

SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) DE ALTO PESO MOLECULAR MEDIANTE UN PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA (REX).

1. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

Una de las principales vías para contribuir al desarrollo sostenible es la reducción del impacto ambiental de los productos y procesos, así como la utilización más eficiente de las materias primas. La *Comisión Europea* propone una estrategia para conseguir una bioeconomía sostenible en Europa a través del plan de acción de la Comisión¹ «*La innovación al servicio del crecimiento sostenible: una bioeconomía para Europa*».

Uno de los pilares fundamentales es reducir la dependencia de las fuentes de carbono no renovable, donde exista un mejor aprovechamiento de los recursos, lo que incluye la utilización de subproductos y residuos para la obtención de nuevos productos de alto valor añadido. Estos subproductos pueden provenir de materiales lignocelulósicos, residuos sólidos urbanos (RSU), agrícolas, forestales, industriales entre otros, que podrían transformarse en bioenergía o en otros productos, contribuyendo al desarrollo sostenible y generando empleo y crecimiento a la industria en general.

España es el primer productor hortofrutícola en Europa, alcanzando una producción anual de 28 millones en 2020². La industria derivada del sector hortofrutícola genera anualmente una importante cantidad de residuos con un gran potencial de valorización, que podría contribuir significativamente a la implementación de modelos de gestión más avanzados tecnológicamente y respetuosos con el medio ambiente.

La valorización de la fracción orgánica de los RSU y los residuos agroindustriales generan un gran interés en la comisión europea como así lo demuestran numerosos proyectos de

investigación encaminados al mejor aprovechamiento de la biomasa para la obtención de biopolímeros^{3,4,5}.

El PLA es un biopolímero que se puede fabricar a partir de fuentes renovables como el trigo, maíz, arroz o caña de azúcar o mediante fermentación microbiana de biomasa rica en azúcares, presentándose como alternativa a la pirólisis, que es energéticamente muy demandante, pues se fabrica a temperaturas en torno a 500-800°C⁶. Además, la utilización de biomasa no entraría en competencia con cultivos alimentarios.

Aparte de los beneficios derivados del mejor aprovechamiento de los recursos, los polímeros biodegradables generan CO₂ durante el proceso de degradación que se equilibran con el CO₂ que consumen las materias primas vegetales en su crecimiento, por otro lado, la generación de gases de efecto invernadero del PLA es un 70% menor a la PA, un 30% menor al PS, un 55% menor que el PET y reduce entre un 25% y un 60% el consumo energético respecto a los polímeros *commodities*, teniendo en cuenta el consumo neto desde su fabricación hasta el final de su vida útil.⁷

A pesar de los innumerables beneficios que aporta el PLA, su precio continúa estando en una clara desventaja frente a los plásticos convencionales, esto es debido en parte, a la madurez de la tecnología y al coste de las materias primas. Mediante el uso de fuentes de carbono alternativas y la investigación en procesos de fabricación más eficientes sería posible reducir su coste, que impactaría directamente en el precio final del PLA.

El presente trabajo de investigación se ha realizado bajo el marco de los proyectos europeos BIOREFINE 2G (*Grant agreement* 613771), del séptimo programa marco y PERCAL (*Grant agreement* 745828), del programa Horizonte 2020. En ambos casos el objetivo principal es contribuir al desarrollo sostenible dentro del concepto de biorefinería de segunda generación, valorizando los RSU y agroindustriales para desarrollar productos químicos intermedios de alto valor añadido.

En ambos proyectos se integra la producción de biocombustibles con la producción de compuestos químicos dentro del proceso de producción global de bioetanol para conseguir una mayor eficiencia. Mediante la valorización de las corrientes secundarias, es posible obtener materias primas denominadas *building blocks* para la fabricación de bioplásticos. Si bien se ha podido demostrar la viabilidad técnica de obtener monómeros a escala de laboratorio con potencial para su valorización posterior, la cantidad de ácido láctico producido ha sido bajo para su empleo en la fabricación de PLA durante el presente trabajo de investigación, pero sería posible emplearlo para sintetizar PLA y contribuiría a reducir el coste de la materia prima.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal demostrar la viabilidad técnica y económica de obtener bioplásticos mediante procesos de producción alternativos como la extrusión reactiva. La REX como método de síntesis permite reducir drásticamente los tiempos de polimerización respecto a rutas convencionales en reactor y simplifica el proceso, lo que contribuye a reducir los costes globales del proceso.

