

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(ÁCIDO L-LÁCTICO) POR POLICONDENSACIÓN DIRECTA, OBTENIDO DEL FERMENTO DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES DE BANANO (*Musa acuminata* AAA VARIEDAD *Cavendish* CULTIVAR *Gran naine*) EN COSTA RICA

Pablo Jiménez Bonilla^{1*}, María Sibaja Ballesteros¹, José Vega-Baudrit²

1) Laboratorio de Polímeros (POLIUNA). Universidad Nacional, 86-3000 Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: pabloijb@hotmail.com

2) Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC). Centro Nacional de Alta Tecnología. Pavas, Costa Rica

Recibido: Diciembre 2011; Aceptado: Febrero de 2012

RESUMEN

En Costa Rica, se generan un gran número de residuos agroindustriales de banano, que contienen carbohidratos fermentables los cuales pueden ser utilizados para obtener ácido L-láctico. Este documento describe la síntesis del poli(ácido L-láctico), un polímero biodegradable quiral, por policondensación directa del ácido láctico en tres etapas: en primer lugar una concentración del 14 al 77%, una segunda etapa de oligomerización a 150 °C utilizando una presión inicial de 850 mbar, seguido por gradiente de vacío 850 a 25 mbar en 6 horas, y una etapa final de polimerización a 170 °C, y octoato de estaño (II) como catalizador a 25 mbar constantes. Se obtuvo poli(ácido láctico) con un peso molecular de 10.685 g·mol⁻¹, una temperatura de descomposición de 384 °C y un punto de fusión doble en 133 y 140 °C.

Palabras claves: poli(ácido L-láctico), polímeros biodegradables, policondensación

ABSTRACT

Long amount of agro-industrial waste of banana was generated in Costa Rica, with fermentable carbohydrates that can be used to obtain L-lactic acid. This paper describes the synthesis of poly (L-lactic acid), a biodegradable chiral polymer, by direct melt polycondensation of lactic acid in three stages: first a concentration from 14 at 77%, then a second stage of oligomerization at 150 °C using an initial pressure at 850 mbar, followed by vacuum gradient from 850 to 25 mbar in 6 h, and a finally stage of polymerization at 170 °C, and tin octoate (II) as catalyst, at 25 mbar constantes. Poly(lactic acid) was obtained with a M_w of 10,685 g·mol⁻¹, a temperature of decomposition of 384 °C and a double melting point at 133 and 140 °C.

Keywords: poly(L-lactic acid), biodegradable polymers, polycondensation

1. INTRODUCCIÓN

El banano es el segundo producto agrícola de exportación en *Costa Rica*, después de la piña. En 2010 se produjeron 1.836.206 toneladas métricas de banano [1], y el país es el segundo productor del mundo de esta fruta [2], después de *Ecuador*. La producción extensiva de este cultivo genera una gran cantidad de desechos, los cuales son muy ricos en carbohidratos. Estos azúcares pueden ser sustrato de fermentación, de manera que se valoriza un residuo, al tiempo que se utiliza un sustrato de bajo costo y se solventa el problema ambiental del tratamiento de los desechos de

ésta agroindustria.

Uno de los posibles productos de fermentación de estos residuos es el ácido láctico, el cual tiene aplicaciones desde la industria de alimentos hasta como monómero para la síntesis de polímeros.

El ácido láctico puede polimerizarse para convertirse en polí(ácido láctico) por dos métodos tradicionales: la policondensación directa y la policondensación por apertura del anillo. El método de policondensación directa, se inicia con una oligomerización o deshidratación donde se esterifica por medio de una destilación reactiva al vacío y posteriormente, una segunda etapa de polimerización, en presencia de un catalítico a alta temperatura y vacío [3-5]. La policondensación por apertura del anillo, luego de una oligomerización homóloga, el oligómero sintetizado se depolimeriza con ayuda de un catalítico, al tiempo que por destilación azeotrópica (con un disolvente) o sublimación (puro) se obtiene el dímero cíclico del ácido láctico (lacturo), el cual, posteriormente es polimerizado con calor, vacío y en presencia de un catalizador [3,5].

El polí(ácido L-láctico), es un termoplástico biodegradable que ha tomado un gran auge en los últimos años principalmente por ser de propiedades similares a las de algunos termoplásticos tradicionales, como el polietileno y el polipropileno, al tiempo que es 100% compostable, es decir, verdaderamente biodegradable [3].

