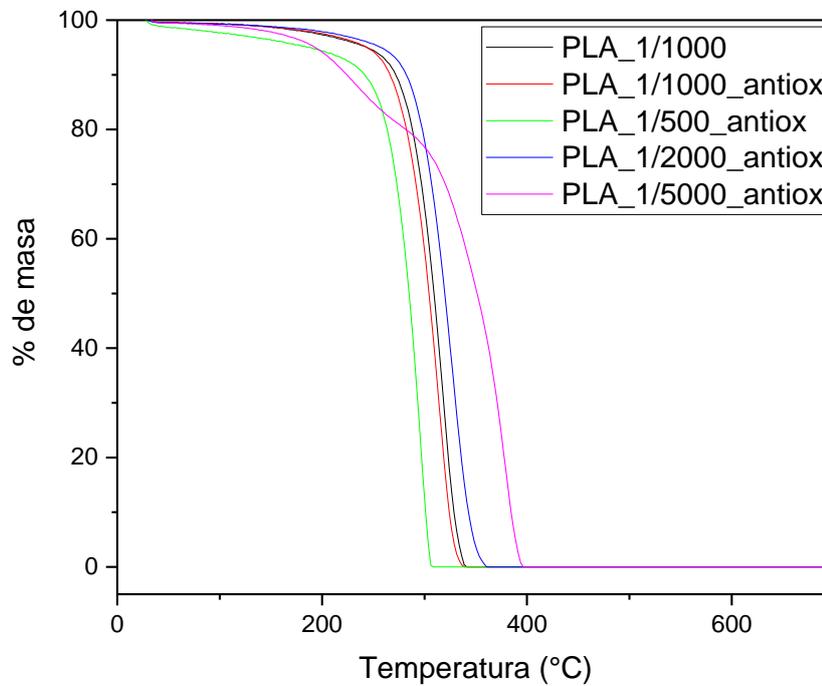


Figura 59. Variación de la masa con respecto a la temperatura.

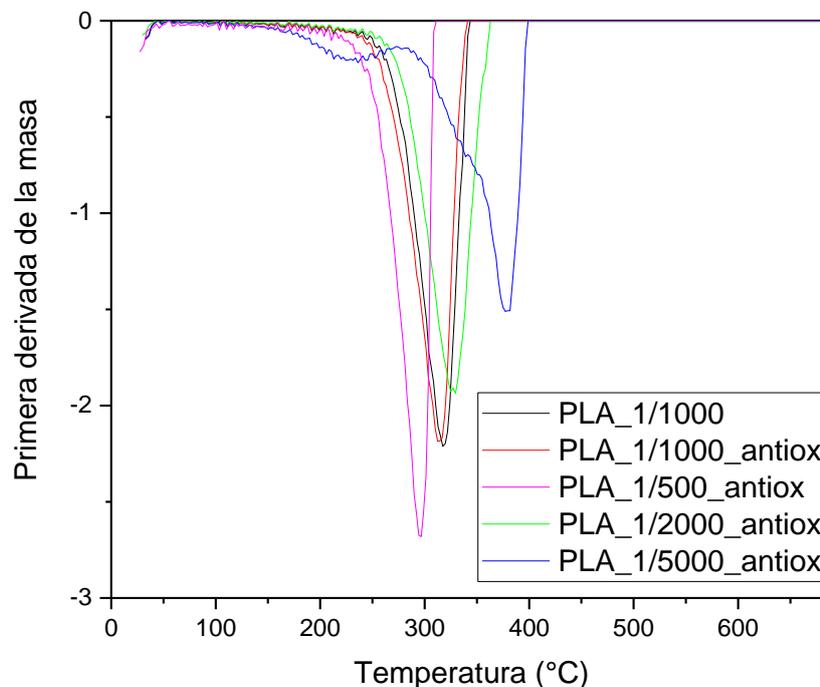


Figura 60. Primera derivada DGT de la curva de variación de masa con respecto a la temperatura.

IV. Resultados y discusión

La tabla 15. recoge las temperaturas de inicio de degradación asociada a la variación del 5% de la masa inicial ($T_{5\%}$) y las de máxima degradación presentadas en la figura anterior. Estas temperaturas son menores a las presentadas por A.A. Sepevani [76] y J.P. Mofokeng [74] los cuales presentan temperaturas de máxima degradación para el PLA de 360°C y 380°C respectivamente. Al comparar los resultados obtenidos se esperaba un comportamiento similar al presentado en los DSC siendo la mejor la muestra PLA_1/1000_antiox, este no solo fue el resultado obtenido, sino que además la muestra que presenta la temperatura de degradación mayor en rangos similares a la bibliografía es la muestra de PLA que presenta las menores temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión de PLA.

Tabla 15. Temperaturas de degradación.