Para que el proceso sea viable ha sido necesario optimizar las condiciones de procesado y el sistema catalítico para garantizar que la reacción se lleve a cabo durante el tiempo de residencia del material en el interior de la extrusora.

A lo largo del presente trabajo se ha optimizado el proceso de fabricación a escala de laboratorio, evaluando en cada caso la influencia del catalizador y del iniciador en la velocidad de síntesis y en las propiedades del PLA obtenido. A continuación, se ha optimizado el proceso de extrusión, diseño de husillo y condiciones del proceso, comparando las propiedades con las obtenidas a escala planta piloto y finalmente, se han seleccionado dos formulaciones para evaluar la procesabilidad mediante extrusión de lámina plana e inyección, evaluando en cada caso las propiedades mecánicas y comparando los resultados con trabajos científicos preliminares y PLAs comerciales.

Finalmente, con el objetivo de demostrar el potencial de esta tecnología para su implantación en el mercado, se ha realizado el modelizado del proceso a escala industrial para obtener una producción estimada y unos costes de fabricación que podrán ser utilizados como punto de partida para llevarlo a la industria.

2. SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO A ESCALA DE LABORATORIO.

El objetivo del primer diseño experimental es estudiar la influencia de las condiciones de procesado y de la relación molar de la lactida frente al catalizador y al iniciador teniendo en cuenta que el tiempo de síntesis debe ajustarse a la ventana de procesado de una extrusora de doble husillo. Para la preparación de las muestras a escala de laboratorio se ha empleado un mezclador de doble husillo discontinuo (Brabender). La reacción de

síntesis de PLA muestra una curva que se asemeja a una función sigmoide, mostrando tres regiones bien definidas: (i) inicio de la polimerización, se corresponde con el par cercano a cero, (ii) crecimiento polimérico, que se aprecia como un aumento de torque, y (iii) meseta, que sugiere el final de la polimerización. Teniendo en cuenta que se ha añadido la misma cantidad de material, un mayor torque en el plastograma es indicativo de una mayor viscosidad del material sintetizado, lo cual está relacionado con un aumento del peso molecular o bien un aumento del grado de entrecruzamiento.

El tiempo de reacción se sitúa en torno a 8-9,5 minutos según la temperatura empleada, lo que supone un importante avance teniendo en cuenta que el tiempo necesario para que la reacción se complete en un reactor es de unos 60 minutos⁸. A mayor temperatura de síntesis la reacción se inicia y estabiliza con mayor velocidad. La cinética de reacción del PLA ha sido estudiada por diferentes autores,^{9,10} siendo un proceso complejo donde intervienen reacciones de transferencia de cadena y de transesterificación. Para el estudio de la cinética de reacción en el presente trabajo de investigación se ha seguido un proceso simplificado, según la metodología desarrollada por *Bourbigot et al.*

En el presente trabajo la energía de activación ha sido de 20 kJ/mol. Los parámetros cinéticos calculados han sido inferiores a los reportados en la literatura.^{6,11,12} Esto podría explicarse debido al uso combinado de extrusión reactiva y el sistema catalítico, con la incorporación de alcoholes, que consiguen un grado de conversión superior al 98% en tan sólo 8-10 minutos. Para calcular el grado de conversión de lactida en PLA se ha empleado el ensayo de espectroscopía infrarroja FTIR y en ambos casos la conversión ha sido superior al 98%.

Por otro lado, se ha empleado la calorimetría diferencial de barrido (DSC), para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) y punto de fusión (T_f). A partir de la entalpía de fusión se ha calculado el grado de cristalización o porcentaje de cristalinidad (%) tomando como referencia que la entalpía de fusión para un ácido poliláctico cristalino al 100% (ΔH_{m0}) es 93,1 J/g según la literatura¹³. Para calcular el porcentaje de cristalinidad inicial (X_c) se ha restado la entalpía de cristalización fría a la entalpía de fusión y luego se ha dividido por la entalpía de fusión del ácido poliláctico cristalino al 100%.

Las muestras sintetizadas a dos temperaturas presentan una cristalinidad baja, debido a que el contenido en mesolactida de la lactida de partida ralentiza la velocidad de cristalización aproximadamente un 40% por cada aumento del 1% en peso de mesolactida¹⁴. En este caso, el contenido de mesolactida presente en la lactida empleada está en torno al 2% según ficha técnica, por lo que la cristalinidad posiblemente se ha visto afectada por el contenido de mesolactida presente. No obstante, las muestras podrían cristalizar si se sometiesen a condiciones de *annealing*.

