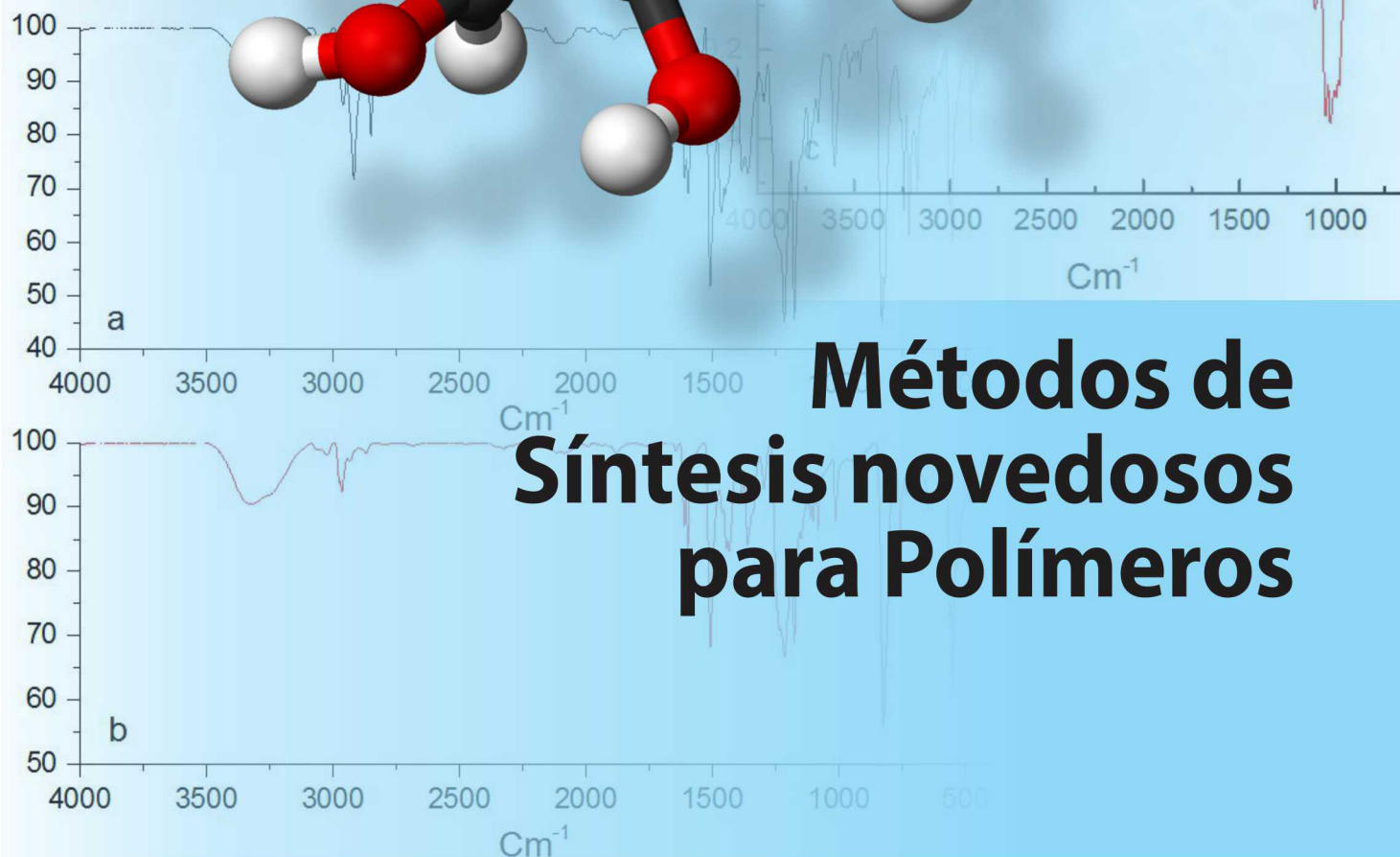
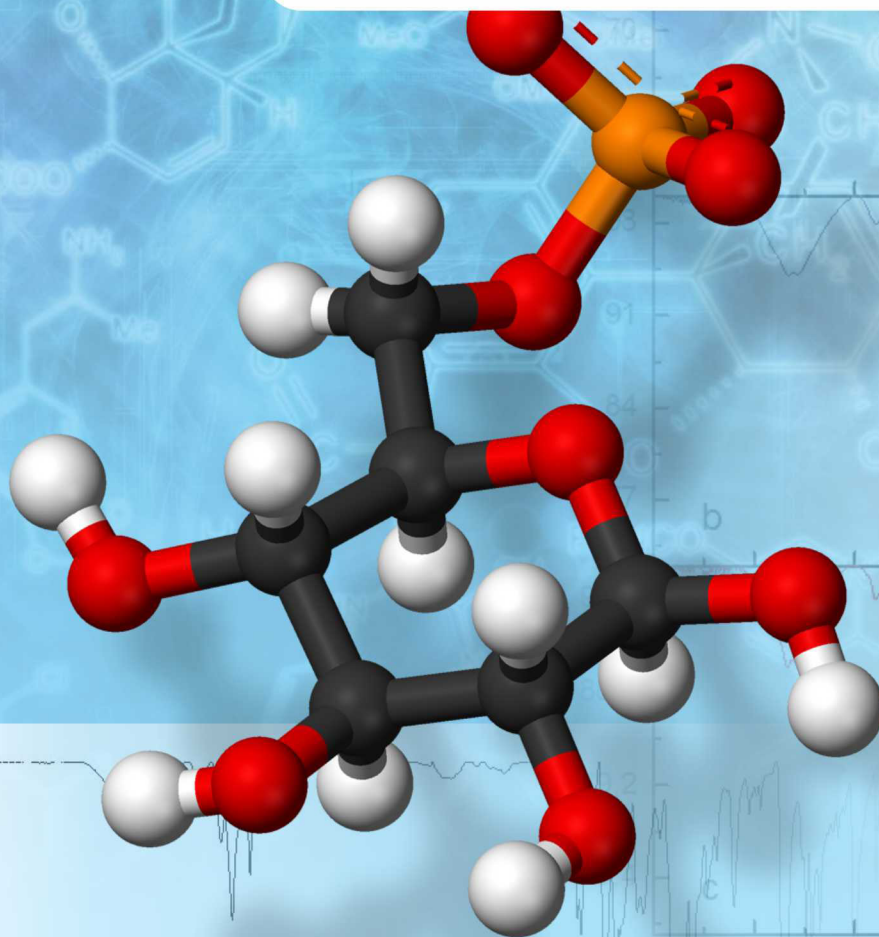




CONTENIDO

Extracción de bisfenol a contaminante en tickets de papel térmico mediante extracción Soxhlet.....	64
Eduard Flórez, José Gutiérrez	
Evaluación de la extracción de poli (3-hidroxibutirato) de células de <i>B. Cepacia B27</i> con solventes no-halogenados	69
Andrés Ramos, Armando Espinosa, Iván Cabeza, Nubia Moreno-Sarmiento	
Síntesis y caracterización de bases de schiff a partir de isómeros meta y para de fenilendiamina	76
Ingrid Zambrano, Stiweñ Rendón, Andrés Amaya, Yenny Ávila, Edwin Flórez	
Funcionalización de polioleofinas en estado fundido	81
Carolina Caicedo, Edwin A. Murillo	
Uso de materiales poliméricos como soporte para capas de óxidos metálicos auto desinfectantes	83
Cesar Pulgarín	
De la idea a la innovación: material antifiama de resina poliéster con fibra de vidrio	84
Alfredo Maciel	



Extracción de bisfenol A contaminante en tickets de papel térmico mediante extracción Soxhlet

Extraction of contaminant bisphenol A in thermal paper tickets using Soxhlet extraction

Modalidad: Poster

Eduard Flórez^{1*}
José Gutiérrez^{1*}

^{1*} Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de Química Industrial (LQI), Cra 27 Calle 9
Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Colombia. jcgutierrez.quimico@gmail.com

Resumen

El bisfenol A (BPA) es un monómero empleado en la fabricación de policarbonato y resinas epoxi por lo cual es fabricado extensivamente a nivel mundial. No obstante, el BPA tiene un aspecto poco deseado ya que diversos estudios lo relacionan con distintas enfermedades especialmente por su efecto como disruptor endocrino. Actualmente el BPA es tema de controversia entre comunidades científicas y agentes gubernamentales, específicamente en relación a su ingesta diaria admisible (IDA). Por otra parte, los tickets de papel térmico son agentes de contaminación en plantas de reciclaje de papel, en consecuencia desde el Laboratorio de Química Industrial (LQI) se empleó la extracción Soxhlet con solventes orgánicos con el fin de eliminar BPA contaminante en muestras de papel térmico usado.

Palabras clave: bisfenol A; extracción shoxlet; celulosa; disruptor endocrino.