Muestras	Temperatura de inicio de degradación (°C)	Temperatura de máxima degradación (°C)
PLA_1/1000	242.77	317.59
PLA_1/1000_antiox	242.44	312.97
PLA_1/500_antiox	185.51	295.14
PLA_1/2000_antiox	256.84	329.39
PLA_1/5000_antiox	192.19	378.86

IV.2.3. Técnicas de caracterización de absorción de agua

IV.2.3.1. Goniometría

Esta técnica consiste en colocar una gota de un disolvente sobre la superficie del material de estudio observando el comportamiento de la gota, este comportamiento está directamente relacionado con la energía superficial del material, dado que en caso de que esta energía sea superior a la del disolvente el material tenderá a absorberlo, para el caso del agua indicará un comportamiento hidrofílico, esto puede apreciarse al momento de realizar el ensayo dado que si ocurre lo mencionado el ángulo de contacto de la gota sobre la superficie tenderá a ser bajo, por otro lado, ángulos de contacto elevados indicarán una baja afinidad con el solvente.

La figura 61. presenta los ángulos de contacto promedio para las distintas muestras evaluadas, donde podemos observar ángulos de contacto entre 65 y 90°, estos son concordantes con lo presentado por S. Galindo, el cual presenta este mismo intervalo como los ángulos de contacto posibles para el PLA, en cuanto al comportamiento de las muestras han demostrado tener un carácter hidrofóbico típico del PLA. esto causado por la falta de grupos polares en la estructura lineal del PLA [51], [77]

IV. Resultados y discusión

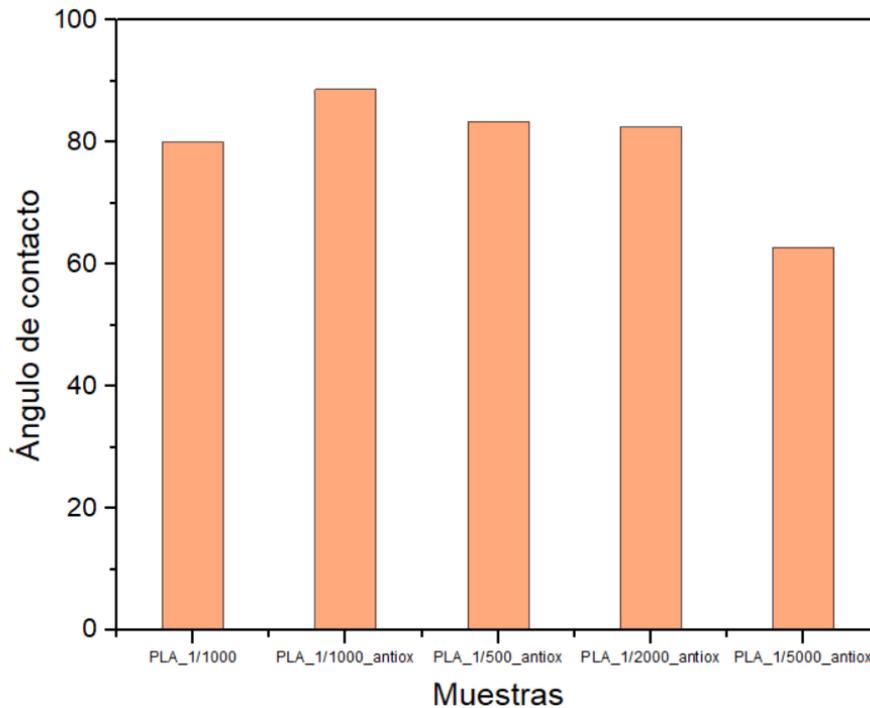


Figura 61. Ángulos de Contacto.

IV 2.4. Técnicas de caracterización de apariencia visual

IV 2.4.1. Colorimetría

La colorimetría es una técnica analítica que permite cuantificar el aspecto visual de un material estudiado, esto al asignar valores específicos en un escala predeterminada, de esta forma se hace posible la comparación del aspecto visual de dos probetas del mismo material, para este estudio se utilizó las coordenadas del espacio cromático CIE-L*a*b*, el cual desglosa el color en 3 coordenadas L* para la luminiscencia, a* para la variación entre rojo y verde y b* para la variación de color entre amarillo y azul.

La figura 62. presenta el aspecto visual de las probetas caracterizadas para el ensayo de tracción en la cual podemos apreciar una variación de color significativa dependiendo de la relación l-lactida-catalizador utilizada en cada una de las muestras. La Tabla 16. recoge los valores de las coordenadas CIEL-L*a*b* para las distintas muestras, en esta podemos observar que las probetas PLA_1/1000_antiox y PLA_1/2000_antiox presentan un valor más elevado para la coordenada L* que indica la luminiscencia del material, esto debido a que son probetas aparentemente más transparentes que las otras formulaciones, mientras que la coordenada b* presenta mayores valores para las probetas PLA_1/5000_antiox y PLA_1/500_antiox al ser probetas en las cuales prima el color amarillo, cabe aclarar que esta coloración no es típica del PLA y fue causada por la adición del α -tocoferol como antioxidante.

