

## DESARROLLO DE ECOSORBENTES A PARTIR DE POLIHIDROXIALCANOATOS OBTENIDOS CON *RALSTONIA EUTROPHA*

Luis F. Giraldo<sup>1\*</sup>, Estefanía Urrego Cortes<sup>1</sup>, Víctor H. Orozco López<sup>1</sup>, Alejandro Acosta Cárdenas<sup>2</sup>, Wilman Alcaraz Zapata<sup>2</sup>, Silvia M. Ochoa Cáceres<sup>3</sup>, Andrés F. Villa Restrepo<sup>2</sup>

1: Laboratorio de Investigación en Polímeros, Instituto de Química, Universidad de Antioquia

2: Grupo de Biotransformación, Escuela de Microbiología, Universidad de Antioquia

3: Grupo de Simulación, diseño, control y optimización de procesos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia

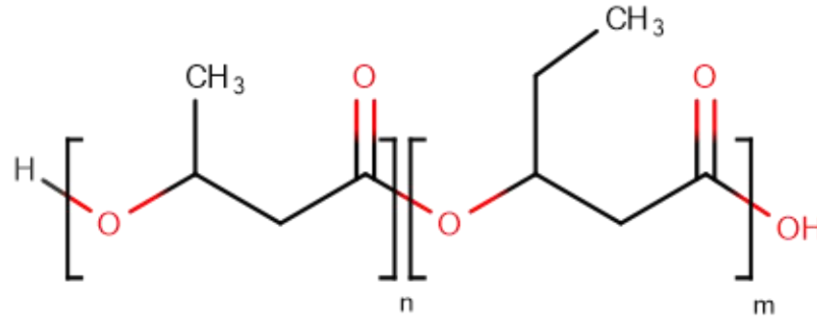
\* E-mail: luis.giraldo2@udea.edu.co

### RESUMEN

Los polihidroxicanoatos (PHAs) son poliésteres termoplásticos completamente biosintetizados y biopolimerizados por un gran número de bacterias que los producen como mecanismo de almacenamiento de carbono y energía. A pesar de que los PHAs son completamente biodegradables y sus propiedades mecánicas son muy similares a las del polipropileno [1], su alto precio en comparación a los polímeros derivados del petróleo ha limitado su uso. En los últimos años se han explorado diversas aplicaciones de los PHAs, tanto en aplicaciones agrícolas y de biocombustibles, como en el área de envasado de alimentos. Varias investigaciones sugieren que los PHAs pueden ser también usados para la formulación de dispositivos médicos e implantes, debido a que son inmunológicamente inertes y tienen potencial aplicación en la liberación controlada de fármacos [2 -5].

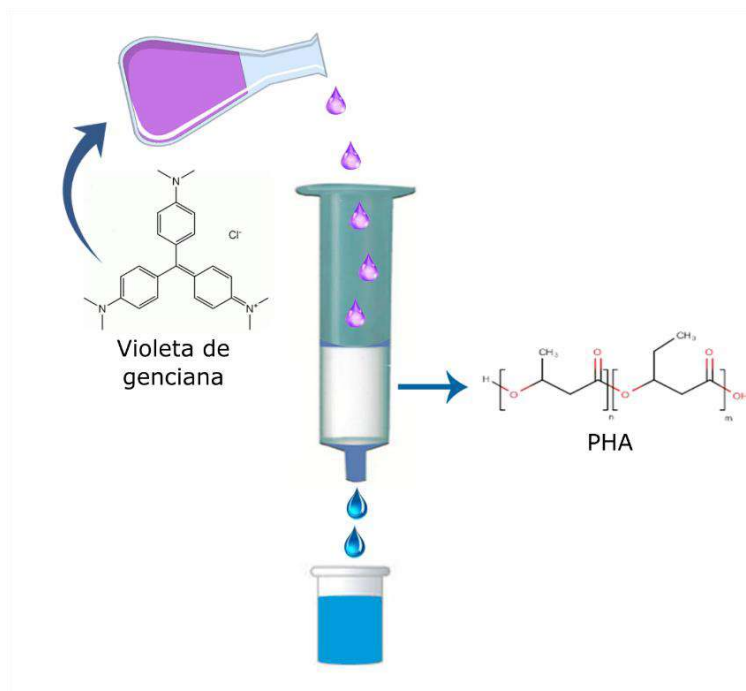
Una de las potenciales aplicaciones de los PHAs que se reporta en este trabajo y que no ha sido muy explorada, es el uso de los PHAs como fase sorbente en técnicas de preparación de muestras para análisis cromatográfico. En estas técnicas el polímero actúa en la retención y concentración selectiva de analitos orgánicos de interés para aumentar la sensibilidad del análisis, al respecto, las fases sorbentes usadas industrialmente constan principalmente de polimetilsiloxano, C18, Oasis HLB y materiales basados en sílice, entre otras [6]. Este tipo de aplicación permite generar productos con PHAs de alto valor agregado que requieren una mínima cantidad de polímero. Estos materiales ofrecen ventajas respecto a las fases sorbentes comunes como su biodegradabilidad y la modulación de la hidrofobicidad de acuerdo a la polaridad del compuesto.

