Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Planta de producción de ácido poliláctico (PLA) a partir de ácido láctico

Autor: Manuel Núñez Salinas

Tutora: Yolanda Luna Galiano

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019







Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Planta de producción de ácido poliláctico (PLA) a partir de ácido láctico

Autor:

Manuel Núñez Salinas

Tutora:

Yolanda Luna Galiano Profesora titular

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Grado: Planta de producción de ácido poliláctico (PLA) a partir de ácido láctico
Autor: Manuel Núñez Salinas
Tutora: Yolanda Luna Galiano
El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:
Presidente:
Vocales:
Secretario:
Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Sevilla, 2019

A mi familia A mis maestros

Agradecimientos

A mis padres, por su apoyo incondicional y su generosidad a lo largo de esta larga etapa. Sin ellos, nada de esto hubiera sido posible.

A mis amigos, aquellos que estaban y que siguen estando; y aquellos que he conocido en esta etapa y que la han hecho más llevadera.

A mi tutora, Yolanda, por su ayuda.

Resumen

Debido a los problemas asociados al uso de plásticos convencionales, sobre todo aquellos destinados a un solo uso, y a la escasez de las materias primas necesarias para producirlos, en los últimos años diferentes alternativas han sido desarolladas para reemplazarlos. El ácido poliláctico (PLA), un polímero que se obtiene del ácido láctico ha demostrado ser una alternativa eficaz al uso de plásticos convencionales.

Este Proyecto desarrolla y describe una planta de producción de PLA con una capacidad de 20 000 toneladas al año.

El objetivo principal es obtener un polímero de alto peso molecular adecuado para el procesado de plástico. Para ello, se realiza un estudio de mercado para definir la capacidad de la planta, así como un estudio del polímero para escoger el método de producción adecuado.

Además, se adjunta un diagrama del proceso, así como los balances de materia y energía de la planta para especificar los equipos principales y realizar un estudio básico de costes.

Abstract

Due to the problems associated with the use of conventional plastics, mainly those which are disposable, and the shortage in the near future of raw materials required to produce them, in recent years some alternatives have been developed in order to replace them. Polylactic acid (PLA), a polymer based on lactic acid, has proven to be an effective alternative to the use of conventional plastics.

This Project aims to develop and describe a basic engineering of a PLA production plant with a capacity of 20 000 tonnes per year.

The main goal is to obtain a high molecular weight polymer suitable for plastic processing. For that purpose, a market study is carried out in order to define the capacity of the plant, as well as a study of the polymer in order to choose the appropriate production process.

In addition, a PFD is attached, as well as the mass and energy balances of the plant to specify the main equipment and conduct a basic cost study of the plant.

Índice

Ag	radecimientos	vu
Re	sumen	ix
Ab	stract	xi
Índ	dice	xiii
Íno	dice de tablas	xvii
Íno	dice de figuras	xix
No	tación	xxi
1	Introducción	1
1	.1 Alcance del proyecto y objetivos	2
2	Ácido poliláctico	3
2	2.1 Precursores 2.1.1 Ácido láctico 2.1.2 Lactida	4 4 5
2	2.2.1 Propiedades del PLA 2.2.1 Propiedades mecánicas 2.2.2 Estabilidad térmica 2.2.3 Cristalización y propiedades térmicas 2.2.4 Propiedades barrera 2.2.5 Biodegradabilidad	5 6 6 7 8
2	2.3.1 Policondensación directa 2.3.2 Deshidratación azeotrópica 2.3.3 Polimerización por apertura de anillo	12 12 13 14
2	2.4 Mercado del PLA 2.4.1 Economía circular	14 18
2	2.5.1 Envasado 2.5.2 Biomedicina 2.5.3 Agricultura e industria	19 19 21 22
2	2.6.1 Extrusión 2.6.2 Inyección	22 23 23
3	Memoria descriptiva y justificativa	25
	3.1 Justificación de la capacidad de la planta y del método de producción escogidos	25
	3.2 Descripción del proceso productivo 3.2.1 Almacenamiento de materia prima	26 26

3.2.2 Prepolimerización	26
3.2.3 Síntesis de lactida	28
3.2.4 Purificación de lactida	29
3.2.5 Polimerización por apertura de anillo de PLA	30
3.2.6 Procesado del PLA	31
3.3 Equipos auxiliares	32
3.4 Servicios auxiliares	32
4 Memoria de cálculo	33
4.1 Preparación de materia prima y catalizador	33
4.1.1 Balance de materia	33
4.1.2 Cálculo de equipos 4.1.2.1 Tanques de almacenamiento	33 33
4.1.2.1 Tanques de annacenamiento	33
4.2 Prepolimerización	35
4.2.1 Balance de materia	35
4.2.2 Cálculo de equipos	35
4.2.2.1 Intercambiador de calor E-101	35
4.2.2.2 Reactor R-101	37
4.2.2.3 Tanque TK-103	38
4.3 Sintesis de lactida	39
4.3.1 Balance de materia	39
4.3.2 Cálculo de equipos	39
4.3.2.1 Mezclador M-101 4.3.2.2 Reactor-102	39
	40
4.4 Purificación de lactida	40
4.4.1 Cálculo de equipos	41
4.4.1.1 Columna de destilación T-101	41
4.5 Polimerización por apertura de anillo	41
4.5.1 Balance de materia	41
4.5.2 Cálculo de equipos	41
4.5.2.1 Mezclador M-102	41
4.5.2.2 Reactor R-103 4.5.2.3 Separador S-101	42 43
4.5.2.3 Separador S-101 4.5.2.4 Separador S-102	43
-	
4.6 Procesado del PLA	44
4.6.1 Balance de materia	44
4.6.2 Cálculo de equipos	44
5 Análisis económico	47
5.1 Caracterización de la inversión	47
5.1.1 Inmovilización de recursos	47
5.1.1.1 Coste de los equipos	47
5.1.1.2 Coste total de la planta 5.1.1.3 Capital circulante	50 51
5.1.1.3 Capital circulante 5.1.1.4 Cálculo de la inmovilización de recursos	51
5.1.2 Flujos de caja de las operaciones	51
5.1.2.1 Ingresos	51
5.1.2.2 Costes de producción	51
5.1.2.2.1 Materias primas	51
5.1.2.2.2 Servicios	52
5.1.2.2.3 Personal	52
5.1.2.3 Cálculo de los flujos de caja operativos	52
5.2 Plazo de recuperación o payback (PB)	53
5.3 Valor anual neto (VAN)	53

5.4 Tasa interna de retorno (TIR)	54
5.5 Análisis	54
6 Conclusiones	55
7 Anexos	57
7.1 Propiedades	57
7.1.1 Densidad del PLA y de la lactida	57
7.1.2 Viscosidad del PLA	57
7.1.3 Calor específico del PLA	58
7.1.4 Calor específico del ácido láctico	58
7.1.5 Calor específico de la lactida	59
7.2 Entalpías de reacción	59
7.3 Hojas de especificaciones	60
Referencias bibliográficas	75

Índice de tablas

Tabla 2.1. Caracteristicas generales del PLA [17]	1
Tabla 2.2. Valores térmicos y cristalinos del PLA según % de enantiómero L $[18]$	8
Tabla 2.3. Productores de PLA, capacidad, localización y nombre comercial [29]	16
Tabla 3.1. Especificaciones de la reacción de prepolimerización [49]	27
Tabla 3.2. Especificaciones de la reacción de síntesis de lactida [49]	29
Tabla 3.3. Especificaciones de la reacción de polimerización por apertura de anillo [49]	30
Tabla 4.1. Parámetros útiles para el cálculo de equipos [51], [52]	33
Tabla 4.2. Balance de las materias primas necesarias	33
Tabla 4.3. Dimensiones de los tanques TK-101 y TK-102	34
Tabla 4.4. Balance de materia de la etapa de prepolimerización	35
Tabla 4.5. Factores para seleccionar la posición de los fluidos en el intercambiador	36
Tabla 4.6. Balance de energía del intercambiador E-101	36
Tabla 4.7. Resultados calculados para el intercambiador E-101	37
Tabla 4.8. Balance de energía del reactor R-101	38
Tabla 4.9. Balance de energía en la camisa del reactor R-101	38
Tabla 4.10. Dimensiones del tanque de espera TK-103	38
Tabla 4.11. Balance de materia de la etapa de síntesis de lactida	39
Tabla 4.12. Dimensiones del mezclador M-101	39
Tabla 4.13. Balance de energía del reactor R-102	40
Tabla 4.14. Balance de energía en la camisa del reactor R-102	40
Tabla 4.15. Balance de materia de la etapa de purificación de lactida	40
Tabla 4.16. Balance de materia de la etapa de polimerización	41
Tabla 4.17. Dimensiones del mezclador M-102	42
Tabla 4.18. Balance de energía del reactor R-103	42
Tabla 4.19. Balance de energía en la camisa del reactor R-103	42
Tabla 4.20. Balance de energía del separador S-101	43
Tabla 4.21. Balance de energía en la camisa del separador S-101	43
Tabla 4.22. Dimensiones del separador S-102	43
Tabla 4.23. Balance de materia de la etapa de procesado de PLA	44
Tabla 4.24. Balance de energía del lavador WA-101	45
Tabla 4.25. Balance de energía de la secadora D-101	45

Tabla 4.26. Dimensiones del silo V-101 y V-102	46
Tabla 5.1. Factor de presión y material, MPF	48
Tabla 5.2. Parámetros para el cálculo del coste de los equipos [62]	48
Tabla 5.3. Coste estimado de cada equipo mediante Guthrie	49
Tabla 5.4. Coste total de la planta mediante el método de Chilton [63]	50
Tabla 5.5. Coste anual de las materias primas [64], [65]	52
Tabla 5.6. Coste anual de los servicios [66]	52
Tabla 5.7. Coste del personal	52
Tabla 5.8. Flujos de caja operativos	53
Tabla 7.1 Densidades del PLA a las temperaturas de operación	57
Tabla 7.2. Calores específicos del PLA a las temperaturas de operación	58
Tabla 7.3. Calores específicos del ácido láctico a las temperaturas de operación	58
Tabla 7.4. Calores específicos de la lactida a las temperaturas de operación	59
Tabla 7.5. Entalpías de reacción [49], [70]	59
Tabla 7.6. Hoja de especificaciones del tanque de ácido láctico	60
Tabla 7.7. Hoja de especificaciones del tanque de octoato de estaño	61
Tabla 7.8. Hoja de especificaciones del tanque de prepolímero	62
Tabla 7.9. Hoja de especificaciones del silo de PLA	63
Tabla 7.10. Hoja de especificaciones de la tolva de análisis	64
Tabla 7.11. Hoja de especificaciones del reactor de prepolimerización	65
Tabla 7.12. Hoja de especificaciones del reactor de síntesis de lactida	66
Tabla 7.13. Hoja de especificaciones del reactor de polimerización	67
Tabla 7.14. Hoja de especificaciones del mezclador de prepolímero	68
Tabla 7.15. Hoja de especificaciones del mezclador de lactida	69
Tabla 7.16. Hoja de especificaciones de intercambiador de ácido láctico	70
Tabla 7.17. Hoja de especificaciones del separador de lactida	71
Tabla 7.18. Hoja de especificaciones del separador de octoato de estaño	72

Índice de figuras

Figura 1.1. Clasificación de bioplásticos. Elaboración propia a partir de [3]	2
Figura 2.1. Estructura del PLA [7]	3
Figura 2.2. Estructura de los isómeros L (izq) y D (der) del ácido láctico [11]	4
Figura 2.3. Estructura de los isómeros L (izq), meso (centro) y D (der) de lactida [14]	5
Figura 2.4. Interacciones entre envase, alimento y entorno [16]	9
Figura 2.5. Proceso de hidrólisis del PLA [20]	10
Figura 2.6. Degradación de una botella de PLA en un periódo de 30 días [20]	11
Figura 2.7. Degradación de un plato de PLA en un período de 30 días [20]	11
Figura 2.8. Esquema de los principales procesos de síntesis del PLA [15]	12
Figura 2.9. Producción de bioplásticos 2018 vs. 2023 [4]	15
Figura 2.10. Exportación mundial de PLA en 2016 (en millones USD) [32]	17
Figura 2.11. Importación mundial de PLA en 2016 (en millones USD) [32]	17
Figura 2.12. Opciones tras la vida útil de los bioplásticos [34]	18
Figura 2.13. Envase de yogurt Activia® en PLA [36]	19
Figura 2.14. Botella de zumo de limón de Polenghi [38]	20
Figura 2.15. Tarjetas para transacciones de iTunes [39]	20
Figura 2.16. Bobina de PLA para impresión 3D [40]	20
Figura 2.17. Tornillos de PLA [42]	21
Figura 2.18. Inyectable Lupron Depot® [44]	22
Figura 2.19. Inyectable Zoladex® [45]	22
Figura 2.20. Extrusor de un solo husillo [46]	23
Figura 2.21. Inyector convencional [46]	24
Figura 3.1. Diagrama de bloques del proceso de producción	25
Figura 3.2. Diagrama de la etapa de almacenamiento de materia prima	26
Figura 3.3. Reacción de prepolimerización. Elaboración propia a partir de [48]	27
Figura 3.4. Diagrama de la etapa de prepolimerización	28
Figura 3.5. Reacción de formación de lactida. Elaboración propia a partir de [48]	28
Figura 3.6. Diagrama de la etapa de síntesis de lactida	29
Figura 3.7. Diagrama de la etapa de purificación de lactida	30
Figura 3.8. Diagrama de la etapa de polimerización	31

Figura 3.9. Diagrama de la etapa de procesado del PLA	32
Figura 7.1. Diagrama de procesos	73

Notación

PE Polietileno PP Polipropileno

PET Tereftalato de polietileno
PTT Tereftalato de politrimetileno

TPC-ET Elastómeros de poliéster termoplástico de rendimiento técnico

PLA Ácido poliláctico
PHA Polihidroxialcanoato
PBS Polibutileno succinato

PBAT Adipato-tereftalato de polibutileno

PS Poliestireno

X_c Función arco tangente

T_s Temperatura de transición vítrea

 $\begin{array}{ll} T_m & Temperatura \ de \ fusi\'on \\ \Delta Hm & Entalp\'ia \ de \ fusi\'on \\ \varepsilon_{Bx} & Elongaci\'on \ de \ rotura \\ A & Capital \ inmovilizado \end{array}$

PB Plazo de recuperación o payback

VAN Valor anual neto

TIR Tasa interna de retorno

1 Introducción

os plásticos son polímeros orgánicos que pueden ser procesados de varias formas distintas. Sus propiedades técnicas como elasticidad, rigidez, maleabilidad, dureza, resistencia química y térmica, así como ser ligero y económico hacen de él un material clave en sectores como el de los envases, la construcción, el transporte, las energías renovables y los productos sanitarios, entre otros. Además, ha facilitado la innovación en otros sectores haciendo posible el desarrollo de productos que, sin este material, no podrían existir hoy. Debido a la gran disponibilidad de petróleo a lo largo del siglo XX, la mayoría de los plásticos han sido producidos usando esta materia prima.

Sin embargo, esta gran disponibilidad, desde un punto de vista medioambiental y de desarrollo sostenible, presenta una problemática creciente. Se estima que para 2050 los océanos podrían contener más plásticos que peces (en peso) y que la producción de plásticos representará una parte mucho mayor en el consumo de petróleo y de emisiones de gases invernadero [1]. Esto está ligado a que el plástico puede llegar a descomponerse en compuestos parcialmente degradables hasta pasados 400 a 1 000 años [2]. Algunos tipos, incluso, solo se dividen en pequeños trozos.

El sistema de producción de plásticos es principalmente lineal, con una gran dependencia de materias primas fósiles no renovables y con bajos niveles de reutilización y reciclaje. Además, debido a que sufre grandes problemas de fugas en entornos colindantes, el uso continuado de este material ha provocado que hábitats naturales como océanos y bosques se contaminen y que los animales lo confundan con alimento. Por otra parte, aditivos químicos como los ftalatos y el bisfenol que son ampliamente utilizados para prevenir la degradación de la estructura interna del plástico, pueden causar daño permanente en nuestro propio organismo interfiriendo en los niveles de hormonas humanas y causando problemas de testosterona en hombres y de pubertad prematura en mujeres, entre otros.

En los últimos años, la producción de polímeros provenientes de fuentes renovables como sustitutos de los polímeros de origen petroquímico ha aumentado significativamente. Algunos de estos plásticos provienen de aceite vegetal, maíz o almidón y son conocidos como bioplásticos.

Los bioplásticos son una familia de materiales con diferentes propiedades y aplicaciones. De acuerdo con la asociación europea de bioplásticos, Bioplastics Europe, un material plástico es definido como bioplástico si está *biobasado* y/o es biodegradable [3]. El término *biobasado* o de base biológica significa que el material deriva, al menos en parte, de biomasa. Es decir, materiales de origen biológico, exceptuando aquellos incrustados en formaciones geológicas y materiales transformados en material fosilizados. En cuanto a los bioplásticos, los más utilizados actualmente son aquellos derivados del maíz, la caña de azúcar y la celulosa. La biodegradabilidad hace referencia al proceso químico natural por el que los materiales son transformados en sustancias naturales como agua, carbón o biomasa con la ayuda de microorganismos.

La familia de los bioplásticos puede ser dividida en tres grandes grupos:

1. Plásticos completa o parcialmente biobasados y no biodegradables como el polietileno (PE), polipropileno (PP) o el tereftalato de polietileno (PET) de base

2 Introducción

biológica y polímeros como el tereftalato de politrimetileno (PTT) o los elastómeros de poliéster termoplástico (TPC-ET) de rendimiento técnico biobasado.

- 2. Plásticos que son tanto biodegradables como biobasados como el ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) o polibutileno succinato (PBS).
- 3. **Plásticos no biobasados y que son biodegradables** como el adipato-tereftalato de polibutileno (PBAT).

La Figura 1.1 muestra los bioplásticos más comunes, así como su clasificación según su biodegradabilidad y su base.

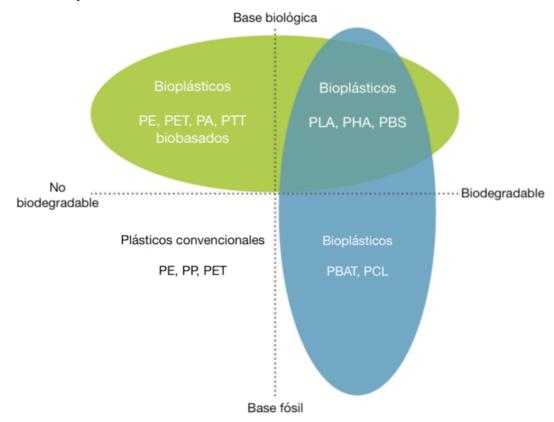


Figura 1.1. Clasificación de bioplásticos. Elaboración propia a partir de [3]

1.1 Alcance del proyecto y objetivos

En el presente Proyecto se realiza la ingeniería básica de una planta de producción de ácido poliláctico (PLA) a partir de ácido láctico al 15% con una capacidad de producción de 20 000 toneladas al año.

El principal objetivo es obtener un polímero de alto peso molecular adecuado para el procesado de plástico.

El alcance del Proyecto comprende:

- Realización del balance de materia y de energía del proceso descrito.
- Diagrama de flujo (PFD) del proceso descrito.
- Diseño de los equipos principales.
- Análisis económico del proyecto.
- Hojas de especificaciones de los equipos de la planta.

2 ÁCIDO POLILÁCTICO

I ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático que deriva de recursos renovables. En la actualidad, es el poliéster alifático renovable y biodegradable más utilizado e investigado [4]. Los investigadores han demostrado que el PLA puede ser utilizado en la industria como sustituto de polímeros petroquímico no degradables y en la medicina como biomaterial. Es un polímero termoplástico, de alta resistencia y alto módulo que puede ser fabricado a partir de recursos renovables anualmente para producir diferentes componentes en el campo del envasado, industria o textil, o como dispositivo biocompatible y bioabsorbible en el campo de la medicina [5]. Además, puede ser procesado como un polímero de origen petroquímico [6]. Se comporta como un termoplástico rígido que puede ser tanto semicristalino como amorfo, dependiendo de su estructura química [5]. La Figura 2.1 muestra la estructura del PLA.

$$\begin{bmatrix} O \\ CH_3 \end{bmatrix}_n$$

Figura 2.1. Estructura del PLA [7]

El PLA fue sintetizado por primera vez en 1932 por Carothers en la empresa DuPont. Carothers obtuvo un polímero de bajo peso molecular calentando ácido láctico bajo vacío mientras eliminaba el agua condensada [8].

