Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA DE MATERIALES

TEMA:

SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIÓN DEL ÁCIDO POLILÁCTICO APARTIR DEL ALMIDÓN DE LA PAPA

PRESENTADO POR EL BACHILLER

ALEJANDRA AMADO SILES

PARA OBTENER EL TITULO

PROFESIONAL DE INGENIERÍA

DE MATERIALES

AREQUIPA – PERÚ
2014

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

INDICE

INDICE ..... **ii**
CAPITULO I
GENERALIDADES
1.1 Resumen 2

1.2 Planteamiento del problema **3**
1.3 Justificación **3**
1.3.1 Naturaleza 4
1.3.2 Salud 6
1.3.3 Impacto Visual 7
1.4.- Objetivos **9**
1.4.1.- Objetivos Generales 9
1.4.2.- Objetivos Específicos 9
CAPÍTULO II
MARCO TEÓRICO
2.1 Biomasa **12**
2.1.1 Carbohidratos 12
2.1.2 Almidón 13
2.2 Hidrólisis **15**

2.2.1 Hidrólisis enzimática 17
2.2.2 Tipos de Enzimas 18
2.2.2.1 Alfa Amilasa y Glucoamilasa 18

2.3 Fermentación **20**
2.3.1 Definición 20
2.3.2 Usos de la Fermentación 20

2.4 Biopolímeros **21**
2.5 Antecedentes **23**
CAPÍTULO III
PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN Y GLUCOSA APARTIR DE LA PAPA
3.1 Papa **28**
3.2 Extracción del Almidón *(Solanum Tuberculum)* ***28***
3.3 Fabricación del Almidón de papa (Solanum Tuberculum) **29**
3.4 Hidrolisis del almidón para obtención de glucosa **30**
3.4.1 Desdoblamiento hidrolítico del almidón 30

3.5 Fabricación de la Glucosa de Almidón **37**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

CAPÍTULO IV
ÁCIDO LÁCTICO

4.1 Ácido Láctico **40**
4.1.1 Isomerismo óptico **41**
4.2 Obtención del Ácido Láctico **42**
4.2.1 Síntesis Química 42
4.2.2 Fermentación 44
4.2.2.1 Fermentación Láctica 44
4.2.2.2 Tipos de Fermentación 44
4.2.2.3 Microorganismo presente 47
4.2.2.4 Parámetros de Fermentación 48
4.2.2.5 Producción Fermentativa Biotecnológica 49
4.2.2.6 Producción Industrial del Ácido Poliláctico 49
4.2.2.7 Tratamiento de Purificación de Ácido Láctico 52
4.2.2.7.1 Electrodiálisis 52
4.2.2.7.2 Intercambio Iónico 53
4.2.2.7.3 Resina de Intercambio de Iones 53
4.2.2.7.4 Desmineralización por Membranas 53
4.2.2.7.5 Esterificación 54
4.3 Láctida **55**

CAPITULO V
ÁCIDO POLI LÁCTICO

5.1 Ácido Poli láctico **58**
5.2 Polimerización del PLA **59**
5.2.1 Polimerización por condensación azeotrópica 60
5.2.2 Poli condensación del ácido láctico 61
5.2.2.1 Polimerización en Masa 62
5.2.2.2 Poli condensación en solución 64
5.2.2.3 Poli condensación en estado fundido 64
5.2.3 Polimerización por apertura de anillo 64
5.2.3.1 ROP de los ésteres cíclicos 69
5.2.3.1.1 Polimerización catiónica por apertura de anillo 69
5.2.3.1.2 Polimerización aniónica por apertura de anillo 70
5.2.3.1.3 ROP de coordinación-inserción 75
5.2.4 Post polimerización y otros enfoques 77
5.2.4.1 El método de extensión de cadena 77

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.2.5 Síntesis de ácido poliláctico en laboratorio 78
5.2.6 Aplicaciones del Ácido Poliláctico.....81

CAPÍTULO VI
ANALISIS Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS

6.1 Desventaja del método de poli condensación del ácido láctico del anillo.....86
6.2 Ventajas de la polimerización del ácido láctico con apertura 88
6.3 Características.....92
6.4 Propiedades físicas y mecánicas del PLA.....92
6.5 Degradación.....96
6.5.1 Degradación térmica 97
6.5.2 Biodegradación.....97
6.5.3 La degradación enzimática 98
6.5.4 Degradación no enzimática.....99

CAPÍTULO VII
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones.....102
7.2 Recomendaciones.....103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Capítulo I

GENERALIDADES

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

1.2 Resumen

La siguiente monografía nos habla sobre la producción de los bioplásticos, a partir, de la fécula de la papa, la cual es transformada en almidón y mediante una serie de operaciones y procesos (fig.1), finalmente en ácido poliláctico; materia prima principal para la elaboración de plásticos, que se usa en la fabricación de diversos tipos de objetos, desde celulares hasta automóviles; pero sobre todo resaltar su aporte en el cuidado del medio ambiente y su innovador apoyo en la medicina.

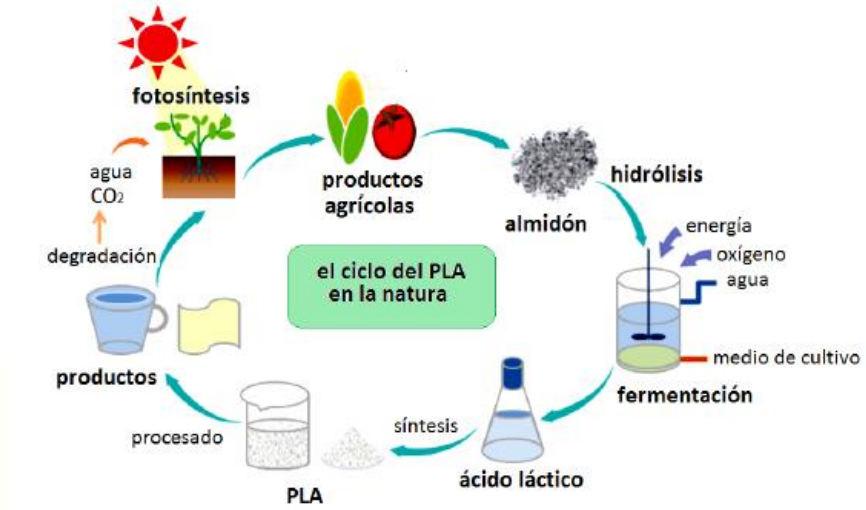


Fig. 1de Ciclo de vida del ácido poli-láctico

El ácido poli-láctico (PLA), es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Es un material altamente versátil que se hace a partir de recursos renovables al 100% como son el papa, maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón. Este ácido tiene muchas características equivalentes e incluso mejores que muchos plásticos derivados del petróleo, lo que hace que sea eficaz para una gran variedad de usos.

Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y bio-compatibilidad, éste biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L (+), los pesos moleculares, y la copolimerización. Por lo tanto este trabajo monográfico presenta las formas de polimerización, las propiedades físicas y mecánicas que lo hacen interesante, sus mecanismos de biodegradabilidad, reabsorción y sus aplicaciones en diferentes campos. Se revisa además el proceso de producción biotecnológica de su molécula

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

precursora, nuevos microorganismos productores y diferentes métodos de purificación.

Cabe señalar que entre las características de un plástico están que pueden pasar por proceso de moldeo, extrusión, soplado y además de tener alta resistencia, sin embargo, la utilización de este bioplásticos está enfocada a productos de vida útil corta, debido a su baja resistencia a la acción de los microorganismos en aplicaciones a la intemperie. Cabe resaltar también que lo que se aprovecha generalmente son los residuos de estos recursos, que se encuentran fácilmente en la naturaleza y que se renuevan. Esto hace que las ventajas sean mayores puesto que no solo se reducen impactos ambientales sino que se termina con todo el ciclo de vida de este bio-plástico en un tiempo corto y sin contaminar.

1.2 Planteamiento del problema

Conociendo los beneficios que el ácido poli-láctico (PLA), tiene por ser un polímero biodegradable y de recursos renovables, siendo una solución para muchos casos, en los que el tema de los polímeros petroquímicos no tiene estos beneficios, nuestro deseo es evaluar cuál de todos los métodos (policondensación, azeotrópica, apertura de anillos) que se usa actualmente, es el más efectivo, para poder tener el ácido poliláctico con mayor peso molecular, puesto que este, es el más demandado en la investigación y el sector industrial, además que también hablaremos de sus propiedades y aplicaciones del ácido poliláctico en el mercado actual.

1.3 Justificación

En un mundo donde la tecnología está limitada a la producción de productos que de alguna u otra forma tienen una repercusión negativa en el ambiente, es necesario plantear una nueva estrategia de desarrollo que permita la implementación de ciencia más verde y que nos acerque más a un concepto tan buscado como lo es la **sustentabilidad**. La idea de los bioplásticos ha rondado por la mente de muchos investigadores, innovadores y desarrolladores, e incluso se han planteado procesos que producen plásticos degradables con éxito.

En el camino al cambio, podemos determinar que los PLA's representan una forma muy conveniente de presentar una ofensiva pertinente en favor de la pro-actividad ambiental, pues al año se consume 3,882.1 millones de Toneladas de petróleo y la mayoría de los productos obtenidos a partir de esto, no son biodegradables y tarde o temprano terminarán como productos contaminantes, en caso de no ser reciclados. He de ahí la importancia de crear materiales biodegradables que cuyo desecho implique la reintegración al medio de los recursos utilizados para su producción.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

La aplicación de la tecnología para la obtención de este tipo de material agradable con el ambiente, representa un salto importante en la creación de un mundo que viva de lo que se produce en lugar de consumir y acabar gradualmente con los recursos que ya en primer lugar son muy limitados. Gracias al crecimiento exponencial de la tecnología, alcanzar la meta de crear un mundo que pueda con las demandas tan desproporcionales, es posible o por lo menos redituable a largo plazo. El cambiar la forma en la que el mundo aprovecha sus recursos es inminente
.
Existen beneficios en cuanto a la implementación de productos biodegradables como la ampliación del mercado de materias primas, competencias con mayor calidad, aplicación de la tecnología para promover el cuidado al ambiente, se abre un nuevo campo de negocios, reducción de contaminantes provenientes del petróleo, el negoció de la sustentabilidad agrícola presentaría una revolución en términos de consumo y costos.

Se estima que una botella de plástico perdurará durante más o menos 200 años, y que suponiendo aproximadamente el 25% de los residuos generados en los E.E.U.U., los vertederos no podrán acoger semejante cantidad por mucho tiempo.

Los impactos directos que efectúan los plásticos son detallamos a continuación:

1.3.1 Naturaleza

Uno de los principales problemas del plástico convencional son las emisiones de efecto invernadero que se producen. “El bio-plástico emite entre 0,8 y 3,2 toneladas menos de dióxido de carbono por tonelada que el plástico derivado del petróleo”, siendo esto muy importante en los tiempos actuales que corren hacia un desarrollo más sostenible.

Además, estos plásticos tienen la particularidad de que son realmente biodegradables, a diferencia del derivado del petróleo, al que hay que añadir una pequeña parte de metales pesados para que las cadenas de polímeros se desintegren.

Es fácil percibir cómo los desechos plásticos, por ejemplo de envases de líquidos como el aceite de cocina o las botellas de agua, no son susceptibles de asimilarse de nuevo en la naturaleza, porque su material tarda aproximadamente unos 180 años en degradarse.
Por otra parte, “la mayoría de los plásticos se obtienen a partir de derivados del petróleo, un producto cada vez más caro y escaso, y, en consecuencia, un bien a preservar, el valor ambiental y económico que representan. Las bolsas de

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

plástico están fabricadas con derivados del petróleo y con muchas otras sustancias químicas. La extracción, transporte y refinado del petróleo es altamente perjudicial para el medio ambiente. La producción de las bolsas también es contaminante, y en la degradación de estas bolsas las sustancias químicas que contienen son liberadas al medio ambiente.

Durabilidad, estabilidad y resistencia a la desintegración son las propiedades que hacen del plástico uno de los productos más utilizados por el consumidor final y que traen grandes consecuencias al medio ambiente. Anualmente se producen cerca del mil millones de toneladas de plástico y cerca del 10% de este total terminan en los océanos; el 80% de éste porcentaje proviene de la tierra.

El océano Pacífico tiene una enorme cantidad de plástico flotante que se considera como la mayor concentración de basura del mundo con alrededor de 100 kilómetros de extensión; va desde la costa de California, atraviesa Hawái y llega a medio camino de Japón con una profundidad aproximada de diez metros. Se cree que en esta zona hay cerca de 100 millones de toneladas de todos los tipos de plásticos **(Fig.2)**.

Los plásticos, en sólo 100 años de uso, ya han creado problemas gravísimos que el ser humano no es capaz de controlar. Por ejemplo, uno de ellos es la "isla de plásticos" descubierta a la deriva en el Océano Pacífico. Se calcula que su dimensión es superior a la superficie de la Península Ibérica. Aquí se puede encontrar pedazos de redes, botellas, gorras, pelotas, zapatillas, mecheros, bolsas de plásticos y todo tipo de artículo que se pueda fabricar con plástico. Según sus descubridores, esta área tiene aproximadamente dos veces el tamaño de los Estados Unidos. A pesar de ser un plástico reciclable la fabricación del PET involucra sustancias tóxicas, metales pesado, químicos, irritantes y pigmentos, los cuales al final del proceso de producción permanecen en el aire, lo cual es perjudicial para el medio ambiente.

Los productos de plástico en su relación usar y tirar son cada vez más habituales.

Derrochamos recursos y generamos residuos en todo su ciclo de vida. La vida útil de una bolsa de plástico, por ejemplo, es de aproximadamente 12 minutos. La capacidad de recuperación del planeta es limitada y en este caso el balance "contaminación recuperación" está muy desequilibrado.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Fig. 2 Inmensa sopa de plásticos flotan en nuestros océanos.

1.3.2 Salud

Como es evidente “el desecho de estos plásticos al ambiente trae graves consecuencias a las comunidades como lo son las enfermedades entre las cuales se encuentra el dengue; producido por el acumulamiento de basura y estancamiento de aguas negras sirviendo como criaderos de zancudas patas blancas. Entre otras de las consecuencias importantes se pueden mencionar son las obstrucciones de las tuberías de aguas negras” “Se ha declarado que el PET es menos perjudicial para la salud que el PVC u otros plásticos ya que contiene mayores cantidades de químicos artificiales los cuales en contacto con las personas que lo utilizan puede ser causante de enfermedades graves para su organismo.

Muchos de los plásticos son fabricados con los derivados del petróleo, el cual en el momento de su extracción, refinamiento y distribución causan muchos problemas en la salud de las personas y de los animales, los cuales pueden traer consecuencias leves a la piel o la vez causar la muerte de los mismos”.

El gran problema es que el plástico en su proceso de degradación origina partículas microscópicas que tienen efectos adversos sobre el medio ambiente. La envergadura de los impactos asociados a la “contaminación blanca” está aún por determinar, aunque se sabe que las sustancias peligrosas han entrado ya dentro de la cadena alimentaria. Las partículas de plástico son confundidas con alimentos ingeridos por muchos animales marinos. En la “isla de plásticos” existe 5,5 veces más concentración de residuos que de plancton.

Existen estudios en los que se revela que los contenidos de las botellas de plástico que se encuentran por mucho tiempo envasadas en ellas llegan a

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

tomar gran parte de sus sustancias las cuales pueden provocar situaciones de salud ya que son sustancias que en análisis han resultado cancerígenas **Fig. 3**

Fig. 3 Botella de agua

1.3.3 Impacto Visual

Desecho de los materiales plásticos al ambiente provoca la disminución del embellecimiento de algunas áreas, establecimientos, pueblos y ciudades.

Así mismo surge como problema asociado la contaminación ambiental, "muchas veces producto del desecho de los plásticos de alta y baja densidad. Actualmente estos plásticos son muy utilizados a nivel comercial como envases o envolturas, de sustancias o partículas alimenticias los cuales son desechados al medio ambiente luego de su utilización. Muchas de las ventajas de los productos plásticos se convierten en una desventaja en el momento que desechamos ya sea el envase porque es descartable o bien cuando tiramos objetos de plástico porque se han roto".

Si bien los plásticos podrían ser reutilizados o reciclados en su gran mayoría, lo cierto es que los desechos son un problema de difícil solución, fundamentalmente en las grandes ciudades. Es realmente una tarea costosa y compleja para los municipios encargados dela recolección y disposición final de los residuos ya que a la cantidad de envases se le debe sumar el volumen que representan.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Por sus características los plásticos generan problemas en la recolección, traslado y disposición final. Algunos datos nos alertan sobre esto. Por ejemplo, "un camión con una capacidad para transportar 12 toneladas de desechos comunes, transportará apenas 6ó 15 toneladas de plásticos compactados, y apenas 2 de plástico sin compacta. Dentro del total de plásticos descartables que hoy van a la basura se destaca en los últimos años el aumento sostenido de los envases de PET, proveniente fundamentalmente de botellas descartables de aguas de mesa, aceites y bebidas alcohólicas y no alcohólicas". De esta manera, resulta claro que el abandono de estos materiales al medio ambiente representa un grave problema ambiental y a la vez alterando el medio en el que vivimos cambiando el espacio del cual podemos disfrutar por un lugar al cual ya no se puede visitar.

Los desechos de plástico llenan cada día nuestra bolsa de basura, haciéndonos cada vez más dependientes de ellos lo cual nos permite estar siempre contaminado de diferentes formas el medio ambiente **Fig. 4**

Fig. 4 Contaminación ambiental y visual de los desechos plásticos

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

La sustitución de los plásticos actuales por plásticos biodegradables es una vía por la cual el efecto contaminante de aquellos, se vería disminuido en el medio ambiente. Los desechos de plásticos biodegradables pueden ser tratados como desechos orgánicos y eliminarlos en los depósitos sanitarios, donde su degradación se realice en pequeños períodos de tiempo. El PLA, monómero natural producido por vías fermentativas a partir de elementos ricos en azúcares, celuloso y almidón, es polimerizado por el hombre. Los bioplásticos presentan propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir del petróleo, pero una vez depositados en condiciones favorables, se biodegradan, y regresan a la naturaleza sin dejar desechos contaminantes.

Al saber ahora, la gran problemática mundial que son los plásticos, derivados del petróleo, no solo por su constante daño al medio ambiente sino también por que proceden de fuente no renovables, nos justificamos queriendo dar una solución a esta situación proponiendo la fabricación de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales. Ante esta perspectiva, las investigaciones que involucran a los plásticos obtenidos de otras fuentes han tomado un nuevo impulso y los biopolímeros como el PLA aparecen como una alternativa altamente prometedora.

En conclusión podemos afirmar que los beneficios sobrepasan por mucho a las desventajas y sabiendo que el cambio será difícil por diversos aspectos, se cree que es un paso que conviene a la mayoría de las personas que vivimos en el planeta. Las personas que controlan el mercado actual de productos derivados al petróleo, obedecen a sus propios intereses, es una situación que será difícil cambiar pero que es absolutamente necesario.

1.4.- Objetivos

1.4.1.- Objetivos Generales

- Creación de polímeros biodegradables a partir de sustancias orgánicas renovables.

1.4.2.- Objetivos Específicos

- Creación de bioplásticos a partir de ácido láctico que se obtiene del almidón de la papa *solanum tuberculum.*
-

  Describir los pasos que se siguen en las etapas de producción para la obtención de ácido poli láctico desde su materia prima hasta su polimerización.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

- Comparar sus propiedades mecánicas y procesos industriales con respecto a los polímeros petroquímicos y otros polímeros biodegradables.

- Evaluar el aporte del ácido poliláctico, como polímero biodegradable, con respecto al cuidado del medio ambiente y su aplicación a otros campos como la industria y la medicina.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Capítulo II
Marco Teórico

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

2.1 Biomasa

La biomasa es materia orgánica utilizable como fuente de energía, originada en el proceso biológico denominada de la fotosíntesis, el cual se origina con la captura de energía luminosa y termina con la formación de carbohidratos.

Las fuentes de biomasa, incluyen la masera y los cultivos agrícolas y sus respectivos residuos y las plantas acuáticas y sus algas, así como residuos urbanos desechos de animales y residuos industriales. La biomasa es usada para satisfacer una gran variedad de necesidades de energía, incluida la generación de electricidad calefacción para hogares, combustible para coches. Las tecnologías de conversión para la utilización de biomasa puede ser separada en 4 categorías: procesos de combustión directa, procesos termoquímicos, procesos bioquímicos y procesos agroquímicos **Fig. 5**

Fig.5 Fuente de biomasa

2.1.1 Carbohidratos

Se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y actúan como almacén energético, representan el material que capta la energía de sol y permite que la utilicen los seres vivos. Los azucares y monosacáridos son el producto inmediato de la fotosíntesis, con la energía solar y a partir del dióxido de carbonosa sintetiza la glucosa como primer producto. La ecuación muestra la reacción de la fotosíntesis:

$$6CO2 + 12H2O + \text{energía solar} - C6H12O6 + 602 + 6H20$$

A partir de los monosacáridos, las plantas generan polisacáridos: tales como celulosa y almidón. La encargada de dar rigidez a la planta es la celulosa, mientras que el almidón se presenta como material de reserva, el cual es utilizado por la planta en condiciones en que no es posible obtener azucares.

2.1.2 Almidón

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

El almidón es una mezcla de dos polisacáridos, amilosa (10-20%) y amilopectina (80-90%) **Fig.6**, ambos formados por unidades de glucosa .La amilosa posee una estructura lineal, mientras que la amilopectina es ramificada.

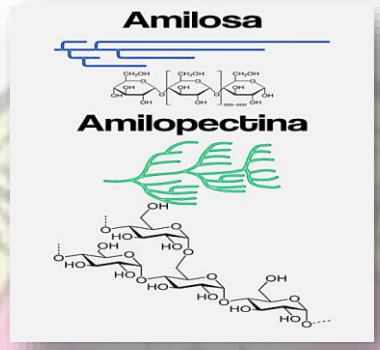
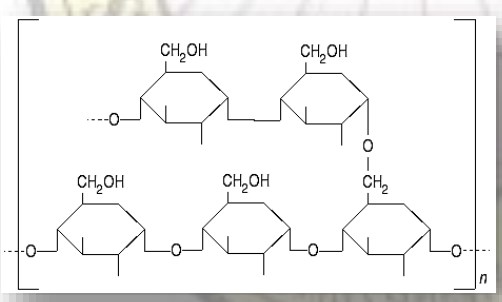


Fig. 6 Polisacáridos que componen el Almidón

El **almidón** más específicamente es un homopolisacárido de reserva energética predominante en las plantas, constituido por la unión de grandes cantidades de monómeros de glucosa.

El almidón **Fig.7** se encuentra en los amiloplastos de las células vegetales, sobre todo en las semillas, las raíces y los tallos, incluidos los tubérculos.



Estructura del Almidón Fig.7

El almidón está formado por dos compuestos de diferente estructura de los que hablaremos más detalladamente a continuación:

- **Amilosa**: Está formada por α-D-glucopiranosas unidas por centenares o miles (normalmente de 300 a 3000 unidades de glucosa) mediante enlaces α-(1 → 4) en una cadena sin ramificar, o muy escasamente ramificada mediante enlaces α-(1 → 6) . Esta cadena adopta una disposición

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

helicoidal y tiene seis monómeros por cada vuelta de hélice. Suele constituir del 25 al 30 % del almidón **Fig.8**.

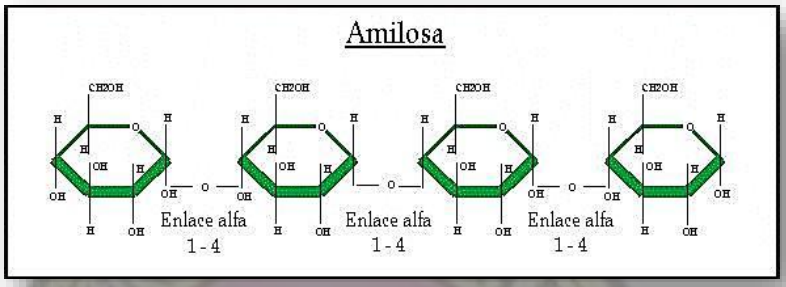


Fig.8 Molécula de amilosa

- **Amilopectina:** Constituye el 70-75 % restante. También está formada por α-D-glucopiranosas, aunque en este caso conforma una cadena altamente ramificada en la que hay uniones α-(1 → 4), como se indicó en el caso anterior, y muchos enlaces α-(1 → 6) que originan lugares de ramificación cada doce monómeros. Su peso molecular es muy elevado, ya que cada molécula suele reunir de 2.000 a 200.000 unidades de glucosa **Fig. 9**.

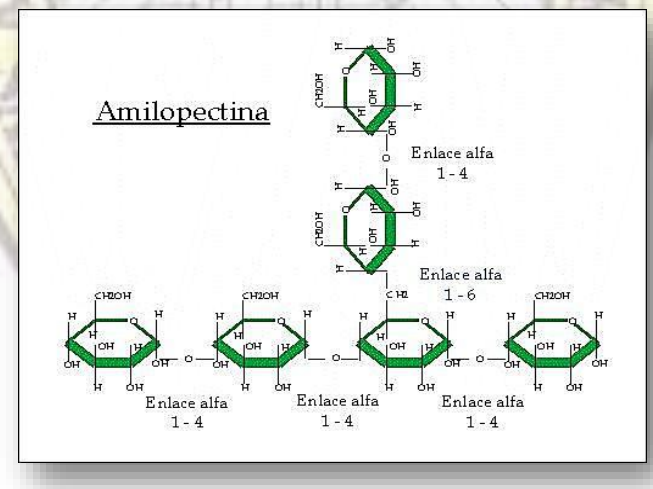


Fig.9 Molécula de amilopectina

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Las amilosas y las amilopictinas son hidroxilados y pueden unirse entre sí por enlaces puente hidrogeno, la molécula de la amilosa puede unirse entre sí por enlace puente hidrogeno **Fig.10**, en cambio la amilopectina son más difíciles por las ramificaciones pero entre ellas puede haber ese tipo de enlace **Fig.11**.

Cadenas de Amilosa

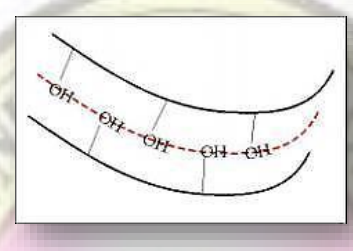
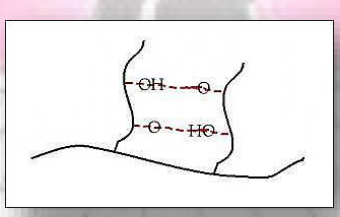


Fig. 10 Puente de hidrogeno

Molécula de Amilopectina



Enlaces Alfa-1,6
Fig.11 Enlaces puente de hidrogeno

2.2 Hidrólisis

La hidrólisis es la reacción del agua con otro compuesto. Los polisacáridos son compuestos que pueden ser transformados en un respectivo monómero por reacción de la hidrólisis.
En el almidón los compuestos de glucosa se encuentran unidos mediante un enlace carbono oxígeno, denominada enlace glucosídico como se ve en la **Fig. 12**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

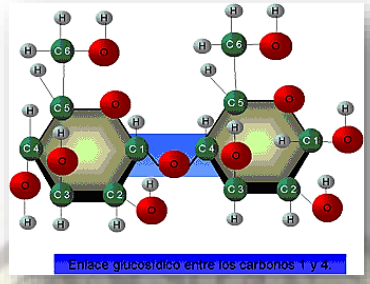


Fig.12 Enlace glucosídico

La hidrólisis se lleva acabo cuando se rompe el enlace glucosídico mediante la adición de una molécula de agua, como se la **Fig.13**

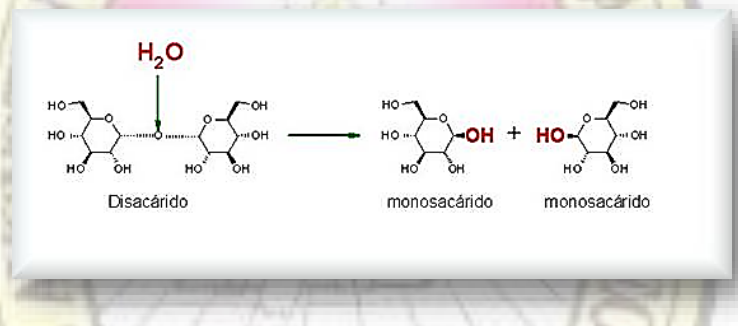


Fig. 13 Hidrólisis de un polisacárido ejemplificada por la hidrólisis de un disacárido

Generalmente en las reacciones de hidrólisis es necesaria la intervención de catalizadores.