Introducción

El bisfenol A (BPA), con nombre IUPAC 4,4'-(propano-2,2-diil) difenol, se caracteriza por tener dos grupos fenoles tal como se observa en la Figura 1. Es un monómero empleado en la fabricación de policarbonato y resinas epoxi, lo cual ha hecho de este uno de los compuestos químicos más producidos a nivel mundial con una producción mundial aproximada para el 2010 de 5 millones de toneladas (Careghini; Mastorgio; Saponaro; Sezenna, 2015) but they can enter the environment from a variety of sources. The most worrying consequence of their wide use and environmental diffusion is the increase in the possible exposure pathways for humans. Moreover, knowledge of their behavior in the environment, toxicity, and biological effects is limited or not available for most CECs. The aim of this work is to edit the state of the art on few selected CECs having the potential to enter the soil and aquatic systems and cause adverse effects in humans, wildlife, and the environment: bisphenol A (BPA). Es posible encontrar BPA en diversa cantidad de productos como pinturas, elementos de protección personal, CDs, empaques de alimentos, e incluso en dispositivos médicos como hemodializadores e incubadoras neonatales (García; Gallego; Font, 2015). No obstante, el BPA tiene un lado oscuro ya que diversos estudios han demostrado su inherencia en la salud especialmente como disruptor endocrino y se le ha vinculado con problemas de reproducción, trastornos metabólicos e incluso con cáncer (García *et al.*, 2015; Rochester, 2013).

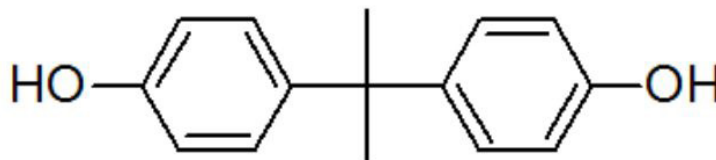


Figura 1. Estructura química Bisfenol A
Fuente: elaboración propia

En consecuencia, se debate acerca de la regulación del BPA específicamente en si las dosis a las que se está expuesto es suficiente para afectar el organismo humano; por un lado organismos gubernamentales como la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) establecen $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal por día como límite de exposición. En este orden de ideas la EFSA argumenta que no se está expuesto a estas concentraciones de tal suerte es seguro el uso de BPA en los productos cotidianos (Comisión Europea, 2018). En contraposición los estudios realizados en la regulación establecida no consideran la exposición cutánea como la generada por los tickets lo cual aporta a la exposición diaria de este agente estrogénico.

Otro aspecto a considerar es la contaminación ocurrida en las plantas de reciclaje de material celulósico donde se mezclan distintas matrices de papel y así mismo el papel térmico usado. Esto tiene como consecuencia la contaminación del papel libre de BPA y finalmente tanto el papel post consumo como las plantas de tratamiento de agua de estas industrias muestran concentraciones de BPA entre 3,2 y 46,1 ppm y 10,3 y 0,63 ppm respectivamente, las cuales son relativamente altas (Gehring; Vogel; Tennhardt; Weltin; Bilitewski, 2004; Fukazawa *et al.*, 2002; Gehring *et al.*, 2004).

En general, matrices de papel térmico contienen $2,93$ y $42600 \mu\text{g g}^{-1}$ y pocos estudios a nivel nacional acerca de estos tickets se han llevado a cabo. En ese sentido el objetivo de este trabajo es implementar y evaluar la extracción Soxhlet como técnica para eliminar este agente contaminante con el fin de reincorporar la celulosa como material post consumo.

Materiales y Métodos

Síntesis de Bisfenol A como patrón de comparación

En un condensador clásico de reflujo se calentó a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ 10 [g] de fenol y 4 mL de acetona durante 5 horas en presencia de un catalizador ácido de ZnCl_2 en HCl . Seguidamente se llevó a cabo una extracción líquido con agua y xileno y finalmente una cristalización en xileno.

Extracciones Soxhlet

Se realizó la extracción Soxhlet empleando como extractante alcohol etílico y un aparato para extracción Soxhlet convencional. Como primera medida se pesó $37,54 \text{ g}$, se llevó a cabo la extracción manteniendo el sistema a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 36 horas.

Caracterización de papel térmico

Se caracterizó el papel térmico usado inicial y el post extracción mediante espectroscopia de absorción FTIR usando un espectrofotómetro infrarrojo y la técnica de reflectancia total atenuada ATR en el rango del infrarrojo medio.

Resultados y discusiones

Tal como se observa en la Figura 2 el espectro del extracto (a) muestra gran similitud con el espectro del BPA (b) y sus diferencias radican exclusivamente en las intensidades de las bandas y en la resolución. Lo anterior posiblemente se deba a las diferencias morfológicas entre el extracto y el BPA, mientras el extracto es un sólido amorfo el BPA se encuentra en estado cristalino en forma de agujas.

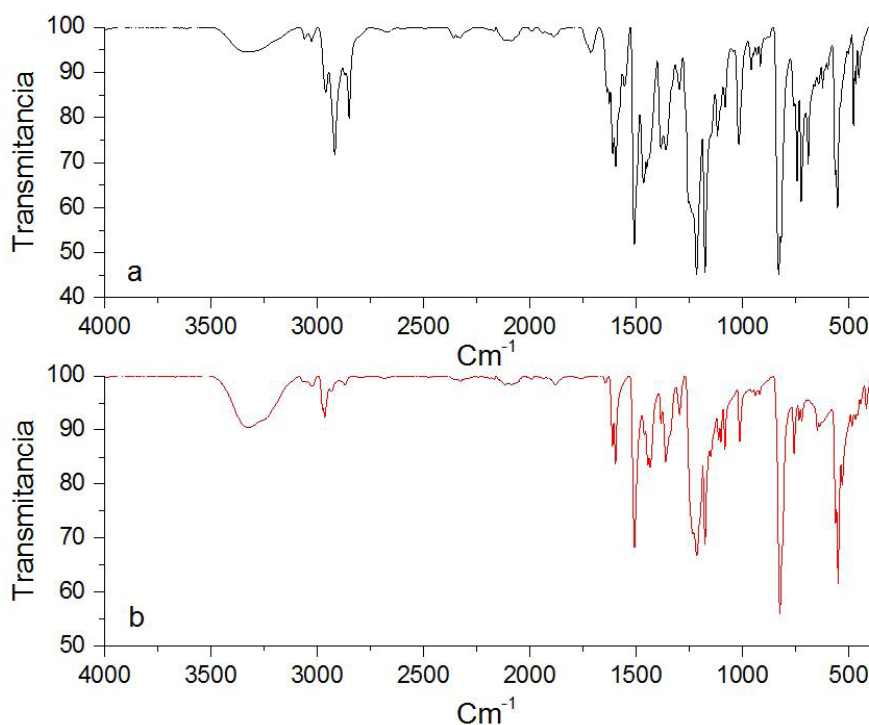


Figura 2. (a) Espectro FTIR-ATR de extracto. (b) Espectro FTIR-ATR de bisfenol A sintetizado
Fuente: elaboración propia.

Pese a lo anterior, al evaluar las bandas de transmitancia del Bisfenol A y el extracto observamos señales correspondientes a insaturaciones por encima de 3000 inherentes a aromáticos. Así mismo, bandas en 1611, 1597, 1508 cm^{-1} se relacionan con el núcleo bencílico, flexiones en el plano entre 1112 a 957 cm^{-1} (C-OH), flexiones fuera del plano C-H por debajo de 900 cm^{-1} dan idea del tipo de sustitución observada en el compuesto aromático. Aquí es posible observar que hay sustitución para y orto. Además, cabe resaltar la señal en 1215 cm^{-1} es fundamental para elucidar la estructura ya que se debe probablemente a un carbono cuaternario y así mismo las señales en 1175 y 1145 cm^{-1} son características de un grupo isopropil, además la presencia de una banda en 1384 cm^{-1} sugiere la existencia de grupos gem-dimetilos.

Por otro lado, en relación al papel post extracto se evidencia la eliminación de las bandas aromáticas inherentes al BPA tal como se observa en la Figura 3.

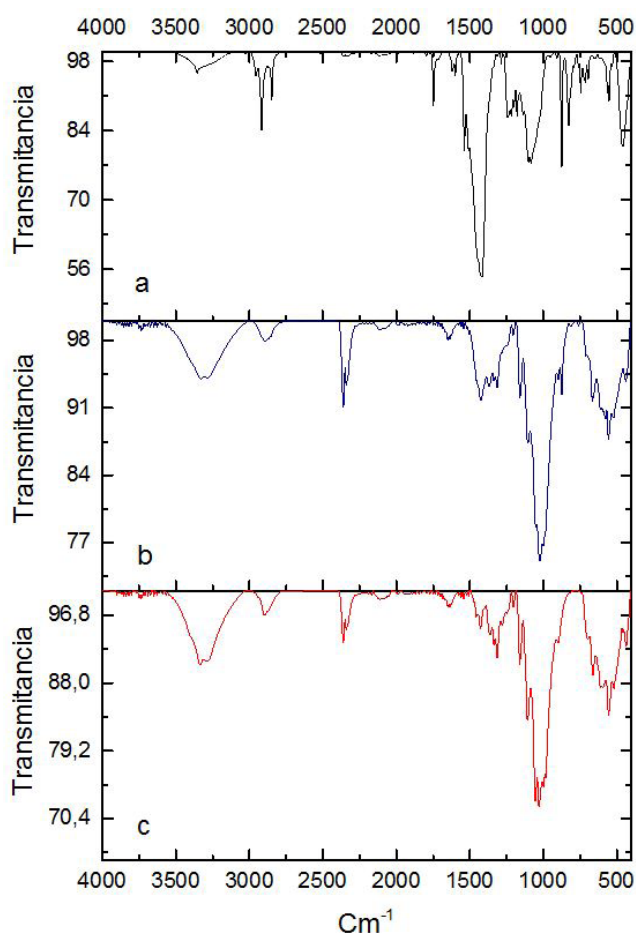


Figura 3. (a) Espectro FTIR-ATR papel térmico inicial. (b) Espectro FTIR-ATR papel térmico post extracción. (c) Espectro FTIR-ATR de celulosa en papel filtro franja azul.