Comparándolo con otros biopolímeros, la producción de PLA tiene numerosas ventajas: [9]

- Es **adecuado para el medio ambiente**. No sólo por el hecho de que derive de recursos renovables, sino porque es biodegradable, reciclabe y compostable. Su producción también consume dióxido de carbono, por lo que la huella de carbono es bastante inferior a otros polímeros petroquímicos.
- Es biocompatible. Es biocompatible, por lo que puede ser utilizado en el interior de un cuerpo vivo sin problemas de toxicidad o carcinogénesis. Además, en el caso de degradarse no afecta a los tejidos locales. Una vez introducido en el organismo, el PLA es hidrolizado a un ácido α-hidroxi. A continuación, es incorporado al ciclo de ácido tricarboxílico y es escretado. Además, los productos de la degradación no son tóxicos, por lo que es adecuado para aplicaciones biomédicas.
- Se **procesa rápidamente**. El PLA tiene mejor procesabilidad que otros biopolímeros, como el PHA, el PEG o el PCL. Puede ser procesado de diferentes formas: extrusión de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformado, extrusión, moldeo por compresión.
- Consume menos energía. El PLA consume un 25–55% menos de energía en comparación con polímeros de base petroquímica y algunas estimaciones muestran que puede reducirse a menos de un 10% en el futuro.

A pesar de sus numerosas ventajas, el PLA también tiene una serie de limitaciones y

desventajas [9]:

 Baja tenacidad. El PLA es un material muy frágil con una elongación de rotura de menos del 10%. Su resistencia a la tracción y módulo elástico son equiparables a otros polímeros como el PET, pero su baja tenacidad limita el uso en aplicaciones que necesitan una deformación plástica a niveles de tensión elevados.

- **Hidrofobicidad.** El PLA es relativamente hidrofóbico, con un ángulo de humectancia de 80° aproximadamente. Puede provocar en algunos casos una respuesta inflamatoria en el organismo en contacto directo con fluidos biológicos.
- Reactividad baja. El PLA es químicamente inerte con grupos de cadena lateral no reactivos, lo que hace que las modificaciones en superficie o en volumen supongan un reto.

2.1 Precursores

2.1.1 Ácido láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) es el hidroxiácido utilizado para su obtención. El ácido láctico es un ácido orgánico de tres carbones. Uno de los carbones terminales forma parte de un ácido o de un grupo carboxilo; el otro es parte de un grupo metilo o hidrocarburo y el central contiene un grupo hidroxilo. Posee dos isómeros ópticos: L-ácido láctico y D-ácido láctico (Figura 2.2), además de una mezcla racémica constituida por ambos isómeros, siendo el L, el isómero más común biológicamente. De forma natural, el ácido láctico se encuentra en estado líquido y es incoloro y soluble en agua. Fue descubierto en 1780 por el químico Scheele. Debe su nombre a que se encuentra de forma natural en productos a base de leche agria como el yogur, el kéfir o el kumis. El ácido láctico es muy utilizado en la industria alimentaria, química y farmacéutica, aunque también tiene aplicaciones la industria textil, del plástico y en la agricultura. Existen dos métodos principales de producción de ácido láctico: vía química y vía biotecnológica [10].



Figura 2.2. Estructura de los isómeros L (izq) y D (der) del ácido láctico [11]

El método más común de producción de ácido láctico mediante vía química es la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico para producir lactonitrilo, el cual es hidrolizado para producir ácido láctico. Sin embargo, esta vía presenta la desventaja de que el ácido láctico producido es una mezcla de de los isómeros L y D-ácido láctico, que es ópticamente inactiva. Además, esta vía conlleva costes de producción elevados y limitaciones [12].

Por ello, el 90% de la producción de ácido láctico es mediante vía biotecnológica [13]. La vía tecnológica está basada en la fermentación mediante bacterias de sustratos ricos en carbohidratos, ya sean sustratos carbonados puros como la lactosa, sacarosa o glucosa; o sustratos carbonados impuros como el almidón, lactosuero o mieles. La elección del sustrato a escoger depende, entre otras cosas, de su coste, el tipo de bacteria a utilizar y las características del

producto final [12]. Dentro de la vía biotecnológica, puede distinguirse dos vías de fermentación según el tipo de bacteria utilizada:

Vía heterofermentativa: Se produce menos de 1,8 moles de ácido láctico por cada mol de hexosa. Además, se producen subproductoscomo ácido acético, glicerol, manitol, etanol y dióxido de carbono. Las bacterias utilizadas son: *Lactobacillus buchneri*. *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus bifidus* y las bacterias del género *Leuconosto* [12].

Vía homofermentativa: El rendimiento del proceso es mayor, hasta alcanzar un 90% en el caso de utilizar glucosa como sustrato, y aumenta la selectividad respecto de los subproductos, por lo que es la vía más utilizada en la industria. Las bacterias utilizadas son: Lactobacillus bulgaricus, Lactobacillus delbrueickii, Lactobacillus casei, Lactobacillus leichmanii y aquellas de los géneros Pediococcus y Streptococcus [12].

En general, se utilizan sustratos de glucosa y maltosa de patata y maíz; y sacarosa de caña de azúcar y remolacha. Además de carbohidratos, se forman otros productos como vitamina B, aminoácidos y distintos nucleóticos. Las condiciones del proceso son un medio ácido cercano a 6, una temperatura alrededor de 40 °C y una concentración baja en oxígeno. El principal método de separación consiste en añadir carbonato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de sodio o hidróxido de amonio para neutralizar el ácido d fermentación y obtener soluciones lácticas solubles, que son filtradas para eliminar tanto las células (biomasa) como productos insolubles. Estas soluciones son evaporadas, cristalizadas y acidificadas con ácido sulfúrico para obtener ácido láctico puro. Si el ácido láctico es utilizado en aplicaciones alimentarias o farmacéuticas debe purificarse de nuevo para eliminar subproductos residuales [14].

2.1.2 Lactida

La lactida es el dímero cíclico del ácido láctico. Combina dos de moléculas para obtener L—lactida, D—lactida y meso—lactida (una molécula de L—ácido láctico combinada con otra de D—ácido láctico). La mezcla 50:50 de L y D—lactidas es una lactida racémica, también llamada rac-lactida [14]. La Figura 2.3 muestra las diferentes formas esteroisómeras de la lactida.

Figura 2.3. Estructura de los isómeros L (izq), meso (centro) y D (der) de lactida [14]

La lactida se obtiene normalmente mediante la despolimerización de PLA de bajo peso molecular a presión reducida para obtener una mezcla de L, D y meso-lactidas. El porcentaje de los diferentes isómeros depende de los isómeros de ácido láctico que se introducen, la temperatura y la naturaleza y contenido del catalizador utilizado [15]. La separación entre los diferentes isómeros de lactida es importante para controlar la estructura final del PLA [14].

2.2 Propiedades del PLA

En comparación con polímeros petroquímicos convencionales, el PLA posee unas propiedades físicas, ópticas, mecánicas y de barrera relativamente buenas. Además, presenta buena

biocompatibilidad y procesabilidad, es biodegradable mediante hidrólisis y es bioabsorbible.

Las propiedades del PLA dependen, como en otros polímeros, de sus características moleculares, así como de la presencia de estructuras ordenadas, como el espesor cristalino, la cristalinidad, el tamaño de las esferulitas, la morfología o el grado de orientación de la cadena [14]. Las propiedades físicas están relacionadas con la tasa de enantiómeros de ácido láctico. Aproximadamente, el 95% del ácido láctico que se produce mediante vía fermentativa se encuentra en la forma L-ácido láctico, por lo que el PLA contiene una mayor proporción de este enantiómero [5]. En la Tabla 2.1 se muestra las propiedades generales del PLA.

2.2.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PLA dependen de su peso molecular, porcentaje de cristalinidad y de la proporción de estereoisómeros de ácido láctico.

El PLA está generalmente caracterizado por buenas propiedades mecánicas, con valores del módulo elástico de 3 000-4 000 MPa y resistencia a la tracción de 50–70 MPa. Sin embargo, la elongación a la rotura y la resistencia al impacto, al ser bajas, limitan el uso del PLA [16].

Para obtener propiedades mecánicas elevadas, es necesario que el PLA sea semicristalino. En comparación, el PLA semicristalino posee mayor rigidez que el amorfo, con valores de módulo elástico (E) de aproximadamente 3 000 MP, resistencia a la tracción (TS) entre 50 y 70 MPa y elongación a la rotura (ε_{B%}) de un 4% aproximadamente, por lo que presenta propiedades mecánicas superiores al PS, pero inferiores al PET. El PLA amorfo es un material más dúctil, pero esta ductilidad dependerá ampliamente de si se encuentra por debajo de sus valores de T_g. Además, E y TS aumentan a medida que aumenta el peso molecular. Sin embargo, dicha tendencia se cumple cuando el peso molecular está comprendido entre 50 000 y 100 000 Da, mientras que para pesos moleculares mayores no se aprecia cambio significativo [16].

2.2.2 Estabilidad térmica

Dependiendo del método de procesado y almacenaje escogidos, el PLA puede reaccionar de diferentes formas: degradación, interacción o inmiscibilidad con otros componentes. Una de las principals limitaciones del PLA es su inestabilidad térmica para ser procesado. Durante el proceso, los enlaces ésteres del polímero tienden a degradarse, provocando una disminución de la masa molar, por lo que se ven afectadas las características finales del producto. La humedad presente es uno de los factores que pueden afectar al PLA provocando reacciones de termohidrólisis que son catalizadas por ácido láctico y lactida, si se encuentran presentes. La presencia de catalizadores favorece la despolimerización del PLA formando lactida [16].

Tabla 2.1. Características generales del PLA [17]

Propiedad		Unidad	Valor
Gravedad específica		-	1,27
Densidad (sólido)		g/cm ³	1,2515
Densidad (fusión)		g/cm ³	1,0727
Temperatura de transición vítrea		°C	55
Temperatura de fusión		°C	165
Calor específico	190 °C		2 060
	100 °C	J/kg °C	1 955
	55 °C		1 590
	190 °C		0,195
Conductividad térmica	109 °C	W/m ºC	0,197
	48 °C		0,111
Resistencia a tracción		MPa	59
Alargamiento de rotura		%	7,0
Módulo elástico		MPa	3 500
Módulo de cizalladura		MPa	1 287
Coeficiente de Poisson		-	0,3600
Fluencia		MPa	70
Resistencia flexional		MPa	106
Dureza Rockwell		HR	88
Tensión de rotura		MPa	73
Porcentaje de elongación		%	11,3
Módulo de Young		MPa	1 280

2.2.3 Cristalización y propiedades térmicas

El PLA puede ser producido completamente amorfo o con hasta un 40% de cristalinidad. Las resinas de PLA con un porcentaje de L-ácido láctico mayor que el 93% son semi-cristalinas, pero cuando contiene entre 50–93%, son enteramente amorfas. Las imperfecciones

macromoleculares son también responsables de la disminución tanto de la proporción como de la extensión de la cristalización de PLLA [16].

La temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA varía de 50 °C y 80 °C, mientras que su temperatura de fusión (T_m) varía entre 130 °C y 180 °C. Un polímero completamente puro, ya sea L o D, es semicristalino con una T_g de 55 °C y una T_m de 180 °C. Se ha demostrado que la T_m aumenta a medida que aumenta el peso molecular hasta un valor asintótico. Además, la T_m disminuye en presencia de meso-lactida. Tanto el grado de cristalinidad como la T_m del PLA puede ser reducida en presencia de diferentes comonómeros. La T_g del polímero también está determinada por la presencia de lactida en la cadena polimérica. La entalpía de fusión (ΔH_m) varía entre entre 40 y 50 J/g [16]. En la Tabla 2.2 se presentan los valores térmicos y cristalinos del PLA típicos según el porcentaje de enantiómero L.

Propiedad	Unidad	PLA (100% L)	PLA (98% L)	PLA (94% L)
X _c	%	100	40	25
T _m	°C	180	163	141
T_{g}	°C	55	71	66
ΔH_{m}	J/g	93	38	22

Tabla 2.2. Valores térmicos y cristalinos del PLA según % de enantiómero L [18]

2.2.4 Propiedades barrera

La propiedad barrera de un polímero está relacionada con la capacidad de transferir un permeante a través de él [19]. En el empaquetado de alimentos, una de las aplicaciones más usadas en el PLA, es especialmente importante debido a que la permeabilidad a vapor de agua, vapores orgánicos, líquidos y especialmente a dióxido de carbono y oxígeno desde el exterior al alimento empaquetad y viceversa, influye directamente en la calidad del alimento, alterando su valor nutricional y sensorial y, como consecuencia, a su vida útil [16].

El transporte de gases se ve influenciado por la orientación y estructura del polímero, la polaridad, cristalinidad, temperatura, grado de humedad, tamaño, densidad y distribución de la fase cristalina del polímero [16]. Estas interacciones del envase con el alimento y el entorno ocurren de mayor concentración a menor e involucran los siguientes procesos: permeación, sorción, migración y difusión, como se puede ver en la Figura 2.4 [16]. La permeación es el intercambio de sustancias entre el interior y el exterior del envase, la sorción se refiere a la capacidad del material para retener sustancias presentes en el alimento en el interior del envase, la migración es la transferencia de sustancias presentes en el material del envase al alimento y la difusión está asociada a la velocidad con la que las sustancias traspasan el polímero.

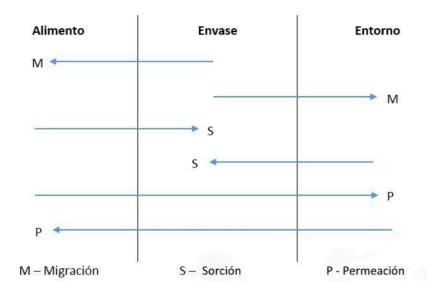


Figura 2.4. Interacciones entre envase, alimento y entorno [16]

2.2.5 Biodegradabilidad

La degradación del PLA es especialmente importante debido a que la mayoría del PLA se produce para productos de consumo y empaquetado. Consecuentemente, la mayoría de este PLA será depositado en vertederos tras un corto período de uso [20].

La degradación de los polímeros puede ser por vía aeróbica, si se encuentra en la naturaleza; anaerobia, si se encuentra en sedimentos o rellenos sanitarios; o una combinación de ambas debido a la degradación en el suelo o mediante compostaje. La degradación en compost implica procesos abióticos (degradación térmica y fotodegradación) y procesos bióticos, transformando el polímero en otro de menor peso molecular [20].

En general, la degradación de los polímeros ocurre principalmente como resultado del ataque de elementos externos. Esto es debido a que las cadenas poliméricas son altamente estables y rara vez se someten a autocatálisis. Aunque el PLA es producido a partir de ácido láctico proveniente de la fermentación de azúcares por bacterias, su conversión da lugar a cambios significativos en el mecanismo de degradación química. Es decir, el PLA no puede romperse y ser consumido por bacterias de igual forma que el ácido láctico. La estereoquímica, cristalinidad y el peso molecular son los factores principales que influencian el comportamiento de degradación del PLA. El peso molecular del polímero es un buen indicador sobre la tasa de degradación y provee información sobre cuándo ocurre la fragmentación principal [20].

La degradación del PLA en compost ocurre en dos etapas. En la primera ocurre una degradación hidrolítica y en la segunda una degradación enzimática. La degradación comienza cuando el agua ataca a los grupos hidrolizables del polímero. Posteriormente, el ataque del agua se difunde al seno del polímero ocasionando escisiones de cadenas éster de forma aleatoria (Figura 2.5). De esta forma, las cadenas de peso molecular elevado son hidrolizadas a otras de menor peso molecular, de alrededor de 50 000 Daltons. Este paso puede ser acelerado por ácidos o bases y está afectado por la temperatura y los niveles de humedad. El proceso va continuando hasta que se llega a un PLA de 10 000 Daltons, adecuado para que pueda ser asimilado por microorganismos, obteniéndose dióxido de carbono, agua y humus. Esta parte del proceso sigue una cinética de primer orden [20].

Figura 2.5. Proceso de hidrólisis del PLA [20]

En la segunda parte del proceso, el peso molecular del polímero es reducido mediante la difusión del polímero obteniéndose oligómeros y ácido láctico que son asimilados por microorganismos. Principalmente, la tasa de degradación viene determinada por la naturaleza del grupo funcional y de la tendencia reactiva del PLA ante agua y catalizadores. Aunque el proceso de degradación del PLA es una simple hidrólisis, cualquier factor que afecte a la reactividad o a la accesibilidad, como tamaño y forma de las partículas, temperatura, cristalinidad, humedad, porcentaje de isómeros, concentración de ácido láctico residual o peso molecular, entre otros, afectarán a la tasa de degradación. Por lo general, una temperatura elevada (50–60 °C) y una alta humedad provocarán que el PLA se descomponga más rápido. En la Figura 2.6 y la Figura 2.7 se muestra el proceso de degradación de una botella y de una bandeja fabricadas en PLA bajo acciones medioambientales y compostaje durante un período de 30 días [20].

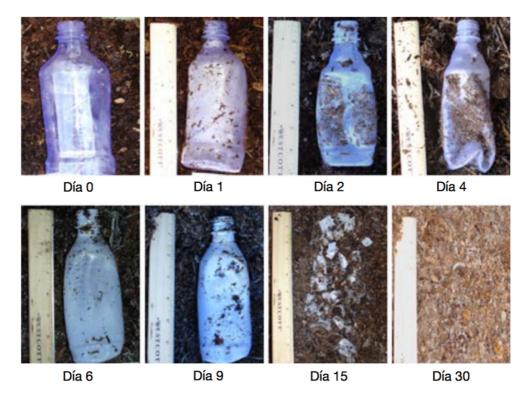


Figura 2.6. Degradación de una botella de PLA en un periódo de 30 días [20]

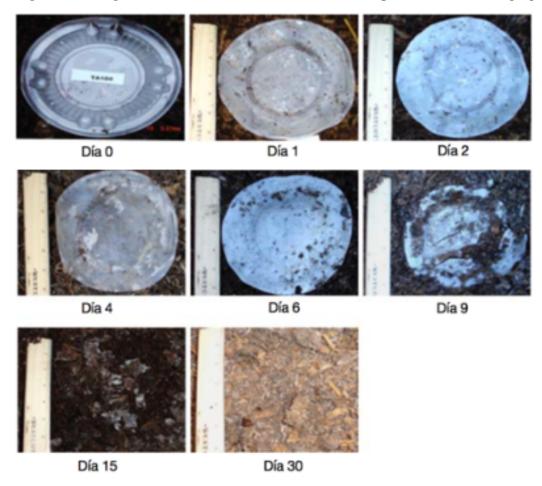


Figura 2.7. Degradación de un plato de PLA en un período de 30 días [20]

2.3 Síntesis del PLA

Los polímeros derivados del ácido láctico pueden ser sintetizados mediante diferentes rutas, entre las que destacan la policondensación directa, deshidratación azeotrópica y polimerización a partir de formación de lactida [14]. En la Figura 2.8 se muestra un esquema de los tres procesos.

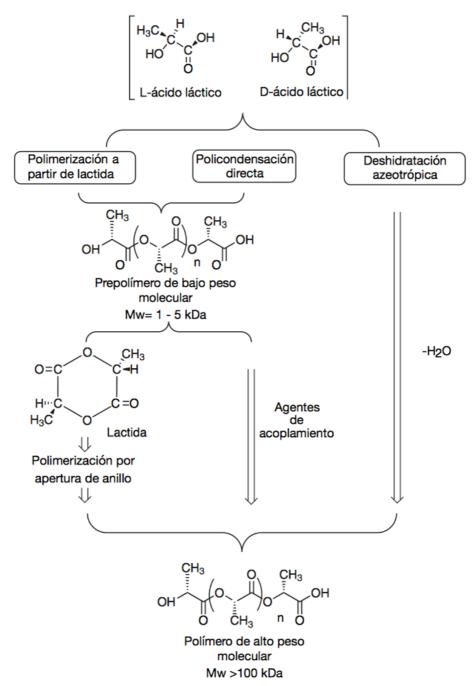


Figura 2.8. Esquema de los principales procesos de síntesis del PLA [15]

2.3.1 Policondensación directa

Desde un punto de vista químico, el ácido láctico puede polimerizar a partir de la reacción de sus grupos hidroxilo y ácido carboxílico. Es la ruta más económica para producir PLA, pero es difícil obtener un polímero de alto peso molecular, por lo que esta ruta solo se utiliza

cuando el producto final no requiere que el polímero tenga un peso molecular elevado, entorno a 1 000–5 000 Daltons [14].

