

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química



**Análisis del efecto de las condiciones de reacción de polimerización de
ácido 2-hidroxipropanoico**

Trabajo de graduación presentado por Monika Sophia Say Agosto
para optar al grado académico de Licenciada en Ingeniería en Biotecnología Industrial

Guatemala

2022

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química




**Análisis del efecto de las condiciones de reacción de polimerización de ácido 2-
hidroxipropanoico**

Trabajo de graduación presentado por Monika Sophia Say Agosto para optar al grado académico de
Licenciada en Ingeniería en Biotecnología Industrial

Guatemala

2022

Vo. Bo.:

(f) 
Ing. Luis Ernesto Núñez González, M. Sc.

Tribunal Examinador:

(f) 
Ing. Luis Ernesto Núñez González, M. Sc.

(f) 
Ing. Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano, M.

(f) 
Ing. Carmen Alicia Ortiz Pineda, M.A.

Fecha de aprobación: Guatemala 15 de Junio del 2022

PREFACIO

Este trabajo de graduación surgió por el interés en la producción de biomateriales luego de recibir varias clases de biotecnología. La investigación en este ámbito es escasa en Guatemala y desde los inicios de la carrera participé en proyectos cuyo objetivo era la producción de un biopolímero a partir de recursos renovables. Con el auge del desarrollo de nuevos materiales surgieron nuevas investigaciones que desarrollaron métodos para la elaboración de biopolímeros empleando equipos y sistemas relativamente sencillos. Por ello se optó por la producción de ácido poliláctico mediante una ruta química empleando un sistema de destilación bajo vacío. Dentro de esta investigación se implementaron todos los conocimientos obtenidos en la carrera, principalmente química orgánica, inorgánica y química analítica.

La experimentación y elaboración de esta investigación tuvo altibajos y desafíos, por lo que fue un área de aprendizaje también. Agradezco a mi asesor Ing. Luis Ernesto Núñez M. Sc, por su apoyo y orientación a lo largo de este proyecto. Agradezco a la Universidad del Valle de Guatemala por la beca potenciaT conferida al inicio de mis estudios y a mis padres, Emilio Say y Vanesa de Say por permitirme desarrollar mi carrera y por el apoyo económico durante estos 6 años. Así mismo, también agradezco a mis amigos, ahora ingenieros Valerie, Sofía, Ka-jon, Sebastiane y Alejandra.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	JUSTIFICACIÓN	3
III.	OBJETIVOS	6
IV.	MARCO TEÓRICO	7
A.	POLÍMEROS Y BIOPOLÍMEROS	7
B.	ÁCIDO LÁCTICO (ÁCIDO 2-HIDROPROPANOICO)	8
C.	ÁCIDO POLILÁCTICO	12
D.	SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO	14
E.	CONDICIONES DE REACCIÓN	16
F.	CINÉTICA DE REACCIÓN	19
G.	TIPOS DE REACTORES	20
H.	SISTEMAS AUXILIARES EN REACTORES	22
I.	CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDO POLILÁCTICO	23
J.	CONTEXTO COMERCIAL E IMPORTANCIA EN GUATEMALA	27
V.	ANTECEDENTES	29
VI.	METODOLOGÍA	32
VII.	RESULTADOS	40
VIII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
IX.	CONCLUSIONES	58
X.	RECOMENDACIONES	59
XI.	BIBLIOGRAFÍA	60
XII.	ANEXOS	64
A.	DATOS ORIGINALES	64
B.	CÁLCULOS DE MUESTRA	72
C.	ANÁLISIS DE ERROR	76
I.	DATOS CALCULADOS	78

LISTADO DE CUADROS

Cuadro 1. Propiedades físicas generales del ácido láctico	10
Cuadro 2. Propiedades físicas generales del ácido poliláctico.....	13
Cuadro 3. Otros catalizadores utilizados en la reacción de polimerización del ácido láctico.....	17
Cuadro 4. Parámetros K y a para la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.....	25
Cuadro 5. Grupos funcionales del ácido poliláctico y frecuencia de absorción	26
Cuadro 6. Resultados de la caracterización del oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico con base en su tiempo de reacción	40
Cuadro 7. Resultados del rendimiento de reacción de la producción de oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico con base en su tiempo de reacción	41
Cuadro 8. Parámetros cinéticos para la reacción de oligomerización por una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico utilizando ácido sulfúrico como catalizador y ácido láctico grado reactivo.....	41
Cuadro 9. Resultados de la caracterización del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación	42
Cuadro 10. Rendimiento obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación Rendimiento de la reacción de polimerización en base a su temperatura.....	43
Cuadro 11. Resultados de la caracterización del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador.....	43
Cuadro 12. Rendimiento obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador	44
Cuadro 13. Coeficientes de Arrhenius determinados para las diferentes temperaturas de operación en esta investigación.....	45
Cuadro 14. Parámetros cinéticos de la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica externa empleando octoato de estaño	45
Cuadro 15. Datos del sistema de destilación empleado en esta experimentación.....	64

Cuadro 16. Datos del controlador de temperatura (Termocupla) utilizada en las reacciones policondensación y polimerización en esta investigación.....	64
Cuadro 17. Datos de la estufa utilizada en las reacciones policondensación y polimerización en esta investigación	65
Cuadro 18. Datos del ácido láctico grado reactivo utilizado para la reacción de policondensación en esta investigación.....	65
Cuadro 19. Datos del ácido sulfúrico utilizado para la oligomerización de ácido láctico	65
Cuadro 20. Datos del octoato de estaño utilizado para la polimerización de oligómero	66
Cuadro 21. Datos del cloroformo utilizado como solvente para la prueba por viscosimetría a 25°C	66
Cuadro 22. Datos obtenidos de los productos de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico	67
Cuadro 23. Datos de la valoración con hidróxido de sodio (0.12 M) del oligómero obtenido.....	68
Cuadro 24. Concentración de catalizador agregada para la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica	69
Cuadro 25. Datos obtenidos de la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica externa empleando octoato de estaño	70
Cuadro 26 . Resultados del tiempo obtenido para las pruebas de viscosidad utilizando un viscosímetro Ubbelohde con una constante de 0.009896 mm ² /s a 25°C.....	71
Cuadro 27. Moles que participan en la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador	78
Cuadro 28. Avance de reacción y cambio del peso molecular de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador.....	79
Cuadro 29. Viscosidad cinemáticas y relativas obtenidas mediante el viscosímetro Ubbelohde con el PLA disuelto en cloroformo	82
Cuadro 30. Pesos moleculares obtenidos mediante la prueba de viscosidad a través del a ecuación de Mark-Howink-Sakura.....	83
Cuadro 31. Rendimientos de reacción y grados de avance de la reacción de polimerización por catálisis metálica	84
Cuadro 32. Constantes empleadas de Mark-Houwink-Sakura con cloroformo a 25°C.....	85

Cuadro 33. Energías de activación determinadas para diferentes rangos de temperatura empleando la ecuación de Arrhenius	85
Cuadro 34. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 160 °C.....	86
Cuadro 35. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 170 °C.....	87
Cuadro 36. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 180 °C.....	88
Cuadro 37. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.2% de catalizador	89
Cuadro 38. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador	90
Cuadro 39. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador	91

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Enantiómeros del ácido láctico, a la izquierda el enantiómero L (+) y a la derecha enantiómero D (-) del ácido láctico.....	9
Figura 2. Molécula general del ácido poliláctico	12
Figura 3. Reacciones de síntesis de ácido poliláctico a partir de ácido láctico.....	14
Figura 4. Representación gráfica de la acción de un catalizador en una reacción	18
Figura 5. Reactor de flujo pistón.....	20
Figura 6. Reactor de tanque agitado.....	21
Figura 7. Reactor por lotes	22
Figura 8. Efecto del tiempo de polimerización sobre el avance de reacción a 150°C	31
Figura 9. Esquema de reacción utilizado en esta investigación	32
Figura 10. Sistema de destilación utilizado en esta investigación para la reacción de policondensación y polimerización.....	35
Figura 11. Sistema utilizado para la caracterización por viscosimetría utilizando un viscosímetro Ubbelohde y un baño térmico a 25°C	36
Figura 12. Viscosímetro Ubbelohde utilizado en esta investigación	36
Figura 13. Sistema utilizado para la valoración de oligómero obtenido en la reacción de policondensación con hidróxido de sodio (0.12M) utilizado en esta investigación.....	38
Figura 14. Comportamiento del cambio del peso molecular del oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico en base en su tiempo de reacción... 40	
Figura 15. Comportamiento del cambio del peso molecular promedio por viscosidad (Mn) del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación	42
Figura 16. Comportamiento del cambio del peso molecular promedio por viscosidad (Mn) del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador	44
Figura 17. Esquema y componentes del sistema empleado para la reacción de oligomerización y polimerización de ácido láctico.....	46

Figura 18: Balance de masa para la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico	46
Figura 19: Balance de masa para la reacción de polimerización por catálisis metálica de ácido 2-hidroxi-propanoico	47
Figura 20. Cambio en la concentración de ácido láctico obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador....	80
Figura 21. Linealización por el método diferencial de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador con respecto al consumo de ácido láctico	80
Figura 22. Linealización por el método integral de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador con respecto al consumo de ácido láctico	81
Figura 23. Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 160 °C.....	86
Figura 24. Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 170 °C.....	87
Figura 25 Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 180 °C.....	88
Figura 26. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.2% v/v de catalizador.....	89
Figura 27. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.5% v/v de catalizador.....	90
Figura 28. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.5% v/v de catalizador.....	91
Figura 29. Cambio en la concentración del ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 170°C	92
Figura 30. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 170 °C	92

Figura 31. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C	93
Figura 32. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 160°C	93
Figura 33. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C	94
Figura 34. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C	94
Figura 35. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 180°C	95
Figura 36. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 180 °C	95
Figura 37. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 180 °C	96
Figura 38. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2%v/v de catalizador.....	96
Figura 39. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2% v/v de catalizador	97
Figura 40. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2% v/v de catalizador	97
Figura 41. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador.....	98
Figura 42. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador	98
Figura 43. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador	99

Figura 44. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador.....	99
Figura 45. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador	100
Figura 46. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador	100
Figura 47. Cuadro de valores T para intervalo de confianza	101
Figura 48. Mecanismo de la policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico en medio ácido ..	101
Figura 49. Oligómero formado luego de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico luego de 6 horas	102
Figura 50. Polímero formado luego de una reacción de polimerización en catálisis metálica luego de 8 horas a 170°C y 0.2% v/v de octoato de estaño	102
Figura 51. Polímero formado luego de una reacción de polimerización en catálisis metálica luego de 8 horas a 170°C y 10% v/v de octoato de estaño	103
Figura 52. Resultados de valoración del oligómero mediante hidróxido de sodio 0.12M y fenolftaleína como indicador.....	103

RESUMEN

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero obtenido a partir de reacciones químicas y que presenta características que permiten su uso en diversas industrias tales como la textil, médica y alimenticia. Las condiciones de reacción pueden brindar características que permiten su competencia en el mercado ante diferentes polímeros de origen fósil, por ello durante esta investigación se evaluó el efecto de emplear distintas temperaturas de operación durante una reacción de polimerización, además también se realizaron pruebas utilizando distintas concentraciones de catalizador metálico (% v/v) y sus efectos en los resultados finales. Se determinó que las condiciones adecuadas son utilizando 0.8% v/v de catalizador octoato de estaño y 170°C, presentando el mayor rendimiento de $73.82 \pm 0.013\%$ m/m. Además, se desarrolló un modelo matemático para la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico como se muestra en la ecuación 12, $\frac{-d[COOH]}{dt} = 0.098 [COOH]^{1.19}$, donde se evalúa la concentración de ácidos carboxílicos en base al tiempo con su constante cinética respectiva. Por otro lado, para la reacción de polimerización por catálisis metálica se armó el siguiente modelo presentado en la ecuación 13, $\frac{1}{(1-p)^n} = [M_0] \left(A * e^{\left[\frac{Ea}{RT} \right]} \right) t$, en donde se observa el avance de reacción con respecto a la concentración de moles libres de ácido láctico, así mismo con el factor de frecuencia y energía de activación de la ecuación de Arrhenius.

I. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se denominan como, materiales conformados por una red de moléculas unidas mediante enlaces químicos y que presentan una gran versatilidad de propiedades distintas, lo cual los hace ideales para su uso en diferentes industrias. Estos pueden ser obtenidos mediante procesos químicos o naturales que permiten el desarrollo de la red de monómeros y modificando sus características dependiendo del uso final del mismo. Debido a la necesidad inminente del uso de este tipo de productos, la industria ha presentado un crecimiento exponencial con el fin de satisfacer la demanda. El aumento pronosticado en el rango 2021-2028 es de aproximadamente 3.4% y presenta un valor actual de Q. 3,000,000,000.00 (Grand View Research, 2021) Algunas de las industrias principales que emplean este tipo de productos son la de transporte, envases, vestimenta, construcciones entre otras, sin embargo, actualmente el área médica ha aumentado su uso debido a la pandemia causada por el virus Sars-CoV-2 en donde se han empleado los polímeros para la elaboración de materiales quirúrgicos y de protección para los individuos del área de salud.

Los polímeros han sido muy criticados por ambientalistas por su mal tratamiento luego de uso ya que, por su baja tasa de biodegradabilidad, la mayoría de los desechos de este tipo aporta a la acumulación y contaminación de cuerpos de agua. Por dicho problema ha sido un reto de la ingeniería desarrollar nuevos materiales que sean soluciones amigables con el ambiente, donde se han producido los biopolímeros. Los biopolímeros pueden ser distinguidos entre naturales y sintéticos y son elaborados mediante recursos renovables, lo cual los hace de gran interés económico para muchas empresas. Entre los biopolímeros de mayor importancia industrial se encuentran los poliésteres alifáticos como el ácido poliglicólico, ácido poliláctico (PLA) y la policaprolactona (PCL).

El ácido poliláctico o PLA es de naturaleza hidrofóbica y es de mayor interés que muchos otros poliésteres debido a que es más resistente por su complejidad estérica, esto permite que sea un sustituto de otros tipos de materiales. Algunos de sus usos principales son en la industria textil, de empaque y de bioingeniería. Ha mostrado tendencias positivas con un crecimiento de mercado del 18.1% valuado en aproximadamente Q. 20,000.00 (Grand View Research, 2021). Las propiedades mecánicas del PLA dependen del peso molecular como también el nivel de cristalinidad de este, esto también influye la configuración estereoquímica de las estructuras moleculares de la cadena.

El ácido poliláctico se obtiene a través de reacciones químicas cuyo avance puede ser representado mediante modelos matemáticos, en donde se determinan el cambio de concentración de componentes en la reacción con respecto al tiempo. Estas ecuaciones permiten mostrar el desarrollo y la relación entre dos o más variables durante una reacción. Al evaluar procesos de polimerización se presentan un conjunto de características cinéticas que posteriormente permiten el desarrollo de escalamiento y diseño de reactores, además también son un área amplia de estudio ya que presentan funcionamiento sobre la calidad y las propiedades finales del material obtenido.

Por ello, a lo largo de este trabajo de investigación se optó por una ruta de policondensación y polimerización por catálisis metálica de ácido 2-hidroxiopropanoico para la producción de ácido poliláctico evaluando diferentes condiciones de reacción siendo estas temperatura y concentración de catalizador. Además, se desarrolló un modelo matemático para la predicción de variables en función de tiempo de avance las reacciones con sus parámetros cinéticos siguiendo el mecanismo de reacción.

II. JUSTIFICACIÓN

Los polímeros son materiales ampliamente utilizados en diferentes áreas industriales para la elaboración de productos médicos, cotidianos, agrícolas, entre otros. Su amplio uso y diversas aplicaciones han causado que la demanda aumente de forma exponencial, por ello el mercado de estos ha ido en aumento desde 1990 y aún presenta tendencias positivas de crecimiento. El potencial de mercado que presenta este tipo de materiales ha causado que muchos países desarrollen plantas productivas con el fin de competir dentro del mercado y de esta manera satisfacer la demanda presentando ganancias propias para las entidades. Los países que poseen el liderazgo en la producción de polímeros son Corea del Sur, China y Bélgica. Guatemala posee pocas plantas productivas de polímeros y se limita a la generación de algunos tipos específicos de plásticos. Esto causa que la demanda no se cubra por completo, por ello un 3.02% de las importaciones anuales del país son materiales plásticos (Banco Central, 2021). El desarrollo de nuevas tecnologías para procesos ha causado que la síntesis o producción de este tipo de materiales sea altamente rentable y su uso ha sido desmesurado causando problemas ambientales.

Los problemas ambientales han sido la crítica principal de los plásticos y en general de los polímeros, ya que poseen una baja tasa de biodegradabilidad y pocos países poseen sistemas de tratamiento adecuados. Mundialmente se producen aproximadamente 6,300 toneladas métricas de desechos plásticos de los cuales se incinera un 12% y el 79% se acumula en vertederos (ONU, 2019). La incineración no es la solución, puesto que se generan gases de efecto invernadero que pueden llegar a ser contraproducentes al proceso. Guatemala lamentablemente no posee sistemas de tratamiento para este tipo de materiales causando que estos se acumulen junto con otros desechos en basureros. La importancia y el efecto negativo de esta acción es que constantemente se presentan deslaves o derrumbes que desembocan en cuerpos de agua importantes. El país posee 11 de los 25 ríos más contaminantes del océano pacífico, entre ellos se encuentran efluentes como el río María Linda que transporta aproximadamente 1,258,000 kg de plásticos de manera anual, el río Salamá, Naranjo entre otros (Rodríguez, 2020).

La recepción negativa de parte del público debido a su efecto en el ambiente ha causado que las empresas productoras de este tipo de materiales desarrollen nuevas tecnologías y procesos para la elaboración de nuevos productos, los biopolímeros como el PLA, PHA entre otros. Estos presentan una alternativa para disminuir el impacto ambiental ya que poseen una mayor biodegradabilidad y pueden ser obtenidos a través de subproductos o desechos de empresas tales como la azucarera o bananera.

El ácido poliláctico (PLA) ha sido uno de los biopolímeros más utilizados debido a su versatilidad. Su mercado ha presentado crecimiento constante y actualmente posee tendencias positivas. Dentro de algunas aplicaciones que presenta este material es la síntesis de prótesis e implantes utilizados en biomedicina. Actualmente se utiliza como sustituto en industrias como la agrícola, alimenticia y textil, sin embargo, presenta sus mayores ventas como materia prima para los procesos de impresión en 3D, donde se elaboran diferentes materiales y ha sido utilizado para la implementación de equipo de protección ante la pandemia causada por el virus SARS-Cov-2 (DeStefano, Khan, Tabada, 2020).

El ácido poliláctico se puede obtener mediante distintas rutas químicas, en donde con el fin de que el proceso sea rentable, los rendimientos de la reacción deben de ser adecuados para que el costo de producción no sea excesivo y aumente su precio de venta, causando que el producto no sea apto para competir con otros tipos de plásticos. Por ello los procesos deben de ser adecuados y con el mayor rendimiento posible, de esta manera se obtienen productos cuyas propiedades fisicoquímicas son las adecuadas para su uso. El rendimiento de reacción puede ser modificado por variables, algunas de las más estudiadas son el volumen, material a polimerizar, temperatura, tiempo entre otros. Por ello el estudio de estas variables es esencial para el desarrollo de procesos industriales adecuados para la producción de ácido poliláctico, además que permite determinar el efecto en las características finales del producto. También se realizan investigaciones con respecto al modelo matemático de las reacciones, de esta manera se pueden obtener parámetros como también relación entre diferentes variables y sus resultados con las características del producto final. Con esta información es también posible minimizar costos y maximizar la producción.

La investigación de polímeros en Guatemala es escasa, y con respecto a biopolímeros es limitada, las posibles aplicaciones de este tipo de materiales son ilimitadas y por ende es necesario impulsar la investigación. Información técnica del avance de reacción mediante modelos cinéticos y condiciones de reacción resultan esenciales para el escalamiento de procesos, por ello a lo largo de este estudio se evaluaron diferentes condiciones de reacción para la producción de PLA empleando técnicas de microescala con el fin de escalar el proceso habilitando la posibilidad del

desarrollo de una planta piloto de producción de ácido poliláctico e impulsar la investigación de este en el país.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Analizar el efecto de las condiciones de reacción de polimerización de ácido 2-hidroxiopropanoico para generar los parámetros cinéticos y operativos que maximicen rendimiento.

B. Objetivos específicos

1. Determinar mediante los resultados de las características y rendimientos del producto final el efecto de la variación de temperatura para la reacción de polimerización utilizando un rango entre 160 y 180 °C
2. Determinar el efecto de la concentración de catalizador sobre la reacción de polimerización de ácido 2-hidroxiopropanoico para determinar los rendimientos y propiedades del polímero producido.
3. Proponer un modelo matemático para la cinética de la reacción de oligomerización y polimerización de ácido 2-hidroxiopropanoico comercial para la producción de ácido poliláctico mediante una reacción de catálisis metálica

IV. MARCO TEÓRICO

A. Polímeros y biopolímeros

Los polímeros son una vasta cantidad de materiales, que están compuestos por moléculas pequeñas denominadas monómeros, conectadas en cadenas largas. Actualmente este tipo de productos son utilizados para la mayoría de las industrias y son utilizados por los ciudadanos a diario. Los polímeros son obtenidos mediante una reacción química de los monómeros que tienen la capacidad de reaccionar consigo mismos, formando nuevos enlaces entre sí. Estos suponen una alternativa a otros materiales de construcción como el vidrio, metal, madera, ladrillos entre otros. A pesar de que ganaron popularidad después de la segunda guerra mundial, este tipo de materiales ha existido de manera natural en componentes como la celulosa, almidón entre otros materiales. Entre los polímeros sintéticos más utilizados actualmente se encuentra el policloruro de vinilo (PCV), poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli tereftalato de etileno (PET) entre otros. Son utilizados para muchas industrias, incluyendo textil, agrícola, médica etc. Esto debido a que son altamente versátiles, poseen costos bajos de producción y diversas propiedades (Namazi, 2017).

A pesar de que los polímeros han brindado beneficios a la sociedad y al desarrollo industrial, han provocado un impacto negativo en el medio ambiente y a la salud del ser humano, esto debido a la exposición de bisfenol (BPA) y di-2-etilhexil-ftalato (DEHP). El BPA es utilizado como aditivo en la industria de elaboración de productos plásticos, principalmente el policarbonato (PC), presenta efectos adversos en la salud del ser humano puesto que es un disruptor endocrino, lo cual puede derivarse en efectos múltiples en el sistema reproductivo, obesidad o enfermedades metabólicas. Por otro lado, el DEHP es un plastificante que se emplea en la manufactura de componentes polivinílicos y puede ser considerado como tóxico en el desarrollo embrionario de animales y humanos. En cuanto a su impacto ambiental, se encuentra principalmente ligado a que el desecho de este mismo

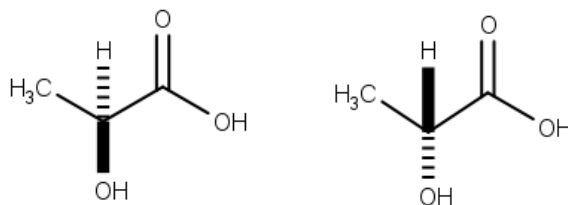
no se da de forma correcta, causando así mismo su acumulación en cuerpos de agua importantes por su baja tasa de biodegradabilidad. Dentro de las soluciones se encuentra el reciclaje de plástico o la incineración del mismo. La segunda opción no presenta un impacto positivo tampoco, debido a que se generan gases de efecto invernadero como también gases tóxicos como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y dioxinas. Si se toma en cuenta la calidad del polímero final, el proceso de reciclaje tampoco supone una solución puesto que debido a la contaminación de cada ciclo de reciclaje la calidad de este tiende a disminuir por lo que sus usos son limitados luego de ciertos ciclos (Manikkam, et al., 2013; North y Halden, 2014).

Debido al impacto ambiental como también en la salud humana, las investigaciones de síntesis de polímeros han indagado en nuevos procesos y productos con el fin de aumentar la tasa de biodegradabilidad como el uso seguro del mismo con un impacto mínimo en la salud. Por ello se han desarrollado los biopolímeros o bioplásticos como el polihidroxialcanoato (PHA) o ácido poliláctico (PLA). Se le denomina biopolímero a la red de monómeros que se producen por organismos vivos o que se obtienen a partir de biomoléculas. Las propiedades físicas y mecánicas de estos productos son adecuadas como para competir con los polímeros obtenidos de hidrocarburos como el petróleo. Estos pueden ser sintetizados mediante el uso de microorganismos como también por ruta química, además presentan una tasa mayor de biodegradabilidad en ciertas condiciones, bajo peso molecular entre otros (Pascual, 2019).

B. Ácido láctico (ácido 2-hidropropanoico)

El ácido 2-hidroxiopropanoico o también denominado ácido láctico ($C_3H_6O_3$) es un compuesto químico que está presente como precursor en diversos procesos bioquímicos y es utilizado también en la industria. Su composición química es un ácido carboxílico y un grupo hidroxilo adyacente al carbono 2, posee 3 carbonos como estructura principal. Por su configuración presenta diferentes enantiómeros, denominados L y D y que varían principalmente en la forma tridimensional y posición del hidrógeno y el hidróxido en el carbono 2, el carbono quiral. Por ello de manera natural, el ácido láctico presenta mezclas racémicas de dichos enantiómeros (Pohanka, 2020).

Figura 1. Enantiómeros del ácido láctico, a la izquierda el enantiómero L (+) y a la derecha enantiómero D (-) del ácido láctico



(Escobar, 2019)

Ya que posee diversos usos en la industria, la demanda mundial de ácido láctico ha presentado tendencias positivas, en 2021 el mercado presenta un valor aproximado de \$2.900.000 con un crecimiento de 8.0%. Algunas de sus aplicaciones en la industria incluyen la cosmética, utilizado en la manufactura e higiene de productos estéticos ya que provee propiedades hidratantes y antimicrobianos para la piel. También lo utiliza la industria alimenticia para la producción de quesos, yogurt y otros derivados de los lácteos, aproximadamente el 70% de la producción de ácido láctico se utiliza para la elaboración de alimentos. Los principales países productores de esta molécula química son Estados Unidos, Holanda, Bélgica, China entre otros (Martínez *et al.*, 2013).

Además, el ácido láctico también es usado para procesos como cromatografía líquida, acidulante, buffer de pH, inhibidor de crecimiento de bacterias entre otros. Tiene propiedades que lo hacen inodoro, no volátil y está considerado como un producto GRAS por la FDA, es decir, un producto seguro para el consumo humano. Las propiedades del mismo se presentan en el siguiente cuadro. La síntesis de este compuesto puede ser mediante ruta de síntesis química como también mediante metabolismo microbiano (Pohanka, 2020).