Por otro lado, la T_g es de 52,8 °C, no obstante, hay que tener en cuenta que las muestras no están purificadas y contienen restos de lactida no reaccionada y catalizador, que pueden influir en las propiedades térmicas del material. La T_f presenta 2 picos a 158 °C y 166 °C, siendo predominante el pico a 166 °C, especialmente en la muestra sintetizada a mayor temperatura. Esta formación de dos picos de fusión ha sido estudiada en bibliografía y está relacionado con la formación de diferentes estructuras cristalinas: forma ortorrómbica o α , que funde a mayor temperatura y trigonal o β , que funde a menor temperatura^{15,16}. El polimorfo más común es la forma α , mientras que el empaquetamiento

de la forma β se ha interpretado como una estructura cristalina imperfecta. Tanto la forma α como la β tienen aproximadamente la misma energía, pero el empaquetamiento es la razón principal de la existencia de dos estructuras cristalinas diferentes¹⁷.

La influencia de la temperatura de síntesis en el peso molecular indica que a mayor temperatura de síntesis el peso molecular y el índice de polidispersidad son mayores.

A continuación, se ha estudiado la influencia del catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y un alcohol empleado como iniciador. Los resultados obtenidos indican que existe una sinergia entre el contenido del catalizador y del iniciador. El alcohol tiene una notable influencia en el peso molecular del PLA obtenido y el catalizador tiene una mayor influencia en el tiempo de síntesis. Se ha trabajado con alcoholes de diferente funcionalidad dando como resultado un PLA con diferente grado de ramificación.

3. ESTABILIZACIÓN DEL PLA SINTETIZADO

El objetivo del siguiente diseño experimental es desarrollar un paquete estabilizante para el PLA sintetizado, debido a que después de la síntesis los restos de lactida no reaccionada y el catalizador libre podrían favorecer su degradación en procesos de transformación posteriores. La composición de los estabilizantes se ha seleccionado usando extensores de cadena y antioxidantes fenólicos. Se han evaluado antioxidantes unitarios, así como mezclas binarias para evaluar su influencia en la estabilización del PLA en una etapa posterior, es decir, a partir de granza sin estabilizar.

Para evaluar el proceso de estabilización se ha empleado un PLA sintetizado previamente por extrusión reactiva que no ha sido purificado. Para la fabricación de las mezclas se ha empleado un mezclador discontinuo Brabender. Se ha incorporado la muestra, junto con los estabilizantes y se ha sometido a un proceso de degradación acelerada.

La muestra reprocesada no estabilizada presenta una dramática reducción del torque, que alcanza 0 N·m después de 140 segundos de mezcla y que se mantiene hasta el final del proceso de degradación acelerada. El peso molecular de la muestra reprocesada sin estabilización al final del proceso ha perdido un 90% de su peso molecular inicial y la degradación también se aprecia por el tono oscuro del material tras su descarga. En las mezclas binarias se ha conseguido una reducción del 34% del peso molecular.

Es bien sabido que la degradación termo-oxidativa del PLA produce una escisión aleatoria, que está asociada a la formación de anhídridos, grupos carbonilo y/o carboxilo. El seguimiento de la degradación del PLA mediante espectroscopia infrarroja FTIR produce cambios que aparecen alrededor de 1092 cm^{-1} y 1185 cm^{-1} debido a la vibración asimétrica del grupo éster. A 1758 cm^{-1} atribuido a la formación de grupos carbonilo y/o

carboxilo¹⁸ y a 1845 cm^{-1} debido a la formación de anhídridos¹⁹. Otras bandas estudiadas están relacionadas con los cambios de cristalización y aparecen bandas asociadas a 687 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 921 cm^{-1} y 1293 cm^{-1} .²⁰ Además, la banda del hidroxilo a 3400 cm^{-1} aparece como consecuencia de la degradación hidrolítica²¹.

Se han evaluado las muestras por espectroscopia infrarroja FTIR para evaluar las diferencias entre los diferentes estabilizantes empleados. En general no se han encontrado cambios a 1845 cm^{-1} , la mayoría de las bandas aparecen a 1758 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} y 1092 cm^{-1} . Se ha calculado el área bajo la curva de cada banda y se ha normalizado siguiendo la banda de referencia a 1450 cm^{-1} , que es adecuada como estándar interno para el PLA y se asigna a la flexión asimétrica del CH₃. El PLA reprocesado en condiciones de degradación acelerada (condiciones termo-oxidativas), muestra un aumento en los picos FTIR asociados a los grupos éster, incrementándose también la formación de nuevos compuestos carbonílicos debido a la escisión de las cadenas largas en otras más cortas a través de mecanismos de degradación, junto con un aumento significativo de los grupos finales carboxílicos. Además, se ha seguido la banda del hidroxilo a 3400 cm^{-1} para estudiar la posible degradación hidrolítica. En todas las muestras se observa un aumento de la degradación hidrolítica. El mejor comportamiento se ha conseguido con una mezcla binaria.