En esta ruta se elimina progresivamente el agua que se forma durante la reacción para que esta vire hacia la derecha y se produzca el polímero. Sin embargo, la eliminación del agua se vuelve especialmente complicada cuando la mezcla de reacción aumenta su viscosidad. Además, durante el tiempo que transcurre la reacción se producen otras reacciones secundarias como la transesterificación, que produce estructuras en anillo de diferentes tamaños. La selectividad de la reacción disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción, y la producción de estas estructuras se vuelve especialmente relevante cuando la temperatura de reacción es alta [21].

Ambos problemas presentan un problema de optimización, pues a altas temperaturas la mezcla de reacción es menos viscosa, pero la selectividad disminuye especialmente cuando la temperatura es superior a 200 °C y, además, el rendimiento también disminuye. Dado que la producción de PLA es lo más importante en este caso, la temperatura de reacción debe de ser alta para que se elimine toda el agua posible de la reacción. Los productos secundarios pueden ser devueltos al reactor para aumentar la conversión por paso y, a su vez, disminuir los productos secundarios. Además, se puede aplicar vacío para que la mezcla de reacción no sea tan viscosa [21].

La producción de PLA mediante policondensación directa puede dividirse en tres etapas [21]:

- Eliminación del agua libre. En la corriente de alimentación al reactor, además de haber ácido láctico, también existe libre. En esta etapa pueden originarse oligómeros de ácido láctico debido al equilibrio entre el agua y el ácido láctico. Es necesario un equipo con un buen sistema de transferencia de calor, como un evaporador o un evaporador de tipo flash.
- Policondensación de oligómeros. En esta etapa se sigue eliminando agua mientras que se forma PLA de bajo peso molecular. La viscosidad de la mezcla es baja, por lo que la eliminación del agua no es crítica. El rendimiento en esta etapa viene condicionado por los catalizadores utilizados, que normalmente son ácidos fuertes y compuestos organometálicos. La etapa puede transcurrir en un evaporador, aunque es preferible que se utilice un tanque con un agitador que genere un mezclado radial y axial.
- Policondensación por fusión. La eliminación del agua es crítica en esta etapa, pues es donde comienzan a formarse en mayor medida los productos no deseados. Se requiere un equipo. Capaz de soportar la mezcla viscosa, como un reactor de disco rotado.

2.3.2 Deshidratación azeotrópica

La deshidratación azeotrópica es un método de obtención de ácido poliláctico que deriva de la policondensación directa [14]. Al contrario que en la policondensación, la deshidratación azeotrópica evita el uso de extensores y adyuvantes para la obtención de cadenas poliméricas más extensas. Al realizarse en solución, la mezcla de reacción es menos viscosa por lo que se consigue que la eliminación del agua sea más fácil. El solvente, por otra parte, debe ser secado del agua que se produce mediante el uso de un agente secante, como un tamiz molecular. El uso de solventes orgánicos en la reacción de deshidratación es posible, pero no interesante desde un punto de vista tanto medioambiental como económico. El polímero que se obtiene debe ser separado del solvente, normalmente usando un nosolvente respecto del polímero, y secado. Esto causa una mayor mano de obra, mayor tiempo de trabajo y, generalmente, reduce el rendimiento de la materia prima utilizada. Además, el punto de

Acido poliláctico

ebullición del solvente impone una restricción a la temperatura de policondensación [21].

De entre diferentes patentes que utilizan este método, destaca la de Mitsui Chemicals (Japón), que comercializa un proceso donde el ácido láctico y el catalizador se deshidratan azeotrópicamente en un solvente aprótico mediante reflujo. El procedimiento general consiste en destilar el ácido láctico a presión reducida durante 2–3 h a 130 °C para eliminar la mayor parte del agua de condensación. El catalizador y el solvente, que normalmente es difeniléter, son añadidos a la vez que un tubo de tamices moleculares [21].

Este método deja residuos del catalizador considerables debido a la alta concentración que se necesita para alcanzar un rendimiento de reacción adecuado. Esto puede causar numerosas desventajas en el procesado, como degradación o hidrólisis, sobre todo en aplicaciones biomédicas, donde la toxicidad del catalizador es un factor muy importante. El catalizador puede ser desactivado añadiendo ácido fosfórico o puede ser precipitado y filtrado mediante la adición de ácidos fuertes como el ácido sulfúrico [21].

2.3.3 Polimerización por apertura de anillo

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define la polimerización por apertura de anillo (ring-opening polymerization, ROP) como una polimerización en la que a partir de un monómero cíclico se obtiene una unidad monomérica acíclica o con un menor contenido en ciclos que el monómero [22]. La ROP es la ruta más utilizada industrialmente para producir PLA [14]. En 1932, la ruta fue demostrada por Carothers, pero no fue hasta 1954 cuando DuPont describió un método para obtener PLA de alto peso molecular (más de 100 000 Da). Esta polimerización puede llevarse a cabo en solución, en masa, en fusión o en suspensión, aunque industrialmente, los métodos más utilizados son en masa y en fusión. El mecanismo puede ser iónico (aniónico o catiónico) o de coordinación—inserción, dependiendo del catalizador utilizado [14].

La ROP comprende tres etapas: policondensación, formación de lactida y la polimerización por apertura de anillo de la lactida. Las tres etapas presentan una serie de problemas, ya sea debido a la naturaleza del ácido láctico o como resultado de las condiciones finales del proceso. De entre todos, los problemas cruciales son:

- Racemización: La racemización puede tener su origen en la pureza óptica del ácido láctico o en alguno de los procesos de la ruta.
- **Pureza de la lactida:** La lactida puede contener impurezas como ácidos u oligómeros formados durante la despolimerización o la purificación. La presencia de impurezas y la cantidad de estas pueden afectar al rendimiento, peso molecular o ambos.
- Lactida residual: La presencia de lactida en el producto final y la cantidad de esta causará un impacto negativo en las propiedades y el procesado del polímero.

El proceso consiste en eliminar agua bajo condiciones suaves sin la presencia de solvente, para producir un dímero cíclico intermedio, lactida. Este monómero es purificado en una destilación a vacío.

2.4 Mercado del PLA

En la actualidad, el mercado de los bioplásticos representa aproximadamente el 1% de los 355 millones de toneladas de plástico que se producen anualmente, pero a medida que el desarrollo y la demanda de bioplásticos aumenta, el mercado crece continuamente [4]. Hoy en día, prácticamente existe una alternativa para cualquier aplicación donde se requiera el

uso de plásticos convencionales, por lo que el mercado actual de los bioplásticos está caracterizado por una tasa de crecimiento dinámica y una fuerte diversificación.

Los últimos datos de mercado demuestran que, poco a poco, las empresas están apostando hacia un futuro más sostenible con un menor impacto ambiental. En 2018, la producción de bioplásticos, aún en ciernes, alcanzó los 2,11 millones de toneladas con una producción mayoritaria de bioplásticos de base biológica, pero no biodegradables, mientras que se espera que para 2023 la producción total de bioplásticos sea de 2,68 millones de toneladas, equiparándose la producción de bioplásticos de origen biológico y biodegradables a los que no lo son [4]. En la Figura 2.9 se muestra la previsión de 2018 a 2023. En términos de puestos de trabajo, se estima que en las próximas décadas el mercado de los bioplásticos pase de emplear 23 000 puestos de trabajo en 2013 a casi 300 000 en 2030 [23].

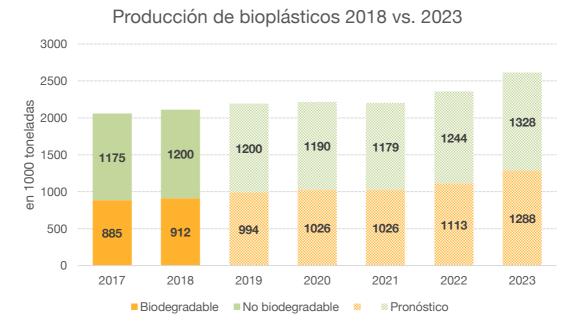


Figura 2.9. Producción de bioplásticos 2018 vs. 2023 [4]

El PLA representa aproximadamente el 10,3 % de los 2,11 millones de toneladas de bioplásticos producidos en 2018 [4]. En los últimos años, la capacidad de producción no ha aumentado como se esperaba debido, principalmente, a la caída del precio del barril de petróleo. Se estimaba que en 2015 la capacidad de producción alcanzaría las 500 000 t/año y que para 2020 esta producción se duplicaría [24]. Sin embargo, las últimas previsiones apuntan a que la producción de PLA aumentará y que el mercado crecerá con una tasa de crecimiento anual compuesto del 14,55% entre 2019 y 2027 [25]. El PLA ha recibido interés por parte de sectores industriales por su relativo bajo precio y su disponibilidad comercial en comparación con otros bioplásticos. Actualmente el precio del PLA comercial se sitúa entre 1,5 y 2 €/kg, cercano a otros polímeros como poliolefinas, poliésteres o PVC [6].

Aunque el mercado esté aún en desarrollo, se espera que disminuyan los costes de producción y mejoren las características del producto final. Además, de acuerdo con las reservas actuales de petróleo y el consumo actual, se espera que los recursos dejen de ser sostenibles en un futuro próximo, aunque la fecha final es un tema de intenso debate. Muchos países han impuesto medidas para reducir o prohibir el uso de plásticos no biodegradables. Por ejemplo, China, el mayor consumidor de polímeros del mundo con una población de 1 300 millones, ha prohibido el uso de bolsas de plástico [26]. En la UE, la Directiva 2015/720 sobre bolsas de plástico establece a los países miembros dos opciones: garantizar la reducción del uso de las bolsas de plástico a 90 unidades al año por persona para 2019 y 40 unidades para

16 Ácido poliláctico

2025; o introducir herramientas como prohibiciones, impuestos o multas para lograr restringir la distribución gratuita de las bolsas ligeras de un solo uso [27]. A finales de 2018 el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea alcanzaron un acuerdo político provisional para reducir el consumo de los plásticos de un solo uso, de tal forma que se dejen de emitir 3,4 millones de toneladas equivalentes de CO₂, se eviten daños ambientales por valor de 22 000 millones de euros hasta 2030 y permitan a los consumidores ahorrar 6 500 millones de euros, según estimaciones [28]. Por ello, se espera que los productos derivados del petróleo se encarezcan rápidamente y, en consecuencia, materiales de origen biológico y biodegradables, como el PLA, se consoliden en el mercado.

El mercado está claramente dominado por NatureWorks LLC, empresa fruto de la unión entre Cargill y PTT Global Chemical, que posee una planta de producción en Nebraska, EE. UU. con una capacidad de 150 000 t/año [29]. En 2015, NatureWorks tenía planeado abrir otra planta de producción de 75 000 t/año en Tailandia, pero el proyecto ha sido pospuesto debido a la caída del precio del barrio de petróleo. A finales de 2018, Total Corbion PLA, unión entre la petroquímica francesa Total y la bioquímica neerlandesa Corbion, puso en funcionamiento una planta con una capacidad anual de 75 000 toneladas, constituyendo así la segunda planta de producción más grande del mundo [30]. De hecho, Purac, una de las empresas propiedad de Corbion, es actualmente el productor de ácido láctico más grande del mundo, con una capacidad de 100 000 t/año y con una capacidad en el futuro de 200 000 t/año [26]. Purac suple más del 60% del ácido láctico global desde sus instalaciones en Tailandia, Brasil, Países Bajos, Estados Unidos y España [26]. En España posee una planta de producción de lactida de 4 500 t/año que provee a plantas de PLA [31]. Cada empresa suele promocionar su producto bajo un nombre comercial, además de ofertar distintas variedades en función de la aplicación final del polímero. En la Tabla 2.3 se muestran algunas de las empresas productoras de PLA, así como su capacidad de producción, localización y nombre comercial.

Tabla 2.3. Productores de PLA, capacidad, localización y nombre comercial [29]

Productor	Capacidad (t/año)	Localización	Nombre co- mercial
NatureWorks LLC	150 000	Nebraska, EE. UU.	Ingeo®
Total Corbion PLA	75 000	Tailandia	Luminy®
Synbra	50 000	Países Bajos	Biofoam®
Plantura	ara 6 000 Italia		Plantura®
Zhejiang Hisun Bio- material	5 000	Zhejiang, China	Hisun®
Futerro	1 500	Escanaffles, Bélgica	Futerro®
Teijin	1 000	Japón	Biofront®

Desde el año 2011 hasta el año 2016 el balance de PLA global ha sido negativo. Según datos de Plastics Insight, las importaciones del polímero son mayores que las exportaciones. En 2016, las importaciones alcanzaron un valor de 204,79 millones de dólares estadounidenses (USD), mientras que las exportaciones fueron de 181,55 millones USD [32].

Estados Unidos fue el mayor exportador de PLA en 2016 con un valor de exportación de 116,47 millones USD seguido de Países Bajos, con un valor de exportación de 41,82 millones USD [32]. La exportación mundial de PLA se muestra en la Figura 2.10 se muestran los 10 primeros países exportadores de PLA en 2016.

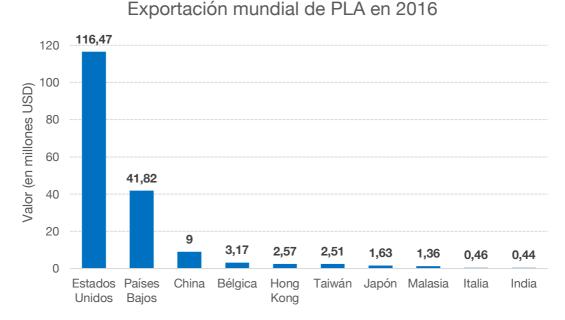


Figura 2.10. Exportación mundial de PLA en 2016 (en millones USD) [32]

Por otra parte, Taiwán fue el país que más importó PLA en 2016 con un valor de 37 millones USD. El segundo país fue Países Bajos con un valor de importación de 32,8 millones USD [32]. En la Figura 2.11 se muestran los 10 primeros países importadores de PLA de 2016.

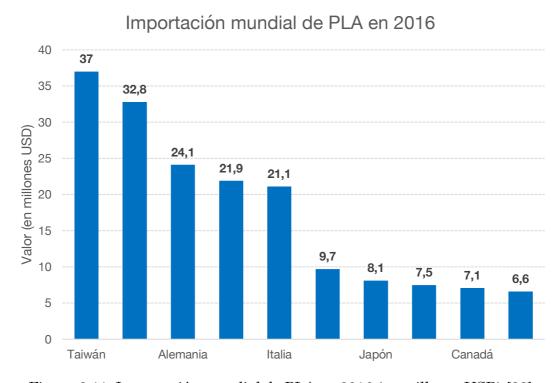


Figura 2.11. Importación mundial de PLA en 2016 (en millones USD) [32]

18 Ácido poliláctico

2.4.1 Economía circular

Las limitaciones de recursos naturales, así como una población mundial en aumento han puesto el foco en la llamada economía circular. De acuerdo con la Ellen MacArthur Foundation, "por definición, la economía circular es reparadora y regenerativa, y pretende conseguir que los productos, componentes y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento" [33]. Representa una alternativa a la economía convencional, la lineal, que está basada en "tomar, hacer, usar y tirar".

El sector del plástico está, por lo general, relacionado con la economía lineal [34]. Sin embargo, los bioplásticos presentan un claro potencial en la economía circular debido a que el carbono que es tomado de la atmósfera por las plantas es devuelto a la misma tras alcanzar la vida útil de los productos.

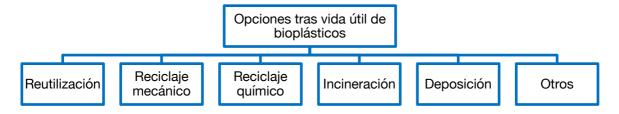


Figura 2.12. Opciones tras la vida útil de los bioplásticos [34]

En la Figura 2.12 se muestran las diferentes opciones tras la vida útil de un producto a partir de bioplástico. La reutilización es la opción más común, pero a veces no es factible, especialmente en productos de un solo uso. El reciclaje de PLA se está llevando a cabo a escala industrial previo al consumidor [34]. La regranulación forma parte del reciclaje mecánico, mientras que opciones como la hidrólisis es parte del reciclaje químico. Actualmente, no se está llevando a cabo ningún reciclaje mecánico o químico después del consumidor. La incineración se lleva a cabo actualmente para plásticos y, recientemente, para algunos bioplásticos, pero debería ser la última opción que escoger en el caso de que las demás opciones no fueran posibles desde un punto de vista técnico o medioambiental. El compostaje y la La categoría "Otros" engloba opciones como la digestión de bioplástico en el cuerpo humano, en el caso de implantes quirúrgicos de PLA.

Un artículo científico realizó un compendio sobre diferentes estudios valorando las distintas opciones de final de vida útil de diferentes bioplásticos [34]. Se analizaron 24 estudios, 18 de los cuales utilizaban el PLA como bioplástico. Esto demuestra que el PLA es un bioplástico prometedor.

16 de los estudios valoraron el compostaje y la incineración y 12 de los 24 valoraron la deposición. Estos tres, además, son los más factibles hoy en día. A pesar de que el reciclaje químico y mecánico es una opción prometedora porque presenta la ventaja de reemplazar material virgen para la fabricación de nuevos productos, no está implentado a nivel industrial aún debido a que no existe un volumen considerable de bioplástico en el mundo como para desarrollar un sistema de reciclaje de este tipo de polímeros.

Uno de los estudios valoró el impacto sobre el calentamiento global de las distintas opciones utilizando PLA como material base, entre otros [34]. El estudio se constituyó analizando los kg de CO_2 liberado por kg de material. El reciclaje mecánico presentó el menor impacto, mientras que la deposición en vertederos y compostaje arrojaron resultados muy elevados. La razón principal es que, al ser el PLA un material biodegradable, libera CO_2 , agua y CH_4 . Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos estudios no tuvieron en cuenta el abandono de basuras, por lo que el impacto puede ser aún mayor que los resultados arrojados.

Aunque el impacto ambiental de las distintas opciones es importante, otros aspectos como las áreas de aplicación, propiedades técnicas y diferencias regionales también han de tenerse en cuenta para desarrollar una economía circular para los bioplásticos [34].

2.5 Aplicaciones

El mercado global de PLA se segmenta según el tipo de aplicación: envasado, biomédico, agrícola, industrial y textil. Sin embargo, las aplicaciones están limitadas debido, principalmente, a su alto coste respecto de materiales convenciones, pero también por su fragilidad y baja estabilidad térmica. Una solución efectiva es añadir refuerzos fibrosos y rellenos en polvo para mejorar las propiedades mecánicas y reducir el coste de producción. En los últimos años también existe cierto interés por rellenos de nanopartículas, que consiguen mejorar las características con una cantidad muy pequeña [35]. Las propiedades térmicas pueden ser mejoradas añadiendo rellenos naturales como fibras celulósicas.

2.5.1 Envasado

La industria del envasado y, en particular, el envasado de comida juega un papel fundamental en el uso de plásticos de un solo uso, por lo que está siendo regulado. El uso de PLA en contacto con la comida está considerado como seguro con ningún riesgo para la salud de los consumidores, particularmente cuando se usa a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea. El envasado de comida requiere que la propiedades organolépticas y nutricionales del alimento no se vean alteradas y, por tanto, los materiales deben ser escogidos con características adecuadas en términos de propiedades barrera contra la radiación, vapor de agua, gases atmosféricos y compuestos orgánicos, evitando la degradación y oxidación de la comida a la vez que se preservan los sabores y aromas [6].