IV. Resultados y discusión

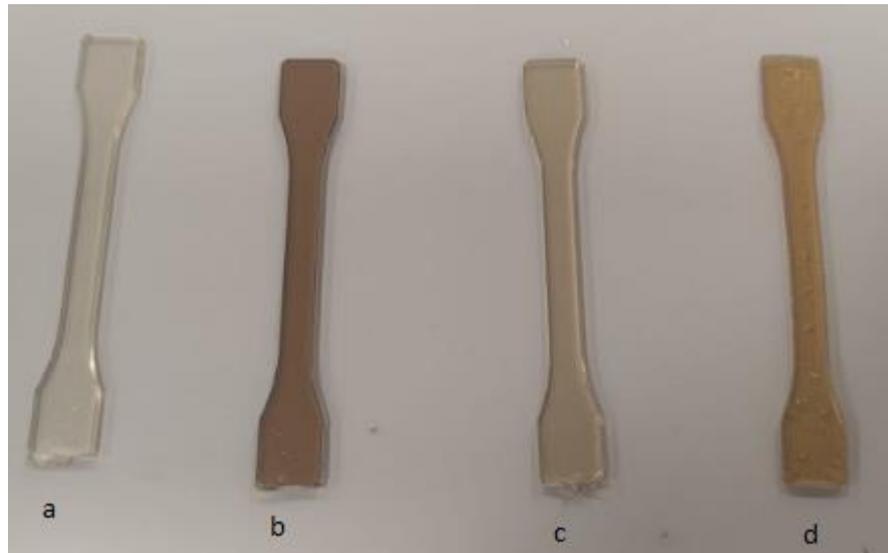


Figura 62. Apariencia visual de las probetas obtenidas: A)PLA_1/1000_antiox b)PLA_1/500_antiox c)PLA_1/2000_antiox d)PLA_1/5000_antiox.

Tabla 16. Coordenadas del espacio cromático CIE-Lab de las muestras.

Muestras	L*	a*	b*
PLA_1/1000	35.726	0.220	5.622
PLA_1/1000_antiox	42.618	0.546	4.436
PLA_1/500_antiox	35.652	0.252	6.498
PLA_1/2000_antiox	36.954	0.304	4.166
PLA_1/5000_antiox	40.124	0.326	5.346

IV.2.5. Técnicas de caracterización química

IV.2.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La figura 63. presenta los espectros FTIR para las muestras evaluadas dando como resultado para las primeras cuatro las bandas características del PLA que ya se han mencionado en este trabajo, estas son: las bandas 2830-2945 cm^{-1} para la vibración simétrica y asimétrica de los enlaces C-H, bandas sobre 2880 cm^{-1} y 2990 cm^{-1} para el enlace CH_3 , vibraciones sobre la banda 1180 cm^{-1} asociada al enlace C-O-C, esta banda es característica del PLA, la banda de 1750 cm^{-1} asociada a la vibración de un enlace C=O de un éster alifático, bandas sobre los 1455 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} asociadas al enlace C-H y CH_3 respectivamente [63], [64].

El último caso presenta una variación con respecto a los espectros dado que presenta picos que no son típicos del PLA, en su lugar presenta algunas bandas de las cuales ya se ha hablado en este trabajo, bandas asociadas a la l-lactida, esto apoya la teoría de que

IV. Resultados y discusión

no se llevó a cabo una polimerización completa de la l-lactida, esto pudo explicar a su vez los valores obtenidos para las propiedades térmicas y mecánicas de esta formulación[61].