En este trabajo se biosintetizó el copolímero poli (3-hidroxicanoato-co-3-hidroxicanoato) (P(3HB-co-3HV)) empleando melaza-vinaza y jarabe glucosado como fuente de carbono usando la bacteria *Ralstonia Eutropha* con un tiempo de fermentación de 28 h a 30 °C y un pH de 7,0. Después de purificar el polímero con cloroformo e hipoclorito, la formación de partículas del PHA se realizó disolviendo de nuevo el polímero en cloroformo con la posterior adición de un no-solvente (metanol) en presencia de alta cizalla. Las muestras fueron analizadas mediante H-NMR, FTIR, TGA y DSC.



**Figura 1.** Copolímero Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxicaproato) (P(3HB-co-3HV)).

Para el empaque del cartucho, una frita se colocó en la parte inferior del mismo para evitar la pérdida del material, se pesaron 250 mg de PHA previamente particulado sobre el cartucho, después se introdujo otra frita en la parte superior, y con un émbolo de jeringa se bajó la frita y se compactó el polímero. El acondicionamiento del cartucho se hizo mediante tres lavados con 3 mL acetato de etilo, tres lavados con 3 mL de etanol y dos lavados con 3 mL de agua. Para evaluar la capacidad de sorción de los cartuchos de PHA se usó como molécula de prueba el colorante violeta de genciana, cuya estructura se muestra en la Figura 2. Se eluyeron 3,0 mL de una solución acuosa de violeta de genciana de 14,5 ppm y la muestra se analizó por espectrofotometría una vez al pasar por cada cartucho para determinar el volumen de ruptura.



**Figura 2.** Esquema del proceso de sorción del colorante violeta de genciana sobre PHAs.

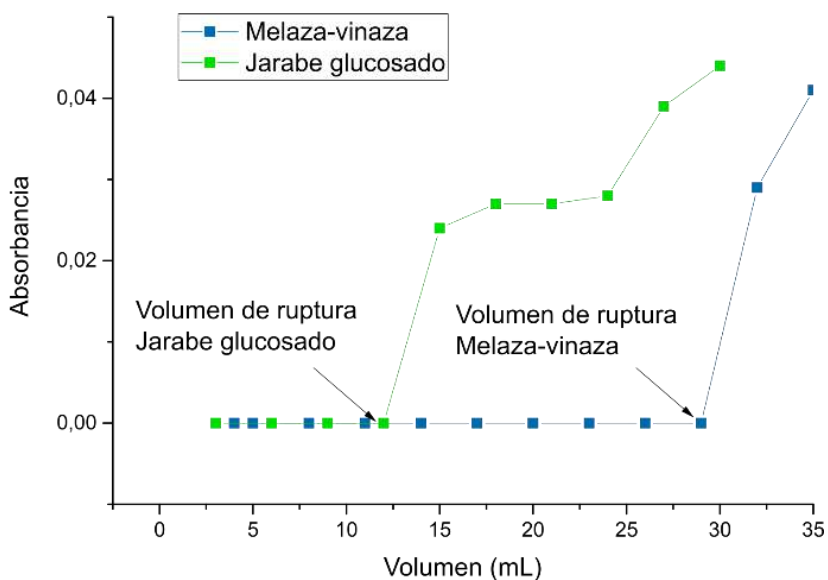
Los resultados según H-NMR mostraron que el copolímero de PHA consta de un 87 % de fracciones de 3-hidroxibutirato y un 13 % de fracciones de 3-hidroxicaproato cuando se emplea melaza-vinaza como fuente de carbono, sin embargo cuando se emplea jarabe glucosado el