Una de las primeras compañías en usar PLA como material de envasado fue Danone (Francia) en sus vasos de yogurt de Activia® en el mercado alemán (Figura 2.13). A lo largo de la última década, el uso de PLA como material de envasado se ha incrementado en Europa, EE. UU. y Japón, principalmente en productos frescos, donde el PLA es usado como envase de productos de corta duración como frutas y hortalizas. El polímero puede ser utilizado en aplicaciones como contenedores, vasos de bebidas, envases para ensaladas, envoltorios de caramelos, filmes de plástico, envases blíster, botellas de agua o cápsulas de café [14].



Figura 2.13. Envase de yogurt Activia® en PLA [36]

Empresas como Shiseido-Urara (botes de champú), Sant'Ana (botellas de agua) o Polenghi LAS (zumos de limón) han apostado por el PLA como material de sus botellas (Figura 2.14) 20 Ácido poliláctico

[37]. En comparación con el PET, la sustitución de 100 000 botellas de 1 L puede ahorrar combustibles fósiles equivalentes a la expulsión de 5 000 L de gases efecto invernadero.



Figura 2.14. Botella de zumo de limón de Polenghi [38]

En el campo de vasos de bebidas, empresas como Fabri-Kal, Coca-Cola o Avianca han apostado por utilizar envases de PLA en algunos mercados. En hipermercados Carrefour de Bélgica se utilizan bolsas a partir de PLA [37].

Al margen de la industria alimentaria, empresas como Apple (Figura 2.15) o The Plastic Card Shop venden tarjetas para transacciones de PLA al ser elementos de un solo uso [37]. Recientemente, el PLA se ha mostrado como un buen sustituto de polímeros en la impresión 3D. Empresas como BQ comercializan bobinas hechas de este material (Figura 2.16).



Figura 2.15. Tarjetas para transacciones de iTunes [39]



Figura 2.16. Bobina de PLA para impresión 3D [40]

En definitiva, el polímero puede ser utilizado en aplicaciones como contenedores, vasos de bebidas, envases para ensaladas, envoltorios de caramelos, filmes de plástico, envases blíster, botellas de agua o cápsulas de café, tarjetas, juguetes, impresión 3D, etc.

2.5.2 Biomedicina

Desde su descubrimiento, el PLA ha estado fuertemente ligado al campo de la biomedicina [37]. El primer informe de su aplicación data de 1966 cuando Kulkarni et al. informaron que la degradación de polvo de PLA no había tenido una respuesta tisular tóxica en conejillos de indias y ratas. Más adelante, Cutright y Hunsuck determinaron que el PLA era adecuado como sutura y en el uso de fijaciones ortopédicas. Desde entonces, se han conducido más investigaciones sobre el uso de este material y su efecto en tejido vivo [41]. En el tratamiento de fracturas, es deseable que el hueso esté sujeto a un incremento gradual del estrés. Esto solo es posible si las placas o los tornillos pierden rigidez en un ambiente in vivo. Para ello, los investigadores han introducido polímeros reabsorbibles para este tipo de aplicaciones. El PLA se reabsorbe o degrada tras la implantación en el cuerpo, pero la mayoría de sus propiedades mecánicas se pierden en un plazo de pocas semanas. Una de las ventajas de las resinas compuestas es que no necesitan ser extraídas en una segunda operación, a diferencia de implantes metálicos o no absorbibles. Para mejorar las propiedades mecánicas, el PLA es reforzado con materiales no absorbibles como carbono o fibras de poliamida [14].

El uso del PLA en el campo biomédico está limitado principalmente a herramientas para la fijación de fracturas, como tornillos, suturas, sistemas de entrega y placas microtituladoras. En el campo de la cirugía, el PLA es un material muy útil para suturas absorbibles (oftalmológicas, cirugía, conjuntival, toracoabdominal, neurológica), en cirugía ortopédica, cirugía reconstructiva y cirugía maxilofacial y craneofacial. Por ejemplo, la empresa Zimmer comercializa tornillos absorbibles de PLA bajo la marca Bio-Statak® (Figura 2.17) [37].



Figura 2.17. Tornillos de PLA [42]

El polímero también es utilizado para microencapsular o nanoencapsular medicamentos poco a poco como insulina, cisplatino, paclitaxel, somatostatina, etc. El medicamento es absorbido en el interior de la matriz de las microesferas de PLA protegiendo al medicamento o al organismo donde se encuentre. Cuando la matriz es hidrolizada, el medicamente es liberado. También se utiliza en el tratamiento quimioterapéutico del cáncer [43]. Por ejemplo, Abbott ha desarrollado un inyectable basado en PLA para el tratamiento paliativo de cáncer de próstata avanzado bajo la marca Lupron Depot® (Figura 2.18). AstraZeneca UK Limited también ha desarrollado un inyectable para ciertos tipos de cáncer de próstata bajo la marca Zoladex® (Figura 2.19) [37].



Figura 2.18. Inyectable Lupron Depot® [44]



Figura 2.19. Inyectable Zoladex® [45]

2.5.3 Agricultura e industria

En menor medida se han desarrollado aplicaciones en la agricultura y la industria.

En ingeniería su uso está limitado a aplicaciones secundarias, como es el caso de la empresa Toyota, que utiliza tapetes de PLA en el modelo Toyota Prius. En la construcción es posible utilizar PLA en recubrimientos de suelos como sustituto del PVC. El PLA, aunque es biodegradable, se mantiene en perfectas condiciones con un mantenimiento correcto [37].

En agricultura, las propiedades biodegradables hacen que el PLA sea apto como película de mantillo. Al degradarse forma compost sin dejar residuos dañinos en suelo, proveyéndole protección, retención de fertilizantes y control de plagas. A lo largo del tiempo, los filmes de mantillo se degradan lentamente y se descomponen cuando los cultivos alcanzan el periodo de cosecha. Esto elimina la necesidad de recolectar y tirar la película utilizada. Además, al degradarse también aporta nutrientes al suelo. Empresas como BASF comercializan este tipo de película de mantillo bajo la marca Ecoflex® [37].

2.6 Procesado del PLA

El PLA y los bioplásticos en general son procesados y usados de la misma forma que los polímeros convencionales [14]. Se explica brevemente los dos tipos de procesado más utilizados en la industrial del PLA.

2.6.1 Extrusión

La extrusión es un proceso mecánico caracterizado por la fusión, transporte y descarga continuos de material plástico. Un mecanismo de tornillo fuerza al termoplástico fundido a través de una boquilla para producir formas sólidas. Un extrusor de un solo husillo (Figura 2.20) está dividido en tres secciones: alimentación, transición y distribución [46].

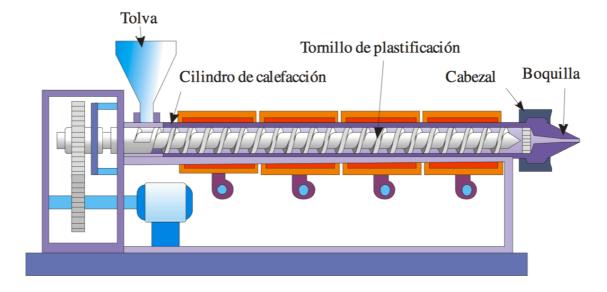


Figura 2.20. Extrusor de un solo husillo [46]

Los parámetros más importantes son la relación L/D y la relación de compresión. La relación L/D es la relación entre la longitud de vuelo y el diámetro exterior del tornillo. La relación de compresión está definida como la relación entre la profundidad de vuelo en la sección de alimentación y la sección de distribución. Para el PLA, se recomienda una la relación L/D de 24–30 y una relación de compresión de 2–3 [47].

La plastificación del PLA comienza en la sección de alimentación, transportando los gránulos o polvos de polímero desde una tolva hasta el principio del extrusor. Dentro, el tornillo sinfín gira transportando el material compactado a través del canal. Debido a la fricción que existe durante el transporte y que el extrusor está calefactado, el material se funde. Se alcanza uan temperatura por neima del punto de fusión del PLA, alrededor de 200–210 °C para asegurar la eliminación de la historia térmica del material y que no queden estructuras cristalinas [47]. Tras la sección de compresión, el polímero fundido pasa a la sección dosificadora, donde es empujado por el tornillo a través de una boquilla para darle forma [46].

2.6.2 Inyección

El moldeo por inyección es un proceso mecánico que consiste en fundir un polímero en condiciones óptimas e inyectarlo en las cavidades de un molde a presión donde se enfría hasta una temperatura óptima para que la pieza pueda ser estraída sin deformarse. Es uno de los métodos de procesado de polímeros más comunes en la industria. En la Figura 2.21 se muestra un inyector convencional [46].

Ácido poliláctico

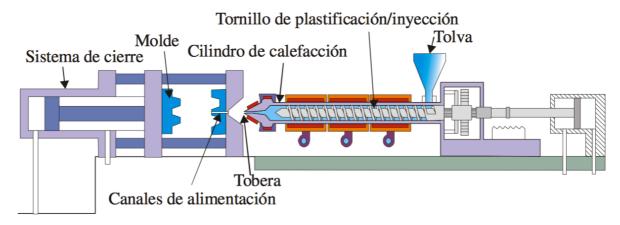


Figura 2.21. Invector convencional [46]

El proceso puede dividirse en dos fases: fusión del polímero e inyección en el molde. Los pellets o polvo de polímero entran en el cilindro de calefacción a través de una tolva. En su interior hay un tornillo. Debido a la fricción y a que el cilindro está calefactado, el polímero se funde de la misma forma que en el proceso de extrusión. El tornillo gira hacia delante hasta que el cilindro está completamente lleno. Sin embargo, en la inyección el polímero plastificado se acumula en la parte anterior del tornillo, por lo que éste debe dar marcha atrás. Cuando existe suficiente cantidad de material en el inicio del tornillo, se dietiene el giro y el tornillo realiza un movimiento axial hacia delante para que el material salga por la boquilla de inyección hacia el molde. El proceso continúa hasta que el molde está relleno. Una vez termine, el tornillo gira hacia atrás para comenzar un nuevo ciclo. El molde se encuentra refrigerado y el material estará en el interior de éste el tiempo suficiente para que se enfríe a una temperatura tal que la pieza pueda ser retirada sin sufrir deformaciones [46].

Las propiedades térmicas y mecánicas del PLA se ven influenciadas por los parámetros del proceso: temperatura de fusión (T_m), temperatura del molde (T_w), caudal de inyección (Q_{inj}) y presión de retención [47]. La contracción se ve reforzada por el proceso de enfriamiento de los materiales poliméricos, en particular cuando se produce la cristalización y la densidad aumenta rápidamente. Después de aplicar la presión de retención, la pieza se enfría aún más en el molde y el tornillo gira hacia atrás, transportando y fundiendo el material para la siguiente toma. Cuando la pieza moldeada por inyección se enfrió bien, el molde se abre y la pieza moldeada puede expulsarse. El tiempo total del ciclo se calcula desde el cierre del molde hasta la expulsión de la parte del molde, y la etapa de enfriamiento ocupa la mayor parte del tiempo del ciclo [46].

3 MEMORIA DESCRIPTIVA Y JUSTIFICATIVA

n este capítulo se describen y justifican las etapas del proceso productivo, desde la recepción de las materias primas hasta la producción de PLA a partir del diagrama de procesos. Además, se describen los equipos principales necesarios para el funcionamiento de la planta. En la Figura 3.1 se detalla el diagrama de bloques del proceso de producción.

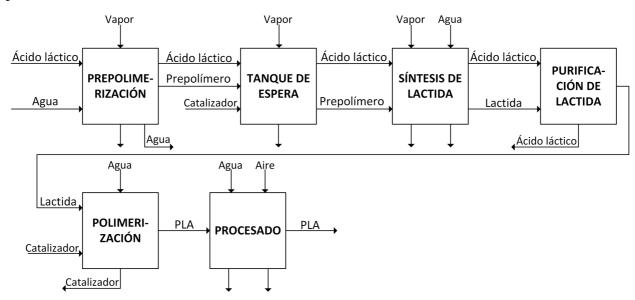


Figura 3.1. Diagrama de bloques del proceso de producción

3.1 Justificación de la capacidad de la planta y del método de producción escogidos

Aunque la producción de PLA está en ciernes, según diferentes análisis de mercado, se prevé que esta aumente en los próximos años. Además, las principales empresas están aumentando su capacidad de producción. Se ha escogido una capacidad de 20 000 toneladas al año, produciendo un total de 330 días (8 000 horas aproximadamente).

Como se ha comentado en el capítulo anterior, en la actualidad existen tres métodos principales de producción a escala industrial. De entre ellos, el método indirecto de obtención de PLA a partir de la apertura de anillo de la lactida ha demostrado ser el más eficaz para obtener un polímero de alto peso molecular y es el que tiene mayor implantación en la industria, por lo que se ha decidido escoger ese método de obtención.

El proceso de producción descrito a continuación está basado principalmente en la patente WO1995009879A1 (ver más en [48]), entre otros. Con este método se obtiene un prepolímero de PLA de bajo peso molecular a partir de ácido láctico para producir lactida y un polímero de PLA de alto peso molecular a partir de lactida. Para facilitar el trabajo, se ha decidido que

peso molecular del prepolímero sea de 1 380 g/mol y que el del polímero sea de 138 000 g/mol de acuerdo con el diseño de los reactores propuesto por Castro y Vera [49].

3.2 Descripción del proceso productivo

3.2.1 Almacenamiento de materia prima

La recepción de las materias primas comienza con la llegada de la solución de ácido láctico al 85% en peso a la planta en camiones cisterna. La solución es transferida a un tanque de almacenamiento de ácido láctico por tubería mediante una bomba centrífuga. El catalizador de octoato de estaño es transferido de la misma forma. El diagrama de la etapa se muestra en la Figura 3.2.

El ácido láctico se encuentra en estado líquido contenido en el TK-101. El catalizador de octoato de estaño se encuentra en estado líquido contenido en el TK-102 y se utiliza para las etapas de síntesis de lactida y de polimerización.

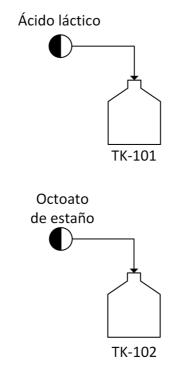


Figura 3.2. Diagrama de la etapa de almacenamiento de materia prima

Ambos tanques están construidos en acero inoxidable 304L, tienen techo fijo y carcasa cilíndrica. La cabeza y fondo de ambos son elipsoidales. Se encuentran a presión atmosférica y a temperatura ambiente, por lo que no requieren de calefacción.

3.2.2 Prepolimerización

La solución de ácido láctico al 85% en peso es transferida desde el tanque TK-101 hasta el intercambiador de calor E-101 por tubería mediante la bomba centrífuga P-101. La solución es calentada a 80 °C mediante vapor saturado. Una vez calentada, la solución es transferida por la corriente 2 hasta el reactor R-101. Se asume que en el reactor R-101 se elimina completamente el agua presente. La polimerización del ácido láctico se produce eliminando las moléculas de agua como se puede ver en la Figura 3.3.

HO-CH-C-OH
$$\longrightarrow$$
 HO-CH-C-O-CH-C-OH + n-1 H₂O CH₃ CH₃

Figura 3.3. Reacción de prepolimerización. Elaboración propia a partir de [48]

Para favorecer la formación del prepolímero es importante retirar continuamente el vapor de agua. Éste es transferido por la corriente 3. El vapor de agua contiene, además de agua, pequeñas cantidades de ácido láctico y otras impurezas presentes.

Se ha estimado que el peso molecular promedio en número del polímero será de 1 380 g/mol. El calentamiento en el reactor es progresivo. Cuando alcanza la temperatura final, el reactor opera durante 9 horas. La presión se mantiene constante durante toda la etapa a 50 mmHg. El uso de rampas de temperatura a presión constante incrementa el proceso de formación de PLA de bajo peso molecular, disminuyendo así la pérdida de ácido láctico en la corriente de agua evaporada e incrementando el rendimiento de la reacción. La conversión del ácido láctico es del 95%. En la Tabla 3.1 se muestran las especificaciones de la reacción.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	180
Presión (mmHg)	50
Tiempo de reacción (h)	9
Conversión (%)	97

Tabla 3.1. Especificaciones de la reacción de prepolimerización [49]

Una vez termina la reacción, el prepolímero formado es transferido por la corriente 4 mediante la bomba de engranajes P-103 al tanque de espera TK-103, que está a una temperatura de 160 °C y posee un agitador para mantener el prepolímero en estado fluido. En el tanque se añade el 2-etilhexanoato de estaño (II) (octoato de estaño) desde el tanque de almacenamiento TK-102 a través de la corriente 6 mediante la bomba centrífuga P-102. Se añade al 0,07% en peso respecto del prepolímero presente. En la Figura 3.4 se representa el diagrama de la etapa de prepolimerización.

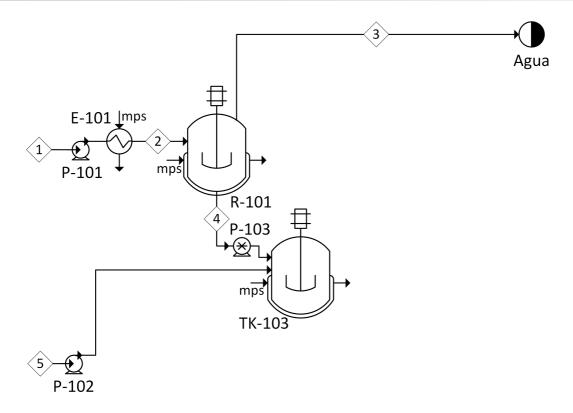


Figura 3.4. Diagrama de la etapa de prepolimerización

El reactor de prepolimerización es un reactor que consta de un mezclador en forma de aspas para mantener una dispersion homogénea de la materia en su interior. El reactor está fabricado en acero inoxidable 316L. El reactor está rodeado por una camisa externa por la que fluye vapor saturado para mantener la temperatura en el interior del reactor.

El tanque de almacenamiento TK-103 está fabricado en acero inoxidable 304L y posee una camisa externa por la que fluye vapor saturado para mantener la temperatura en su interior a $180\,^{\circ}\mathrm{C}$.

3.2.3 Síntesis de lactida

La mezcla de prepolímero y catalizador abandona el tanque de espera TK-103 hasta el reactor R-102. Este tanque es necesario debido a los problemas que existen al alimentar el prepolímero directamente al reactor de lactida, permitiendo una buena dispersión del catalizador en el medio e incrementando la eficacia de la reacción de síntesis de lactida.

Figura 3.5. Reacción de formación de lactida. Elaboración propia a partir de [48]

El prepolímero catalizado es transferido continuamente al reactor de lactida R-102 a través de la corriente 6 mediante la bomba de engranajes P-104. El prepolímero entra previamente en el mezclador M-101 donde se mezcla con la corriente 8 que contiene el prepolímero que no ha reaccionado en el reactor R-102. El prepolímero mezclado entra en el reactor por la corriente 7 gracias a la bomba de engranajes P-105. Las reacciones de polimerización y depolimerización ocurren simultáneamente como se representa en la Figura 3.5. La lactida es eliminada continuamente del reactor por la corriente 9 para que la reacción de equilibrio

vire hacia la derecha. Además de lactida, esta corriente también lleva ácido láctico que no ha reaccionado en la etapa de prepolimerización. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, el rendimiento del reactor será mayor cuando existe una cantidad reducida de lactida [50]. El reactor de lactida opera una temperatura de 210 °C y una presión de 50 mmHg. La conversión está en torno al 90% y el tiempo de reacción es de 7 horas. En la Tabla 3.2 se muestran las especificaciones de la reacción.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	210
Presión (mmHg)	50
Tiempo de reacción (h)	7
Conversión (%)	90

Tabla 3.2. Especificaciones de la reacción de síntesis de lactida [49]

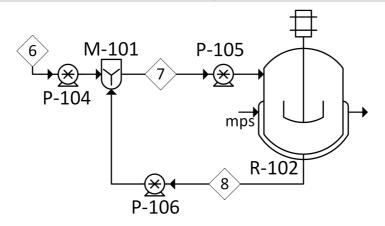


Figura 3.6. Diagrama de la etapa de síntesis de lactida

El reactor de síntesis de lactida es un reactor que consta de un mezclador helicoidal de doble hélice. Está fabricado en acero inoxidable 316L y está rodeado de una camisa externa por la que fluye vapor saturado para mantener la temperatura de reacción.