Fuente: elaboración propia.

El espectro del ticket inicial (a) muestra las bandas correspondientes a la celulosa y al BPA, por lo cual en él se encuentran pequeñas señales encima en 3027 y 3055 cm^{-1} debidas al estiramiento C-H en aromáticos, señales del núcleo bencílico en 1508 , 1600 y 1613 cm^{-1} . Así mismo, flexiones fuera del plano de enlaces C-H dan idea del tipo de sustitución del anillo; señales en 828 y 790 cm^{-1} sugieren sustitución para y señales en 760 y 746 cm^{-1} sugieren sustitución orto. Por otra parte, señales de tensión simétrica y asimétrica de grupos metilos se observan en 2954 y 2869 cm^{-1} respectivamente, tensiones simétrica y asimétrica de metilenos se observan en 2916 y 2847 cm^{-1} respectivamente.

Al observar el espectro FTIR-ATR del papel térmico post extracto es posible apreciar la desaparición de las bandas en 3027 y 3055 cm^{-1} inherentes a estiramientos C-H en aromáticos, así mismo señales en 1600 y 1613 cm^{-1} han desaparecido cuyos orígenes residen en vibraciones del núcleo bencílico. Lo anterior evidencia la efectividad de la extracción Soxhlet usando etanol como extractante, además es posible visualizar la similitud entre los espectros de celulosa en papel filtro y el papel térmico post extracto, así mismo al examinar las bandas del papel post extracto los números de onda se ajustan en gran medida a los observados en el de la celulosa. A pesar de lo anterior, el espectro del papel térmico post extracto evidencia un pequeño pico en 1507 cm^{-1} el cual es inherente al núcleo bencílico del BPA y no se superpone con algún pico de la celulosa lo cual implica que posiblemente no se ha limpiado completamente el papel.



Conclusiones

A partir de los espectros del BPA sintetizado y el papel post extracto se confirma la presencia de Bisfenol A en los tickets de papel térmico, además, los espectros del papel post extracto permiten evaluar la calidad de la extracción, al comparar dicho espectro con el patrón IR de la celulosa es posible concluir que la extracción Soxhlet con etanol como extractante es eficiente y permite eliminar la mayoría del BPA contaminante, no obstante existe la posibilidad de remanentes de BPA en forma de trazas por lo cual es importante realizar más extracciones con otros solventes de la serie eluotrópica.

Agradecimientos

Al profesor Jose Carlos Gutierrez por sus correcciones y aporte de experiencias, a la escuela de química por facilitar el uso de equipos instrumentales de análisis.

Referencias

- Careghini, Alessandro; Mastorgio, Andrea; Saponaro, Sabrina; Sezenna, Elena (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(8), 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>
- Comisión Europea (2018). Reglamento (UE) 2018/213 de la Comisión.
- Fukazawa, Hitoshi; Watanabe, Masayuki; Shiraishi, Fujio; Shiraishi, Hiroaki; Shiozawa, Tatsushi; Matsushita, Hidetsuru; Terao, Yoshiyasu (2002). Formation of Chlorinated Derivatives of Bisphenol A in Waste Paper Recycling Plants and Their Estrogenic Activities. *Journal of Health Science*, 48(3), 242–249. <https://doi.org/10.1248/jhs.48.242>
- García, Juan; Gallego, C.; Font, G. (2015). Toxicidad del Bisfenol A: Revisión. *Revista de Toxicología*, 32(2), 144–160.
- Gehring, M.; Vogel, D.; Tennhardt, L.; Weltin, D.; Bilitewski, B. (2004). Bisphenol A contamination of wastepaper, cellulose and recycled paper products. *Waste Management and the Environment II*, 78, 8.
- Rochester, Johanna (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 42, 132–155. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>

Evaluación de la extracción de poli (3-hidroxibutirato) de células de *B. Cepacia* B27 con solventes no-halogenados

Evaluation of the extraction of poly (3-hydroxybutyrate) from *B. Cepacia* B27 cells with non-halogenated solvents

Modalidad: Poster

Iván Cabeza¹
Nubia Moreno-Sarmiento¹
Andrés Ramos^{1,2}
Armando Espinosa²

¹ Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional (IBUN), Grupo de Bioprocesos y Bioprospección, Carrera 30 # 45, Bogotá. Colombia.

² Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Carrera 30 # 45, Bogotá. Colombia.

Resumen

Con el objetivo de encontrar un proceso que no use solventes halogenados de alta toxicidad como el cloroformo y sea ambientalmente sostenible para la extracción del biopolímero Poli(3-hidroxibutirato) de la matriz celular de *Burkholderia cepacia* B27, se evaluaron teórica y experimentalmente varios solventes no halogenados. Los experimentos demostraron que, a temperaturas superiores a 90 °C, el ácido acético es capaz de solubilizar el polímero con una eficiencia similar al cloroformo. Adicionalmente, el polímero obtenido fue caracterizado fisicoquímicamente (DSC, TGA, FTIR, PM) y los resultados obtenidos demostraron que la calidad del material obtenido del nuevo proceso es muy similar a la obtenida mediante los procesos convencionales (cloroformo), demostrando que el ácido acético es un buen candidato para la extracción ambientalmente sostenible del P3HB.

Palabras clave: polihidroxubutirato; ácido acético; cloroformo; burkholderia cepacia.

Introducción

El consumo mundial de plásticos sintéticos está por encima de los 200 millones de toneladas por año y ha crecido aproximadamente un 5 % anualmente convirtiendo estos materiales en una de las principales aplicaciones del petróleo. Estos materiales son ampliamente utilizados para empaques y envases alimenticios debido a su bajo costo de producción y a sus buenas propiedades fisicoquímicas, mecánicas y de barrera (Siracusa, Rocculi; Romani; Dalla-Rosa, 2008).

Lamentablemente, tardan muchos años en degradarse en el medio ambiente y la mayoría de las veces terminan contaminados con residuos alimenticios o biológicos que hacen que su reciclaje sea complicado y económicamente ineficiente. Esto tiene como consecuencia la acumulación de millones de toneladas de polímeros sintéticos en rellenos sanitarios o inclusive en el océano (Avendaño, 2015). Por estas razones, en las últimas décadas ha crecido rápidamente el interés en la comunidad científica por la síntesis de materiales que tengan las mismas características fisicoquímicas, pero no los problemas mencionados anteriormente.

Los biopolímeros y los polímeros bio-basados son los materiales tienen un buen potencial para reemplazar a los polímeros sintéticos en el mercado por su buena capacidad de biodegradación, sin embargo, aún existen varias desventajas,

principalmente relacionadas con su costo de producción y con sus características fisicoquímicas y mecánicas. Los PHAs o polihidroxialcanoatos son una familia de poliésteres termoplásticos producidos por una gran variedad de bacterias para almacenar energía, y son uno de los biopolímeros más prometedores debido a su compatibilidad ambiental, pues son completamente biodegradables y se producen a partir de fuentes renovables. El poli (3 – hidroxibutirato) o P3HB es el PHA más estudiado y caracterizado hasta el momento, y posee propiedades bastante interesantes que no poseen otros biopolímeros como su insolubilidad en agua y su resistencia a la degradación hidrolítica. Sin embargo, posee características que se deben mejorar significativamente para que se le pueda dar el uso deseado tales como su tensión de rotura (que es relativamente baja comparada con otros polímeros sintéticos), su alta cristalinidad (Anjum *et al.*, 2016), su ventana de procesamiento y el impacto ambiental, altos riesgos y costos que tiene su purificación, debido a la necesidad de utilizar volúmenes importantes de solventes halogenados.

Por esta razón, la investigación en nuevas tecnologías para la extracción del biopolímero de la matriz celular de la bacteria productora está en auge, y se han hecho avances importantes con diferentes metodologías y tipos de solvente. Sin embargo, el P3HB a nivel mundial es producido por una gran variedad de microorganismos diferentes, y cada sistema biológico requiere de un tratamiento específico para obtener el biopolímero con la pureza y la eficiencia deseada. En el instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional (IBUN) se ha estudiado por años la producción de P3HB mediante la fermentación de ácidos grasos con la cepa bacteriana mutante *B. cepacia* B27 (Mendez; Cabeza; Moreno; Riascos, 2016), y actualmente se tienen protocolos eficientes de fermentación a escala de laboratorio (5 L) y a escala semi-industrial (100 L – 2000 L), sin embargo, es necesario encontrar las técnicas de extracción y purificación más eficientes para este sistema biológico en específico, lo cuál es el objetivo principal de este estudio (Ramos; Espinosa; Mendez; Cabeza; Moreno-Sarmiento, 2017).

Materiales y Métodos

La selección de solventes consta de tres etapas diferentes. Inicialmente, se hace una selección a partir de una revisión bibliográfica, posteriormente, se evalúa la solubilidad del polímero P3HB en los solventes seleccionados mediante un método teórico, en este caso, los parámetros de solubilidad de Hansen, y finalmente, se hace una selección final teniendo en cuenta parámetros ambientales y económicos de los solventes seleccionados por el método de Hansen. Al final se obtuvieron 4 solventes en los cuales se evaluó experimentalmente la solubilidad del P3HB.