Cuando la hidrólisis se lleva a cabo mediante la acción catálica de un ácido se llama hidrólisis ácida. Por otro lado si el catalizador es una enzima se llama hidrólisis enzimática.

Industrialmente se realiza por métodos enzimáticos o con soluciones acidas, como, el ácido clorhídrico o sulfúrico y se aplica calor para facilitar el rompimiento de enlaces glucosídicos.

En el método enzimático se utilizan alfa-amilasas, beta-amilasas, amiglucosidasas (hongos), pululanasas (aerobacteraerogenes), fosforilasas y justo es el método que explicaremos y utilizaremos para hidrolizar el almidón de papa (solanum tuberosum) y lograr obtener la glucosa , pues esta

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

modificación da como resultado que el almidón forme geles de gran claridad y muy fuertes y soluciones de menor viscosidad.

2.2.3 Hidrólisis enzimática

A una reacción de hidrólisis catalizada por enzimas, se le denomina hidrólisis enzimática. Las enzimas son proteínas que tienen actividad catálica para llevar acabo reacciones químicas.

Las enzimas de catalizar la hidrólisis son las **hidrolasas**. Dentro de estas se encuentran las **glucosidasas**, las cuales tienen las facultades de catalizar los enlaces de unión (enlaces glusídicos), entre los polisacáridos.

En la **Fig.14** muestra un mecanismo de hidrólisis del enlace glucosídico mediante glucosidasas. La hidrólisis del enlace glucosídico cataliza por la glucosidasas esta mediada por la acción de dos productos catálicos presentes en el centro activo, uno de los cuales esta como donador de protones y el otro como neuclofilo o base. En la mayor cantidad de los casos son residuos carboxílicos. El enlace glucosílico puede hidrolizarse en dos formas distintas atendiendo cual es la configuración del carbono anómero resultante de la hidrólisis. Una primera posibilidad es que la función anómera cambie .La reacción hidrolítica que se desarrolla en esta forma se le designa como mecanismo de inversión. La posibilidad alternativa es que la configuración anomera se mantenga, es lo que se denomina **mecanismo de retención** en las glucosidasas que operan mediante inversión, la distancia de separación de dos carboxílos católicos es aproximadamente 10 A, mientras que en las enzimas que retienen la configuración de enlace, la separación es alrededor de 5 A. El mecanismo de inversión tiene una sola etapa, mediante un proceso catálico acido-base. Uno de los dos residuos catálicos opera como base, facilitando el ataque de una molécula de agua al carbón anomero y el otro, como acido, asistiendo a la separación del oxígeno. El mecanismos de retención tiene un lugar mediante un doble desplazamiento, en este proceso acurre el ataque de residuo nucleofilo, al carbono anomero, como resultado se produce la formación transitoria de un enlace covalente entre la enzima y el glucósido. Este enlace es lo suficientemente estable como para permitir la separación del centro activo de la parte liberada y su reemplazamiento por una molécula de agua, con la asistencia de un segundo residuo catálico acido/base que actúa en la primera etapa como ácido, protonando el oxígeno glucosídico; y como base en la segunda , sustrayendo un protón de una molécula de agua que desase el enlace covalente transitorio y regenera a la enzima.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

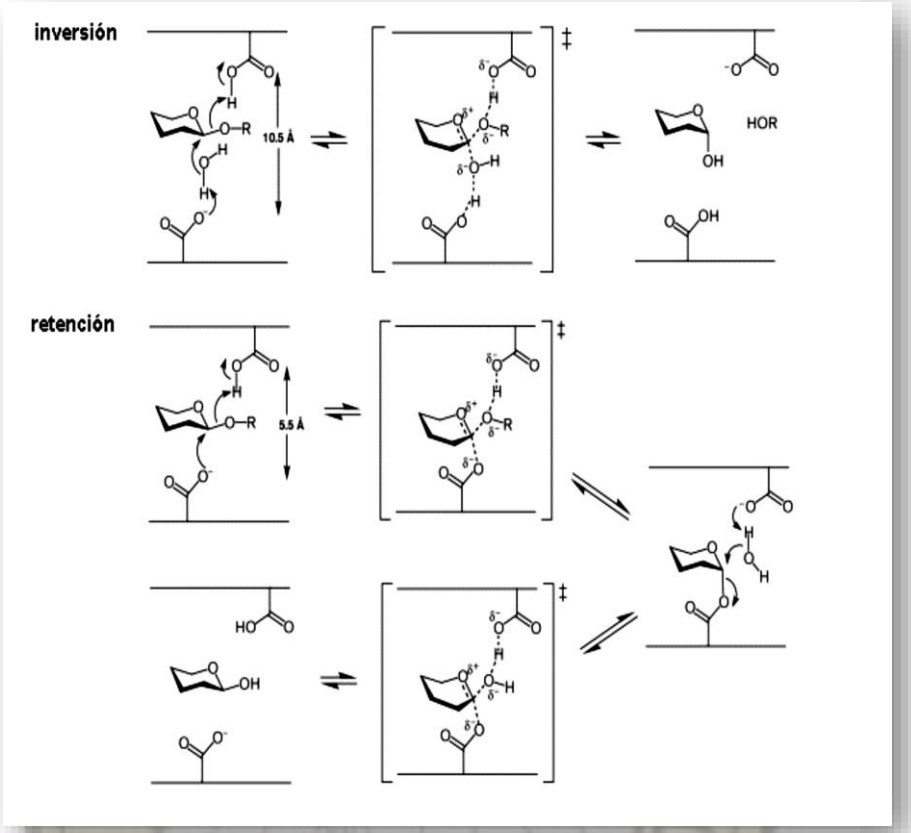


Fig.14 Mecanismos de hidrólisis del enlace glucosídico mediante glucosidasas

2.2.4 TIPOS DE ENZIMAS

2.2.4.1 ALFA AMILASA Y GLUCOAMILASA

Dentro del grupo de las glucosídasas , dos enzimas: la alfa amilasa y la glucoamilasa han sido utilizadas como catalizadores en la hidrólisis enzimático de materiales en alto contenido en almidón **Fig.15**

La alfa amilasa puede hidrolizar el almidón a maltosa, glucosa y maltotriosa al romper los enlaces entre unidades de glucosa adyacentes en la cadena lineal de amilosa y los enlaces 1,4 alfa –D-glucosídicos de la amilopectina. Actualmente es producida industrialmente por microorganismos.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

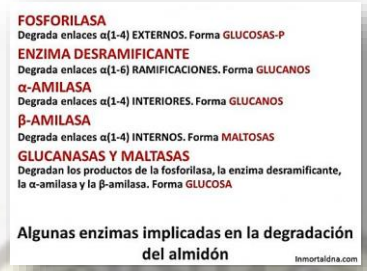


Fig.15 Tipos de enzima en la degradación del almidón

A continuación se explican algunos de los grupos de enzimas hidrolasas que participaran en nuestra hidrolisis enzimática para la hidrolisis del almidón, citando como ejemplos las más importantes:

- α-amilasa o α-1,4-glucán 4-glucanohidrolasa

Hidroliza los enlaces α-1,4-glucán en polisacáridos conteniendo tres o más unidades D-glucosa enlazadas α-1,4 y actuando al azar, sobre almidón, glucógeno, polisacáridos relacionados y oligosacáridos.

Se encuentra en los animales, vegetales y microorganismos. Según su procedencia presentan algunas características diferenciales:

1. Amilasa animal salivar y pancreática. Se consideran iso enzimas. De la pancreática, se originan principalmente la amilasa sanguínea y urinaria. Es dudosa la presencia en hígado, riñones y líquido cefalorraquídeo. Se encuentra también en el músculo, esperma y las heces así como en la leche de la mujer lactante.
2. Amilasa vegetal. Presente en avena, maíz, cebada, etc.
3. Amilasa de mohos. Enzima muy utilizada en industria.
4. Amilasas bacterianas. De utilidad industrial.

- β-amilasa o α-1,4-glucán malto hidrolasa

Hidroliza los enlaces α-1,4-glucán en polisacáridos de modo que separa sucesivas unidades maltosa de los finales no reductores de las cadenas. Actúa sobre almidón, glucógeno, polisacáridos relacionados y oligosacáridos produciendo beta maltosa por una inversión.

Se encuentra en todos los vegetales superiores. Ataca muy específicamente los enlaces 1-4 de las unidades de α-D-glucopiranosa.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

- **La glucoamilasa**

Hidroliza los glucanos por los extremos no reductores de la amilasa y la amilopectina de una manera efectiva y su acción prolongada puede convertir todo el almidón en glucosa como único producto final. A diferencia de la alfa amilasa, la glucoamilasa también puede hidrolizar el enlace alfa (1,6) **Fig.16** en los puntos de reacción de la amilopectina, aunque más baja velocidad que los enlaces alfa (1,4), las glucoamilasas son producidas por un diverso grupo de microorganismos, incluyendo bacterias levaduras y mohos.

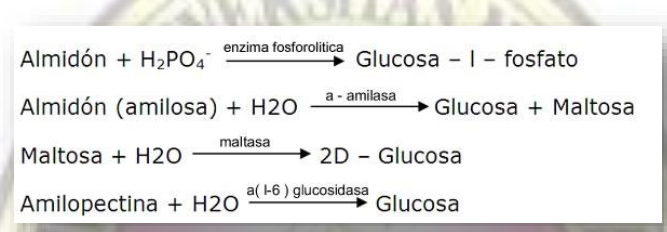


Fig.16 Reacciones producidas con las diferentes enzimas en la hidrolisis enzimática

2.3 Fermentación

2.3.1 Definición

La fermentación es un proceso catabólico de oxidación incompleta, totalmente Anaeróbico, siendo el producto final un compuesto orgánico. Estos productos finales son los que caracterizan los diversos tipos de fermentaciones.
Fue descubierta por Louis Pasteur, que la describió como la vie sans l´air (la vida sin el aire). La fermentación típica es llevada a cabo por las levaduras. También algunos metazoos y protistas son capaces de realizarla.

2.3.3 Usos de la fermentación

La fermentación sirve para 5 propósitos generales:
Enriquecimiento a través del desarrollo de una diversidad de sabores, aromas y texturas en los substratos.

-Preservación de cantidades substanciales de alimentos a través de ácido láctico, Etanol, ácido acético y fermentaciones alcalinas.

-Enriquecimiento de substratos con proteína, aminoácidos, ácidos grasos esenciales y vitaminas.

-Detoxificación durante el proceso de fermentación alimenticia.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

-Disminución de los tiempos de cocinado y de los requerimientos de combustible.

La fermentación tiene algunos usos exclusivos. Puede producir nutrientes importantes o eliminar anti nutrientes. Se pueden también preservar materias, la fermentación hace uso de energía de los alimentos y puede crear condiciones inadecuadas para organismos indeseables. Por ejemplo, avinagrando el ácido producido por la bacteria dominante.

2.4 Biopolímeros

Debido a que los materiales plásticos de uso masivo derivados del gas o el petróleo tienen una gran inercia química, no pueden ser atacados por los microorganismos presentes en el medio ambiente, por lo cual no son biodegradables. En contraste, existen los plásticos biodegradables o biopolímeros. Los "plásticos biodegradables" como los define la Sociedad Americana para los ensayos de Materiales (ASTM) y la Organización Internacional de Normalización (ISO), son aquellos que pueden pasar por un cambio significativo en la estructura química en condiciones ambientales específicas. Estos plásticos biodegradables pasan por el proceso de la degradación con la ayuda de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas **Fig.17**

Los biopolímeros existentes actualmente se clasifican en cuatro grupos: los extraídos de materias primas naturales (almidón, seda), los producidos por síntesis química de monómeros naturales (PLA), los producidos por microrganismos o bacterias genéticamente modificadas (PHB, PHV), y algunos derivados del petróleo (poliésteres, polivinil alcohol).
En la actualidad, estos polímeros conforman la base para la fabricación de plásticos de forma sostenible y eficiente medioambientalmente. A medida que se realicen más estudios para abaratar el coste y facilitar el proceso, se prevé que gradualmente irán remplazando los existentes polímeros derivados del petróleo.

Las principales ventajas que presentan los polímeros derivados de la petroquímica, y de las que se valen las industrias son: bajo coste, alta velocidad de producción, buenas propiedades mecánicas y de barrera, y buen sellado por calor. Por otro lado, las desventajas incluyen la disminución de los recursos de petróleo y gas, y por tanto el aumento de su coste, cuestiones medioambientales referidas a su degradación o incineración, reciclado antieconómico y con subproductos contaminantes, así como riesgos por toxicidad por los monómeros o oligómeros.
Una de las principales características que hace crecer el interés por los biopolímeros es la biodegradación. Ésta consiste en la degradación de un

polímero en ambientes naturales y que involucra cambios en la estructura química, pérdida de propiedades estructurales y mecánicas, y finalmente la conversión en agua, dióxido de carbono, minerales y productos intermedios como biomasa y materiales húmicos. La velocidad de degradación y los productos obtenidos vendrán determinados por factores químicos, biológicos y físicos del ambiente, como pueden ser la temperatura, humedad, pH o la presencia de O2.

Los materiales de desecho producidos por el uso de polímeros en el envasado han derivado en un impacto medioambiental considerable. El reciclado mecánico de los polímeros y la valorización energética por incineración son las estrategias principales para reducir los residuos de plástico. A pesar de los esfuerzos para reciclar los plásticos utilizados, el reciclaje no es ni práctico ni económico para ciertas aplicaciones, tales como bolsas de residuos o envases de alimentos. En este tipo de aplicación, el compostaje de los artículos producidos a partir de polímeros biodegradables tiene ventajas en comparación con otros tipos de gestión de residuos municipales. Otro factor que promueve el uso de polímeros biodegradables para aplicaciones de embalaje y otros de gran volumen, es la crítica dirigida a la industria para el uso de materias primas no renovables derivadas del petróleo.

Se han estudiado gran variedad de biopolímeros para conseguir unas propiedades físicas y mecánicas similares a los existentes polímeros derivados del petróleo. En la Tabla 1 se comparan algunas propiedades térmicas y mecánicas de los biopolímeros más comunes con LDPE, PS y PET. Se puede observar que por ejemplo el PLA sería un buen sustituto para el PET, y la PCL lo sería para el LDPE.

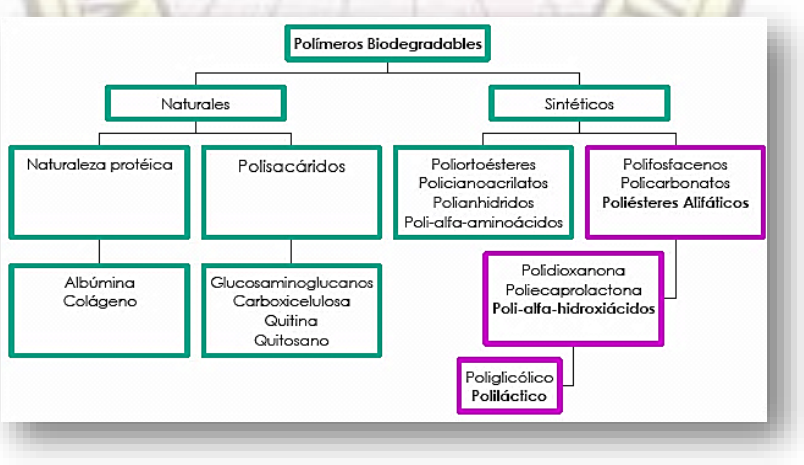


Fig.17 Polímeros biodegradables utilizados en aplicaciones biomédicas

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

2.5 Antecedentes

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) fue descubierto por el químico sueco **Scheelle** en 1780, pero su comercialización no tuvo lugar que hasta 1881 por Charles E. Avery en Massachussets.

El PLA ha sido objeto de muchas investigaciones desde hace algo más de un siglo. En 1845, Pelouze condensó ácido láctico por medio de una destilación con agua para formar PLA de poco peso molecular y un dímero cíclico del ácido láctico llamado láctico. Cincuenta años más tarde, en 1894, Bischoff y Walden intentaron sin éxito la producción de PLA a partir de la láctida. En 1932, **Wallace Carothers, científico en Dupont**, produjo un producto de poco peso molecular calentando el ácido láctico y sometiéndolo al vacío. En 1954, después de otros refinamientos, Dupont patentó el proceso de Carothers. Debido a los altos costes, este descubrimiento fue utilizado principalmente para la fabricación de suturas médicas, de implantes y como medio para dosificar medicamentos.

Más adelante, Watson (1948) publicó posibles aplicaciones del PLA para revestimientos y como constituyente en las resinas. Así mismo, en 1986, Lipinsky y Sinclair publicaron también sus hallazgos.

Cargill fue una de las primeras compañías que desarrollo los polímeros de ácido poli láctico. Cargill comenzó a investigar la tecnología de producción de PLA en 1987, y su producción en planta data de 1992. En 1997 Cargill se asoció con la empresa Dow Chemical Company, creando LLC de los polímeros de Cargill (CDP), instalado en Blair, Nebraska.

El coste de producción del monómero ha sido un impedimento al desarrollo extenso del polímero. Recientemente avances en la fermentación de la glucosa, han reducido el coste de producir ácido láctico, permitiendo un interés creciente en el polímero. Desde que el PLA fue descubierto en 1932 por Carothers (DuPont), quien obtuvo un producto de bajo peso molecular por calentamiento del ácido láctico al vacío, éste ha sido objeto de una amplia investigación. El método de polimerización por apertura de anillo (ROP) para obtener el ácido poli láctico ha demostrado ser el más eficiente, y es el método que utiliza la empresa productora más grande de PLA, Cargill Dow LLC, que produce más de 140.000 toneladas al año. Cargill Dow ha patentado este proceso continuo, donde combina los importantes beneficios ambientales y económicos de sintetizar tanto lacturo y PLA a partir de fuentes renovables.

La empresa ya enunciadas en la producción del PLA son dos compañías en el mundo: Cargill Dow y Chronopol Inc. Cargill Dow (Minneapolis), centra su producción en la elaboración de homopolímeros lineales de alta cristalinidad, y explora el campo de los copolimeros con aceite de soya epoxidado. Esta compañía tiene una capacidad instalada de 114,000 toneladas anuales de PLA

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

y el precio por libra del material es de alrededor de 0.75 a 0.90dólares la libra. Chronopol Inc. (Golden) tiene la capacidad de producir estero isómeros 100%puros cuyas propiedades aventajan a las de las mezclas de isómeros que tiene una pureza entre 93 y 97%. Tiene una capacidad instalada entre45.000 y 90.000 toneladas anuales y precios de4 a 6 dólares la libra.

Pinzón J. y colaboradores, estudiaron las diferentes etapas que involucra la poli condensación (oligomerización y polimerización) para obtener PLA. La etapa de oligomerización se trabajó en un estrecho intervalo de temperatura, 100-150°C, donde el modelo cinético que describe la reacción es una ley de potencias de orden tres, con energía de activación (Ea) de 22,7 Kcal/mol·K y factor pre-exponencial (A) de 3,28x10-7 L2/mol2h. Para la etapa de polimerización, estudiaron la influencia de la temperatura, el porcentaje de catalizador ($SnCl2{\cdot}2H2O$) y el tiempo de reacción, como variable de respuesta la temperatura de transición vítrea. Las mejores condiciones para la primera etapa son periodos de reacción entre 6 y 8 horas bajo vacío y temperatura de 150^0C. La segunda etapa, la de polimerización, la reacción procede más rápido a mayor temperatura, además, se observó una dependencia compleja entre la concentración de catalizador y el tiempo de reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con 0,4% de catalizador, 12 horas de reacción y 170°C, al igual que para 0,86% de catalizador, 16 horas de reacción y 170°C.

Achmad F. y colaboradores, polimerizaron ácido láctico por poli condensación en vacío, sin catalizadores, disolventes e iniciadores. El PLA fue sintetizado en 3 operaciones: destilación, oligomerización y polimerización. El peso molecular máximo obtenido de PLA fue de 90 KDa a 200 oC después de 89 h al vacío. Por encima de 200 oC, el PLA es degradado por escisión específica. En cuanto a la energía de activación (Ea) de la poli-condensación directa (DP) se determinó que debe ser mayor a la requerida para la polimerización catalizada por la apertura del anillo (ROP). Por otra parte, la E es mayor que la energía de desactivación (Ed), tanto para DP como para ROP. El rendimiento total de PLA y lacturo fue de 52-75% en peso. El método DP no catalizado puede tener aplicaciones en plantas de producción donde se requiere compactación y procedimientos de operación simple.

El paso final del proceso es la polimerización del lacturo para obtener PLA de alto peso molecular, esto se logra por medio de varios catalizadores.

Zhang X. y colaboradores, estudiaron el efecto de ácidos carboxílicos y alcoholes en la polimerización de lacturo en presencia de octeto de estaño. Postularon un mecanismo de polimerización para intentar explicar las controversias existentes en la literatura y su observación experimental. Alcóxido de estaño, un producto de la reacción entre octoato de estaño y el alcohol, se propone como sustancia de iniciación de la polimerización de lacturo a través del mecanismo de coordenadas-inserción. El alcohol puede afectar la polimerización a través de las reacciones de formación de iniciador,

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

transferencia y trans-esterificación. Los ácidos carboxílicos afectan a la polimerización por medio de una reacción de desactivación. El alcohol aumentó la rata de producción de PLLA mientras que el ácido carboxílico la disminuyó. Tanto el ácido carboxílico como el alcohol redujeron el peso molecular final del PLLA.

Mehta R., modeló la polimerización de lacturo, con un mecanismo de reacción de apertura de anillo que comprende la iniciación, propagación y terminación de la cadena. El modelo fue probado mediante la comparación de los resultados previstos en el peso molecular y en la distribución de peso molecular con los que están disponibles en la literatura. Las constantes cinéticas se obtuvieron, para diversos catalizadores (isopropóxido de aluminio, trifluoroacetato de hierro, isobutirato de hierro y lactato de zinc), al hacer coincidir los resultados simulados con los datos experimentales. El peso molecular del polímero formado es más sensible a kp (constante de propagación) que a kt (constante de terminación) a menor tiempo de reacción, mientras que el efecto de kt se pronuncia a tiempos de reacción prolongados. Un segundo modelo fue desarrollado con un mecanismo de polimerización por rompimiento de anillo catiónico, donde se considera una terminación por transferencia al polímero, terminación un molecular (de primer orden en relación con las especies activas) y terminación intermolecular. Las simulaciones se hicieron con los datos reportados para obtener las constantes de velocidad individual en la polimerización por apertura de anillo de lacturo, con octoato de estaño como catalizador.

El octoato de estaño ha sido el catalizador más utilizado en la reacción de apertura de anillo de lacturo, sin embargo, durante los últimos años muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores.

Gowda R. y Chakraborty D., encontraron al Zn (OAc)2·2H2O como un catalizador efectivo para la polimerización en masa por apertura de anillo de rac-lácturo (rac-LA), l-lacturo (l-LA), ε-caprolactona (CL) y δ-valerolactona (VL). La principal vía de iniciación en la polimerización se encontró que es a través del mecanismo de monómero activado y dependiendo de la naturaleza del alcohol. Un estudio cinético de la polimerización sugiere que la velocidad de reacción tiene una dependencia de primer orden de concentración de monómero, con valores de la constante de velocidad aparente (kapp) de la polimerización de rac-LA, l-LA, CL, y VL de 0,2323 h-1, 0,2688 h-1, 0,2475 h-1 y 0,3319 h-1, respectivamente.

Kohn R. y colaboradores, investigaron la polimerización por apertura de anillo de D, L-lacturo (PLA), la cual fue catalizada por primera vez por bis (trimetil triazaciclohexano) triflato de praseodimio ((Me3TAC) 2Pr (OTf)3). El efecto de la relación molar [LA]/ [Cat], de los disolventes, temperatura y tiempo de reacción son investigados en detalle. Los resultados muestran que el catalizador de praseodimio es muy eficiente en la polimerización por fusión a

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

una temperatura óptima de 170 ºC. La relación molar [LA]/ [Cat] optima fue de 1000, con un rendimiento del 97%. La cinética de la polimerización fue de primer orden para el lacturo y de medio orden para la concentración del catalizador y es acompañada por un alto grado de trans-esterificación. El D, L-PLA se obtuvo con pesos moleculares del orden 104 y con una buena conversión. A pesar de que este compuesto mostró buena eficiencia en la polimerización, tiene un punto en contra por ser un compuesto no usual y de alto valor, lo que aumentaría los costos para su uso en una planta.

Gruber P. R. y colaboradores, inventaron un proceso continuo para la producción de polímeros de lacturo de ácido láctico. El ácido láctico crudo es alimentado a un evaporador, dentro de este una porción del agua del alimento es removida en forma de vapor para concentrar el ácido láctico. Este ácido láctico concentrado es luego alimentado a un reactor de pre polimerización, del cual se obtiene polímeros de peso molecular promedio entre 400 y 2.500. El pre polímero obtenido es alimentado al reactor de lacturo, al igual que un catalizador (óxidos de metal, haluros de metal, polvos de metal, ycomponentes metálicos orgánicos derivados de ácidos carboxílicos), para aumentar la velocidad de ciclación. Se agrega calor para vaporizar el lacturo crudo, que es removido del reactor, mientras que se concentran en solución residuos de catalizador, entre otras impurezas. El vapor de lacturo crudo está compuesto de una mezcla de los 3 lacturos (L-lacturo, D-lacturo y meso-lacturo), además de agua residual y ácido láctico los cuales son necesarios retirar, por eso esta corriente es alimentada a un sistema de destilación para su purificación. Por último, se pasa al reactor de polimerización, en el cual se utiliza un catalizador; por lo general el octoato de estaño para obtener el polímero de alto peso molecular.

Los procesos de polimerización presentan un conjunto de características cinéticas, fisicoquímicas y de parámetros de calidad, que al considerarlas en conjunto conllevan a la formulación de modelos matemáticos peculiares de los procesos de polimerización. El modelamiento y diseño de reactores de polimerización están siendo muy estudiados, debido a la importancia que tiene su funcionamiento sobre la calidad y las propiedades finales del material obtenido.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Capítulo III

PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN Y GLUCOSA A PARTIR DE LA PAPA

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

3.1 Papa

La papa (*solarum tuberosum*) es un vegetal que se clasifica dentro de los tubérculos y almacena sus reservas de energía como almidón, en la raíz o tubérculo tal como se muestra en la **Fig.18** la papa generalmente presenta la composición siempre (base húmeda % P/P): agua (80+2%), almidón (18+2), celulosa y hemicelulosas (1.5+0.5%), glucosa (0.4+0.3%) y proteínas (2+1.5%). Por lo tanto el almidón es su mayor componente. Se estima que entre 65 y 87 % de materia seca en este carbohidrato **Tabla N°1**.

Solanum tuberosum, **Fig.18** aspecto de la parte basal de la planta, en la que se muestran los tallos aéreos, los rizomas, los tubérculos y las raíces. En negro, el tubérculo "madre" o "semilla" que dio origen a la planta.