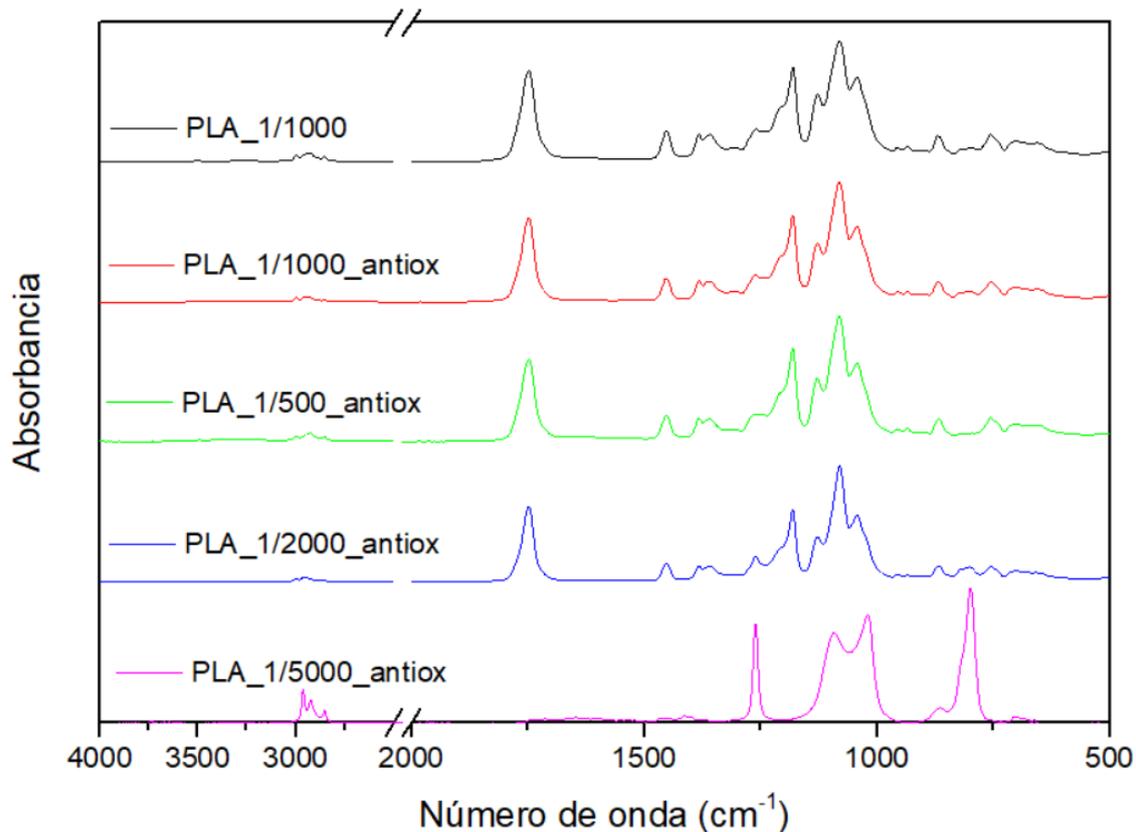


Figura 63. Espectros FTIR de las muestras.

IV.2.5.2. Viscosimetría capilar

La viscosimetría capilar es una técnica de caracterización que permite la estimación del peso molecular de moléculas que presentan viscosidades bajas, esto mediante la ecuación de Mark-Howink, la cual presenta una relación entre la viscosidad intrínseca de una disolución del polímero estudiado con el peso molecular del mismo [52], de esta forma fue posible obtener los resultados presentados en la figura 64. donde observamos los distintos pesos moleculares de las muestras, estos resultados confirman lo ya mencionado en varios de los análisis anteriores dado que el PLA que presenta un mayor peso molecular (27894 g/mol) es el PLA_1/1000_antiox material que presentaba también las mayores T_g y T_m , seguido por el PLA_1/1000 que presentó un peso molecular de 26654 g/mol el cual mostró el mayor valor de las transiciones térmicas mencionadas por debajo del PLA_1/1000_antiox, las muestras PLA_1/1000_antiox y PLA_1/2000_antiox presentaron pesos moleculares muy cercanos, 19942 y 20369 g/mol respectivamente, esto en concordancia nuevamente con lo observado en los termogramas DSC de estas muestras. Por último y como se esperaba, el PLA_1/5000_antiox presenta el peso molecular más bajo de todas las muestras

IV. Resultados y discusión

evaluadas con un valor de 10162 g/mol causado por la no reacción completa de la l-lactida y la presencia de esta en las muestras evaluadas.

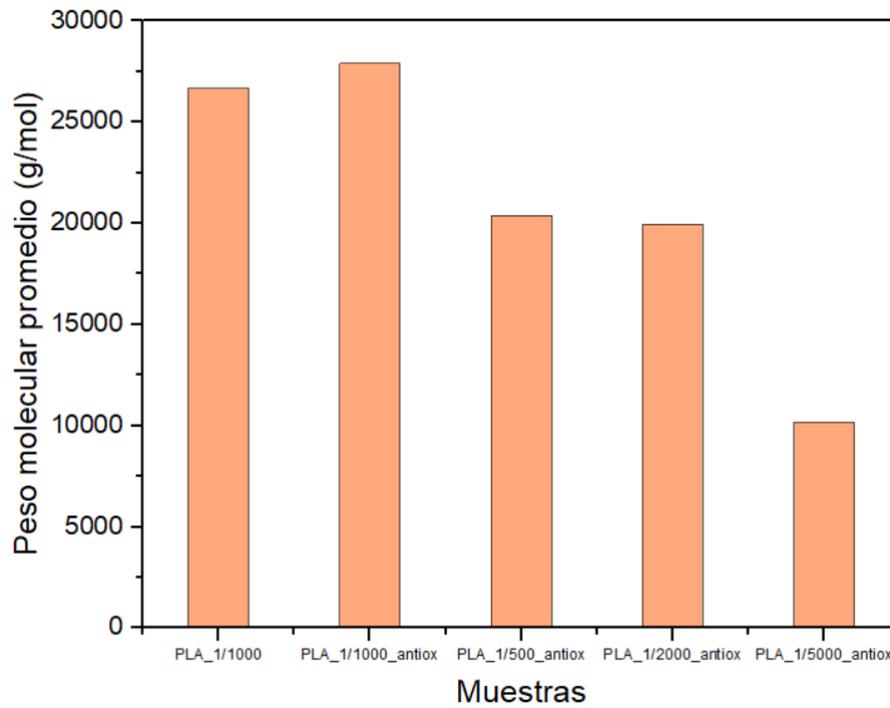


Figura 64. Pesos moleculares de los PLA obtenidos.

IV. Resultados y discusión

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

V. Conclusiones

V.1 Conclusiones

En el presente trabajo se ha logrado realizar el estudio de las condiciones críticas para la producción de PLA mediante la extrusión reactiva de l-lactida, consiguiendo unas condiciones de operación que permitieron la obtención de un PLA con un peso molecular cercano a los 30000 g/mol, con propiedades mecánicas y térmicas propias de este material.