3.2.4 Purificación de lactida

Para realizar la polimerización por apertura de anillo es necesario que la lactida sea purificada y el ácido láctico no reaccionado sea completamente eliminado. La lactida cruda es llevada desde la corriente 9 hasta la columna de destilación T-101. La columna opera a vacío y a una temperatura de 150 °C. La lactida purificada sale como producto de cola por la corriente 12 bombeada por la bomba centrífuga P-109, mientras que el producto de cabeza, el ácido láctico no reaccionado, se envía al tanque de almacenamiento TK-101 por la corriente 11 gracias a la bomba centrífuga P-108.

El diagrama de la etapa de purificación de lactida se muestra en la Figura 3.7.

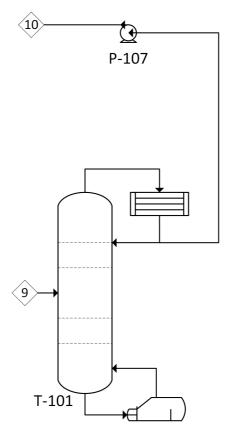


Figura 3.7. Diagrama de la etapa de purificación de lactida

3.2.5 Polimerización por apertura de anillo de PLA

La lactida purificada es transferida de la columna de destilación T-101 hasta el reactor de polimerización R-103 a través de la corriente 12 mediante la bomba centrígua P-110. Previamente, la lactida ha pasado por el mezclador M-102 donde se mezcla con la corriente 16 que contiene la lactida que no ha reaccionado en el reactor. Para acelerar la reacción se añade octoato de estaño al 0,05% en peso respecto de la lactida introducida en el reactor desde el tanque de almacenamiento TK-102 a través de la corriente 14 mediante la bomba centrífuga P-111.

La polimerización se realiza en masa a una temperatura de 150 °C y presión atmosférica. Son necesarias unas 7 horas para obtener un polímero de PLA con un peso molecular promedio en número de 138 000 g/mol. La conversión de la lactida es del 95%. Las especificaciones de la reacción se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Especificaciones de la reacción de polimerización por apertura de anillo [49]

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	150
Presión (atm)	1
Tiempo de reacción (h)	7
Conversión (%)	95

El polímero formado, la lactida no convertida y el catalizador salen por la corriente 15. La

lactida se separa en el separador S-101 y vuelve al reactor por la corriente 17, mientras que el catalizador se separa en el decantador S-102 y vuelve al tanque de almacenamiento TK-102 por la corriente 19. Finalmente, por la corriente 18 solo queda PLA de alto peso molecular. En la Figura 3.8 se muestra el diagrama de la etapa de polimerización.

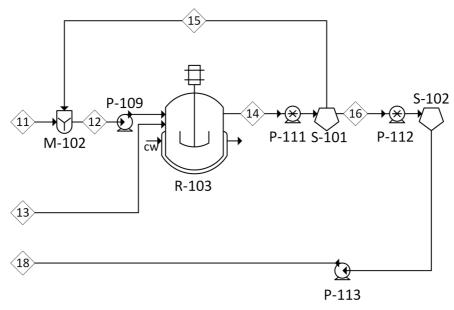


Figura 3.8. Diagrama de la etapa de polimerización

El reactor de polimerización es un reactor que consta de un mezclador helicoidal de doble hélice. El reactor está fabricado en acero inoxidable 316L y su interior es vidriado para impedir que el polímero quede incrustado en el interior de este.

3.2.6 Procesado del PLA

Como se puede ver en la Figura 3.9, el PLA de alto peso molecular es bombeado por la corriente 18 hacia el filtro F-101 donde se eliminan pequeñas impurezas. A continuación. El polímero pasa por la extrusora EX-101 donde se consigue que el polímero se transforme en pequeños cilindros alargados.

A continuación, el PLA se introduce en el lavador WA-101 por la corriente 20 donde se realiza un lavado con agua fría para disminuir su temperatura. Tras el lavado, el polímero accede a la cortadora CU-101 por la corriente 21 donde transforma los pequeños cilindros en pellets de 3 mm.

Dichos pellets son introducidos en la secadora D-101 por la que pasa una corriente de aire caliente para eliminar su humedad. Una vez secos, los pellets son divididos, pasando el 99% de la corriente 22 a la corriente 23, donde se almacenan en el silo V-101. El 1% pasa por la corriente 24 para ser depositados en la tolva de inspección V-102.

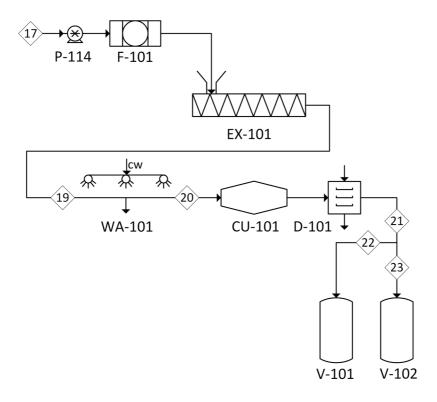


Figura 3.9. Diagrama de la etapa de procesado del PLA

3.3 Equipos auxiliares

La mayoría de las bombas serán bombas de desplazamiento positivo, concretamente, bombas de engranajes, debido a que los componentes son muy viscosos, exceptuando aquellas por donde circule ácido láctico, que serán bombas centrífugas. Los componentes son corrosivos, por tanto, todas las bombas deberán estar fabricadas en acero inoxidable.

3.4 Servicios auxiliares

Los servicios auxiliares que requiere la planta de producción son:

- **Vapor saturado**, utilizado como fluido caliente en el intercambiador E-101, los reactores R-101 y R-102, el tanque de almacenamiento TK-103 y el separador S-101.
- **Agua de refrigeración**, utilizada para como fluido frío en el reactor R-103, así como en el lavador WA-101.
- **Aire**, utilizado en el secadero D-101 para eliminar la humedad presente en los pellets de PLA.

4 MEMORIA DE CÁLCULO

a memoria de cálculo se ha realizado mediante los programas informáticos Microsoft Excel y Engineering Equation Solver (EES). Se ha realizado los balances de materia y de energía a partir de la producción definida de PLA de alto peso molecular, además del diseño de los equipos principales.

Las densidades y pesos moleculares para el cálculo de equipos se detallan en la Tabla 4.1. Además, en los anexos aparece el cálculo del calor específico de los compuestos y las entalpías de reacción.

Componente	Densidad (kg/m³)	PM (kg/kmol)
Ácido láctico	1 206	90
Octoato de estaño	1 251	405
Lactida	Tabla 7.1	144
PLA	Tabla 7.1	1 380/138 000

Tabla 4.1. Parámetros útiles para el cálculo de equipos [51], [52]

4.1 Preparación de materia prima y catalizador

4.1.1 Balance de materia

En la se muestra el balance de materia en la etapa de preparación de la materia prima y el catalizador utilizados, obteniéndose las toneladas necesarias para producir la cantidad de PLA deseado. Son necesarias aproximadamente 3,88 t/h de ácido láctico en solución con agua al 85% y 3,086 kg/h de catalizador de octoato de estaño como se muestra en la Tabla 4.2.

Componente	Materia prima necesaria (kg/h)
Ácido láctico 85%	3 880
Octoato de estaño	3,086

Tabla 4.2. Balance de las materias primas necesarias

4.1.2 Cálculo de equipos

4.1.2.1 Tanques de almacenamiento

Los tanques de almacenamiento TK-101 y TK-102 se han diseñado según el Standard API 650 ya que los componentes se almacenarán a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Se establece un coeficiente de seguridad del 20% y una capacidad suficiente para 7

días completos en el caso del ácido láctico y de 30 días en el caso del octoato de estaño.

Ambos tanques contienen materiales líquidos no inflamables, por lo que el techo será fijo. La cabeza y el fondo son elipsoidales 2:1 y la carcasa es cilíndrica. Están construidos en acero inoxidable 304L debido a que el ácido láctico y el octoato de estaño son corrosivos.

Según API 650, el volumen del tanque se calcula con la ecuación 4.1.1:

$$V_{tanque} = V_{cilindro} + 2 \cdot V_{cabeza} \tag{4.1.1}$$

Calculándose el volumen del cilindro y el volumen de cabeza con las ecuaciones 4.1.2 y 4.1.3:

$$V_{cilindro} = \frac{\pi \cdot H \cdot D^2}{4} \tag{4.1.2}$$

$$V_{cabeza} = \frac{\pi \cdot h \cdot D^2}{6} \tag{4.1.3}$$

Donde D es el diámetro del tanque, H es la altura del cilindro y h es la altura de la cabeza, en metros. Las relaciones entre ellos son las siguientes:

$$D = \frac{3}{2} \cdot H \tag{4.1.4}$$

$$h = \frac{D}{4} \tag{4.1.5}$$

$$H_{total} = H + 2 \cdot h \tag{4.1.6}$$

Aplicando las ecuaciones 4.1.1–4.1.6 se calculan las dimensiones de ambos equipos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Como los diámetros nominales de los equipos son menores que 15,24 metros, el espesor mínimo será de 4,76 mm.

Tabla 4.3. Dimensiones de los tanques TK-101 y TK-102

Dimensiones	TK-101	TK-102
H (m)	5,01	0,93
D (m)	7,51	1,40
h (m)	1,88	0,35
H _{total} (m)	8,77	1,63
V _{cilindro} (m ³)	221,8	1,42
V _{cabeza} (m³)	55,46	0,36
V _{tanque} (m³)	332,8	2,13
Equipos	2	1

4.2 Prepolimerización

4.2.1 Balance de materia

La Tabla 4.4 muestra el balance de materia de la etapa de prepolimerización. Se producen 2,5 t/h de prepolímero a partir de 3,3 t/h de ácido láctico. Por la corriente 2 salen 1,2 t/h de vapor de agua, constituidos por el agua introducida por la corriente 2 (580 kg/h) y por la que se produce en el reactor de prepolimerización (620 kg/h). Además, como la conversión es del 95%, quedan 164 kg de ácido láctico sin reaccionar que salen por la corriente 4. Se añade el 0,07% en peso de catalizador de octoato de estaño con respecto al prepolímero producido por la corriente 5, es decir, 1,766 kg/h de catalizador de octoato de estaño.

Commonweate	Corriente (t/h)				
Componente	1	2	3	4	5
Ácido láctico	3,3	3,3	_	0,164	_
Agua	0,58	0,58	1,2	_	_
Prepolímero	_	_	_	2,5	_
Octoato de estaño	_	_	_	_	1,766 ·10-3
Total (t/h)	3,87	3,87	1,2	2,66	1,766·10-3
Total (kmol/h)	68,78	68,78	66,67	3,63	4,361·10-3

Tabla 4.4. Balance de materia de la etapa de prepolimerización

4.2.2 Cálculo de equipos

4.2.2.1 Intercambiador de calor E-101

El intercambiador E-101 se calcula mediante el método F-DTLM. Para realizar su diseño es necesario calcular el balance de energía en el equipo (ecuación 4.2.1) y la ecuación de transferencia de calor (ecuación 4.2.2) [53]:

$$Q = M \cdot C_p \cdot (T_1 - T_2) = m \cdot C_p \cdot (t_2 - t_1)$$
 (4.2.1)

$$Q = A \cdot U \cdot (T - t) \tag{4.2.2}$$

El método F-DTLM presenta las siguientes ecuaciones [53]:

$$Q = U \cdot A \cdot F \cdot DTLM \tag{4.2.3}$$

$$DTLM = \frac{\Delta T_{in} - \Delta T_{out}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{in}}{\Delta T_{out}}\right)}$$
(4.2.4)

Donde:

- U es el coeficiente global de transferencia (kW/m²·K), que depende de los coeficientes de película de los fluidos.
- F es el factor corrector de la DTLM.
- DTLM es la diferencia de temperatura logarítmica media de los fluidos (°C). Donde ΔT_{in} y ΔT_{out} son la diferencia de temperaturas de los fluidos a la entrada y a la salida del intercambiador, respectivamente (°C).

El área de intercambio necesaria se calcula mediante la ecuación 4.2.5:

$$A = \frac{Q}{U \cdot F \cdot DTLM} \tag{4.2.5}$$

El intercambiador E-101 es un intercambiador de carcasa y tubos, en el que el fluido caliente es vapor saturado a 15 bar y el fluido frío es ácido láctico proveniente del tanque TK-101. El vapor fluye por el interior de la carcasa, mientras que el ácido láctico fluye por el interior de los tubos, siguiendo las indicaciones de la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Factores para seleccionar la posición de los fluidos en el intercambiador

Factor	Tubos	Carcasa
Corrosión	Mayor	Menor
Fouling	Mayor Menor	
Temperatura	Alta	Baja
Presión	Alta	Baja
Pérdida de carga	Baja	Alta
Viscosidad	Menor	Mayor
Caudal	Alto	Bajo

El balance de energía en el intercambiador E-101 se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Balance de energía del intercambiador E-101

E 101	Vapor saturado		Ácido láctico	
E-101	Entrada	Salida	Entrada	Salida
m (kg/h)	1 200		3 880	
T (°C)	186		25	80
Cp (kJ/kg·°C)	-		2,597	3,147
h _{fg} (kJ/kg)	1 991,5		_	-

Mediante el uso de las ecuaciones 4.2.1–4.2.5 se calcula el área del intercambiador. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7.

Q (kW)	DTLM (°C)	U (W/m²·C)	A (m²)
193,8	125,5	636,16 [54]	2,43

Tabla 4.7. Resultados calculados para el intercambiador E-101

4.2.2.2 Reactor R-101

En el reactor de prepolimerización R-101 se introducen 3,88 t/h. El tiempo de reacción es de 9 horas y opera a 180 °C y 50 mmHg (0,065 atm). Es de geometría cilíndrica y esbelta, contiene un sistema de agitación interna y está rodeado de un sistema de calefacción por el que pasa vapor saturado. Está construido en acero inoxidable 316L.

El volumen del reactor se calcula conociendo el tiempo de ciclo de la reacción debido a que el reactor es discontinuo. Un ciclo está compuesto por el tiempo de llenado, el tiempo de reacción y el tiempo de vaciado, además del tiempo que tarda en alcanzar la temperatura de operación y en enfriarse. El tiempo de ciclo se calcula mediante la ecuación 4.2.6.

$$t_{ciclo} = t_{llenado} + t_{reacción} + t_{vaciado} + t_{calentamiento} + t_{enfriamiento}$$
(4.2.6)

El volumen del reactor se calcula conociendo el tiempo de ciclo y el caudal suministrado al reactor como puede verse en la ecuación 4.2.7.

$$t_{ciclo} = \frac{V}{Q} \tag{4.2.7}$$

Se supone que el tiempo de llenado y vaciado del reactor es de 40 minutos y que el reactor tarda 20 minutos en calentarse y enfriarse. Utilizando la ecuación 4.2.1, se obtiene un tiempo de ciclo de 10 horas. Por tanto, utilizando la ecuación 4.2.2 se obtiene un volumen de reactor de 33,01 m³. El reactor se diseña con un factor de seguridad del 20%, por lo que el volumen de diseño es de 39,61 m³. El reactor de prepolimerización R-101 tiene un diámetro de 3,69 m y una altura de 4,31 m.

El balance de energía se ha calculado mediante la ecuación 4.2.8:

$$\Delta H_E + Q_R + Q = \Delta H_S \tag{4.2.8}$$

Donde:

- ΔH_E es el incremento de entalpía de las corrientes de entrada. Se calcula mediante la ecuación 4.2.9.
- Q_R es el calor de reacción. Se calcula mediante la ecuación 4.2.10.
- Q es el calor que hay que aportar o retirar.
- ΔH_S es el incremento de entalpía de las corrientes de salida. Se calcula mediante la ecuación 4.2.11.

$$\Delta H_E = \sum F_i \cdot \overline{C_p} \cdot (T_E - T_{REF}) \tag{4.2.9}$$

$$Q_R = F_{A0} \cdot x \cdot (-\Delta H_R) \tag{4.2.10}$$

$$\Delta H_S = \sum S_i \cdot \overline{C_p} \cdot (T_S - T_{REF})$$
 (4.2.11)

Donde:

• F_i y S_i son los caudales molares de los componentes a la salida y a la entrada, respectivamente (mol/s).

- C_p es el calor medio específico de cada sustancia (kJ/mol).
- T_E, T_S y T_{REF} son las temperaturas de entrada, de salida y de referencia (K).
- F_{A0} es el caudal molar de entrada del reactivo limitante (mol/s).
- (ΔH_R) es la entalpía de reacción. Calculada en el Anexo.
- x es la conversión molar (%).

Los resultados del balance de energía se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Balance de energía del reactor R-101

$\Delta H_{\rm E}$ (kW)	ΔH _S (kW)	Q _R (kW)	Q _{vap} (kW)	Q (kW)
170,8	117,9	-693,2	388,8	251,5

Como se necesita aportar un calor de 251,5 kW, se utilizará vapor saturado a 15 bar en cambio de fase para ello. El cálculo de la camisa de calefacción se realizará aplicando las ecuaciones 4.2.1–4.2.5. En este caso se tratará U·A como una única variable (kW/°C). Los resultados se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Balance de energía en la camisa del reactor R-101

Q (kW)	m (kg/s)	h _{fg} (kJ/kg)	DTLM (°C)	U·A (kW/°C)
251,5	0,13	1 991,5	71,04	3,54

4.2.2.3 Tanque TK-103

En el tanque de almacenamiento TK-103 se introducen 2,5 t/h de prepolímero, 164 kg/h de ácido láctico y 1,766 kg/h de octoato de estaño. Está fabricado en acero inoxidable 316L cuyo interior es vidriado. Posee un sistema de agitación interna. Utilizando las ecuaciones 4.1.1–4.1.6 y suponiendo un tiempo de residencia de 2 horas se obtienen las dimensiones del tanque. Los resultados se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Dimensiones del tanque de espera TK-103

Dimensiones	Valores
H (m)	1,26
D (m)	1,90
h (m)	0,47
H _{total} (m)	2,21
$ m V_{cilindro}$ (m 3)	3,57
V _{cabeza} (m³)	0,89
$V_{ m tanque}$ (m ³)	5,36

4.3 Síntesis de lactida

4.3.1 Balance de materia

La Tabla 4.11 muestra el balance de materia en la etapa de síntesis de lactida. Se producen 2,5 t/h de lactida a partir de 2,78 t/h de prepolímero utilizando 1,766 kg/h de catalizador de octoato de estaño. Se convierte el 90% del prepolímero introducido y éste es recirculado desde el reactor hasta el mezclador M-101 por la corriente 8.

Componente	Corriente (t/h)			
	6	7	8	9
Ácido láctico	0,164	0,164	_	0,164
Prepolímero	2,5	2,78	0,28	_
Octoato de estaño	$1,766 \cdot 10^{-3}$	1,766 ·10-3	_	1,766 ·10-3
Lactida	_	_	_	2,5
Total (t/h)	2,66	2,94	0,28	2,66
Total (kmol/h)	3,63	3,84	0,20	19,18

Tabla 4.11. Balance de materia de la etapa de síntesis de lactida

4.3.2 Cálculo de equipos

4.3.2.1 Mezclador M-101

El mezclador M-101 se ha calculado teniendo en cuenta el caudal de prepolímero que es necesario mezclar. Para el cálculo se ha supuesto que el prepolímero tarda una hora en mezclarse completamente. Utilizando las ecuaciones 4.1.1–4.1.6 se calculan las dimensiones del mezclador. Los resultados se muestran en la Tabla 4.12.

1424 111 2 11101111111111111111111111111		
Dimensiones	Valores	
H (m)	1,06	
D (m)	1,59	
h (m)	0,40	
H _{total} (m)	1,85	
$ m V_{cilindro}$ (m 3)	2,09	
$ m V_{cabeza}$ (m 3)	0,52	
$ m V_{mezclador}$ (m 3)	3,14	

Tabla 4.12. Dimensiones del mezclador M-101

4.3.2.2 Reactor-102

En el reactor de prepolimerización R-102 se introducen 2,40 t/h de reactivos. El tiempo de reacción es de 7 horas y opera a 210 °C y 50 mmHg (0,065 atm). Es de geometría cilíndrica y esbelta, contiene un sistema de agitación interna y está rodeado de un sistema de calefacción por el que pasa vapor saturado. Está construido en acero inoxidable 316L.