Selección de solventes mediante aproximaciones teóricas:

El cálculo de los HSPs (parámetros de solubilidad de Hansen) para el P3HB se hizo de acuerdo con el procedimiento descrito por van Krevelen y te Nijenhuis (2009) mediante el cual se estiman los 3 parámetros con contribuciones de grupos funcionales y las siguientes ecuaciones donde el subíndice *i* hace referencia a cada grupo funcional y *V* es el volumen molar:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad Ec. (1)$$

Los valores de δ_d y δ_p para cada uno de los grupos funcionales de interés se obtuvo del libro “Properties of Polymers” de van Krevelen y te Nijenhuis (2009). Para facilitar el análisis de los resultados se implementó la ecuación de Bagley, quien concluyó que los efectos de los parámetros δ_d y δ_p en la solubilidad de sistemas polímero-solvente son similares, mientras que δ_h tiene una naturaleza diferente, por tal razón, Bagley propuso la unificación de los términos similares en un nuevo parámetro (Hansen, 2007):

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad Ec. (2)$$

El método consiste en calcular los parámetros χ para el polímero P3HB, y los solventes de interés, posteriormente se grafican los resultados obtenidos en un plano de 2 dimensiones (χ) y aquellos solventes que se encuentren más cercanos al P3HB, son los que en teoría presentan una mayor compatibilidad para la solubilización.

Evaluación de la solubilidad del P3HB en los solventes alternativos

Aquellos solventes que mostraron mejores resultados en el cálculo teórico de la solubilidad fueron seleccionados para la evaluación experimental. El procedimiento consiste en juntar polímero y solvente en diferentes concentraciones y dejarlos en agitación constante a una temperatura determinada. Posteriormente, se filtra el solvente y se cuantifica la masa retenida en el filtro, es decir la masa que no se solubilizó. El polímero utilizado fue producido mediante la fermentación de ácidos grasos con *B. cepacia* B27 y purificado usando cloroformo y metanol. Para la evaluación experimental de la solubilidad se implementó un diseño factorial completo con cuatro factores: relación polímero – solvente [g/mL], temperatura de incubación [°C], tiempo de incubación [h] y tipo de solvente, en total se hicieron 480 experimentos y los resultados fueron analizados e interpretados mediante un análisis de varianzas ANOVA. La Tabla 1 muestra los factores y niveles evaluados:

Tabla 1.
Factores y niveles del diseño experimental, los niveles de la temperatura varían con cada solvente debido a los diferentes puntos de ebullición.

Factor	Número de Niveles	Niveles
Solvente	5	MEK – AE – AA – AB – CLO
Concentración [g/mL]	4	25 – 50 – 100 – 200
Temperatura [°C]	4	T1 – T2 – T3 – T4
Tiempo [h]	2	1 - 3

Fuente: elaboración propia.

Evaluación del proceso de extracción de P3HB con solventes alternativos:

Se evaluó la eficiencia de los solventes que demostraron una mejor capacidad de solubilizar el P3HB en el proceso de extracción del polímero de la matriz celular de la bacteria productora. Para esto se utilizó biomasa rica en polímero obtenida de la fermentación de ácidos grasos en un biorreactor de 100 L con *Burkholderia cepacia* B27. La biomasa seca fue suspendida en el solvente de interés a la concentración y temperatura óptima según los resultados obtenidos del diseño experimental. Posteriormente se filtró la mezcla obteniendo dos fases, una solución solvente-polímero, y un residuo sólido rico en biomasa no polimérica. El polímero fue posteriormente separado del solvente mediante un proceso de precipitación con metanol y finalmente se dejó secar para su posterior caracterización.

Caracterización de las muestras

• TGA (Análisis Termogravimétrico)

Se hizo un barrido de temperatura desde 30 °C hasta 500 °C con una rampa de 10 °C/min adicionalmente, en la cámara entra un flujo de 50 mL/min de N₂ para evitar reacciones de combustión. El ensayo se lleva a cabo en el equipo TGA/DSC 1 STAR System de Mettler Toledo del laboratorio de polímeros de Ingeniería Química de la Universidad Nacional. Cada muestra debe pesar entre 10 y 20 mg.

• DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

Se hizo un barrido de temperatura desde 30 °C hasta 200 °C a 30 °C/min, para borrar la huella térmica del material, posteriormente se reduce la temperatura desde 200 °C hasta -50 °C a -20 °C/min y finalmente, se generó un nuevo aumento de temperatura hasta 200 °C con una rampa de 10 °C/min. Todo se hizo bajo un flujo de 15 mL/min de nitrógeno. Las muestras se pusieron en crisoles de alúmina de 40 µg y se sellaron con un dispositivo especial, para cada ensayo se necesitan entre 2 y 4 mg de polímero.

PM (Cálculo del Peso Molecular Viscoso)

- El peso molecular viscoso (M_v) se calculó usando la correlación de Mark-Houwink-Sakurada (MHK) en la cual se relaciona la viscosidad intrínseca del polímero en solución con su peso molecular como se muestra en la Ecuación (3):

$$[\eta] = K (M_v)^a \quad Ec (3)$$

Dónde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca y se determina experimentalmente con un viscosímetro de Ubbelohde y K y a son los parámetros Mark – Houwink – Sakurada del polímero y sus valores son 11,8 y 0,78 respectivamente.

Resultados y discusiones

La evaluación teórica de la solubilidad en los diferentes solventes se efectuó usando el método de contribución de grupos de Bagley. La Figura 1 muestra el diagrama de solubilidad de Bagley para el P3HB y los solventes evaluados, el círculo rojo delimita la zona de solubilidad, aquellos solventes que están dentro del círculo en teoría deberían solubilizar el P3HB. De los solventes evaluados, el ácido acético, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el cloroformo y la metil etil cetona se encuentran en la zona, y por tal razón se evaluaron experimentalmente para determinar en cuál de estos es más soluble el P3HB. La zona de solubilidad se estableció, de acuerdo a la teoría de Hansen, y los resultados obtenidos para la evaluación empírica de la solubilidad del P3HB en solventes alternativos es similar a los obtenidos por otros investigadores (Fei; Cazeneuve; Wen; Wu; Wang, 2016; Aramvash; Moazzeni; Gholami, 2018).

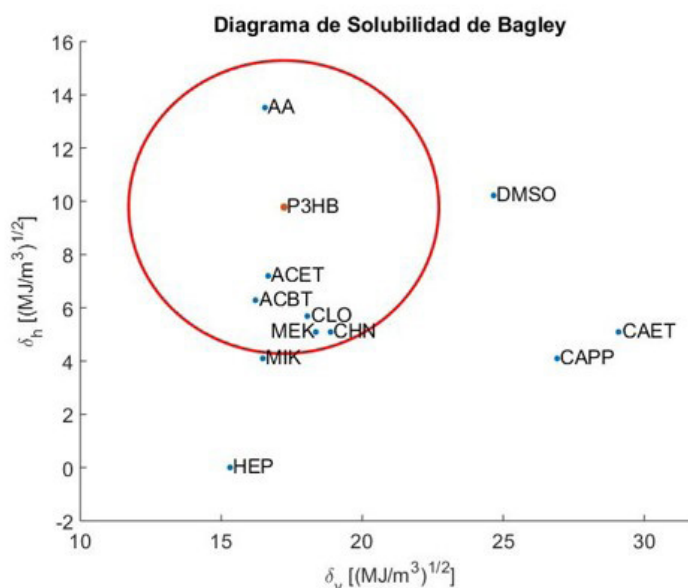


Figura 1. Diagrama de solubilidad de Bagley para el P3HB y los solventes evaluados: Ácido Acético (AA), Acetato de Etilo (ACET), Acetato de Butilo (ACBT), Cloroformo (CLO), Metil Etil Cetona (MEK), Metil Isobutil Cetona (MIK), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Carbonato de Etileno (CAET), Carbonato de Propileno (CAPP), Heptano (HEP) y Ciclohexanona (CHN).

Fuente: elaboración propia.

La evaluación experimental de la solubilidad con los solventes seleccionados demostró que los dos factores más influyentes en la solubilidad de los sistemas P3HB/Solvente son el tipo de solvente y la temperatura de incubación. Aunque la relación polímero/solvente también influye, no es de la misma manera que las mencionadas anteriormente. Por otro lado, los resultados demostraron que los tiempos de incubación evaluados no afectan la solubilidad final de los sistemas. La Figura 2 muestra la gráfica de intervalos para los dos factores más influyentes en la variable respuesta, es decir el tipo de solvente y la temperatura. La gráfica muestra claramente la gran afinidad que existe entre el cloroformo y el P3HB, pues la solubilidad es superior al 80 % en todos los casos, sin importar la temperatura de incubación. Adicionalmente, se puede ver

que el P3HB presenta una solubilidad muy similar en ácido acético a la del cloroformo a las temperaturas de incubación T3 y T4 es decir 90 °C y 120 °C respectivamente, lo que sitúa al ácido acético como una alternativa bastante interesante para la extracción del P3HB de la matriz celular de las bacterias productoras. Los otros solventes mostraron una afinidad mucho menor para la solubilización del P3HB, sin embargo, el acetato de butilo presentó una solubilidad cercana al 40 % cuando la temperatura de incubación era de 120 °C, pero esta solubilidad es significativamente menor a la obtenida con ácido acético y cloroformo.