A continuación, se ha estudiado la influencia de la incorporación de los estabilizantes añadidos bien durante la síntesis, o al final de la polimerización. Para evaluar si los estabilizantes interfieren en la polimerización, se ha sintetizado una muestra de PLA añadiendo los estabilizantes junto con el sistema catalítico. Se ha demostrado que el orden de adición del estabilizante juega un papel fundamental.

A continuación, se han evaluado las propiedades reológicas a 190°C y se ha comparado la reología con referencias comerciales de Natureworks, fabricante líder de PLA y que cuenta con diferentes grados que cubren aplicaciones de inyección y extrusión. La muestra no estabilizada tiene claramente una baja viscosidad (alrededor de 30 Pa·s), inferior incluso al PLA 3251D, diseñado para inyección, esto es debido a su degradación térmica producida por los restos de lactida no reaccionada y el catalizador. Sin embargo, el PLA formulado con una mezcla binaria de antioxidantes muestra una viscosidad del mismo orden de magnitud del PLA2003D con una viscosidad en torno a los 2000 Pa·s a 190 °C.

4. SÍNTESIS DE PLA A ESCALA PLANTA PILOTO.

A lo largo del siguiente capítulo se ha llevado a cabo la fabricación de PLA a escala planta piloto mediante un proceso continuo de extrusión reactiva, empleando para ello una extrusora doble husillo co-rotativa. El objetivo de este diseño experimental es estudiar la influencia de las condiciones de procesado en el grado de conversión de lactida en PLA, mediante la reacción de apertura del anillo (ROP) de lactida. Como parámetros de partida se han seleccionado la temperatura, producción y velocidad de giro del husillo, que son los 3 parámetros que pueden modificarse en una extrusora de doble husillo. La configuración del husillo se ha mantenido constante en esta primera batería de pruebas. Las condiciones de proceso se han optimizado constatando que el grado de conversión está fuertemente influenciado por el perfil de temperatura, la velocidad del husillo y la producción.

Una vez optimizadas las condiciones del proceso de extrusión (producción, temperatura y velocidad de giro del husillo), se ha evaluado la influencia de la configuración del husillo en las propiedades del PLA sintetizado. Se han diseñado dos configuraciones de husillo y ambas presentan diferentes elementos de mezcla y retención. Para estudiar la influencia del tiempo de residencia en el avance de la reacción, se ha empleado el software de simulación de extrusión doble husillo *Ludovic*, para predecir el tiempo de residencia y la distribución del tiempo de residencia. Para la simulación ha sido necesario alimentar el programa con los parámetros de diseño de la extrusora, la definición del material (comportamiento térmico y reológico) y las condiciones de procesado optimizadas. Los resultados empíricos y derivados de la simulación indican que el husillo 2 podría favorecer reacciones simultáneas de síntesis y transesterificación, como muestra también la coloración amarillenta de la granza. Por otro lado, es posible también que la distribución más ancha del tiempo de residencia haya favorecido la mayor polidispersidad. En base a los resultados obtenidos de los diseños experimentales realizados a lo largo del capítulo 5, se puede concluir lo siguiente:

- ✓ El grado de conversión está fuertemente influenciado por la temperatura de síntesis y el tiempo de síntesis que está relacionado con la producción y la velocidad de giro del husillo.
- ✓ La incorporación de alcoholes añadidos junto con el catalizador ha permitido reducir el tiempo de síntesis drásticamente, controlar el peso molecular, la polidispersidad y aumentar la conversión.

5. ESCALADO INDUSTRIAL.

A lo largo del presente capítulo se ha realizado el escalado industrial, seleccionando dos formulaciones para estudiar las propiedades mecánicas y reológicas, así como su procesabilidad por extrusión e inyección. Las muestras se han formulado con un iniciador de funcionalidad 2 y 4.