Lo que permite que al comparar con otras especies de tubérculos sea una gran fuente de obtención de almidón útil para procesos industriales.

TABLA N° 1 Comparación de contenido de almidón en los tubérculos.

TABLA N°1 **CONTENIDO DE ALMIDÓN EN LA PAPA, MAIZ Y YUCA**	
PRODUCTO	**PORCENTAJE DE ALMIDÓN**
Papa fresca	18% a 28%
Papa seca	65% a 87%
Yuca Fresca	22% a 26%
Yuca Seca	58% a 62%
Maíz	57% a 63%

3.2 Extracción del Almidón *(Solanum Tuberculum)*

Se llama **almidón de papa**, **harina de papa**, **fécula de patata** o **chuño** al almidón extraído de patatas. Las células del tubérculo de patata contienen

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

granos de almidón (leucoplastos). Para extraerlo, las patatas se machacan, liberando así los granos de almidón de las células destruidas.

El almidón de papa contiene típicamente grandes gránulos ovales a esféricos, cuyo tamaño oscila entre 5 y 100 µm Fig.19. El almidón de papa es muy refinado, conteniendo una cantidad mínima de proteína y grasa. Esto da al polvo un color claro blancuzco, teniendo el almidón cocido características típicas como el sabor neutral, buena claridad, alta fuerza cohesionadora, textura larga y una tendencia mínima a formar espuma o amarillear la solución.

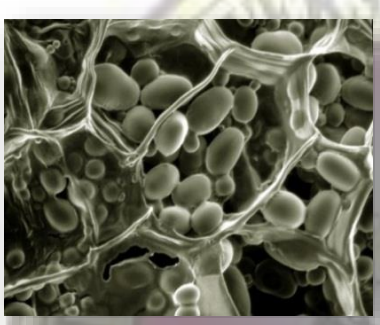


Fig.19 Granos de almidón en células de patata visto con un microscopio electrónico de barrido.

El almidón de patata contiene aproximadamente 800 ppm de fosfato enlazado a él, lo que incremente la viscosidad y da a la solución un carácter ligeramente aniónico, una baja temperatura de gelatinización (aproximadamente 60 °C) y un alto poder de hinchazón.

El almidón de papa, o harina de chuño, comúnmente conocido como chuño ingles en los mercados municipales de Lima, es un producto que se destina tanto al consumo humano como al intermedio y al industrial.

La producción de almidón de papa requiere, como insumos, de variedades con un alto porcentaje de materia seca (más del 25 %) ya que existe una alta correlación entre esta y el contenido de almidón.

Se pueden utilizarse, en general, papas de cuarta categoría con un adecuado proceso de rectificado.

3.3 Fabricación del Almidón de papa (Solanum Tuberculum)

El proceso de fabricación de almidón de papa pasa por las siguientes fases que se describen a continuación: (ver **el Gráfico N°1**)

- **Lavado:** En esta etapa se lavan cuidadosamente las papas, para luego examinarlas para que no con tengan partes sucias o maltratadas.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

- **Molienda:** Una vez que las papas han sido verificadas, estas se trasladan a un molino, donde se muelen finamente hasta obtener una masa suave.

- **Extracción:** La masa que fue creada se envía a una zaranda vibratoria, donde se le agregará agua con el fin de extraer el almidón. Posteriormente el almidón es colocado en tinas de decantamiento.

- **Decantamiento:** En estas tinas se mantiene el almidón en reposo absoluto, lo cual permite que el almidón se asiente en el fondo de las tinas. Una vez que haya descendido el almidón, el agua es retirada de las tinas.

- **Secado:** El almidón es expuesto al sol con el fin de eliminar o disminuir la humedad provocada por el agua, después el almidón pasa por un túnel de secado donde se extrae completamente los residuos de agua.

- **Molienda:** Finalmente el almidón es colocado en un molino, el cual lo convierte en un polvo suave, listo para utilizarse.

Gráfico N°1 Proceso de obtención del almidón de papa

3.4 Hidrólisis del almidón para la obtención de glucosa

3.4.1 Desdoblamiento hidrolítico del almidón

Las enzimas responsables son las Amilasas un grupo de enzimas que pertenecen a la categoría de las hidrolasas. Debido a su modo de acción se dividen en α-amilasa y ß-amilasa **Fig.20**. La primera desdobla las

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

macromoléculas de la amilosa y la amilopectina, de las cuales se compone el almidón, en unidades de 6-7moleculas de Glucosa. Con más tiempo de exposición esa enzima logra desdoblar a estos oligosacáridos llevándolos a maltosa, punto en el que la enzima maltasa se encarga de desdoblar esta molécula hasta Glucosa **Fig.21**.

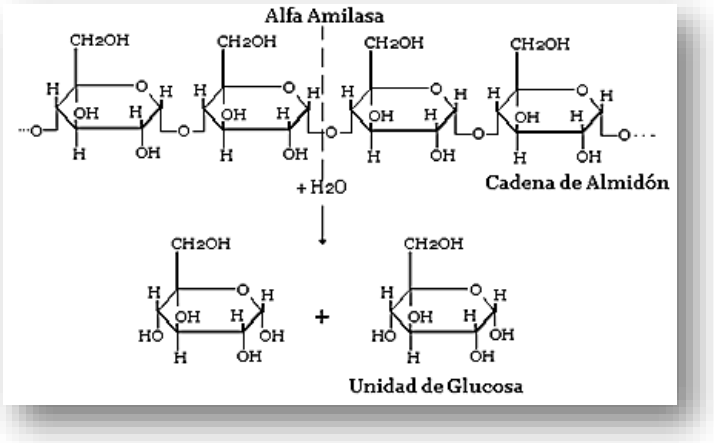


Fig.20 Hidrólisis de la amilasa la enzima de alfa-amilasa (diagrama de haworth)

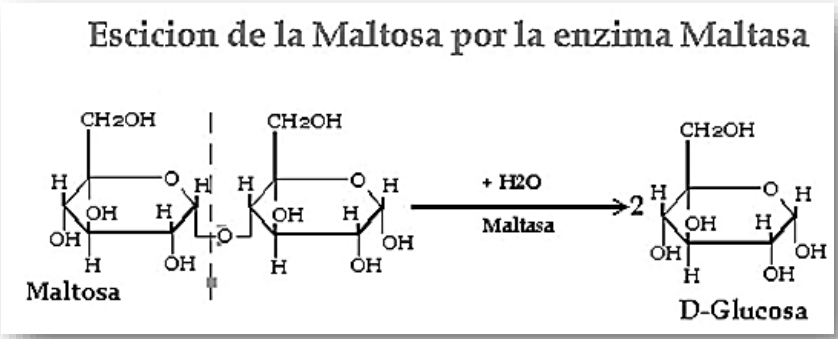


Fig.21 Obtención de la glucosa por la enzima de la maltosa (diagrama de haworth)

Su actividad enzimática es óptima entre los 68 y 70 grados centígrados, tiene la habilidad de cortar (hidrolizar) las cadenas tanto lineales de la amilasa como las ramificadas de la amilipectina en cualquier punto al azar transformándolas en cadenas más cortas.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

No puede cortar los puntos ramificados enlaces alfa (1-6).
A esta enzima se le denomina enzima de licuefacción, este término se le suele observar cuando trabaja con adjuntos, ya que el alfa amilasa trabaja con las cadenas al azar **Fig. 22 y 23**

También se le puede llamar enzima dextrinogenica ya que forma muy lenta puede transformar dextrinas en maltosas y glucosas **Fig. 24**.

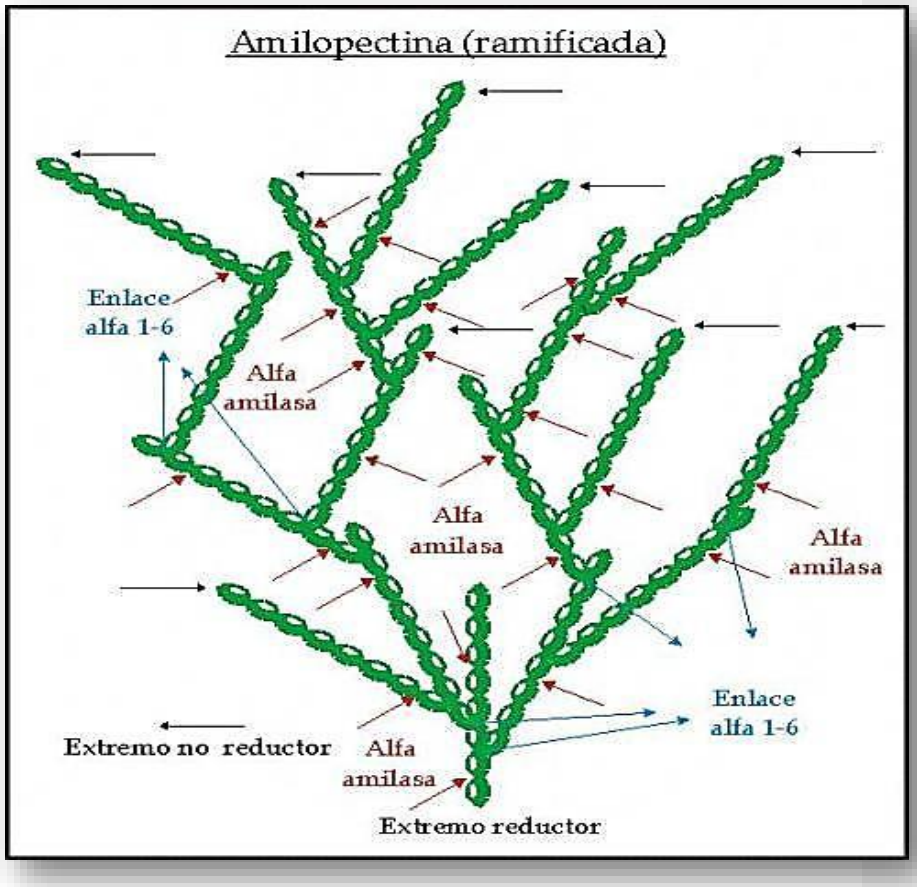


Fig.22 Representación de la hidrólisis de la molécula de la amilopectina por acción de Alfa amilasa

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

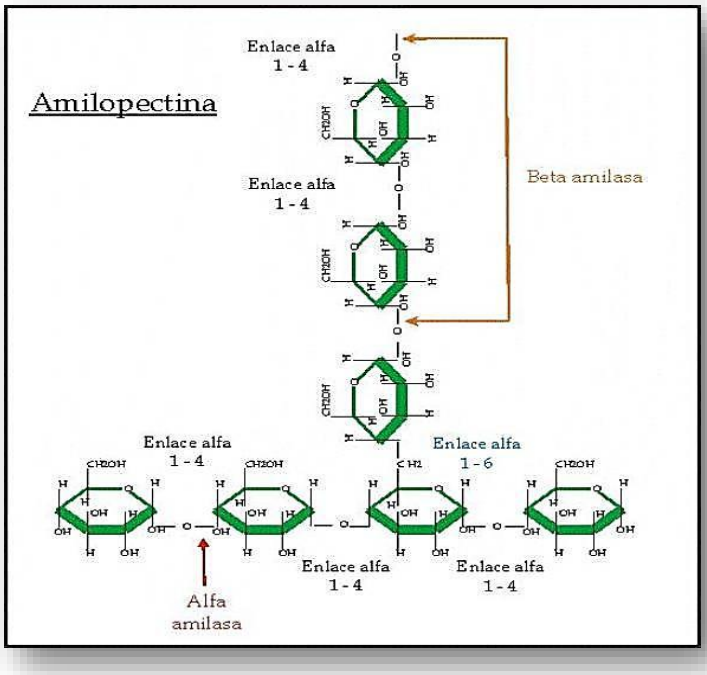


Fig. 23 Representación de la hidrólisis de una molécula de amilopectina por acción de alfa beta amilasa.

Como resultado de la hidrólisis de la amilopectina por acción de la alfa – amilasa se obtiene restos de cadenas denominadas dextrinas **Fig.24**

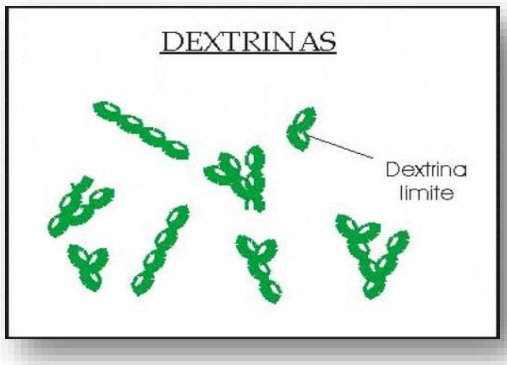


Fig.24 Resultado de la hidrolisis de la amilopectina por acción de la alfa-amilasa

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

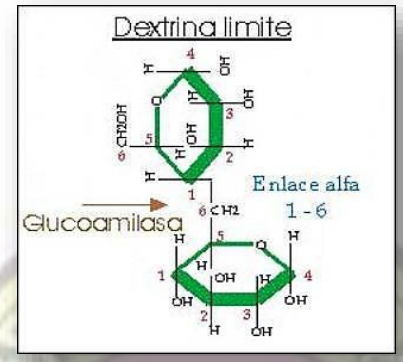


Fig. 25 Representación de la molécula dextrinica limite.

En la gráfica se demuestra como en la glucoamilasa ataca los enlaces alfa 1-6 de la dextrina límite para transformarlos en glucosa **Fig. 25**

La ß-amilasa puede desdoblar las moléculas de amilosa y amilopectina **Fig.26** pero solo a partir de los extremos no reductores de estas moléculas. Cada vez son escindidas dos unidades de glucosa en forma de maltosa, punto en el que la maltasa entra en juego. Las moléculas de amilasa son desdobladas de esta forma pero las de amilopectina son solo desdobladas en un 50% ya que la enzima no puede desdoblar las ramificaciones propias de esta macromolécula, se hace necesaria entonces la intervención de la a-amilasa para desdoblarla por completo.

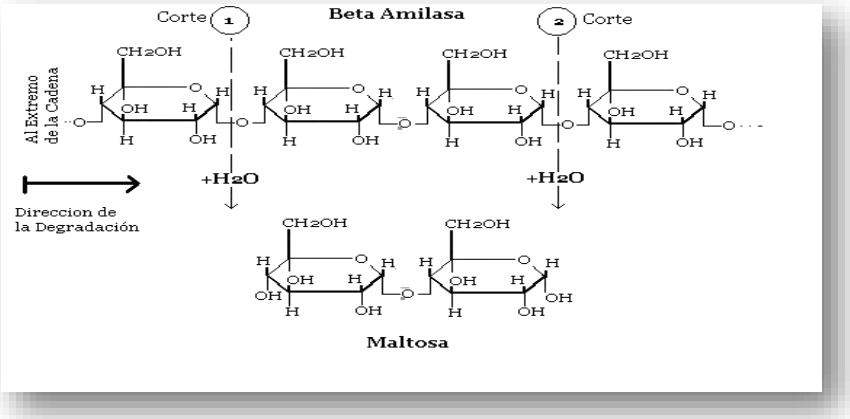


Fig.26 Hidrólisis de la amilasa por la enzima beta amilasa(diagrama de hawoth)

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Su actividad enzimática es óptima entre los 60 a 65 grados centígrados (pero arranca a los 52 grados centígrados), tiene la habilidad de cortar (hidrolizar) moléculas de amilosa, desde el extremo no reductor e incluso las cadenas antes del enlace alfa 1-6 de amilopectina partiendo del extremo no reductor, corta las cadenas en los enlaces alfa 1-4 cada dos unidades de glucosa formando maltosa **Fig. 27**

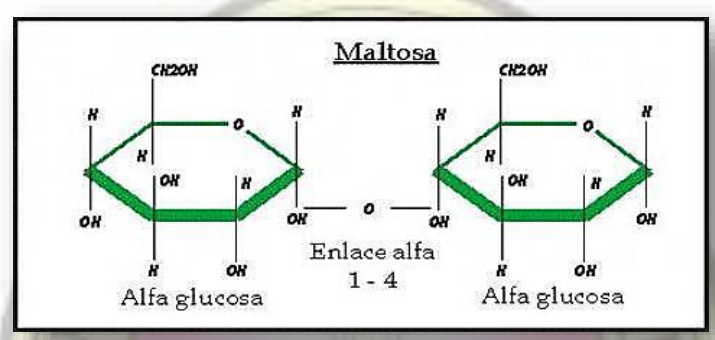


Fig. 27 Resultado de la hidrólisis

No puede atacar los enlaces 1-6 de la ramificación de la molécula de amilopectina por lo tanto está limitada a cortar cadenas lineales (desde extremo no reductor).

Tiene la capacidad de formar rápidamente maltosa y se le suele llamar enzima de fermentabilidad.

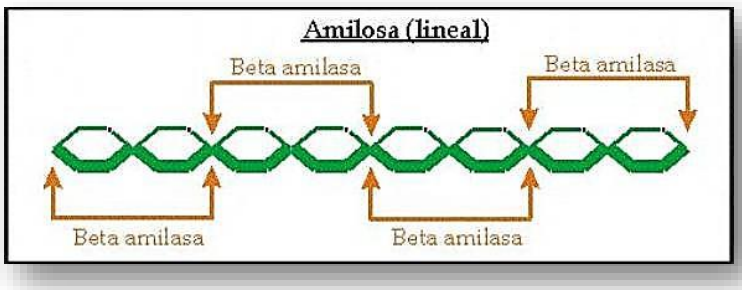


Fig. 28 Hidrólisis de amilasa por enzima beta amilasa

Representación gráfica de la hidrólisis de la amilasa por la enzima de la beta amilasa transformando la cadena lineal en trozos de maltosa (dos unidades de glucosa unidas en sí) **Fig. 28 y 29**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Fig.29 Resultado de la hidrólisis

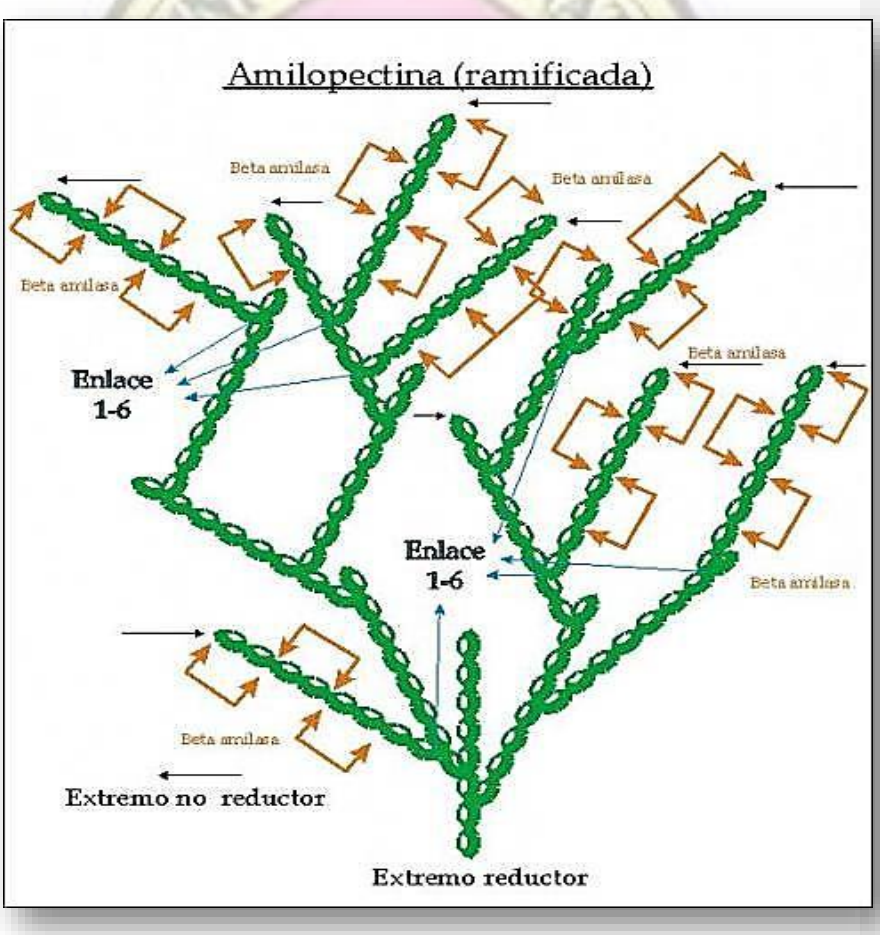


Fig. 30 Representación gráfica de la hidrólisis de la molécula de la amilopectina por acción de la beta amilasa.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

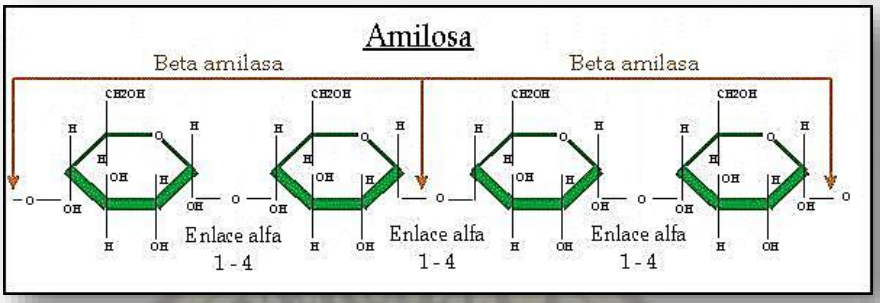


Fig. 31 Representación de la hidrólisis de la amilasa por la beta amilasa

Como muestra la gráfica, la beta amilasa corta los enlaces 1-4 desde los extremos no, reductores formando maltosa de las cadenas lineales sin poder hidrolizar los enlaces 1-6 **Fig. 30 y 31**

3.5 Fabricación de la Glucosa de Almidón

La hidrólisis industrial del almidón comprende 3 etapas (Gráfico N° 2) sucesivas:

• **Gelatinización**: Cuando el almidón es calentado en agua en exceso, este cae en una fase de transición; esta fase está asociada con una difusión de agua dentro del gránulo y posterior región amorfa, hidratación e hinchazón radial, pérdida de birrefringencia, pérdida del orden de región cristalina y lixiviación de la amilosa y amilopectina.

• **La licuefacción o dextrinización:** es el proceso mediante el cual a partir de un almidón gelatinizado se obtiene una rápida disminución de la viscosidad en virtud de una hidrólisis parcial. En esta etapa se producen polisacáridos de longitud intermedia (malto dextrinas con 5 a 10 unidades de glucosa) y pequeñas cantidades de polisacáridos de alto peso molecular, como también algunos de bajo peso molecular (glucosa, maltosa entre otros).

• **Sacarificación:** a partir de las malto dextrinas de la etapa anterior se completa la hidrólisis total del almidón a glucosa. En la digestibilidad de almidones como materia prima, muchos factores como el tamaño de particular, relación de amilosa: amilopectina, extensión de la asociación molecular entre los componentes del almidón, grado de cristalinidad, longitud de la cadena de amilosa y presencia de complejos lípidos-amilosa, juegan un papel importante en la degradación hidrolítica

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

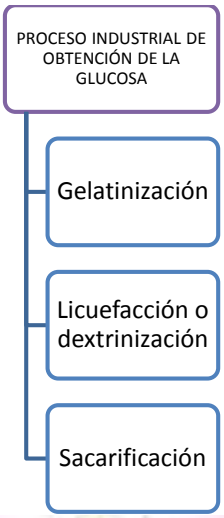


Gráfico N°2 Proceso de Obtención Industrial de la Glucosa de Almidón

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

CAPÍTULO IV

ÁCIDO LÁCTICO

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

4.1 Ácido Láctico

Un ácido (del latín acidus, que significa agrio) es considerado tradicionalmente como cualquier compuesto químico que, cuando se disuelve en agua, produce una solución con una actividad de catión hidronio mayor que el agua pura, esto es, un pH menor que 7.

Los ácidos pueden existir en forma de sólidos, líquidos o gases, dependiendo de la temperatura. También pueden existir como sustancias puras o en solución.

El ácido láctico, o su forma ionizada, el *lactato,* es un compuesto químico que juega importantes roles en diversos procesos bioquímicos, como la fermentación láctica. Es un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo, lo que lo convierte en un ácido α-hidroxílico (AHA) de fórmula H3C-CH (OH)-COOH-(C3H6O3).

El ácido láctico es un compuesto incoloro, es un líquido viscoso y no volátil, su masa molecular es de 90,08 g/mol.

El ácido láctico es inofensivo en grandes cantidades en mamíferos y humanos. Es sumamente soluble en agua. Se descompone fácilmente a la biosfera con formación de moléculas de agua y CO2, que no son nocivos para el medio ambiente.

El ácido láctico se utiliza además de monómero para la obtención del ácido poliláctico (PLA), como un acidulante en alimentos. Si se convierte a ésteres se puede utilizar como un disolvente verde para la limpieza de metales, pinturas, y recubrimientos. Es miscible en agua y etanol, y exhibe baja volatilidad. Algunas de las propiedades físicas y termodinámicas del ácido láctico están detalladas en la **Tabla 2**.

El ácido láctico es utilizado ampliamente en la industria alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, la alimentación animal, entre otros.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Propiedades físicas y termodinámicas	
Fórmula	$CH_3CH(OH)COOH$
Peso molecular	90,08 g/mol
Temperatura de fusión	53ºC (formas puras), 16,8ºC (para mezcla racémica)
Temperatura de ebullición	122ºC (12 mmHg)
Estructura cristalina	S-ácido láctico: ortorrómbico
Densidad del sólido	1,33g/ml (20ºC)
Densidad del líquido	1,224 g/ml (20ºC, 100% subenfriado)
Solubilidad en agua	86 m/m% (20ºC)
Calor de fusión	16,8 kJ/mol (para L(+))
Calor de formación	- 693,4 kJ/mol (para L(+))
Capacidad calorífica	1,41 J/(mol·K) (para ácido láctico cristalino a 25ºC)
Viscosidad	28,5 mPas (sol. en agua al 85,3%, 25ºC)
pKa	3,86

Tabla 2. Principales propiedades físicas y termodinámicas de ácido láctico

La demanda global de ácido poli láctico y esteres de lactato para el 2001 fue de 86,000 toneladas, con un mercado dominado por el sector de alimentos y bebidas y la industria del cuidado personal. PURAC BIOCHEM (Holanda) es el lider mundial en producción biotecnológica del ácido láctico.

4.1.1 Isomerismo óptico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxilpropiónico) es el hidroxiácido más simple que contiene un átomo de carbono asimétrico y existe en dos configuraciones óptimamente activas, dextrógira y levógira, frecuentemente denominadas D (-) y L (+) ácido láctico. Cada una de las dos configuraciones tiene diferentes efectos a la luz polarizada, el isómero L (+)- gira en el plano de la luz polarizada en el sentido de las agujas del reloj, el isómero D (-)-, gira en el sentido contrario.