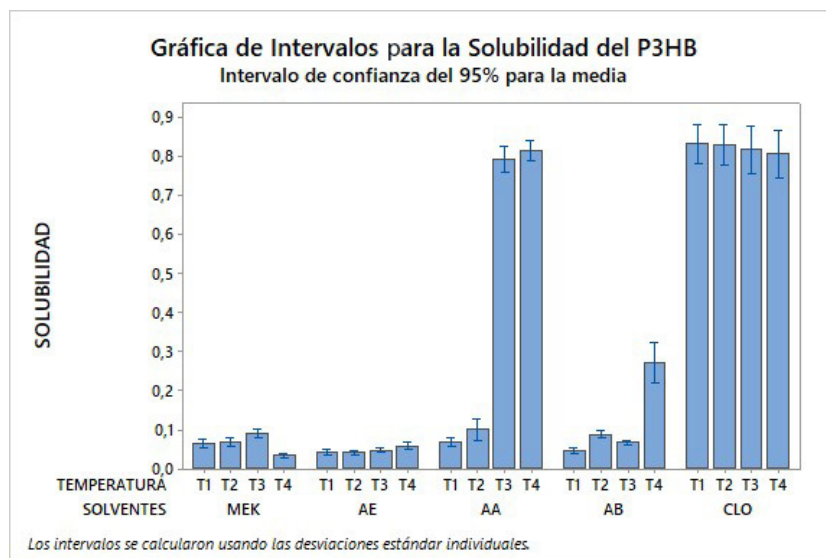


Figura 2. Gráfica de intervalos de confianza del 95% para la solubilidad en función de la temperatura y el tipo de solvente.
Fuente: elaboración propia.

Como resultado de este experimento se seleccionó el ácido acético a 90 °C para la extracción y purificación del P3HB de la matriz celular de *Burkholderia cepacia*. En la Tabla 2 se pueden ver los resultados obtenidos para el rendimiento del proceso en comparación con el procedimiento tradicional que usa cloroformo; al ajustar el proceso a las condiciones de operación óptimas para la solubilización del P3HB en el ácido acético se obtuvo un rendimiento del 53,4 % en masa contra 59,8 % con cloroformo. Este rendimiento hace referencia a que cantidad de la biomasa inicial se extrae en forma de polímero. De esto se puede concluir que con el ácido acético es posible obtener el 89,3 % de la eficiencia obtenida con el cloroformo.

Tabla 2.

Comparación entre el rendimiento de la extracción con ácido acético y cloroformo (se asume como una recuperación del 100 % de eficiencia a aquella obtenida mediante la técnica convencional, es decir la del cloroformo).

	Cloroformo		Ácido Acético	
	R1	R2	R1	R2
Biomasa Seca Inicial [g]	4,0060	4,0003	4,0127	4,0069
Polímero Obtenido [g]	2,4509	2,3347	2,0986	2,1877
Rendimiento [%]	61,2	58,4	52,3	54,6
Promedio [%]	59,8		53,4	
Recuperación [%]	100		89,3 %	

Fuente: elaboración propia.

Finalmente, se hizo la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos mediante los procesos evaluados, la Tabla 3 muestran los resultados de las caracterizaciones, y se puede evidenciar que el perfil térmico y el peso molecular del biopolímero obtenido con la metodología alternativa es muy similar al obtenido con cloroformo, sin embargo, el obtenido con cloroformo es ligeramente mejor.

Tabla 3.

Comparación de la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos con los diferentes tratamientos, temperatura de degradación, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, índice de cristalinidad y peso molecular viscoso.

Solvente	T_d [°C]	T_m [°C]	T_g [°C]	$I.C$ [%]	M_v [Da]
Cloroformo	264	143 - 175	4,317	43,17	$8,9 \times 10^5$
Ácido Acético	259	143 - 175	4,322	49,88	$8,3 \times 10^5$

Fuente: elaboración propia.

La temperatura de degradación de la muestra tratada con ácido acético es levemente menor a la del cloroformo, lo que concuerda con la disminución en su peso molecular viscoso y puede ser señal de una ligera degradación producto de las altas temperaturas a las que se ve sometido el material en el proceso con ácido acético.

Conclusiones

La selección inicial de solventes mediante el modelo empírico desarrollado por Hansen es de gran utilidad para reducir significativamente la cantidad de opciones a tener en cuenta, sin embargo, el estudio encontró que la proximidad entre el parámetro de solubilidad de un polímero y un solvente no permite llegar a un veredicto concluyente sobre la solubilidad entre estos. Por ejemplo, según el análisis del diagrama de solubilidad de Bagley, el P3HB posee una solubilidad mayor en el acetato de butilo que en el cloroformo debido a la distancia entre éste y los solventes en el diagrama, sin embargo, se demostró que la solubilidad del P3HB en el cloroformo es significativamente mayor en todas las temperaturas y concentraciones evaluadas, indicando que es necesario corroborar los resultados experimentalmente o implementar aproximaciones teóricas más robustas, pues de los 4 solventes evaluados experimentalmente, solo dos fueron capaces de solubilizar el P3HB, el ácido acético y el acetato de butilo.

Mediante la evaluación experimental de la solubilidad del P3HB en varios solventes se demostró que a las condiciones de temperatura y relación polímero/solvente adecuadas el P3HB es altamente soluble en el ácido acético y levemente soluble en el acetato de butilo. La solubilidad del P3HB en ácido acético a temperaturas superiores a los 90 °C es de aproximadamente 0,08 g/mL comparada contra 0,085 g/mL para el cloroformo a temperatura ambiente (25 °C), demostrando que es un solvente capaz de generar una eficiencia similar al cloroformo a la hora de solubilizar el P3HB. Adicionalmente, el acetato de butilo también demostró una capacidad de solubilizar el P3HB significativamente mayor a los otros solventes evaluados llegando a valores de 0,03 g/mL a temperaturas superiores a los 100 °C. De resto, los otros solventes evaluados no superaron los 0,01 g/mL en ninguna de las temperaturas ni relaciones polímero solvente evaluadas. Este hallazgo sitúa al ácido acético como un solvente viable para la extracción y purificación del P3HB. Adicionalmente, el análisis ANOVA demostró que los factores más influyentes sobre la solubilidad del P3HB en los solventes evaluados son la relación polímero solvente y la temperatura, el tiempo de incubación demostró no tener efectos significativos en los niveles evaluados.

El proceso de extracción del P3HB de la matriz celular de *Burkholderia cepacia* B27, con ácido acético, resultó tener una eficiencia similar a la obtenida en la extracción con cloroformo. En promedio, el cloroformo tiene un rendimiento de 59,8 % en la extracción, es decir que, de la biomasa tratada con cloroformo, se extrae una cantidad de polímero equivalente al 59,8 % de la biomasa inicial. Con el ácido acético el rendimiento es de 54,8 %, es decir el 91,6 % del rendimiento del cloroformo. Este resultado es mayor a los reportadores por otros investigadores. Adicionalmente el polímero obtenido usando la extracción con ácido acético presenta unas propiedades térmicas y un peso molecular muy similares a obtenido con cloroformo, indicando que la calidad del material no se ve seriamente afectada durante el proceso, que es uno de los problemas principales reportados para la extracción de polihidroxialcanoatos de origen bacteriano con procedimientos alternativos.

Agradecimientos

Especial agradecimiento al Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional y al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, quienes pusieron a nuestra disposición sus instalaciones, equipos, reactivos y conocimiento para el desarrollo del proyecto.

Referencias

- Anjum, Anbreen; Zuber, Mohammad; Mahmood-Zia, Khalid; Noreen, Aqdas; Naveed, Muhammad; Tabsum, Shazia (2016). Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 161 - 174. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069>
- Aramvash, Asieh; Moazzeni, Fatemeh; Gholami, Narges (2018). Comparison of different solvents for extraction of polyhydroxybutyrate from *Cupriavidus necator*. *Engineering in Life Sciences*, 18(1), 20 - 28. <https://doi.org/10.1002/elsc.201700102>
- Avendaño, Edwin (2015). *Panorama actual de la situación mundial, nacional y distrital de residuos sólidos: análisis del caso Bogotá D.C. Programa Basura Cero* (Tesis de pregrado). Bogotá: Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD. Recuperado de <https://repository.unad.edu.co/handle/10596/3417>
- Fei, T.; Cazeneuve, S.; Wen, Z.; Wu, L.; Wang, T. (2016). Effective recovery of Poly-b-hydroxybutyrate (PHB) biopolymer from *Cupriavidus necator* using novel and environmentally friendly solvent system. *Biotechnology Progress* 32(3), 678 - 685. <https://doi.org/10.1002/btpr.2247>
- Hansen, Charles (2007). *Hansen Solubility Parameters: A user's Handbook - 2 ed.* Londres: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- van Krevelen, D. W.; te Nijenhuis, Klaas (2009). *Properties of Polymers*. Amsterdam: ELSEVIER.
- Mendez, D.; Cabeza, I.; Moreno, N.; Riascos, C. (2016). Mathematical Modelling and Scale-up of Batch Fermentation with *Burkholderia cepacia* B27 Using Vegetal Oil as Carbon Source to Produce Polyhydroxyalkanoates. *Chemical Engineering Transactions*, 49, 277 - 282.
- Ramos, Andres; Espinosa, Armando; Mendez, Daniel; Cabeza, Ivan; Moreno-Sarmiento, Nubia (2017). Purification of Poly (3-hydroxybutyrate) Produced by Fatty Acid Fermentation Using Organic Polar Solvents. *Chemical Engineering Transactions*, 67, 667 - 672.
- Siracusa, Valentina; Rocculi, Pietro; Romani, Santina; Dalla-Rosa, Marco (2008). Biodegradable Polymers for Food Packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 16(12), 634 - 643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>



Síntesis y caracterización de bases de schiff a partir de isómeros meta y para de fenilendiamina

Synthesis and characterization of schiff bases from meta and para phenylenediamine isomers

Modalidad: Poster

Ingrid Zambrano¹
Stiwenn Rendón²
Andrés Amaya³
Yenny Ávila⁴
Edwin Florez⁵

¹ Universidad Santiago de Cali, QUIBIO, Calle 5 # 62-00, Santiago de Cali, Colombia.