El primer estudio permitió caracterizar el proceso de síntesis de PLA obteniendo unas condiciones óptimas de proceso al evaluar las propiedades térmicas y espectroscópicas de las muestras recolectadas, llegando a conocer los tiempos de desaparición total de la l-lactida (9 min), los tiempos de inicio de degradación (24 min) donde se presenta una caída en el peso molecular del PLA obtenido, así como de sus propiedades térmicas y mecánicas y por último el tiempo óptimo de reacción (18 min), relacionado con el punto de torque máximo presentado en las gráficas de torque contra tiempo de la extrusora, este análisis no solo permitió la comprobación de lo presentado en la literatura, sino que además, permitió servir de guía para el desarrollo de los demás estudios de este trabajo.

Los siguientes estudios permitieron evaluar otros factores, como la adición de un agente antioxidante a la producción de PLA, el cual tuvo un mayor efecto al esperado en este proceso, dado que en un principio no se esperaba una gran afectación en lo que serían las propiedades mecánicas y térmicas del material, sin embargo, se presentó un aumento significativo en propiedades como la tensión máxima, la cual presentó un aumento del 62% con respecto al PLA que no tenía antioxidante en su formulación, también hubo un aumento aunque en menor medida en todas las transiciones térmicas del material que tenía el antioxidante, esto se vio reflejado en el peso molecular, dado que estas formulaciones presentaron un peso molecular mayor a las que no contaron la adición del antioxidante.

En cuanto a la evaluación de la relación l-lactida/catalizador se observa una clara tendencia a una relación óptima, siendo la relación 1/1000 la que presenta las mejores propiedades térmicas, por consiguiente, un mayor peso molecular con respecto a las demás proporciones, además de presentar mejores propiedades mecánicas, en este punto vale la pena mencionar la última formulación evaluada, la relación 1/5000 presenta valores bajos en cuanto propiedades mecánicas y térmicas se refiere, esto con respecto a las demás formulaciones causado aparentemente por la baja cantidad de catalizador utilizado, esto causó que aún después de 20 minutos de proceso y de la caída del torque en la gráfica torque vs tiempo de la extrusora, se presentaran trazas de l-lactida en las probetas finales afectando significativamente todas las propiedades de este material que ya de por sí era un PLA de cadena corta.

De manera general, se han cumplido con los objetivos del presente trabajo al lograr obtener unas condiciones óptimas para la síntesis mediante REX del PLA, así como la evaluación de algunos factores que pueden afectar de manera significativa este proceso.

V.2 Líneas de investigación futuras

El presente trabajo referente a la síntesis de PLA mediante extrusión reactiva de l-lactida abre un nuevo camino para la realización de una gran variedad de estudios, dado que, si bien se puede continuar con la optimización de este proceso al realizar variaciones de parámetros que no fueron evaluados en este trabajo, también se pueden llevar a cabo estudios en la producción de copolímeros con materiales como la ϵ -caprolactona, se puede evaluar también los efectos de agentes plastificantes en la síntesis del PLA o inclusive su compatibilización con polímeros con los que no tiene buena interacción, al realizar este proceso al momento de producir el PLA, de manera general este trabajo es la base para una gran cantidad de estudios sobre la extrusión reactiva y mejoramiento del PLA como polímero biodegradable.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Referencias

- [1] S. K. Awasthi *et al.*, "A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers," *Environmental Pollution*, vol. 307, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119600.
- [2] M. O. Augé, D. Roncucci, S. Bourbigot, F. Bonnet, S. Gaan, and G. Fontaine, "Recent advances on reactive extrusion of Poly(lactic acid)," *European Polymer Journal*, vol. 184. Elsevier Ltd, Feb. 07, 2023. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111727.
- [3] N. Singh, O. A. Ogunseitan, M. H. Wong, and Y. Tang, "Sustainable materials alternative to petrochemical plastics pollution: A review analysis," *Sustainable Horizons*, vol. 2, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.horiz.2022.100016.
- [4] R. Singh, S. Gautam, B. Sharma, P. Jain, and K. D. Chauhan, "Biopolymers and their classifications," in *Biopolymers and their Industrial Applications*, Elsevier, 2021, pp. 21–44. doi: 10.1016/b978-0-12-819240-5.00002-x.
- [5] A. Komesu, J. Allan Rocha de Oliveira, L. Helena da Silva Martins, M. Regina Wolf Maciel, and R. Maciel Filho, "Lactic Acid Production to Purification: A Review," *Bioresources*, vol. 12, no. 2, pp. 4364–4383, 2017.
- [6] X. Qi, Y. Ren, and X. Wang, "New advances in the biodegradation of Poly(lactic acid)," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 117, pp. 215–223, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2017.01.010.
- [7] J. Mehta, K. Gupta, S. Lavania, P. Kumar, V. Chaudhary, and P. Gupta, "Inherent roadmap in synthesis and applications of sustainable materials using oil based and microbial polymers," *Materials Today Sustainability*, vol. 25, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100615.
- [8] Duarte Alejandro and Hedo-Toledo Abdul Hamid, "Complicacion tardia tras la infiltracion de biopolimeros en gluteos," *Cirurgia Plastica ibero-Latinoamericana*, vol. 42, no. 4, 2016.
- [9] C. Brigham, "Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics," in *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, Elsevier Inc., 2017, pp. 753–770. doi: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3.
- [10] Y. Zhang and X. Geng, "Principle of biopolymer plasticization," in *Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications*, Elsevier, 2020, pp. 1–19. doi: 10.1016/B978-0-12-818795-1.00001-0.
- [11] F. H. Hussein and A. K. Yahya F., "Biopolymers, biocomposites, and their types," in *Advanced Green Materials: Fabrication, Characterization and Applications of Biopolymers and Biocomposites*, Elsevier, 2020, pp. 43–60. doi: 10.1016/B978-0-12-819988-6.00004-5.
- [12] I. T. Norton and W. J. Frith, "Microstructure design in mixed biopolymer composites," *Food Hydrocoll*, vol. 15, pp. 543–553, 2001, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/foodhyd
- [13] D. Verma and E. Fortunati, "Biopolymer processing and its composites: An introduction," in *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and other Industrial Applications*, Elsevier, 2019, pp. 3–23. doi: 10.1016/B978-0-08-102426-3.00001-1.
- [14] N. A. A. B. Taib *et al.*, "A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer," *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 2. Springer Science and Business Media