El volumen del reactor R-102 se calcula mediante las ecuaciones 4.1.1 y 4.1.2, teniendo en cuenta que el tiempo de carga y descarga es de 40 minutos, el tiempo de reacción es de 7 horas y el tiempo que tarda en alcanzar la temperatura y enfriarse es de 20 minutos. El ciclo es de 8 horas y el volumen del reactor R-102 es de 18,05 m³, cuyo volumen de diseño es de 21,66 m³. El diámetro del reactor R-102 es de 3,02 m y su altura de 3,53 m.

Como el reactor R-102 está rodeado por una camisa, es necesario calcular el balance de energía para conocer el calor que hay que suministrar. Utilizando las ecuaciones 4.2.8–4.2.11 y los datos de las Tabla 3.2, Tabla 7.2, Tabla 7.3, Tabla 7.4 y Tabla 7.5 se obtiene el calor que hay que suministrar, 222,7 kW. El balance de energía se muestra en la Tabla 4.13.

ΔH_E (kW) ΔH_S (kW) Q_R (kW) Q (kW)
37,47 240,9 -19,3 222,7

Tabla 4.13. Balance de energía del reactor R-102

Como se necesita aportar un calor de 222,7 kW, se utilizará vapor saturado a 15 bar en cambio de fase para ello. El cálculo de la camisa de calefacción se realizará aplicando las ecuaciones 4.2.1–4.2.5. En este caso se tratará U·A como una única variable (kW/°C). Los resultados se muestran en la Tabla 4.14.

Q (kW)	m (kg/s)	h _{fg} (kJ/kg)	DTLM (°C)	U·A (kW/°C)
222,7	0,12	1 991,5	11,52	19,33

Tabla 4.14. Balance de energía en la camisa del reactor R-102

4.4 Purificación de lactida

La Tabla 4.15 muestra el balance de materia en la etapa de purificación de lactida. Se introduce la lactida cruda por la corriente 9 a la columna de destilación TK-101. La lactida sale como producto de fondo por la corriente 11, mientras que el ácido láctico sale como producto de cabeza por la corriente 10 y vuelve al tanque TK-101. Se asume que la separación es ideal.

Componente	Corriente (t/h)		
	10	11	
Ácido láctico	0,164	_	
Octoato de estaño	_	1,766 ·10-3	
Lactida	_	2,5	

Tabla 4.15. Balance de materia de la etapa de purificación de lactida

Total (t/h)	0,164	2,5
Total (kmol/h)	1,82	17,36

4.4.1 Cálculo de equipos

4.4.1.1 Columna de destilación T-101

No se han encontrado datos suficientes que permitan el diseño aproximado de la columna de destilación para separar la lactida del ácido láctico. Con el único fin de estimar los costes de este equipo, se usará el número de platos proporcionado por Giaroli y Maggioni [54], que en este caso es 5. La eficiencia es del 100%.

4.5 Polimerización por apertura de anillo

4.5.1 Balance de materia

La Tabla 4.16 muestra el balance de materia en la etapa de polimerización por apertura de anillo. Se producen 2,5 t/h de PLA de alto peso molecular a partir de 2,63 t/h de lactida purificada utilizando 3,09 kg/h de catalizador de octoato de estaño. Se convierte el 95% de la lactida introducida y ésta es separada y recirculada al reactor R-103 desde el separador S-101. El catalizador de octoato de estaño es recuperado gracias al separador S-102 y es devuelto al tanque TK-102.

Components	Corriente (t/h)						
Componente	12	13	14	15	16	17	18
Lactida	2,63	_	0,13	0,13	_	_	_
Octoato de es- taño	$1,77 \cdot 10^{-3}$	1,32 ·10-3	3,09 ·10-3	_	3,09 ·10-3	_	3,09 ·10-3
PLA	_	_	2,5	_	2,5	2,5	_
Total (t/h)	2,63	1,32·10-3	2,63	0,13	2,5	2,5	3,09·10-3
Total (kmol/h)	18,26	3,26·10-3	0,92	0,90	0,018	0,018	7,63·10-3

Tabla 4.16. Balance de materia de la etapa de polimerización

4.5.2 Cálculo de equipos

4.5.2.1 Mezclador M-102

El mezclador M-102 se ha calculado teniendo en cuenta el caudal de lactida que es necesario mezclar. Para el cálculo se ha supuesto que la lactida tarda una hora en mezclarse completamente. Utilizando las ecuaciones 4.1.1–4.1.6 se calculan las dimensiones del mezclador. Los resultados se muestran en la Tabla 4.17.

Dimensiones	Valores
H (m)	1,02
D (m)	1,53
h (m)	0,38
H _{total} (m)	1,79
$ m V_{cilindro}$ (m 3)	1,88
$ m V_{cabeza}$ (m 3)	0,47
$ m V_{mezclador}$ (m 3)	2,82

Tabla 4.17. Dimensiones del mezclador M-102

4.5.2.2 Reactor R-103

En el reactor de polimerización R-103 se introducen 2,63 t/h de lactida y 3,09 kg/h de catalizador de octoato de estaño. El tiempo de reacción es de 7 horas y opera a 180 °C y presión atmosférica. Es de geometría cilíndrica y esbelta, contiene un sistema de agitación interna y está rodeado de un sistema de enfriamiento por el que pasa agua para mantener la temperatura. Está construido en acero inoxidable 316L.

El volumen del reactor se calcula mediante las ecuaciones 4.1.1 y 4.1.2, teniendo en cuenta que el tiempo de carga y descarga es de 40 minutos, el tiempo de reacción es de 7 horas y el tiempo que tarda en alcanzar la temperatura y enfriarse es de 20 minutos. El ciclo es de 4 horas y el volumen del reactor R-103 es de 18,24 m³, cuyo volumen de diseño es de 21,88 m³. El reactor de polimerización R-103 tiene un diámetro de 3,02 m y una altura de 3,54 m.

Utilizando las ecuaciones 4.2.8–4.2.11 se calcula el balance de energía. Se muestra en la Tabla 4.18.

ΔH _E (kW)	$\Delta m H_S$ (kW)	Q _R (kW)	Q (kW)
93,68	7,785	153,5	-239,3

Tabla 4.18. Balance de energía del reactor R-103

Como se necesita retirar un calor de 239,3 kW, se utilizará agua a una temperatura de 25 °C y que saldrá a una temperatura de 80 °C. El cálculo de la camisa de calefacción se realizará aplicando las ecuaciones 4.2.1–4.2.5. En este caso se tratará U·A como una única variable (kJ/°C). Los resultados se muestran en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Balance de energía en la camisa del reactor R-103

Q (kW)	m (kg/s)	Cp (kJ/kg·K)	DTLM (°C)	U·A (kW/°C)
239,3	0,88	4,186	125,5	1,91

4.5.2.3 Separador S-101

En el separador S-101 se separa la lactida del PLA y del octoato de estaño. El separador S-101 es un devolatilizador que opera a una temperatura de 180 °C y presión de 500 mmHg (0,65 atm). Al calentarse la mezcla, la lactida es evaporada. Se ha supuesto que el devolatilizador opera durante 3 horas para evaporar toda la lactida que contiene la mezcla.

El volumen del devolatilizador se ha calculado mediante las ecuaciones 4.2.6 y 4.2.7, suponiendo que se tarda 40 minutos en llenarse y vaciarse y que el devolatilizador tarda 20 minutos en calentarse y en enfriarse, por lo que el tiempo de ciclo es de 4 horas. El volumen del devolatilizador es de 11,27 m³, con una altura de 1,62 m y un diámetro de 2,43 m.

El balance de energía se calcula mediante la ecuación 4.2.8, donde el calor de reacción es el calor de vaporización de la lactida a la temperatura y presión de operación. La entalpía de vaporización de la lactida en condiciones normales es de 46,58 kJ/mol [55]. Aplicando la ecuación 7.2.1, se obtiene una entalpía de vaporización de 81,64 kJ/mol. El balance de energía se muestra en la Tabla 4.20.

 ΔH_E (kW)
 ΔH_S (kW)
 Q_{vap} (kW)
 Q (kW)

 9,94
 13,01
 25,83
 28,9

Tabla 4.20. Balance de energía del separador S-101

Como se necesita aportar 28,9 kW se utilizará vapor saturado a 15 bar en cambio de fase para ello. El cálculo de la camisa de calefacción se realizará mediante las ecuaciones 4.2.1–4.2.5. Se tratará U·A como una única variable (kW/°C). Los resultados se muestran en la Tabla 4.21.

Q (kW) m (kg/s) h_{fg} (kJ/kg) DTLM (°C) U·A (kW/°C)

28,9 0,015 1 991,5 41,60 0,69

Tabla 4.21. Balance de energía en la camisa del separador S-101

4.5.2.4 Separador S-102

El separador S-102 es un decantador que separa el PLA del octoato de estaño. Suponiendo un tiempo de residencia de 5 horas, se calculan las dimensiones de este equipo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.22.

	1
Dimensiones	Valores
H (m)	1,26
D (m)	1,90
h (m)	0,47
H _{total} (m)	2,21
$ m V_{cilindro}$ (m 3)	3,57

Tabla 4.22. Dimensiones del separador S-102

Dimensiones	Valores	
$ m V_{cabeza}~(m^3)$	0,89	
V _{tanque} (m ³)	5,36	

4.6 Procesado del PLA

4.6.1 Balance de materia

El polímero de PLA pasa a la etapa donde se procesa por la corriente 21. Tras pasar por el lavador WA-101 acumula 12,5 kg/h de agua (corriente 22) que son eliminados tras pasar por el secador D-101 (corriente 23). En la Tabla 4.23 se muestra el balance de materia en la etapa de procesado de PLA.

C	Corriente (kg/h)					
Componente	19 20 21 22 28					
PLA	2 500	2 500	2 500	25	2475	
Agua	_	12,5	_	_	_	
Total (kg/h)	2 500	2 512	2 500	26	$2\ 475$	
Total (kmol/h)	0,018	0,71	0,018	1,88·10-4	0,017	

Tabla 4.23. Balance de materia de la etapa de procesado de PLA

4.6.2 Cálculo de equipos

El filtro F-101 es un filtro de discos neumáticos de la marca Sharplex. Este filtro es adecuado puesto que es auto-limpiable, no requiere mano de obra, tiene muy baja caída de presión y no hay pérdida de productos. En este caso, al ser el caudal menor a 7 m³/h, se escoge el modelo SFC-400 [56].

La extrusora EX-101 será una extrusora en seco modelo BAOLI 300 de la marca maag adecuada para la producción requerida con un consumo de 15 kW y una velocidad de tornillo de 30–70 m/min [57].

El lavador de agua pulverizada WA-101 tiene una capacidad de aproximadamente 2 m³/h con los datos calculados gracias a la ecuación 4.2.1, los resultados pueden ver en la Tabla 4.24. Se ha tenido en cuenta que el porcentaje de absorción de agua del PLA hasta alcanzar su saturación es de 0,5% [58].

Landan	Agua		PLA		
Lavador	Entrada	Salida	Entrada (21)	Salida (22)	
m (kg/h)	1 637	1 637 1 624,5		2 512,5	
T (K)	293 363		453	353	
Cp (kJ/kg·K)	4,18		2,008	1,912	

Tabla 4.24. Balance de energía del lavador WA-101

La cortadora CU-101 será una Gala EAC 12 de la marca maag, con una capacidad máxima de 15 t/h y una potencia de 2 500 kW [59].

Tras la cortadora, el polímero pasa por la secadora D-101. Para calcular el balance de energía se ha tenido en cuenta que el porcentaje de absorción de agua en del PLA hasta alcanzar su saturación es de 0,5% y que la humedad máxima en el producto final es del 0,005%. La potencia de la secadora D-101 será de 33 kW. El balance de energía de la secadora se muestra en la Tabla 4.25.

Caradana	Aire		PLA		
Secadora	Entrada	Salida	Entrada (22)	Salida (23)	
m (kg/h)	3 276 3 288,5		2 512,5	2 500	
T (K)	453 423		353	373	
Cp (kJ/kg·K)	1,015		1,912	1,923	

Tabla 4.25. Balance de energía de la secadora D-101

El silo V-101 se ha diseñado mediante las ecuaciones 4.1.2–4.1.5 y las ecuaciones 4.6.1-4.6.4. El PLA se almacenará a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Se establece un coeficiente de seguridad del 20% y una capacidad suficiente para 7 días completos de producción. El silo está construido en acero inoxidable y su carcasa es cilíndrica. Además, existe una tolva de análisis que almacena el 1% del producto.

$$V_{silo} = V_{cilindro} + V_{cabeza} + V_{tolva} (4.6.1)$$

$$V_{tolva} = \frac{\pi \cdot h_{cabeza} \cdot D^2}{6} \tag{4.6.2}$$

$$h_{tolva} = \frac{H}{2} \tag{4.6.3}$$

$$H_{total} = H + h_{cabeza} + h_{tolva} (4.6.4)$$

Teniendo en cuenta que la producción de PLA es de 2,5 toneladas cada hora y se necesita un equipo con un volumen suficiente para 7 días, se obtiene que este volumen ha de ser de 330 m³ que, ajustado por el coeficiente de seguridad, se obtiene un volumen de diseño de 396 m³. Por otra parte, el volumen requerido para la tolva de análisis V-102 es de 3,33 m³, que, ajustado por el coeficiente de seguridad, se obtiene un volumen de diseño de 4 m³. Como el diámetro nominal del equipo es menor que 15,24 metros, el espesor mínimo será de 4,76 mm. Las dimensiones del silo V-101 y de la tolva V-102 se muestran en la Tabla 4.26.

Tabla 4.26. Dimensiones del silo V-101 y V-102

Dimensiones	V-101	V-102	
H (m)	5,31	1,15	
D (m)	7,96	1,72	
h _{cabeza} (m)	1,99	0,43	
h _{tolva} (m)	2,65	0,57	
H _{total} (m)	9,95	2,51	
$ m V_{cilindro}$ (m 3)	264	2,67	
V _{cabeza} (m³)	66	0,67	
V _{tolva} (m³)	66	0,67	
$ m V_{silo}$ (m 3)	396	4	

5 ANÁLISIS ECONÓMICO

l análisis económico del proceso de producción es esencial para conocer la viabilidad económica del proyecto. En este capítulo se estudiará la rentabilidad, inversión y viabilidad del proyecto a partir de parámetros asociados como el plazo de recuperación o payback (PB), el valor actual neto (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR).

Para ello, se procederá a determinar los ingresos asociados al proceso de producción, los costes y los flujos de caja. El cálculo de los equipos principales se estimará mediante el método de Guthrie y el coste total de la planta se estimará mediante el método de Chilton. Los valores en dólares estadounidenses se han convertido a euros (1 \$ equivale a $0.89 \ \mbox{\em el}$).

5.1 Caracterización de la inversión

Previo al cálculo de los tres parámetros principales, es necesario realizar la caracterización de la inversión, que comprende lo siguiente:

Inmovilización de recursos. Es el capital que hay que aportar al comienzo del proyecto. Engloba la adquisición de activos fijos, las aportaciones de capital circulante y los gastos derivados de la inversión. Este último se tomará como nulo.

Flujos de caja de las operaciones. Tiene en cuenta las entradas (ventas, subvenciones, ahorros, etc) y las salidas monetarias (costes fijos y variables, impuestos, etc) del proyecto.

Recuperación de las inversiones. Incluye las plusvalías o minusvalías en el caso de ventas de activos fijos, recuperación del capital circulante y valores residuales. Se tendrá en cuenta únicamente la recuperación del valor residual del terreno y el capital circulante.

5.1.1 Inmovilización de recursos

Para calcular la inmovilización de recursos del proyecto es necesario determinar primero el desembolso inicial, constituido por el coste total de la planta y el coste del terreno. El coste total de la planta se determinará a partir del método de Chilton con los costes de los equipos principales, calculados mediante el método de Guthrie. El coste del terreno se ha supuesto en 500 000 €.

Una vez calculado el desembolso inicial, se calculará el capital circulante y se sumará al desembolso inicial para calcular la inmovilización de recursos.

5.1.1.1 Coste de los equipos

El cálculo del coste de los equipos principales se realizará mediante el método desarrollado en 1969 por Guthrie. Este método propone el coste base del equipo en base a una característica de este, como diámetros, longitudes, caudales o presiones. Este coste deberá ser corregido según la presión, material utilizado o instalación. Por último, al ser un método desarrollado en 1969, deberá corregirse mediante un índice que actualice el precio a la actualidad. Se utilizará el CEPCI, Chemical Engineering's Plant Cost Index, publicado por la revista *Chemical Engineering* y cuyo valor medio anual es 603 en el año 2018 [60]. El CEPCI

del año 1969 es 119 [61].

Las ecuaciones que se utilizan para el cálculo del coste de los equipos son las siguientes:

$$Coste = CB \cdot MPF \tag{5.1.1}$$

Coste final actualizado =
$$UF \cdot (CB \cdot MPF)$$
 (5.1.2)

Donde:

- CB es el coste base del equipo.
- MPF es el factor de presión y material. Se calcula mediante las ecuaciones de la Tabla 5.1. En este caso MF es 2,25 y MP es 1.
- UF es el factor de actualización, cociente entre el CEPCI de los años 1969 y 2018.

El cálculo del coste base se calcula mediante la ecuación 5.1.3:

$$CB = C_o \cdot \left(\frac{S}{S_o}\right)^{\alpha} \tag{5.1.3}$$

Donde:

- C_o es la capacidad básica del equipo.
- S_o es el tamaño básico del equipo.
- α es un parámetro que depende del equipo.

El cálculo de un recipiente a presión cilíndrico se calcula mediante la ecuación 5.1.4:

$$CB = C_o \cdot \left(\frac{L}{L_o}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{D}{D_o}\right)^{\beta} \tag{5.1.4}$$

Tabla 5.1. Factor de presión y material, MPF

Equipo	MPF		
Recipientes a presión	$\mathbf{F}_{\mathbf{M}}\!\cdot\!\mathbf{F}_{\mathbf{P}}$		
Intercambiadores de calor	$F_{ ext{M}} \cdot (F_{ ext{P}} + F_{ ext{D}})$		

Los parámetros C_0 , S_0 , α , β , L_0 y D_0 se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros para el cálculo del coste de los equipos [62]

Equipo	C _o (\$)	S_o	α	β	L _o (ft)	Do (ft)
Reactor	1 000	_	0,81	1,05	4	3
Torre						
Tanque	2 600	100 gal	0,78	_	_	_
Mezclador						
Decantador						
Intercambiador	300	$5,5~\mathrm{ft^2}$	0,024	_	_	_

Equipo	C _o (\$)	S_o	α	β	L _o (ft)	D _o (ft)
Silo	100		0.07	1 45	10	9
Tolva	180	_	0,97	1,45	10	2
Filtro	4 300	10 m³/min	0,43	_	_	_
Lavador						
Extrusora						
Secadora	3 000	1 000 BTU/h	0,55	_	_	_
Cortadora						

El coste de cada equipo se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Coste estimado de cada equipo mediante Guthrie

Equipo	Coste (\$)	Coste actualizado (\$)	Coste actualizado (€)
TK-101	75 721	397 040	353 365
TK-102	22 510	4 293	3 820
E-101	701	3 674	3 271
R-101	27 075	141 969	126 352
TK-103	46 236	8 818	7 848
M-101	30 467	159 754	142 181
R-102	18 663	97 857	87 093
T-101	13 397	70 249	62 521
M-102	28 017	146 907	130 747
R-103	18 705	98 082	87 293
S-101	7 904	41 446	36 887
S-102	7 851	41 166	36 637
F-101	370	1 940	1 726
EX-101	13 304	69 759	62 086
WA-101	832	4 364	3 884

Equipo	Coste (\$)	Coste actualizado (\$)	Coste actualizado (€)
CU-101	17 619	92 385	82 223
D-101	14 707	77 116	68 633
V-101	52 949	277 637	247 097
V-102	1 510	7 915	7 045
Total			2 114 150

5.1.1.2 Coste total de la planta

Una vez estimados los costes de los equipos principales se procede a calcular el coste total de la planta mediante el método de Chilton, que pondera el coste de los equipos mediante unos factores medios para obtener el coste del resto. En la Tabla 5.4 aparecen los costes de cada concepto. Se ha utilizado el valor medio de cada factor.