Cuadro 1. Propiedades físicas generales del ácido láctico

Parámetros fisicoquímicos	
Color	Blanco o incoloro
Estado	Sólido o líquido
Densidad (g/mL)	1.029
Peso molecular (g/mol)	90.08
Temperatura de fusión (°C)	18
Temperatura de ebullición (°C)	122

(Escobar, 2019)

Para la síntesis química del ácido láctico se parte del acetaldehído en donde este mismo reacciona en fase líquida bajo condiciones de alta presión con cianuro de hidrógeno, reacción en donde se produce lactonitrilo, este mismo es tratado con ácido sulfúrico o clorhídrico para la hidrólisis de este a ácido láctico. Posteriormente se realiza una reacción de esterificación con metanol para producir lactato metílico. Luego de una reacción de hidrólisis en condiciones ácidas se obtiene ácido láctico y metanol. Todos los solventes utilizados son recuperados mediante un proceso de destilación. Por medio del proceso químico es posible obtener una mezcla racémica de ácido láctico. Algunas empresas emplean este método para la síntesis de dicho compuesto, sin embargo, el rendimiento de la misma tiende a ser baja. Entre otras rutas químicas para la síntesis de ácido láctico se encuentra la oxidación de glicol de propileno, reacciones de acetaldehído con monóxido de hidrógeno y agua con temperaturas y presiones altas. El uso de solventes para el proceso químico de ácido láctico supone un mayor costo de producción, por ello otras empresas utilizan otras rutas para obtener el mismo compuesto, principalmente el proceso fermentativo de bacterias lácticas a partir de carbohidratos (Narayan, Roychodhury, Srivastava, 2003).

Muchas empresas utilizan la fermentación como ruta alternativa para la producción de ácido láctico. Actualmente el 90% de la síntesis de este componente se realiza mediante procesos fermentativos haciendo uso de microorganismos. Además, es recomendable seguir este procedimiento puesto que brinda mayores índices de pureza y no se utilizan solventes, por lo que presenta una alternativa al proceso con soluciones en base a química verde y que así mismo, afectan de menor manera al impacto ambiental (Alexandri, *et al.*, 2019). Para la producción de ácido láctico mediante microorganismos es necesario controlar ciertas condiciones, como pH, aeración, agitación, temperatura, sustrato, producto, entre otros. La fuente de carbono para la producción de ácido láctico puede ser variada, siendo sacarosa, lactosa, glucosa y xilosa, donde todo se encuentra estrechamente ligado al metabolismo de las bacterias lácticas empleadas. Las cepas principales

utilizadas industrialmente son bacterias del género *Lactobacillus*, *Enterococcus*, *Streptococcus*, *Lactococcus* etc (Escobar, 2019).

El metabolismo principal para la producción de ácido láctico está mediado por un proceso fermentativo para la degradación de glucosa. El rendimiento teórico es la producción de 2 moléculas de ácido láctico y 2 de ATP. Los microorganismos que siguen esta ruta son usualmente bacterias ácido láctico o *Lactobacillus*. Al proceso se le puede denominar fermentación homoláctica en donde se presenta un rendimiento de 0.74-0.99 g/g puesto que aproximadamente 0.07-0.22 g/g son utilizados para la producción de biomasa. También puede llevarse a cabo una fermentación heteroláctica en donde se produce dióxido de carbono, etanol o ácido acético. La glucosa es transformada en gliceraldehído 3 fosfato mediante la ruta de pentosas fosfato y se produce acetil fosfato y dióxido de carbono. El rendimiento teórico de este proceso es una molécula de ácido láctico por cada molécula de glucosa agregada al medio. El metabolismo bacteriano no solamente se reduce al consumo de glucosa, puesto que existen otras fuentes de energía que pueden utilizarse, principalmente otro tipo de hexosas como la fructosa, manosa o galactosa, sin embargo, esto está estrechamente relacionado con el tipo de bacteria, especie de la misma y metabolismo. Esto debido a que se utilizan diferentes enzimas para degradar o transformar las hexosas a glucosas para luego ingresar al proceso de glucólisis para la producción de gliceraldehído 3 fosfato, precursor de la reacción de fermentación (Martínez *et al.*, 2013).

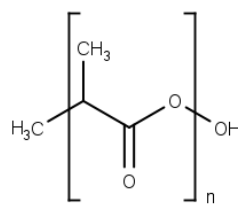
El uso de microorganismos para la producción de ácido láctico puede proveer ventajas, no solamente desde el punto de vista económico sino también del tipo de producto final. Al ser un proceso mediado por enzimas, la configuración óptica también es de suma importancia. Por ello existen dos tipos de enzima Lactato deshidrogenasa (LDH), que se diferencian en la estereoespecificidad principalmente. Algunas bacterias poseen ambos tipos de enzima, por lo que pueden generar mezclas racémicas del compuesto. Sin embargo, otros tipos de bacterias pueden producir solamente ácido láctico D (-) y ácido láctico L (+), como por ejemplo *Rhizopus oryzae*. Además, la fuente de energía puede ser obtenida de materiales o subproductos de otros procesos. Algunas investigaciones han presentado rendimientos altos para la síntesis de ácido láctico tales como almidón o lactosuero, también pueden ser utilizados productos como la melaza de la industria azucarera (Narayan, Roychodhury, Srivastava, 2003).

C. Ácido poliláctico

La demanda de polímeros ha aumentado con el tiempo y ha mostrado tendencias positivas en cuanto a crecimiento del mercado puesto que juegan un papel importante en la industria, especialmente en las áreas como electrónicos y tratamientos químicos. La tecnología para la elaboración de algunos biomateriales no es nueva, sin embargo, se explotó su potencial hasta hace poco debido a la alta demanda, como también se presentaron nuevas formas de purificar y obtener un producto con características que permitieran competir con los polímeros obtenidos de petróleo, como el PET. El ácido poliláctico o PLA se descubrió en 1920 por Wallace Corothers, mismo individuo que inventó el nylon, mediante un proceso químico poco eficiente y con productos con bajo peso molecular. El interés de otras empresas por el producto causó que aumentaran las investigaciones para obtener un producto similar, hasta que en 1954 la empresa DuPont sintetizó ácido poliláctico de alto peso molecular. En 1960 se comenzó a utilizar este polímero para suturas quirúrgicas e implantes, causando un impacto positivo en la industria médica (Zhao, *et al.*, 2020).

El ácido poliláctico es un polímero hidrofóbico compuesto de monómeros de ácido láctico, es también denominado poliéster alifático debido al tipo de enlaces que forma entre sus moléculas que son enlaces éster. Es un biopolímero obtenido mediante síntesis química cuyas propiedades físicas como mecánicas permitan presentarlo como una alternativa a otros tipos de polímeros. Además, puede ser degradado por agua que rompe mediante una hidrólisis el enlace éster, sin embargo, esto depende de la cristalinidad y el peso molecular del polímero. Algunas bacterias también presentan mecanismos para la degradación del mismo. Debido a la quiralidad del ácido láctico, es posible obtener 3 tipos de ácido poliláctico. PLLA poli-L-ácido láctico, PDLA poli-D-ácido láctico y PDLLA poli-D-L-ácido láctico, los 3 son productos aprobados por la FDA como polímeros seguros para ser utilizados en alimentos y productos farmacéuticos (Casalini, *et al.*, 2019). En el siguiente cuadro se pueden observar las propiedades generales del ácido poliláctico, sin embargo, es importante destacar que estas dependen del peso molecular y la composición del producto final.

Figura 2. Molécula general del ácido poliláctico



Cuadro 2. Propiedades físicas generales del ácido poliláctico

Propiedad	PLA	PLLA	PDLLA
Densidad (g/cm^3)	1.21-1.25	1.24-1.30	1.25-1.27
Resistencia (Mpa)	21-60	15.5-150	27.6-50
Módulo elástico (GPa)	0.35-0.5	2.7-4.14	1-3.45
Tensión máxima (%)	2.5-6	3.0-10.0	2.0-10.0
Temperatura de transición (°C)	45-60	55-65	50-60
Temperatura de fusión (°C)	150-162	170-200	-

(Casalini et al., 2019)

El desarrollo del polímero y las características que presenta han causado que este material desarrolle diferentes usos en la industria. El PLA también posee ventajas por sobre otros polímeros como lo son la biocompatibilidad y procesabilidad, desde el punto de vista ambiental también puede ser biodegradado en condiciones específicas. En cuanto a la producción de este, disminuye también el consumo de energía entre un 25-55% con respecto a otros polímeros que se obtienen a través de derivados del petróleo. Una de las aplicaciones industriales del PLA es en la biomedicina, esto debido a la capacidad de degradar in situ a través de mecanismos de hidrólisis que rompen los enlaces éster del polímero, además presenta una mayor biocompatibilidad con las células humanas. Por ello se ha utilizado como hilos para sutura, prótesis, servicios para entrega de medicamentos, tornillos entre otros materiales (Casalini *et al.*, 2019).

La cristalinidad y propiedades antimicrobianas hacen que sea un posible utilizarlo como un producto para la elaboración de contenedores de alimentos y diversos medicamentos. Además, otra de las industrias principales es la textil, en donde se emplea como materia prima de fibras para la elaboración de diferentes vestimentas. A pesar de las aplicaciones mencionadas anteriormente, uno de los usos más comerciales del PLA es como materia prima para la impresión en 3D ya que presenta un costo bajo con respecto a otros materiales de impresión. Esto en la medicina moderna se ha utilizado para la producción de diferentes objetos, con la pandemia causada por el virus Sars-Cov-2 ha sido necesario recurrir a este método con el fin de elaborar el equipamiento médico para protección personal (DeStefano, Khan, Tabada, 2020).

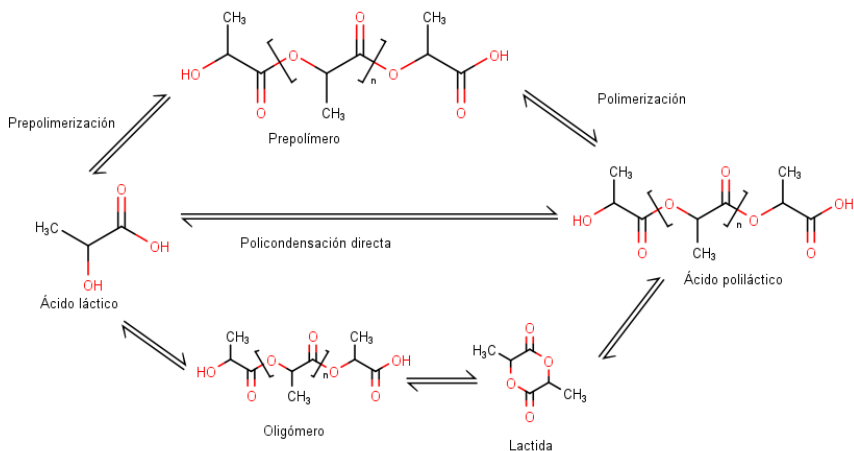
Las diversas aplicaciones del polímero, como también su uso constante en diferentes industrias han causado que el mercado del ácido poliláctico presente un crecimiento tendencial, además que el mercado de los biopolímeros también ha presentado un crecimiento constante, en 2016 se generó

un crecimiento de 11% con ventas de más de \$2.600.000.000. Actualmente el mercado global del ácido láctico está estimado en \$1.100.000.000 con una proyección de crecimiento de 18.1%, con diferentes usos en la industria agrícola, textil, empaque, electrónicos. El mayor porcentaje del mercado lo posee la industria de empaques con un 36% del total (Grand View Research, 2020).

D. Síntesis de ácido poliláctico

El ácido poliláctico se puede sintetizar mediante tres métodos distintos presentando resultados de un polímero mayor a 10,000 g/mol. Condensación y polimerización directa, condensación y deshidratación azeotrópica, apertura de anillo de lactida, como se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Reacciones de síntesis de ácido poliláctico a partir de ácido láctico



(Zhao et al., 2020)

El último método mencionado es el más utilizado industrialmente para obtener ácido poliláctico de alto peso molecular. La lactida o también denominada 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, posee 3 configuraciones L-lactida, mesolactida y D-lactida, es un dímero cíclico y puede ser formado sin uso de solventes y condiciones leves. El proceso se reduce a una policondensación de ácido láctico seguido de una depolimerización para obtener el dímero cíclico, que luego pasa por un proceso de apertura de anillo para producir PLA de alto peso molecular. Las condiciones de reacción de la policondensación son a 115-179°C, removiendo el agua que se forma, comercialmente se utilizan catalizadores de reacción que propician los pasos de reacción. El más utilizado es el octoato de estaño, el cual puede brindar ácido poliláctico de alto peso molecular en aproximadamente 2-5 horas con las temperaturas anteriormente mencionadas. El proceso de apertura de anillo de lactida

(ROP) presenta ventajas por sobre los otros métodos ya que es posible obtener un producto de alto peso molecular, las condiciones de reacción son leves y se genera una menor cantidad de subproductos (Zhao, *et al.*, 2020, Casalini et al., 2019).

Por otro lado, el método de condensación y polimerización directa conlleva un menor costos de producción, pero los productos tienden a poseer un menor peso molecular. La síntesis mediante este proceso se divide en dos etapas, la primera es la deshidratación del grupo hidroxilo y la condensación del grupo carboxilo a concentraciones equimolares, obteniendo de esta manera PLA de bajo peso molecular. Posteriormente para la reacción de polimerización son agregados agentes de acoplamiento y adyuvantes de esterificación, los cuales permiten modificar la cadena del polímero y ayudan a amplificar la longitud de este. Los subproductos generados mediante este proceso pueden generar una gran cantidad de impurezas en el producto final, causando de esta manera que el PLA obtenido no pueda ser utilizado para algunas industrias, especialmente la médica. Con el fin de disminuir la impureza del producto final, pueden ser utilizados otros componentes, como el trifosgeno que permite la separación de los adyuvantes de esterificación. Esta modificación al proceso conlleva un mayor costo de producción, además que aumentan los riesgos de operación al utilizar solventes altamente inflamables (Zhao, *et al.*, 2020).

El mecanismo del proceso de policondensación ocurre de una forma compleja, en donde el catalizador reacciona con el agua formada por la reacción de hidrólisis, los grupos terminales reaccionan con el centro del catalizador presente y los grupos hidroxilo y ligandos carboxilato presentes son los responsables por la deshidratación misma del catalizador. Esto causa que la cantidad de hidroxilos y carboxilos terminales disminuyan aumentando a su vez el peso molecular del ácido poliláctico. Al obtener un peso molecular alto, la coordinación de los centros del catalizador no se logra acoplar a los grupos terminales, causando así reacciones secundarias como la descomposición del producto. Esto puede afectar el producto final puesto que la ramificación del PLA causa cambios en la coloración del producto mismo. Este mecanismo que favorece la formación de polímero en una reacción en equilibrio es la razón por la cual para la polimerización en masa no se obtengan resultados con un alto peso molecular y por lo tanto no es el método recomendado para la síntesis de ácido poliláctico de forma industrial (Maharana, Mohanty y Negi, 2007).

Finalmente, el método de deshidratación azeotrópica, este procedimiento no utiliza adyuvantes durante la síntesis de PLA, pero presenta como desventaja que como solventes se utilizan ácidos dibásicos y glicoles en la reacción de catálisis y no son separados. Para este procedimiento el ácido láctico se destila con presiones bajas a 130°C por 3 horas, con el fin de retirar el agua producida.

Se agrega como catalizador éter difenílico y se permite reaccionar a 130°C por 40 horas. Finalmente, el polímero se separa mediante un proceso de purificación. El PLA final obtenido posee trazas de catalizador, al igual que en el método anteriormente mencionado, estas impurezas son tóxicas para el ser humano causando que el polímero final no pueda ser utilizada en el área médica dado que podría causar daños irreversibles en el paciente (Zhao, *et al.*, 2020).

A pesar de que la reacción principal es la de síntesis de ácido poliláctico, es importante mencionar que existen subproductos causados por reacciones secundarias que pueden afectar el proceso general. Estas son causadas por las temperaturas de operación, puesto que a temperaturas mayores de 130°C los poliésteres pueden derivar a transesterificaciones intermoleculares y afectar el peso molecular del mismo (Ferrari, *et al.*, 2014).

E. Condiciones de reacción

Algunas reacciones para la síntesis de ácido poliláctico se pueden realizar sin necesidad de catalizadores y solamente propiciando las condiciones de reacción mediante la temperatura y la presión. Sin embargo, la cinética de la reacción puede variar en base a estas dos variables. Las temperaturas utilizadas para la condensación inicial del ácido láctico varían entre 110°C y 130°C con presiones bajas, esto permite una separación del agua que se forma por medio de destilación, el cambio de presión en el sistema permite a su vez que el punto de ebullición del agua sea menor y por lo tanto no sea necesaria demasiada energía con el fin de separar su totalidad. Para la reacción de polimerización, el rango puede oscilar entre 150-180°C, afectando el porcentaje de rendimiento de la reacción como también el peso molecular del producto final. Con el fin de aplicar las presiones necesarias, comúnmente se utiliza un sistema de vacío con la presencia de gas nitrógeno o un gas inerte, esto debido a que la presencia de oxígeno puede llegar a interactuar tanto con el oligómero como también con el catalizador (Dong y Dukjoon, 2005).

La temperatura de reacción puede llegar a afectar la cinética de la reacción puesto que la termodinámica de la misma se encuentra directamente ligada a la energía de activación. Esto se encuentra indicado en la ecuación de Arrhenius, desarrollada por J.H. Van 't Hoff en 1884, en donde es posible utilizar el sistema matemático para modelar y determinar el efecto de cambios termodinámicos en la constante cinética de la reacción. La ecuación parte de una linealización del comportamiento entre la temperatura y la constante cinética de la reacción K , en donde se observa inicialmente una relación logarítmica entre ambas variables, por ello la ecuación se puede reducir a la siguiente

Ecuación 1. Ecuación de Arrhenius para la relación termodinámica entre variables cinéticas de reacción

$$k(T) = Ae^{-Ea/RT}$$

A pesar de que el uso de catalizador no es necesario, si es utilizado para la producción en masa del ácido poliláctico debido a que toma mucho tiempo en que sucedan y al ser una reacción en equilibrio no se favorecen los productos. Existen diversos catalizadores que se utilizan durante la producción de PLA, principalmente compuestos organometálicos como alcóxidos y carboxilatos metálicos. El más utilizado en la industria es el 2-etilhexanoato de estaño (II) o comúnmente llamado Octoato de estaño ($Sn(oct)_2$). Este catalizador ha sido avalado por la FDA como seguro para ser iniciador en la polimerización de poliésteres biodegradables. El mecanismo de acción por este catalizador ocurre generalmente mediante inserción por ambos lados de la cadena, en el caso de lactida se inicia con la apertura del anillo y luego por la polimerización (Cabrera, 2014).

El catalizador más utilizado es el octoato de estaño, sin embargo a través de los años se han realizado diversas investigaciones con el fin de desarrollar nuevos catalizadores para diferentes reacciones. Tanto el tipo de catalizador como también otras condiciones de reacción tales como temperatura y tiempo de operación pueden afectar el peso molecular del producto final y por lo tanto sus propiedades físicas. Además, también se han desarrollado el uso de solventes en las reacciones de polimerización que propician la reacción de unión de los monómeros deseados (Hu, *et al.*, 2016). Algunos de los catalizadores estudiados se mencionan a continuación.

Cuadro 3. Otros catalizadores utilizados en la reacción de polimerización del ácido láctico

Catalizador	T (°C)	P (kPa)	Rendimiento (%)	Peso molecular (g/mol)
Cloruro de estaño	200	4	54	16,000
Octoato de estaño	138	atm	-	33,000
Cloruro de estaño (0.1%)	180	-	99	36,000

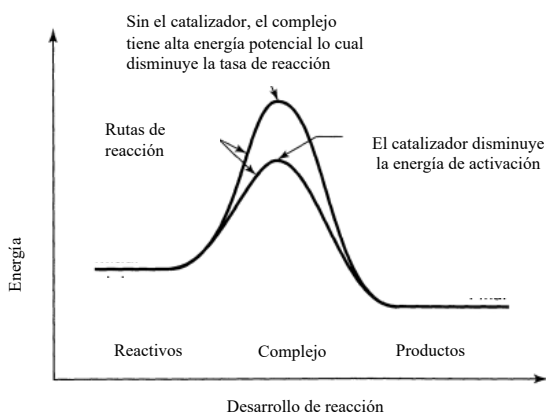
(Hu, *et al.*, 2016)

En el caso del octoato de estaño, su mecanismo de acción es mediante coordinación inserción, en donde abre el anillo de lactida y permite la polimerización a ambos lados de la cadena. Se ha determinado así mismo que el octoato de estaño no solamente funciona como catalizador sino como co iniciador de la reacción, en donde se forma un complejo formado por los alcóxidos del

metal. Estos poseen enlaces covalentes con un carácter débil, la lactida se expresa como un ligante coordinado con el átomo del metal, cuya coordinación aumenta el carácter electrofílico entre el carbono y el oxígeno y el carácter nucleofílico de los grupos éster, por ello puede ocurrir la inserción de lactona en el enlace metal oxígeno. La formación de radicales libres RO y la carga negativa por sobre el carbonilo da como resultado un poliéster lineal, también denominado ácido poliláctico.

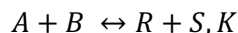
Los catalizadores modifican la velocidad de la reacción puesto que estabilizan el estado de transición favoreciendo de esta manera la formación de productos, también disminuyen el potencial energético para llegar al estado de transición. A pesar de que, muchos de los mecanismos de reacción de los catalizadores todavía no son del todo comprendidos, las moléculas son energizadas y se propicia la formación de intermediarios cerca de la superficie del catalizador. La mayoría de las reacciones de gran importancia industrial utilizan catalizadores, tales como la producción de metanol, ácido sulfúrico, polímeros, pinturas y plásticos. Algo importante a tomar en cuenta en la selección de catalizador es la selectividad del mismo, con el fin de modificar la velocidad de la reacción principal y no la de los subproductos. Si bien es cierto que los catalizadores pueden aumentar la velocidad de reacción, nunca afectan el equilibrio o final de la reacción puesto que esto depende de la termodinámica. Para una reacción como la presentada a continuación, la expresión de la reacción sufre una modificación, puesto que el catalizador también participa en la reacción. Inicialmente la molécula se adhiere a la superficie en el sitio activo y reacciona con otra molécula adyacente, con la unión de los productos se liberan del sitio activo del catalizador (Córdova, 2013).

Figura 4. Representación gráfica de la acción de un catalizador en una reacción



(Levenspiel, 2004)

Ecuación 2. Reacción ejemplo con catalizador y modificación a su velocidad de reacción



$$-r_A^n = \frac{k(PaPb - \frac{PrPs}{K})}{(1 + KaPa + KbPb + KrPr + KsPs + KuPu)^2}$$

F. Cinética de reacción

La producción de ácido poliláctico se da por medio de una reacción química, por lo que es necesario recurrir al área de fisicoquímica de la cinética química con el fin de determinar la rapidez de la reacción bajo diferentes variables tales como temperatura, presión, entre otros. La cinética de la reacción también permite determinar el cambio en el número de moles en términos de diferentes componentes, como volumen, masa, área superficial y tiempo. La relación con respecto a la reacción y las diferentes variables permite determinar constantes y tiempos de reacción para alcanzar un rendimiento deseado, por lo que es una etapa de la investigación esencial al momento de escalar procesos químicos.

Las reacciones químicas se pueden diferenciar como elementales y no elementales. En el caso de las reacciones elementales, hay una relación directa con respecto a la cantidad de moles o colisiones moleculares proporcionales a sus coeficientes estequiométricos. Cuando se poseen intermediarios, y no se posee una relación directamente proporcional con respecto a los coeficientes de reacción, se puede considerar a la reacción no elemental. Además, otra variable importante es la molecularidad y el orden de reacción. La molecularidad se define como el número de moléculas involucradas en la reacción y es utilizada solamente en reacciones elementales (Levenspiel, 2004). La velocidad de reacción se puede definir como la ecuación 2, presentada a continuación.

Ecuación 3. Ecuación diferencial de velocidad de reacción (Levenspiel, 2004)

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b C_N^n$$

Con el fin de determinar los parámetros cinéticos, siendo la constante K de reacción como también el orden, existen diferentes métodos matemáticos. Estos son el método diferencial, integral y por fracción de vida. En el método integral se compara la concentración contra el tiempo mediante la integral de la ecuación de cinética. Es particularmente efectivo para reacciones elementales, al graficar la integral contra el tiempo se obtiene una relación entre las variables en donde se busca que sea una correlación lineal. La pendiente se interpreta como la constante de reacción. Por otro

lado, el método diferencial evalúa en términos de la ecuación incluyendo la derivada del cambio en donde al igual que el método integral se utiliza una correlación y ecuación lineal. En la ecuación la pendiente indica el orden de reacción y el intercepto en la horizontal, la constante cinética. Finalmente, el método de fracción de vida relaciona las variables en cuanto a tiempo y reactivo limitante (Levenspiel, 2004).

Los parámetros cinéticos determinados por medio de datos experimentales utilizando los métodos anteriormente mencionados pueden ser empleados para el dimensionamiento de reactores, obteniendo así mismo el volumen necesario, conversión y tiempo de estadía por molécula. Los reactores pueden ser diferenciados por su forma, siendo estos tubular y tanque agitado como también por el tipo de proceso, continuo o por lotes.

G. Tipos de reactores

1. Reactor de flujo pistón (PFR)

El reactor tubular o de flujo pistón (PFR) se caracteriza debido a que el flujo del fluido es regular, por ello se presenta una mezcla lateral del mismo, sin embargo, no existe una difusión a lo largo de la trayectoria del flujo. El reactor consiste en un tubo vacío internamente, en donde el fluido ingresa de un lado y fluyen a través de este en dirección axial, la conversión depende de la longitud del reactor presenta como ventajas que es un sistema cerrado por lo que no intercambia materia adicional a la reacción o presenta efectos por la atmósfera, por ello es un tipo de reactor recomendable para sistemas reactivos de gases y vapores, también es utilizado comúnmente en reacciones de polimerización.

Figura 5. Reactor de flujo pistón



(Levenspiel, 2004)

Ecuación 4. Ecuación de desempeño de un reactor PFR (Levenspiel, 2004)

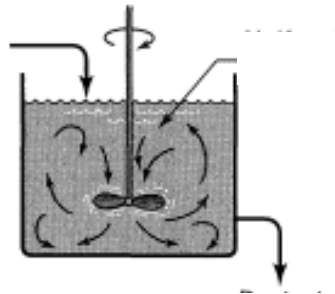
$$-r_A = kC_A^n$$

$$(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - XA)^{1-n} - 1$$

2. Reactor de tanque agitado (CSTR)

Por otro lado, un reactor de tanque agitado (CSTR) es un reactor cuyo contenido está perfectamente agitado y su composición es la misma en todos los puntos. Este consiste en un tanque hueco en donde se posee un agitador efectivo para el tipo de producto a trabajar y la entrada y salida de componentes es constante, presentando homogeneidad en la salida y el contenido del tanque. A diferencia del reactor PFR, el reactor de tanque agitado permite mantener de mejor forma un buen control de la temperatura y su costo de operación es bajo, más no es recomendado para procesos cuyas presiones de operación sean elevadas, además existe una relación directa de la conversión por unidad de volumen, por lo que para reactores con un gran volumen no se espera una conversión alta de producto (Levenspiel, 2004).