porcentaje de hidroxivalerato es sólo de 5 %. Por otra parte las propiedades térmicas de los polímeros obtenidas por DSC se resumen en la Tabla 1, endonde se evidencia que el polímero obtenido a partir de jarabe glucosado tiene una mayor temperatura y cambio en la entalpía de fusión.

**Tabla 1.** Propiedades térmicas de los PHA obtenidos a partir de melaza-vinaza y jarabe glucosado.

Muestra de PHA	Cambio en la entalpía de fusión (J/g)	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
Melaza-Vinaza	42,68	168,29	7,5
Jarabe glucosado	71,83	174,82	5,4

Los resultados del volumen de ruptura obtenido para el violeta de genciana con el polímero producido con jarabe glucosado y melaza-vinaza se muestran en la Figura 3, en donde el volumen de ruptura se encuentra en el punto en el cual se detecta alguna cantidad de analito. Para el PHA obtenido a partir de melaza-vinaza el volumen de ruptura es de 29,0 mL de muestra, mientras para el PHA Jarabe es de 15,0 mL.



**Figura 3.** Volumen de ruptura para el violeta de genciana con el polímero producido con jarabe glucosado y melaza-vinaza.

La principal interacción del violeta de genciana con el PHA es de carácter hidrofóbica, sin embargo, también hay presencia de interacción tipo puentes de hidrógeno entre los carbonilos libres del poliéster con la molécula de colorante. Debido a que la principal interacción implicada en la retención de colorante sobre el polímero es de naturaleza hidrofóbica, se puede decir que el polímero producido a partir de melaza-vinaza, al mostrar un volumen de ruptura mayor tiene una mayor capacidad de retención del colorante. Además esta fase polimérica tiene una menor polaridad en comparación al PHA obtenido a partir de jarabe glucosado.

Una de las razones que pueden mejorar la retención por parte del polímero producido a partir de melaza-vinaza se debe a la mayor proporción de grupos hidroxivalerato en el copolímero, los cuales impiden el empaquetamiento efectivo de las cadenas poliméricas y mejoran la interacción de los grupos del polímero con las moléculas del colorante.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la capacidad de retención de colorantes, las fases sorbentes de PHA tienen potencial uso como ecosorbentes en la purificación de matrices acuosas de analitos de baja polaridad.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias por el soporte económico con el proyecto con código 111556934853.

## REFERENCIAS

- [1] Verlinden, R. A. J., Hill, D. J., Kenward, M. A., *et al.*, “Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates,” vol. 102, pp. 1437–1449, 2007.
- [2] Philip, S., Keshavarz, T., Roy, I., “Polyhydroxyalkanoates : biodegradable polymers with a range of applications,” vol. 247, no. July 2006, pp. 233–247, 2007.
- [3] Keshavarz, T., Roy, I., “Polyhydroxyalkanoates : bioplastics with a green agenda”, *Curr. Opin. Microbiol.*, vol. 13, no. 3, pp. 321–326, 2010.
- [4] Pettinari, M. J., Nickel, P. I., Méndez, B. S., “Polyhydroxyalkanoates : much more than biodegradable plastics,” vol. 93, pp. 1–34, 2015.
- [5] Lam, W., Wang, Y., Chan, P. L., *et al.*, “Production of polyhydroxyalkanoates ( pha ) using sludge from different wastewater treatment processes and the potential for medical and pharmaceutical applications”, *Environ. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–13, 2017.
- [6] León-González, M. E., Pérez-Arribas, L. V., “Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration”, *J. Chromatogr. A*, vol. 902, no. 1, pp. 3–16, 2000.