² Universidad Santiago de Cali, QUIBIO, Calle 5 # 62-00, Santiago de Cali, Colombia.

³ Universidad Santiago de Cali, QUIBIO, Calle 5 # 62-00, Santiago de Cali, Colombia.

⁴ Universidad Santiago de Cali, QUIBIO, Calle 5 # 62-00, Santiago de Cali, Colombia.
Yennyavila@usc.edu.co

⁵ Universidad Santiago de Cali, QUIBIO, Calle 5 # 62-00, Santiago de Cali, Colombia.
Edwin.florez00@usc.edu.co

Resumen

Las bases de Schiff son utilizadas por su amplia gama de aplicaciones que poseen. No solo se limitan a su actividad biológica, sino que también se puede resaltar su aplicación como catalizadores orgánicos, mecanismo de triboactividad y en la formación de polímeros. Se sintetizaron dos bases de Schiff a partir de los isómeros-meta y -para fenilendiamina con benzaldehído con rendimientos de 66 % para el isómero meta y 96 % para el isómero para, respectivamente. Los compuestos se caracterizaron con éxito mediante diferentes técnicas como FTIR, RMN (¹H-¹³C), TGA-DSC y espectrometría de masas.

Palabras claves: agentes antimicrobianos; complejos de Schiff; síntesis de bases de Schiff.

Introducción

El uso de antibióticos tiene como función eliminar las bacterias que puedan causar enfermedades. Pero uno de los problemas que existen actualmente es la resistencia que tienen algunas bacterias sobre los antibióticos de uso común lo cual limita la efectividad del tratamiento de los antibióticos para enfermedades que son infecciosas (Teymourinia; Salavati- Niasari; Amiri; Yazdian, 2019). La resistencia a los compuestos antimicrobianos (RAM) ha sido reconocida por la Organización Mundial de la Salud como un problema global desde el 2001.

Existen dos especies bacterianas que son las más usuales de encontrar en alimentos y en ambientes hospitalarios, llegando a causar un gran número de enfermedades y provocar un riesgo para un gran número de personas y producir serios problemas para la salud pública. Dichas bacterias son la *Escherichia coli* (*E.coli*) y *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*). Estas dos bacterias son muy frecuentes de encontrar en la región del Valle del Cauca, especialmente en ambientes hospitalarios de la capital del Valle, Santiago de Cali (Martínez-Buitrago *et al.*, 2014; Chávez-Vivas; Martínez; Esparza-Mantilla, 2017; Soto-Varela; Pérez-Lavalle; Estrada-Alvarado, 2016; Villalobos; Barrero; Rivera; Ovalle; Valera, 2014), lo que lleva a realizar

investigaciones en la implementación de nuevos antibióticos que actúen eficazmente sobre estas bacterias que aquejan actualmente a la región.

Una de las posibles soluciones para combatir dichas enfermedades bacterianas son las bases de Schiff (SB por sus siglas en inglés), debido a que presentan un gran número de aplicaciones las cuales van desde agentes farmacéuticos antitumorales (Sâmia *et al.*, 2019), antibacterianos (Rakesh; Kumara; Ullas; Shivakumara; Gowda, 2019) y antifúngicos (Wei *et al.*, 2019). Dichas bases son sintetizadas mediante una reacción de condensación entre una amina primaria y compuestos carbonilos (cetonas y/o aldehídos) tal como lo descubrió en 1864 Hugo Joseph Schiff (Antony; Arun; David, 2019; Harnsaure, n.d.). En la Figura 1 se muestra la ruta sintética y estructura de las SB.

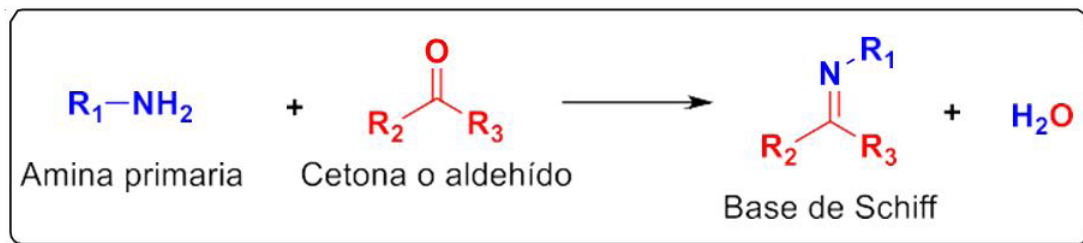


Figura 1. Ruta sintética de la base de Schiff.
Fuente: elaboración propia.

Pero dichas bases no solo han demostrado tener aplicabilidad biológica, sino que estas se han implementado como mecanismo de triboactividad en motores de aceite de parafina (Kumar; Kuntail; Verma; Rastogi; Sinha, 2019) y en la síntesis de biopolímeros a partir de quitosano (Antony *et al.*, 2019; Gonçalves-Barbosa; Gomes-Cavalheiro, 2019). En los últimos años, los biopolímeros sintetizados que han logrado integrar las SB, han despertado la atención entre la comunidad científica, debido a que estos materiales son naturales, biodegradables, ecológicos, de baja toxicidad y biocompatibles con el medio ambiente. Uno de los biopolímeros que se han empleado para tal fin es el quitosano, el cual se puede obtener de unos de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza, la quitina (Barbosa; Attjioui; Leitão; Moerschbacher, 2019). Por otro lado, la presencia del enlace $-C=N-$ facilita que el nitrógeno pueda formar compuestos de coordinación estables entre diferentes centros metálicos, siendo un ligando muy versátil. Esto permite aumentar la actividad biológica que puedan tener los complejos a diferencia del ligando libre, debido a las interacciones que puedan presentar el centro metálico y la estabilidad que le pueda brindar la SB (Rakesh; Kumara; Ullas; Shivakumara; Gowda, 2019).

En el presente proyecto, se han logrado sintetizar dos bases de Schiff a partir de los isómeros -meta y -para de la fenilendiamina con benzaldehído y se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas tales como FTIR, RMN (1H y ^{13}C), espectrometría de masas, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Materiales y Métodos

Síntesis de bases de Schiff (N,N'-dibencil-1,3-fenilendimina y N,N'-dibencil-1,4-fenilendimina)

La siguiente metodología se empleó para la síntesis de las dos bases de Schiff. En un balón de reacción de 50 mL, se adicionó 0,100 mg (1,0 eq) del correspondiente isómero de la fenilendiamina (-meta y/o -para), posteriormente se diluyó en 25 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación hasta que toda la amina se solubilizó por completo. Después se agregó el benzaldehído (2,2 eq) y se obtuvo un precipitado. La mezcla se dejó en agitación por una hora a temperatura ambiente. El compuesto fue filtrado al vacío y se hicieron lavados con 20 mL de metanol y se pusieron a secar en un horno a 80 °C por un periodo de media hora. En la Figura 2 se pudo observar la ruta sintética de las bases de Schiff.

N,N'-dibencil-1,3-fenilendimina (1a)

Sólido de color marrón. Rendimiento 66 %. Punto de fusión: 262,43 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3052 ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2895 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1623 ($\nu_{\text{C=N}}$).

N,N'-dibencil-1,4-fenilendimina (2a)

Sólido de color amarillo. Rendimiento: 96 %. Punto de fusión: 264,96 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3054 ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2876 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1615 ($\nu_{\text{C=N}}$).

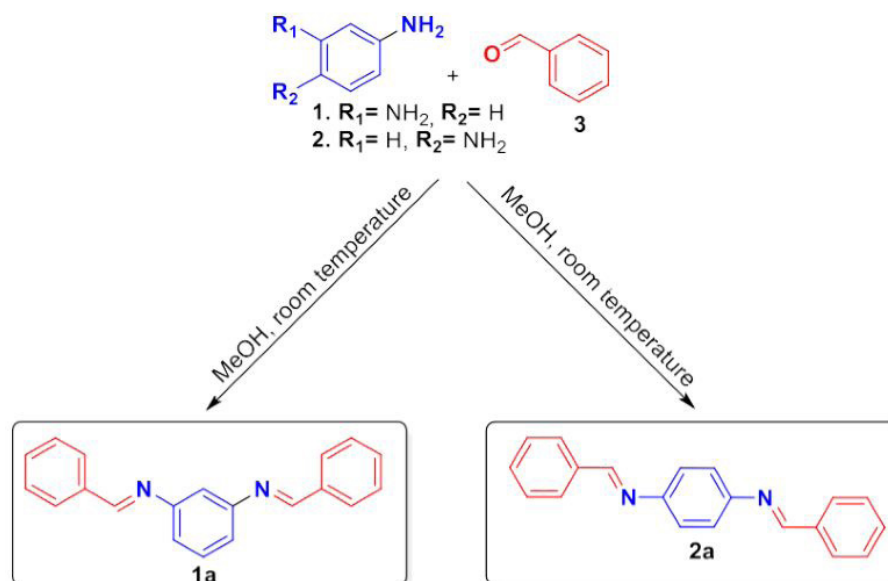


Figura 2. Ruta sintética de bases de Schiff de los isómeros de la fenilendimina.
Fuente: elaboración propia.