A la vez, debido a su biocompatibilidad, el polí(ácido L-láctico) posee gran importancia en diversas aplicaciones biomédicas, como lo son: sistemas de liberación controlada de fármacos, dispositivos de fijación bioabsorbibles y de regeneración ósea [5]. Por el método de policondensación directa se obtienen productos de bajo peso molecular, los cuales son importantes en aplicaciones de índole biomédica.

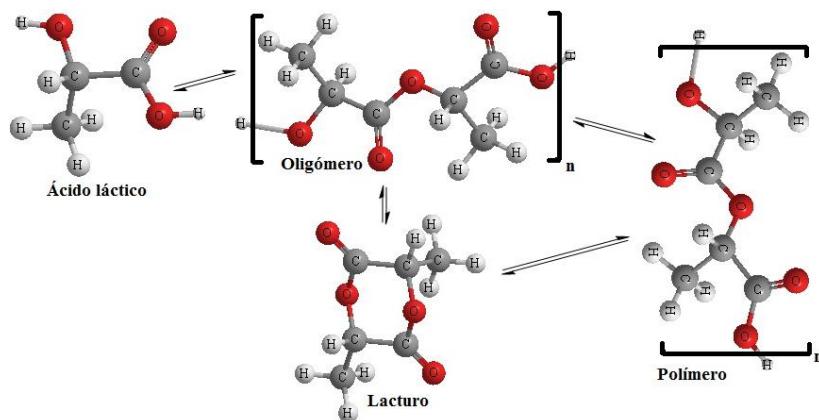


Figura 1. Reacciones del ácido láctico.

El *Centro de Investigación en Tecnología de Alimentos* (CITA) de la *Universidad de Costa Rica* (UCR) ha investigado sobre la producción biotecnológica de ácido láctico a partir de desechos de piña y de banano, realizando un pretratamiento enzimático con una invertasa, y utilizando para la fermentación *Lactobacillus casei* subespecie *rhamnosus* [6].

Este estudio detalla la síntesis y caracterización de polí(ácido láctico) por policondensación directa a partir ácido láctico que ha sido obtenido del desecho fermentado y purificado mediante ultrafiltración y electrodialisis.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La reacción se realizó como una modificación al método clásico de policondensación directa en tres etapas: una etapa inicial de concentración, la oligomerización y la polimerización. La primera etapa se incorporó con el fin de obtener un ácido láctico de concentración semejante a los disponibles comercialmente en el mercado, ya que fue la variante más exitosa. Los reactivos usados fueron ácido láctico al 14% obtenido de fermentación de desechos de banano y purificado por el CITA-UCR, y octanoato de estaño II ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) reactivo comercial (*Sigma-Aldrich*), sin ningún tratamiento previo. Todos los sistemas de reacción fueron evacuados con una corriente de nitrógeno seco, antes de iniciar el calentamiento.

2.1. Síntesis de polí(ácido láctico).

2.1.1. Preconcentración: 500 mL de ácido láctico al 14% fueron concentrados en un evaporador rotatorio *Büchi* R-110 hasta un 77% (determinado por valoración con hidróxido de sodio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y fenolftaleína), por un periodo de 3 horas, utilizando temperaturas entre 40 y 60°C.

2.1.2. Oligomerización o deshidratación. 75 mL del ácido láctico concentrado anteriormente se colocaron en un balón de 100 mL con un sistema de destilación al vacío. Se calentó con un baño de temperatura controlable *LAUDA Ecoline E306* a 150 °C constantes y se programó el vacío en una bomba *Büchi* V-700 con controlador de vacío V-850, de la siguiente manera: 1 hora constante a 850 mbar, posteriormente un gradiente de presión, iniciando en 850 mbar y finalizando en 25 mbar por un periodo de 6 horas adicionales.

2.1.3. Polimerización. Se agregó al sistema de reacción 0,75 mL de 2-etyl hexanoato de estaño (II) y se llevó a cabo a una temperatura constante de 170°C y un vacío constante de 25 mbar

por 9 horas adicionales.

2.1.4. Purificación del producto. Los análisis infrarrojos se realizaron a las muestras sin purificar; para los análisis térmicos, la muestra fue disuelta en cloroformo, filtrada sobre sílica y precipitada con metanol; para el análisis de peso molecular, la muestra fue eluida en una columna de sílica con cloroformo desechariendo los primeros eluatos, recolectando la fracción que no ostentó presencia de azúcares, lo cual se determinó cuantitativamente por el método colorimétrico de fenol-sulfúrico, en un espectrofotómetro marca *PG-Instruments*, modelo T80+ [7].