Figura 6. Reactor de tanque agitado



(Levenspiel, 2004)

Ecuación 5. Ecuación de desempeño de un reactor CSTR (Levenspiel, 2004)

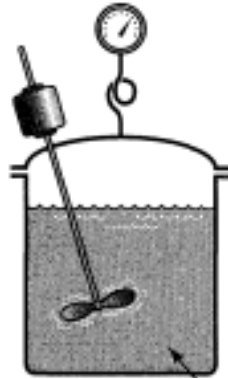
$$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_A^{n-1}(1 - X_A)^n}$$

3. Reactor por lotes ideal

Asimismo, un reactor por lotes ideal supone un contenedor vacío en donde la composición de la mezcla es uniforme en cualquier instante de tiempo. Además, a diferencia de un reactor CSTR, no hay salidas ni entradas durante el proceso de reacción. Para ello, los reactivos inicialmente se cargan en el reactor y se permite que se lleve a cabo la reacción y se libera la mezcla. Por lo tanto,

el balance de masa se reduce a conversión y acumulación. Físicamente es muy similar a un reactor CSTR, donde se presenta un mezclador y un tanque hueco en donde se agrega la mezcla.

Figura 7. Reactor por lotes



(Levenspiel, 2004)

El volumen y el tipo de reactor son factores que pueden llegar a afectar la concentración final en procesos de polimerización. En una reacción de polimerización suceden muchas reacciones en serie de forma simultánea en donde los monómeros se unen para formar cadenas largas, y estas cadenas largas también reaccionan entre sí. Esto implica que la reacción avanza conforme diferentes grupos funcionales se integran para la formación de nuevas moléculas, además son reacciones reversibles y que no poseen una terminación. El grado de polimerización se puede determinar mediante el avance de reacción donde se relacionan los grupos funcionales libres por reaccionar.

Ecuación 6. Avance de reacción (López, 2015)

$$P = \frac{M_n - M_o}{M_n} = \frac{C_o - C}{C_o}$$

H. Sistemas auxiliares en reactores

1. Condensadores

Los condensadores son equipos de transferencia de calor utilizados para licuar vapores eliminando el calor latente, en donde se utiliza un líquido frío denominado refrigerante que absorbe este mismo calor. Puesto que la temperatura del refrigerante aumenta en un condensador, también se pueden denominar como calentadores; sin embargo, desde el punto de vista funcional su acción principal es la condensación.

Una de las clasificaciones de los condensadores es, de tubos y coraza, en donde el vapor condensante y el refrigerante están separados por una superficie de transferencia de calor tubular. En estos tipos de sistema el fluido que entra circula en paralelo a través de todos los tubos. Este tipo de condensadores usualmente son de gran tamaño debido al número de tubos que contienen. En este tipo de condensadores el fluido refrigerante que ingresa circula en paralelo a través de todos los tubos, sin embargo, este tipo de equipos pueden presentar limitaciones en operaciones cuya demanda de refrigeración es alta. Esto debido que la velocidad a través de los tubos resulta demasiado pequeña para obtener un coeficiente de transferencia de calor adecuado por lo que puede ser contraproducente su uso económicamente. Además, es necesario utilizar tubos grandes cuando el fluido de enfriamiento gana demasiado calor, lo cual puede también ser una desventaja por el tamaño (McCabe, Smith, Harriot, 2007).

Los condensadores deshumidificantes son utilizados para mezcla de vapores y gases no condensables. Tienen una disposición vertical en lugar de horizontal y el vapor condensa en el interior de los tubos en lugar que el exterior y el refrigerante circula a través de la coraza. Esto proporciona un barrido eficaz de la mezcla de gas y vapor a través de los tubos y evita la formación de bolsas estancadas de gas interés que podrían recubrir la superficie de transferencia de calor (McCabe, Smith, Harriot, 2007).

Finalmente, los condensadores de contacto son mucho mas pequeños y no presentan una inversión económica considerable. En ellos una parte del agua de enfriamiento se asperja en la corriente de vapor cerca de la entrada del mismo, el resto de refrigerante se dirige hacia la garganta de descarga en donde se completa la condensación (McCabe, Smith, Harriot, 2007)..

En la síntesis de ácido poliláctico el uso de condensadores presenta una manera de separar uno de los subproductos de la reacción de polimerización que es el agua. Debido a que la reacción sucede a una temperatura más alta que el punto de ebullición del agua, es posible separar el agua por evaporación. El uso de condensadores resulta efectivo para recuperar este subproducto y realizar análisis de trazas y remanentes de ácido láctico obtenido por arrastre de vapor.

1. Caracterización de ácido poliláctico

Las propiedades intrínsecas del ácido poliláctico dependen mucho de las condiciones de reacción, además estas mismas también afectan las propiedades fisicoquímicas del producto final, afectando así mismo su aplicación. Por ello es importante contar con una serie de análisis con el fin de determinar las propiedades de la estructura misma y si este cumple con los parámetros necesarios

para competir con diferentes polímeros en el ámbito industrial. Dentro de las características principales a analizar se encuentra el peso molecular, temperatura de fusión, densidad entre los rangos estándares conocidos.

El peso molecular o masa molecular se define como la suma de las masas atómicas en una molécula, en polímeros es esencial para determinar la longitud de la cadena del mismo (Chang, 2010). Uno de los métodos más utilizados para determinar el peso molecular es mediante una prueba de viscosimetría determinando la viscosidad intrínseca. La viscosidad es una característica física de los fluidos que se define como la resistencia a fluir y a su deformación. Los científicos Roelof Howink y Herman F.

Mark desarrollaron una ecuación que permite determinar mediante la viscosidad el peso molecular de polímeros. Esta se denomina la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, en donde k y α son constantes determinadas para un sistema dado conformado por un polímero, solvente o temperatura. Para llevar a cabo este procedimiento suele ser utilizado un disolvente para el polímero de viscosidad conocida y observar el comportamiento de la mezcla y el cambio en la viscosidad. Se realiza posteriormente una corrección para la viscosidad mediante división y una correlación lineal extrapolada cuando Cw es igual a 0, posteriormente se utiliza la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para la viscosidad específica del polímero (Zulaga, 2013). Los parámetros presentados en el Cuadro 4 se obtuvieron específicamente para la formación de PLA obtenidas en “Polymer Data Handbook”.

Ecuación 7. Peso molecular promedio (Chang, 2010)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Ecuación 8. Viscosidad Intrínseca

$$\frac{\eta}{Cw} = [\eta] + bCw$$

Ecuación 9. Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Zulaga, 2013)

$$[\eta] = kM_v^\alpha$$

Cuadro 4. Parámetros K y α para la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

Solvente	Temperatura (°C)	Condiciones	$K \times 10^{-3}$ (ml/g)	α
Benceno	30	Mv	2.27	0.75
Benceno	30	Mn	5.72	0.72
Etilo Acetato	25	Mw	1.63	0.73
Cloroformo	25	Mn	6.60	0.67
Cloroformo	25	Mw	6.06	0.64
Cloroformo	30	Mv	2.21	0.77
Cloroformo	25	Mv	2.48	0.77
Cloroformo	30	Mv	5.45	0.73

*En donde Mv: Peso molecular en viscosidad Mn: Peso molecular promedio y Mw: peso molecular promedio en peso

(Mark, 1999)

Otra característica es la densidad. Esta es una propiedad intensiva que se define como la masa de un objeto dividida entre su volumen. Es un factor que depende de la temperatura y presión en la cual se opera. Su representación es mediante la letra griega rho (ρ), en el sistema internacional se utiliza kg/m^3 . Para determinar la densidad de un sólido de manera experimental puede ser utilizada una balanza analítica en donde se toma el peso del objeto y luego se sumerge por completo en agua cuya densidad es conocida en una bureta graduada, se anota la lectura del desplazamiento de la medida del agua. Este procedimiento se basa en la tercera ley de Newton (DeStefano, 2020).

Ecuación 10. Densidad

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Determinar la temperatura de fusión es de suma importancia puesto que dependiendo de este valor es posible obtener la resistencia térmica del producto final. El punto de fusión es la temperatura en donde ocurre una transición de sólido a líquido en el estado de la materia. Para ello se pueden utilizar diferentes métodos y equipos. Con el fin de determinar otros parámetros puede ser utilizada una prueba de ebulloscopía y crioscopía en donde se eleva la temperatura hasta el punto de ebullición y disminución de la misma hasta el punto de congelación, esto realizado mediante la ecuación de Clasius-Clapeyron (DeStefano, 2020).

Ecuación 11. Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$Mv = \frac{RT^2V C}{\Delta H' H}$$

Otro tipo de análisis que se realizan en el PLA es la espectroscopía de infrarroja que proporciona información sobre la estructura de los compuestos orgánicos, el principio de funcionamiento se fundamenta en la radiación electromagnética y en la radiación infrarroja que está dentro del rango de la luz visible entre 580 y 700 nm de longitud de onda (López, 2009). El análisis IR permite conocer la estructura de un compuesto ya que permite obtener información de los grupos funcionales que se encuentran presentes en una molécula, pueden medirse utilizando muestras líquidas, sólidas o gaseosas que se colocan en el haz de luz infrarroja, el PLA es usualmente en cloroformo para la elaboración de este tipo de análisis. La muestra se coloca en un espectrofotómetro infrarrojo que mide las frecuencias de luz absorbidas por un compuesto, el equipo posee así mismo un espejo rotatorio que permite de manera alternada que la luz de cada uno de los haces entre al monocromador. El monocromador utiliza prismas de difracción que permiten detectar la frecuencia de los haces de luz. Es muy poco probable que los espectros de componentes distintos muestren las mismas frecuencias para todas sus vibraciones complejas, por lo que también se le denomina al espectro infrarrojo como una “huella digital” del compuesto químico (Wade, 2011).

Cuadro 5. Grupos funcionales del ácido poliláctico y frecuencia de absorción

Grupo funcional	Frecuencia de absorción (cm^{-1})
<i>-OH</i>	3,700-3450
<i>C = O</i>	1,750-1,735
<i>COO</i>	1,600-1580
<i>C - O</i>	1,200-1,000
<i>CH</i>	950-700

(Mark, 1999)

Es posible realizar a su vez análisis cromatográficos como la cromatografía de permeación en gel, una técnica que ha ganado popularidad como prueba de separación y que presenta una gran aplicación en el campo de análisis de polímeros. Permite la separación de moléculas de una muestra en función de su tamaño molecular causado por la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Esta técnica permite determinar la distribución de la masa molecular del polímero, donde se obtiene un

promedio de los pesos moleculares del mismo. Ha resultado muy útil para realizar análisis del polipropileno (PP), polipropileno (PE) y polietileno (PET) y otros polímeros que posean altas temperaturas de transición (Cabrera, 2014).

Otra prueba realizada en el ácido poliláctico es el análisis termogravimétrico, donde se utiliza un analizador termogravimétrico o más conocido como TGA por sus siglas en inglés “thermal gravimetric analysis”, en donde se somete a la muestra a una atmósfera específica y se mide la fluctuación de la masa frente a la temperatura o al tiempo mediante un programa que controla la temperatura (Volonté & Quiroga, 2013). Generalmente los rangos de temperatura para los TGA comerciales van desde temperatura ambiente hasta 1000°C o más, temperatura suficiente para aplicaciones con polímeros. El TGA utiliza un gas de purga el cual fluye a través de la balanza creando una atmósfera que puede ser inerte, oxidante o reductora. Dentro de los análisis con polímeros rara vez se necesita una atmósfera reductora (Prime *et al.*, 2009)

La calorimetría diferencial de barrido (DCS) por Differential Scanning Calorimeter es una técnica utilizada para estudiar la historia térmica de un sustrato al ser calentado, midiendo de manera precisa las cantidades de calor debido a que tanto los procesos químicos, físicos y biológicos absorben o desprenden calor cuando estos procesos suceden, es entonces la absorción o el desprendimiento de calor lo que permite obtener información de si éstas son reacciones o proceso exotérmicos o endotérmicos y la duración de estas (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015).

I. Contexto comercial e importancia en Guatemala

El ácido poliláctico o PLA, ha demostrado tener una gran cantidad de aplicaciones, en diferentes industrias, siendo estas la médica, textil, agrícola y de materiales. Por ello su mercado se encuentra en constante crecimiento. Este es el polímero de mayor producción a nivel mundial, representando un 14% de la producción de productos biodegradables. Además, las investigaciones en la síntesis del PLA han permitido obtener rendimientos altos logrando que todo el proceso sea rentable. La materia prima para la elaboración de este producto también resulta una ventaja ya que el ácido láctico puede ser obtenido mediante procesos fermentativos o enzimáticos con el uso de bacterias y utilizando subproductos de la industria como la melaza en la producción de azúcar o residuos de otros productos como el maíz o la remolacha (Narayan, Roychodhury, Srivastava, 2003).

Una de las ventajas del uso de PLA por sobre otros polímeros es su tasa de biodegradabilidad bajo ciertas condiciones, algunas de las maneras de culminar el ciclo de vida del polímero son

mediante el compostaje, digestión anaeróbica, incineración, reciclaje o tratamiento térmico. La descomposición del material con respecto al tiempo puede ser llevada a cabo por los microorganismos en el suelo y tiene un tiempo aproximado de 6 meses mediante reacciones de hidrólisis generando como productos agua, metano, ácido láctico y dióxido de carbono (Masani y Taguchi, 2021).

En Guatemala se estima que el 9% de los desechos de un capitalino son derivados de plástico, y se estima que actualmente se han producido 8.300 millones de toneladas de residuos plásticos. La tasa de manufactura con respecto a los polímeros derivados de productos fósiles sigue en aumento debido a la alta demanda de este, causando que así mismo la cantidad de plástico acumulado en vertederos aumente, como también en cuerpos de agua (Paz, 2021). En el país, muchos de los ríos principales se encuentran contaminados, tales como el río Suchiate, Naranjo, Coyolote que introducen plásticos al océano pacífico. Con el fin de disminuir la contaminación a cuerpos de agua como el océano y los lagos como el de Amatitlán, se han colocado sistemas de recuperación denominados biobardas, y que se aproxima que se han logrado detener un 65% de los desechos flotantes. Sin embargo, a todo el plástico recolectado no se le da un tratamiento posterior, derivando a la acumulación de estos en vertederos (Rodríguez, 2020). El desarrollo de polímeros biodegradables resulta indispensable con el fin de disminuir el impacto ambiental negativo que se posee en el país. Además, los materiales plásticos representan un 3.02% de las importaciones en Guatemala, con un total en 2020 de \$1,101,468,424, por lo que aumentar la producción de estos podría disminuir las importaciones de este material y aumentar a su vez las exportaciones, apoyando de esa manera la economía guatemalteca (Banco central, 2020).

V. ANTECEDENTES

Debido al impacto que posee el ácido poliláctico y su crecimiento de mercado a nivel mundial por constante aumento en la demanda, el desarrollo de nuevas tecnologías tanto para los procesos como modificaciones del producto principal ha sido necesario con el fin de satisfacer la producción necesaria del mismo. Por ello se han realizado diversas investigaciones con el fin de determinar parámetros cinéticos para su posterior escalamiento en procesos industriales.

El desarrollo de procesos de reacción para la síntesis de ácido poliláctico a partir de ácido láctico grado reactivo se ha ido desarrollando en proyectos en la Universidad del Valle de Guatemala desde 2016. Con el trabajo titulado *Análisis de mercado y de etapas en la producción a escala laboratorio de PLA, por fermentación de melaza*, en donde se determinó por medio de la cinética de reacción las condiciones adecuadas para obtener un oligómero de alto peso molecular por el método de policondensación utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Utilizando condiciones de temperatura de 200-210°C se obtuvo un peso molecular de 1,855.56 g/mol, una constante cinética de 0.0973 1/h y un orden de reacción de 1.3.

Por otro lado, en 2019 se presentó como trabajo de graduación en modalidad de megaproyecto una *propuesta y comparación de métodos para obtención de ácido poliláctico a partir de ácido láctico grado reactivo y desarrollo de un modelo financiero para evaluar la factibilidad del proyecto*. En ella se realizó un proceso de polimerización a 180°C utilizando como catalizador octoato de estaño con un tiempo de duración por reacción de 8 horas. Con ello se obtuvo ácido poliláctico con un peso molecular máximo de 292,615 g/mol, con una constante cinética de 8.26×10^{-3} L/mol h y un orden de reacción de 1.

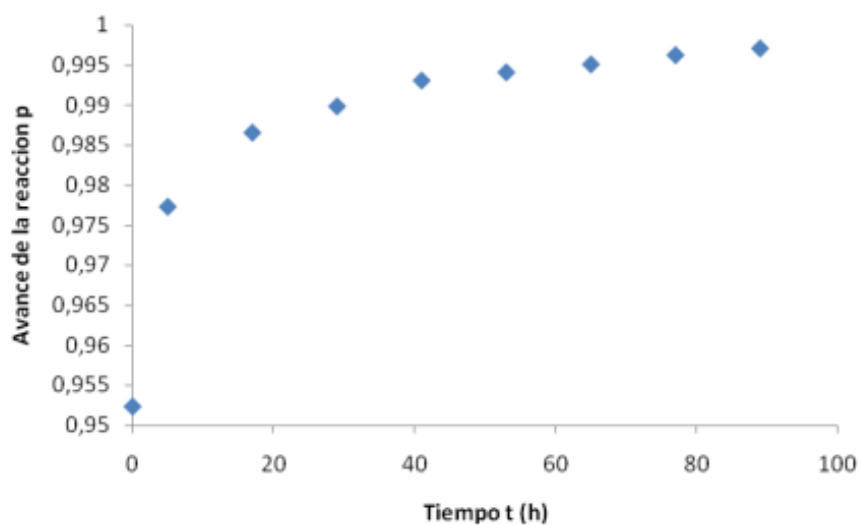
Con el fin de determinar el efecto utilizando diferentes temperaturas se recurrió al proyecto del 2015 titulado *Estudio técnico de determinación de modelos cinéticos para el cálculo de las variables de diseño básicas de los reactores empleados para la polimerización de poli(ácido láctico) a partir de ácido láctico industrial* en donde se estudiaron diferentes condiciones de reacción empleando como catalizador octoato de estaño, se utilizó un rango de temperaturas de

140-170°C obteniendo así mismo el peso molecular promedio y una constante K de 0.002962 L/mol h con un orden de reacción de 4.

Con respecto a condiciones por catalizador utilizando octoato de estaño evaluando la reacción de polimerización, Pinzón J y colaboradores determinaron que existe una relación entre la concentración de catalizador y el peso molecular del producto final. Se determinó que las mejores condiciones son con 0.4% v/v de catalizador a 170°C con 12 horas de reacción, como también el uso de 0.86% v/v empleando 16 horas de reacción con la misma temperatura con una constante de reacción de 22.7 kcal/mol K con un orden de reacción de 3.

Para la elaboración del modelo matemático de la cinética de polimerización se tomó como documento base la investigación realizada en 2012 por Castro y Vera, *Diseño de reactores de prepolimerización y polimerización para la producción de ácido poliláctico en una planta industrial*, donde se empleó el software COMSOL Multiphysics para obtener el comportamiento del modelo generado en un reactor funcional. En esta investigación se determinó la cinética de la policondensación entre grupos alcohol y ácidos mediante una reacción de esterificación, obteniendo que la ecuación que representa el avance es la siguiente: $\frac{-d[COOH]}{dt} = k [COOH][OH][HA]$, en donde COOH y OH presentan las concentraciones con el tiempo de los grupos hidroxilo y carboxilo y HA varía de acuerdo a la adición o no de un ácido fuerte como catalizador. Se determinó asimismo un modelo para la polimerización catalizada como $\frac{1}{(1-p)^2} = 2k[M_0]^2 t + 1$. Estos modelos fueron generados mediante el método integral en donde se determinó el orden de reacción para ambas reacciones. En esta investigación también se realizaron distintas corridas utilizando diferentes temperaturas, los comportamientos gráficos del efecto del tiempo de polimerización sobre el avance de reacción se presentan a continuación

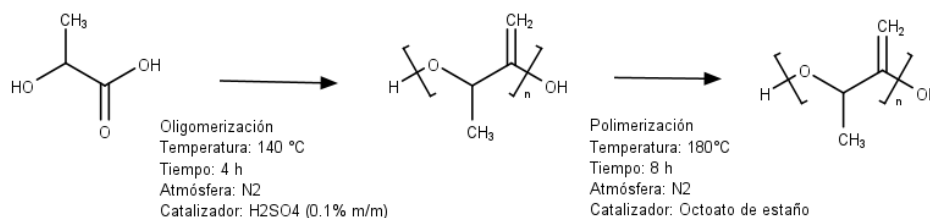
Figura 8. Efecto del tiempo de polimerización sobre el avance de reacción a 150°C



Para elaborar comparaciones con respecto a las propiedades fisicoquímicas del ácido poliláctico obtenido se recurrió al *Polymer Data Handbook* de Mark J. Además, también se obtuvieron los coeficientes utilizados para la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada en cloroformo.

VI. METODOLOGÍA

Figura 9. Esquema de reacción utilizado en esta investigación



Esquema para la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico en medio ácido y formación de un oligómero seguida de la reacción de polimerización mediante catálisis metálica para la formación de ácido poliláctico

A. Metodología de ruta de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico

Materiales y equipo

- Probeta 100 mL ± 0.5 mL
- Micropipeta 1000 µL ± 10 µL
- Kit de destilación
- Mangueras
- Compresor de vacío
- Tanque de nitrógeno
- Hielo
- Termocupla
- Soportes universales
- Estufa con agitación
- Agitador magnético
- Elevador
- Pinzas
- Contenedores de acero inoxidable
- Bomba sumergible 110-120 V
- Ácido sulfúrico 0.1% m/m
- Ácido láctico grado reactivo 98%
- Glicerina

- a. Armar el sistema reactor mediante el kit de destilación
 - i. Colocar los tres soportes universales y con el apoyo de las pinzas sujetar el balón de 3 bocas, el condensador y la columna de reflujo
 - ii. Colocar un elevador debajo del balón y por sobre este mismo la estufa
 - iii. Agregar en el contenedor de acero inoxidable aproximadamente 500 mL de glicerina y sumergir el balón con el fin de obtener un baño térmico
 - iv. Armar el sistema del condensador utilizando dos mangueras y la bomba sumergible en una cubeta
 - v. En la tercera entrada del balón de 3 bocas colocar la termocupla y programar el set point a una temperatura de 140 °C. Agregar el agitador magnético al balón reactor.
 - vi. En el balón receptor, colocar por debajo otro contenedor de acero inoxidable y llenar con hielo quebrado, agregar sal para generar un efecto salting out y sumergir.
 - vii. Conectar la línea de nitrógeno al sistema armado
- b. Medir en la probeta 100 mL de ácido láctico grado reactivo y agregar al balón reactor
- c. Ingresar un flujo de nitrógeno adecuado para desplazar el oxígeno, cuando se observe que el nitrógeno sale por la tercera boca del balón, cerrar la línea de nitrógeno, cerrar el sistema y conectar la línea de vacío.
- d. Al obtener la temperatura deseada de 140 °C, abrir el sistema de nuevo y recircular nitrógeno de la misma manera mencionada anteriormente. Agregar 50 µL de ácido sulfúrico con ayuda de la micropipeta y cerrar el sistema. Conectar el sistema de vacío.
- e. Tomar el tiempo de reacción al obtener la primera gota de reflujo
- f. Al finalizar la reacción retirar el balón cuidadosamente de la glicerina y extraer el producto inmediatamente por vertido, almacenar en un recipiente donde se pueda remover fácilmente.
- g. Medir la masa de agua condensada en el balón recolector y la masa del oligómero obtenido y almacenar en un contenedor adecuado. Realizar este procedimiento por triplicado evaluando 2, 4 y 6 horas de reacción.

B. Metodología de polimerización por catálisis metálica

Con el fin de comparar y evaluar nuevas condiciones en el procedimiento ya estipulado para la reacción de polimerización por catálisis metálica de ácido 2 hidroxipropanoico propuesto por el megaproyecto de la Universidad del Valle de Guatemala trabajado en 2016, se siguió un tipo de experimento confirmatorio para establecer y evaluar nuevas condiciones en el procedimiento. Al

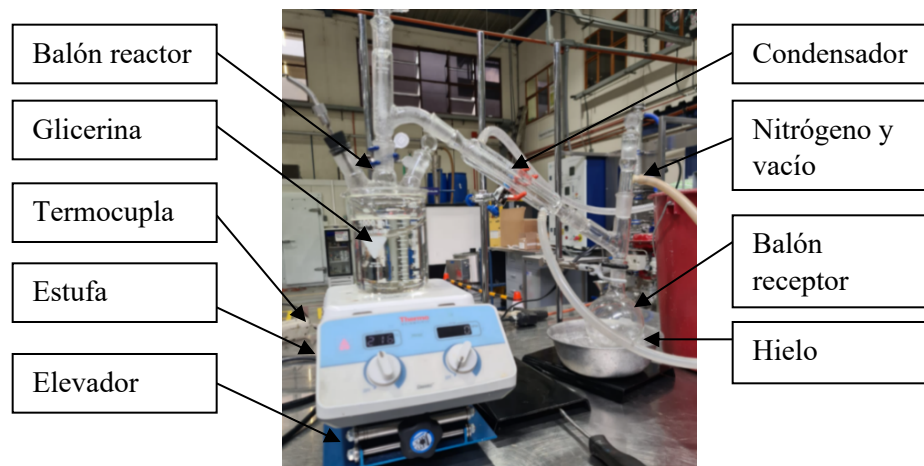
ser este tipo de experimento, se reduce la cantidad de repeticiones por corrida evaluando las nuevas condiciones de temperatura y concentración de catalizador en el tiempo estipulado de 2, 4, 6 y 8 horas.