Hay dos isómeros ópticos, el D (-) láctico y L (+) láctico y una modificación racémica constituida por fracciones equimolares de las formas L (+) y D (-) **Fig 31**. A diferencia del isómero D (-), la configuración L (+) es metabolizada por el organismo humano. Además, los seres humanos y otros mamíferos producen el L (+)-enantiómero, mientras que los dos enantiómeros juntos, el D (-)- y el L (+)-enantiómero **Fig32**, sólo se producen en sistemas bacterianos.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

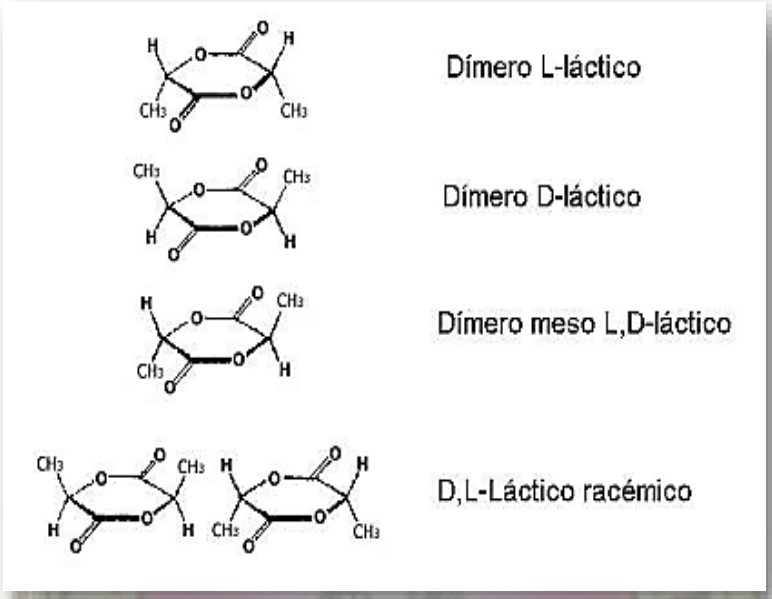
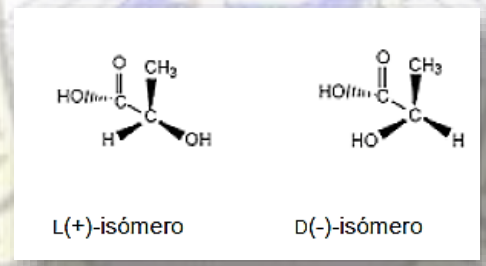


Fig. 31 Diferentes estereo isómeras del Láctide.



. **Fig. 32 Ácido láctico con sus isómeros D y L**

4.2 Obtención del Ácido Láctico

4.2.1 Síntesis Química

El ácido láctico es el ácido carboxílico más común en la naturaleza. Fue descubierto en 1780 por el químico experimental Carl Wilhelm Scheele quien lo aisló del suero de leche agria, aunque no fue hasta 1881 cuando fue producido

Con formato: Fuente: (Predeterminada) Arial, Color de fuente: Negro

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

industrialmente por Charles Avery en Littleton, Massachusetts, obteniéndolo por un proceso de fermentación de azúcares vegetales.

En 1950, en Japón, empezó la producción de ácido láctico sintético mediante lactonitrilo. Éste se obtenía a partir de acetaldehído y ácido cianhídrico, y se hidrolizaba posteriormente para obtener el ácido láctico.

El ácido láctico se puede fabricar tanto por fermentación de carbohidratos como por síntesis química. La vía química o petroquímica de obtención del ácido láctico se observa en la Gráfico. 4, donde el ácido láctico producido por esta vía es una mezcla racémica ópticamente activa de L (+)- y D (-)-enantiómeros. La producción petroquímica del monómero prevaleció hasta fines de 1990, cuando fue economizado el proceso de fermentación.

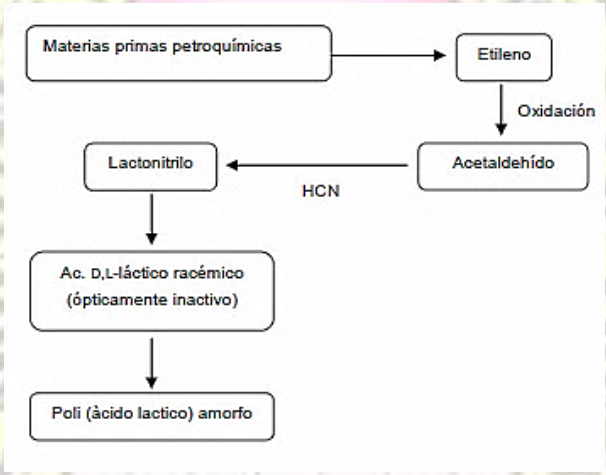


Gráfico 3. Vía de obtención petroquímica del ácido láctico

En este proceso, el ácido cianhídrico se añade al acetaldehído en presencia de una base para obtener lactonitrilo (**1**). Luego éste se purifica por destilación y se hidroliza a ácido láctico con ácido clorhídrico o bien con sulfúrico, obteniendo la correspondiente sal de amonio y el ácido láctico (**2**). Posteriormente, el ácido láctico se esterifica con metanol produciendo metil lactato (**3**), el cual se aísla y purifica por destilación y se hidroliza con agua bajo condiciones catalíticas, produciendo ácido láctico y metanol (**4**).

(1) $$HCN + CH_3CHO \xrightarrow{[OH^-]} CH_3CHOHCN$$

(2) $$CH_3CHOHCN + H_2O + \frac{1}{2}H_2SO_4 \rightarrow CH_3CHOHCOOH + \frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$$

(3) $$CH_3CHOHCOOH + CH_3OH \rightarrow CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O$$

(4) $$CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCOOH + CH_3OH$$

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Durante unas décadas, el ácido láctico sintético y el obtenido por fermentación compitieron industrialmente, aunque desde la década de los 90 prácticamente todo el ácido láctico proviene de la fermentación. Esto se debe a que es más respetuosa con el medio ambiente, y además, la ruta sintética tiene bastantes limitaciones importantes, como una capacidad limitada debido a la dependencia de un subproducto de otro proceso, inhabilidad para obtener sólo el isómero deseado L, y unos costes de obtención elevados.

4.2.2 Fermentación

4.2.2.1 Fermentación Láctica

La fermentación láctica es un proceso celular anaeróbico donde se utiliza glucosa para obtener energía y donde el producto de desecho es el ácido láctico **(gráfico 4)**. Este proceso lo realizan muchas bacterias (llamadas bacterias lácticas), también lo hacen algunos hongos.

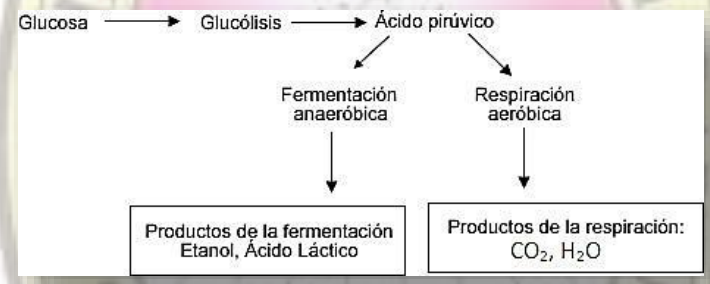


Gráfico 4. Productos de la fermentación

4.2.2.2 Tipos de Fermentación

Estos procesos de fermentación pueden ser clasificados según el tipo de bacterias utilizadas**:**

(I) Método hetero-fermentativo: produce menos de 1,8 moles de ácido láctico por mol de hexosa, con otros subproductos en cantidades significativas, tales como ácido acético, etanol, glicerol, manitol y el dióxido de carbono. Las bacterias que tienen este tipo de metabolismo son: Lactobacillus brevis, Lactobacillus buchneri, Lactobacillus bifidus, además incluye las bacterias del genero Leuconostoc.

(II) Método homo-fermentativo: conduce mayores rendimientos de ácido láctico y niveles más bajos de subproductos, y se utiliza en el sector

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

industrial. El rendimiento de conversión de la glucosa en ácido láctico es más del 90 %. Las bacterias que tienen este tipo de metabolismo son: Lactobacillus delbrueickii, Lactobacillus bulgaricus, Lactobacillus leichmanii, Lactobacillus casei y salivarus, además incluyen los géneros Pediococcus y Streptococcus.

Para la obtención del ácido láctico por la homo-fermentación ya que como lo hemos explicado permite obtener la mayor cantidad de ácido láctico en condiciones anaerobias, la fermentación responde a la necesidad de la célula que es de generar la molécula de NAD+, que ha sido consumida en el proceso energético de glucólisis, en donde la célula transforma y oxida la glucosa en un compuesto de tres átomos de carbono, el ácido pirúvico, obteniendo dos moléculas de ATP; sin embargo, en este proceso se emplean dos moléculas de NAD+ que actúan como aceptores de electrones y se reducen a NADH. Para que puedan tener lugar las reacciones de la glucólisis productoras de energía es necesario re oxidar el NADH; esto se consigue mediante la cesión de dos electrones del NADH al ácido pirúvico, que se reduce a ácido láctico **Fig.33**

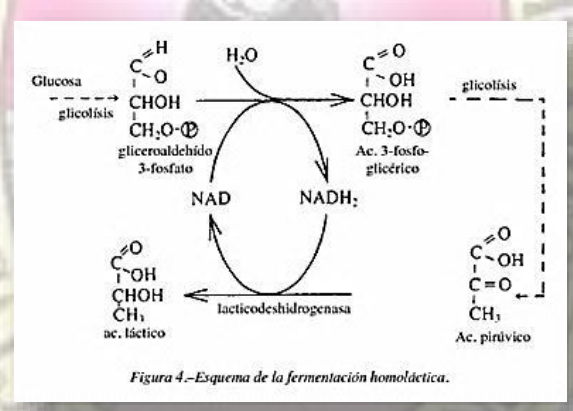


Figura 4.–Esquema de la fermentación homoláctica.

Fig.33 Fermentación homoláctica para obtener ácido láctico

Durante la fermentación ácida homoláctica, una molécula de glucosa se transformará, en condiciones óptimas, en dos moléculas de ácido láctico. En la fermentación ácida heteroláctica, los productos de fermentación son una molécula de dióxido de carbono, una de etanol y una de ácido láctico. En la **Fig.34** se muestran de forma detallada las reacciones que ocurren y los productos obtenidos en cada una de este tipo de fermentaciones.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

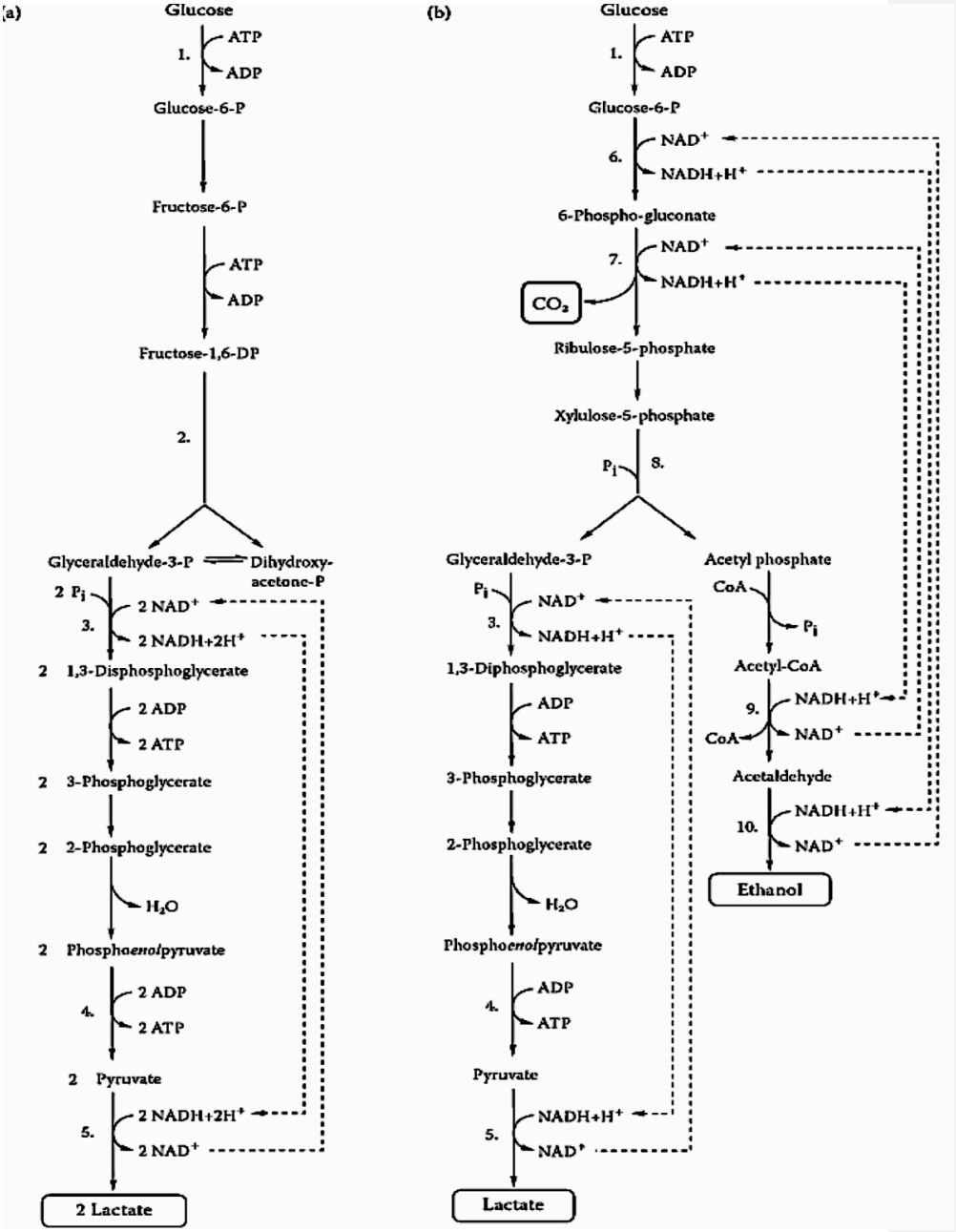


Fig. 34. Principales vías de fermentación de la glucosa. a) fermentación homoláctica. b) fermentación heteroláctica. Enzimas: 1. Glucoquinasa, 2. Fructosa-1,6-difosfato aldolasa, 3. Gliceraldehido-3-fosfato dehidrogenasa, 4. Piruvato quinasa, 5. Lactato dehidrogenasa, 6. Glucose-6-fosfato dehidrogenasa, 7. 6-fosfato-gluconato dehidrogenasa, 8. Fosfoquetolasa, 9. Acetaldehido dehidrogenasa, 10. Alcohol dehidrogenasa.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Estas bacterias homofermentivas, produciendo ácido láctico, con una relación de 1,8 moles de ácido láctico por mol de hexosa (más del 90% del ácido láctico se produce a partir de la glucosa). Estas familias conducen a grados de conversión altos a partir de alimentos almacenados en unas condiciones de fermentación estándar, es decir, a pH bajo o neutro, temperatura alrededor de 40ºC y baja concentración de oxígeno.

4.2.2.3 Microorganismo presente

En la fermentación de glucosa estará presente una variedad de microorganismos propios del medio pero el que destacamos es la bacteria de *Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus, ya* que es la bacteria promotora de la degradación glucósica para la obtención del ácido láctico.

-Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus

Los *Lactobacillus Delbrueckii* son Gram-positivos, anaerobios facultativos, no móviles, no forman esporas, y los podemos observar en forma de bastoncillo, su rango de tamaño es de 0.5-0.8 x 2.0-9.0 mm, son miembros del ácido láctico. Al igual que otras bacterias ácido lácticas, son tolerantes a la acidez, no puede sintetizar porfirinas, y poseen un metabolismo fermentativo estrictamente con ácido láctico como producto metabólico final importante **Tabla 3.**

Los *Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus* son Homo-fermentativos facultativos, producen ácido láctico D a partir de azúcares de hexosa, y son incapaces de fermentar pentosas, crecen en un número relativamente restringido de hidratos de carbono y por lo general requiere ácido pantoténico y niacina.

REFERENCIA DESCRIPCIÓN : *Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus*	
Reino	Bacteria
División	Firmicutes
Clase	*Bacilli*
Orden	*Lactobacillales*
Subespecie	*Bulgaricus*
Género	*Lactobacillus*
Especie	*L. delbrueckii*
Familia	*Lactobacillaceae*

Tabla 3.Clasificación científica de la bacteria *Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus*

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

4.2.2.4 Parámetros de Fermentación

Los principales parámetros que se deben tomar en cuenta para la producción de ácido láctico en el proceso de fermentación son:

- **Temperatura**

Crea las condiciones óptimas para el desarrollo de microorganismos responsables. Ejerce una influencia fundamental en la calidad del almidón fermentado, y de ello depende además de la duración de la fermentación.

La temperatura más favorable para el desarrollo de Lactobacilos que intervienen en la fermentación de almidón de papa "*Solanum tuberosum L",* viene a ser 30 °C. A esta temperatura se garantiza sobre todo una rápida propagación de la acidez y con esto una reducción del tiempo de fermentación, por desgracia a esta ventaja se une un inconveniente. El producto así preparado tienen mal aroma, ya que las bacterias lácticas hetero-fermentativas no se multiplican suficientemente.

La temperatura alta favorece el ablandamiento del almidón por proceso autolitico enzimáticos y la aparición de sustancias mucilaginosas, y se acelera la destrucción del ácido ascórbico que tienen gran valor y la glucosa fermentada presenta peor color.

Para evitar estas pérdidas de calidad, es práctica corriente mantener la temperatura de fermentación entre 10 y 20 °C.

- **Exclusión de aire**

Las bacterias lácticas pertenecen a los microorganismos anaerobios facultativos, es decir, que pueden desarrollarse tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. Sin embargo, la fermentación no tiene lugar en presencia de aire, por lo que se toman las correspondientes medidas para desalojarlo procurando que durante la fermentación no penetre aire de nuevo. Las bacterias productoras de ácido láctico, especialmente hongos levaduras, que solo son conveniente en cantidad limitada en la primera fase de la fermentación.

La mejor forma de evitar la presencia de oxígeno en el proceso de fermentación consiste en cerrar herméticamente el tanque de fermentación, usando recipientes de gomas con hojas de plásticos.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

4.2.2.5 Producción Fermentativa Biotecnológica

En la actualidad se prefiere la vía fermentativa biotecnológica, debido a la necesidad de obtener ácido láctico ópticamente puro.

Los factores limitantes en la producción de ácido láctico por la vía fermentativa son principalmente, la baja concentración de bacterias lácticas en el sistema y la inhibición del crecimiento por el producto por lo tanto se aplica la vía fermentativa biotecnológica para ir incrementando la concentración de las bacterias lácticas, y así obtener mejores resultados en menores tiempos.

Las bacterias lácticas están conformadas por un amplio grupo de bacterias no esporuladas. Debido al gran número de bacterias lácticas sólo son de interés los géneros altamente productores de ácido láctico.

"La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos que tienen la ventaja de formar enantiómeros D (-) o L (+), óptimamente activos. La producción biotecnológica depende del tipo de microorganismo utilizado, la inmovilización o recirculación del microorganismo, el pH, la temperatura, la fuente de carbono, la fuente de nitrógeno, el modo de fermentación empleado y la formación de subproductos.
Las bacterias que pueden utilizarse para la producción de ácido láctico son cocos y bacilos Gram positivos, anaerobios facultativos, no esporulados, inmóviles y catalasa negativo, pertenecientes a los géneros Lactobacillus, Carnobacterium, Leuconostc, Tetragenococus como en este caso hemos utilizado el *Lactobacillus Delbrueckii Bulgaricus*".

4.2.2.6 Producción Industrial del Ácido Poliláctico

En la producción biotecnológica de ácido láctico, se ha utilizado como sustrato, almidón extraído de papa "*Solanum tuberosum L",* y para la producción del ácido láctico se requiere de los siguientes etapas:

1) Hidrólisis del sustrato hasta almidón fermentable.
2) Fermentación de almidón a ácido láctico.
3) Separación o eliminación de biomasa y partículas sólidas (proteínas) del medio de fermentación.
4) Hidrolisis del lactato de calcio.
5) Recuperación y purificación del ácido láctico obtenido **(Tabla 4)**
6) Eliminación del color **Fig.35**

Para la producción industrial de ácido láctico son de mayor importancia las bacterias lácticas homo-fermentativas, aquellas que sólo producen ácido láctico, por filtración, concentración y acidificación.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

En el método de obtención comercial, al sustrato se le adiciona una fuente de vitaminas y de cofactores, se utiliza una mezcla de 10 a 15 % de glucosa, 10% $CaCO_3$ (carbonato cálcico) para neutralizar el ácido de la fermentación y obtener disoluciones de lactato cálcico soluble, cantidades menores de fosfato de amonio, extracto de levadura y un neutralizante. El rendimiento de la producción es de 2g de ácido por litro de caldo de cultivo/hora. La bacteria presente en la fermentación, *Lactobacilli*, es bastante sensible al pH y solamente es productiva en un pequeño intervalo.

A un pH alrededor de 7 (pH neutro), el ácido láctico se ioniza.
El medio se inocula y se agita sin aireación para optimizar la neutralización del ácido formado. La fermentación dura entre 2 a 4 días y se termina cuando todo el almidón es consumido, con el fin de facilitar la purificación. Al final de la fermentación el medio es ajustado a pH 10 y calentado para solubilizar el lactato de calcio y coagular proteínas presentes. Posteriormente el medio se filtra para remover sustancias insolubles, así como biomasa. . El aislamiento del ácido láctico y la eliminación del agua requieren la adición de un producto fuertemente ácido, como el ácido sulfúrico, para protonar la sal del lactato mientras que al mismo tiempo se produce un mol de sal por cada mol de ácido, seguido de filtración para remover el sulfato de calcio formado que se desecha obteniéndose una tonelada de yeso por tonelada de ácido láctico producido. Después se concentrara por evaporación el ácido láctico puro, para su purificación. En el **Gráfico 6**, puede observarse un esquema simplificado de la producción de ácido láctico.

El producto obtenido del proceso de fermentación contiene más de un 99,5% de L- isómero y 0,5% de D-isómero.

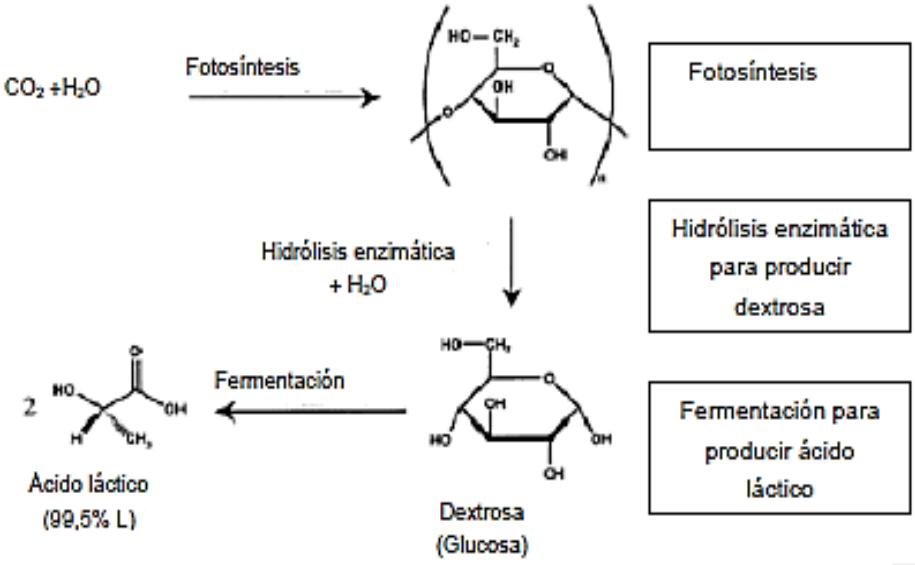


Fig.35 Síntesis de ácido láctico.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

La fermentación industrial normalmente se lleva a cabo en un proceso batch **Fig. 3 7**. Se obtiene una producción de 2g de ácido láctico por litro y por hora. Para obtener altas eficiencias en el proceso, se necesitan altas concentraciones de ácido láctico. Por el contrario, estas altas concentraciones provocan la inhibición del crecimiento y toxicidad por ácido láctico.

El ácido láctico debe separarse del cultivo de fermentación y en la mayoría de casos necesita una purificación antes de la polimerización. Los procesos más comunes de purificación incluyen una neutralización seguida de filtración, concentración y acidificación.

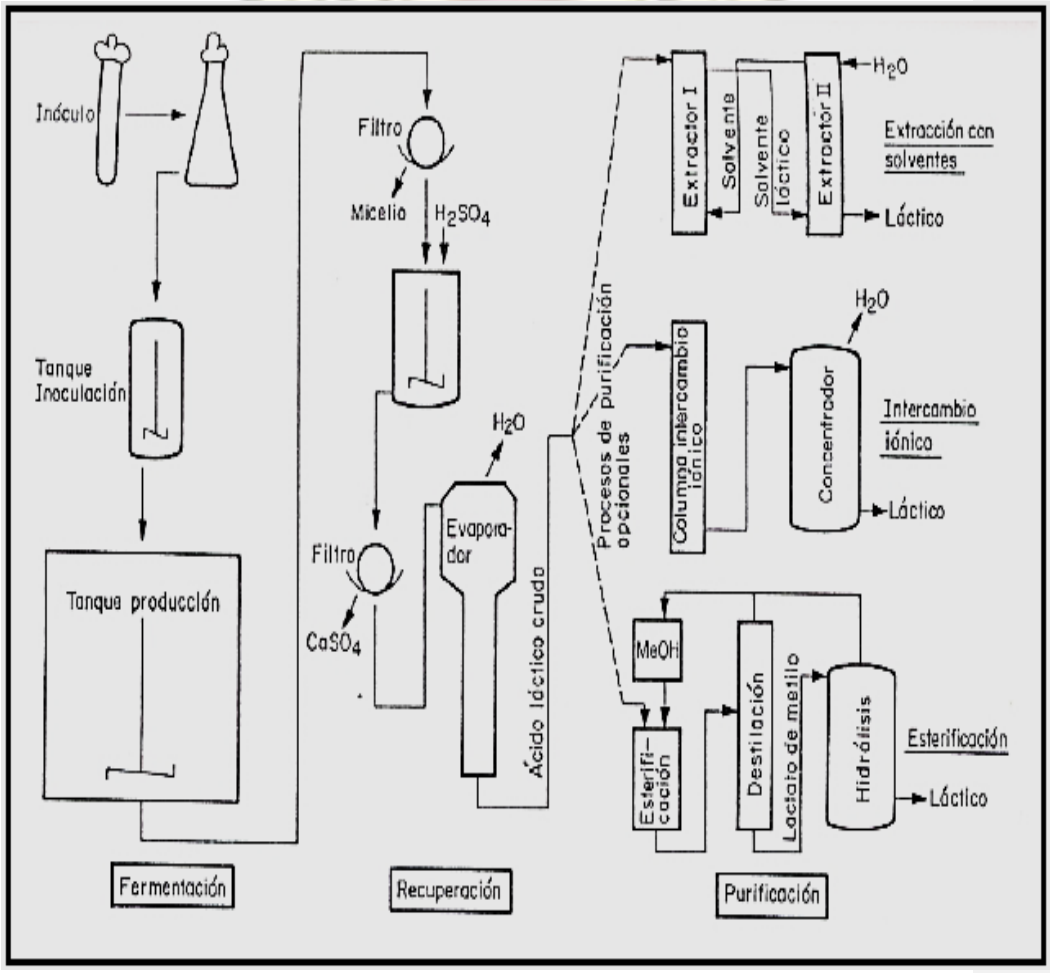


Gráfico 6. Esquema de la Producción de Ácido Láctico

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

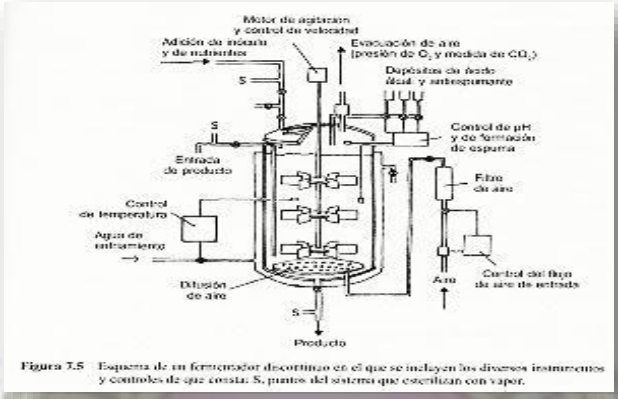


Figura 7.5 Esquema de un fermentador discontinuo en el que se incluyen los diversos instrumentos y controles de que consta. S, puntos del sistema que esterilizan con vapor.