2.2. Caracterización y análisis.

2.2.1. Espectroscopia infrarroja. Se obtuvo un espectro infrarrojo del producto en un espectrómetro FTIR *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet* 6700, según la norma ASTM E 1252-98, en fase de bromuro de potasio (KBr).

2.2.2. Termogravimetría. Se realizó un análisis termogravimétrico, en un TGA marca *TA Instrument*, modelo 500 según la norma ASTM E-1131-03, mediante un barrido desde los 25°C hasta los 500°C, con una rapidez de calentamiento de 10°C·min⁻¹ y una atmósfera inerte con un flujo de gas de nitrógeno de 20 mL·min⁻¹. Se utilizó una interfaz para el análisis de los vapores por espectroscopia infrarroja y la recolección de datos de FTIR se realizó entre los 10 y los 25 minutos, a una temperatura de la célula de 160°C.

2.2.3. Calorimetría diferencial de barrido. La muestra fue analizada en un calorímetro *Perkin Elmer DSC6*, mediante la norma ASTM E-3418-99, en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 25°C·min⁻¹, en un intervalo de temperaturas de 49 y 250°C.

2.2.4 Peso molecular promedio viscosimétrico. La determinación del peso molecular se realizó utilizando como disolvente cloroformo en un intervalo de concentración de 0,9 a 2,5% m/v, siguiendo la metodología establecida por *Rozema* [8], con viscosímetro capilar *Cannon Fenske Routine* N° 75 a una temperatura de 25°C, y utilizando la ecuación de *Mark-Houwink-Sakura*:

$$\eta = 5,45 \cdot 10^{-4} M^{0,73} \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Peso molecular. Se obtuvo un peso molecular de 10.685 g·mol⁻¹. Las etapas de purificación son necesarias para obtener un producto blanco.

3.2. Análisis termogravimétrico: En la Figura 2 se muestra el termograma obtenido para el

ácido poliláctico. La temperatura de degradación fue de 384,01°C.

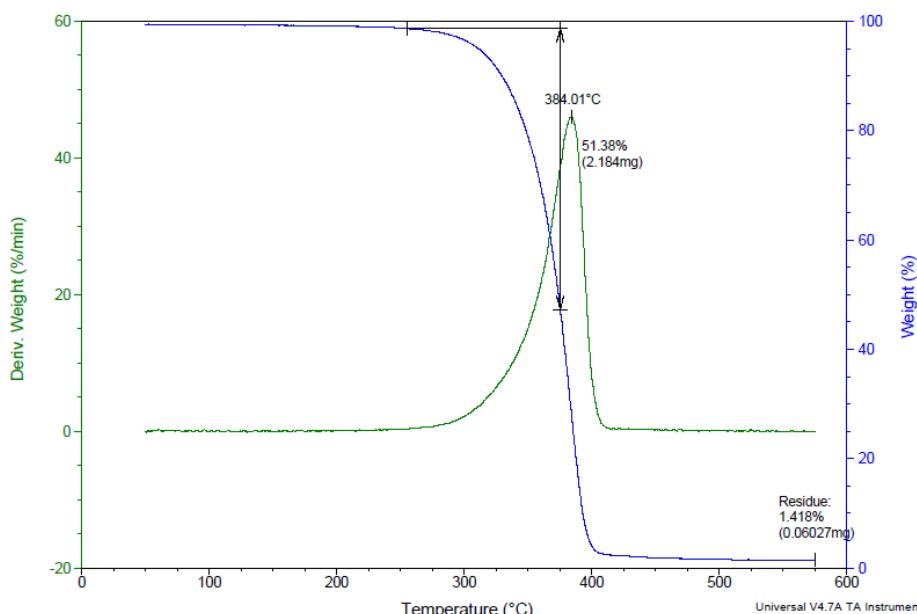


Figura 2. TGA del ácido poliláctico obtenido.

El residuo (1,4%) se debe principalmente al catalizador y el único evento de descomposición se debe a la depolimerización para formar lacturo como se observa en el infrarrojo realizado a los vapores emitidos por el TGA.

En el espectro se observan las bandas características, dentro de las cuales destaca la del carbonilo a 1.796 cm^{-1} , atípicamente elevado, característico de este compuesto, y atribuido a una posible tensión en el anillo, por la presencia de dos grupos éster en el mismo.