Referencias

- Deutschland GmbH, pp. 1179–1213, Feb. 01, 2023. doi: 10.1007/s00289-022-04160-y.
- [15] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, “Polylactic acid technology,” *Advanced Materials*, vol. 12, no. 23, pp. 1841–1846, Dec. 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
- [16] B. Aaliya, K. V. Sunooj, and M. Lackner, “Biopolymer composites: a review,” *International Journal of Biobased Plastics*, vol. 3, no. 1, pp. 40–84, Jan. 2021, doi: 10.1080/24759651.2021.1881214.
- [17] A. George, M. R. Sanjay, R. Srisuk, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, “A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites,” *Int J Biol Macromol*, vol. 154, pp. 329–338, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.120.
- [18] N. A. A. B. Taib *et al.*, “A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer,” *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 2, pp. 1179–1213, Feb. 2023, doi: 10.1007/s00289-022-04160-y.
- [19] V. L. Finkenstadt, L. S. Liu, and J. L. Willett, “Evaluation of poly(lactic acid) and sugar beet pulp green composites,” *J Polym Environ*, vol. 15, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2007, doi: 10.1007/s10924-006-0038-z.
- [20] M. J. García-Campo, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, and N. Montanes, “Manufacturing and characterization of toughened poly(lactic acid) (PLA) formulations by ternary blends with biopolyesters,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.3390/polym10010003.
- [21] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, and R. Ruan, “Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review,” *Frontiers of Chemistry in China*, vol. 4, no. 3, pp. 259–264, Aug. 2009, doi: 10.1007/s11458-009-0092-x.
- [22] M. R. Yates and C. Y. Barlow, “Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers - A critical review,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 78, pp. 54–66, 2013, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.06.010.
- [23] Issabayeva Zhamila and Shishokovsky Igor, “Prediction of The Mechanical Behavior of Polylactic Acid Parts with Shape Memory Effect Fabricated by FDM,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, 2023.
- [24] J. M. Ferri, J. Jordá, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, “Manufacturing and characterization of poly(lactic acid) composites with hydroxyapatite,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 31, no. 7, pp. 865–881, Jul. 2018, doi: 10.1177/0892705717729014.
- [25] P. Liu, J. Wu, G. Yang, and H. Shao, “Comparison of static mixing reaction and reactive extrusion technique for ring-opening polymerization of L-lactide,” *Mater Lett*, vol. 186, pp. 372–374, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2016.10.024.
- [26] S. Jacobsen, H.-G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, and R. Jérôme, “New developments on the ring opening polymerisation of polylactide,” *Ind Crops Prod*, vol. 11, pp. 265–275, 2000, [Online]. Available: www.elsevier.com
- [27] Campozano Iris and Riera Maria, “Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones,” *Publicaciones en Ciencias y Tecnologías*, vol. 16, no. 1, pp. 42–53, 2022.
- [28] A. Komesu, J. Allan Rocha de Oliveira, L. Helena da Silva Martins, M. Regina Wolf Maciel, and R. Maciel Filho, “Lactic acid manufacture,” 2017.