Materiales y equipo

- Probeta 50 mL \pm 0.5 mL
- Pipeta pasteur y bulbo para pipeta
- Kit de destilación
- Mangueras
- Compresor de vacío
- Tanque de nitrógeno
- Hielo
- Termocupla
- Soportes universales
- Estufa con agitación
- Agitador magnético
- Elevador
- Pinzas
- Contenedores de acero inoxidable
- Bomba sumergible 110-120 V
- Bandeja de acero inoxidable
- Octoato de estaño
- Glicerina
- Oligómero

- a. Armar el sistema de destilación como indicado en la metodología de ruta de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico.
- b. En una probeta medir 10 mL de oligómero y agregar al balón reactor
- c. De la misma manera recircular nitrógeno al sistema para desplazar el oxígeno. Programar el set point de la termocupla en 180°C.
- d. Al obtener la temperatura deseada agregar 0.05 mL de octoato de estaño, recircular nitrógeno y tapar el sistema. Inmediatamente abrir la línea de vacío.
- e. Luego del tiempo de reacción máximo (8 horas) remover el balón con cuidado verter el contenido del balón en una bandeja de acero inoxidable, en una balanza medir la masa del polímero obtenido. Así mismo, medir la masa del agua condensada.
- f. Esperar a que seque y con una espátula analítica romper en cristales pequeños, almacenar en un contenedor donde sea fácil su extracción.
- g. Realizar pruebas empleando 160, 170 y 180 °C y 0.02%, 0.05% y 0.08% v/v de catalizador evaluando las siguientes horas de reacción: 2, 4, 6 y 8. Tiempos de reacción determinados por el megaproyecto de la Universidad del Valle de Guatemala trabajo de graduación en modalidad de megaproyecto en 2019.

Figura 10. Sistema de destilación utilizado en esta investigación para la reacción de policondensación y polimerización



C. Caracterización por viscosidad

Materiales y equipo

- Beaker 100 mL
 - Probeta 10 mL \pm 0.5 mL
 - Baño térmico estático
 - Viscosímetro Ubbelohde
 - Bulbo
 - Soporte universal
 - Pinzas
 - Cronómetro
 - Cloroformo
- a. Pesar 5 gramos del componente a analizar, sea ácido poliláctico u oligómero y disolver en 10 mL de cloroformo con ayuda de una espátula analítica.
 - b. Agregar la solución al viscosímetro a la altura indicada, colocar en el soporte universal con las pinzas e ingresar al baño térmico programado en 25°C.
 - c. Con ayuda del bulbo llevar la solución al primer punto del viscosímetro y permitir que la muestra se deslice por el tubo capilar. Tomar el tiempo que toma la sustancia en descender hasta el segundo punto. Mantener el viscosímetro estático.
 - d. Mediante la constante del viscosímetro determinar la viscosidad cinética. Realizar las correcciones por solvente utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para determinar la viscosidad relativa e intrínseca

Figura 11. Sistema utilizado para la caracterización por viscosimetría utilizando un viscosímetro Ubbelohde y un baño térmico a 25°C

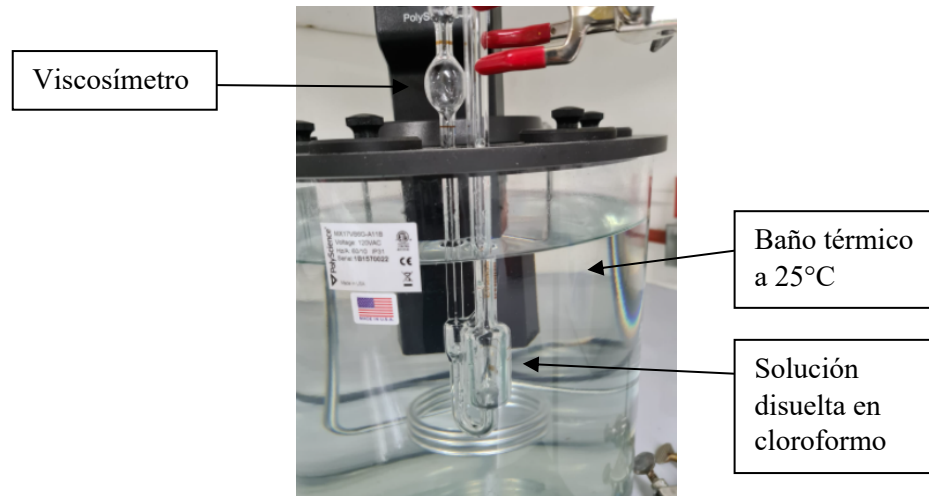
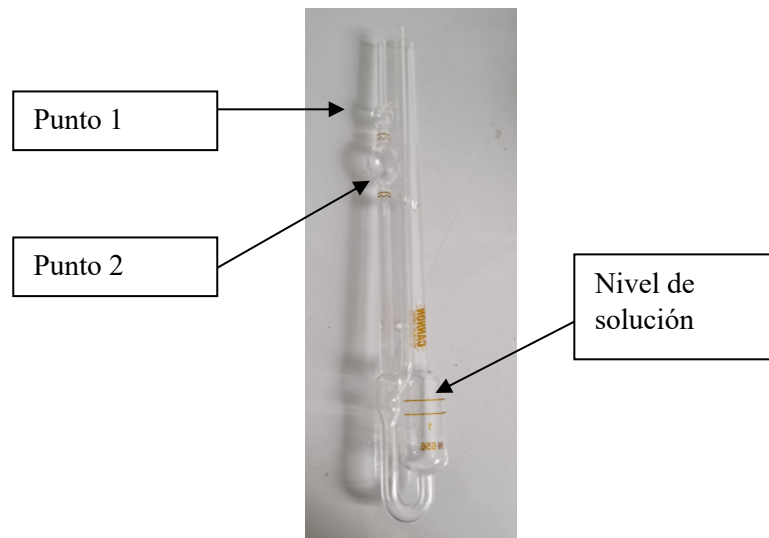


Figura 12. Viscosímetro Ubbelohde utilizado en esta investigación



D. Caracterización por punto de fusión

Materiales y equipo

- Ácido poliláctico
- Tubos capilares de 1 mm
- Mortero y pistilo
- Mechero
- Electrothermal Mel-Temp Fisher

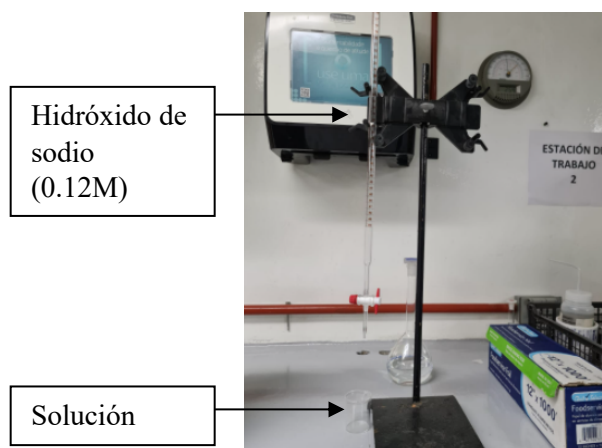
- a. Tomar un tubo capilar y sellar uno de los lados haciendo uso del mechero
- b. Pulverizar en un mortero una muestra de ácido poliláctico y colocar en el tubo capilar previamente preparado hasta obtener aproximadamente 3 mm de altura y que se observe en el equipo a utilizar.
- c. Colocar el tubo dentro del equipo y programar la temperatura de fusión esperada. Al observar el cambio de fase anotar la temperatura de la cámara.

E. Caracterización por titulación ácido base

Materiales y equipo

- | | |
|--|------------------------------------|
| • Ácido poliláctico | • Balanza analítica ± 0.0005 g |
| • Oligómero | • Espátula analítica |
| • Cloroformo | • Balón aforado 100 mL |
| • Hidróxido de sodio grado reactivo | • Pinzas para bureta |
| • Fenolftaleína | • Soporte universal |
| • Beaker o Erlenmeyer 150 mL \pm 25 mL | • Agua desmineralizada |
| • Bureta 50 mL ± 0.1 mL | • Papel encerado o papel aluminio |
- a. Preparar una solución en el balón aforado de 100 mL de hidróxido de sodio (0.12 M) y colocarla en la bureta de 50 mL
 - b. Tomar 2 gramos de oligómero y colocarlos dentro de un beaker, agregar 10 mL de agua y agitar hasta disolver. Retirar cualquier remanente sólido en la solución. En el caso del PLA sólido, disolver en cloroformo.
 - c. Agregar 2 gotas de fenolftaleína y valorar hasta obtener un rosado pálido en la solución. Anotar el volumen.
 - d. Determinar con base a la estequiometría de la reacción la concentración de ácido láctico en la muestra
 - e. Realizar proceso para todas las muestras obtenidas

Figura 13. Sistema utilizado para la valoración de oligómero obtenido en la reacción de policondensación con hidróxido de sodio (0.12M) utilizado en esta investigación



F. Determinación de valores cinéticos

- a. Determinar el orden de reacción mediante el método diferencial utilizando el programa Excel 2016.
- b. Se determinó el ácido láctico remanente en la muestra mediante el rendimiento de la reacción y conversión a ácido poliláctico (ver cálculos en anexos). Se determinó r_a mediante la diferencia entre el ácido láctico remanente y el tiempo en horas. Se determinó así mismo la relación logarítmica de r_a como de C_a (concentración de ácido láctico).
- c. Se procedió a graficar en el eje Y $\ln(-r_a)$ y en el eje X $\ln(C_a)$ y se obtuvo el valor de la pendiente y el intercepto.
- d. Para determinar el orden de reacción se utilizó el valor obtenido de pendiente.
- e. Con el fin de obtener la constante cinética, se utilizó el orden obtenido previamente mediante el método diferencial. Se utilizó $1/C_a$ elevado a la potencia del orden y se procedió a graficar contra el tiempo de reacción. La constante cinética se determinó mediante la pendiente de esta gráfica y se tomó como adecuado, un coeficiente de correlación lineal mayor a 0.9.
- f. Para la modificación del modelo se determinó la energía de activación para las diferentes corridas con sus distintas condiciones mediante la ecuación de Arrhenius, con ello se obtuvo el factor de frecuencia y se realizó la modificación en el modelo matemático obtenido gráficamente.

G. Análisis estadístico de datos

a. Policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico

Al realizar los análisis utilizando 2, 4, y 6 horas de reacción, por cada set de tiempo se realizaron 3 corridas en donde se determinó el promedio y la varianza entre datos.

b. Polimerización por catálisis metálica

Para esta parte de la investigación se planteó un diseño experimental confirmativo con respecto a las constantes cinéticas y avance de reacción presentado en la literatura, por ello se realizaron 4 sets de horas diferentes siendo estas 2, 4, 6 y 8 empleando diferentes temperaturas y concentraciones de catalizador. La diferencia estadística y la correlación de los datos se determinó mediante el coeficiente de variación en donde se buscó que los datos presentaran un R^2 mayor a 0.9. Esto es indicador de la relación y la dependencia de los puntos a estudiar y permite brindarle validez a los resultados. Además, por el tipo de experimentación que se llevó a cabo, aumentar las replicaciones no reduce el error de varianza, esto debido a que el error disminuye proporcionalmente a la raíz cuadrada del tamaño de la muestra (Buitargo y Mendoza, 2016).

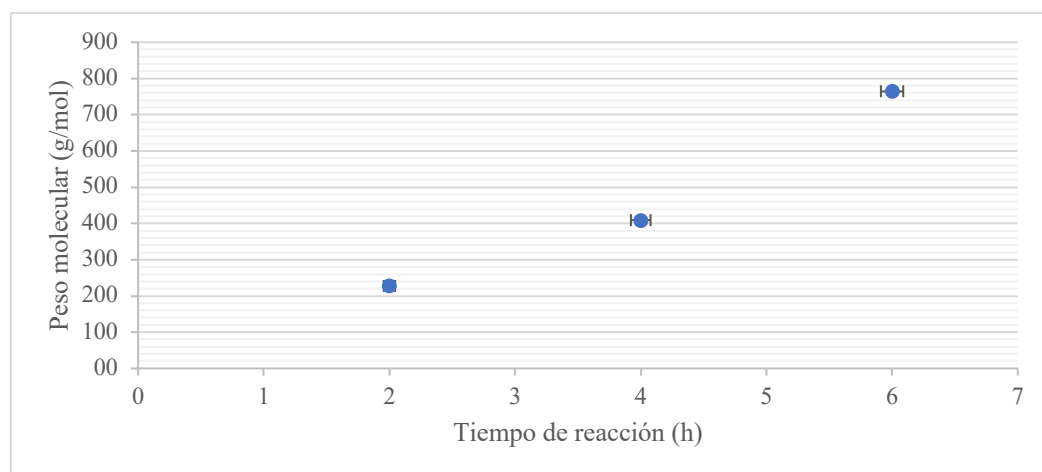
VII. RESULTADOS

Cuadro 6. Resultados de la caracterización del oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico con base en su tiempo de reacción

Sustancia	Horas de reacción	Temperatura de fusión (°C ± 0.05 °C)	Densidad promedio (kg/m ³)	Peso molecular promedio (g/mol)
O-PLA	2	Líquido a 25°C	1,117 ±34.88	227.72±0.06
O-PLA	4	Líquido a 25°C	1,172 ±35.75	409.13±0.08
O-PLA	6	Líquido a 25°C	1,189 ±35.8	765.2±0.08

Obtenidos mediante una reacción de policondensación con ácido láctico al 90% y ácido sulfúrico 0.1% (m/m) a una temperatura constante de 140°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 14. Comportamiento del cambio del peso molecular del oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico en base en su tiempo de reacción



Se determinó el peso molecular mediante un proceso de valoración hidróxido de sodio (0.12 M)

Cuadro 7. Resultados del rendimiento de reacción de la producción de oligómero obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico con base en su tiempo de reacción

Sustancia	Horas de reacción	Rendimiento de reacción
O-PLA	2	60.4 ± 0.6 %
O-PLA	4	77.9 ± 0.8 %
O-PLA	6	88.2 ± 0.8 %

Resultados de una reacción de policondensación con ácido láctico al 90% y ácido sulfúrico 0.1% (m/m) a una temperatura constante de 140°C y una presión interna de 0.5 atm.

Ecuación 12. Modelo matemático obtenido que describe la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico para la producción de un oligómero de bajo peso molecular utilizando un ácido fuerte como catalizador

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = k[COOH]^n$$

Donde:

[COOH]: Grupos carboxilo

Cuadro 8. Parámetros cinéticos para la reacción de oligomerización por una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico utilizando ácido sulfúrico como catalizador y ácido láctico grado reactivo.

Parámetro	Dimensional	
Constante cinética de la reacción (k)	1/h	0.098 ± 0.004
Orden de reacción (n)	-	1.19 ± 0.47

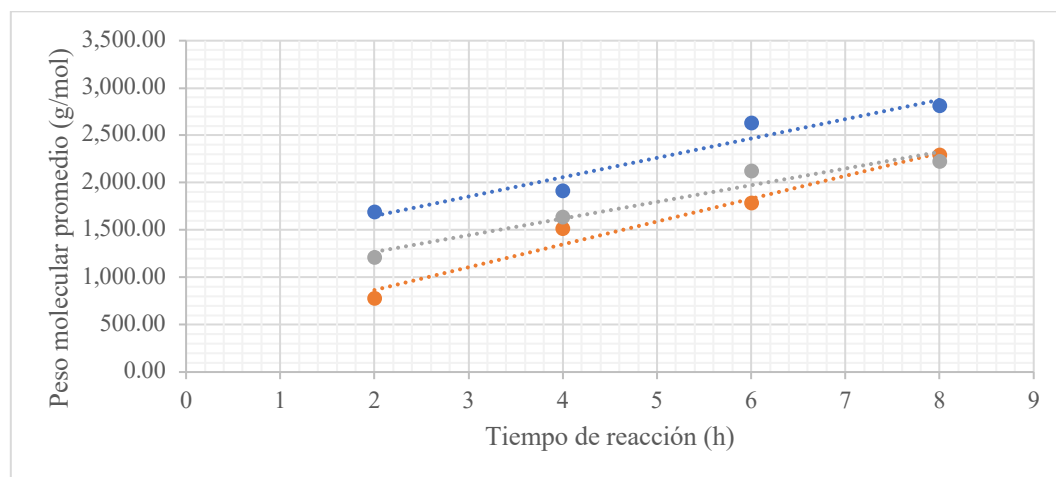
Determinados mediante el método diferencial e integral luego de una reacción de policondensación con ácido láctico al 90% y ácido sulfúrico 0.1% (m/m) a una temperatura constante de 140°C y una presión interna de 0.5 atm.

Cuadro 9. Resultados de la caracterización del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación

Sustancia	Horas de reacción	Temperatura (°C ± 2 °C)	Densidad (kg/m ³)	Punto de fusión (°C ± 1°C)
PLA	8	160	1,215 ± 25.7	149
PLA	8	170	1,260 ± 25.7	156
PLA	8	180	1,235 ± 25.7	144

Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica variando la temperatura de operación con 0.5 atm de presión interna. Con un intervalo de confianza al 95%, para el punto de fusión $121.16\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \mu \leq 143.01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 15. Comportamiento del cambio del peso molecular promedio por viscosidad (Mn) del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación



Determinados mediante una prueba de viscosimetría a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada, ver cálculos. La línea naranja pertenece a la reacción con una temperatura de 160 °C, azul a 170°C y gris a 170°C

Cuadro 10. Rendimiento obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su temperatura de operación Rendimiento de la reacción de polimerización en base a su temperatura

Sustancia	Horas de reacción	Temperatura (°C ± 2 °C)	Rendimiento de reacción (% m/m)
PLA	8	160	66.63 ± 0.012 %
PLA	8	170	72.81 ± 0.014 %
PLA	8	180	65.55 ± 0.012 %

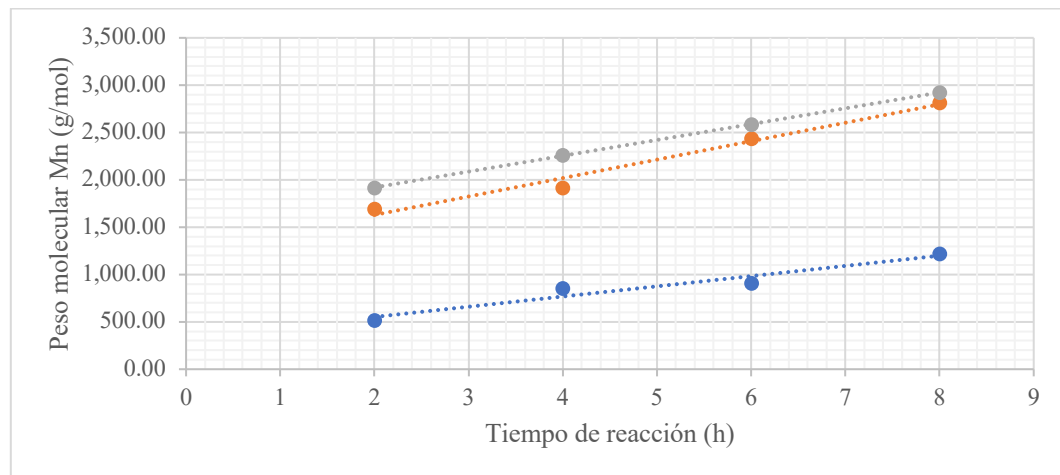
Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica variando la temperatura de operación con 0.5 atm de presión interna.

Cuadro 11. Resultados de la caracterización del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador

Sustancia	Horas de reacción	Catalizador (% ± 0.1 % v/v)	Densidad (kg/m3)	Punto de fusión (°C ± 1°C)
PLA	8	0.2	1,135 ± 25.6	130
PLA	8	0.5	1,260 ± 25.7	148
PLA	8	0.8	1,400 ± 28.1	145

Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica a 170°C y una presión interna de 0.5 atm. La concentración de catalizador fue variable. Con un intervalo de confianza al 95%, para el punto de fusión $119.78\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \mu \leq 139.78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 16. Comportamiento del cambio del peso molecular promedio por viscosidad (M_n) del polímero (PLA) obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador



Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica a 170°C y una presión interna de 0.5 atm. La concentración de catalizador fue variable. La línea naranja pertenece a la reacción con una concentración de 0.5% v/v, azul de 0.2% v/v y gris de 0.8% v/v del catalizador empleado, octoato de estaño

Cuadro 12. Rendimiento obtenido luego de una reacción de polimerización de 8 horas por catálisis metálica variando su concentración de catalizador

Sustancia	Horas de reacción	Catalizador (% \pm 0.1 % v/v)	Rendimiento de reacción (%m/m)
PLA	8	0.2%	37.30 \pm 0.069%
PLA	8	0.5%	72.81 \pm 0.014%
PLA	8	0.8%	73.82 \pm 0.013%

Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica a 170°C y una presión interna de 0.5 atm. La concentración de catalizador fue variable.

Ecuación 13. Modelo matemático obtenido que describe la polimerización de ácido láctico por catálisis metálica externa empleando octoato de estaño como catalizador

$$\frac{1}{(1-p)^n} = [M_0] \left(A * e^{\frac{Ea}{RT}} \right) t$$

Donde:

[M0]: Concentración inicial de monómeros de ácido láctico

p: Avance de reacción (fracción de grupos funcionales carboxilo o hidroxilo que han reaccionado)

Ea : Energía de activación (J/mol)

A: Factor de frecuencia (L/mol h)

T: Temperatura de operación (K)

R: Constante de gases ideales (8.314 J/mol K)

Cuadro 13. Coeficientes de Arrhenius determinados para las diferentes temperaturas de operación en esta investigación

Temperatura de operación	Temperatura (K)	Factor de frecuencia (L/mol h)	Energía de activación (J/mol)
160 °C	333.15		
170 °C	343.15	8.52E-05	16,900.28
180 °C	353.15		

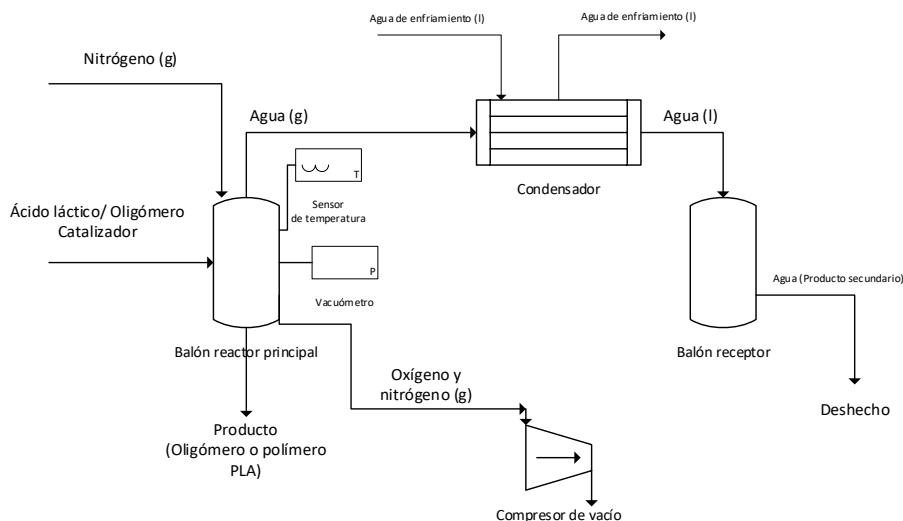
Resultados obtenidos luego de una reacción de polimerización por catálisis metálica con una presión interna de 0.5 atm.

Cuadro 14. Parámetros cinéticos de la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica externa empleando octoato de estaño

Parámetro	160 °C	170 °C	180 °C	0.2 % v/v	0.5 % v/v	0.8 % v/v
Orden	1.73	2.11	2.28	2.10	1.96	2.02
K (L/mol h)	2.76E-02	3.19E-02	2.69E-02	8.13E-03	3.76E-02	3.96E-02

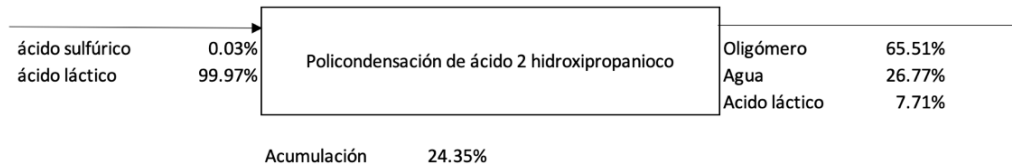
Resultados obtenidos mediante el método integral y diferencial del cambio de concentración de ácido láctico con respecto al tiempo.

Figura 17. Esquema y componentes del sistema empleado para la reacción de oligomerización y polimerización de ácido láctico



Se empleó el mismo sistema de reacción para todas las experimentaciones presentadas en esta investigación, el kit de destilación Corning® elaborado con borosilicato permitió trabajar a altas temperaturas y presiones de vacío.

Figura 18: Balance de masa para la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico



Se realizó el balance de masa para la reacción de policondensación de ácido 2 hidroxiopropanoico con una duración de 6 horas, utilizando 0.03% de catalizador en medio ácido a una temperatura de 140°C

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el propósito de determinar el efecto de las condiciones de reacción de polimerización de ácido 2-hidroxi-propanoico se siguió un sistema a escala laboratorio por medio la formación de un oligómero de bajo peso molecular por una reacción de policondensación directa utilizando un ácido fuerte como catalizador seguido de una polimerización mediante una reacción de transesterificación por catálisis metálica empleando octoato de estaño. Se varió la temperatura de reacción en un rango entre 160°C a 180 °C al igual que la concentración en porcentaje volumen volumen de catalizador agregada al balón reactor, con un sistema a una presión de vacío de 0.50 atmósferas. La reacción de polimerización tuvo una duración máxima de 8 horas mientras que la de oligomerización 6 horas, se realizaron pruebas variando el tiempo de reacción determinando los parámetros cinéticos como también rendimientos, además se analizaron las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos tales como la viscosidad, punto de fusión y pesos moleculares promedio.

Luego de llevar a cabo la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico, ácido láctico grado reactivo en un medio ácido catalizado por ácido sulfúrico, se procedió a realizar la caracterización del producto. Físicamente el material presentaba una coloración blanquecina con propiedades de adherencia lo cual dificultaba su manipulación. Su estado a temperatura ambiente era líquido, por lo cual no se llevó a cabo la prueba de punto de fusión. Las propiedades presentadas en el cuadro 6, densidad y peso molecular muestran un aumento con respecto a las horas de reacción. Luego de 2 horas de reacción, el oligómero presentaba una densidad de $1,117 \pm 34.88$ kg/m³, mientras que el ácido láctico posee una densidad de 1,020 kg/m³ debido a esta característica distinta es evidente que el componente formado no era el reactivo agregado. El cambio de densidad en esta reacción se debe a que la masa de la sustancia producto es diferente al monómero ya que al ser un oligómero este consiste en un número finito de monómeros, lo cual deriva en un cambio de su masa y por ende de su densidad.

El peso molecular obtenido mediante esta reacción también presenta el mismo comportamiento de aumento con respecto al tiempo, como se observa en la figura 14, en donde con una ecuación lineal el coeficiente de correlación es de 0.9661. La cercanía a al valor 1 implica que los datos experimentales se acoplan a un comportamiento del modelo lineal y por lo tanto permite relacionar ambas variables puesto que indica que son directamente proporcionales. Esto se muestra en los resultados, donde luego de 6 horas se obtuvo un oligómero que poseía una masa molecular de 765.2 ± 0.08 g/mol. De acuerdo con otras investigaciones realizadas de ácido poliláctico en la Universidad del Valle de Guatemala empleando las mismas condiciones de catalizador y temperatura se reporta un peso molecular de 567 g/mol (Martínez, *et al.*, 2018). El valor experimental se encuentra ligeramente por sobre el presentado en proyectos previos, es probable que esto sea debido a la presión interna de vacío en el sistema, ya que Martínez *et al.*, realizó una variación en la válvula del compresor de vacío con el fin de no afectar el equilibrio de la reacción, mientras que en esta experimentación se utilizó un vacío constante y no se modificó la presión interna de la reacción.