Tabla 5.4. Coste total de la planta mediante el método de Chilton [63]

Ítem	Concepto	Factor	Concepto	Coste (€)
1	Equipos principales	1	1	2 114 150
2	Equipos instalados	1,4-2,20	1	3 805 470
3	Tuberías (planta mixta)	0,10-0,30	2	761 094
4	Instrumentación (completa)	0,10-0,15	2	475 684
5	Edificios y preparación del terreno (planta interna)	0,60–1,00	2	3 044 376
6	Auxiliares (nueva extensión)	$0,\!25\!\!-\!\!1$	2	2 378 419
7	Líneas exteriores (unidad integrada)	0-0,05	2	95 137
8	Coste directo total	Suma conceptos (2–7)		10 560 179
9	Ingeniería y construcción (compleji- dad complicada)	0,35-0,50	8	4 488 076
10	Contingencia y beneficio del contra- tista (proceso completado)	0,10-0,20	8	1 584 027
11	Factor del tamaño (grande)	0-0,05	8	264 004
12	Coste indirecto total	Suma conceptos (9–11)		6 336 108
CTF	Suma conceptos (8+12)			16 896 287

5.1.1.3 Capital circulante

El capital circulante hace referencia a la cantidad de dinero que se destina al funcionamiento de la planta, que se ha de aportar al inicio del proyecto y en todo momento hasta el cierre de esta. Este coste corresponde a la compra de materias primas, costes de servicios, pérdidas de fabricación, salarios de los trabajadores, etc. Es un coste variable, pero que se recupera al final de la vida útil de planta.

Existen distintos métodos para el cálculo del capital circulante. En este caso, se ha escogido el método global, en el que el capital circulante corresponde entre un 10–30% del desembolso inicial. Se ha utilizado el valor medio.

5.1.1.4 Cálculo de la inmovilización de recursos

El desembolso inicial es la suma del coste total de la planta (16 896 287 €) y el coste del terreno (500 000 €), es decir, 17 396 287 €. La inmovilización del recurso (A) es la suma del desembolso inicial y del capital circulante (3 479 257 €), es decir 20 875 544 €.

5.1.2 Flujos de caja de las operaciones

El flujo de caja hace referencia a las entradas y salidas monetaris del proyecto. Es la cantidad de dinero que genera una empresa a partir de sus operaciones y el ejercicio de su actividad.

Las entradas de dinero engloban las ventas derivadas de la inversión, el ahorro de los costes derivados de la subvención y las subvenciones y otros ingresos. Por otra parte, las salidas engloban los gastos variables de producción, los gastos fijos de producción, impuestos sobre el beneficio y otros gastos.

En este proyecto, la única entrada de dinero son los ingresos por la venta de PLA de alto peso molecular. Al ser la actividad de la empresa constante durante toda su vida útil, se tomarán los gastos variables como fijos y se hablará de gastos de producción, englobando los gastos fijos y los gastos variables.

5.1.2.1 Ingresos

La producción de PLA de alto peso molecular es de 20 000 toneladas al año, con un precio de mercado variable según el país de origen y el mes [32]. Se tomará un precio de 2 000 $\mbox{\ensuremath{\mathbb{C}}/ton}$, obteniéndose unos ingresos de 40 000 000 $\mbox{\ensuremath{\mathbb{C}}}$ al año

5.1.2.2 Costes de producción

Los costes de producción se calculan a partir del coste de las materias primas, el coste de las utilities, el mantenimiento y los sueldos del personal necesario.

5.1.2.2.1 Materias primas

Comprende el coste del ácido láctico y del catalizador de octoato de estaño. Se ha supuesto que el periodo total hasta la desactivación de lcatalizador es de 1 mes y que se regenera 3 veces hasta que se sustituye por uno nuevo, por lo que se necesita catalizador fresco 3 veces al año. El coste anual de las materias primas se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Coste anual de las materias primas [64], [65]	Tabla 5.5.	Coste anual	de las materias	primas	[64], [[65]
--	------------	-------------	-----------------	--------	---------	------

Materia prima	Precio (€/t)	Consumo (t/año)	Coste (€/año)
Ácido láctico	945	31 040	29 332 800
Octoato de estaño	3 179	6,66	21 172
Total			29 353 972

5.1.2.2.2 Servicios

Comprenden los costes asociados a la energía necesaria en la planta: electricidad, agua de enfriamiento y vapor saturado. El coste anual de los servicios se muestra en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Coste anual de los servicios [66]

Materia prima	Precio	Consumo anual	Coste (€/año)
Electricidad	0,064 €/kWh	20 432 000 kWh	1 307 648
Agua	0,025 €/m³	$38\ 440\ { m m}^3$	961
Vapor saturado	13,9 €/t	17 232 t	239 525
Total			1 548 134

5.1.2.2.3 Personal

Comprende el coste del personal necesario para el funcionamiento de la planta de producción. Cada trabajador realizará un turno de 8 horas diarias, teniendo en cuenta que la planta opera 8000 horas al año. Es decir, los trabajadores realizarán 2 667 horas al año. El coste total y el número de trabajadores se muestra en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Coste del personal

Cargo	Trabajadores	Sueldo (€/h)	Coste (€/año)
Jefe de planta	2	30	160 020
Especialista	8	18	384 048
Operario	30	8	640 080
Administrativo	6	13	208 026
Secretario	2	8	42 672
Vigilante	2	7	37 338
Total	50		1 472 184

5.1.2.3 Cálculo de los flujos de caja operativos

Una vez calculados los ingresos y los gastos, se procede a calcular los flujos de caja operativos.

Para ello, se hará el balance anual entre los ingresos y los gastos, obteniendo el beneficio antes de impuestos (BAI) y se aplicará una tasa de impuestos del 30%, obteniendo así el beneficio neto (BN) o flujo de caja (CF). Se ha escogido una vida útil de 15 años, suponiendo un mantenimiento correcto de la planta. Los flujos de caja operativos se muestran en la Tabla 5.8.

Año	1	n-1	15
Ingresos (€)	40 000 000	40 000 000	40 000 000
Gastos (€)	32 374 290	32 374 290	32 374 290
BAI (€)	7 625 710	7 632 042	7 632 042
Impuestos (€)	2 287 713	$2\ 287\ 713$	2 287 713
CF (€)	5 337 997	5 337 997	9 317 254

Tabla 5.8. Flujos de caja operativos

Los flujos de caja operativos son constantes a lo largo de la vida útil de la fábrica. Solo varía el último año, en el que se recupera el capital circulante y el valor residual del terreno, suponiendo que se vende por el mismo valor por el que se compró.

5.2 Plazo de recuperación o payback (PB)

El plazo de recuperación o *payback* es el periodo que tarda en recuperarse la inversión inicial a través de los flujos de caja. La inversión inicial se recupera en el año en que los flujos de caja acumulados superan el desembolso inicial. No tiene en cuenta el valor cronológico del dinero, por lo que no es un método adecuado si se toma como criterio único.

El PB se calcula mediante la ecuación 5.2.1:

$$PB = \frac{A}{CF_i}$$
 5.2.1

Donde:

- PB es el plazo de recuperación (años).
- A es el desembolso inicial (€).
- CF_i es el flujo de caja de cada año (€).

Utilizando la ecuación 5.2.1 se obtiene un PB de 3,9 años.

5.3 Valor anual neto (VAN)

El valor anual neto (VAN) es un parámetro sencillo que sirve para analizar la rentabilidad de una inversión teniendo en cuenta el valor cronológico del dinero. Es un procedimiento que permite calcular el valor presente de un determinado número de flujos de caja futuros actualizando estos flujos mediante una tasa de descuento. En otras palabras, es la diferencia entre el desembolso inicial del proyecto y los flujos de caja actualizados al momento de realizar la inversión.

Si el sumatorio de los flujos de caja actualizados es mayor que el valor del desembolso inicial, el proyecto es rentable en términos monetarios. Si por contrario el sumatorio fuera menor, el proyecto no sería rentable al perder dinero. Si el VAN es nulo, la inversión es indiferente.

El VAN se calcula mediante la ecuación 5.3.1:

$$VAN = -A + \sum_{i=1}^{n} \frac{CF_i}{(1+k)^n}$$
 5.3.1

Donde:

- A es el desembolso inicial (€).
- i es el año de análisis.
- n es la vida útil de planta (años).
- k es el tipo de interés. La tasa de descuento aplicada en tanto por uno.
- CF_i es el flujo de caja para el año i (€).

El tipo de interés es un parámetro difícil de obtener. En este caso, se ha escogido un tipo de interés del 0,1.

Utilizando la ecuación 5.3.1 se obtiene un VAN de 18 798 444 €.

5.4 Tasa interna de retorno (TIR)

La tasa interna de retorno (TIR) es un parámetro que calcula la rentabilidad de una determinada inversión. Es decir, es el porcentaje de beneficio o pérdida que tiene una inversión. También se define como el valor de la tasa de descuento que hace que el VAN sea cero.

La tasa de descuento es un parámetro que varía cada año y que depende de factores como el país en el que se realiza la inversión o la persona afectada, por lo que es interesante conocer otro parámetro que no sea dependiente del interés.

Si la TIR es superior a la tasa de descuento, entonces el proyecto es económicamente viable.

La TIR se calcula mediante la ecuación 5.4.1:

$$0 = -A + \sum_{i=1}^{n} \frac{CF_i}{(1 + TIR)^n}$$
 5.4.1

Utilizando la ecuación 5.4.1 se obtiene una TIR del 25%.

5.5 Análisis

Al obtenerse un VAN superior a cero, una TIR superior a la tasa de descuento y un PB relativamente corto (menor a la cuarta parte de la vida útil de la planta), se puede concluir que el proyecto es económicamente rentable.

6 CONCLUSIONES

a planta de producción de ácido poliláctico se ha calculado para una capacidad de 20 000 toneladas al año, utilizando como materia prima ácido láctico al 85% y octoato de estaño como catalizador.

La producción es interesante desde un punto de vista económico, teniendo en cuenta que los procesos y equipos descritos son conocidos en la industria, por lo que su coste no es elevado. Además, el VAN es superior a cero y la TIR es superior a la tasa de descuento aplicada. La inversión se recupera relativamente pronto, en 3 años y 11 meses, aproximadamente. Es decir, la inversión se recupera antes de que pasa una cuarta parte de la vida útil de la planta. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el coste de la planta será mayor en un análisis más exhaustivo de los costes y que el mercado del PLA es muy variable, ya que depende tanto de las materias primas utilizadas como del precio de sus competidores.

El ácido poliláctico es un polímero intresante como sustituto de los plásticos convencionales y está en creciente expansión. En la actualidad existen pocas plantas de producción en el mundo, aunque se espera que en los próximos años el número de plantas aumente.

Ni el ácido poliláctico ni otros bioplásticos están tan estudiados como los plásticos convencionales. En un futuro, es posible que se demuestre que estos, aunque más adecuados para el medio ambiente, no son tan beneficiosos como se pensaba. Por ejemplo, hoy en día es necesario un tratamiento específico en plantas adecuadas para degradarlos adecuadamente.

En definitiva, es un buen sustituto hoy en día, pero no está lo suficientemente investigado, por lo que su perspectiva en un futuro podría cambiar.

os siguientes anexos muestran el cálculo de distintas propiedades de los componentes involucrados en la planta de producción, las hojas de especificaciones de los equipos principales y el diagrama de procesos (PFD) completo.

7.1 Propiedades

7.1.1 Densidad del PLA y de la lactida

La densidad del PLA y de la lactida en estado líquido se puede calcular en función de su temperatura la ecuación de Witzke (7.1.1) [67]:

$$\rho = \frac{\rho_{150}}{1 + \alpha_1 (T - 150)} \tag{7.1.1}$$

Donde:

- ρ es la densidad del PLA (kg/m³).
- T es la temperatura de trabajo (°C).
- ρ_{150} es la densidad del PLA a 150 °C (1,1452 g/cm³).
- α_1 es el coeficiente de expansión térmico (7,4·10·4°C·1).

En la Tabla 7.1 se muestran las densidades del PLA a las temperaturas de operación de los reactores:

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm³)	Densidad (kg/m³)
140	1,1537	1 153,7
180	1,1203	1 120,3
210	1,0965	1 096,5

Tabla 7.1 Densidades del PLA a las temperaturas de operación

Por otra parte, la densidad del PLA amorfo es de aproximadamente 1 250 kg/m³, mientras que la densidad del PLA cristalino está en torno a 1 370–1 490 kg/m³.

7.1.2 Viscosidad del PLA

La viscosidad del PLA de bajo peso molecular se puede calcular mediante la ecuación 7.1.2:

$$\eta = A \cdot M_w \cdot \left[1 + \left(\frac{M_W}{M_C} \right)^{P-1} \right] \tag{7.1.2}$$

Donde:

• η es la viscosidad del PLA (Pa s).

- A y P son constantes: 1,35·10⁻⁵ y 3,5, respectivamente.
- M_W es el peso molecular promedio, en este caso, 1 380.
- M_C es el peso molecular crítico, 9 211.

Por tanto, para un peso molecular de 1 380, la viscosidad es de 0,01879 Pa s, que es equivalente a 18,79 cp [49].

Por otra parte, el PLA de alto peso molecular se comporta como un fluido no newtoniano de tipo pseudoplástico y tiene una viscosidad aproximada de 500 Pa s aproximadamente [68].

7.1.3 Calor específico del PLA

El calor específico del PLA puede calcularse mediante la ecuación 7.1.3 [67]:

$$C_p = 120,17 + 0,076T (7.1.3)$$

El calor específico del PLA a las temperaturas de operación se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Calores específicos del PLA a las temperaturas de operación

T (°C)	T (K)	C _p (J/mol·K)	C _p (kJ/kg·K)
25	298	142,818	1,984
80	353	147,245	2,045
100	373	148,518	2,063
140	413	151,588	2,105
150	423	152,614	2,119
180	453	154,598	2,147
210	483	156,878	2,179

7.1.4 Calor específico del ácido láctico

El calor específico del ácido láctico puede calcularse mediante la ecuación 7.1.4 [69].

$$C_p = 8,4143 \cdot [20,6771 - 0,08659T + 3,3677 \cdot 10^{-4}T^2]$$
 (7.1.4)

El calor específico del ácido láctico a las temperaturas de operación se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Calores específicos del ácido láctico a las temperaturas de operación

T (°C)	T (K)	C _P (J/mol·K)	C _p (kJ/kg·K)
25	298	206,027	2,289
80	353	266,684	2,963
140	413	353,772	3,931

T (°C)	T (K)	C _P (J/mol·K)	C _p (kJ/kg·K)
180	453	420,371	4,670
210	483	477,398	5,304

7.1.5 Calor específico de la lactida

El calor específico de la lactida puede calcularse mediante el método Goodman de contribución de grupo, obteniéndose la ecuación 7.1.5 [69]:

$$C_p = 2,06147T^{0,79267} (7.1.5)$$

El calor específico de la lactida a las temperaturas de operación se muestra en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Calores específicos de la lactida a las temperaturas de operación

T (°C)	T (K)	C _P (J/mol·K)	C _p (kJ/kg·K)
25	298	188,544	1,309
140	413	244,678	1,699
150	423	248,885	1,728
180	453	262,776	1,825
210	483	276,479	1,920

7.2 Entalpías de reacción

El cálculo de las entalpías de reacción se realiza mediante la ecuación 7.2.1:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_{REF}) + \int_{T_{REF}}^T \Delta \overline{C_P} dT$$
 (7.2.1)

Donde:

- ΔH_R(T_{REF}) es la entalpía estándar de formación a la temperatura de referencia (25 °C).
- ΔC_P es el calor específico medio de la reacción (J/mol·K).

Las entalpías de referencia y las entalpías de reacción se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Entalpías de reacción [49], [70]

Reacción	$\Delta m H_R$ ($ m T_{REF}$) (kJ/mol)	ΔH _R (T) (kJ/mol)
Prepolimerización	-82	-71,09
Síntesis de lactida	22,90	38,33
Polimerización	-22,90	-31,84

7.3 Hojas de especificaciones

Tabla 7.6. Hoja de especificaciones del tanque de ácido láctico

TK-101		DESCRIPCIÓN Tanque de almacenamiento de ácido láctico	
DATOS DE OPE	RACIÓN	DIMENSIONES	S
Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	332,8
Temperatura (°C)	25	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	45	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	7,51
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	8,77
Densidad (kg/m³)	1 175,1	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (mPa·s)	36,9	Aislamiento	No
Presión de vapor (Pa)	10,67	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONS	ΓRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	1.10^5	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	No
Sobrespesor	No	Fluido	_
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	No	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 304	Purga	Sí
Recubrimiento interno	No	Deflector	No

Tabla 7.7. Hoja de especificaciones del tanque de octoato de estaño

TK-102		DESCRIPCIÓN Tanque de almacenamiento de octoato de estaño	
		DATOS DE OPE	ERACIÓN
Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	2,13
Temperatura (°C)	25	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	45	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,40
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	1,63
Densidad (kg/m³)	1 251	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	0,38	Aislamiento	No
Presión de vapor (Pa)	0,30	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONS	TRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	No
Sobrespesor	No	Fluido	_
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	No	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 304	Purga	Sí
Recubrimiento interno	No	Deflector	No

Tabla 7.8. Hoja de especificaciones del tanque de prepolímero

TK-103		DESCRIPCIÓN	
		Tanque de almacenamiento de prepolímero HOJA 3 DE 13	
Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	5,36
Temperatura (°C)	160	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	180	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,90
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	2,21
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	No
Presión de vapor (Pa)	-	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONS'	TRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí
Sobrespesor	No	Fluido	MPS
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	No	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 304	Purga	Sí
Recubrimiento interno	No	Deflector	No

Tabla 7.9. Hoja de especificaciones del silo de PLA

V-101		DESCRIPCIÓN	
		Silo de almacenamiento de PLA	
		HOJA 4 DE 13	HOJA 4 DE 13
DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	8
Material	Sólido	Capacidad (m³)	396
Temperatura (°C)	25	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	45	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	7,96
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	9,95
Densidad (kg/m³)	1 250	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	500	Aislamiento	No
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONS	FRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	No
Sobrespesor	No	Fluido	_
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	No	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 304	Purga	No
Recubrimiento interno	No	Deflector	No

Tabla 7.10. Hoja de especificaciones de la tolva de análisis

		DESCRIPCIÓN	I	
V-102		Tolva de almacenamien PLA	Tolva de almacenamiento de PLA	
		HOJA 5 DE 13	HOJA 5 DE 13	
DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	8	
Material	Sólido	Capacidad (m³)	4	
Temperatura (°C)	25	Posición	Vertical	
Temperatura de diseño (°C)	45	Tipo	Cilindro	
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,72	
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	2,51	
Densidad (kg/m³)	$1\ 250$	Espesor (mm)	4,76	
Viscosidad (Pa·s)	500	Aislamiento	No	
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_	
DATOS DE CONS'	TRUCCIÓN	ACCESORIOS		
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No	
Fondo	Tolva	Calentamiento	No	
Sobrespesor	No	Fluido	_	
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No	
Aislamiento	No	Venteo	No	
Pintura	No	Тара	Fija	
Material	Acero 304	Purga	No	
Recubrimiento interno	No	Deflector	No	

Tabla 7.11. Hoja de especificaciones del reactor de prepolimerización

		DESCRIPCIÓN	ı
R-101		Reactor de prepolimerización	
		HOJA 6 DE 13	
DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	S
Fluido	Líquido/Gas	Capacidad (m³)	39,61
Temperatura (°C)	180	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	200	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	0,065	Diámetro externo (m)	3,69
Presión de diseño (atm)	0,078	Altura (m)	4,31
Densidad (kg/m³)	1 250	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	36,9	Aislamiento	Sí
Presión de vapor (Pa)	10,67	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONST	TRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$0,\!078 \cdot \!10^5$	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí
Sobrespesor	No	Fluido	MPS
Tratamiento térmico	Sí	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	Sí	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 316L	Purga	Sí
Recubrimiento interno	No	Deflector	No