Referencias

- [29] V. DeStefano, S. Khan, and A. Tabada, "Applications of PLA in modern medicine," *Engineered Regeneration*, vol. 1, pp. 76–87, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.engreg.2020.08.002.
- [30] C. Rojas Cortés, M. Guillermo, V. Díaz, B. Margarita, and J. Ernesto, "Los biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico," *Revista de Ingeniería e investigación*, vol. 28, no. 1, pp. 57–71, 2008, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=64328108>
- [31] Solis Yuliana and Betancur carlos, "IMPLANTACIÓN DE UN RELLENO DE ÁCIDO POLILÁCTICO PARA REGENERACIÓN ÓSEA," *Informador Tecnico*, vol. 73, 2009.
- [32] Fernandez Beatriz, "Materiales Poliméricos en aplicaciones biomédicas.," Universidad Politecnica de Cartagena, Cartagena, 2023.
- [33] M. Asgher, S. A. Qamar, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, "Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials," *Food Research International*, vol. 137. Elsevier Ltd, Nov. 01, 2020. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109625.
- [34] T. A. Swetha *et al.*, "A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging," *Int J Biol Macromol*, vol. 234, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
- [35] L. Shao, Y. Xi, and Y. Weng, "Recent Advances in PLA-Based Antibacterial Food Packaging and Its Applications," *Molecules*, vol. 27, no. 18. MDPI, Sep. 01, 2022. doi: 10.3390/molecules27185953.
- [36] Y. Yang *et al.*, "Poly(lactic acid) fibers, yarns and fabrics: Manufacturing, properties and applications," *Textile Research Journal*, vol. 91, no. 13–14, pp. 1641–1669, Jul. 2021, doi: 10.1177/0040517520984101.
- [37] A. J. Arockiam, K. Subramanian, R. G. Padmanabhan, R. Selvaraj, D. K. Bagal, and S. Rajesh, "A review on PLA with different fillers used as a filament in 3D printing," *Mater Today Proc*, vol. 50, pp. 2057–2064, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.413.
- [38] S. Knoch, F. Pelletier, M. Larose, G. Chouinard, M. J. Dumont, and J. R. Tavares, "Surface modification of PLA nets intended for agricultural applications," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 598, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124787.
- [39] J. M. Raquez, R. Narayan, and P. Dubois, "Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, no. 6. pp. 447–470, Jun. 16, 2008. doi: 10.1002/mame.200700395.
- [40] S. Rolere, S. Monge, M. D. Rakotonirina, Y. Guillaneuf, D. Gignes, and J. J. Robin, "Chemical modification of poly(lactic acid) induced by thermal decomposition of N-acetoxy-phthalimide during extrusion," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 57, no. 2, pp. 120–129, Jan. 2019, doi: 10.1002/pola.29276.
- [41] M. Abrisham *et al.*, "The role of polycaprolactone-triol (PCL-T) in biomedical applications: A state-of-the-art review," *Eur Polym J*, vol. 131, May 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109701.

Referencias

- [42] P. Tiwary and M. Kontopoulou, "Rheological characterization of long-chain branched poly(lactide) prepared by reactive extrusion in the presence of allylic and acrylic coagents," *J Rheol (N Y N Y)*, vol. 62, no. 5, pp. 1071–1082, Sep. 2018, doi: 10.1122/1.5025817.
- [43] A. Rigoussen, P. Verge, J. M. Raquez, Y. Habibi, and P. Dubois, "In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA/ABS immiscible blends by reactive extrusion," *Eur Polym J*, vol. 93, pp. 272–283, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.06.004.
- [44] A. Vlachopoulos *et al.*, "Poly(Lactic Acid)-Based Microparticles for Drug Delivery Applications: An Overview of Recent Advances," *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.3390/pharmaceutics14020359.
- [45] G. Odian, "Principles Of polymerization," in *Principles of Polymerization*, vol. 4, Wiley, 2004. doi: 10.1002/047147875x.fmatter.
- [46] Susana Cortizo, Tamara Oberti, and Peruzzo G, "Introducción a la síntesis de polímeros," 2023.
- [47] S. Jacobsen, H. G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, and R. Jérôme, "Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, pp. 3395–3403, 2000.
- [48] S. Viamonte-Aristizábal, A. García-Sancho, F. M. Arrabal Campos, J. A. Martínez-Lao, and I. Fernández, "Synthesis of high molecular weight L-Polylactic acid (PLA) by reactive extrusion at a pilot plant scale: Influence of 1,12-dodecanediol and di(trimethylol propane) as initiators," *Eur Polym J*, vol. 161, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110818.
- [49] S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, and S. Bellayer, "Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: Processing, characterization and flame retardancy," *Polym Adv Technol*, vol. 22, no. 1, pp. 30–37, Jan. 2011, doi: 10.1002/pat.1715.
- [50] A. Fina, S. Colonna, L. Maddalena, M. Tortello, and O. Monticelli, "Facile and Low Environmental Impact Approach to Prepare Thermally Conductive Nanocomposites Based on Polylactide and Graphite Nanoplatelets," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 11, pp. 14340–14347, Nov. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03013.
- [51] Galindo S and Ureña F, "Enhanced Surface hydrophobicity of poly(lactic acid) by Co60 gamma ray irradiation," *Revista Mexicana de fisica*, vol. 64, no. 1, 2018.
- [52] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, and J. M. Kenny, "PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties," *Polym Degrad Stab*, vol. 107, pp. 139–149, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010.
- [53] A. Agüero *et al.*, "Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 12, Dec. 2019, doi: 10.3390/polym11121908.
- [54] M. Nishida, T. Tanaka, T. Yamaguchi, K. Suzuki, and W. Kanematsu, "Intercalative polymerization of L-lactide with organically modified clay by a reactive extrusion method and instrumental analyses of the poly(lactic acid)/clay nanocomposites," *J Appl Polym Sci*, vol. 125, Jul. 2012, doi: 10.1002/app.36530.