Como se observa en el mecanismo de reacción (Ver anexos, Figura 47), el producto principal de la reacción de policondensación en medio ácido es un éster y agua como subproducto en donde reacciona el ácido carboxílico con el grupo hidroxilo de otro monómero de ácido láctico, con el fin de separar los componentes se utilizó un sistema de destilación con una columna de reflujo y un condensador, en donde el balón reactor permanece a una temperatura mayor de 100°C , esto también debido a que la mayoría de ésteres tienen un punto de ebullición mayor a esta temperatura. El cambio de temperatura en el intercambiador de calor se daba mediante agua potable con flujo constante, además se disminuía todavía más la temperatura con el balón recolector con hielo seco. El sistema empleado se observa en la Figura 17, y fue el adecuado ya que presentó la posibilidad de recolectar el producto y separar el subproducto. La relación es equimolar con respecto a la cantidad de agua formada y la de ésteres, además experimentalmente se observó que existía una tasa constante de condensados en el reflujo las primeras 4 horas de reacción, las últimas 2 horas el reflujo disminuía su ritmo, obteniendo una menor cantidad de reflujo en la hora 6. Esto es un indicador de la reducción en la tasa de reacción, causado debido a que la cantidad de monómeros libres era menor por lo que la probabilidad que las colisiones de las moléculas permitieran la formación de una cadena más larga, también era menor al inicio en donde se poseen más monómeros libres. Los resultados presentados en el cuadro 7 indican que el rendimiento de la reacción aumenta conforme las horas de reacción, con un rendimiento máximo es de 88.2 ± 0.8 % luego de 6 horas. Es interesante notar como existe un aumento mayor con respecto al rendimiento

de reacción entre las horas 2 y 4, con un 17% mientras que con respecto a la hora 4 y 6 disminuye a un 10%, este comportamiento es el esperado por la probabilidad de la formación de cadenas más largas mencionada previamente.

Empleando el consumo de ácido láctico y los moles de ácido láctico remanentes se obtuvo el modelo matemático que describe la reacción de oligomerización de ácido 2-hidroxi-propanoico, presentado en la ecuación 12, en donde se muestra una relación directa con respecto a los grupos de ácidos carboxílicos en el medio con respecto al tiempo. Obteniendo a su vez los parámetros cinéticos, con una constante cinética de 0.098 ± 0.004 1/L y un orden de reacción de 1.19 ± 0.47 , datos presentados en el cuadro 8. El valor obtenido es diferente a la constante cinética que presenta Castro y Vera, 2012, para la reacción de policondensación de ácido láctico utilizando condiciones similares con una temperatura de 150°C. Sin embargo, coincide con la presentada por el megaproyecto de ácido poliláctico de la Universidad del Valle de Guatemala, en donde se determinó una constante cinética de 0.0973 1/h, con un orden de reacción de 1.3. Es probable que a pesar de que las condiciones de temperatura sean muy similares a las que presenta Castro y Vera, 2012, el sistema empleado tenga diferencias notables que afectaron el desarrollo de la reacción entre ellas se encuentra la presión de operación, trabajando en presiones más altas que las presentadas en esta investigación. En el caso de los megaproyectos de la Universidad del Valle la reacción se llevó a cabo utilizando los mismos equipos, sistemas y controladores.

El mismo oligómero obtenido de forma experimental fue el utilizado para las reacciones de polimerización. Como se observa en el Cuadro 9, el cambio de temperaturas durante 8 horas ejerce un efecto directo con respecto a las propiedades fisicoquímicas del PLA obtenido, tanto en densidad como en puntos de fusión y pesos moleculares. La relación con respecto a la temperatura no es directamente proporcional, donde con 170°C se observan los valores más altos de las características mencionadas previamente. Al obtener un producto sólido se procedió a realizar la prueba de punto de fusión con el equipo adecuado, en donde con un 95% de confianza se obtuvo un intervalo de $121.16 \text{ }^\circ\text{C} \leq \mu \leq 143.01 \text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo al Polymer data handbook, el punto de fusión del ácido poliláctico es de 140 °C, este valor se encuentra dentro del rango obtenido experimentalmente, por lo que por esta propiedad, el material obtenido presenta características de ácido poliláctico. Por otro lado, en cuanto a la densidad el valor teórico es de aproximadamente 1,230 a 1,290 kg/m³, en donde algunos de los datos experimentales se acoplan al rango. La densidad es una característica

indirectamente proporcional a la temperatura y directamente proporcional la presión a la cual se opera, en el modelo experimental se obtuvo la densidad mediante una bureta y agua a 18°C, es probable que estas leves variaciones con respecto a la toma de datos haya sido el causante del cambio con respecto al valor estándar tomado a 25°C.

Los pesos moleculares obtenidos a partir de la prueba de viscosimetría utilizando cloroformo como solvente a 25°C (ver anexos, cuadro 30) y presentados en la figura 15 indican una relación directamente proporcional con respecto al tiempo de reacción. El gráfico no solo presenta la dependencia de ambas variables, sino que también el impacto que posee la temperatura de reacción con respecto al desarrollo del polímero y el peso molecular, en donde existe un claro desfase entre las curvas dependiendo de la temperatura de operación. Se determinó que al utilizar 170°C luego de 8 horas se obtuvo un polímero con el mayor valor de peso molecular promedio con $2,813.23 \pm 0.070$ g/mol. Con respecto a otras investigaciones este valor se encuentra dentro del rango obtenido por Solis *et al.*, 2009, presentando un valor mínimo de 1,200 g/mol.

Con el gráfico es perceptible el efecto de la temperatura en la reacción, por ello se recurrió a la ecuación 1: Ecuación de Arrhenius (ver marco teórico), en donde se relacionaron las constantes cinéticas con el fin de determinar la energía de activación y el efecto que posee el cambio de temperatura en la reacción. Se determinó experimentalmente que el factor de frecuencia para la reacción de polimerización de catálisis metálica presentaba un valor de $8.52E-05$ L/mol h con una energía de activación de 16,900 J/mol (Ver anexos, cuadro 33). La temperatura de una reacción es un factor sumamente importante en una reacción puesto que potencia las vibraciones intermoleculares y favorece la formación de productos por colisiones activas, afectando así mismo la velocidad de la reacción. El valor obtenido de la energía de activación es un indicador de que la reacción es sensible a la temperatura, afectando de esta manera la relación lineal que presenta la ecuación de Arrhenius y por ello precisamente es que se observan los cambios con respecto al rendimiento. Si bien es cierto que aumentar la temperatura de operación de las reacciones químicas aumenta las probabilidades de colisiones activas por una mayor energía cinética de las moléculas, esto no siempre es el caso puesto que también afecta la estabilidad del estado de transición de las mismas, además en reacciones que se encuentran en equilibrio el calor se considera un reactivo que puede desplazar el mismo y favorecer ciertos lados de la reacción (Levenspiel, 2004). Esto es precisamente lo que se observa en los resultados experimentales, es necesario tomar en cuenta que

las reacciones de polimerización son reacciones exotérmicas, por lo tanto al agregar calor a la misma se favorece el desplazamiento hacia la izquierda y no a la derecha, afectando de esta manera el rendimiento de la misma, es por ello que luego de 8 horas a 180°C se determinó un rendimiento de $65.55 \pm 0.012\%$ m/m, mientras que con 170°C se obtiene un valor mayor de $72.81 \pm 0.014\%$ m/m. Ambos valores también son un indicador que si se hubiera prolongado la reacción sería posible obtener un mayor rendimiento de reacción, avance y a su vez un mayor peso molecular.

El producto final luego de las 8 horas variaba en coloración con respecto a las condiciones a las cuales era sometido. Con 160°C se obtuvo un material cristalino casi translúcido, mientras que con 180°C se obtuvo un componente cristalino marrón. Los catalizadores metálicos tienen la desventaja de que a pesar de que poseen una elevada actividad y selectividad, también presentan baja estabilidad por lo que es necesario operar en condiciones inertes, vacío y elevada pureza de los reactivos. En esta investigación se empleó una atmósfera inerte con nitrógeno y presión de vacío, empleando ácido láctico al 90%. Es probable que el catalizador utilizado, octoato de estaño, haya experimentado una reacción de oxidación con el oxígeno remanente en el sistema, afectando la forma física del producto final. Las condiciones de reacción más severas, con temperaturas más altas también pueden propiciar la desestabilidad y la degradación térmica del catalizador empleado (Basáñez, 2015). Además, es probable también que el mismo remanente de oxígeno haya causado una unión con los terminales libres de los monómeros de ácido láctico, propiciando la formación de cromóforos y otros subproductos innecesarios como el etilenglicol y el formaldehído.

Físicamente era fácil diferenciar el ácido poliláctico y el oligómero obtenido, tanto el PLA como el oligómero presentaban características de adherencia, pero a diferencia del oligómero que era un componente blanquecino líquido muy similar al pegamento, el PLA seguía más un comportamiento que siguen los polímeros. Es decir, luego de ser sometido a temperatura ambiente y disminuir su temperatura de 160°C -180°C a 25°C -20°C, tomaba la forma del contenedor en donde se colocaba y luego de secarse, al tacto ya no presentaba propiedades de adherencia y era muy difícil separarlo del molde. Por ello, constantemente se tuvo que recurrir al uso de solventes como cloroformo para disolver el PLA remanente en la cristalería empleada.

Con los resultados obtenidos de temperatura se procedió a realizar las pruebas de catalizador empleando una temperatura de reacción constante de 170°C. Esto debido a que experimentalmente

se determinó que con esta temperatura se obtiene el mayor peso molecular por lo mencionado previamente. La caracterización del material obtenido se presenta en el Cuadro 11. El comportamiento de la densidad obtenida es el mismo que con respecto a la temperatura, en donde el valor es ligeramente mayor al teórico. Con respecto al punto de fusión, con un intervalo de confianza al 95% y valores entre el rango $119.78\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \mu \leq 139.78\text{ }^{\circ}\text{C}$, el dato teórico de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ es alcanzado tomando en cuenta la incertidumbre de la medida, por lo que el material obtenido al variar la concentración de catalizador cumple con las características del ácido poliláctico.

En la Figura 16 se observa que la concentración de catalizador agregada es esencial con respecto al aumento en el peso molecular y por lo tanto en el avance de reacción. Se observa que la curva de 0.2% v/v es la que más se acerca al eje de x, esto indica que la mayoría de los pesos moleculares son mucho menores que en el caso de 0.5% v/v y 0.8% v/v. En la industria de polímeros es muy común el uso de catalizadores, debido a que se disminuye la cantidad de tiempo de reacción y por lo tanto tienen un impacto positivo en la eficiencia económica del proceso, sin embargo, es de suma importancia agregar la cantidad adecuada para que se obtengan los mayores rendimientos. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo por medio de autocatálisis, pero los rendimientos tienden a ser muy bajos y requieren de condiciones severas, haciendo el proceso poco rentable. Los catalizadores no solamente aceleran la reacción sino que también permiten aumentar la longitud de la cadena de los polímeros y por lo tanto modificar las propiedades finales del polímero obtenido. Esto coincide con los resultados del peso molecular de cada corrida, en donde se observa una tendencia con respecto al tiempo y la concentración de catalizador metálico agregada. En el gráfico es perceptible que luego de 8 horas al emplear 0.8% v/v de catalizador se alcanza el mayor valor de peso molecular de $2,921.59 \pm 0.072\text{ g/mol}$ mientras que con 0.2% v/v se obtiene el menor valor de $1,220.03 \pm 0.040\text{ g/mol}$. El valor es el doble, y si se deseara emplear 0.2% v/v de catalizador, para obtener este peso molecular sería necesario un total de 24 horas, lo cual tomando en cuenta que es una reacción que ocurre a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y bajo atmósferas inertes, podría llegar a tener un impacto negativo en la economía y rentabilidad del proceso. Es posible que, con una menor concentración de catalizador, la reacción siga un mecanismo de autocatálisis en su mayoría, por lo que el avance es mucho más lento y actúa como si no se presentara catalizador en la misma.

El rendimiento de la reacción de polimerización empleando diferentes concentraciones de catalizador se pueden observar en el Cuadro 12, en donde se fundamenta de nuevo que al utilizar un 0.2% v/v de octoato de estaño, la reacción avanza más lento. Con un rendimiento mínimo de $37.30 \pm 0.0069\%$ m/m y un máximo de $73.82 \pm 0.013\%$ m/m empleando 0.8% v/v de catalizador, es posible afirmar que mientras mayor sea la cantidad de catalizador mayor será el avance de reacción, obteniendo a su vez pesos moleculares más altos y propiedades que se encuentran dentro de los parámetros adecuados del PLA. El utilizar mayores cantidades de catalizador, a pesar de que tiene un efecto positivo en la reacción puede resultar contraproducente desde el punto de vista económico. Esto se debe a que la principal desventaja de los catalizadores metálicos es su alto costo, ya que están compuestos por metales cuya extracción presenta un alto costo y por lo tanto, su precio de venta más alto. Además, en la reacción de polimerización no se recupera el catalizador, por lo que emplear una alta concentración del mismo puede brindar pérdidas y hacer el proceso ineficiente desde el punto de vista económico. El octoato de estaño tiene un valor en mercado de aproximadamente \$200.00 por kilogramo dependiendo del nivel de la pureza del reactivo, en este caso 92.5-100% (Merck, 2022). Por lo tanto, si se deseara escalar este proceso a una planta piloto haciendo uso de un reactor con un mayor volumen sería necesario determinar la cantidad mínima de catalizador necesario para alcanzar un buen rendimiento de reacción, a partir de los resultados de esta investigación se recomienda emplear un 0.8% v/v, se recomienda a su vez la elaboración de un estudio económico que permita el desarrollo de un proceso rentable empleando estas condiciones de reacción y que permita determinar la rentabilidad del proceso.

Emplear una mayor cantidad de catalizador en la reacción no solamente puede brindar efectos contraproducentes con respecto al ámbito económico. Con el fin de determinar el resultado de utilizar un exceso de catalizador, se procedió a realizar una reacción de polimerización bajo las mismas condiciones mencionadas previamente, pero con el uso de una concentración del medio del 10%. El producto obtenido de forma experimental no presentaba las características necesarias para ser denominado PLA, físicamente era un material de coloración oscura, con propiedades de adherencia, líquido a temperatura ambiente y sumamente viscoso. No era posible trabajar el material para determinar sus características. Al ser una reacción en equilibrio, puede que se hayan formado los radicales libres, pero no se llegó a culminar la unión de los grupos de monómeros del oligómero, favoreciendo la reacción en retroceso con respecto a la formación de oligómero e incluso ácido láctico.

Asimismo, se procedió a determinar los parámetros cinéticos de las reacciones con respecto a la concentración molar de ácido 2-hidroxiopropanoico remanente en el medio (ver anexos), se empleó el método diferencial e integral con el fin de determinar la constante cinética y el orden de la reacción, todos los datos se presentan en el cuadro 14. El orden de reacción para todas las condiciones se encuentra entre 1.73 y 2.28 para la reacción de polimerización, esto coincide con lo que presenta Pinzón *et al.*, 2006 con un orden de reacción de 2. Además, los valores también se encuentran de acuerdo con los presentados anteriormente en las investigaciones de ácido poliláctico del megaproyecto de La Universidad del Valle de Guatemala con valores de 1.8 y 2. El orden de las constantes cinéticas obtenidas también se encuentra de acuerdo con lo presentado en investigaciones de polimerización con un valor de 0.0167 L/mol h (Pinzón *et al.*, 2006). Los datos experimentales con respecto al desarrollo de la reacción se encuentran de acuerdo con los parámetros cinéticos, donde se observa la menor constante con 0.2% y 170°C, con un valor de 0.00813 L/mol h. La reacción con la constante más alta, empleando 0.8% v/v y 180°C posee la constante de reacción más alta 0.0396 L/mol h.

Los rendimientos experimentales determinados mediante el avance de reacción y su comportamiento ascendente con respecto al tiempo son un indicador que la polimerización por catálisis metálica no había culminado, esto también se puede observar de manera gráfica en donde la relación es ascendente con respecto a la formación de producto y descenso con respecto al ácido láctico remanente, el comportamiento todavía se encontraba en descenso. La forma usual de una reacción de polimerización es ascendente, como en los resultados en esta experimentación, hasta llegar al avance de reacción del 90%, usualmente en este punto se presenta un cambio de pendiente en donde se forma una asíntota con respecto al 100% debido a que es una reacción en equilibrio. Bajo las condiciones en las cuales se estaba operando, Pinzón *et al.*, 2006 proponen un total de 10 horas de reacción para alcanzar el cambio de pendiente y de esta manera obtener la curva característica de una reacción de polimerización.

El desarrollo de la reacción determinado mediante las características del producto permitió la elaboración de un modelo matemático que presenta el desarrollo del comportamiento de la reacción de polimerización (Ver ecuación 13), en donde se presenta el avance de reacción dependiente de factores como la concentración inicial de monómeros de ácido láctico, la temperatura de operación y el tiempo de reacción. A este modelo se le realizó la modificación mediante los parámetros de la

ecuación de Arrhenius tales como la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A), los valores numéricos para estas constantes se presentan en el Cuadro 13. El modelo presenta ventajas por sobre otros previamente propuestos puesto que se encuentra directamente relacionado con la termodinámica de la reacción y la temperatura a la cual se está operando, puesto que la constante cinética se encuentra en torno a los parámetros constantes mencionados previamente de la ecuación de Arrhenius. El sistema matemático puede ser utilizado para el escalamiento de procesos, principalmente la polimerización de ácido poliláctico luego de una reacción en serie de policondensación de ácido láctico, esto debido a que indica las condiciones y el efecto de estas en la reacción y el desarrollo del producto con respecto al tiempo. Además debido a que la energía de activación es un factor constante en la reacción, es posible determinar el desarrollo de la polimerización de ácido láctico mediante catálisis metálica empleando diferentes temperaturas.

Dentro de las fuentes de error principales durante esta experimentación se encuentra el uso de un proceso de valoración con hidróxido de sodio (0.12 M) puesto que el viraje de este tipo de procedimientos depende del experimentador y está abierto a errores sistemáticos del mismo. Sin embargo, esto fue necesario ya que el balance de masa con respecto a la cantidad de agua formada no coincidía con lo esperado, al tomar el pH del agua recolectada en el balón de condensados se obtuvo un valor de 4, indicador de que hubo arrastre de los grupos ácido del balón reactor. Además, se deseaba realizar a su vez un proceso de valoración con los polímeros obtenidos, sin embargo, por la coloración que presentaban al ser disueltos en cloroformo el viraje por fenolftaleína era difícil de percibir. Se recomienda realizar una titulación empleando un potenciómetro y goteo, con el fin de observar el viraje. Para ello puede ser utilizado la interfaz de pasco en donde es notable el punto de equilibrio. Además, la presencia de oxígeno remanente en el sistema afectó de forma física la estabilidad del catalizador metálico empleado, causado de esta manera que los productos tuvieran una coloración oscura o marrón, características que no se presentan en el ácido poliláctico comercial.

Los datos obtenidos experimentalmente coinciden con la teoría, puesto que se conoce que la termodinámica de una reacción puede causar cambios en la cinética de la misma. Esto debido a que, al cambiar la temperatura, las moléculas tienden a vibrar de distintas maneras modificando de esta manera su energía cinética y por lo tanto la probabilidad de colisiones efectivas. Existen otros factores que pueden afectar la velocidad de reacción, tales como la presión, concentración y

catalizadores. En esta investigación las variables mencionadas anteriormente fueron constantes durante toda la operación, con excepción de los catalizadores. Ya que los catalizadores son sustancias que incrementan la velocidad de una reacción sin ser consumidas, pueden acelerar la tasa de producción de la reacción disminuyendo de esta manera su energía de activación. Esto son los resultados obtenidos, en donde se observa un desarrollo de reacción mayor con un mayor porcentaje v/v agregado. Dentro de los factores mencionados previamente, la presión y la concentración puede afectar el factor de frecuencia de colisiones por lo que son variables que deberían ser estudiadas antes de realizar un escalamiento total del sistema (Soto, 2016). La similitud con respecto a las constantes cinéticas presentadas en investigaciones anteriores empleando las condiciones evaluadas en esta investigación, justifican el tipo de experimento utilizado, siendo este confirmativo. El número de repeticiones posee validez estadística por el modelo de experimentación planteado, en donde aumentar las repeticiones no reduciría el error de la varianza aunque podría mejorar la precisión de las estimaciones. Esto radica en que el error se disminuye proporcionalmente a la raíz cuadrada del tamaño de la muestra, sin embargo, el aumentar las corridas no presentaría una diferencia significativa estadísticamente (Buitargo y Mendoza, 2016).

Finalmente, todos los resultados obtenidos en esta investigación permitirán el desarrollo para la posterior producción de ácido láctico. Las constantes cinéticas de reacción, los modelos matemáticos y energía de activación como temperatura de operación permiten habilitar nuevas investigaciones para el avance en un diseño funcional de una planta piloto para la producción de ácido poliláctico. Es necesario tomar en cuenta la importancia de mantener la atmósfera de reacción inerte, para ello se recomienda el uso de gas nitrógeno. Las condiciones de operación recomendadas para el desarrollo en un reactor de mayor volumen son con una temperatura de 170°C y una concentración de 0.8% v/v de catalizador octoato de estaño. De esta manera se podrá obtener un ácido poliláctico de alto peso molecular que cumpla con las características fisicoquímicas necesarias para competir con otros polímeros.

IX. CONCLUSIONES

1. A través de una reacción de policondensación directa y transesterificación por polimerización de ácido 2-hidroxiopropanico se determinó que al utilizar 170°C se obtiene el mayor rendimiento por sobre 160°C y 180° con un valor experimental de 72.81 ± 0.014 % m/m luego de una reacción de 8 horas. Además, por medio de esta temperatura se obtuvo el mayor peso molecular del polímero obtenido de $2,813.23 \pm 0.070$ g/mol.
2. Se determinó experimentalmente que existe una relación directamente proporcional con respecto a la cantidad de catalizador agregada y el rendimiento de reacción, obteniendo el mayor valor de 73.82 ± 0.013 % m/m utilizando una concentración de 0.8% v/v de octoato de estaño y 170°C. El material obtenido presenta un peso molecular de $2,921.59 \pm 0.072$ g/mol.
3. Se desarrolló un modelo matemático que describe el avance de reacción de la policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico catalizada por ácido sulfúrico a una temperatura constante de 140°C, como se muestra a continuación $\frac{-d[COOH]}{dt} = 0.098 [COOH]^{1.19}$ en donde se toma en cuenta la constante cinética de reacción y el desarrollo de grupos carboxilo libres con respecto al tiempo.
4. Se generó un modelo matemático que representa el avance de reacción de la polimerización por catálisis metálica y su relación directa con la concentración de moles libres de ácido láctico, el factor de frecuencia y energía de activación de la reacción coeficientes determinados a partir de la ecuación de Arrhenius que se muestra a continuación $\frac{1}{(1-p)^n} = [M_0] \left(A * e^{\frac{E_a}{RT}} \right) t$.