Resultados y discusiones

Las bases de Schiff, (1a-2a) fueron sintetizadas en un sólo paso, en el cual se mezcló la m-fenilendiamina (1) y la p-fenilendiamina (2) con benzaldehído (3) a temperatura ambiente en metanol, formándose para ambas iminas un precipitado de color característico.

Ambos compuestos se lograron caracterizar a través de espectroscopia IR, las cuales presentaron bandas de estiramiento fuerte en la región de los $3052\text{--}3054\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace AR-H, y en la región de $1615\text{--}1623\text{ cm}^{-1}$ bandas de tensión fuerte características del enlace C=N del grupo imino de las bases de Schiff. Los compuestos fueron sometidos a análisis térmico (TGA-DSC) con el fin de evaluar la estabilidad térmica de las SB. Las curvas fueron obtenidas en una atmósfera de nitrógeno. Los compuestos presentaron dos pérdidas de masa. La primera corresponde a la pérdida de agua presente en la superficie de las SB y la segunda pérdida involucra la degradación de los compuestos a partir de los 262 y 264 °C respectivamente como se puede apreciar en la Figura 3. Mediante espectrometría de masas se confirmó la masa del ion molecular para el compuesto 1a el cual mostró una relación masa carga de 285. Finalmente, los compuestos también fueron caracterizados por medio de RMN (en CDCl_3) ^1H - ^{13}C para el compuesto 1a y ^{13}C para 2a las cuales mostraron los desplazamientos esperados.

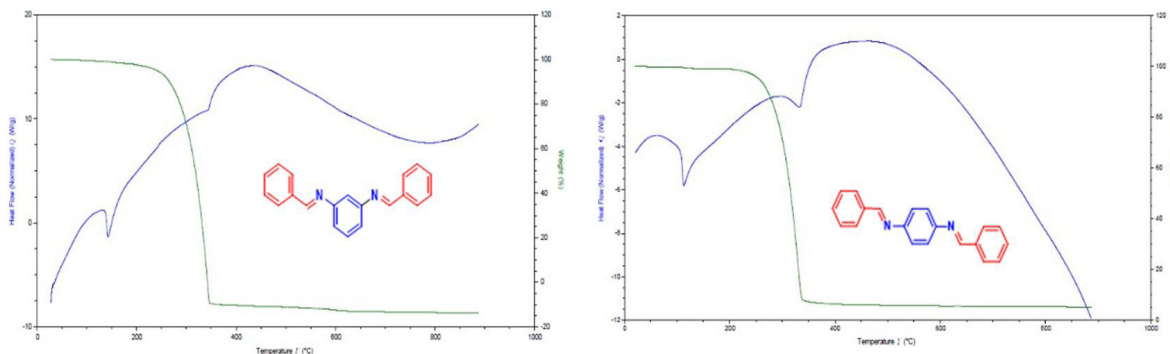


Figura 3. Curva TGA-DSC de las bases de Schiff **1a** y **2a**.
Fuente: elaboración propia.

Conclusiones

Se prepararon dos especies de bases de Schiff empleando los isómeros *-meta* y *-para* fenilendimina con benzaldehído. Mediante técnicas espectroscópicas IR, RMN (^1H , ^{13}C), TGA-DSC y masas se caracterizaron satisfactoriamente cada una de las SB. El siguiente paso es la coordinación a diferentes centros metálicos y someter tanto las SB como los compuestos de coordinación a ensayos biológicos.

Referencias

- Antony, R., Arun, T., & David, S. T. (2019). International Journal of Biological Macromolecules A review on applications of chitosan- based Schiff bases. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 615–633. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.047>
- Barbosa, Hellen; Attjioui, Maha; Leitão, Andrei; Moerschbacher, Bruno (2019). Characterization , solubility and biological activity of amphiphilic biopolymeric Schiff bases synthesized using chitosans. *Carbohydrate Polymers*, 220, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.037>
- Martínez-Buitrago, Ernesto; Hernández, Crithian; Pallares, Crithian; Pacheco, Robinson; Hurtado, Kelly; Recalde, Mónica (2014). Frecuencia de aislamientos microbiológicos y perfil de resistencia bacteriana en 13 clínicas y hospitales de alta complejidad en Santiago de Cali - Colombia. *Infectio*, 18(1), 3–11. [https://doi.org/10.1016/S0123-9392\(14\)70734-9](https://doi.org/10.1016/S0123-9392(14)70734-9)
- Chávez-Vivas, Mónica; Martínez, Alfonsina; Esparza-Mantilla, Mario (2017). Characterization of Staphylococcus aureus obtained from the hospital environment and health care staff at a hospital in the city of Cali. *Biosalud*, 16(2), 22–33. <https://doi.org/10.17151/biosa.2017.16.2.3>
- Gonçalves-Barbosa, Hellen; Gomes-Cavaleiro, Éder (2019). The influence of reaction parameters on complexation of Zn (II) complexes with biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1179–1185. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.113>
- Harnsaure, D. (n.d.). *Eine Reihe*



- Kumar, Bharat; Kuntail, Jyoti; Verma, Dinesh; Rastogi, Rashmi; Sinha, Indrajit (2019). Mechanism of triboactivity of Schiff bases: Experimental and molecular dynamics simulations studies. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111171.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111171>
- Sâmia, Luciana; Parrilha, Gabrieli; Bertoli, Alexandre; Duarte, Helio; Speziali, Nivaldo; Teixeira, Sarah; Kawamura, Bárbara; Kleber-Ferreira, Adilson; Beraldo, Heloisa (2019). Investigation on the cytotoxic effects of nitrogen-mustard-derived Schiff bases. Studies on the reactivity of the N-mustard pharmacophoric group. *Journal of Molecular Structure*, 1178, 274–284.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.029>
- Rakesh, K. P.; Kumara, H. K.; Ullas, B. J.; Shivakumara, J.; Gowda, D. C. (2019). Bioorganic Chemistry Amino acids conjugated quinazolinone-Schiff bases as potential antimicrobial agents: Synthesis, SAR and molecular docking studies. *Bioorganic Chemistry*, 90, 103093.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103093>
- Satheesh, C. E.; Kumar, P. R.; Shivakumar, N.; Lingaraju, K.; Krishna, P. M.; Rajanaika, H.; Hosamani, A. (2019). Inorganica Chimica Acta Synthesis, structural characterization, antimicrobial and DNA binding studies of homoleptic zinc and copper complexes of NO Schiff bases derived from homoveratrylamine. *Inorganica Chimica Acta*, 495, 118929.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.028>
- Soto-Varela, Zamira; Pérez-Lavalle, Liliana; Estrada-Alvarado, Dalidier (2016). Bacterias causantes de enfermedades transmitidas por alimentos: una mirada en Colombia. *Barranquilla (Col.)*, 32(1), 105–122. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/sun/v32n1/v32n1a10.pdf>
- Teymourinia, Hakimeh; Salavati-Niasari, Masoud; Amiri, Omid; Yazdian, Fatemeh (2019). Application of green synthesized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GQDs}$ nanocomposite as high efficient antibacterial agent against *E. coli* and *Staphylococcus aureus*. *Materials Science and Engineering C*, 99, 296–303.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.094>
- Villalobos, A. P.; Barrero, L. I.; Rivera, S. M.; Ovalle, M. V.; Valera, D. (2014). Surveillance of healthcare associated infections, bacterial resistance and antibiotic consumption in high-complexity hospitals in Colombia, 2011. *Biomédica: Revista Del Instituto Nacional de Salud*, 34 Suppl 1, 67–80.
<https://doi.org/10.1590/S0120-41572014000500009>
- Wei, Lijie; Tan, Wenqiang; Wang, Gang; Li, Qing; Dong, Fang; Guo, Zhanyong (2019). The antioxidant and antifungal activity of chitosan derivatives bearing Schiff bases and quaternary ammonium salts. *Carbohydrate Polymers*, 226, 115256.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115256>

Funcionalización de polioleofinas en estado fundido

Functionalization of molten polyolefin

Modalidad: Comunicación oral

Carolina Caicedo¹
Edwin A. Murillo²

¹ Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos – GIDEMP, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria – ASTIN, SENA, Calle 52 No 2 Bis 15, Cali, Colombia. E-mail: ccaicedo60@misena.edu.co

² Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos (GIMAPOL), Departamento de Química, Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia No. 12E-96 Barrio Colsag, San José de Cúcuta, Colombia