Las propiedades térmicas se han estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El primer calentamiento se ha descartado para borrar la historia térmica y los resultados presentados corresponden al segundo barrido de calentamiento. Se han utilizado referencias comerciales para comparar los resultados debido a que el PLA Ingeo 2003D (extrusión) es un posible contratipo del PLA-4 y el PLA Ingeo 3251D (inyección) podría ser un contratipo del PLA-2 lineal. Las referencias específicas se han seleccionado debido a que ambos grados cubren múltiples aplicaciones en el envasado de alimentos. El PLA3251 presenta un doble pico de fusión debido a la presencia de cristales alfa y beta. El PLA2003D sólo presenta un pico de fusión a 150 °C, inferior al de ambos PLAs sintetizados. Además, las temperaturas de transición vítrea son entre cinco y siete grados inferiores al PLA sintetizado mediante REX, esto es debido a que es necesario purificarlo, como se ha concluido a lo largo del presente trabajo, donde se observa un aumento de 10°C aproximadamente después de la estabilización, lo mismo que la temperatura de fusión.

La estructura molecular de los polímeros sintetizados se ha analizado mediante espectroscopia infrarroja FTIR. Ambos PLA-2 y PLA-4 presentan picos de absorción característicos a 2997-2944 cm^{-1} correspondientes a vibraciones asimétricas y simétricas de Csp³-H para H-CH₂, y a 2880 cm^{-1} para vibraciones C-H. En 1745 cm^{-1} se observaron también vibraciones C=O específicas de las lactonas cíclicas, y en 1445 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} y 1383 cm^{-1} bandas asociadas a vibraciones torsionales asimétricas y simétricas del C-H

del CH₃. En el rango 1267-1179 cm⁻¹ y a 1081 cm⁻¹ aparecen vibraciones asimétricas y simétricas de C-O-C, respectivamente. En ambos espectros se detectan picos característicos de L-LA entre 669-710 cm⁻¹ y 920 cm⁻¹ correspondientes a la relajación del anillo de lactida, lo que indica que hay restos de lactida sin reaccionar. De hecho, las conversiones pudieron comprobarse mediante el seguimiento del área bajo la curva de la banda a 935 cm⁻¹ normalizada con respecto al área del pico a 1450 cm⁻¹ considerado como estándar interno para el PLA^{22,23,24}. Las conversiones encontradas en los polímeros PLA_DDD y PLA_DTMP han sido en ambos casos superiores al 98%.

Previo al proceso de inyección de las probetas para evaluar las propiedades mecánicas y con el objetivo de evitar la degradación durante su procesado posterior, se ha estabilizado cada grado empleando la metodología en dos pasos, es decir que se ha reprocesado la granza y se ha añadido el paquete estabilizante en una segunda extrusión. A pesar de que el sistema en un único paso ha demostrado ser más efectivo. En general se aprecia una pérdida del peso molecular después de la estabilización de entre el 15% y el 20%. Adicionalmente se ha producido un aumento de la polidispersidad.

Las muestras estabilizadas han sido inyectadas para evaluar la procesabilidad mediante el proceso de inyección y se han obtenido probetas ISO-A normalizadas para evaluar las propiedades mecánicas. En la inyección de probetas se aprecian problemas en la alimentación de la máquina en la muestra PLA-2, ya que el material empieza a reblandecer en la zona de alimentación impidiendo su correcta dosificación, esto es debido a que el PLA tiene una T_g baja y presenta una baja cristalinidad. Se recomienda cristalizar previamente el PLA para evitar este problema. También sería interesante poder estabilizar el polímero en continuo, ya que consigue mejores propiedades térmicas que

ayudarían a la transformación. Mediante la estabilización en un único paso es posible aumentar la Tg hasta 67°C, lo que también beneficiaría la alimentación del material.

Tras el ajuste de las condiciones de inyección se han obtenido un total de 20 probetas ISO-A de cada muestra para la evaluación de las propiedades mecánicas. A continuación, se han evaluado las propiedades mecánicas de tracción e impacto Charpy siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3. Las propiedades mecánicas se han comparado con referencias bibliográficas de PLA comerciales, concretamente de los siguientes grados:

