



SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE BIOPOLÍMEROS EN 1,1,1,2-TETRAFLUOROETANO LÍQUIDO

Alberto López Luna, Miquel Gimeno, Eduardo Bárzana

Departamento de Alimentos y Biotecnología. Laboratorio 314. Facultad de Química-Edificio E, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F.
e-mail: alopezl21@yahoo.com.mx

Biopolímeros, Enzima, Fluidos Comprimidos

Introducción. En la actualidad, los envases de plástico son muy durables, y esto es un problema para el medio ambiente, además se fabrican a partir de derivados del petróleo, que son fuentes no renovables y pueden tener sustancias de bajo peso molecular altamente tóxicas. Los científicos e ingenieros vienen desarrollando plásticos biodegradables obtenidos de fuentes renovables, como plantas y bacterias, y su estructura que puede ser destruida por microorganismos. Por otro lado, existe un creciente interés en el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos eco-eficientes, enmarcados en la denominada "química verde" o "química limpia". Una de las más importantes es utilizar fluidos comprimidos (FC) como disolventes, (ejemplo scCO_2). El objetivo es demostrar la posibilidad de sintetizar macromoléculas (Polilactido, Poliglicolido y Polímeros Hiperramificados), mediante el uso de una enzima comercial (Novozym 435) como catalizador en un fluido distinto al scCO_2 , como el TFE líquido, ya que este posee propiedades distintas al CO_2 comprimido, como son la mejor solubilización de sustancias polares, siendo esta propiedad la que se pretende potenciar en la presente investigación.

Metodología. El monómero en estudio fue introducido en un reactor de alta presión de 40 mL (20% p/v con respecto al reactor para L-lactido (LA) y glicolido (GA)), para el caso de los polímeros hiperramificados (35% v/v de ϵ -Caprolactona (CL) o δ -Valerolactona (VL) con respecto al reactor y 10% p/v de ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (BHB) con respecto al monómero) junto con la Novozym 435 (Lipasa B de *Candida antarctica* inmovilizada). Se inyectó TFE al reactor y se calentó a la temperatura de trabajo (65°C), de nuevo se inyectó TFE hasta alcanzar la presión de trabajo (25 bar).

Resultados y discusión. Las condiciones de reacción (t, aw, T y P) se fijaron a partir de reportes previos^{3,4}. La evaluación de las diferentes lactonas se muestra en el Cuadro 1. Los rendimientos para polilactido (PLA) fueron menores al 2%, la reacción control nos sugiere que la polimerización no se lleva a cabo enzimáticamente, sin embargo la síntesis de poli(δ -Valerolactona) (PVL) si es vía enzimática siendo esta mejor que la polimerización en masa en rendimiento y peso molecular, sin embargo al adicionar LA con VL la polimerización se inhibe concluyendo que la presencia de grupos ω -metilo en el LA inhiben la reacción por impedimento estérico. Los rendimientos para el poliglicolido (PGA) fueron menores

al PVL, esta se lleva a cabo enzimáticamente ya que carece de grupos metilo que impidan la reacción. También fue posible sintetizar polímeros hiperramificados de P(VL-co-BHB) y P(CL-co-BHB) con buenos rendimientos. La ramificación se confirmó por ^1H RMN y MALDI-TOF. En todas las reacciones se observa un rendimiento máximo y después un declive lo que nos hace pensar que en el sistema de reacción existe un equilibrio entre polimerización e hidrólisis (degradación del polímero) este último aparece después de cierto tiempo y entra en competencia con la polimerización.

Cuadro 1. Polimerización enzimática de lactonas en TFE líquido

Polímero	aw _i	Tiempo	Rend. (%)	MnX10 ⁻³
PLA	≤0.16	48	1.57	-
PLA	0.22	48	1.31	-
PLA ^a	0.22	48	1.24	-
PVL	≤0.16	48	65.07	5.2
PVL ^b	≤0.16	48	14.31	1.5
PVL ^a	≤0.16	48	0.39	-
P(VL-LA)	≤0.16	48	-	-
P(VL-LA) ^b	≤0.16	48	0.04	-
PGA	≤0.16	72	10.69	1.4
PGA ^a	≤0.16	72	2.05	-
P(GA-LA)	≤0.16	24	13.65	5.3
P(VL-BHB)	≤0.16	48	44.97	3.1
P(CL-BHB)	≤0.16	48	54.07	2.5

^aReacción control con lipasa desactivada

^bPolimerización en masa

Conclusiones. Es posible sintetizar macromoléculas de origen natural (poliglicolido) así como polímeros hiperramificados mediante la utilización de una enzima en 1,1,1,2-tetrafluoroetano líquido como medio de reacción.

Agradecimiento. CONACYT (Beca Doctorado), USAI (FQ, UNAM), Dr. José L. Gallegos (INMEGEN), M. en C. Gerardo Cedillo y Q. Miguel A. Canseco (IIM, UNAM).

Bibliografía.

- Matsumura S, (2006), Enzymatic Synthesis of Polyesters via Ring-Opening, *Adv. Polym. Sci.*, 194: 95-132.
- Saul S, Corr S, Micklefield J, (2004), Biotransformations in Low-Boiling Hydrofluorocarbon Solvents, *Angew. Chem. Int.*, 43: 5519-5523.
- García R., Gimeno M., Bárzana E., (2007), Use of Liquid 1,1,1,2-Tetrafluoroethane as Solvent Media for Enzyme-Catalyzed Ring-opening Polymerization of Lactones, *Macromol.*, 40: 4119-4120.
- García R., Gimeno M., Bárzana E., (2008), Effect of the initial water activity on the yields and molecular weights of the lipase-catalysed synthesis of aliphatic in low pressure liquid R-134a, *e-Polym.*, 019: 1- 6.