X. RECOMENDACIONES

1. Realizar pruebas variando la concentración del ácido sulfúrico empleado como catalizador en la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico con el fin de determinar si es posible obtener un oligómero con mayor peso molecular y de esta manera obtener un polímero con mayor peso molecular, modificar sus características fisicoquímicas y determinar si es apto para su competencia en el mercado.
2. Evaluar nuevas condiciones de concentraciones de catalizador metálico con el fin de tener una nueva variable en el modelo matemático y de esta forma expandir sus usos y versatilidad.
3. Realizar pruebas empleando diferentes presiones internas mediante la variación de la válvula del compresor de vacío empleado en el sistema mediante un monovacúmetro y determinar el efecto que posee el vacío en los resultados fisicoquímicos del material obtenido.
4. Realizar una caracterización por calorimetría diferencial de barrido del material obtenido con el propósito de determinar la influencia del peso molecular en las temperaturas de transición características del material. Además realizar un análisis termogravimétrico para determinar la influencia del peso molecular en la pérdida de masa y estabilidad térmica de los materiales obtenidos experimentalmente con el fin de determinar si el material obtenido es apto para su venta y comercialización en competencia con materiales similares. Además,
5. Caracterizar el producto obtenido experimentalmente mediante una cromatografía de exclusión de tamaño mediante un cromatógrafo de permeación en gel con el fin de obtener una lectura detallada de los compuestos obtenidos y sus pesos moleculares.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- Alexandri, M., Schneider, R., Melhmann, K., Venus, J. (2019). Recent Advances in d-Lactic Acid Production from Renewable Resources: Case Studies on Agro-Industrial Waste Streams. *Food Technology and biotechnology* 57(3): 293-304
- Básañez, I., (2015). Inmovilización de complejos organometálicos en soportes sólidos para aplicación en catálisis. [Tesis de licenciatura]. Universidad de Alicante. Extraída de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=67257>
- Buitargo, I., Mendoza, R., (2016). La repetitividad como estimador de la precisión experimental en el análisis de experimentos., Universidad de Costa Rica extraído de <https://www.redalyc.org/journal/437/43748637012/html/>
- Cabrera, J., (2014). Síntesis y caracterización de PLA [Tesis de licenciatura], Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de ingeniería química. Extraído de <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/6745/771014T.pdf?sequence=1>
- Casalini, T., Rossi, F., Castrovinci, A., & Perale, G. (2019). A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. *Frontiers in bioengineering and biotechnology* (7): 259. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>
- Castro, J., Vera, M., (2012). Diseño de reactores de prepolimerización y polimerización para la producción de ácido poliláctico en una planta industrial. [Tesis de licenciatura]. Universidad de Cartagena
- Coello Ortiz, V., & Garces Barcia, C. (2015). Análisis de propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz iniap aplicando el calorímetro diferencial de barrido (dsc). Espol.
- Córdova, M. (2013). Polimerización por Coordinación de Monómeros Vinílicos en Presencia de Líquidos Iónicos [Tesis para maestría]. CIQA, Saltillo
- DeStefano, V., Khan, S., Tabada, A., (2020). Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration* 1: 76-87

- Díez-Pascual A. M. (2019). Synthesis and Applications of Biopolymer Composites. *International journal of molecular sciences*, 20(9), 2321. <https://doi.org/10.3390/ijms20092321>
- Dong, K., Dukjoon, K., (2005). Reaction kinetics for the synthesis of oligomeric poly(lactic acid). *Macromolecular Research*, 13(1), 68-72
- Escobar, X., (2019). Diseño del proceso de bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de la agricultura
- Ferrari, R., Pecoraro, M., Storti, G., Moscatelli, D. (2014). A green route to synthesize poly(lactic acid)-based macromonomers in scCO₂ for biodegradable nanoparticle production. *Royal Society of chemistry* 4: 12795-12804
- Grand View Research (2020). Polylactic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By End-use (Packaging, Textile, Agriculture, Automotive & Transport, Electronics), By Region (North America, APAC, Europe), And Segment Forecasts, 2021 – 2028, consultado el 02 de octubre del 2021, extraído de <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polylactic-acid-pla-market>
- Hu, Y., Daoud, W., Cheuk, L., Lin, C. (2016). Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* 9(3): 133
- Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., Teng, L., Sun, F., & Li, Y. (2020). Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules* 25(21), 5023. <https://doi.org/10.3390/molecules25215023>
- McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. (2007). Operaciones unitarias en ingeniería química (7a ed.). México D. F.: McGraw-Hill.
- Maharana, T., Mohanty, B., Negi, Y., (2007). Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science* 34(2009), 99-124
- Manikkam, M., Tracey, R., Guerrero-Bosagna, C., & Skinner, M. K. (2013). Plastics derived endocrine disruptors (BPA, DEHP and DBP) induce epigenetic transgenerational inheritance of obesity, reproductive disease and sperm epimutations. *PloS one*, 8(1), e55387. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055387>
- Mark, J., (1999). Polymer data handbook. Oxford University Press Inc. Inglaterra

- Martínez, F., Balciunas, E., Salgado, J., Domínguez, J., Converti, G., Pinhero, R., (2013). Lactic acid properties, applications and production: A review. *Trends in Food Science and Technology*: 70-83
- Martínez, L., Valey, L., Corona, K., Ortíz, L., (2019). Propuesta y comparación de métodos para obtención de ácido poliláctico a partir de ácido láctico grado reactivo y soluciones de melaza, escalamiento a nivel planta piloto y desarrollo de modelo financiero para evaluar la factibilidad del proyecto [Tesis de licenciatura]. Universidad del Valle de Guatemala, Guatemala.
- Namazi H. (2017). Polymers in our daily life. *BioImpacts: BI*, 7(2), 73–74. <https://doi.org/10.15171/bi.2017.09>
- Narayan, N., Roychodhury, P., Srivastava, A., (2003). L(+) Lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* (7): 2
- Nduko, J. M., & Taguchi, S. (2021). Microbial Production of Biodegradable Lactate-Based Polymers and Oligomeric Building Blocks From Renewable and Waste Resources. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 8, 618077. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.618077>
- North, E. J., & Halden, R. U. (2013). Plastics and environmental health: the road ahead. *Reviews on environmental health*, 28(1), 1–8. <https://doi.org/10.1515/reveh-2012-0030>
- ONU (2021). Compromiso mundial para reducir los plásticos de un solo uso, extraído de <https://news.un.org/es/story/2019/03/1452961>
- Paz, V., (2021). Guatemala y su contaminación con plásticos, Prensa Libre extraído de <https://www.prensalibre.com/opinion/columnasdiarias/guatemala-y-su-contaminacion-con-plasticos/>
- Pinzón, J., Martínez, E., Jefferson, H., Espinoza, A., Perez, A., Narváez, P., (2006). Polimerización de ácido Láctico mediante policondensación y fusión directa. *Revista colombiana de química* 35(2): 125-134. Extraído de <https://www.redalyc.org/pdf/3090/309026669009.pdf>
- Pohanka, M., (2020). D-Lactic Acid as a Metabolite: Toxicology, Diagnosis, and Detection., *Biomed Research International* <https://doi.org/10.1155/2020/3419034>
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.

- Rodríguez, J., (2020). 11 de los 25 ríos más contaminantes de Centroamérica están en Guatemala, viatori, extraído de <https://revistaviatori.com/notas/11-de-25-rios-contaminantes-guatemala/#>
- Sapalú, L. (2020). Guatemala tiene 11 de los 25 ríos más contaminantes de Centroamérica, consultado el 10 de marzo del 2021 extraído de <https://elperiodico.com.gt/nacionales/2020/01/04/guatemala-tiene-11-de-los-25-rios-mas-contaminantes-de-centroamerica/#:~:text=Le%20siguen%20los%20r%C3%ADos%20Samal%C3%A1,siendo%20los%20tres%20m%C3%A1s%20contaminantes.>
- Skoog, D., West, D., Holler, J., Crouch, S., (2015). Fundamentos de química analítica 9ª ed. Cengage Learning: México D.F
- Solis, Y., Salazar, C., Zulaga, H., Valencia, L., (2009). Implantación de un relleno de ácido poliláctico para regeneración ósea. *Revista Informador técnico* (73): 752-756.
- Soto, S., (2016). Cinética química, Tecnológico de Costa Rica, extraído de <https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/10111/Cin%C3%A9tica.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Volonté, M. G., & Quiroga, P. (2013). Análisis farmacéutico.
- Wade, L., (2011). Química orgánica. Volumen 1. Pearson Educación: México
- Zulaga, F., (2013). Algunas aplicaciones del ácido poli-L-láctico. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 37(172): 125-172, extraído de <http://www.scielo.org.co/pdf/racefn/v37n142/v37n142a09.pdf>

XII. ANEXOS

A. Datos originales

1. Datos de los equipos utilizados
 - a. Sistema de destilación

Cuadro 15. Datos del sistema de destilación empleado en esta experimentación

Nombre	Kit de destilación
Marca	Corning
Volumen Balón	250 mL
Material	Borosilicato (KIMAX)

Se utilizó el sistema de destilación Corning ® proporcionado por el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala. Trabajando a presiones de vacío de 0.5 atm y a una temperatura mayor de los 100°C.

- b. Controlador de temperatura

Cuadro 16. Datos del controlador de temperatura (Termocupla) utilizada en las reacciones policondensación y polimerización en esta investigación

Nombre	Controlador de temperatura (Termocupla)
Marca	No disponible
Rango	0-350

Se programó para la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico a una temperatura constante de 140 °C y para las reacciones de polimerización por catálisis metálica en un rango de 160-180°C, dependiendo de la corrida.

c. Estufa Thermo Scientific

Cuadro 17. Datos de la estufa utilizada en las reacciones policondensación y polimerización en esta investigación

Nombre	Estufa con agitación
Marca	Thermo Scientific
Modelo	SP131325
Voltaje	120 V
Rango de temperatura	5-540

Se empleó un calor constante regulado por la termocupla y agitación constante

2. Datos de los reactivos utilizados

a. Ácido láctico Merck

Cuadro 18. Datos del ácido láctico grado reactivo utilizado para la reacción de policondensación en esta investigación

Nombre	Ácido láctico
Marca	Merck
Estado	Líquido
Densidad	1.21
Peso molecular	90.08
Pureza	90%

Reactivo principal para la reacción de policondensación a una temperatura de 140°C y una presión operativa de vacío de 0.5 atm.

b. Ácido sulfúrico Merck

Cuadro 19. Datos del ácido sulfúrico utilizado para la oligomerización de ácido láctico

Nombre	Ácido sulfúrico
Marca	Merck
Densidad	1.84
Pureza	80%

Catalizador utilizado para proporcionar el medio ácido principal para la policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico a una temperatura de 140°C y una presión operativa de vacío de 0.5 atm.

c. Octoato de estaño

Cuadro 20. Datos del octoato de estaño utilizado para la polimerización de oligómero

Nombre	Octoato de estaño (Tin(II) 2-etilhexanoato)
Marca	Sigma Aldrich
Pureza	90 %
Densidad	1.251 g/mL
Peso molecular	405.12

Catalizador utilizado para la reacción de polimerización por catálisis metálica, reacción posterior de la policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico a una temperatura variable entre de 160-180°C y una presión operativa de vacío de 0.5 atm.

d. Cloroformo

Cuadro 21. Datos del cloroformo utilizado como solvente para la prueba por viscosimetría a 25°C

Nombre	Cloroformo
Marca	Merck
Peso molecular	119.38
Densidad	1.498 g/mL

Solvente utilizado para la prueba de viscosimetría empleando el viscosímetro Ubbelohde a una temperatura de 25°.

B. Datos originales obtenidos

Cuadro 22. Datos obtenidos de los productos de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico

Horas de reacción	mL de ácido láctico (mL \pm0.5 mL)	Peso del producto (g \pm0.5 g)	Peso del condensado (g \pm0.5 g)	Densidad (kg/m³)	\pm kg/m³
2	100	60.2	15.3	1,204.00	0.016
2	100	57.2	17.3	1,144.00	0.015
2	100	50.2	16.7	1,004.00	0.014
4	100	66.4	19.9	1,328.00	0.017
4	100	59.1	21.8	1,182.00	0.015
4	100	50.4	18.4	1,008.00	0.014
6	100	68.1	23.4	1,362.00	0.017
6	100	60.2	24.2	1,204.00	0.016
6	100	50.1	22.9	1,002.00	0.014

Datos obtenidos de la reacción de policondensación de ácido-2-hidroxiopropanoico a una temperatura de 140°C y una presión de vacío de 0.5 atm. Se determinó la densidad a temperatura ambiente (25°C).

Cuadro 23. Datos de la valoración con hidróxido de sodio (0.12 M) del oligómero obtenido

Horas de reacción	Muestra (±0.5 g)	Hidróxido de sodio (±0.5 mL)
2	5.0	150.3
2	5.0	140.8
2	5.0	146.2
2	5.0	145.9
4	5.0	80.1
4	5.0	79.1
4	5.0	83.1
4	5.0	82.3
6	5.0	40.1
6	5.0	45.9
6	5.0	42.3
6	5.0	45.3

El material obtenido luego de la policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico fue disuelto en agua y se procedió a valorar en triplicado empleando una solución de hidróxido de sodio (0.12M).

Cuadro 24. Concentración de catalizador agregada para la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica

Catalizador agregado (mL± 0.01 mL)	Oligómero en balón (mL± 1 mL)	Concentración (% v/v)
0.02	10	0.2 ± 0.10
0.02	10	0.2 ± 0.10
0.02	10	0.2 ± 0.10
0.02	10	0.2 ± 0.10
0.05	10	0.5 ± 0.11
0.05	10	0.5 ± 0.11
0.05	10	0.5 ± 0.11
0.05	10	0.5 ± 0.11
0.08	10	0.8 ± 0.12
0.08	10	0.8 ± 0.12
0.08	10	0.8 ± 0.12
0.08	10	0.8 ± 0.12

Se midió el oligómero agregado al balón reactor empleando una probeta mL± 1 mL y se agregó el catalizador utilizando una pipeta pasteur. Utilizado en una reacción de polimerización a 160-180°C a una presión de 0.5 atm.

Cuadro 25. Datos obtenidos de la reacción de polimerización de ácido láctico por catálisis metálica externa empleando octoato de estaño

Condiciones de reacción	Horas de reacción	Peso obtenido (g±0.5g)	Densidad (kg/m ³)	Punto de fusión (°C ± 1°C)
160 °C	2	23.80	1190 ± 25.69	105
	4	24.10	1205± 25.71	126
	6	25.30	1265± 25.78	140
	8	24.30	1215± 25.72	149
170 °C	2	24.60	1230± 25.74	109
	4	24.70	1235± 25.75	110
	6	24.60	1230± 25.74	130
	8	25.20	1260± 25.78	148
180 °C	2	23.30	1165± 25.66	156
	4	24.30	1215± 25.72	129
	6	24.80	1240± 25.75	139
	8	24.70	1235± 25.75	144
0.2% v/v	2	23.40	1170± 25.75	102
	4	22.70	1135± 25.67	120
	6	25.30	1265± 25.63	125
	8	22.70	1135± 25.78	130
0.5% v/v	2	24.60	1230± 25.21	110
	4	24.70	1235± 25.10	130
	6	24.60	1230± 25.74	148
	8	25.20	1260± 25.78	156
0.8% v/v	2	23.40	1240± 25.21	120
	4	22.70	1200± 27.10	131
	6	25.30	1305± 26.69	139
	8	22.70	1400± 31.62	145

Se tomó el peso del producto luego de la polimerización en catálisis metálica, midiendo la densidad en agua a 18°C por medio del desplazamiento de agua.

Cuadro 26 . Resultados del tiempo obtenido para las pruebas de viscosidad utilizando un viscosímetro Ubbelohde con una constante de 0.009896 mm²/s a 25°C

Condiciones	Horas de reacción	Tiempo (s ±0.01 s)
170 °C	2	29.5
170 °C	4	31.2
170 °C	6	36.2
170 °C	8	37.4
160 °C	2	21.6
160 °C	4	28.1
160 °C	6	30.2
160 °C	8	33.9
180 °C	2	25.6
180 °C	4	29.1
180 °C	6	32.7
180 °C	8	33.4
0.2% v/v	2	18.9
0.2% v/v	4	22.4
0.2% v/v	6	22.9
0.2% v/v	8	25.7
0.5% v/v	2	29.5
0.5%v/v	4	31.2
0.5%v/v	6	34.9
0.5%v/v	8	37.4
0.8%v/v	2	31.2
0.8%v/v	4	33.7
0.8%v/v	6	35.9
0.8%v/v	8	38.1

Se realizó una prueba de viscosimetría a 25°C utilizando cloroformo como solvente, e donde se adicionó la muestra a un viscosímetro Ubbelohde.

C. Cálculos de muestra

1. Cálculo 1: Volumen real de ácido láctico en base a la pureza del reactivo comercial

$$\text{Volumen de ácido láctico} * \text{pureza}$$

Volumen real de ácido láctico para la reacción de oligomerización de 6 horas

$$100 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL} * (90\%) = 90 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL}$$

2. Cálculo 2: Concentración inicial de moles de ácido láctico con base en el volumen real para la reacción de policondensación

$$\frac{\text{Volumen real (mL)} * \text{Densidad ácido láctico } (\frac{\text{g}}{\text{mL}})}{\text{Peso molecular ácido láctico } (\frac{\text{g}}{\text{mol}})} * \frac{\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}}{\text{Volumen de ácido láctico (mL)}}$$

Concentración inicial de moles de ácido láctico para la reacción de oligomerización de 6 horas

$$\frac{90 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL} * 1.21 \frac{\text{g}}{\text{mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}}{90.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 12.089 \pm 0.060 \text{ moles ácido láctico}$$

3. Cálculo 3: Moles remanentes de ácido láctico en base al volumen de hidróxido de sodio utilizado en la valoración (Análisis del oligómero obtenido)

$$\frac{\text{Hidróxido de sodio (mL} \pm 0.5 \text{ mL)} * \text{Molaridad Hidróxido } (\frac{\text{mol}}{\text{L}})}{\text{Muestra (g} \pm 0.01 \text{ g)} \div \text{Densidad oligómero } (\frac{\text{g}}{\text{mL}})}$$

Concentración remanente de moles de ácido láctico para la reacción de oligomerización de 6 horas

$$\frac{45.9 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL} * 0.12 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{5.0 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g} \div 2.73 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 1.423 \pm 0.0889$$

4. Cálculo 4: Determinación del porcentaje de conversión con base en el consumo de moles remanentes de ácido láctico para la reacción de oligomerización

$$\% \text{ de conversión} = 1 - \frac{\text{Moles remanentes de ácido láctico}}{\text{Moles iniciales de ácido láctico}}$$

Rendimiento de reacción para el proceso de oligomerización de 6 horas

$$1 - \frac{1.423 \pm 0.0889 \text{ moles de ácido láctico}}{12.089 \pm 0.060 \text{ moles ácido láctico}} = 0.88 \pm 0.088$$

5. Cálculo 5: Determinación de monómeros de ácido láctico en la cadena obtenida luego de la reacción de oligomerización

$$\text{Monómeros en la cadena} = \frac{1}{1 - \text{Rendimiento de reacción}}$$

Número de monómeros para el proceso de oligomerización de 6 horas

$$\frac{1}{1 - 0.88 \pm 0.088} = 8.49 \pm 0.088$$

6. Cálculo 6: Determinación del peso molecular promedio con base en la cantidad de monómeros en la cadena

$$\text{Número de monómeros} * \text{peso molecular ácido láctico} \left(\frac{g}{mol} \right)$$

Peso molecular para el proceso de oligomerización de 6 horas

$$8.49 \text{ monómeros} * \left(90.08 \frac{g}{mol} \right) = 765.05 \pm 0.088 \text{ g/mol}$$

7. Cálculo 7: Concentración de ácido poliláctico en la muestra disuelta en cloroformo para la prueba de viscosimetría

$$\frac{\text{Peso muestra} (g \pm 0.01 g)}{\text{Cloroformo} (mL \pm 0.5 mL)}$$

Concentración de ácido poliláctico en cloroformo para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C

$$\frac{5 g \pm 0.01 g}{10 mL \pm 0.5 mL} = 0.5 \pm 0.025 \text{ g/mL}$$

8. Cálculo 8: Corrección de viscosidad para determinar la viscosidad cinemática

$$\text{Tiempo} (s \pm 0.01 s) * \text{Constante } K \text{ de viscosímetro Ubbelohde} \left(\frac{mm^2}{s^2} \right)$$

Viscosidad cinemática del ácido poliláctico para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C mediante el viscosímetro Ubbelohde a 25°C

$$0.009896 \frac{mm^2}{s^2} * 37.4 s = 0.2919 \pm 0.00049 \frac{mm^2}{s}$$

9. Cálculo 9: Determinación de la viscosidad relativa con base en la viscosidad relativa

$$\frac{\text{Viscosidad cinemática (mm}^2/\text{s)}}{\text{Viscosidad del cloroformo (mm}^2/\text{s)}} = \eta$$

Viscosidad relativa del ácido poliláctico para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C mediante el viscosímetro Ubbelohde a 25°C

$$\frac{0.2919 \pm 0.00049 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}}{0.4 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}} = 0.7298 \pm 0.00049 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$$

10. Cálculo 10: Viscosidad intrínseca por ecuación de Billemeier

$$\eta = \frac{0.25 * (\text{Viscosidad relativa} - 1 + 3 * \text{viscosidad relativa})}{\text{Concentración de ácido poliláctico kg/L}}$$

Viscosidad intrínseca del ácido poliláctico para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C mediante el viscosímetro Ubbelohde a 25°C

$$\frac{0.25 * (0.7298 \pm 0.00049 - 1 + 3 * 0.7298 \pm 0.00049)}{0.5 \pm 0.025 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 1.35 \pm 0.067 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$$

11. Cálculo 11: Determinación de peso molecular por la ecuación de Mark Houwink Sakura

$$\text{Peso molecular} = \alpha \sqrt{\frac{\eta}{k}}$$

Peso molecular Mn, Mw y Mv a partir de la viscosidad intrínseca del ácido poliláctico para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C mediante el viscosímetro Ubbelohde a 25°C, las constantes empleadas pueden observarse en anexos, cuadro (33).

$$Mn = \sqrt[0.67]{\frac{1.35 \text{ kg/L}}{0.0066}} = 2,813.23 \pm 0.049 \text{ g/mol}$$

$$Mw = \sqrt[0.64]{\frac{1.35 \text{ kg/L}}{0.0061}} = 4,616.85 \pm 0.049 \text{ g/mol}$$

$$Mv = \sqrt[0.79]{\frac{1.35 \text{ kg/L}}{0.00133}} = 6,395.85 \pm 0.049 \text{ g/mol}$$

12. Cálculo 12: Rendimiento de reacción de polimerización con base en el desarrollo del peso molecular del material obtenido

$$\frac{\text{Peso molecular PLA } \left(\frac{g}{mol}\right) - \text{Peso molecular Oligómetro} \left(\frac{g}{mol}\right)}{\text{Peso molecular PLA } \left(\frac{g}{mol}\right)}$$

Rendimiento de reacción a partir del peso molecular para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C

$$\frac{2,706.95 \frac{g}{mol} - 765.01 \frac{g}{mol}}{2,706.95 \frac{g}{mol}} * 100 = 72.80 \pm 0.010\%$$

13. Cálculo 13: Grado de polimerización por la ecuación de Carothers

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{1}{1 - \text{Rendimiento de reacción}}$$

Grado de avance de reacción a partir del peso molecular para la reacción de polimerización de 8 horas a 170°C

$$\frac{1}{1 - 0.72 \pm 0.010\%} = 3.67 \pm 0.013$$

14. Cálculo 14: Determinar la energía de activación con base en la ecuación de Arrhenius

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Energía de activación entre el rango 160°C y 170°C para la polimerización de 8 horas

$$\frac{\ln \left(\frac{3.19 \times 10^{-3} L/molh}{2.76 \times 10^{-3} L/molh} \right) * 8.314 \frac{J}{mol K}}{\left(\frac{1}{160 + 273.15K} - \frac{1}{170 + 273.15K} \right)} = 13,710.21 J/mol$$

D. Análisis de error

a. Análisis de error de sumas y restas

Ecuación 14. Propagación de error de sumas y restas

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$$

(Skoog, et al., 2015)

Propagación de error del peso real del ácido poliláctico

$$10.2 \text{ g} * \sqrt{0.1^2 + 0.1^2} = 10.2 \pm 1.44 \text{ g}$$

Se realizó el mismo procedimiento para todas las sumas y restas presentadas en esta investigación mediante el programa Excel 2016.

b. Análisis de error de multiplicaciones y divisiones

Ecuación 15. Propagación de error de multiplicaciones y divisiones

$$S_y = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$$

(Skoog, et al., 2015)

Propagación de error de la densidad del ácido poliláctico luego de 2 horas a 160°C

$$1190 \text{ kg/m}^3 * \sqrt{\left(\frac{0.5}{23.8 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{1}{10 \text{ ml}}\right)^2} = 1190 \pm 25.69 \text{ kg/m}^3$$

Se realizó el mismo procedimiento para todas las divisiones y multiplicaciones presentadas en esta investigación mediante el programa Excel 2016.

c. Desviación estándar

Ecuación 16. Desviación estándar de datos

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

(Skoog, *et al.*, 2015)

Desviación estándar del peso de oligómero de 2 horas de reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico utilizando una temperatura de 140°C

$$\sqrt{\frac{(60.2g - 55.7g)^2 + (57.2g - 55.7g)^2 + (50.2g - 55.7g)^2}{3}} = 5.13 g$$

Se realizó el mismo procedimiento para todas las desviaciones estándar presentadas en esta investigación mediante el programa Excel 2016.

d. Intervalo de confianza

Ecuación 17. Intervalo de confianza

$$IC = \bar{X} \pm \frac{s * t}{\sqrt{n}}$$

(Skoog, *et al.*, 2015)

Intervalo de confianza del punto de fusión obtenido para las pruebas de temperatura de la reacción de polimerización, utilizando un intervalo al 95% con 11 grados de libertad

$$132.08^{\circ}C \pm \frac{16.97 * 2.23}{\sqrt{11}} = 121.15^{\circ}C \text{ y } 143.01^{\circ}C$$

E. Datos calculados

Cuadro 27. Moles que participan en la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador

Horas de reacción	Moles iniciales de ácido láctico	Incertidumbre	Moles remanentes de ácido láctico	Incertidumbre
2	12.089	0.060	4.930	0.493
2	12.089	0.060	4.618	0.462
2	12.089	0.060	4.795	0.480
2	12.089	0.060	4.786	0.479
4	12.089	0.060	2.627	0.263
4	12.089	0.060	2.594	0.260
4	12.089	0.060	2.726	0.273
4	12.089	0.060	2.699	0.270
6	12.089	0.060	1.315	0.133
6	12.089	0.060	1.506	0.151
6	12.089	0.060	1.387	0.140
6	12.089	0.060	1.486	0.149

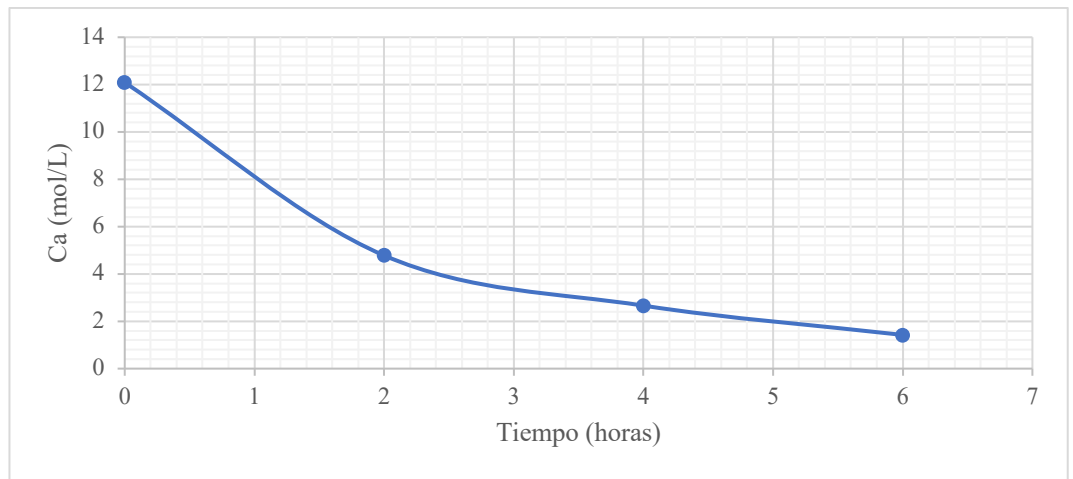
Se realizó una prueba de viscosimetría a 25°C utilizando cloroformo como solvente, e donde se adicionó la muestra a un viscosímetro Ubbelohde proporcionado por el departamento de ingeniería química. Se tomó el tiempo mediante un cronómetro ± 0.01 s

Cuadro 28. Avance de reacción y cambio del peso molecular de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador

Horas de reacción	Rendimiento de reacción	Número de monómeros en la cadena	Peso molecular promedio (g/mol)
2	0.59±0.01	2.45±0.01	220.90 ±22.3
2	0.62±0.061	2.62±0.03	235.80±14.6
2	0.60±0.060	2.52±0.02	227.09±13.7
2	0.60±0.060	2.53±0.01	227.56±32.5
4	0.78±0.078	4.60±0.05	414.50±33.1
4	0.79±0.079	4.66±0.04	419.74±31.0
4	0.77±0.077	4.44±0.04	399.53±31.3
4	0.78±0.071	4.48±0.01	403.42±74.5
6	0.89±0.081	9.19±0.06	827.96±63.7
6	0.88±0.082	8.03±0.01	723.34±63.7
6	0.89±0.087	8.71±0.02	784.90±69.9
6	0.88±0.078	8.14±0.01	732.92±64.67

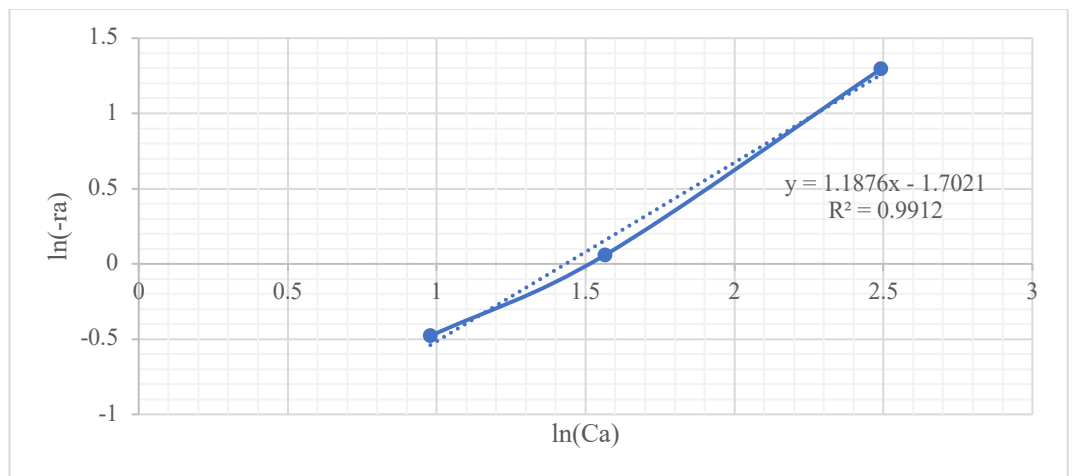
Resultados analizados luego de una reacción de policondensación a 140°C y 0.5 atm, determinados mediante una valoración en triplicado de hidróxido de sodio (0.12 M).