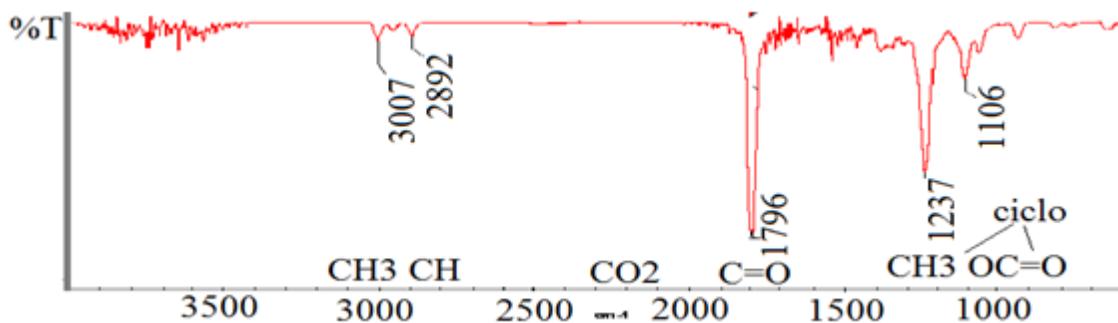


Figura 3. Espectro infrarrojo de los vapores de descomposición térmica del polí(ácido láctico)

3.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido. El análisis calorimétrico del producto muestra un doble punto de fusión a 133 y 140°C como es frecuente en las muestras de polí(ácido láctico).

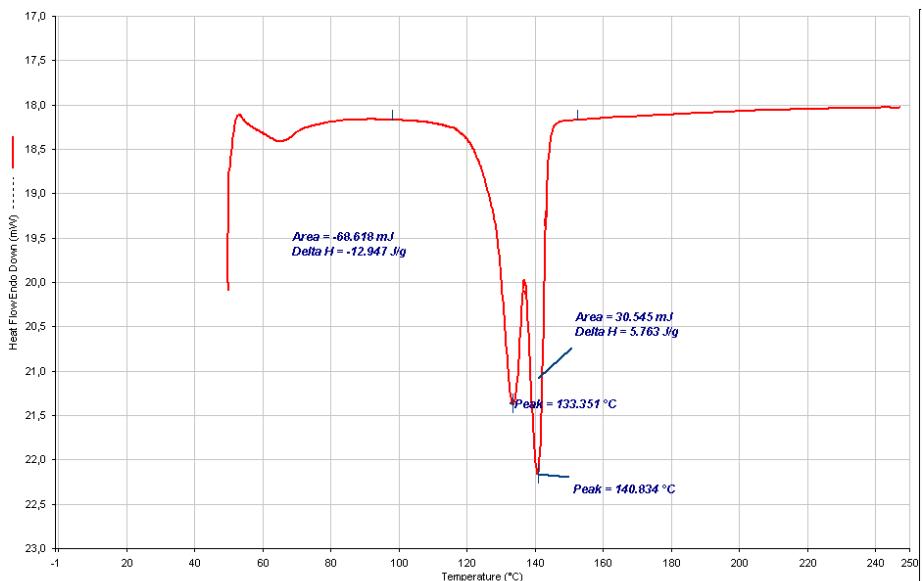


Figura 4. Análisis por calorimetría diferencial de barrido del polí(ácido láctico) obtenido

El doble pico de fusión del termograma, es atribuido a la naturaleza semicristalina del polímero [8]. No hubo señal de cristalización.

3.4. Espectroscopía infrarroja. Se lograron obtener las señales características del polí(ácido láctico) dentro de las cuales destaca el carbonilo de éster a $1.760,63\text{ cm}^{-1}$.