- Ingeo 2003D: Extrusión general
- Ingeo 3251D: Inyección general

La resistencia a la tracción del PLA-4 y del PLA-2 presenta valores de 63 MPa y 60 MPa respectivamente con alargamientos a la rotura del 1,9%, mientras que los grados a escala de laboratorio consultados en bibliografía tienen resistencias a la tracción en la mayoría de los casos significativamente inferiores y con mayor alargamiento a la rotura. Por ejemplo, el PLA lineal y ramificado de alto peso molecular sintetizado por *Karidy et al.* en presencia de Sn(Oct)₂ mostraron propiedades mecánicas en el rango de 33-22 MPa y alargamiento de rotura del 25-120%, siendo más frágil el PLA lineal²⁵. Esta diferencia con respecto a las muestras PLA-4 y del PLA-2 podría deberse a que su conversión fue menor, en torno al 94% para el PLA lineal y al 82% para el ramificado, siendo posible que la lactida no reaccionada actuara como plastificante interno y alterara las propiedades mecánicas. *Jabobsen et al.* apoyaron específicamente esta hipótesis y relacionaron la resistencia a la tracción con el grado de conversión, consiguiendo una resistencia a la tracción de 57 MPa con una conversión del 97% y de 48MPa para un 90% de conversión²⁶. El PLA-4 y el PLA-2 mostraron un grado de conversión >98% y por tanto su rigidez es más acorde con las referencias comerciales. Esto podría suponer una ventaja

competitiva en productos en los que se requiere una alta resistencia a la tracción, es decir, para envase rígido, especialmente para el sector alimentario.

La resistencia a la tracción muestra que tanto el PLA-2 como el PLA-4 son relativamente frágiles en comparación con el PLA3251D, pero similares al 2003D, con alargamientos a la rotura del 1,9%, mientras que las referencias comerciales oscilan entre el 2,4% y el 5,3%^{27,28}.

En cuanto a la resistencia al impacto, los dos PLA sintetizados muestran valores similares a las referencias comerciales. El PLA-2 y PLA-4 alcanzan valores de 19 y 18 kJ/m², que son superiores al grado Ingeo PLA 3251D (16 kJ/m²) y similares al PLA 2003D (19 kJ/m²).

Las propiedades reológicas de los materiales sintetizados a 190 °C se han comparado con los adquiridos comercialmente a Naturworks y diseñados específicamente para aplicaciones de extrusión e inyección. El PLA-4 presenta una viscosidad de unos 2100 Pa·s, similar a la del PLA 2003D, que es adecuada para procesos de extrusión, mientras que el PLA-2 presenta una viscosidad de unos 900 Pa·s, que sería más adecuada para procesos de inyección. *Backes et al.* estudiaron la viscosidad compleja del PLA2003D a 190°C e informaron de valores en torno a 3000 Pa·s a 190 °C²⁹, y *Chand et al.* estudiaron la viscosidad compleja del grado Ingeo 3251D obteniendo una viscosidad en torno a 200 Pa·s medida a 190 °C³⁰, que son muy similares a las obtenidas durante el presente estudio. Los valores de ambas muestras mediante el proceso de estabilización en dos pasos presentan una caída de la viscosidad de 900 Pa·s a 200 Pa·s en el caso del PLA-2 y de 2100 Pa·s a 600 Pa·s en el caso del PLA-4, lo que demuestra la importancia del proceso de estabilización del PLA.

Para la evaluación de la procesabilidad mediante el proceso de extrusión se ha seleccionado la muestra PLA-4 debido a la mayor ramificación, mayor peso molecular y viscosidad. Aunque cabe citar que el proceso de estabilización en dos pasos no consigue la viscosidad del PLA 2003D. Para la extrusión se ha empleado una extrusora BABY de 16 mm con un cabezal acoplado de 100 mm.

La muestra ensayada tiene un buen llenado del cabezal y es totalmente procesable mediante el proceso de extrusión de lámina plana. No obstante, mediante una estabilización correcta del PLA sería posible mejorar la procesabilidad. Teniendo en cuenta las variables respuesta del proceso, la estabilización en línea permitirá conseguir mayores presiones a la salida del cabezal.

La lámina obtenida tiene un buen acabado superficial y no presenta geles ni infundidos, por tanto, queda verificada la procesabilidad del material mediante técnicas convencionales de extrusión de lámina plana.

6. MODELIZADO DE LA SÍNTESIS DE PLA A ESCALA INDUSTRIAL.

El objetivo del escalado industrial es modelizar la etapa de síntesis de PLA teniendo en cuenta los parámetros del proceso optimizados a escala planta piloto (diseño de husillo, producción, velocidad de giro del husillo). Este estudio supone un gran desafío debido a que es un proceso que engloba aspectos complejos referentes a la transferencia de calor de los equipos a escala industrial, por lo que antes de escalarlo lo más adecuado sería escalar la reacción de síntesis en una extrusora de diámetro intermedio.