El proceso de funcionalización de poliolefinas como el polipropileno (PP) con compuestos hidrofílicos es utilizado comúnmente para producir agentes compatibilizantes (Akbari; Zadhoush; Haghighat 2007; Palacios; Sangroniz; Eguiazabal; Etxeberria; Müller, 2016). El compuesto más utilizado en la funcionalización de PP es el anhídrido maleico (AM). Este material tiene la ventaja de ser polifuncional ya que tiene un doble enlace carbono-carbono y dos grupos ácidos (Diop; Torkelson, 2013; Augier, *et al.*, 2006; Zhang, *et al.*, 2013). Otros compuestos hidrofílicos comerciales que se han utilizado para funcionalizar PP son el anhídrido isoftálico (Yazdani-Pedram; Vega; Quijada, 2001), el polimetacrilato de etilenglicol (Noriman; Ismail; Rashid, 2010) y el ácido acrílico (Gang-sheng; Liu; Zhao; Li-xia; Wei-kang, 2009). El grado de funcionalización (GF) obtenido de estos materiales no ha sido alto y los investigadores todavía están tratando de mejorar esto, utilizando otros métodos o agentes de funcionalización. El principal problema de funcionalización de PP con MA es que grandes cantidades permanecen sin reaccionar, dando un GF muy bajo (~1 % en peso) y disminución del peso molecular (Augier, *et al.*, 2006). Por lo tanto, cuando este material se usa como compatibilizador en mezclas de PP / polímeros hidrofílicos, se deben usar grandes cantidades para obtener compatibilización para estas mezclas. En un estudio realizado por Nova; Arévalo; Murillo (2019) se funcionalizó el PP con un poliéster poliálcool hiperramificado (MHBP) maleinizado mediante el uso de peróxido de dicumilo (DCP) como iniciador para obtener los PP-g-MHBP. Este proceso se llevó a cabo en solución, sin embargo, este método no resulta ecológico. Por lo tanto, la idea es realizar la síntesis en estado fundido (libre de solventes orgánicos). El índice de acidez (IA) del PP-g-MHBP fue menor que el del MHBP y esto aumentó con las proporciones de DCP y MHBP empleadas. La presencia de las señales características de MHBP en los espectros infrarrojos (IR) de los PP-g-MHBP permitió evidenciar la funcionalización de PP con MHBP. El mayor GF presentado por las muestras fue del 9,1 % en peso. Además, todos los ángulos de contacto de PP-g-MHBP fueron más bajos que los de PP e inferiores a 90°. Los valores de viscosidad (η) de los PP-g-MHBP fueron más bajos que los del PP. El módulo de Young, la máxima resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de los PP-g-MHBP fueron independientes del contenido de DCP y grado de funcionalización (Caicedo; Murillo, 2019).

Referencias

- Akbari, M.; Zadhoush, A., Haghighat, M. (2007). PET/PP blending by using PP-g-MA synthesized by solid phase. *Journal of applied polymer science*, 104(6), 3986-3993. <https://doi.org/10.1002/app.26253>
- Augier, S.; Coiai, S.; Gragnoli, T.; Passaglia, E.; Pradel, J. L.; Flat, J. J. (2006). Coagent assisted polypropylene radical functionalization: monomer grafting modulation and molecular weight conservation. *Polymer*, 47(15), 5243-5252. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.049>



- Caicedo, C.; Murillo, E. A. (2019). Structural, thermal, rheological, morphological and mechanical properties of polypropylene functionalized in molten state with maleinized hyperbranched polyol polyester. *European Polymer Journal*, 118, 254-264.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.005>
- Diop, M. F.; Torkelson, J. M. (2013). Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization. *Polymer*, 54(16), 4143-4154.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.003>
- Gang-sheng, T.; Liu, T.; Zhao, L.; Li-xia, H.; Wei-kang, Y. (2009). Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of polypropylene grafted acrylic acid with high grafted content and small gel percent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 48(3), 261-268.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.017>
- Noriman, N. Z.; Ismail, H.; Rashid, A. A. (2010). Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. *Polymer testing*, 29(2), 200-208.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.11.002>
- Nova, M.; Arévalo, Y.; Murillo, E. A. (2019). Functionalization in solution of polypropylene with a maleinized hyperbranched polyol polyester: Structural, thermal, rheological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(2), 46932.
<https://doi.org/10.1002/app.46932>
- Palacios, J. K.; Sangroniz, A.; Eguiazabal, J. I.; Etxeberria, A.; Müller, A. J. (2016). Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents. *European Polymer Journal*, 85, 532-552.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.010>
- Yazdani-Pedram, M.; Vega, H.; Quijada, R. (2001). Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer*, 42(10), 4751-4758.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00816-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00816-8)
- Zhang, M.; Colby, R. H.; Milner, S. T.; Chung, T. M.; Huang, T.; Degroot, W. (2013). Synthesis and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene with a well-defined molecular structure. *Macromolecules*, 46(11), 4313-4323.
<https://doi.org/10.1021/ma4006632>

Uso de materiales poliméricos como soporte para capas de óxidos metálicos auto desinfectantes

Use of polymeric materials as a support for layers of metal oxides self disinfectants

Modalidad: Comunicación oral

Cesar Pulgarín¹

¹ **Group of Advanced Oxidation Processes**, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Lausanne, Switzerland

Pathogen bacteria can survive on surfaces and lead to contamination by spreading. This issue is particularly important in hospitals where hospital-acquired infections (HAIs) represent a health danger, especially combined with the increase of antibiotic resistance in bacteria. A patient (or the caregiver) can be affected by HAIs after being in contact with contaminated medical utensils, but also after contact with frequently touched surfaces in hospitals. Rigorous sterilization of the medical equipment, appropriate hand washing and thorough cleaning are promoted to lower HAIs risk. Nonetheless, a study on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) contamination in hospitals found that MRSA is detected in 74 % of cases prior to cleaning and on 66 % of test surfaces after cleaning.

Country	Year	Antibiotic Group	S	I	R	Total N	%S	%I	%R
Austria	2014	MRSA	2443	0	208	2651	92.2 %	0.0 %	7.8 %
France	2014	MRSA	4529	0	955	5484	82.6 %	0.0 %	17.4 %
Germany	2014	MRSA	2740	0	367	3107	88.2 %	0.0 %	11.8 %
Italy	2014	MRSA	1417	0	716	2133	66.4 %	0.0 %	33.6 %
United Kingdom	2014	MRSA	2124	0	271	2395	88.7 %	0.0 %	11.3 %

Fig. 1 Percentage of *Staphylococcus aureus* resistant (R) to Methicillin in different countries
(Taken from the page web of European Centre for Disease Prevention and Control)

This is why the development of antibacterial films represents a way to address the problem, as a complement to proper hygiene and cleaning habits. The development of appropriate self-disinfecting coatings, active under indoor and outdoor environments without any further intervention, could contribute to limit pathogen transmission.



De la idea a la innovación: material antiplama de resina poliéster con fibra de vidrio

The idea innovation equipment antiplama polyester resin fiberglass

Modalidad: Comunicación oral

Alfredo Maciel¹

¹ Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en materiales.

En un nanocompuesto polimérico, la suma de las propiedades de cada uno de los componentes debe dar como resultado un material con propiedades intermedias entre las de sus componentes. En el material desarrollado, la arcilla aportó las propiedades antiplama. El nanocompuesto polimérico superó holgadamente la prueba de resistencia a la flama de acuerdo a la norma ASTM D-5048. El nanocompuesto, que originalmente fue desarrollado con arcillas importadas, requirió de adaptar la tecnología con arcillas nacionales, para hacerlo más competitivo desde el aspecto financiero. Para la búsqueda de posibles usuarios de la tecnología, se participó en el Programa de Nodos Binacionales de Innovación desarrollado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México, en colaboración con la National Science Foundation (NSF), participamos con el proyecto “Nanocompuesto de Resina poliéster Antiplama”. El objetivo del programa radica en identificar la pertinencia del desarrollo tecnológico; es decir, conocer quién es el segmento del cliente a quien va dirigido el desarrollo. Como académico, resultó de gran ayuda el participar en este proyecto, ya que se cambia el paradigma de la investigación, ya que se migra del contexto del laboratorio hacia el exterior, ya muchas veces no se tiene claro si lo que se está estudiando o investigando tendrá o no una aplicación comercial, y, más aún, si realmente se está realizando innovación. El programa se realizó en 8 semanas, a lo largo de las cuales se lograron 107 entrevistas. Como principal herramienta se desarrolló el Business Model Canvas, por medio del cual es posible visualizar en una sola página, a diferencia de los planes de negocio convencionales, los siguientes aspectos: Segmento de Cliente, Propuesta de Valor, Relación con los Clientes, Canales de Distribución, Actividades Clave, Recursos Clave, Socios Clave, Estructura de Costos y Vías de Ingresos. Las entrevistas se llevaron a cabo en diferentes centrales de bomberos, con organizaciones de fabricantes de resinas nacionales e internacionales, con fabricantes de retardantes de flama internacionales, con la industria de la pirotecnia, con los fabricantes de aerogeneradores de electricidad, los fabricantes de partes para aeronaves, los fabricantes de tubería para agua potable y de drenajes. Otro sector importante que se entrevistó posteriormente fue a los productores de arcillas en la ciudades de Cuencamé, y Gómez Palacio (Estado de Durango), Agua Blanca (Estado de Hidalgo), Huayacotla y Palo Bendito, (Estado de Veracruz) y Amozoc (Estado de Puebla) de donde se colectaron 24 muestras de diferentes minas de arcilla. El resultado de todo el proceso fue la visualización de costos y ganancias. Durante el ejercicio se determinó la pertinencia del desarrollo tecnológico: se encontró que tiene un nivel 4 de TRL. El hallazgo más importante después de haber llevado a cabo las entrevistas a los posibles usuarios de la tecnología fue que puede ser útil para los fabricantes de cabinas para tráileres y los fabricantes de autobuses. De las arcillas recolectadas se seleccionaron cuatro de Durango: de las minas Rebeca y Cerro Prieto, y las arcillas Sódica A y Sódica B de la empresa Arcillas Industriales de Durango, por su alto contenido de sodio, su mayor tiempo de suspensión y su mayor similitud en el difractograma por rayos X a la arcilla importada.