Fig.37 Fermentador Batch

4.2.2.7 Tratamiento de Purificación de Ácido Láctico

En la mayoría de los procesos, el ácido láctico es recuperado bajo la forma de lactato de calcio.
Los tratamientos posteriores, van a depender de la pureza deseada e incluyen: esterificación con metanol, purificación con resinas de intercambio iónico, extracción con solventes, uso de tecnología de membranas como ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis. La electrodiálisis puede utilizarse simultáneamente a la fermentación, empleando un sistema de recirculación, este método permite remover el ácido a medida que se produce, eliminando la necesidad de agregar agentes neutralizantes. Trabajos recientes, muestran el uso de otras técnicas de purificación de ácido láctico para la producción de ácido poli láctico. Garde *et al*, 2000; por ejemplo, evaluaron la utilización de diálisis Donan como pre tratamiento del caldo de fermentación y electrólisis con membrana bipolar para la extracción del lactato **Tabla 4.**

4.2.2.7.1 Electrodiálisis

En un equipo donde se aplican varias membranas ion-selectivas en forma de celdas,
Hechas aproximadamente del mismo material que las resinas. Cada celda, que consiste en una membrana catiónica y otra aniónica, se arregla en una pila análoga al intercambiador de calor de placa. El espacio entre las membranas es de 1mm y entre ellas fluyen las células antes mencionadas a manera de solución salina diluyente.

Toda la pila se coloca entre una serie de electrodos de corriente directa que forman un campo eléctrico, bajo cuya influencia los cationes migran en

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

dirección de la corriente eléctrica, esto es, al polo negativo y pasan a través de la membrana catiónica hacia la solución salina de lavado, que se recicla durante la operación. Los aniones migran en dirección opuesta de la corriente eléctrica, es decir, hacia el polo positivo y pasan a través de la membrana aniónica hacia la solución salina de lavado. Al igual que la solución salina de lavado, el suero se recicla durante la operación a través de un tanque de lotes que tiene un medidor de conductividad.

4.2.2.7.2 Intercambio Iónico

En el contexto de purificación, el intercambio de ion, es un proceso rápido y reversible en el cual los iones impuros presentes son reemplazados por iones que despiden una resina de intercambio de iones. Los iones impuros son tomados por la resina que debe ser regenerada periódicamente para restaurarla a su forma iónica original.

4.2.2.7.3 Resina de Intercambio de Iones

Hay 2 tipos básicos de resinas- intercambio de cationes e intercambio de aniones.
Resinas del intercambio de cationes emiten iones Hidrógeno (H+) u otros iones como intercambio por cationes impuros presentes. Resina de intercambio de Aniones despedirá iones de hydroxil (OH) u otros iones de cargas negativas en intercambio por los iones impuros que están presentes en el agua.
Las resinas de Intercambio de iones modernas son preparadas de polímeros sintéticos tales como styrenedivinlybenzene copolymers que han sido transformados para formar unos intercambios de cationes fuertemente ácidos para formar intercambios de aniones fuertemente básicos o débilmente básicos.

4.2.2.7.4 Desmineralización por Membranas

Esta técnica, consiste en hacer circular agua desmineralizada, a través de un conjunto de células en paralelo, delimitadas por dos membranas semi-permeables, catiónica y aniónica, y que contienen una mezcla de bolitas de resina, denominados compartimientos de dilución, encontrándose separados, estos comportamientos de dilución, los unos con respecto a los otros, y encontrándose su conjunto separado del exterior, mediante espaciadores, los cuales forman comportamientos denominados de concentración, delimitados por membranas semi-permeables, aniónica y catiónica, encontrándose el conjunto emplazado entre un compartimiento catódico y un compartimiento anódico, bajo tensión. Se hace circular agua de lavado entre los espacios de concentración, lo cual permite eliminar, en forma de efluente, los iones que se concentran, debido al hecho de su polaridad, migrando a través de las membranas bajo el efecto del campo eléctrico, desde los compartimientos de dilución, hacia los compartimientos de concentración.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

4.2.2.7.5 Esterificación

La esterificación es el proceso por el cual se sintetiza un ester. Un ester es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol.
Comúnmente cuando se habla de esteres se hace alusión a los esteres de ácidos carboxílicos, substancias cuya estructura es R-COOR', donde R y R' son grupos alquilo.
Sin embargo, se pueden formar en principio esteres de prácticamente todos los oxácidos inorgánicos. Por ejemplo los esteres carbónicos derivan del ácido carbónico y los esteres fosfóricos, de gran importancia en Bioquímica, derivan del ácido fosfórico
En general, este procedimiento requiere de temperaturas elevadas y de
Los esteres tienen buenas propiedades como disolventes y a menudo se utilizan como tal (acetato de etilo).

Operación	Características	Ventajas/Inconvenientes
Electrodiálisis	Puede utilizarse para extraer continuamente el ácido láctico (iones de lactato) a través de una membrana y por potencial eléctrico.	- No se requiere acidificación para la fermentación. - Costos de energía y capital.
Ósmosis Inversa	El ácido láctico se elimina continuamente por una membrana.	- Alta productividad porque se pueden mantener niveles bajos de ácido durante la fermentación. - Ensuciamiento de les membranas. - Requiere un pH ácido.
Extracción del líquido	El ácido láctico se elimina continuamente del líquido de fermentación o se acidifica por división preferencial del solvente.	- Conveniente para el proceso en continuo y proporciona una eficiente eliminación de muchas impurezas no ácidas. - Alto costo de capital. - Bajo costo del solvente.
Intercambio iónico (acidificación)	La sal de lactato se acidifica con un ácido fuerte para intercambio iónico de una resina.	- Elimina la necesidad de añadir un ácido fuerte a la fermentación. - Costos de la resina y regeneración de la resina.
Intercambio iónico (purificación)	El ácido láctico se elimina de la solución acuosa por complejación con grupos amino que contiene una resina.	- Es el equivalente sólido de la tecnología de extracción de amina sin solvente.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Operación	Características	Ventajas/Inconvenientes
Destilación	Se separa el ácido láctico por la baja volatilidad de los componentes a través de destilación -al vacio.	· El ácido láctico se puede destilar por arrastre de vapor. · Antes de la destilación, se ha de purificar. · Según las condiciones, se puede producir degradación y oligomerización.
Procesos de sal insoluble	El proceso de purificación o fermentación funciona a una concentración que excede la solubilidad de la sal de lactato (por ejemplo, $CaSO_4$), el cual se aísla y después se acidifica.	- Proceso simple que tiene bajos costos de capital. - La cristalización del $CaSO_4$ retiene las impurezas y resulta un ácido relativamente impuro.
Esterificación	Se preparan los esteres de lactato y los esteres volátiles se destilan.	- La destilación y separación de los esteres dan un producto de alta calidad. - Requieren una reconversión a ácido.

Tabla 4 .Operaciones unitarias de purificación del ácido láctico

4.3 LÁCTIDA

La láctida, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, es el dímero cíclico del ácido láctico. Debido a los dos carbones asimétricos presentes en la molécula de ácido láctico, la láctida existe en tres formas diastereoisómeras diferentes: R,R-láctida (D-láctida), S,S-láctida (L-láctida), y R,S-láctida (meso-láctida**) (Fig. 5).**

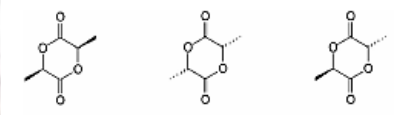


Fig.38. D-láctida, L-láctida, meso-láctida

La síntesis de la láctida fue descrita por primera vez en 1845 por Pelouze. Un esquema simplificado de la obtención de la láctida se muestra en **la Fig. 6**.

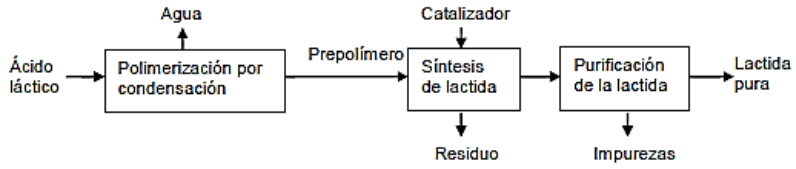


Fig. 39. Esquema de obtención de láctida por despolimerización catalítica de oligómeros de LA

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

En las dos últimas décadas, han ido apareciendo muchos informes sobre la obtención industrial de la láctida. Uno de los puntos principales que se debe tener en cuenta a la hora de analizar la información proporcionada por la reacción, es que la reacción de obtención de láctida a partir del pre polímero de PLA es una reacción de equilibrio. Con el fin de llevar la reacción hacia el sentido correcto, se debe retirar la láctida del sistema. Por tanto, los ratios de producción reportados en los informes dependen en gran medida de la geometría de los equipos donde se ha llevado a cabo la síntesis de láctida, y de los cuales se debe extraer el vapor de láctida de la zona de reacción.

Un procedimiento de pre polimerización estándar en batch consiste en unas condiciones de reacción de 70-250mbar y temperaturas de 190ºC, durante 6h. Se suelen usar catalizadores, en especial, los de estaño proporcionan mayor rendimiento y menores niveles de racemización.

Se necesita un proceso de purificación después de la reacción con tal de eliminar los subproductos y residuos, ésos son, ácido láctico, oligómeros de ácido láctico, agua, meso-láctida, entre otros. Existen dos principales métodos de separación: destilación y cristalización.

La propensión del monómero de láctida a someterse a la racemización para formar meso-láctida puede afectar a la pureza óptica y por tanto a las propiedades del polímero resultante de PLA.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

CAPITULO V
ÁCIDO POLILÁCTICO

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.1 Ácido Poliláctico

El ácido poli láctico (PLA) **Fig.40**, es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, éste biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L (+), los pesos moleculares, y la copolimerización.

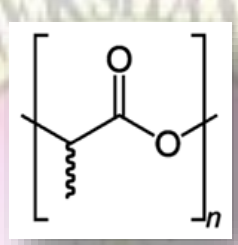


Fig.40 Ácido láctico

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable derivado a partir de fuentes renovables (como almidón y azúcar). El PLA pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos conocidos como α-hidroxiácidos. Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, existen polilacturos en formas diferentes, que son poli (L-láctico), poli (D-láctico), y poli (DL-láctico) como se muestra en la **Fig.41**

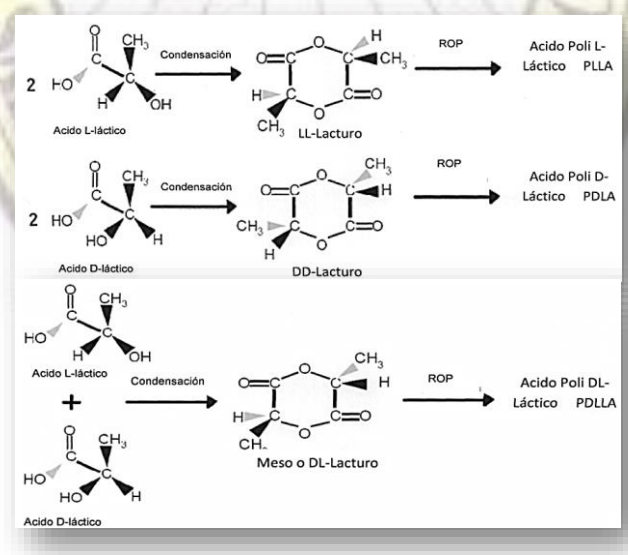


Fig.41 Estructura del PLA basado en quiralidad

Con formato: Fuente: (Predeterminada) Arial

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Esta quiralidad hace que el PLA sea uno de los pocos polímeros en los que su estructura estereoquímica puede modificarse por polimerización de una mezcla controlada de estos isómeros, con lo que se puede obtener alto peso molecular y polímeros amorfos o semi-cristalinos, además de poder modificar sus propiedades.

5.2 Polimerización del PLA

El ácido poli láctico se puede obtener básicamente por tres vías: vía policondensación del ácido láctico, deshidratación isotrópica y vía polimerización por apertura de anillo del láctida, tal como se representa en las **Fig.42 y 43**

a) Poli condensación
El ácido láctico se polimeriza en grandes cantidades para obtener moléculas de PLA de bajo peso molecular, de apariencia vidriosa y frágil. Este producto tiene aplicaciones reducidas, a menos que se adicionen agentes de acoplamiento externo para aumentar su peso molecular (Condensación- polimerización directa).

b) Polimerización por condensación azeotrópica
El ácido láctico se polimeriza en presencia de solventes para obtener PLA de un peso molecular alto. (Condensación azeotrópica deshidratativa).

c) Polimerización por apertura de anillo
Esta ruta comprende la purificación, apertura y polimerización para obtener moléculas de alto peso molecular, desarrollado por Cargill Inc.

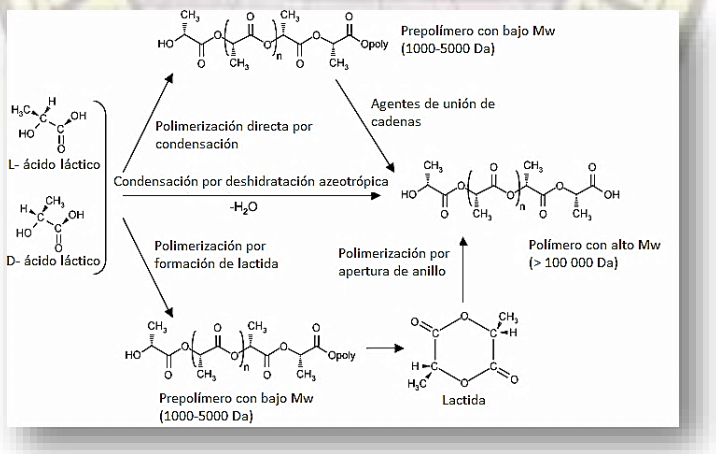


Fig.42 Síntesis de PLA a partir de ácido láctico

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

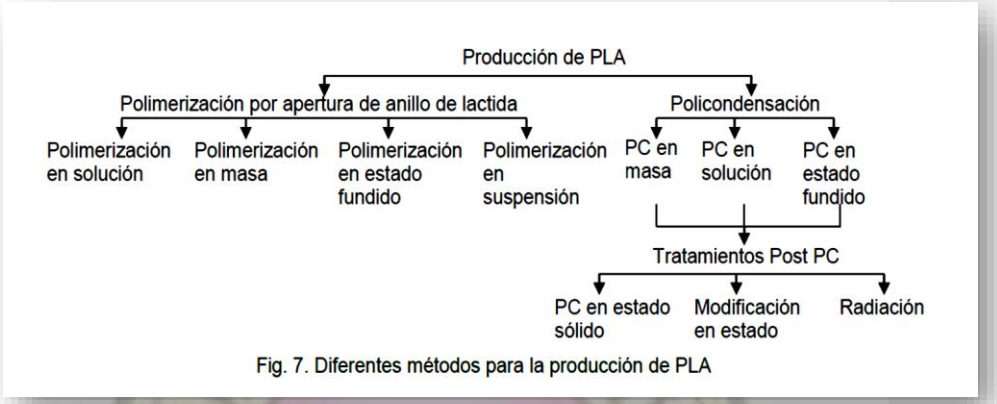


Fig. 7. Diferentes métodos para la producción de PLA

Fig.43 Procesos para la obtención del PLA

5.2.1 Polimerización por condensación azeotrópica

El método de condensación por deshidratación azeotrópica **(Fig. 44)** se comercializó por Mitsui Toatsu Chemicals, este es un proceso en donde el ácido láctico y un catalizador son deshidratados azeotrópicamente a reflujo a alta ebullición, mediante solventes apróticos (sin protones) a bajas presiones para obtener PLA con un peso molecular mayor de 300.000. Por lo tanto, la polimerización por condensación azeotrópica es un método para obtener polímero de alto peso molecular sin emplear agentes extensores o coadyuvantes. El procedimiento general por esta ruta consiste en la destilación a presión reducida del ácido láctico, durante 2 ó 3 horas a 130ºC para eliminar la mayoría del agua de condensación. Se añaden catalizadores y difenil éter, después se fija al recipiente de reacción un tubo relleno con tamiz molecular de 3Å. El disolvente de reflujo se retorna al recipiente pasando a través del tamiz molecular durante 30-40 horas a 130ºC. Después el polímero se separa tal cual o se disuelve y se precipita para ser posteriormente purificado.

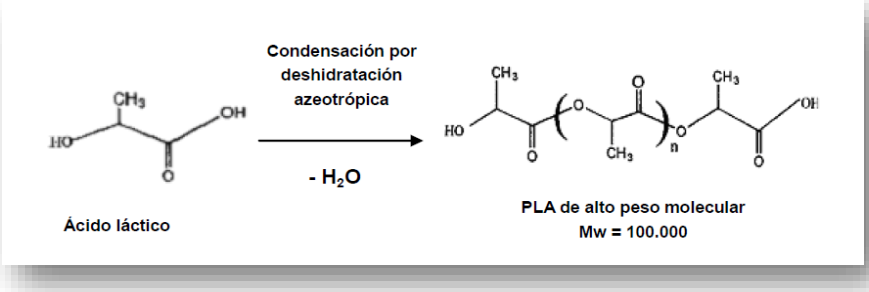


Fig.44 Condensación por deshidratación azeotrópica

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Mediante esta técnica es posible la obtención de copolímeros usando di ácidos, dioles o hidroxiácidos. Esta técnica de obtención da lugar a un polímero de alto peso molecular con una considerable cantidad de impurezas del catalizador debida a los altos niveles requeridos para conseguir una conversión aceptable. Este catalizador residual puede causar problemas durante el posterior procesado, como reacciones de degradación o hidrólisis incontroladas o, en el caso de aplicaciones médicas, toxicidad y otras propiedades no deseadas. El catalizador se puede eliminar añadiendo ácido fosfórico o pirofosfórico y preferiblemente dos equivalentes de ácido cuando se utilicen catalizadores divalentes de estaño. Esto le confiere al polímero resistencia al calor y a la intemperie y estabilidad al almacenaje. El catalizador también se puede precipitar y filtrar mediante la adición de ácidos fuertes como es el ácido sulfúrico. Los niveles de catalizador pueden reducirse a 10 ppm o menos.

5.2.2 Poli condensación del ácido láctico

En la polimerización por condensación, la reacción toma lugar entre dos moléculas poli funcionales para producir una gran molécula poli funcional con posible eliminación de pequeñas moléculas como el agua.

El monómero del ácido láctico presenta tanto grupos hidroxilo como carboxilo; esto con lleva que la reacción se produzca directamente por auto-condensación. La poli-condensación es una polimerización por crecimiento en etapas, e implica una reacción química entre moléculas de monómeros poli funcionales. En una reacción en etapas, las cadenas en crecimiento reaccionan entre sí formando cadenas más largas. Esto es aplicable a cadenas de cualquier longitud, a diferencia de la polimerización por crecimiento en cadena, en que los monómeros únicamente pueden reaccionar con cadenas en crecimiento.

Este proceso debe ser llevado acabo a menos de 200 C; encima de esa temperatura, se genera el monómero de láctida entrópicamente favorecido. Esta reacción genera un equivalente de agua por cada etapa de condensación, y que no es deseable porque hace que el agua de transferencia de cadena que lleva a material de bajo peso molecular. La condensación directa por lo tanto se lleva a cabo de una manera gradual, donde el ácido láctico se oligomeriza primero a oligómeros PLA. A partir de entonces, la policondensación se lleva a cabo en la masa fundida o como una solución, donde las unidades oligoméricas cortos se combinan para dar una hebra de alto peso molecular. La eliminación del agua mediante la aplicación de un vacío o por destilación azeotrópica es crucial para favorecer policondensación más de transesterificación. Los pesos moleculares de 130 kDa, puede obtenerse de esta manera. Pesos moleculares aún más altos se

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

pueden obtener mediante la cristalización cuidadosamente el polímero crudo de la masa fundida. Ácido carboxílico y grupos terminales de alcohol son por lo tanto concentrados en la región amorfa del polímero sólido, y para que puedan reaccionar. Los pesos moleculares de 128-152 kDa se pueden obtener.

La poli condensación de ácido láctico se realiza con o sin catalizador, mientras el vacío y la temperatura aumentan de forma progresiva. Aunque los poliésteres de alto peso molecular y buenas propiedades mecánicas son difíciles de obtener, las propiedades de los oligómeros de ácido láctico pueden ser controladas por el uso de diferentes catalizadores y agentes de funcionalización, o por la variación de las condiciones de polimerización.

Los mecanismos sugeridos para la poli-condensación son básicamente los mismos que los de la química orgánica de moléculas pequeñas. Por tanto, se puede considerar como una sencilla reacción ácido-base de Lewis con el hidróxido nucleofílico como base de Lewis atacando la posición carbonilo electrofílico seguido por la pérdida de un protón **(Fig. 45).**

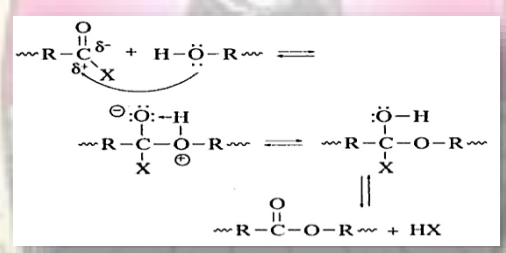


Fig.45 Mecanismo de poli condensación

5.2.2.1 Polimerización en Masa

Es un proceso de una sola etapa, y por tanto es relativamente económico y fácil de controlar, pero hay reacciones de equilibrio afectadas por numerosos parámetros tales como la temperatura, el tiempo de reacción, catalizadores, presión, etc. Estos factores pueden influir fuertemente en el peso molecular de los productos obtenidos.

Comentado [A1]:

Además, el agua generada en este proceso puede causar la descomposición del PLA de alto peso molecular a temperaturas de reacción elevadas. Así, el polímero resultante de estas reacciones generalmente tiene un peso molecular demasiado bajo.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Respecto a los catalizadores, se ha observado que los binarios, los cuales comprenden los compuestos de metal activado con ácidos protónicos, son más eficaces que los catalizadores basados en un solo metal. Los catalizadores binarios permiten producir PLA del orden de aprox. 10^5g/mol.

El PLA formado por este método consiste principalmente en unidades de láctido. Tal polímero se puede componer tanto de un isómero (L o D) o de una combinación de ambos, en diversas proporciones.
Una de las desventajas de la poli condensación directa es que normalmente se obtiene un polímero debajo peso molecular que muestra propiedades mecánicas deficientes, lo cual se debe al aumento severo de la viscosidad en estado fundido.

Y la alta temperatura de funcionamiento. Además, la estero regularidad no se puede controlar durante el curso dela polimerización.

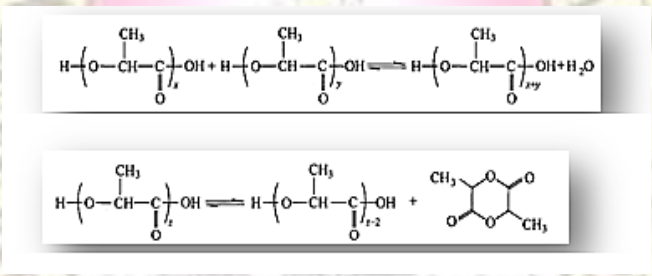


Fig. 46. Reacciones de equilibrio que aparecen en la poli condensación directa de PLA

La poli condensación del ácido láctico incluye dos reacciones de equilibrio **(Fig.46)**: el equilibrio de deshidratación por esterificación, y el equilibrio de despolimerización del PLA dando el dímero láctida.

Hasta1995, se creía que un PLA de alto peso molecular no se podía lograr por la poli condensación directa de ácido láctico debido a la dificultad inherente para llevar acabo el equilibrio de deshidratación. Para superar esta dificultad, se debe manipular el equilibrio entre el ácido láctico, el PLA y el agua mediante el uso de un disolvente orgánico o bien una gente multifuncional de ramificación (por ejemplo, dipentaeritritol). Éste, conduce a la obtención de un polímero en forma de estrella .Sin embargo, el uso de disolventes tales como éter de difenilo demanda un control complejo del proceso que encarece el PLA. También es difícil separar el disolvente por completo del producto final.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.2.2.2 Poli condensación en solución

En este caso se añade un disolvente orgánico capaz de disolver el PLA sin interferir con la reacción, y la mezcla se calienta a reflujo con eliminación del agua generada en el proceso de poli condensación. Por este método se puede obtener un polímero con un Mw medio de 200000g/mol. Este enfoque fue desarrollado por Carothers y todavía se utiliza en algunas compañías. Sin embargo este método de polimerización adolece de ciertas desventajas tales como ser susceptible a las impurezas del disolvente y algunas reacción es secundarias incluyendo la ralentización y trans-esterificación. También consume grandes volúmenes disolventes orgánicos, que son contaminantes potenciales para el medio ambiente.

5.2.2.3 Poli condensación en estado fundido

La poli condensación de fusión de monómeros se lleva a cabo sin ningún disolvente orgánico, a una temperatura de la reacción mantenida por encima del Tm del polímero. Este método puede rebajar el coste de síntesis significativamente debido a un procedimiento simplificado, aunque presenta algunos problemas relacionados con su sensibilidad a las condiciones de reacción. Se puede obtener un polímero de un Mw de unos 100000g/mol.

5.2.3 Polimerización por apertura de anillo

La IUPAC (International Unión of Puré and Applied Chemistry), en un compendio de tecnología química, describe la polimerización por rompimiento de anillo (ROP) como una polimerización en la que a partir de un monómero cíclico se obtiene una unidad monomérica que es acíclica o contiene menos cantidad de ciclos que el monómero.

ROP es el método más utilizado para la producción de poliésteres biodegradables. En la mayoría de los casos los iniciadores utilizados en ROP son especies polares o iónicas con las que los monómeros puedan reaccionar.

Esta polimerización ha sido realizada con éxito bajo diversos métodos, tales como solución, en masa, fusión o suspensión. Para uso industrial y comercial a gran escala, es preferible hacer la polimerización en masa y fusión con bajos niveles de catalizadores no tóxicos. El mecanismo involucrado en ROP puede ser iónico (aniónico o catiónico) o coordinación-inserción, el cual depende del sistema catalítico que se use.

Este método es la mejor ruta para producir un polímero de alto peso molecular (Mw>100.000) (**Fig. 47**). Esta ruta de polimerización por apertura de anillo de la láctica fue descubierta por Carothers en 1932, pero no se obtuvieron polímeros de alto peso molecular hasta que en 1954 Dupont desarrollo las técnicas de

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

purificación de la láctida. Carguill Dow LLC desarrolló una patente, un proceso continuo de bajo costo para la producción de polímeros basados en ácido láctico. El proceso combina los substanciales beneficios medioambientales y económicos de sintetizar la láctida y el PLA en fundido más que en solución y, por primera vez, proporciona un polímero biodegradable comercialmente viable hecho a partir de recursos renovables. La ventaja de la polimerización por ROP (Ring-Opening Polimerization) es que la reacción se puede controlar fácilmente, variando así las características del polímero resultante de una manera más controlada.

El método de polimerización por apertura de anillo de L-láctida (ROP) incluye la poli condensación del ácido láctico seguido de una despolimerización a fin de obtener el dímero cíclico deseado, la láctida. Se pueden obtener polímeros de alto peso molecular tras la apertura de anillo.

La láctida se obtiene mediante la despolimerización de la poli láctida de bajo peso molecular a presión reducida, obteniéndose una mezcla de L-láctida, D-láctida y *meso*láctida (**Fig. 48**). Los diferentes porcentajes de los isómeros de láctida se forman dependiendo de la materia prima del isómero del ácido láctico, temperatura y catalizador. Este monómero se modifica rápidamente por destilación al vacío. La polimerización por apertura de anillo del dímero se consigue con calor, sin la necesidad de solvente. Controlando la pureza del dímero es posible producir un amplio rango de pesos moleculares. La producción del dímero cíclico de la láctida puede resultar en tres formas potenciales: la D, D-láctida (denominada D-láctida), L- L-Láctida (denominada L-láctida) y L-D- o D - L -láctida (denominada meso-láctida).