Síntesis de PLA a escala de laboratorio por extrusión reactiva

La síntesis de PLA a escala industrial podría llevarse a cabo mediante un sistema de extrusoras en cascada, es decir, varias extrusoras de tamaño intermedio dispuestas en cascada, o mediante una única extrusora modular de mayor tamaño. En este caso se ha optado por emplear una única extrusora como la empleada a escala planta piloto, pero de mayor tamaño. Se ha seleccionado el modelo de LEISTRITZ ZSE 260MX, que tiene una capacidad nominal de 35.000 kg/h. Esta extrusora es totalmente modular y permite añadir tantos barrels como sea necesario.

El modelizado estudia la escalabilidad del proceso en equipos de producción industrial valorando su potencial y validando teóricamente la tecnología propuesta en un entorno relevante. Para la modelización se ha empleado el software de simulación de extrusión doble husillo *Ludovic*, que como se ha explicado a lo largo del presente trabajo, permite predecir el comportamiento del material en el interior del husillo a partir de unos parámetros de proceso definidos.

En primer lugar, se han definido las características de diseño del equipo empleado a escala planta piloto y del equipo industrial seleccionado para el modelizado. Para poder alimentar el programa, es necesario definir las propiedades reológicas y térmicas (capacidad calorífica, conductividad térmica del sólido y del líquido, la temperatura de fundido y su entalpía).

Para el escalado se ha tenido en cuenta que ambas extrusoras tienen la misma relación entre el diámetro externo y el diámetro interno (D_e/D_i). Teniendo en cuenta las condiciones de procesado optimizadas, se ha calculado la producción teórica teniendo en cuenta el diámetro del husillo y la producción teórica estaría en torno a 5500 kg/h. La

configuración del diseño del husillo presenta diferentes zonas: Alimentación, fusión, reacción y desgasificación. Cada zona se ha diseñado proporcionalmente respecto al husillo optimizado a escala planta piloto. Para el diseño del husillo se han tenido en cuenta las longitudes de mezcla diseñadas a lo largo del husillo. La longitud total de mezcla será la misma proporcionalmente que en el husillo a escala planta piloto.

Una vez diseñada la extrusora, el material y las condiciones de procesado, es necesario definir las variables respuesta que se deben obtener con la extrusora industrial, que deben ser análogas a las obtenidas a escala planta piloto. Es decir que las mismas variables respuesta van a dar lugar a un material con las mismas propiedades que a escala de laboratorio.

La energía de mezcla a escala planta piloto ha sido baja, porque el material consume la mayor parte de la energía durante la primera parte de la extrusora en la fusión, donde la viscosidad del sistema es muy baja, por lo que el consumo energético por cada kg de producto es bajo, por lo que la mayor producción no va a estar condicionada por la potencia del motor disponible para mover la masa fundida, sino que va a estar condicionada por el tiempo de residencia.

7. COSTES DE PRODUCCIÓN.

Adicionalmente se ha realizado un estudio económico para evaluar el coste del producto en el mercado. La capacidad anual de producción sería de 30,5 kt/año teniendo en cuenta una producción de 3500 kg/h. No obstante, podría llegar a 40 kt/año de conseguir un aumento de la producción hasta 5500 kg/h. El retorno de la inversión podría ser de 5

Síntesis de PLA a escala de laboratorio por extrusión reactiva

años, teniendo en cuenta un beneficio del 10%. El PVP del PLA en el mercado podría ser de 2 €/kg.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹<http://sostenibilidadyprogreso.org/files/entradas/la-innovacion-al-servicio-del-crecimiento-sostenible-una-bioeconomia-para-europa.pdf>
- ² Cifras del sector de Frutas y Hortalizas. Ministerio de Agricultura, pesca y alimentación, Gobierno de España, 2021. www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cifrasdelsectorfyhactualizado2020definitivo-junio2021_tcm30-563965.pdf
- ³ Proyecto BREAD4PLA, 2011-2014. Demonstration-plant project to produce poly-lactic acid (PLA) biopolymer from waste products of bakery industry, 2011-2014. Bread4pla-life.eu. <http://www.bread4pla-life.eu/>.
- ⁴ Proyecto PERCAL, 2017-2020. Chemical building blocks from versatile MSW biorefinery. <https://www.percal-project.eu/>.
- ⁵ Proyecto WHEYPACK, 2014-2017. Reducción de las emisiones de CO₂ mediante el uso de PHB obtenido a partir de suero lácteo: demostración en el envasado de productos lácteos. <http://www.wheypack.eu/eng/descripcion.html>.
- ⁶ Huang F.; Yu, Y.; Huang H. Temperature influence and distribution of bio-oil from pyrolysis of granular sewage sludge. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 2018, 130, 36-42.
- ⁸ Kricheldorf, H. Tin-initiated polymerizations of lactones: mechanistic and preparative aspects. *Macromolecular Symposia* 2000, 153, 55-65.
- ⁹ Yu, Y.; Storti, G.; Morbidelli, M. Ring-opening polymerization of L-L-Lactide: kinetic and modeling study. *Macromolecules* 2009, 42, 8187-8197.
- ¹⁰ He, J.; Yu, T.; Yang, W.; Li, Y. Biodegradable star-shaped poly(lactic acid): Synthesis, characterization and its reaction kinetics. *Journal of Polymers and the Environment* 2022.