Tabla 7.12. Hoja de especificaciones del reactor de síntesis de lactida

R-102		DESCRIPCIÓN Reactor de síntesis de lactida		
				HOJA 7 DE 13
		DATOS DE OPE	CRACIÓN	DIMENSIONES
Fluido	Líquido/Gas	Capacidad (m³)	18,05	
Temperatura (°C)	210	Posición	Vertical	
Temperatura de diseño (°C)	230	Tipo	Cilindro	
Presión (atm)	0,065	Diámetro externo (m)	3,02	
Presión de diseño (atm)	0,078	Altura (m)	3,53	
Densidad (kg/m³)	1 090,5	Espesor (mm)	4,76	
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	Sí	
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_	
DATOS DE CONS	TRUCCIÓN	ACCESORIOS		
Presión de prueba (Pa)	$0,\!078 \cdot \!10^5$	Refrigeración	No	
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí	
Sobrespesor	No	Fluido	MPS	
Tratamiento térmico	Sí	Válvula de seguridad	No	
Aislamiento	Sí	Venteo	No	
Pintura	No	Тара	Fija	
Material	Acero 316L	Purga	Sí	
Recubrimiento interno	Vidriado	Deflector	No	

Tabla 7.13. Hoja de especificaciones del reactor de polimerización

		DESCRIPCIÓN	I
R-103		Reactor de polimerización	
		HOJA 8 DE 13	
DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	8
Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	18,24
Temperatura (°C)	180	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	200	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	3,02
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	3,54
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	Sí
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONS	TRUCCIÓN	ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	Sí
Fondo	Tolva	Calentamiento	No
Sobrespesor	No	Fluido	Agua
Tratamiento térmico	Sí	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	Sí	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 316L	Purga	Sí
Recubrimiento interno	Vidriado	Deflector	No

Tabla 7.14. Hoja de especificaciones del mezclador de prepolímero

M-101		DESCRIPCIÓN Mezclador de prepolímero HOJA 9 DE 13					
				DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	
				Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	3,14
Temperatura (°C)	160	Posición	Vertical				
Temperatura de diseño (°C)	180	Tipo	Cilindro				
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,59				
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	1,85				
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76				
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	No				
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_				
DATOS DE CONSTRUCCIÓN		ACCESORIOS					
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No				
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí				
Sobrespesor	No	Fluido	MPS				
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No				
Aislamiento	No	Venteo	No				
Pintura	No	Тара	Fija				
Material	Acero 316L	Purga	Sí				
Recubrimiento interno No		Deflector	No				

Tabla 7.15. Hoja de especificaciones del mezclador de lactida

M-102		DESCRIPCIÓN Mezclador de lactida HOJA 10 DE 13					
				DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	
				Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	2,82
Temperatura (°C)	160	Posición	Vertical				
Temperatura de diseño (°C)	180	Tipo	Cilindro				
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,53				
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	1,79				
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76				
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	No				
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_				
DATOS DE CONSTRUCCIÓN		ACCESORIOS					
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No				
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí				
Sobrespesor	No	Fluido	MPS				
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No				
Aislamiento	No	Venteo	No				
Pintura	No	Тара	Fija				
Material	Acero 316L	Purga	Sí				
Recubrimiento interno No		Deflector	No				

Tabla 7.16. Hoja de especificaciones de intercambiador de ácido láctico

E-101		Ubicación: Entre TK-101 y R-101	
		Denominación: Intercambiador de ácido láctico HOJA 11 DE 13	
Calor intercambiado (kW)		193,	,8

DATOS DE OPERACIÓN	CARCASA	TUBOS
Caudal (kg/h)	1 200	3 880
Fluido	Vapor saturado	Ácido láctico 85%
T entrada (°C)	180	25
T salida (°C)	180	80
Presión (bar)	10	1
Densidad (kg/m³)	5,147	1 250
Viscosidad (Pa·s)	0,014	36,9

Tabla 7.17. Hoja de especificaciones del separador de lactida

S-101		DESCRIPCIÓN	
		Separador de lactida	
		HOJA 12 DE 13	
DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	
Fluido	Líquido	Capacidad (m³)	
Temperatura (°C)	160	Posición	Vertical
Temperatura de diseño (°C)	180	Tipo	Cilindro
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,90
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	2,21
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	No
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_
DATOS DE CONSTRUCCIÓN		ACCESORIOS	
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No
Fondo	Tolva	Calentamiento	Sí
Sobrespesor	No	Fluido	MPS
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No
Aislamiento	No	Venteo	No
Pintura	No	Тара	Fija
Material	Acero 304L	Purga	Sí
Recubrimiento interno No		Deflector	No

Tabla 7.18. Hoja de especificaciones del separador de octoato de estaño

S-102		DESCRIPCIÓN Separador de octoato de estaño HOJA 13 DE 13						
				DATOS DE OPERACIÓN		DIMENSIONES	DIMENSIONES	
				Fluido	Líquido	Capacidad (m³)		
Temperatura (°C)	160	Posición	Vertical					
Temperatura de diseño (°C)	180	Tipo	Cilindro					
Presión (atm)	1	Diámetro externo (m)	1,90					
Presión de diseño (atm)	1,2	Altura (m)	2,21					
Densidad (kg/m³)	1 120,3	Espesor (mm)	4,76					
Viscosidad (Pa·s)	18,79	Aislamiento	No					
Presión de vapor (Pa)	_	Peso vacío/lleno (kg)	_					
DATOS DE CONSTRUCCIÓN		ACCESORIOS						
Presión de prueba (Pa)	$1,2\cdot 10^5$	Refrigeración	No					
Fondo	Tolva	Calentamiento	No					
Sobrespesor	No	Fluido	No					
Tratamiento térmico	No	Válvula de seguridad	No					
Aislamiento	No	Venteo	No					
Pintura	No	Тара	Fija					
Material	Acero 304L	Purga	Sí					
Recubrimiento interno No		Deflector	No					

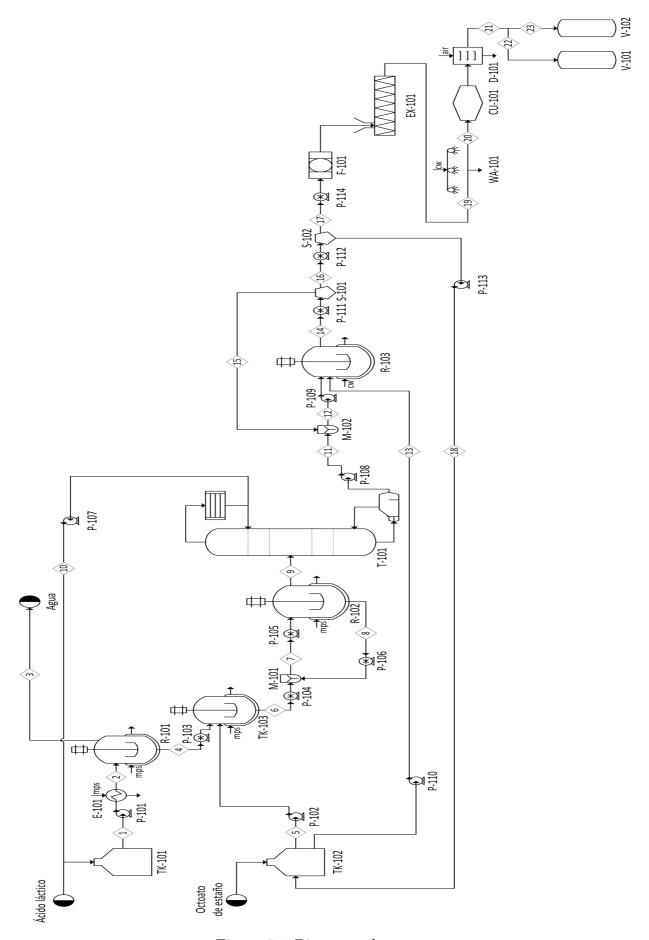


Figura 7.1. Diagrama de procesos

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Wearden, «More plastic than fish in the sea by 2050, says Ellen MacArthur», 2016. [En línea]. Disponible en: https://www.theguardian.com/business/2016/jan/19/more-plastic-than-fish-in-thesea-by-2050-warns-ellen-macarthur.
- [2] ConservingNow, «Plastic Bag Environmental Impact». [En línea]. Disponible en: https://conservingnow.com/plastic-bag-environmental-impact/.
- [3] European Bioplastics, «What are bioplastics?» [En línea]. Disponible en: https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/.
- [4] Bioplastics Europe y Nova Institute, «Global production capacities of bioplastics 2018-2023», 2018.
- [5] A. Jiménez et al., Poly(lactic acid) Science and Technology. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [6] S. Fiori, «Industrial Uses of PLA», en *Poly(lactic acid) Science and Technology*. *Processing, Properties, Additives and Applications*, A. Jiménez et al., Eds. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 317-333.
- [7] Sigma-Aldrich, «Poly(D,L-lactide)». [En línea]. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/531162?lang=es®ion= ES.
- [8] K. Masutani y Y. Kimura, «PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer», en *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 1-36.
- [9] R. M. Rasal *et al.*, «Poly(lactic acid) modifications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n.º 3, pp. 338-356, 2010.
- [10] J. Ren, «Introduction», en *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1-3.
- [11] NPTEL, «Biodegradable Fibres based on Poly(lactic acid) PLA». [En línea]. Disponible en: https://nptel.ac.in/courses/116102006/module6/chapter 6.1.html.
- [12] D. Del Ángel López, «Estudio y síntesis en la producción de ácido poliláctico», Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [13] K. Hofvendahl y B. Hahn–Hägerdal, «Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources», *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 26, n.º 2-4, pp. 87-107, feb. 2000.
- [14] L. Avérous, «Polylactic acid: synthesis, properties and applications», en *Monomers*, *Oligomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, pp. 433-450.

- [15] M. H. Hartmann, «High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers», en *Biopolymers from Renewable Resources*, 1.ª ed., D. L. Kaplan, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 367-411.
- [16] E. A. Segura González, «Diseño, caracterización y comportamiento en servicio de materiales basados en ácido poliláctico (PLA) con potencial utilidad en el empaquetado de alimentos», Universidad Carlos III de Madrid, 2016.
- [17] S. Farah *et al.*, «Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications A comprehensive review», *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367-392, 2016.
- [18] M. P. Arrieta, «Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación», Universitat Politècnica de València, Valencia, 2014.
- [19] M. Fereydoon, «Development of High-Barrier Film for Food Packaging», *Plast. Film. Food Packag.*, pp. 71-92, 2013.
- [20] G. Kale *et al.*, «Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions», *J. Polym. Environ.*, vol. 14, n.º 3, pp. 317-334, jul. 2006.
- [21] A. Södergård y M. Stolt, «Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)», en *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 27-41.
- [22] R. G. Jones *et al.*, Eds., «Glossary of Basic Terms in Polymer Science», en Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations 2008, The Royal Society of Chemistry, 1996, pp. 3-21.
- [23] D. Platt, *Biodegradable polymers: Market Report*. Shrewsbury: Smithers Rapra Ltd, 2013.
- [24] Plastics Europe, «Plastics The Facts 2012», 2012.
- [25] MarketWatch, «The global polylactic acid market is anticipated to rise with a CAGR of 14.55% over the forecast period of 2019-2027 MarketWatch», 2019. [En línea]. Disponible en: https://www.marketwatch.com/press-release/the-global-polylactic-acid-market-is-anticipated-to-rise-with-a-cagr-of-1455-over-the-forecast-period-of-2019-2027-2019-01-16.
- [26] T. S. Lee *et al.*, «Market Potential of Biodegradable Polymers and PLA», en *Polylactic Acid. PLA Biopolymer Technology and Applications*, Oxford: Elsevier, 2012, pp. 13-32.
- [27] Sistemas Medioambientales, «Directiva (UE) 2015/720 sobre bolsas de plástico». [En línea]. Disponible en: https://www.sistemasmedioambientales.com/directiva-ue-2015720-sobre-bolsas-de-plastico.
- [28] Comisión Europea, «Plásticos de un solo uso: la Comisión acoge con satisfacción el ambicioso acuerdo sobre las nuevas normas para reducir la basura marina», 2018.
 [En línea]. Disponible en: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-18-6867_es.htm.
- [29] K. Masutani y Y. Kimura, «Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)», en *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Cham: Springer, 2018, pp. 6-7.

- [30] Total Corbion PLA, «Thailand: Total Corbion PLA starts-up its 75,000 tonnes per year bioplastics plant», 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.total.com/en/media/news/press-releases/thailand-total-corbion-pla-starts-its-75000-tonnes-year-bioplastics-plant.
- [31] P. Van 't Veld, «Declaration», 2016. [En línea]. Disponible en: http://www.corbion.com/media/445101/declaration-on-the-use-of-gmo-free-raw-materials-for-production-of-lactide-and-pla.pdf.
- [32] Plastics Insight, «Polylactic Acid. Production, Price and Market», 2016. [En línea]. Disponible en: https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polylactic-acid/.
- [33] Ellen MacArthur Foundation, «Economía circular». [En línea]. Disponible en: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/economia-circular/concepto.
- [34] S. Spierling *et al.*, «Bio-based Plastics A Building Block for the Circular Economy?», *Procedia CIRP*, vol. 69, pp. 573-578, ene. 2018.
- [35] Y. Doi y A. Steinbüchel, *Biopolymers, Applications and Commercial Products Polyesters III.* Weiheim, Alemania: Wiley-VCH, 2002.
- [36] Interempresas.net, «Danone apuesta por el PLA para su Activia en Alemania Envase y embalaje». [En línea]. Disponible en: http://www.interempresas.net/Envase/Articulos/54609-Danone-apuesta-por-el-PLA-para-su-Activia-en-Alemania.html.
- [37] L. T. Sin *et al.*, «Applications of Poly(lactic Acid)», en *Polylactic Acid*, L. T. Sin et al., Eds. Oxford: Elsevier, 2013, pp. 301-327.
- [38] A. M. Mohan, «European juice packager pioneers first extrusion-blown PLA bottle», *Greener Package*. [En línea]. Disponible en: https://www.greenerpackage.com/bioplastics/european_juice_packager_pioneers_first_extrusion-blown_pla_bottle.
- [39] MyGiftCardSupply, «US iTunes Gift Cards». [En línea]. Disponible en: https://www.mygiftcardsupply.com/shop/itunes-gift-cards/.
- [40] BQ, «Bobina PLA Premium BQ». [En línea]. Disponible en: https://store.bq.com/es/bobina-pla-easy-go-bq.
- [41] S. Suzuki y Y. Ikada, «Medical Applications», en *Poly(Lactic Acid)*, 1.ª ed., R. Auras et al., Eds. Nueva Jersey: Wiley, 2010, pp. 443-456.
- [42] YENECO, «Everything there is to know about Polylactic Acid (PLA)». [En línea]. Disponible en: https://www.yeneco.co.uk/everything-there-is-to-know-about-polylactic-acid/.
- [43] M. Malinconico *et al.*, «Applications of Poly(lactic Acid) in Commodities and Specialties», en *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*, 1.ª ed., M. L. Di Lorenzo y R. Androsch, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 35-50.
- [44] Yaoota, «Lupron Depot 3.75 mg 1 vial». [En línea]. Disponible en: https://yaoota.com/en-eg/product/lupron-depot-375-mg-1-vial-price-from-seif-egypt.
- [45] Indiamart, «ASTRA ZENECA Zoladex 10.8 mg». [En línea]. Disponible en:

- https://www.indiamart.com/proddetail/zoladex-10-8mg-pfs-goserelin-10-8mg-17104713133.html.
- [46] M. Beltrán Rico y A. Marcilla Gomis, *Tecnología de polímeros*, 1.ª ed. Alicante: Universidad de Alicante, 2012.
- [47] L. T. Lim *et al.*, «Processing of Poly(Lactic Acid)», en *Poly(Lactic Acid)*, 1.ª ed., R. Auras et al., Eds. Nueva Jersey: Wiley, 2010, pp. 189-215.
- [48] P. Gruber *et al.*, «Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity», WO1995009879A1, 1993.
- [49] Y. Castro Gómez y M. P. Vera Calderón, «Diseño de reactores de prepolimeración y polimerización para la producción de ácido poliláctico en una planta industrial», Universidad de Cartagena, 2012.
- [50] L. T. Sin *et al.*, «Synthesis and Production of Poly(lactic Acid)», en *Polylactic Acid*, 1.ª ed., L. T. Sin et al., Eds. Oxford: Elsevier, 2013, pp. 71-107.
- [51] Sigma-Aldrich, «L-(+)-Lactic acid solution». .
- [52] Sigma-Aldrich, «Tin(II) 2-ethylhexanoate». .
- [53] A. K. Coker, «Heat Transfer», en *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, 4.ª ed., A. K. Coker, Ed. Boston: Gulf Professional Publishing, 2015, pp. 1-489.
- [54] G. N. Giaroli y A. A. Maggioni, «Producción de poliácido láctico por ROP», Universidad Nacional de Cuyo, 2015.
- [55] Cheméo, «Chemical Properties of DL-Lactide (CAS 615-95-2)», 2016. [En línea]. Disponible en: https://www.chemeo.com/cid/69-863-8/DL-Lactide.
- [56] Sharplex, «Filtro de discos neumáticos». [En línea]. Disponible en: https://www.sharplex.com/spanish/pneumatic-disc-filters.htm.
- [57] Maag, «Dry cut pelletizing and strand pelletizing for compounding and recycling processing BAOLI». [En línea]. Disponible en: https://maag.com/pelletizer/baoli/.
- [58] O. Vyavahare *et al.*, «Analysis of Structural Rearrangements of Poly(lactic acid) in the Presence of Water», *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, 2014.
- [59] Maag, «Automated electronically advanced underwater pelletizer for polymer production and compounding EAC». [En línea]. Disponible en: https://maag.com/pelletizer/eac/.
- [60] S. Jenkins, «Chemical Engineering Plant Cost Index: 2018 anual value», *Chemical Engineering*, 2019. [En línea]. Disponible en: https://www.chemengonline.com/2019-cepci-updates-january-prelim-and-december-2018-final/.
- [61] W. M. Vatavuk, Updating the CE plant cost index, vol. 109. 2002.
- [62] M. de la O. García Sánchez, «Mediciones y Presupuesto», en *Ingeniería básica de una planta de producción de Polietileno Tereftalato*, 1.ª ed., Sevilla: Universidad de Sevilla, 2017, pp. 121-128.
- [63] J. R. Couper, «Estimation of Capital Requirements», en *Process Engineering Economics*, 1.ª ed., Nueva York, Basilea: Marcel Dekker, 2003, pp. 55-94.

- [64] Alibaba, «Lactic Acid 80%». [En línea]. Disponible en: https://www.alibaba.com/product-detail/Lactic-Acid-80-_210717869.html?spm=a2700.7724857.normalList.1.7f05e7aeHLDyJs&s=p.
- [65] Alibaba, «Stannous Octoate T-9». [En línea]. Disponible en: https://www.alibaba.com/product-detail/Stannous-Octoate-T-9_60022975753.html?spm=a2700.7724838.2017115.24.629f157ek26MAL&s=p.
- [66] W. D. Seider *et al.*, «Annual Costs, Earnings, and Profitability Analysis», en *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 4.ª ed., Nueva York: Wiley, 2016, pp. 498-550.
- [67] R. E. Drumright *et al.*, «Polylactic Acid Technology», *Adv. Mater.*, vol. 12, n.º 23, pp. 1841-1846, dic. 2000.
- [68] L. T. Lim *et al.*, «Processing technologies for poly(lactic acid)», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, n.º 8, pp. 820-852, ago. 2008.
- [69] B. E. Poling *et al.*, «Physical and Chemical Data», en *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8.ª ed., D. W. Green y R. H. Perry, Eds. Nueva York, Chicago, San Francisco, Lisboa, Madrid, Ciudad de Mexico, Milán, Nueva Delhi, San Juan, Seúl, Singapur, Sídney, Toronto: McGraw-Hill Education, 2007, pp. 43-560.
- [70] A. Duda y A. Kowalski, «Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization», en *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, 1.ª ed., D. Philippe et al., Eds. Darmstadt: Wiley, 2009, pp. 1-51.