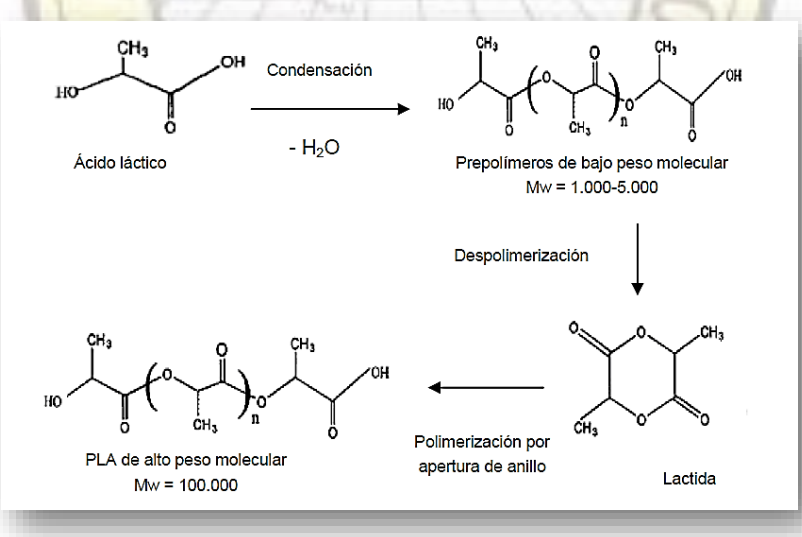


Fig.47 Polimerización por apertura de anillo de láctida

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

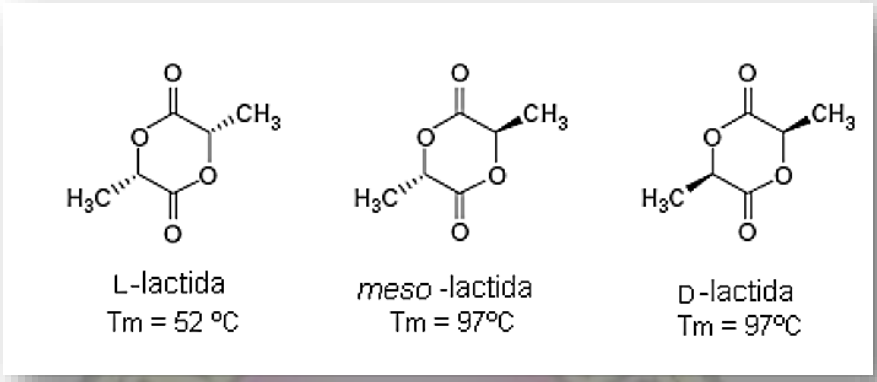


Fig.48 Isómeros dímeros con sus respectivas temperaturas de fusión

Cabe destacar que los enantiómeros L- y D- pueden formar un estéreo complejo racémico (D, L láctida), con un punto de fusión de 126-127ºC. Los diferentes porcentajes de los isómeros de láctida formados dependen del isómero del ácido láctico del que se parte, de la temperatura y del catalizador. En la **Fig.49 y 50** se muestra la síntesis de láctida a partir de poli láctida de bajo peso molecular. La meso-láctida tiene propiedades diferentes que la D- y L-láctida; D- y L-láctida son ópticamente activas, la meso no lo es. Antes de la polimerización, la corriente de láctida se divide en una corriente baja D-láctida y una corriente alta D-*meso*-láctida. Los polímeros con altos niveles de L-láctida se pueden utilizar para producir polímeros cristalinos, mientras que los materiales que tienen altos niveles de D-láctida (>15%) son más amorfos. Controlando la pureza de la láctida es posible producir un amplio abanico de pesos moleculares y con variación de la cantidad y secuencia de las unidades de D-láctida en la estructura del polímero, pueden variar las propiedades del producto.

El proceso que desarrolló NatureWorks LCC comienza con una reacción de condensación continua de ácido láctico acuoso para producir un pre-polímero de poli láctida de bajo peso molecular **(Fig.51).**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Con formato: Fuente: (Predeterminada) Arial

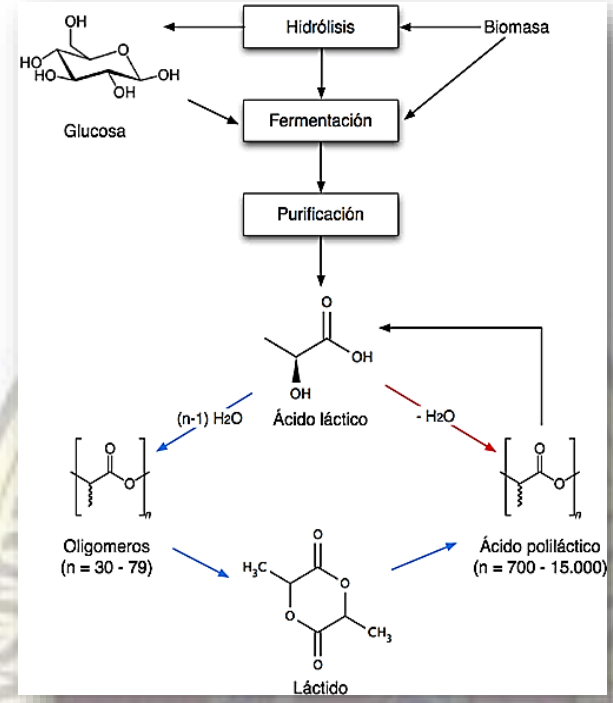


Fig.49 Obtención de ácido láctico

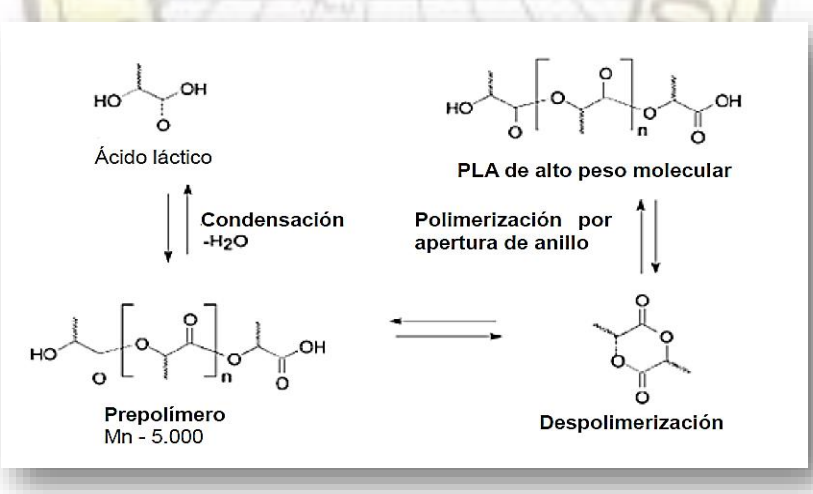


Fig.50 Polimerización por apertura de anillo

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Después, el pre polímero se convierte en una mezcla de estero isómero de láctida mediante la utilización de un catalizador de estaño para aumentar la velocidad y la selectividad de la reacción de ciclación intramolecular. La mezcla de láctida fundida se purifica posteriormente por destilación al vacío. Finalmente, se produce polímero de alto peso molecular de la poli láctida utilizando un catalizador de estaño, por polimerización por apertura de anillo de la láctida fundida, eliminando completamente el uso y el costo de disolventes. Después de completada la polimerización, cualquier resto de polímero restante se elimina al vacío y se recicla para comenzar el proceso **(Fig. 51**).

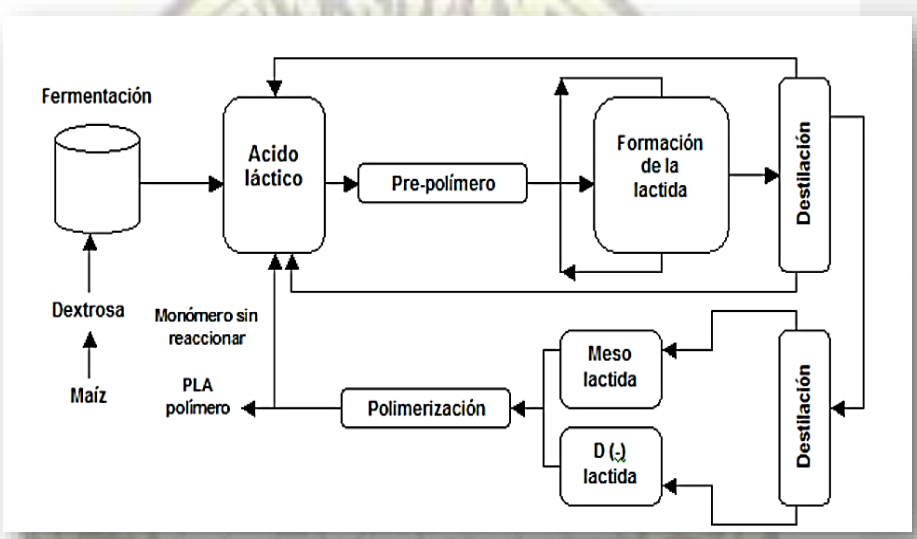


Fig. 51 Diagrama de bloque del proceso de obtención de la poli láctida sin disolventes

En compuestos catalíticos de estaño, especialmente el ácido bis-2 etilhexanoico de estaño (II) (octoato de estaño), son los preferidos por la mayoría para la polimerización de la láctida en masa debido a su solubilidad en el fundido de la láctida, alta actividad catalítica y baja tasa de racemización del polímero. Se pueden obtener al mismo tiempo polímeros de alto peso molecular y conversiones >90% y menos del 1% de racemización. La polimerización de la láctida utilizando octoato de estaño, generalmente se produce por el mecanismo vía coordinación-inserción con la apertura del anillo de la láctida para agregar dos unidades de láctida (una sola unidad de láctida) al final de una cadena del polímero en crecimiento **(Fig. 52**).

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

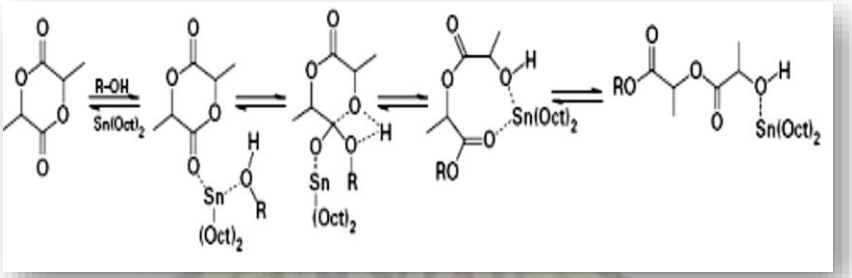


Fig. 52 Mecanismo de coordinación-inserción de una cadena en crecimiento de Láctida a PLA; R = cadena de polímero en crecimiento

Los catalizadores de estaño facilitan la polimerización, pero el hidroxilo u otras especies nucleó filas son los iniciadores. Generalmente hay cientos de partes por millón de impurezas, como por ejemplo en el agua, ácido láctico, dímero y trímero lineal de la láctida.

Mediante la polimerización de la láctida con un catalizador de octoato de estaño, se obtiene un polímero de alto peso molecular, con una buena velocidad de reacción y bajos niveles de racemización. Las condiciones típicas para la polimerización son 180- 210ºC, concentraciones de octoato de estaño de 100-1.000 ppm, y 2-5 horas para alcanzar alrededor de un 95% de conversión. La polimerización es de primer orden, tanto del catalizador como de la láctida. Frecuentemente, se ponen iniciadores que contienen grupos hidroxilo, como el 1-octanol, que sirven tanto para controlar el peso molecular como para acelerar la reacción. Aun así, el aumento de los niveles del iniciador reduce el peso molecular, mientras que más catalizador reduce la estabilidad térmica y aumenta la coloración de la poliláctida. Controlando el tiempo de residencia y las temperaturas en combinación con el tipo y concentración del catalizador, es posible controlar la reacción y secuencia de las unidades de ácido D- y L-láctico del polímero final.

Ahora explicaremos las diferentes tipos de iniciadores de reacción que hay en el método del ROP:

5.2.3.1 ROP de los ésteres cíclicos

Las poliláctidos de alto peso molecular son exclusivamente producidos mediante ROP a partir de sus correspondientes monómeros cíclicos. El poliéster es obtenido cuando reaccionan el éster cíclico con el catalizador o el iniciador (**Fig. 53**).

El siguiente esquema representa la síntesis mediante ROP de los ésteres cíclicos.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

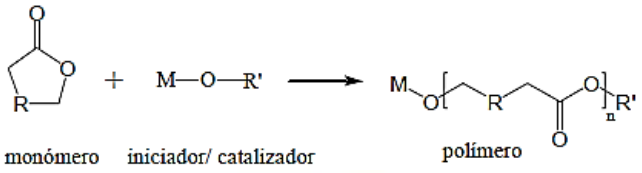


Fig. 53 Representación esquemática de la ROP en ésteres cíclicos.

Cada macromolécula formada contiene generalmente un extremo de cadena con un grupo funcional originado por la reacción de terminación y otra con un grupo funcional proveniente del iniciador. Variando tanto el iniciador como el catalizador y las condiciones de terminación de la reacción, podemos obtener compuestos con grupos funcionales diversos que nos permitan utilizarlos en diferentes aplicaciones. El tipo de iniciador y los grupos funcionales finales de cadena juegan un importante papel en la estabilidad térmica e hidrolítica del poliéster resultante.

La ROP puede llevarse a cabo tanto en polimerización en masa como en solución, dispersión y emulsión. El catalizador o iniciador es necesario para comenzar la polimerización. Se pueden obtener polímeros de alto peso molecular y de baja polidispersidad en períodos cortos de tiempo. Algunos problemas asociados a la policondensación tales como las altas temperaturas de reacción y la eliminación de productos de bajo peso molecular como el agua, no se presentan en ROP.

Dependiendo del iniciador, la polimerización procederá por tres diferentes mecanismos:
El catiónico, el aniónico y el de inserción coordinación. Existen otros como el mecanismo radical, zwiteriónico o por hidrógenos activos que no son muy utilizados debido a la obtención de polímeros de muy bajo peso molecular.

5.2.3.1.1 Polimerización catiónica por apertura de anillo

Muchos de los ésteres cíclicos de 4-, 6- y 7- miembros dan lugar a poliésteres cuando reaccionan con catalizadores catiónicos. La ROP catiónica involucra la formación de especies de cargas positivas las cuales son consecutivamente atacadas por el monómero **(Fig.54)**. El ataque da como resultado la apertura del anillo de la especie cargada positivamente a través de un proceso de sustitución nucleofílica bimolecular (SN2).

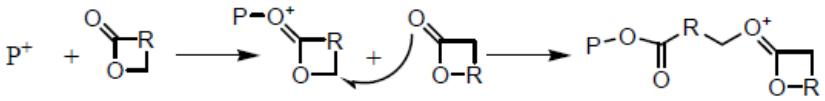


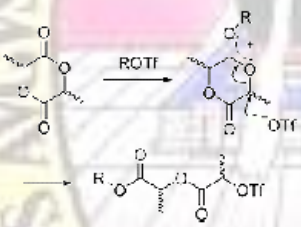
Fig.54 Mecanismo de ROP de un éster cíclico con iniciación catiónica.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

La polimerización catiónica es difícil de controlar y sólo se obtiene mediante este mecanismo polímeros de bajo peso molecular. Sólo se ha obtenido pesos moleculares de 10000 Da en el estudio tanto en polimerización en masa como en solución del 1,5-dioxapan-2-ona (DXO) mediante iniciación catiónica.

La polimerización nucleófila y por coordinación-inserción son los métodos más comunes para realizar las ROP de lactada pero la polimerización catiónica también da buenos resultados.
De todos los compuestos estudiados como iniciadores eficientes sólo el ácido metafluorosulfónico (HOTF) promueve los mismos así como su sal, metafluorosulfonato de metilo (MeOTF).El disolvente más efectivo usado en este tipo de polimerización es el nitrobenceno a unos 50 ºC para así obtener las condiciones de reacción más óptimas.

En relación con el espectro H-RMN y usando como iniciador MeOTF obtendremos grupos metil éster como terminales en el polímero y la polimerización ocurre vía compuestos de alquil-oxo y se presenta un crecimiento de cadena en dos pasos en los que se involucra un intermedio con apertura de anillo mediado por el iniciador MeOTF. Con todo ello se obtiene una poliácida ópticamente activa como demuestra el siguiente esquema:



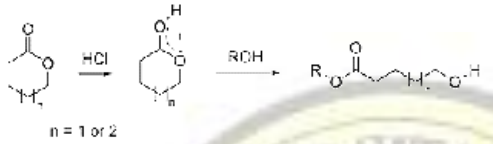
" R = **H**, Me, or growing polymer chain, **Tf** = CF_3SO_2.

Las cantidades de monómero e iniciador pueden ser variables. Como comenta la publicación, se obtienen resultados de polímeros de viscosidad similar pero no se sabe con exactitud cuáles son los datos de pesos moleculares de los mismos por lo que los resultados obtenidos son inconsistentes. Sin embargo, si es posible demostrar que se ha obtenido un copolímero de lactada y glicol mediante este mecanismo de polimerización catiónica.

Por otro lado, resultados prometedores se obtuvieron combinando un ácido (HCl en Et_2O) y un agente prótico (H_2O o ROH) para la polimerización de ε-caprolactona y δ-valerolactona en una disolución de CH_2Cl_2 y a 0^0C.En estos casos se obtiene una cadena con grupos éster terminales. Se demostró por H-RMN su estructura y además se concluyó que su peso molecular oscilaba entre 3000 y 14300 Da. La linealidad de la cadena se incrementó usando cualquiera de los dos agentes próticos mencionados. Todos estos datos fueron obtenidos

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

mediante el uso de la técnica polimerización catiónica con monómero activo y fue desarrollada por Pencek. En ella el HCl actúa como catalizador en la reacción de transesterificación y el ROH es el iniciador. El siguiente esquema muestra un posible mecanismo para la reacción de polimerización de lactonas:



[a] ROH refers either to the initiating protic agent or to the alcohol function of the growing polymer chain.

La poli láctida se puede someter a polimerización catiónica por apertura de anillo. Se ha encontrado que el ácido trifluorometasulfónico (ácido triflico) y el ácido metil trifluorometasulfónico son los únicos iniciadores catiónicos para polimerizar la lactada.

La polimerización producida mediante grupos terminales triflato éster en lugar de iones libres de sales de amonio cuaternaria, los cuales producen, a bajas temperaturas (<100ºC), un polímero ópticamente activo sin racemización. El crecimiento de la cadena se produce por la formación de enlaces alquil-oxígeno en la láctida. El mecanismo de propagación comienza con la carga positiva del anillo de la láctida sin cerrar el enlace alquil-oxígeno por el ataque de SN2 por el anión triflato. El grupo terminal triflato reacciona con una segunda molécula de láctida otra vez con SN2 para producir una láctida cargada positivamente que se abre. Después un anión triflato abre la láctida cargada y comienza la polimerización **(Fig. 55)**.

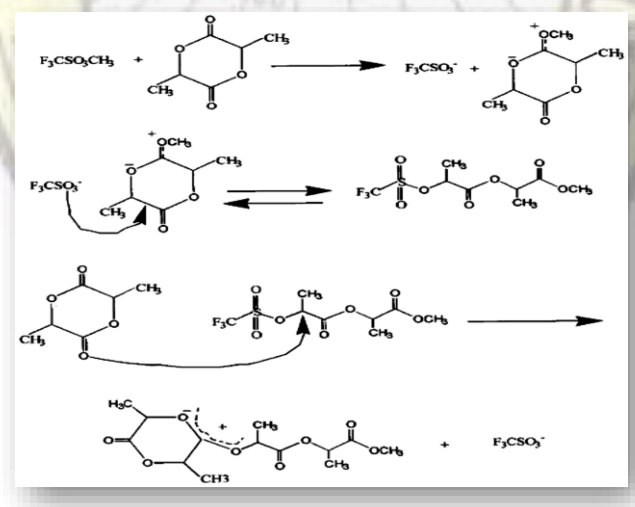


Fig. 55 Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de la láctida

Polimerización aniónica por apertura de anillo

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.2.3.1.2 Polimerización aniónica por apertura de anillo

La polimerización por apertura de anillo aniónica de monómeros de ésteres cíclicos tiene lugar por el ataque nucleofílico de las cargas negativas del iniciador sobre el carbono del carbonilo o sobre el átomo de carbono adyacente del oxígeno acilo, obteniéndose un poliéster lineal (Fig.56). Las especies que se propagan están cargadas negativamente y mantienen un balance con un ión positivo.

Dependiendo de la naturaleza de las cadenas terminales iónicas que se propagan y el solvente, el complejo reaccionante varía completamente de iónico a covalente.

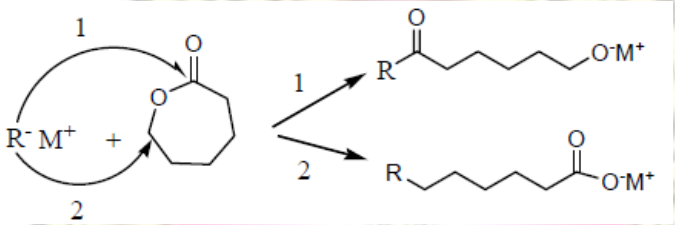
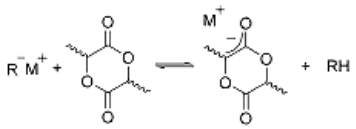


Fig.56 Mecanismo de ROP de un éster cíclico con iniciación aniónica. Apertura de anillo del monómero por: 1) ruptura del enlace entre el oxígeno y el grupo acilo o 2) debido a la ruptura del enlace entre el oxígeno y el grupo alquilo.

La láctida reacciona únicamente por el ataque de un anión en el átomo de carbono del carbonilo, provocando la ruptura del enlace oxígeno-grupo acilo y la posterior formación del alcóxido como especie en crecimiento.

La polimerización aniónica ha sido menos estudiada que la polimerización por inserción-coordinación. En este tipo de reacciones actúan especies con un marcado carácter básico y nucleofílico. Por ello los procesos de transesterificación y racemización pueden llegar a ser importantes, sobre todo en especies aniónicas cuya esfera de coordinación no está saturada. Este hecho hace que sea difícil de controlar la estereoquímica de la poliláctida preparada.

Desde el punto de vista del mecanismo de reacción este puede ser de dos tipos. La reacción de polimerización por ROP puede iniciarse por una de protonación del hidrógeno situado en alfa con respecto al grupo carbonilo del monómero cíclico. Tras este equilibrio ácido base el carbanión generado, estable por deslocalizacion con el grupo carbonilo, realiza un ataque nucleófilo sobre el grupo carbonilo de otro monómero, iniciándose así la polimerización.



Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Otro tipo de iniciación es por ataque nucleófilo del catalizador al grupo carbonilo del monómero, abriéndose el heterociclo y generando un intermedio alcóxido, capaz de reaccionar otra vez con otro monómero. El intermedio alcóxido está estabilizado por coordinación al metal del catalizador **Fig.56**

Fig.56. Obtención de PLA mediante un mecanismo de polimerización aniónica por apertura de la láctida

Es fácil distinguir estos dos tipos de polimerización aniónica, pues en el primero el polímero solo contiene átomos procedentes del monómero, mientras que en el segundo caso el polímero contiene un grupo R proveniente del iniciador. Esta diferencia se puede estudiar, por ejemplo, por resonancia magnética nuclear.

Los ejemplos de iniciadores que dan polimerización aniónica son los alquil y alcoxi derivados de litio, potasio y magnesio.

Se ha estudiado la polimerización mediante tercbutóxido de potasio y butil litio. Cuando se usan teste tipo de iniciadores se ve que actúan mediante ataque nucleófilo al monómero. La conversión no suele superar el 80% y, además, este tipo de iniciadores suele inducir procesos de racemización, con lo que la estereoquímica del polímero formado no se puede controlar.

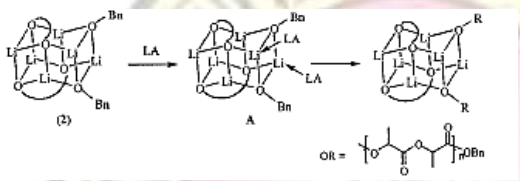
También se ha estudiado este tipo de procesos mediante la generación in situ de alcóxidos primarios y secundarios de potasio y litio. Se observa que los rendimientos son significativamente mayores. Atendiendo a los espectros de 1H RMN se identifican los grupos terminales del polímero formado, concluyendo que existe una importante fracción de alcóxido usado en el iniciador que se ha incorporado a la cadena polimérica, por tanto se puede concluir que el proceso es mediante ataque nucleófilo del iniciador.

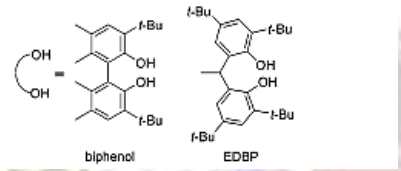
A pesar de usar una temperatura de unos 50º C se observa que apenas se da la racemización del polímero. Además se obtiene la poli (L-láctida) isotáctica, con una pureza óptica superior al 95%.

También se ha estudiado el efecto de añadir éter corona a los catalizadores de tercbutóxido de potasio y litio. Se esperaba que la adicción de este tipo de compuestos aumentara la conversión de la láctida en polímero, pero tuvo el efecto contrario. Esto se atribuyó a la formación de complejos entre al ión alcalino con la láctida.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Otro tipo de catalizadores que se estudio fue los complejos mixtos alquilitio-alcóxido de litio. Estos compuestos se prepararon con bifenol y EDBP como ligandos alcoxo. Se comprueba que usando un ligando voluminoso como el bencil alcoxi se evitan reacciones secundarias y se consigue una distribución de pesos moleculares estrecha. Estudios de ^{1}H RMN permiten concluir que hay grupos bencil éster en el extremo de la cadena. Esto hace pensar que el mecanismo de polimerización no es un ataque nucleófilo del grupo bencil alcoxi, sino que primero se da una coordinación del monómero sobre el complejo de litio. Después el grupo bencil alcoxi ataca a la láctida cíclica sobre el carbono carbonílico, abriendo el heterociclo. Tras esto se coordina de nuevo otra molécula de monómero y la polimerización continua.





Se comprueba además que durante este proceso no se da la epimerización de los carbonos quirales de la láctida.

5.2.3.1.3 ROP de coordinación-inserción

La ROP pseudo-aniónica es a menudo llamada ROP de coordinación inserción, ya que el proceso de propagación se piensa que procede por la coordinación del monómero con las especies activas, seguida por la inserción del monómero entre el enlace metal-oxígeno por la reorganización de los electrones. La Fig.57 muestra la representación esquemática del mecanismo de coordinación-inserción.

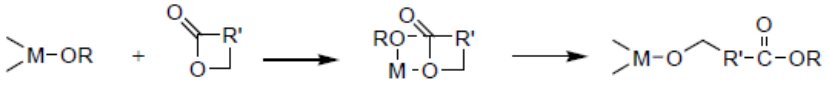


Fig.57 Mecanismo de ROP coordinación-inserción propuesto para un éster cíclico.

En el mecanismo de ROP de coordinación-inserción las cadenas en crecimiento permanecen unidas al metal a través de un enlace alcóxido durante el proceso de propagación y la reacción termina por hidrólisis dando lugar a

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

grupos hidroxilos terminales. La obtención del macrómero con grupos activos terminales es producida en la reacción de post-polimerización, mediante la sustitución del iniciador por el grupo alcóxido funcional.

- **2-etilhexanoato de estaño [Sn(Oct)2]**

Se han evaluado muchos catalizadores para la polimerización de la láctida, incluyendo compuestos de metales de transición: - lata, aluminio, plomo, cinc, bismuto, hierro e itrio. Incluso bases fuertes tales como los alcóxidos.