Figura 20. Cambio en la concentración de ácido láctico obtenido a partir de una reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador



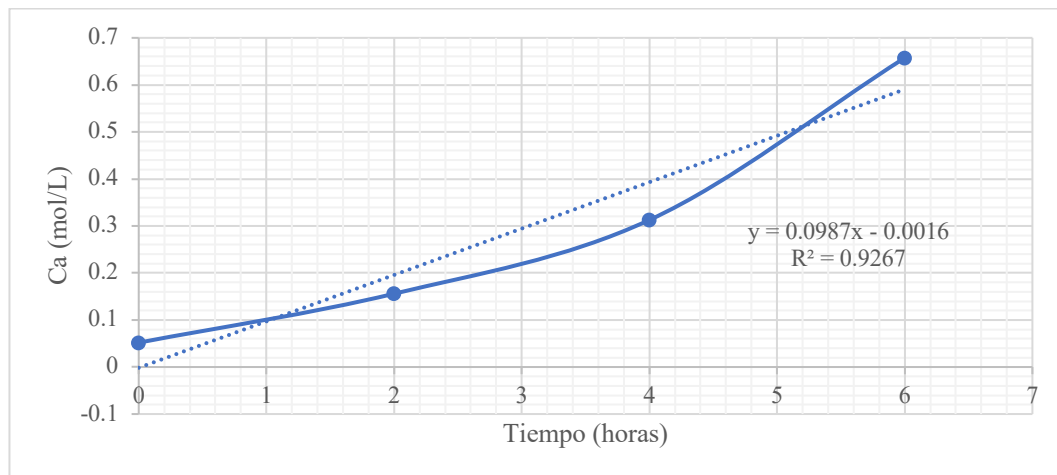
Determinado mediante un proceso de valoración con hidróxido de sodio (0.12M) luego de una reacción de policondensación a 140°C a 0.5 atm.

Figura 21. Linealización por el método diferencial de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador con respecto al consumo de ácido láctico



Determinado mediante un proceso de valoración con hidróxido de sodio (0.12M) luego de una reacción de policondensación a 140°C a 0.5 atm.

Figura 22. Linealización por el método integral de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxipropanoico empleando ácido sulfúrico como catalizador con respecto al consumo de ácido láctico



Determinado mediante un proceso de valoración con hidróxido de sodio (0.12M) luego de una reacción de policondensación a 140°C a 0.5 atm.

Cuadro 29. Viscosidad cinemáticas y relativas obtenidas mediante el viscosímetro Ubbelohde con el PLA disuelto en cloroformo

Condiciones	Horas	Viscosidad cinemática ($mm^2//s \pm mm^2//s$)	Viscosidad relativa ($mm^2//s$)	$\pm (mm^2/s)$
170 °C	2	0.2919	0.7298	0.00036112
170 °C	4	0.3087	0.7718	0.00038193
170 °C	6	0.3582	0.8955	0.00044314
170 °C	8	0.3701	0.9252	0.00045783
160 °C	2	0.2137	0.5343	0.00026441
160 °C	4	0.2780	0.6951	0.00034398
160 °C	6	0.2988	0.7471	0.00036969
160 °C	8	0.3354	0.8386	0.00041498
180 °C	2	0.2533	0.6333	0.00031338
180 °C	4	0.2879	0.7199	0.00035622
180 °C	6	0.3235	0.8089	0.00040029
180 °C	8	0.3305	0.8263	0.00040886
0.2% v/v	2	0.1870	0.4675	0.00023136
0.2% v/v	4	0.2216	0.5541	0.00027421
0.2% v/v	6	0.2266	0.5665	0.00028033
0.2% v/v	8	0.2543	0.6358	0.0003146
0.5% v/v	2	0.2919	0.7298	0.00036112
0.5% v/v	4	0.3087	0.7718	0.00038193
0.5% v/v	6	0.3453	0.8634	0.00042722
0.5% v/v	8	0.3701	0.9252	0.00045783
0.8% v/v	2	0.3087	0.7718	0.00038193
0.8% v/v	4	0.3334	0.8337	0.00041253
0.8% v/v	6	0.3552	0.8881	0.00043946
0.8% v/v	8	0.3770	0.9425	0.0004664

Se realizó una prueba de viscosimetría a 25°C utilizando cloroformo como solvente, e donde se adicionó la muestra a un viscosímetro Ubbelohde.

Cuadro 30. Pesos moleculares obtenidos mediante la prueba de viscosidad a través de la ecuación de Mark-Howink-Sakura

Condiciones	Horas	η (kg/L)	Mn	Mw	Mv	\pm g/mol
170 °C	2	0.95966	1689.36	2706.95	4150.09	0.050
170 °C	4	1.043776	1915.07	3086.71	4615.81	0.054
170 °C	6	1.291176	2630.64	4303.65	6042.02	0.067
170 °C	8	1.350552	2813.23	4616.85	6395.85	0.070
160 °C	2	0.568768	773.83	1195.39	2140.35	0.030
160 °C	4	0.890388	1510.63	2407.91	3774.60	0.046
160 °C	6	0.994296	1781.16	2861.15	4340.60	0.052
160 °C	8	1.177372	2292.20	3725.85	5375.99	0.061
180 °C	2	0.766688	1208.37	1906.07	3123.50	0.040
180 °C	4	0.939868	1637.62	2620.23	4042.05	0.049
180 °C	6	1.117996	2121.83	3436.45	5035.13	0.058
180 °C	8	1.152632	2220.69	3604.24	5233.40	0.060
0.2%v/v	2	0.435172	518.92	786.74	1525.12	0.023
0.2%v/v	4	0.608352	855.57	1327.90	2330.63	0.032
0.2%v/v	6	0.633092	908.02	1413.23	2451.24	0.033
0.2%v/v	8	0.771636	1220.03	1925.33	3149.04	0.040
0.5%v/v	2	0.95966	1689.36	2706.95	4150.09	0.050
0.5%v/v	4	1.043776	1915.07	3086.71	4615.81	0.054
0.5%v/v	6	1.226852	2437.46	3973.38	5663.56	0.064
0.5%v/v	8	1.350552	2813.23	4616.85	6395.85	0.070
0.8%v/v	2	1.043776	1915.07	3086.71	4615.81	0.054
0.8%v/v	4	1.167476	2263.51	3677.03	5318.85	0.061
0.8%v/v	6	1.276332	2585.63	4226.59	5954.23	0.066
0.8%v/v	8	1.385188	2921.59	4803.19	6604.18	0.072

Se realizó una prueba de viscosimetría a 25°C utilizando cloroformo como solvente, e donde se adicionó la muestra a un viscosímetro Ubbelohde. Analizados mediante la ecuación de Mark-Howink-Sakura luego de una reacción con una presión de 0.5 atm.

Cuadro 31. Rendimientos de reacción y grados de avance de la reacción de polimerización por catálisis metálica

Condiciones	Horas	Rendimiento de reacción m/m	Grado de polimerización	Incertidumbre
170 °C	2	54.72%	2.21	0.0102
170 °C	4	60.05%	2.50	0.0112
170 °C	6	70.92%	3.44	0.0133
170 °C	8	72.81%	3.68	0.0136
160 °C	2	1.14%	1.01	0.0002
160 °C	4	49.36%	1.97	0.0092
160 °C	6	57.05%	2.33	0.0107
160 °C	8	66.63%	3.00	0.0125
180 °C	2	36.69%	1.58	0.0069
180 °C	4	53.29%	2.14	0.0100
180 °C	6	63.95%	2.77	0.0120
180 °C	8	65.55%	2.90	0.0123
0.2%v/v	2	9.52%	0.68	0.0089
0.2%v/v	4	10.59%	1.12	0.0020
0.2%v/v	6	15.75%	1.19	0.0029
0.2%v/v	8	37.30%	1.59	0.0070
0.5%v/v	2	54.72%	2.21	0.0102
0.5%v/v	4	60.05%	2.50	0.0112
0.5%v/v	6	68.61%	3.19	0.0128
0.5%v/v	8	72.81%	3.68	0.0136
0.8%v/v	2	60.05%	2.50	0.0112
0.8%v/v	4	66.20%	2.96	0.0124
0.8%v/v	6	70.41%	3.38	0.0132
0.8%v/v	8	73.82%	3.82	0.0138

Se realizó una prueba de viscosimetría a 25°C utilizando cloroformo como solvente, e donde se adicionó la muestra a un viscosímetro Ubbelohde. Analizados mediante la ecuación de Carothers luego de una reacción de polimerización con una presión interna de 0.5 atm.

Cuadro 32. Constantes empleadas de Mark-Houwink-Sakura con cloroformo a 25°C

Constante	Mn	Mw	Mv
k	0.0066	0.0061	0.00133
<i>a</i>	0.67	0.64	0.79

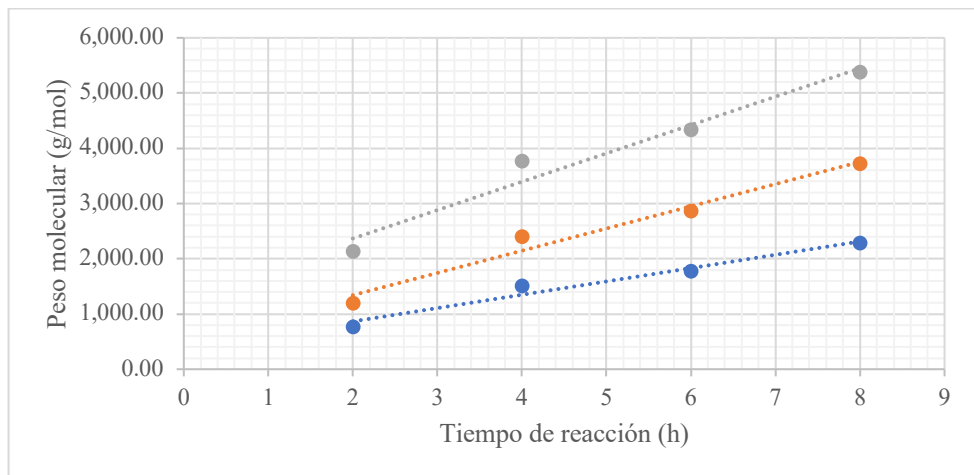
Obtenidas del Polymer data handbook, con una temperatura 25°C utilizando cloroformo como solvente.

Cuadro 33. Energías de activación determinadas para diferentes rangos de temperatura empleando la ecuación de Arrhenius

Rango de temperatura	Temperatura (K)	Constante cinética (L/mol h)	Energía de activación (J/mol)
160 °C – 170 °C	343.15	3.19E-02	13,710.21
170 °C – 180 °C	353.15	2.69E-02	16,900.28

Analizados mediante la ecuación de Arrhenius y las constantes de reacción determinadas por el método integral y diferencial luego de una reacción a 0.5 atm. Se utilizó una constante R de 8.314 J/mol K. Para la conversión a temperatura se utilizó la constante de 273.15.

Figura 23. Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 160 °C



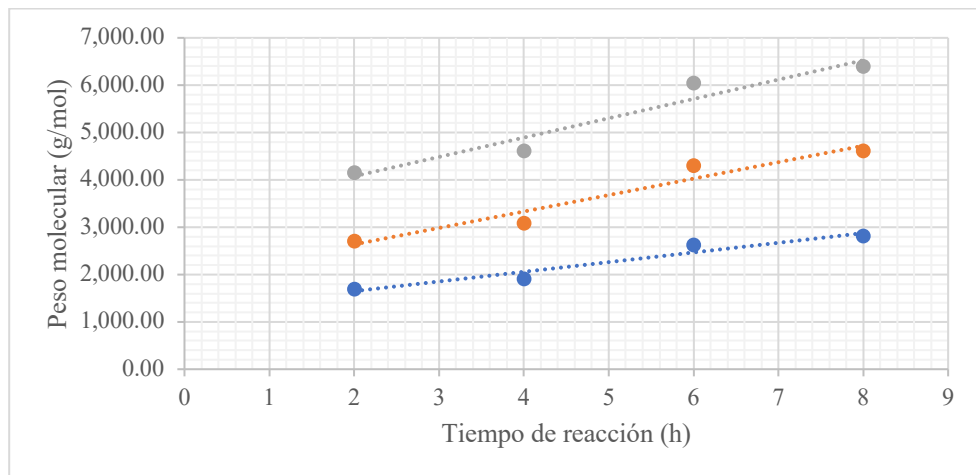
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 34. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 160 °C

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 241.28 x + 383.04$	0.9689
Mv	$y = 513.65 x + 1339.7$	0.9621
Mw	$y = 405.23 x + 536.42$	0.9408

Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada.

Figura 24. Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 170 °C



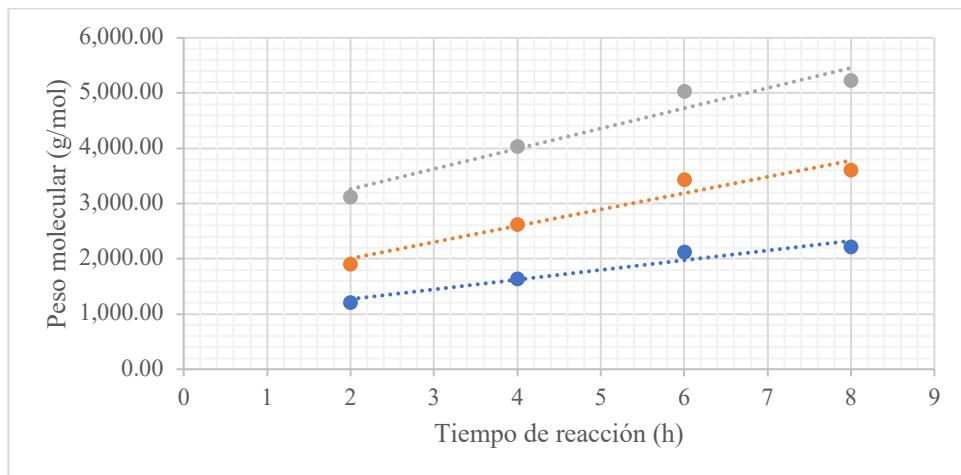
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 35. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 170 °C

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 241.28 x + 383.040$	0.9406
Mv	$y = 347.33 x + 1941.9$	0.9305
Mw	$y = 409.17 x + 3260.1$	0.9408

Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada, ver cálculos.

Figura 25 Cambios de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica variando su temperatura de operación empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 180 °C



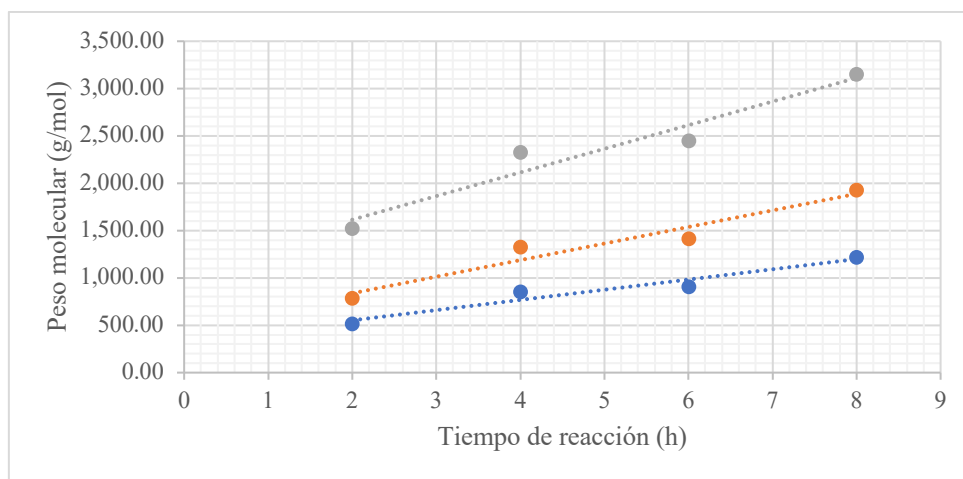
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 36. Ecuación de la recta del cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando 0.5% v/v de catalizador octoato de estaño y una temperatura de 180 °C

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 176.06 x + 916.84$	0.9437
Mv	$y = 366.14 x + 2527.8$	0.9412
Mw	$y = 295.54 x + 1414.1$	0.9444

Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada.

Figura 26. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.2% v/v de catalizador



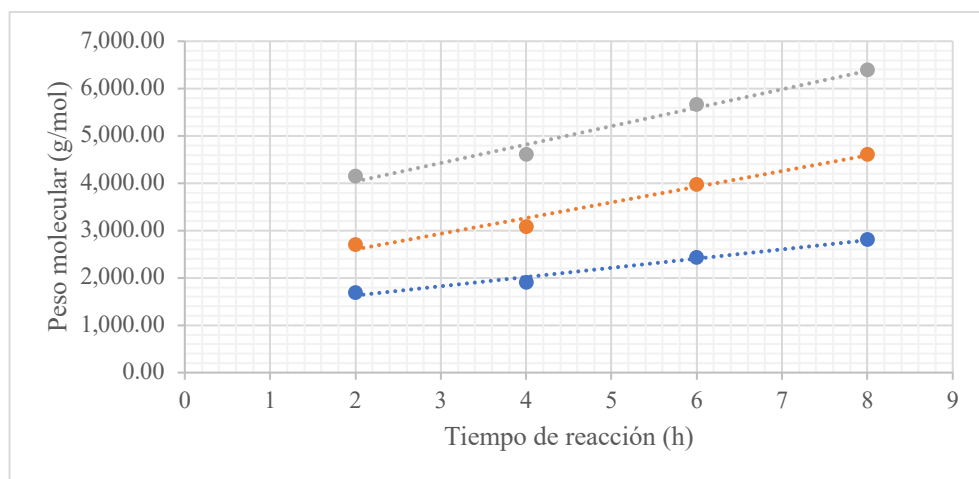
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 37. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.2% de catalizador

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 107.79 x + 336.69$	0.9396
Mv	$y = 249.62 x + 1115.9$	0.9305
Mw	$y = 175.06 x + 448.02$	0.9379

Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada.

Figura 27. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.5% v/v de catalizador



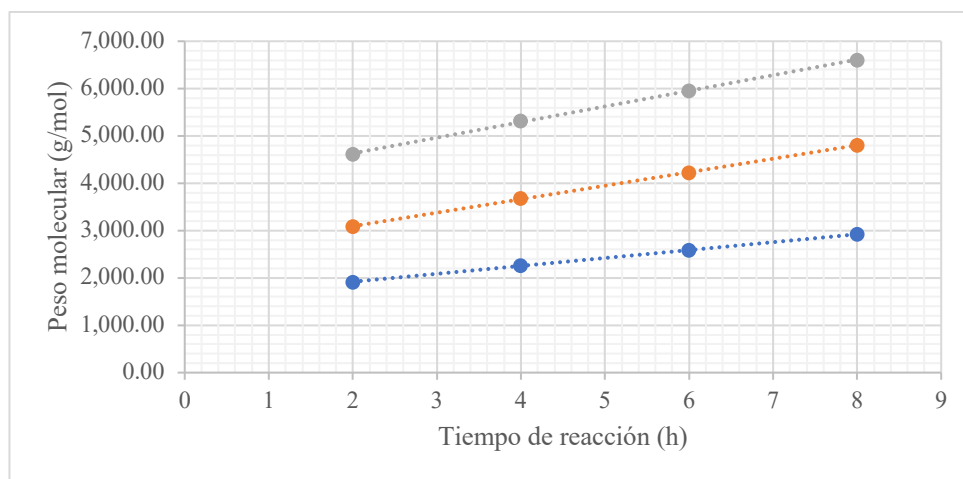
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 38. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 241.28 x + 383.040$	0.9406
Mv	$y = 347.33 x + 1941.9$	0.9305
Mw	$y = 409.17 x + 3260.1$	0.9408

Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada.

Figura 28. Cambios del peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0. 0.5% v/v de catalizador



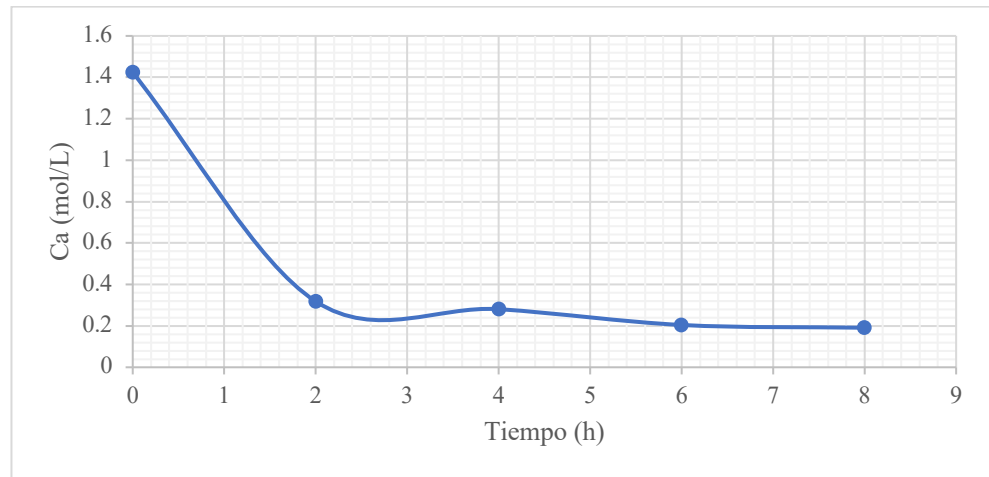
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada. La línea naranja pertenece al peso molecular promedio por peso azul peso molecular promedio y gris peso molecular por viscosidad.

Cuadro 39. Ecuación de recta el cambio de peso molecular en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador

Peso molecular	Ecuación de recta	Coefficiente de correlación lineal R2
Mn	$y = 167.08 x + 1586$	0.9812
Mv	$y = 330.02 x + 3973.1$	0.9905
Mw	$y = 294.95 x + 2523.6$	0.9908

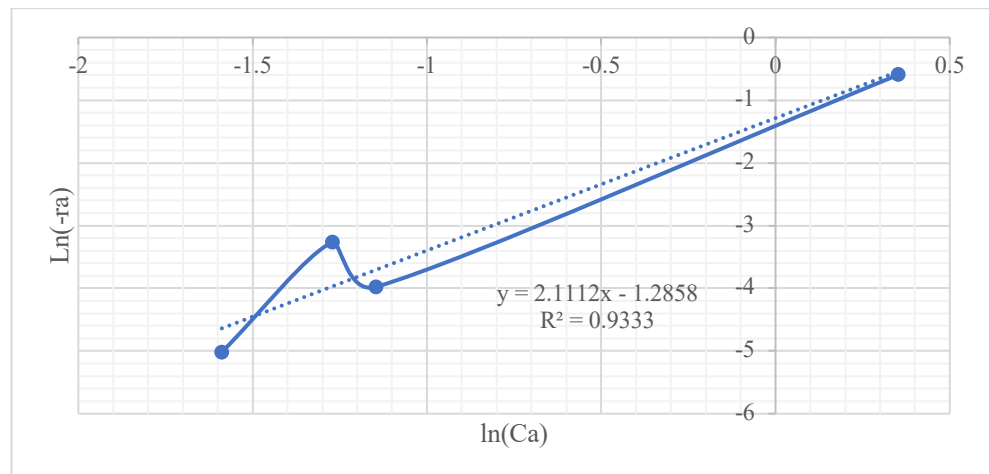
Los pesos moleculares se obtuvieron mediante pruebas de viscosimetría y con la corrección por solvente utilizando cloroformo a 25°C, empleando la ecuación Mark-Houwink-Sakurada.