Referencias

- [55] TA Instruments, "Thermal Analysis Investigation of a Poly(Lactic Acid) Biodegradable Plastic," 2007.
- [56] Pagés P., Carrasco F., and Gámez J, "Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocompuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica," *AFINIDAD LXVI*, 2010.
- [57] He Yong, Fan Zhongyong, and Hu Yanfei, "DSC analysis of isothermal melt-crystallization, glass transition and melting behavior of poly(L-lactide) with different molecular weights," *Eur Polym J*, vol. 43, pp. 4431-4439, 2007.
- [58] Z. H. Zhu, N. Zhang, T. Wang, and M. Y. Hao, "Analysis of crystallization and melting behavior of composites before and after annealing," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Jan. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/733/1/012025.
- [59] F. Zuluaga, R. Zuluaga, and A. Aplicaciones Del, "ALGUNAS APLICACIONES DEL ÁCIDO POLI-L-LÁCTICO," 2013.
- [60] J. E. Báez, "How to obtain a degradable polymer in the laboratory: Synthesis of poly(D,L-lactide) and characterization by 1H NMR," *Educacion Quimica*, vol. 21, no. 2, pp. 170-177, 2010, doi: 10.1016/s0187-893x(18)30168-x.
- [61] Ljubisa Nikolic, Ristic Ivan, and Nikolic Vesna, "Novel Microwave-Assisted Synthesis of Poly(D,L-lactide): The Influence of Monomer/Initiator Molar Ratio on the Product Properties," *Sensors*, vol. 10, pp. 5063-5073, 2010.
- [62] L. Nikolic, I. Ristic, B. Adnadjevic, V. Nikolic, J. Jovanovic, and M. Stankovic, "Novel microwave-assisted synthesis of poly(D,L-lactide): The influence of monomer/initiator molar ratio on the product properties," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 5063-5073, May 2010, doi: 10.3390/s100505063.
- [63] N. Choksi and H. Desai, "Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer By Using Lactic Acid Monomer," *International Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 377-384, 2017, [Online]. Available: <http://www.ripublication.com>
- [64] Maizatul N and Norazowa I., "FTIR and TGA Analysis of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Treated Kenaf Bast Fibre: Effect of Plasticizers," *SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 21, no. 1, pp. 151-160, 2013, [Online]. Available: <http://www.pertanika.upm.edu.my/>
- [65] Farah Shady and Anderson Daniel, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications-A comprehensive review," *Adv Drug Deliv Rev*, 2016.
- [66] Oksiuta Zbigniew Oksiuta and Jalbryzkowski Marek, "Mechanical and Thermal Properties of Polylactide (PLA) Composites Modified with Mg, Fe, and Polyethylene (PE) Additives," *Polymers (Basel)*, vol. 12, 2020.
- [67] Medina Jhonny and Cedeño Patricia, "Comportamiento mecanico de mezclas de acido polilactico (PLA) con poliestireno (PS)," 2018.
- [68] Khouri Nadia, Bahu Juliana, and Blanco-Llamero Cristina, "Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications - A review of the literature," *Molecular Structure*, vol. 1309, 2024.
- [69] H. Teymoorzadeh and D. Rodrigue, "Biocomposites of wood flour and polylactic acid: Processing and properties," *J Biobased Mater Bioenergy*, vol. 9, no. 2, pp. 252-257, Apr. 2015, doi: 10.1166/jbmb.2015.1510.

Referencias

- [70] Pandis Pavlos and Papaioannou Stamatoula, "Differential scanning calorimetry based evaluation of 3D printed PLA for phase change materials encapsulation or a container material of heat storage tanks," *Energy Procedia*, vol. 161, pp. 429–437, 2019.
- [71] Z. Issabayeva and I. Shishkovsky, "Prediction of The Mechanical Behavior of Polylactic Acid Parts with Shape Memory Effect Fabricated by FDM," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 5, Mar. 2023, doi: 10.3390/polym15051162.
- [72] O. Campaña, ; Guerrero, and V. Hugo, "Caracterización Mecánica y Térmica de Ácido Poliláctico (PLA) Reforzado con Polvo de Bambú (PB) Mechanical and Thermal Characterization of Poly lactic Acid (PLA) reinforced with Bamboo Powder (PB)," *Revista politecnica*, vol. 42, no. 1, 2018.
- [73] M. Cao *et al.*, "Preparation and Characterization for the Thermal Stability and Mechanical Property of PLA and PLA/CF Samples Built by FFF Approach," *Materials*, vol. 16, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.3390/ma16145023.
- [74] Mofokeng J. P. and Luyt A., "Comparison of injection moulded natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices," *THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIAL*, vol. 25, no. 8, pp. 927–948, 2012.
- [75] Wen Xin, "One-pot route to graft long-chain polymer onto silica nanoparticles and its application for high-performance poly(l-lactide) nanocomposites," *RSC Adv*, vol. 9, 2019.
- [76] Septevani Athanasia and Bhakri Samsul, "Plasticization of poly(lactic acid) using different molecular weight of poly(ethylene glycol)," in *Proceedings of 3rd international symposium on Applied Chemistry*, 2017.
- [77] Castillo Yaneli, "DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) A DIFERENTES DOSIS DE RADIACIÓN GAMMA," Universidad Mexiquense del bicentenario, Mexico, 2015.