El [Sn(Oct)2] es uno de los catalizadores más utilizados en la ROP de las lactonas y los láctidos y ha sido aprobado por la Administración Americana de Fármacos y Alimentos (FDA) como un aditivo alimenticio. El mecanismo de polimerización ha sido ampliamente discutido y después de varias propuestas no ha sido hasta ésta década que se ha descrito. El [Sn (Oct)2] no está considerado como un catalizador ideal desde que se sabe que el peso molecular no depende del ratio molar entre el monómero y el catalizador, pero los compuestos de estaño especialmente el ácido de bis-2-etilhexanoico (octoato de estaño), son los preferidos para la polimerización de la láctida debido a su solubilidad en la láctida fundida, alta actividad catalítica, e índice bajo de ramificación del polímero. Como resultados obtenidos son: conversiones del 90% y menos de 1% de ramificación proporcionando polímeros de elevado peso molecular.

. El mecanismo más prometedor es el de coordinación-inserción donde el grupo funcional hidroxilo se coordina con el [Sn (Oct)2] formándose un complejo alcóxido-estaño. El mecanismo por el cual actúa el catalizador es el representado en la **Fig.59**

El [Sn (Oct)2] es un potente agente transesterificador y los copolímeros obtenidos mediante su uso generalmente presentan una microestructura al azar. Un incremento en la temperatura de reacción o los tiempos de reacción provocan un aumento de las reacciones de transesterificación. En la **Fig.58** se representa la estructura química del [Sn(Oct)2].

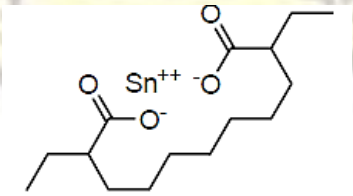


Fig.58 Estructura química del [Sn(Oct)2]

.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

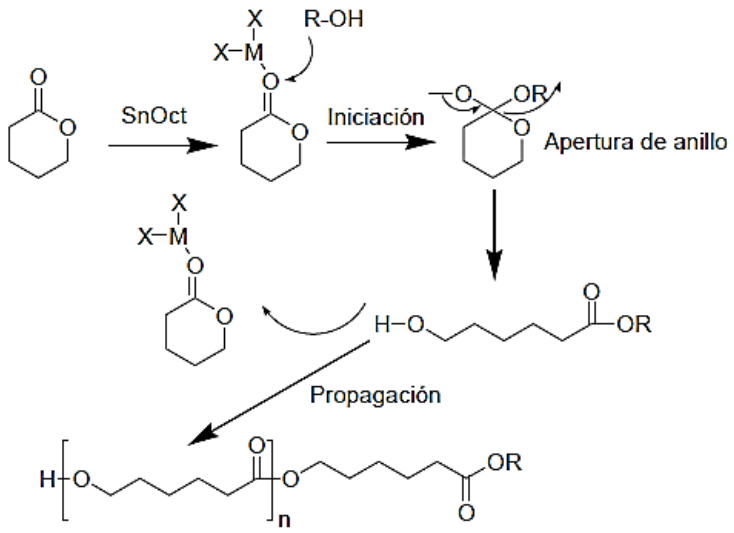


Fig.59 Representación del mecanismo de polimerización de PLA

5.2.4 Post polimerización y otros enfoques

El PLA obtenido por poli condensación o ROP se puede procesar posteriormente por diversos métodos post-poli condensación.

5.2.4.1 El método de extensión de cadena

Permite obtener un PLA de mayor peso molecular, aunque las propiedades del PLA obtenido de esta manera se pueden ver algo afectadas por el procedimiento. En este método se trata de unir los grupos terminales hidroxilo carboxilo de PLA entre sí a través de un extensor de cadena, que es un compuesto bifuncional debajo peso molecular que lleva grupos funcionales altamente reactivos. En las cadenas de poliésteres, los grupos terminales hidroxilos generalmente coexisten con los grupos terminales carboxilos. Los extensores de cadena con carboxilos reactivos parecen más ventajosos, ya que reducen el valor de ácido, lo que resulta en la estabilidad térmica mejorada acompañada con el aumento de peso molecular. La extensión de cadena de poliésteres se puede llevar cabo en una extrusora deforma conveniente y económica si la velocidad de reacción es suficientemente elevada.

El diisocianato de hexametileno (HDI) es el extensor de cadena más ampliamente utilizado para pre polímeros terminados en hidroxilo. Encontrar

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

extensores de cadena, nuevos y satisfactorios seguirá siendo un objetivo importante en el futuro, ya que el HDI es tóxico y está sujeto a reacción es secundarias en este proceso.

Las desventajas inherentes de la metodología sintética tradicional han llevado a algunos investigadores a explorar soluciones tales como el desarrollo de catalizadores no tóxicos, condiciones inusual es de polimerización, o diversos métodos de post- poli condensación (como modificación en estado fundido, reticulación inducida por radiación y poli condensación en estado sólido; el injerto y el mezclado son otros dos métodos en el post-proceso de PLA para producir hetero-polímeros).

Para resolver los problemas potenciales de contaminación causados por los catalizadores de metales pesados, se han desarrollado para la polimerización por apertura de anillo delas láctidas muchos catalizadores no tóxicos derivados de magnesio, calcio, zinc, los metales alcalinos y aluminio.

Con respecto a las condiciones de reacción inusual, la tecnología de CO_2 súper crítico ($scCO_2$) ha atraído mucha atención debido a que este solvente es respetuoso con el medio ambiente, químicamente inerte, de bajo costo, no tóxico, no inflamable y puede sustituir los disolventes orgánicos.

Además, se podría llevar acabo la bio-síntesis del PLA mediante ciertas enzimas que funcionan como sustitución de los catalizadores de metal, aunque es un gran desafío tanto en términos de investigación e implementación industrial, ose podría desarrollar un microorganismo productor de PLA, aunque todavía no se ha descubierto. A una sí, las investigación es continúan y un ejemplo sería la obtención por bio-síntesis en una sola etapa de un copolímero con 6% moles de lactato y 94% de moles de 3- hidroxibutirato con un Mw de unos 200000, por la introducción del gen que codifica la polihidroxialcanoato sin tasa en una cepa recombinante de *Escherichiacoli*.

5.2.5 Síntesis de ácido poliláctico en laboratorio

El PLA de alto peso molecular se produce a partir del éster de dilactato (láctida) por polimerización por apertura de anillo usando por lo general un octoato de estaño como catalizador (a nivel laboratorio se emplea comúnmente cloruro de estaño (II)). Este mecanismo no genera agua adicional, por lo tanto, una amplia gama de pesos moleculares puede obtenerse

a) Síntesis del ácido Poli láctico con un catalizador de cloruro de estaño

Se colocaron 5.01 g de la láctida aparente con 50 ml de metanol y 3 gramos de cloruro de estaño II, en un termo agitador a 50°C .

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Descripción del proceso

- A un minuto se empezó a formar un sedimento blanco en el vaso de precipitados.
- Se recuperaron 4.34 gramos del sólido blanco mediante filtros.
- La porción sobrante no se pudo separar del vaso de precipitados.
- Se probó el punto de fusión del material en un tubo tiel: 120°C, que concuerda con el del PLA 120-170°C.
- Se incendió el material para comprobar que fuera un compuesto orgánico: se carbonizo casi completamente.

Fig.60 Ácido poliláctico obtenido en laboratorio

Análisis:

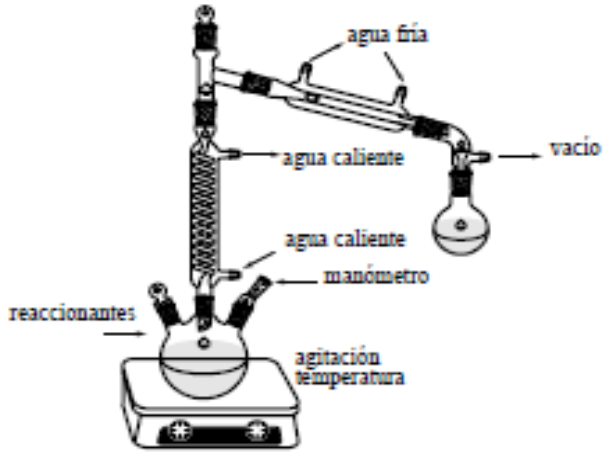
- Se requieren altas temperaturas y un medio prótico en la pre elaboración del PLA (formación de láctida).
- El método ROP es muy eficiente en la elaboración de PLA cuando se forma láctida (material que parece cajeta) **Fig.60**. En pruebas sólo esterificadas es muy ineficiente, como se probó en el último experimento.
- El proceso más viable para producir PLA no es la esterificación, es la polimerización de láctida (método ROP).
- La reacción de estaño láctida y metanol es sumamente rápida.

Se recomienda la separación del PLA con la evaporación del alcohol

b) Síntesis del ácido pólilactico con catalizador de estaño

El procedimiento de síntesis del macrómero de L-láctido que se describe a continuación se ilustra en la **Fig.61**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa



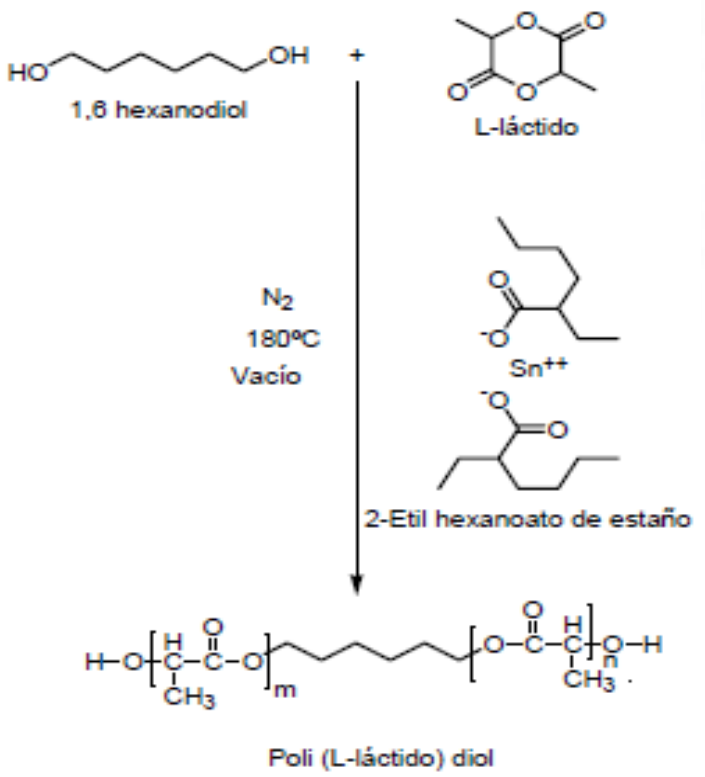


Fig.61 Esquema de síntesis de la obtención del poli (L-láctido) diol

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

0.409 g de 1,6 hexanodiol, 10 g de L-láctido (20 mol de L-láctido /mol de diol) y 21 mg de 2-etilhexanoato de estaño se introdujeron en un balón de 3 bocas de 50 ml. La mezcla de reacción fue fundida por calentamiento hasta los 110ºC. Cuando se llegó a esta temperatura la reacción se comenzó a agitar y se aumentó la temperatura hasta los 180ºC. El tiempo de reacción fue de 5 horas y en condiciones de vacío (430 mbar). Una vez transcurrido el tiempo de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente manteniendo la agitación. El producto resultante se disolvió en acetona y se precipitó en etanol frío, se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. El rendimiento fue mayor del 85%. Los grupos hidroxilos terminales α- y ω- del poli (L-láctido) diol fueron usados para la posterior síntesis del macrómero de poli (L-láctido).

5.2.6 Aplicaciones del Ácido Poliláctico

a.- INDUSTRIA DEL EMPAQUETADO

Cuatro tipos de ácido poli láctico están disponibles para la industria del empaquetado: Polímeros 4041D, 4031D, 1100D, y 2000D del PLA.

El polímero 4041D es un film para fines generales. Está "orientado biaxialmente" lo cual le confiere unas características de estabilidad frente a temperaturas altas (hasta 130ºC). El polímero 4031D es también una película orientada biaxialmente para los usos a elevadas temperaturas (hasta 150ºC). 4041D y 4031D ofrecen características ópticas excelentes, fácil procesado y características excelentes frente a la torsión. Se espera que estos polímeros sean ofrecidos en la forma común, pequeñas perlas para ser sometidas a una extrusión convencional.

El polímero 1100D es una resina termoplástica obtenida por extrusión convencional y a temperaturas inferiores a las del PE. Los usos potenciales del PLA 1100D incluyen: los bolsos, las tazas, las placas de la comida campestre, empaquetado de verduras congeladas, recipientes de alimentos líquidos…etc.

El polímero 2000D es una resina termoplástica diseñada para ser sometida a procesos de extrusión y termo conformado. Las aplicaciones potenciales para 2000D incluyen los envases para la leche, los envases transparentes de alimentos, los paquetes blíster, y las tazas.

b.- INDUSTRIA TEXTIL

El PLA también tiene muchas aplicaciones potenciales en su presentación como fibra. Presentan unas características muy atractivas para muchos usos tradicionales. Los polímeros de ácido poli láctico son

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

más hidrofílicos que el PET, tienen una densidad más baja, alta resistencia al moldeado y doblado.

La contracción de los materiales del PLA y sus temperaturas respectivas son fácilmente controlables. Estos polímeros tienden a ser estables a la luz ultravioleta dando como resultado telas con poca decoloración. Es un material ignifugo y de baja generación de humos.

Entre sus aplicaciones destacamos: las prendas de vestir, la tapicería de ciertos muebles, los pañales, los productos femeninos de la higiene, las telas resistentes a la radiación UV para el uso exterior (toldos, cubiertas… etc.).

c.- INDUSTRIA MÉDICA Y FARMACEUTICA

Por último, el ácido poli láctico se ha convertido en un material indispensable en la industria médica, donde es utilizado desde hace 25 años. El ácido poli láctico es un polímero biodegradable, bio-absorbible (que significa que puede ser asimilado por nuestro sistema biológico). Sus características y absorbilidad hacen del PLA un candidato ideal para implantes en el hueso o en el tejido (cirugía ortopédica, oftalmología, ortodoncia, lanzamiento controlado de medicamentos contra el cáncer), y para suturas (cirugía del ojo, cirugía del pecho y abdomen).

Las características mecánicas, farmacéuticas y de bioabsorción son dependientes de parámetros controlables tales como la composición química y el peso molecular del polímero. El margen de tiempo para la bioabsorción del polímero se puede regular por medio de diversas formulaciones y de la adición de radicales en sus cadenas **(Tabla 5)**

Ser capaz de degradar en ácido láctico inocua. Dependiendo del tipo exacto utilizado, se descompone en el cuerpo dentro de los 6 meses a 2 años. Esta degradación gradual es deseable para una estructura de soporte, porque transfiere gradualmente la carga al cuerpo como el órgano cura.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

DE NATURALEZA SINTÉTICA		
POLÍMERO	**PRODUCTO**	**FABRICANTE**
Ácido Poliláctico	NATUREWORKS® INGEO®	Natureworks LLC (USA) Cargill-Dow LLC (USA)
	CEREPLAST®	Cereplast, Inc. (USA)
	HYCAIL®	Hycail
	REVODE®	Hysun Biomaterials Co. Ltd
	PLA	Galactic Futerro (Bélgica)
	LACTY®	Shimadzu (Japón)
	LACEA®	Mitsui Chemicals (Japón)
	HEPLON®	Chronopol (USA)
	ECO PLASTIC®	Toyota (Japón)
	ECOLOJU®	Mitsubishi (Japón)

Tabla 5. Polímeros biodegradables comerciales

Además que la mayor aplicación del PLA está en la industria biomédica, ya que éste es un termoplástico biodegradable y no es tóxico cuando se degrada. El PLA y sus copolímeros se han utilizado en el sistema de administración de drogas, en la encapsulación y entrega de proteínas, el desarrollo de las micro esferas, hidrogeles, tornillos ortopédicos, etc. **Fig.62**. En la fijación de fracturas, se utilizan dispositivos metálicos para alinear los fragmentos de huesos. Al ser retirados estos dispositivos, pueden dejar el hueso sujeto a fracturas. Sin embargo, en el caso de los dispositivos basados en PLA, la degradación reduce el área donde hay actividad, lo que ayuda a la curación gradual del hueso. Después de la degradación completa, el dispositivo se absorbe de manera completa y una segunda cirugía no es necesaria. Sin embargo, este dispositivo de PLA tiene más bajo módulo de elasticidad que el dispositivo metálico, pero esta propiedad puede ser mejorada utilizando en el momento de la fabricación fibras de refuerzo de alto módulo.

Fig.62 Tornillos PLDLLA / TCP para andamiaje óseo

Además también se puede decir que el PLA es actualmente utilizado en clavos para la unión de ligamentos y reparación de meniscos, y cirugía maxilofacial, liberación de fármacos y stents para cirugía cardiovascular. Una de las aplicaciones más recientes del PLA es en el campo de la Ingeniería de Tejidos, la cual se basa en generar tejidos a partir de células del mismo paciente cuyo crecimiento es guiado in situ mediante

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

andamios reabsorbibles. Este tipo de terapia ha sido estudiada para la regeneración de diferentes tejidos como lo son el tejido cutáneo, hepático, cardiovascular y más recientemente, el cartilaginoso y el tejido óseo. Hoy en día se encuentran en el mercado productos basados en ingeniería de tejidos para la reparación de tejido cutáneo. Otros tejidos como el óseo y el cartílago se encuentran todavía en fase de estudio

Puesto que las propiedades mecánicas del PLA de alto peso molecular son comparables a otros termoplásticos como el poli estireno (PS) y el polietilentereftalato (PET) Tabla 6.

	Sector	Subsector	Aplicaciones
1	Textiles	Indumentaria	Sport Moda
		Textil-hogar	Almohadas Edredones Mantas Alfombras
		No tejidos	Aplicaciones industriales y domésticas
2	Limpieza	Higiene	Pañales Higiene femenina
		Filtración y separación	Filtros Medios triboeléctricos
3	Aplicaciones médicas	-	Sustento celular
4	Embalajes, filmes y otras aplicaciones	Termoconformados rígidos	Bandejas y tapas Envases opacos para leche Componentes electrónicos Copas
		Filmes orientados biaxialmente	Embalajes Envoltorios de caramelo
		Botellas	Botellas para productos de vida corta, como leche y aceite

Tabla 6. Sectores de mercado y aplicación de la poliláctida

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Capítulo VI

ANALISIS Y EVALUACIÓN DE RESULTADOS

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

6.1 Desventaja del método de poli condensación del ácido láctico

Este enfoque fue desarrollado por Carothers y es todavía utilizado por Mitsui Chemicals Inc. Toatsu para la fabricación de un polímero de bajo a intermedio peso molecular.

La vía de polimerización directa del ácido láctico **(Fig. 63)** es una reacción de equilibrio, la mayor desventaja de esta técnica de síntesis es la dificultad de eliminar los rastros de agua en las últimas etapas de polimerización hace que, generalmente, el último peso molecular al que se puede llegar sea limitado.

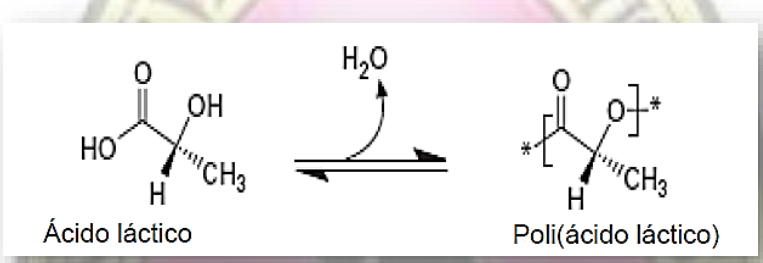


Fig. 63 Síntesis del ácido láctico

El proceso incluye la eliminación del agua por condensación y fue descubierto originalmente por Carothers en 1932. Con esta ruta, solamente se pueden producir polímeros de peso molecular intermedio, debido principalmente a las dificultades de eliminar el agua y las impurezas, a la viscosidad del polímero fundido, a la ausencia o baja concentración de grupos terminales reactivos, y el mal equilibrio de la reacción del anillo de láctida de seis átomos. Este polímero resultante se puede utilizar directamente, o se puede unir con isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir un amplio rango de pesos moleculares.

Otra de las desventajas de esta ruta es el requerimiento de un reactor relativamente grande, la necesidad de evaporación, la recuperación del solvente y el incremento de color y racemización. Como ya se ha comentado, el polímero obtenido presenta un peso molecular intermedio, es frágil, vidrioso; básicamente es inutilizable para muchas aplicaciones a no ser que se utilice un agente de acoplamiento externo para incrementar el peso molecular del polímero **Fig. 64**.
La poli láctida de bajo peso molecular obtenida presenta una concentración equimolar de grupos finales hidroxilos y carboxilos.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

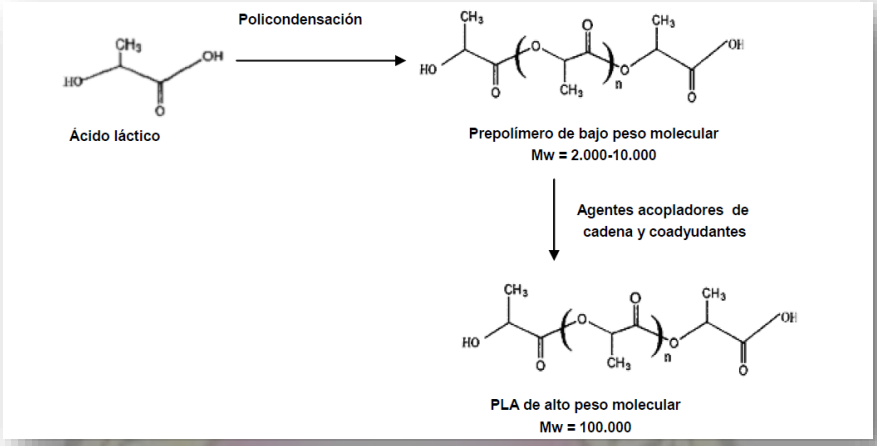


Fig. 64. Policondensación con agentes acoplantes

La poli condensación de la poli láctida puede modificarse para producir únicamente grupos hidroxilo, o bien, sólo grupos carboxilo. La obtención de grupos terminales hidroxilo en la poli láctida se realiza por condensación del ácido láctico en presencia de pequeñas cantidades de compuestos hidroxilo multifuncionales, como por ejemplo el2-buteno-1,4-diol o el 1,4-butenodiol, lo que da lugar a grupos terminales hidroxilo preferentemente, o mediante una reacción de post condensación de un epóxido mono funcional como puede ser el butil glicidil éter con el ácido carboxílico para obtener grupos hidroxilo. Este mismo concepto puede utilizarse para obtener únicamente grupos terminales carboxilo. En este caso, la poli condensación se realiza en presencia de ácidos carboxílicos multifuncionales como por ejemplo, los ácidos maleico, succínico, adípico e itacónico. También puede realizarse un tratamiento posterior de la poli láctida con anhídridos de ácidos, como el maleico o el succínico, para sustituir los grupos terminales hidroxilo por carboxilo.

La poli condensación es la ruta más económica, pero debido a que es difícil la obtención de poli láctida de alto peso molecular en un medio sin disolvente, se requiere el uso de agentes acopladores o de coadyuvantes que promuevan la esterificación, lo que supone un aumento en el coste del proceso y aumenta la complejidad.

Los coadyuvantes y agentes extendedores de cadena dan lugar a reacciones de esterificación que provocan un aumento en el peso molecular de la poli láctida obtenida mediante policondensación. Algunos coadyuvantes son el bis (triclorometil) carbonato, la diciclohexil carbodiimida y el carbonil diimidazol. Estos dan lugar a subproductos de reacción que deberán ser neutralizados o eliminados. El bis (triclorometil) carbonato da lugar a ácido clorhídrico -que

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

puede degradar el polímero- o a diciclohexil carbodiimida no reactiva o a diciclohexilurea insoluble, subproductos que pueden filtrarse durante la purificación final.

La ventaja de usar coadyuvantes es que el producto final es muy puro, es decir, sin metales residuales, catalizadores y oligómeros de bajo peso molecular. Sin embargo, suponen un alto coste debido a que se incrementa el número de pasos de reacción, se usan disolventes peligrosos o inflamables, no existe la posibilidad de formar polímeros con diferentes grupos funcionales, y los pasos adicionales como purificación y separación dan lugar a productos no recuperables.

La utilización de agentes extendedores de cadena supera algunas de las desventajas asociadas a los coadyuvantes. Las reacciones que desencadenan los agentes extendedores de cadena son más factibles económicamente, ya que la obtención de la poli láctida se puede realizar en estado fundido requiriendo bajas cantidades de agentes y sin necesidad de procesos de separación. Mejoran las propiedades mecánicas asociadas con los agentes extendedores de cadena y facilitan la fabricación de copolímeros con grupos funcionales diferentes. Las desventajas son que el polímero obtenido puede contener agentes extendedores de cadena no reactivos, metales residuales o impurezas poliméricas, y los agentes no son biodegradables ni vio absorbibles. Algunos ejemplos de agentes extendedores de cadena son los isocianatos, ácidos clorados, anhídridos, epóxidos y oxazolina. Los isocianatos presentan como desventajas la toxicidad y efectos de sensibilidad de los monómeros de isocianato y sus productos de hidrólisis con grupos amino, que son tóxicos.

6.2 Ventajas de la polimerización del ácido láctico con apertura del anillo.

La ventaja de la polimerización por ROP es que la reacción se puede controlar más fácilmente, variando así las características del polímero resultante de una manera más controlada. Debido a las ventajas de un buen control del peso molecular y la baja poli dispersidad, muchos químicos se han centrado en desarrollar nuevos catalizadores para la ROP. En este aspecto, los complejos de coordinación con ligandos modificados juegan un papel importante no sólo en el peso molecular y la distribución de peso molecular, sino también en la producción de poliésteres estéreo regulares.

También se ha conseguido obtener un polímero de elevado peso molecular mediante un único paso de poli condensación gracias a un disolvente azeotrópico apropiado **(Fig. 65)**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

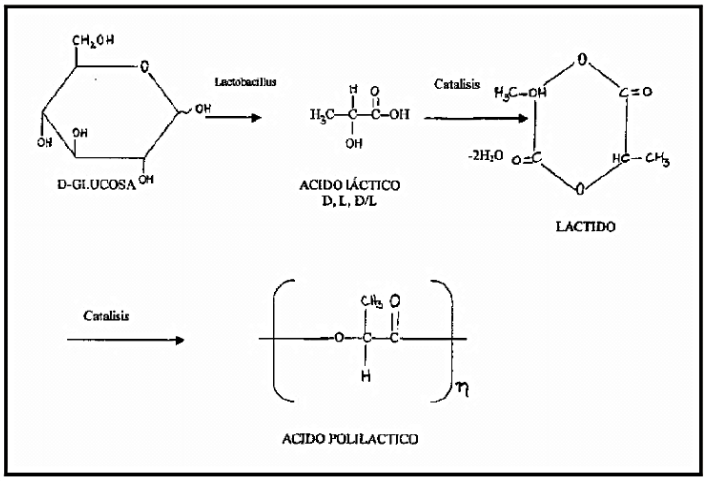


Fig.65 Síntesis de Ácido Poli láctico

Los pesos moleculares medios más bajos para la síntesis de PLA por poli condensación es de 1.6 x 104, mientras que los pesos moleculares sintetizados según el ROP están comprendidos entre 2 x 104 a 6.8 x 105.