- ¹¹ Banu, I.; Puaux, J.; Bozga, G. Modeling of L-Lactide polymerization by reactive extrusión. *Macromolecular Symposium*, 2010, 289, 108-118.
- ¹² Liu, P.; Yang, G.; Shao, H. Synthesis of poly(L-lactide) by static mixing reaction technique via ring-opening polymerization of L-lactide. *European Polymer Journal* 2017, 93, 815-821.
- ¹³ Fischer, E.; Sterzel, H.; Wegner, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of Lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1973, 251, 980-990.
- ¹⁴ Kolstad, J. Crystallization kinetics of Poly(L-Lactide-Co-Meso-Lactide). *Journal of applied polymer science* 1996, 62, 1079-1091.
- ¹⁵ Restrepol, I.; Medina, C.; Meruane, V.; Akbari-Fak, A. The effect of molecular weight and hydrolysis degree of poly(vinyl alcohol)(PVA) on the thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/PVA blends. *Ciência e Tecnologia*. 2018, 28, 169-177.
- ¹⁶ Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials science and engineering C* 2009, 29, 1433–1441.
- ¹⁷ Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid). *Polymer* 2006, 47, 7554-7563.
- ¹⁸ Cuadri, A.; Martín-Alfonso, J. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: a comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability* 2018, 150, 37-45.
- ¹⁹ Amorin, N.; Rosa, G.; Alves, J.; Gonçalves, S.; Franchetti, S.; Fachine, G. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 131.

- ²⁰ Badia, J.; Strömberg, E.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. Material Valorisation of amorphous polylactide. influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. *Polymer Degradation and Stability* 2012, *97*, 670-678.
- ²¹ Oliveira, M.; Santos, E.; Araújo, A.; Fachine, G.; Machado, A.; Botelho, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. *Polymer Testing* 2016, *51*, 109-116.
- ²² Braun, B.; Dorgan, J.; Dec, S. Infrared Spectroscopic Determination Of Lactide Concentration In Polylactide: An Improved Methodology. *Macromolecules* 2006, *39* (26), 9302-9310.
- ²³ Degée, P.; Dubois, P.; Jacobsen, S.; Fritz, H.; Jerome, R. Beneficial Effect Of Triphenylphosphine On The Bulk Polymerization Of L,L-Lactide Promoted By 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II) Salt. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999, *37* (14), 2413-2420.
- ²⁴ Eldessouki, M.; Buschle-Diller, G.; Gowayed, Y. Solution-Based Synthesis Of A Four-Arm Star-Shaped Poly(L-Lactide). *Designed Monomers and Polymers* 2016, *19*, 180-192.
- ²⁵ Karidi, K.; Pladis, P.; Kiparissides, C. A Theoretical and experimental kinetic investigation of the ROP of L,L-lactide in the presence of polyalcohols. *Macromolecular Symposia* 2013, *333* (1), 206-215.
- ²⁶ Jacobsen, S.; Fritz, H.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine. *Polymer*, 2000, *41*(9), 3395-3403.
- ²⁷ Xu, K.; Zhang, S. Trust-region algorithm for the inversion of molecular diffusion NMR data. *Analytical Chemistry* 2013, *86*(1), 592-599.

²⁸ Montava, S.; Quiles, L.; Richart, N.; Torres, S.; Montanes, N. Enhanced interfacial adhesion of polylactide/poly(ϵ -caprolactone)/walnut shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Polymers* 2019, *11*, 758.

²⁹ Backes, E.; Pires, L.; Costa, L.; Passador, F.; Pessan, L. Analysis of the degradation during melt processing of PLA/biosilicate composites. *Journal of Composites Science* 2019, *3*, 52.

³⁰ Chang, B.; Mohanty, A.; Misra, M. Tuning the compatibility to achieve toughened biobased poly(lactic acid)/poly(butylene terephthalate) blends. *RSC Advances* 2018, *8*(49), 27709-27724.