Figura 29. Cambio en la concentración del ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 170°C



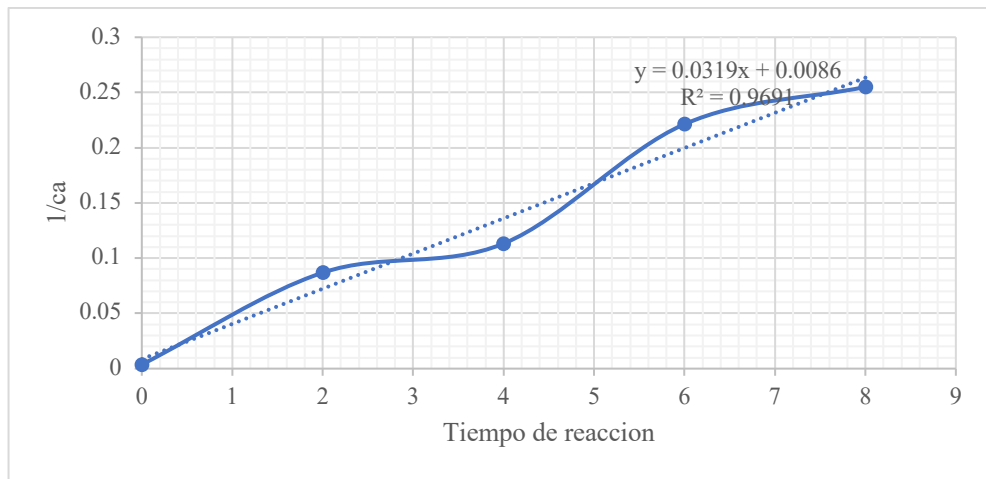
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 30. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 170 °C



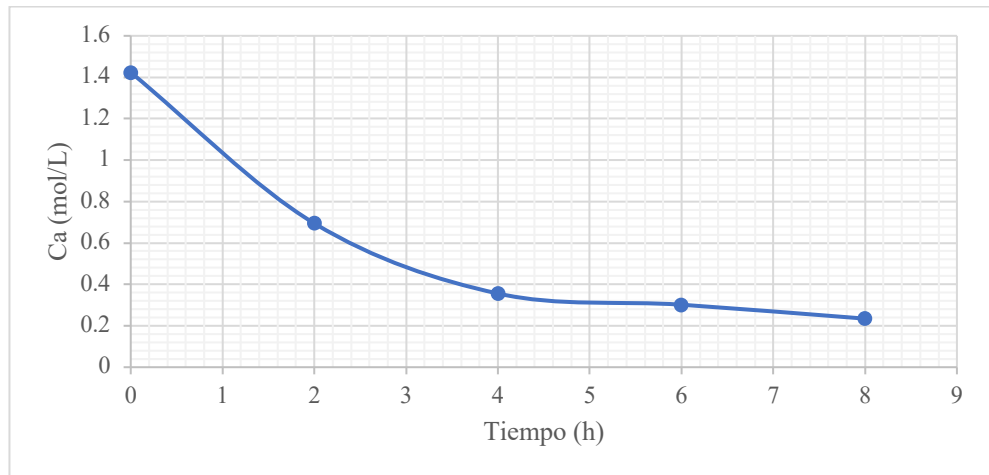
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 31. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C



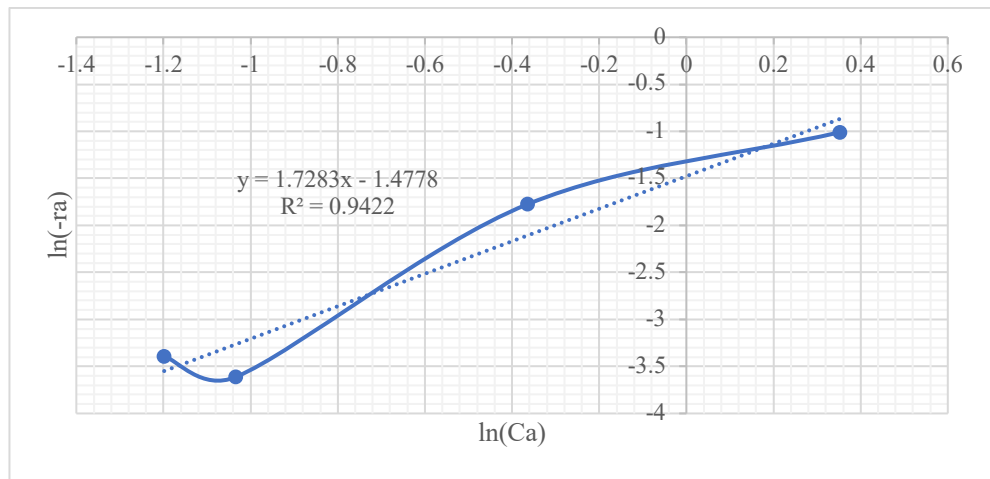
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 32. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 160°C



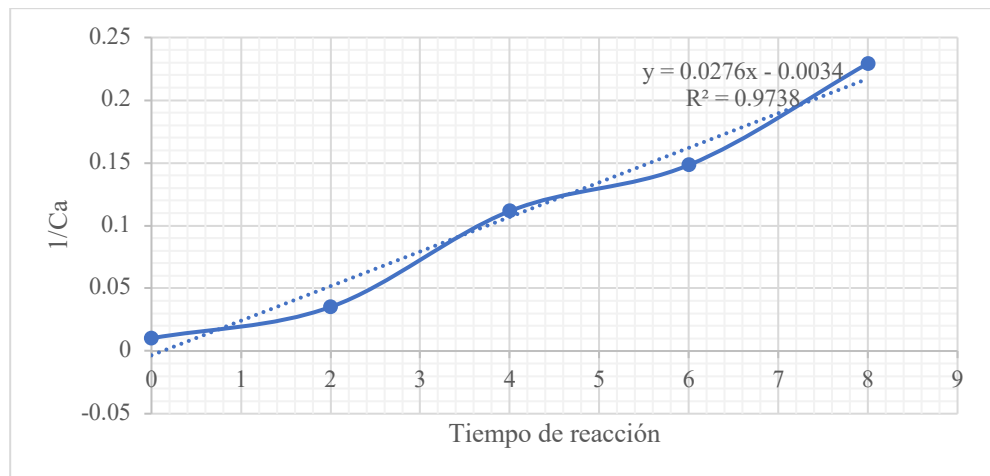
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 160°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 33. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C



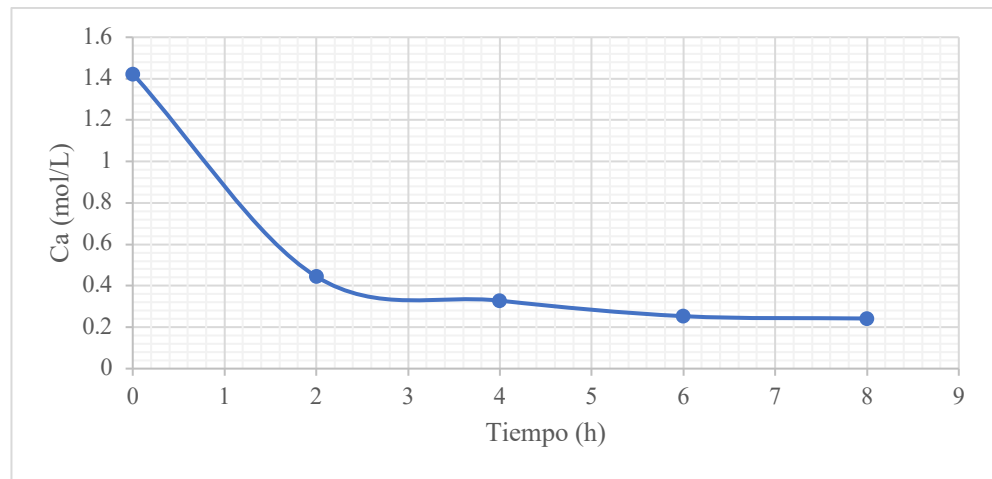
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 160°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 34. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 160 °C



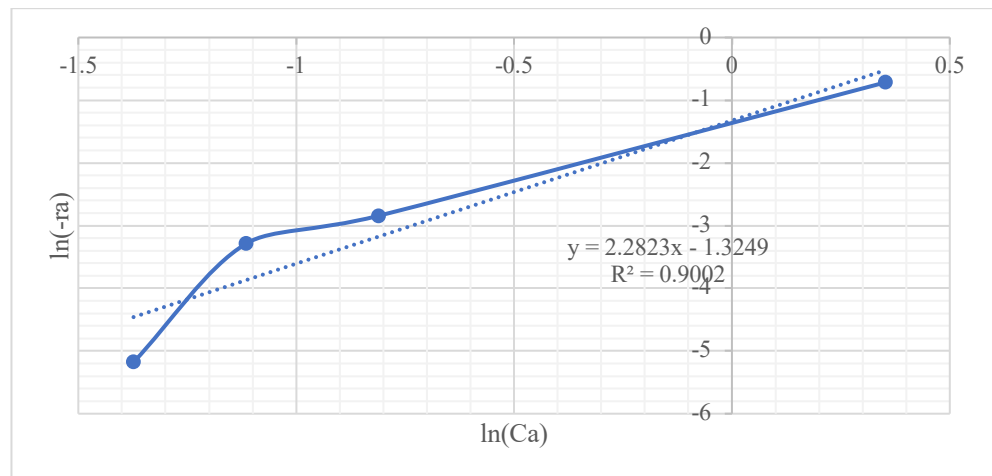
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 160°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 35. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica empleando una temperatura de 180°C



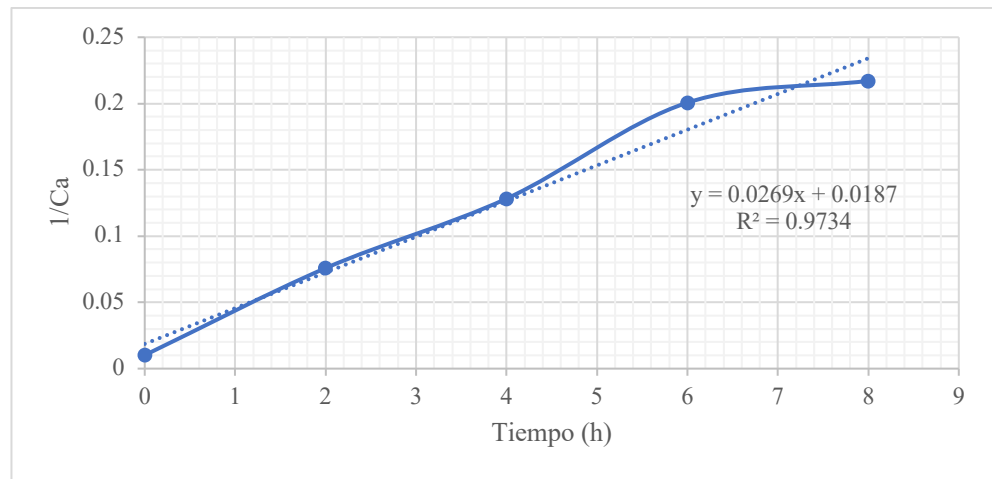
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 180°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 36. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 180 °C



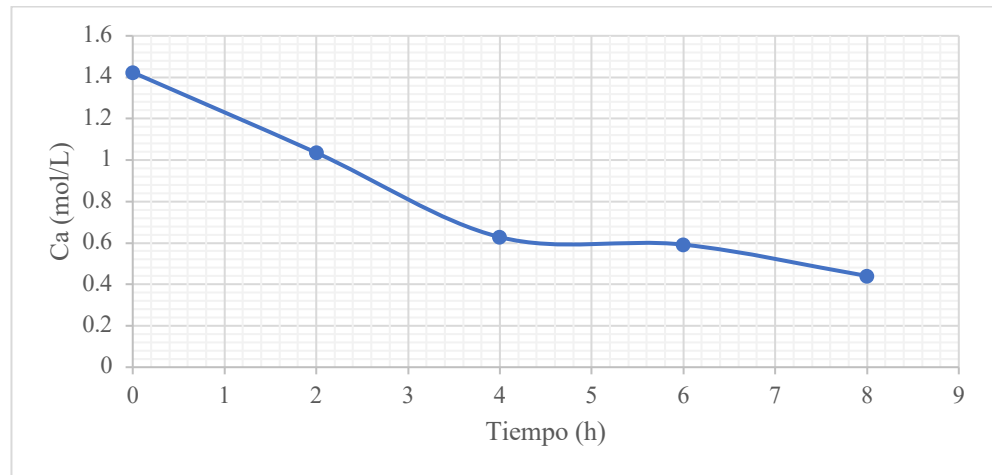
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 180°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 37. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico empleando una temperatura de 180 °C



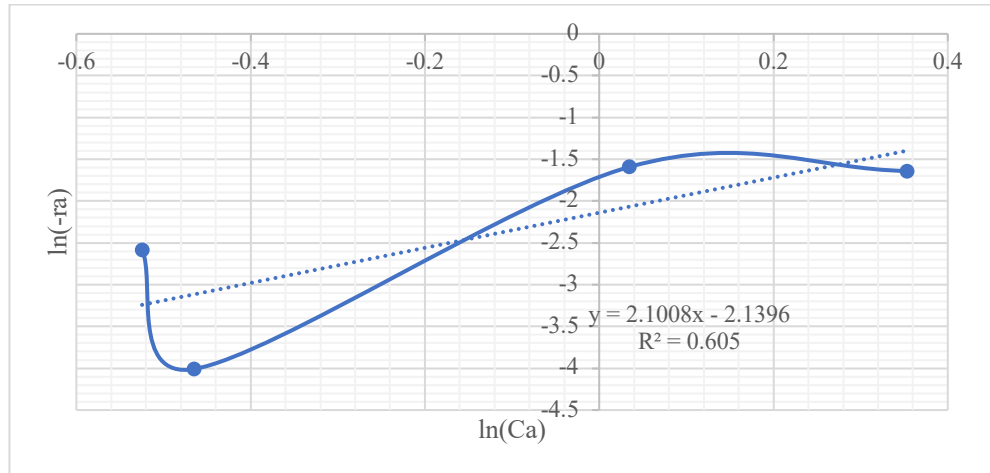
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 180°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 38. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2%v/v de catalizador



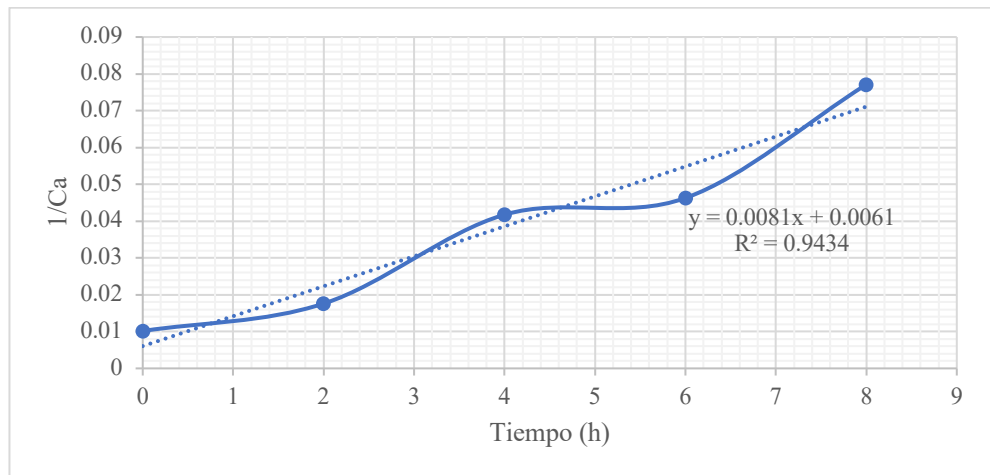
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 39. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2% v/v de catalizador



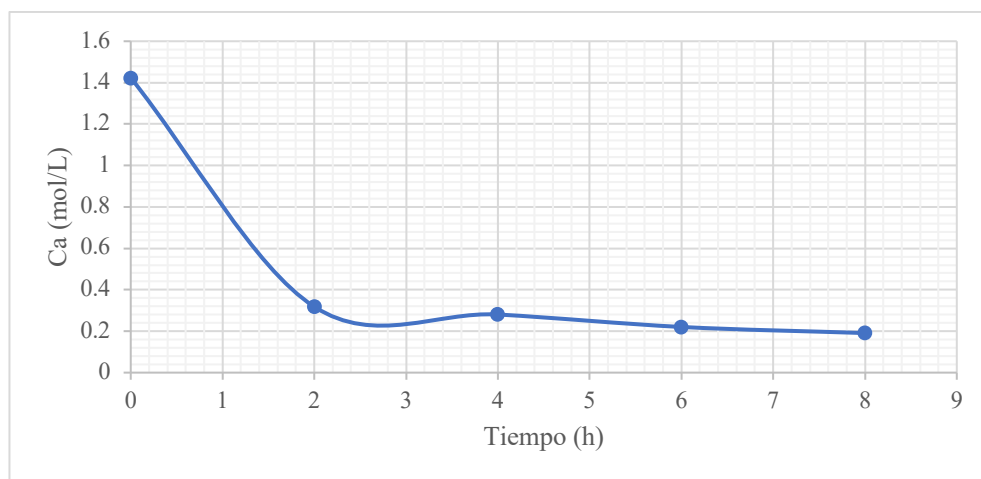
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 40. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.2% v/v de catalizador



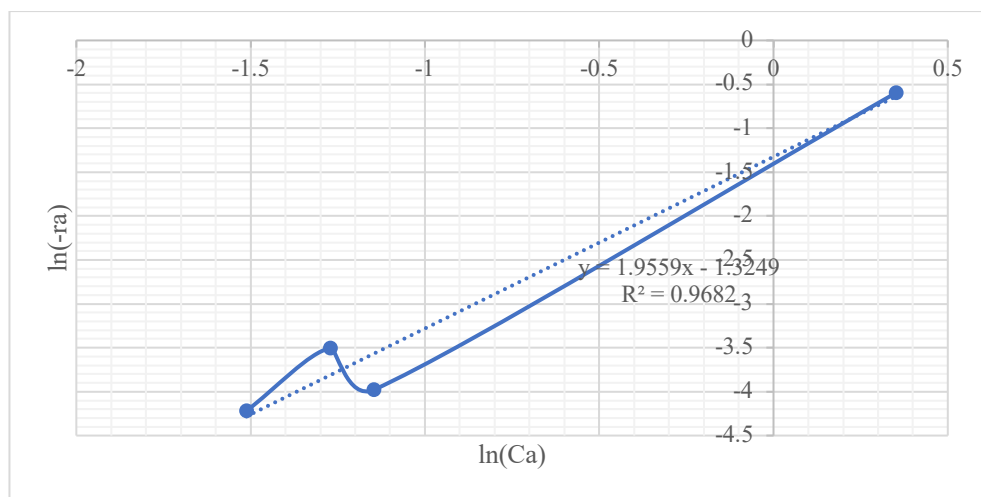
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 41. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador



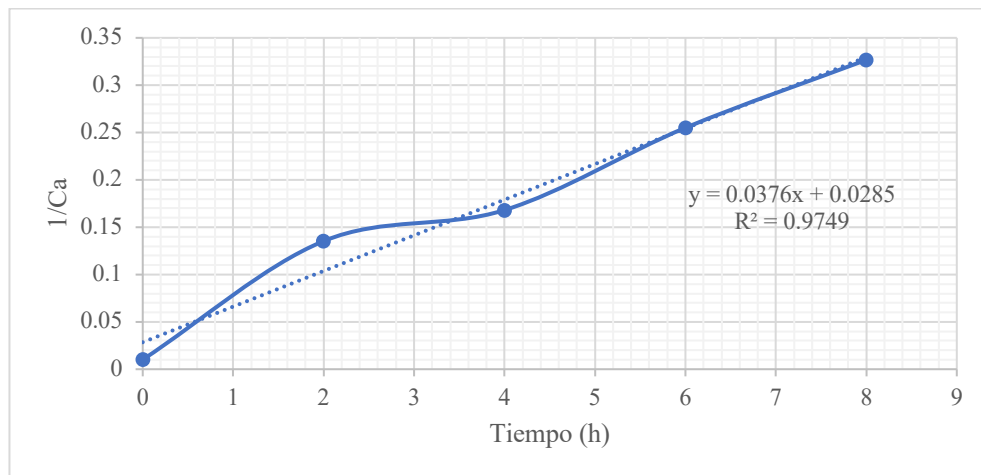
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 42. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador



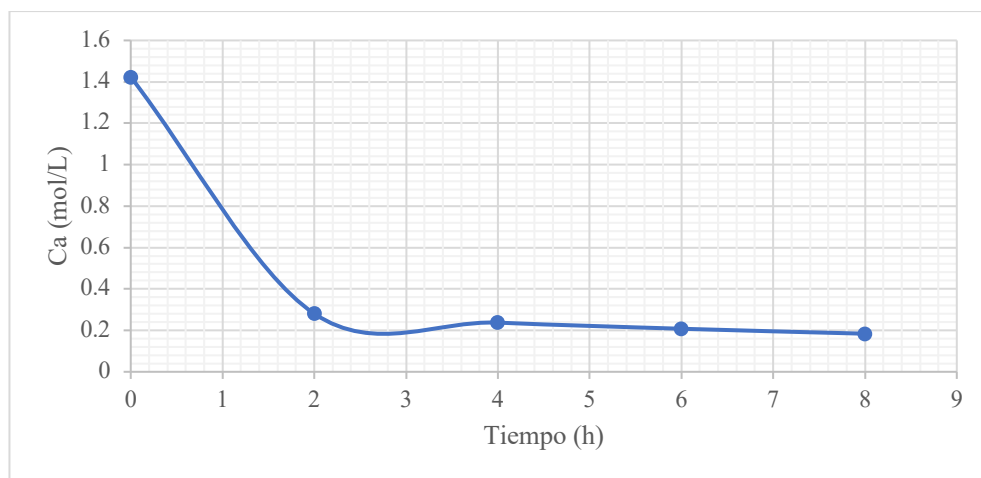
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 43. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.5% v/v de catalizador



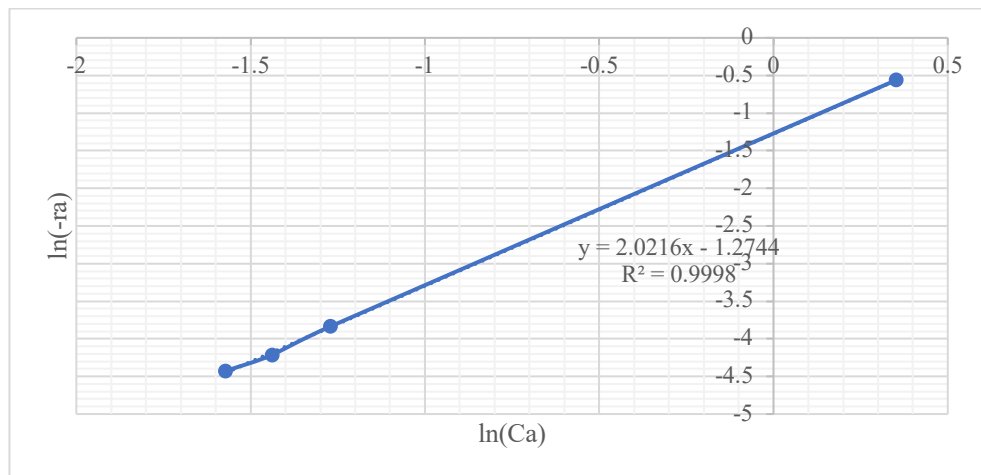
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 44. Cambio en la concentración de ácido láctico en la reacción de polimerización por catálisis metálica utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador



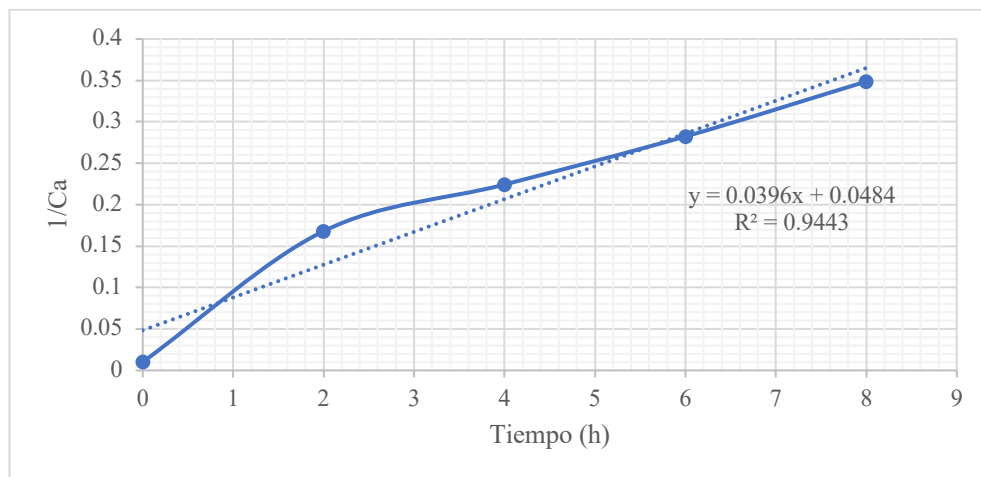
Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 45. Linealización por el método diferencial de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador



Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

Figura 46. Linealización por el método integral de la reacción de polimerización por catálisis metálica con respecto al consumo de ácido láctico utilizando una temperatura constante de 170°C y 0.8% v/v de catalizador



Reacción de polimerización por catálisis metálica luego de 8 horas a una temperatura de 170°C y una presión interna de 0.5 atm.

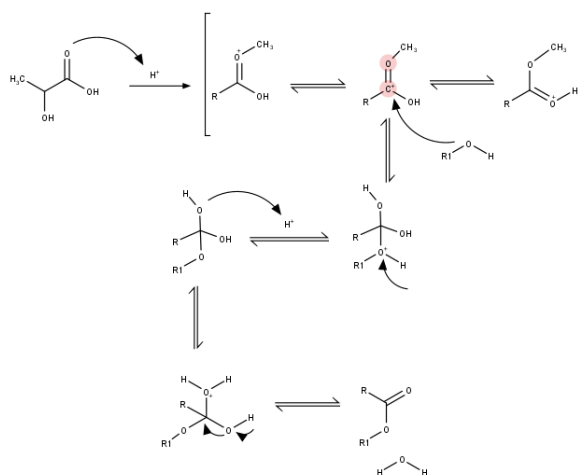
Figura 47. Cuadro de valores T para intervalo de confianza

Valores de t a distintos niveles de probabilidad					
Grados de libertad	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.41
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
15	1.34	1.75	2.13	2.95	4.07
20	1.32	1.73	2.09	2.84	3.85
40	1.30	1.68	2.02	2.70	3.55
60	1.30	1.67	2.00	2.62	3.46
∞	1.28	1.64	1.96	2.58	3.29

(Skoog et al., 2015)

Utilizando un porcentaje nivel de confianza del 95% y 10 grados de libertad, se utilizó el valor T de 2.23 para determinar el intervalo de confianza de los puntos de fusión experimentales obtenidos.

Figura 48. Mecanismo de la policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico en medio ácido



Mecanismo de reacción de la policondensación de ácido 2-hidroxi-propanoico en medio ácido elaborado en el diseñador molecular Marvin Sketch. Fuente propia.

Figura 49. Oligómero formado luego de la reacción de policondensación de ácido 2-hidroxiopropanoico luego de 6 horas

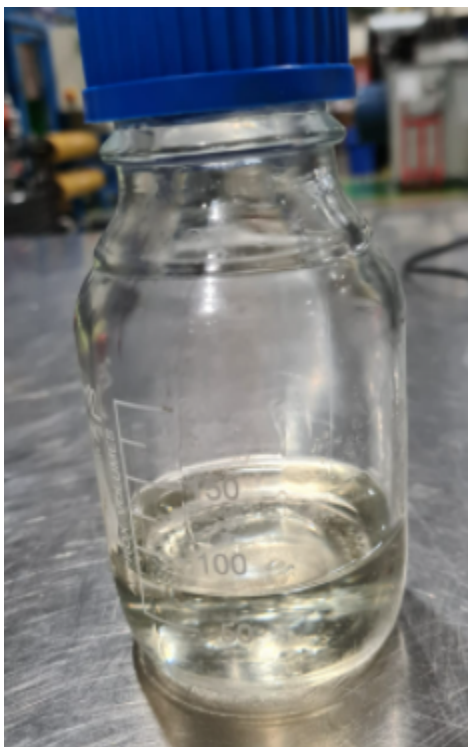


Figura 50. Polímero formado luego de una reacción de polimerización en catálisis metálica luego de 8 horas a 170°C y 0.2% v/v de octoato de estaño



Figura 51. Polímero formado luego de una reacción de polimerización en catálisis metálica luego de 8 horas a 170°C y 10% v/v de octoato de estaño



Figura 52. Resultados de valoración del oligómero mediante hidróxido de sodio 0.12M y fenolftaleína como indicador