Además también:

- La fijación de CO_2 en el crecimiento de la materia prima para la obtención del monómero;
- fácil reciclaje del polímero por vía hidrólisis o alcohólisis se recupera el monómero;
- No tóxico, ni el polímero ni los productos de degradación (CO_2 y H_2O);
- Fácil adaptación de las propiedades físicas a través de la modificación del material;
- Amigable con el medio ambiente: Aparte de ser derivado de recursos renovables, el PLA es biodegradable, y compostable.
- Biocompatibilidad: Es el aspecto más atractivo del PLA, sobre todo con respecto a aplicaciones biomédicas, ya que no produce efectos tóxicos o cancerígenos en los tejidos locales y tampoco interfiere con la cicatrización de los tejidos.
- Procesabilidad: El PLA tiene mejor procesabilidad térmica en comparación con otros biopolímeros, como el PHA, polietilenglicol

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

(PEG), policaprolactona (PCL), etc. Puede ser procesado por inyección, extrusión de película, moldeo por soplado, termo conformado e hilatura de fibras y calandrado (**Fig.7**).

	INYECCIÓN	EXTRUSIÓN SOPLADO	EXTRUSIÓN LÁMINA	SOPLADO	HILADO FIBRAS	TERMOCONFORMADO
Almidón	X	X	X			X
Celulosa	X	X	X			X
PHB	X	X	X	X		X
PLA	X		X		X	X
PBS/PBSA	X	X		X		
PCL	X	X			X	
PBAT		X				
PVOH	X		X		X	X

Fig.7 Tabla de procesos industriales del PLA

- Ahorro de energía: La producción de PLA requiere del 25-55% menos de energía que los polímeros derivados del petróleo.

En el futuro se espera que se consuma aún menos energía en su obtención, en un 90% menos que cualquiera de los derivados del petróleo, lo cual también su pondrá una reducción de las emisiones contaminantes del aire y agua.

Por otro lado, los inconvenientes a destacar son:

- Químicamente inerte (sin grupos reactivos en las cadenas laterales);
- Propiedades de barrera de gases limitadas;
- Y su alto coste.
- Fragilidad: El PLA es un material muy frágil. A pesar de su resistencia a la fuerza de tracción y módulo de elasticidad (comparables al PET), su pobre tenacidad limita su uso en las aplicaciones que necesitan de plásticos con niveles más altos de resistencia a la deformación (tabla **8**).

Inconveniente	Solución	Ejemplo
FRAGILIDAD	Plastificantes	DOA (dioctiladipato)
BARRERA A O2 Y CO2	Nanocomposites	Filosilicatos Laminares

Tabla 8. Inconvenientes y Soluciones de los biopolimeros

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Baja tasa de degradación: El PLA se degrada a través de hidrólisis de grupos éster y la tasa de degradación depende de la cristalinidad, peso molecular, distribución del peso molecular, morfología, tasa de difusión del agua en el polímero y contenido estéreo isomérico. La tasa de degradación es considerada a menudo un criterio importante al momento de la selección para aplicaciones biomédicas (**Fig. 66**).

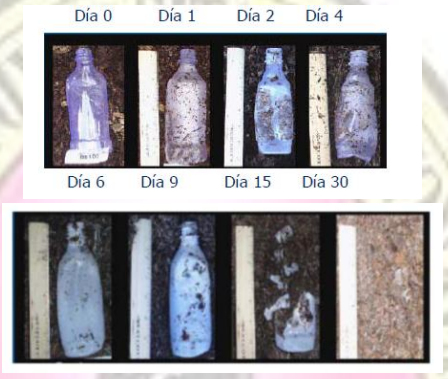


Fig. 66 Degradación de una botella de PLA

Hidrofobicidad: El PLA puede presentar un comportamiento hidrofóbico. Esto trae como resultado una baja afinidad celular, y puede provocar una respuesta inflamatoria **(Tabla 9).**

Propiedades	PLA	PET
Inflamabilidad	Continúa quemando durante 2 min después de retirar la llama	Continúa quemando durante 6 min después de apartar la llama
Generación de humo	63 $m^2 kg^{-1}$	394 $m^2 kg^{-1}$
LOI	26%	22%

Tabla 9. Comparación de las propiedades de inflamabilidad entre la poliláctida y el PE

Aunque la poliláctida no es un polímero no inflamable, la fibra tiene unas buenas características de auto-extinción, quema durante dos minutos después de ser alejado de la llama, y desprende poco humo de color blanco 23.
También se caracteriza por tener un alto LOI (Índice Límite de Oxígeno) en comparación con muchas otras fibras, significando que es más difícil su ignición ya que requiere un alto nivel de oxígeno. En la Tabla 74 se compara la poliláctida con el PET estándar.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

6.3 Características

El PLA es un polímero permanente e inodoro. Es claro y brillante como el poliestireno (se utiliza para fabricar baterías y juguetes). Resistente a la humedad y a la grasa. Tiene características de barrera del sabor y del olor similares al plástico de polietileno tereftalato, usado para las bebidas no alcohólicas y para otros productos no alimenticios.

La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA es también comparable al polietileno. Pero es más hidrofílico que el polietileno, tiene una densidad más baja. Es estable a la luz U.V., dando como resultado telas que no se decoloran. Su inflamabilidad es demasiado baja.

El PLA se puede formular para ser rígido o flexible y puede ser copolimerizado con otros materiales. El PLA se puede hacer con diversas características mecánicas dependiendo del proceso de fabricación seguido **(Fig. 67).**

Fig. 67 Ácido poliláctico

6.4 Propiedades físicas y mecánicas del PLA

Las propiedades físicas y mecánicas, farmacéuticas y de reabsorción dependen de la composición del polímero, de su peso molecular y de su cristalinidad. La cristalinidad puede ajustarse desde un valor de 0% a 40% en forma de homopolímeros lineales o ramificados, y como copolimeros al azar o de bloque. Una forma cristalina (en su mayor parte compuesta de forma Láctico) y de alto peso molecular (>100.000 Daltons) garantiza una reabsorción larga (aproximadamente de 1a 2 años). Formulaciones diferentes y la adición de radicales en las cadenas, permiten controlar o modelar la velocidad de reabsorción**. La tabla 10** muestra algunas propiedades del PLA de acuerdo a su composición.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Masa Molecular (Kda)	% Cristalinidad	Viscosidad h (dL/g)	Densidad r (g/cm3)
L-P.L.A. 50 a 756	15 a 74	0,61 a 8,2	1,25
D.L. P.L.A. 21 a 550	0 (amorphe)	0,25 a 2,01	1,29
P.L.A.-P.G.A. 20 a 145	46 a 52	0,5 a 1,6	1,50 a 1,64

Tabla 10. Propiedades del PLA

Utilizando 100% de L-PLA, resulta un material con alto punto de fusión y alta cristalinidad. Si se usa una mezcla D y L, se obtiene un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea (Tg) de 60ºC. Con 90% D y 10% L, se obtiene un material copolimérico, el cual puede polimerizarse en forma orientada, con temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea **Fig. 68**

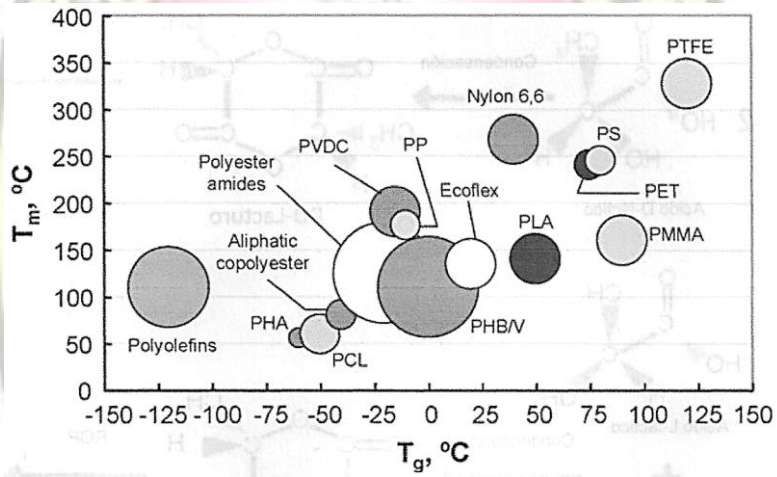


Fig. 68 Comparación de la Temperatura vítrea (Tg) y Temperatura de Fusión (Tm) del PLA comparado con otro Polimeros.

La temperatura de procesamiento está entre 60 y 125ºC y depende de la proporción de D o L ácido láctico en el polímero. Sin embargo el PLA puede ser plastificado con su monómero o alternativamente con ácido láctico oligomérico y esto permite disminuir Tg. El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Sin embargo esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización (por ejemplo plastificantes).Muestra una comparación de algunas propiedades mecánicas de plásticos de origen petroquímico con las propiedades del PLA **(Tabla 11**)

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Polímero	Fuerza de Tensión (Mpa)	Módulo de Tensión (Gpa)	Temperatura Máx. Usada (°C)
LDPE	6.2 - 17.2	0.14 - 0.19	65
HDPE	20 - 37.2		121
PET	68.9	2.8 - 4.1	204
PS	41.3 - 51.7	3.1	78
PA	62 - 82.7	1.2 - 2.8	-
PP	33 - 37.9	1.1 - 1.5	121
PLA (L+)	**40 - 60**	**3 - 4**	**50 - 60**

[23] Tomado de Södergard, 2000

Tabla 11. Propiedades de polímero utilizados como materiales de empaque

Otras limitaciones del PLA, comparado con otros empaques plásticos, es la baja temperatura de distorsión (HDT); esto puede ser un problema en aplicaciones donde el material de empaque es expuesto a picos de calentamiento durante el llenado, transporte o almacenamiento y puede finalmente deformarse. La barrera al agua y al CO del PLA es bastante buena, la barrera al O es considerada buena .El PLA se deja imprimir y puede incluso no necesitar tratamientos corona antes de la impresión.

POTENCIAL SUSTITUCIÓN

	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS	PMMA	PA	PET	PBT	PC	POM	PUR	ABS
Almidón	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
PLA	-	+	+	+	+	-/+	+	+	-	-	-	-/+	-
PHBV	+	++	++	++	-	-	-	+	-	-	-	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-	-	-	-	+

Tabla 12. Potencial de Sustitución

El PLA puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poli estireno o flexible como un elastómero. Puede además ser formulado para dar una variedad de resistencias **Tabla 12**. Las resinas de PLA pueden ser sometidas a esterilización con rayos gama y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste **(Tabla 13 y 14).**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Polímero	Tª fundido (ºC)	MFR (g/10min)	Densidad (g/cm^3)	Resistencia rotura (MPa)	Alarg. Rotura (%)	T_g (ºC)
LDPE	110	2	0.92	35	400	-120
HDPE	130	2	0.95	39	650	-120
PP	164	4	0.90	44	800	5
Almidón	110 – 115	3 – 6	**1.27 – 1.61**	26 – 35	300 – 900	----
PHB	155 – 175	5 – 25	**1.17 – 1.22**	**2.5 – 20**	10 – 17	0-5
PLA	150 – 195	2 – 10	**1.25**	**59 – 60**	**3 – 6**	40-70
PCL	**58 – 60**	4 – 30	**1.15**	26 – 41	600 – 900	-60
PVOH	213 – 216	4.5 – 10.5	**1.25 – 1.28**	11 – 46	**19**	58-85
PBAT	110 – 120	2.7 – 4.9	**1.25 – 1.27**	36 – 45	560 – 710	-30
PBS	114 – 115	1.5 – 4.5	**1.26**	35 – 57	50 – 700	-32
PBSA	93 – 95	1.4 – 1.5	**1.23**	34 – 47	400 – 900	-45

Tabla 13. Propiedades físicas del PLA a comparación con otros biopolímeros.

	Tg(ºC)	Tm(ºC)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de tensión (MPa)	Elongación a rotura (%)
Almidón	-	110 a 115	35 a 80	600 a 850	580 a 820
Celulosa	-	-	55 a 120	3000 a 5000	18 a 55
PHB	0	140 a 180	25 a 40	3500	5 a 8
PHB-PHV	0 a 30	100 a 190	25 a 30	600 a 1000	7 a 15
PLA	40 a 70	130 a 180	48 a 53	3500	30 a 240
PCL	-60	59 a 64	4 a 28	390 a 470	700 a 1000
PBAT	-30	110 a 115	34 a 40	-	500 a 800
PTMAT	-30	108 a 110	22	100	700
PVA	58 a 85	180 a 230	28 a 46	380 a 530	-
LDPE	-100	98 a 115	8 a 20	300 a 500	100 a 1000
PS	70 a 115	100	34 a 50	2300 a 3300	1.2 a 2.5
PET	73 a 80	245 a 265	48 a 72	200 a 4100	30 a 300

Tabla 14. Comparación de algunas propiedades de los polímeros degradables típicos con LDPE, PS y PET

Además que las propiedades del PLA pueden ser mejorados juntándolo con otros polímeros biodegradables como indica la **Tabla. 15**

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

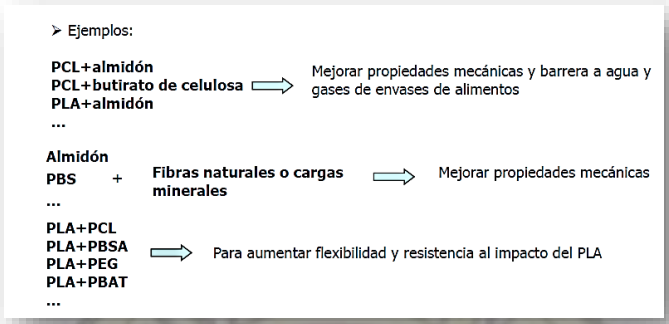


Tabla. 15 Mejora de propiedades del PLA

6.5 Degradación

Hay diferentes métodos para conseguir la degradación del PLA, como se muestra en la **Fig. 69**.

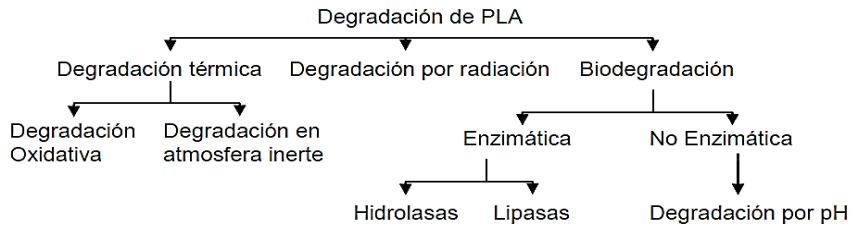


Fig.69. Diferentes métodos de degradación del PLA

El PLA se degrada por hidrólisis simple del enlace éster, incluso en ausencia de una hidrolasa. En la **Fig. 70** se muestra un esquema de la hidrólisis del PLA.

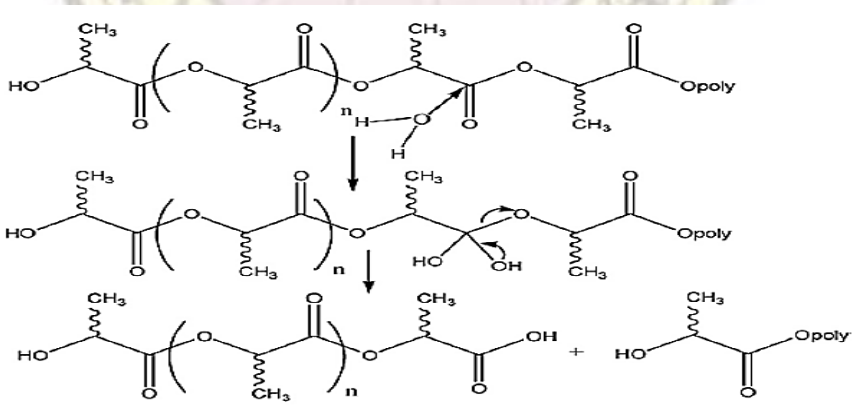


Fig.70. Hidrólisis de PLA

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

La degradación hidrolítica del PLA viene marcada por 4 puntos clave:

- El pKA del ácido carboxílico terminal del PLA y sus oligómeros es normalmente bajo (~3), comparado con la mayoría de grupos de ácidos carboxílicos. Los grupos terminales de ácido carboxílico del PLA catalizan la hidrólisis de los ésteres, lo que suele llevar a una mayor velocidad de degradación a medida que el polímero se degrada (auto catálisis)
- Aparentemente dos mecanismos de reacción ocurren. El primero es una escisión de cadena al azar y la segunda es una hidrólisis de los extremos de las cadenas. La escisión de las cadenas es unas 10 veces más rápida que la reacción de escisión al azar a bajos pH aunque es despreciable a pH neutro o básico. El número de grupos éster a lo largo de la cadena es mayor que el de los extremos de las cadenas y estadísticamente más importante.
- Las regiones cristalinas se hidrolizan más lentamente que las regiones amorfas
- La velocidad de hidrólisis (pendiente), es mayor por encima del Tm que por debajo.

En general, las escisiones de la cadena principal de PLA toma lugar donde se encuentran los enlaces éster, conduciendo a la formación de oligómeros.

6.5.1 Degradación térmica

El PLA es térmicamente inestable y se observa una rápida pérdida del peso molecular como resultado del tratamiento térmico a las temperaturas de procesado. Los enlaces éster tienden a degradarse durante el procesado térmico o bajo condiciones hidrolíticas. El PLA sufre degradación térmica a temperaturas inferiores al del punto de fusión, aunque la velocidad de degradación aumenta rápidamente por encima de éste. La velocidad de degradación depende de la cristalinidad, del peso molecular y su distribución, la morfología, la tasa de difusión del agua en el polímero y de la tactilidad.
Se ha postulado que la degradación térmica se produce por escisiones al azar de la cadena principal. Se sugiere que en el proceso de degradación durante tratamientos térmicos participan reacciones de hidrólisis, despolimerización, degradación oxidativa, y reacciones de transesterificación inter y intramoleculares, dando lugar al monómero y ésteres oligoméricos.

6.5.2 Biodegradación

Los polímeros biodegradables se definen como aquellos que se degradan en el medio biológico, donde las células vivas o microrganismos están presentes, tales como suelos, compost, mares, ríos, lagos, cuerpos de seres humanos y animales, a través de la hidrólisis enzimática o no enzimática. La biodegradación es un proceso complejo que incluye reacciones químicas y biológicas, que pueden ocurrir simultáneamente.
Aproximadamente, el PLA tiene una vida media de degradación en el medio ambiente que van desde 6 meses a 2 años, dependiendo del tamaño y forma del artículo, su relación de isómeros y la temperatura.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

En la naturaleza, la degradación del polímero es inducida por la activación térmica, la hidrólisis, la actividad biológica (es decir, enzimas), oxidación, fotólisis, o radiólisis. Además de las condiciones ambientales tales como el pH, la fase, la temperatura, la exposición, la tensión mecánica, y la actividad biológica, el proceso de degradación del polímero depende también de las características químicas y físicas del polímero. Estos incluyen la difusividad, la porosidad, la morfología, la reticulación, la pureza, la reactividad química, resistencia mecánica, la tolerancia térmica y resistencia a la radiación electromagnética.
El control de la cristalinidad del PLA no es sólo importante para alcanzar la máxima temperatura de utilidad del polímero, sino también en lo que respecta a su tiempo de degradación. La biodegradación se ve influenciada por la morfología en estado sólido, el grado de cristalinidad, la estructura química principal. De esta forma, el PLA cristalino es más resistente a la degradación hidrolítica que la forma amorfa PDLA.

6.5.3 La degradación enzimática

La degradación enzimática se realiza en tres pasos:

1. Degradación por difusión de agua en el material (inicialmente en las zonas más amorfas) seguida por hidrólisis aleatoria.
2 La fragmentación del material a oligómero.
3 Hidrólisis más extensa acompañada por fagocitosis, difusión y metabolismo.

Durante la primera etapa de degradación, el peso molecular disminuye rápidamente con poca pérdida de peso. Por el contrario, en la segunda etapa, se observa que la disminución en el peso molecular es menor, así como una importante pérdida de peso y la iniciación de la formación de monómero. Durante la tercera y última etapa, cuando se experimenta una pérdida de peso total, aproximadamente el 50% del polímero se convierte a monómero. La hidrólisis de los oligómeros solubles continúa aún más, hasta que todo se convierte en ácido láctico.

Generalmente, el tiempo de degradación es más corto cuanto menor sea el peso molecular, más hidrófilo y más amorfo. Los polímeros a menudo pueden estar diseñados para satisfacer un tiempo de degradación específico mediante la copolimerización, peso molecular y la selección de grupos terminales.
Una vez que el polímero se hidroliza, los productos de hidrólisis o bien se metabolizan o bien se excretan. El PLLA sufre hidrólisis enzimática y no enzimática cuando se expone a ambientes acuosos, lo que resulta en la pérdida de masa a través de la degradación heterogénea en masa sin generación de subproductos perjudiciales. Después de la degradación hidrolítica, el peso molecular de las partículas resultantes disminuye y aumenta la cristalinidad.

Los dominios hidrofóbicos de las enzimas se adhieren a substratos sólidos por interacciones hidrofóbicas antes de la hidrólisis por dominios catalíticos. La actividad de las enzimas lipasas es fuertemente dependiente de la fuente de microrganismo, probablemente por la razón de que la estructura de la secuencia de un dominio de es diferente. Las enzimas, por el contrario, tienen

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

una secuencia común de aminoácidos alrededor del centro activo, con independencia de las especies de microrganismos.

Cuando el peso molecular es de 10000-40000g/mol, los microrganismos del medio ambiente continúan el proceso de degradación mediante la conversión de estos componentes de bajo peso molecular a dióxido de carbono, agua y humus. La velocidad de degradación enzimática disminuye al aumentar la cristalinidad. En los objetos de mayor tamaño de PLA, la velocidad de degradación hidrolítica es mayor en el interior que en la superficie del material debido a los efectos autocatalíticos de los grupos de ácidos carboxílicos atrapados en el interior de dicho objeto. La tasa de esta degradación hidrolítica depende principalmente de la temperatura y la humedad.

La degradación enzimática se da lugar sólo en la superficie de un sustrato sólido, tanto por erosión de la superficie y pérdida de peso, ya que las enzimas no pueden penetrar en sustratos de polímero sólido. Las enzimas degradan selectivamente regiones amorfas que permiten a las enzimas difundirse en el sustrato y posteriormente las regiones cristalinas también son eventualmente degradadas. En este proceso, el peso molecular y la distribución del peso molecular distribución del sustrato sólido no degradado no cambian durante la degradación enzimática debido a que sólo el polímero de la superficie del sustrato se degrada y los productos de degradación de bajo peso molecular se eliminan del sustrato por solubilización en el medio acuoso.

Hay dos tipos de proceso de degradación basado en el punto de escisión. La escisión puede ocurrir ya sea en puntos al azar a lo largo de la cadena del polímero (*endo* degradación) o en los extremos de la cadena del polímero (*exo* degradación). Los procesos de degradación de lipasas o despolimerasas PHA se basan principalmente en escisiones *endo*, y por tanto no son dependientes de la molecular el peso y la distribución de peso molecular.
Algunos de los microorganismos que degradan el PLA: *Amycolatopsis sp.* de los microorganismos que degradan el PLA: *Amycolatopsis sp.*, *Saccharothrix waywayandensis, Kibdelosporangium aridum, Bacillus brevis, Bacillus stearothermophilus, Geobacillus thermocatenulatus, Paenibacillus amylolyticus (*cepa TB-13).

6.5.4 Degradación no enzimática

La degradación debida a un cambio de pH del medio es un tipo de degradación no enzimática. Se pueden propagar pequeñas cantidades de reactivos y catalizadores no enzimáticos en polímero causando una degradación profunda. La cristalinidad, reticulación y otras propiedades morfológicas del polímero afectan a la difusión de catalizadores en el sistema.

Después de la degradación hidrolítica, las partículas residuales muestran una disminución del peso molecular y un aumento de la cristalinidad. La degradación no
enzimática se da lugar aparentemente en una primera etapa inerte de degradación sin pérdida de peso, pero resultada en la escisión aleatoria de la cadena principal del polímero (*endo* degradación) con una disminución sustancial en el peso molecular, dando lugar a una disminución de las

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y resistencia al impacto.

Polímero	Tiempo de eliminación (meses)
Poliácido D-Láctico	12-16
Poliácido L-Láctico	18-24
Copolímero de ácido glicólico y láctico	6-12
Policaprolactona	18-24
Poliglicol	2-4
Polihidroxibutirato	18-24
Poliésteres de fosfato	12-24
Poliortoésteres	12-24
Polianhidridos de alcanos	0.2-4
Polianchidridos aromáticos	6-12
Gelatina	0.2-1
Celulosa oxidada	0.2-1
Colágeno	0.2-1
Pseudopoliaminoácidos	2-24
Poliiminocarbonatos	4-12
Polifosfacenos	6-18
Polipropilenfumarato	12-24

Tabla 16. Degradación de polímeros biodegradables

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

Capítulo VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.1.- Conclusiones

- El método ROP es muy eficiente en la elaboración de PLA cuando se forma láctida, además que es el más utilizado, actualmente, por su reacción rápida, y fácil de controlar, permitiendo obtener pesos moleculares altos.

- El método de ROP es considerado, por su proceso, el más respetuoso al cuidado del medio ambiente, pues no es necesario de disolvente ni otros productos químicos tóxicos, solo un iniciador y catalizador.

- El método de policondensación, no es el más eficiente por la poca capacidad de brindar pesos moleculares de elevado peso molecular dando como resultado un polímero frágil.

- El ácido poli láctico, que es un polímero termoplástico , al obtenerse del almidón de la papa demostró tener las mismas propiedades PET y polipropileno , pudiendo reemplazarlo en varias funciones de este polímero petroquímico, pero también demostró tener menor densidad , lo que conlleva a que tiene menos peso , lo que lo hace más liviano en el transporte.

- -El ácido poliláctico según las pruebas realizadas demostró ser totalmente biodegradable , pero muy difícilmente reciclable, lo que permite que el PLA con ayuda de bacterias orgánicas se degrade en 2 años , y al terminar su vida útil , se pueda esparcir a los sueles como abono.

- -El PLA demostró que puede ser procesado industrialmente por los mismos procesos que los plásticos procedentes del petróleo, como extracción e inyección.

- -El PLA demostró no solo ser un polímero biodegradable sino también bio-asimilable ya que se hidroliza en medio fisiológico en ácido láctico, componentes no tóxicos que se eliminan como agua y CO_2.

- -Al fabricar el PLA se ahorra de un 20 – 50 porciento de recursos fósiles que aquellos polímeros que provienen del petróleo.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

5.2.- Recomendaciones

- Al tener como materia prima el almidón de la papa, también se podría usar en la obtención del PLA, el almidón de la yuca que también presenta altos contenidos de almidón.

- Se pueden realizar estudios con desechos agrícolas, para abaratar el costo del PLA.

- Hacer investigación de nuevas bacterias que también contribuyan a facilitar la obtención del PLA.

- Se puede mejorar el método de policondensación para obtener un polímero de alto peso molecular usando agentes cadenas extentoras.

Propiedad Intelectual de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VALLS, Nuria, **Modificación del Ácido Poliláctico mediante Compuestos Polifuncionales;** Universidad de Barcelona – España – 2012.

- **MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE POLILACTIDO**, Universidad de Cataluña- España -2012

- JAYSON CASTRO GOMEZ , MELISSA PAOLA VERA CALDERÓN; **DISEÑO DE REACTORES DE PREPOLIMERIZACIÓN Y POLIMERIZACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO POLILACTICO EN UNA PLANTA INDUSTRIAL;** Universidad de Cartagena – Colombia- 2012

- **"Obtención del Ácido Poliláctico a partir del almidón de la papa (solanum tuberculum), como materia prima para la fabricación de material descartable biodegradable**"; Universidad Politécnica sede cuenca- Ecuador- 2011.

- **Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres,** Universidad Plitécnica de Valencia- España- 2008.

XLIII, núm. 2, mayo-agosto, 2009, pp. 20-29

PÁGINAS WEB

- www.monografias.com
- www.google.com
- www.wilkepedia.org