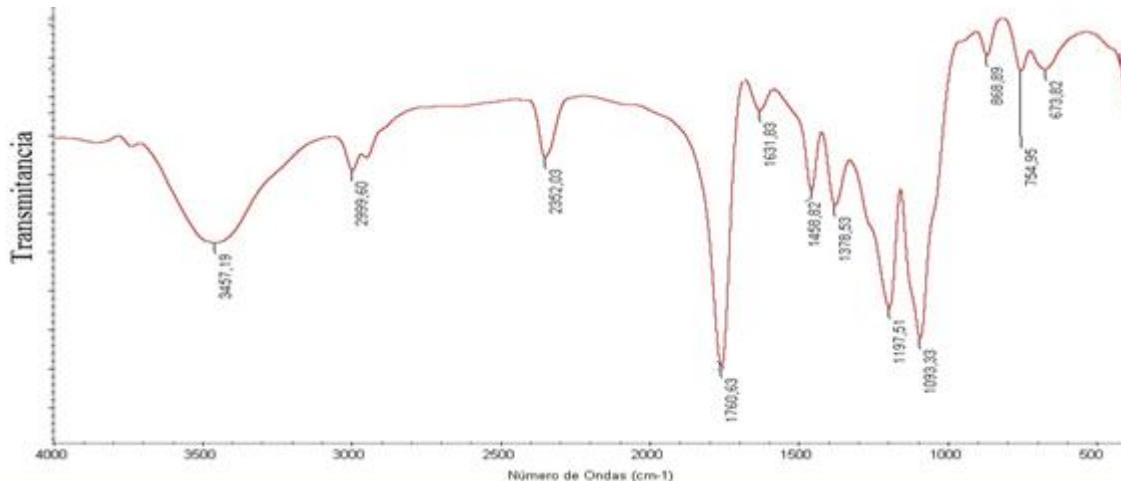


Figura 5. Espectro infrarrojo del polí(ácido láctico)

La asociación de las bandas se detalla a continuación: vibración esqueletal a 754,95 cm^{-1} , deformación de O–H a 868,89 cm^{-1} , estiramiento a 1.093,33 cm^{-1} , estiramiento C – O asimétrico a 1.197,51 cm^{-1} , deformación simétrica de CH_3 a 1.378,53 cm^{-1} , deformación asimétrica de CH_3 a 1.458 cm^{-1} , estiramiento asimétrico de CH_3 a 2.999,60 cm^{-1} , O – H de grupos carboxilo y alcohol terminales a 1457,19 cm^{-1} (enlace de hidrógeno).

CONCLUSIONES

Mediante policondensación directa se obtiene polí(ácido láctico), a partir de ácido láctico producido de banano al 14%, incorporando una simple etapa de concentración. Las propiedades del polímero obtenido con ácido láctico de banano, luego de una etapa de purificación son superiores a las que se obtienen con el reactivo comercial y las propiedades del polímero concuerdan con lo esperado.

Agradecimientos. Al Consejo Nacional de Rectores (CONARE) por medio del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), por el apoyo en la realización de análisis y del Fondo del Sistema de Educación Superior Costarricense por el financiamiento otorgado para la ejecución del proyecto “Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir de (L)–ácido láctico obtenido de un sustrato de interés regional aprovechando los desechos de la agroindustria como el banano *Musa AAA* (variedad *Cavendish* cultivar *Gran naine*) y la piña (*Ananas comosus*).” Al Laboratorio de Productos Naturales y Ensayos Biológicos (LAPRONEB), por su colaboración en análisis y pruebas. Al M.Sc. Marco Antonio Calvo Pineda, por el conocimiento aportado para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Corporación Bananera Nacional (CORBANA), “Estadísticas de Exportación de banano,” 2011. [En línea]. Available: http://www.corbana.co.cr/est_volumen.shtml. [Accesado: 20–Dic–2011].
- [2] Arias P, Dankers C, Liu P, Pilkauskas P “La economía mundial del banano 1985–2002”. Editorial de la organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y alimentación (FAO), 2004.
- [3] Pinzón JE, Martínez JH, Espinosa A, Pérez A, Narváez PC “Polimerización de ácido DL láctico mediante policondensación por fusión directa. Estudio cinético de la etapa de oligomerización”, *Revista colombiana de química*, **35**(2), 125 (2006)
- [4] Lee MW, Tan HT, Chandrasekaran M, Ooi CP “Synthesis and characterisation of PLLA by melt polycondensation using binary catalyst system,” *SIMTech technical reports*, **6**(3), 40 (2005)
- [5] Dutkiewicz S, Grochowska–łapienis D “Synthesis of Poly (L (+) Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution,” *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, **11**(4), 66 (2003)
- [6] Araya–Cloutier C et al. “Síntesis de ácido láctico a través de la hidrólisis enzimática simultánea a la fermentación de un medio a base de desecho de piña (*Ananas comosus*) para su uso como materia prima en la elaboración de ácido poliláctico,” *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **11**(7), 407 (2010)

- [7] DuBois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F “Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances,” *Analytical Chemistry*, **28**(3), 350 (1956)
- [8] Rozema FR, Bos RRM, Boering G, Van Asten JAAM, Nijenhuis AJ, Pennings AJ “The effects of different steam-sterilization programs on material properties of poly(L-lactide),” *J. Appl. Biomaterials*, **2**(1), 23 (1991)