

CAPÍTULO 5

Polímeros de fuentes renovables y biodegradables

Tamara Oberti

Monómeros de origen natural y su empleo en la síntesis de polímeros

Una de las tendencias actuales en el campo de los polímeros es la obtención de materiales a partir de productos naturales o fuentes renovables, ya sea por modificación química, a partir de mezclas compatibles o por la obtención de nuevos polímeros empleando bloques de construcción de bajo peso molecular derivados de fuentes naturales. La principal justificación de estas estrategias es el carácter omnipresente y renovable de la mayoría de los productos naturales, cuya producción está garantizada por la energía solar. El principal objetivo es la obtención de materiales con similares propiedades a las de los productos obtenidos a partir de derivados del petróleo y la factibilidad de lograr productos biodegradables.

Los monómeros de origen natural más utilizados por su facilidad de polimerizar o por su capacidad de combinación con monómeros sintéticos y por las grandes prestaciones que ofrecen los polímeros logrados a partir de ellos son los triglicéridos (ésteres del glicerol), ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, sus derivados y los terpenos. En la naturaleza se hallan presentes muchos compuestos que potencialmente pueden utilizarse como materia prima para la obtención de productos poliméricos. Estas sustancias rara vez se encuentran en forma pura, sino como una mezcla de productos, como es el caso de los triglicéridos. Estos pueden ser grasas o aceites, lo cual depende del punto de fusión (p.f.) del material, que a su vez está relacionado con el número de insaturaciones presentes en el ácido graso del cual provienen (a mayor número de dobles enlaces, menor p.f.). Los triglicéridos se encuentran en animales y vegetales por lo que para su extracción se utiliza en el primer caso sebos y huesos mientras que, en el segundo caso se utilizan plantas, semillas, frutos, etc. Los aceites vegetales son los más utilizados como fuentes de monómeros para luego obtener biopolímeros, tal es el caso de aceitunas y semillas oleaginosas como girasol, palma, soja, entre otras. Dado que la composición del triglicérido depende significativamente de su fuente natural, el correspondiente biopolímero obtenido también presentará propiedades particulares según el origen del monómero. Con el fin de obtener polímeros a partir de los triglicéridos, ácidos grasos o sus ésteres se siguen básicamente dos estrategias, la primera de ellas es aprovechar los grupos funcionales en dichas moléculas

(dobles enlaces, alcoholes o esteres) y realizar la polimerización directamente o bien generar una modificación química a partir de tales grupos y luego obtener el biopolímero [Conti Silva J.A., 2021]. Debido a la baja reactividad de los mencionados grupos funcionales, la segunda estrategia es la más utilizada.

El proceso de polimerización directa de estas sustancias es conocido desde hace mucho tiempo y se denominó “secado” porque ocurre por la acción del O₂ del aire dando lugar a una película entrecruzada. Estas reacciones surgen de la reactividad de las uniones C-H situadas próximas a una insaturación. El mecanismo de la óxido-polimerización es, esencialmente el mismo al de la oxidación de los elastómeros que contienen un gran número de insaturaciones, tales como el poliisopreno y el polibutadieno (se forman los radicales libres por abstracción de un átomo de H). Estas sustancias se utilizan como vehículo de tintas para impresión y en tratamientos de pinturas y superficies.

En cuanto a las modificaciones químicas, que pueden llevarse adelante tanto con los triglicéridos como con los ácidos grasos o sus esteres, se encuentran las reacciones de Diles-Alder sobre los dobles enlaces con anhídrido maléico. Dichas modificaciones se realizan para aumentar la velocidad de secado e introducir miscibilidad con el agua después de la hidrólisis de la función anhídrido, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.1. También se utilizan otros dienófilos, tales como bismaleimida, con el fin de obtener redes entrecruzadas térmicamente reversibles.

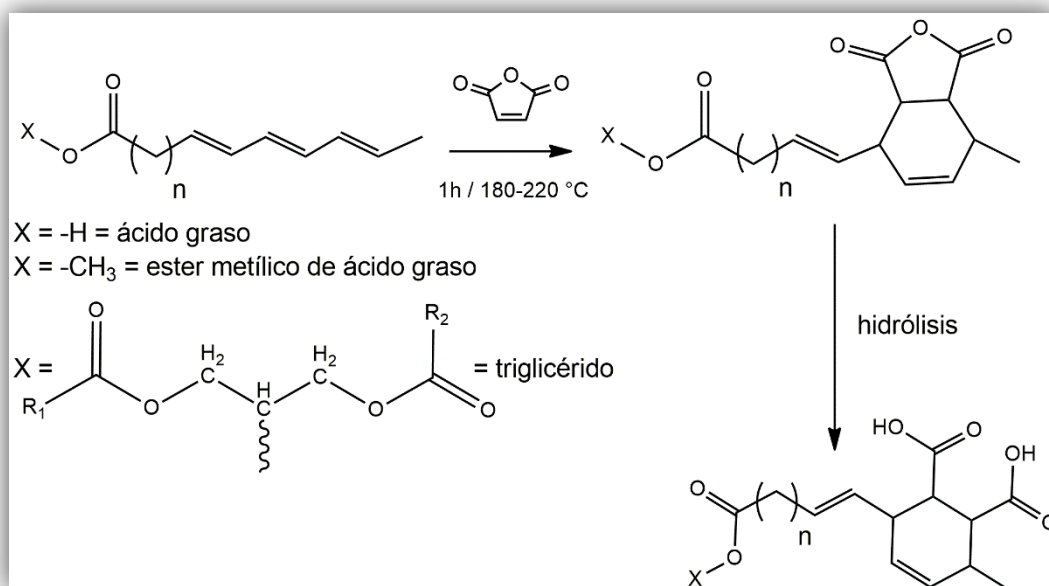


Figura 5.1: Reacción de Diels Alder y posterior hidrólisis sobre dobles enlaces.

A partir de los monómeros obtenidos por derivatización de lípidos pueden sintetizarse poliésteres lineales, poliuretanos, poliamidas, etc. Un ejemplo lo constituyen los derivados de aceite de ricino (mal llamado aceite de castor) que se obtienen a partir del prensado de semillas

de Ricino. Aproximadamente el 75% de los triglicéridos presentes en dicho aceite provienen del ácido ricinoleico el cual contiene grupos funcionales OH (Figura 5.2). Debido a la funcionalidad propia del aceite se los emplea como fuente de alcoholes en la síntesis de poliuretanos entrecruzados, aptos para su uso en recubrimientos. Debido a la alta hidrofobicidad de los materiales anteriormente obtenidos, se realiza la epoxidación de los dobles enlaces con el fin de incorporar grupos -OH a la estructura y así obtener poliuretanos con diferentes propiedades.

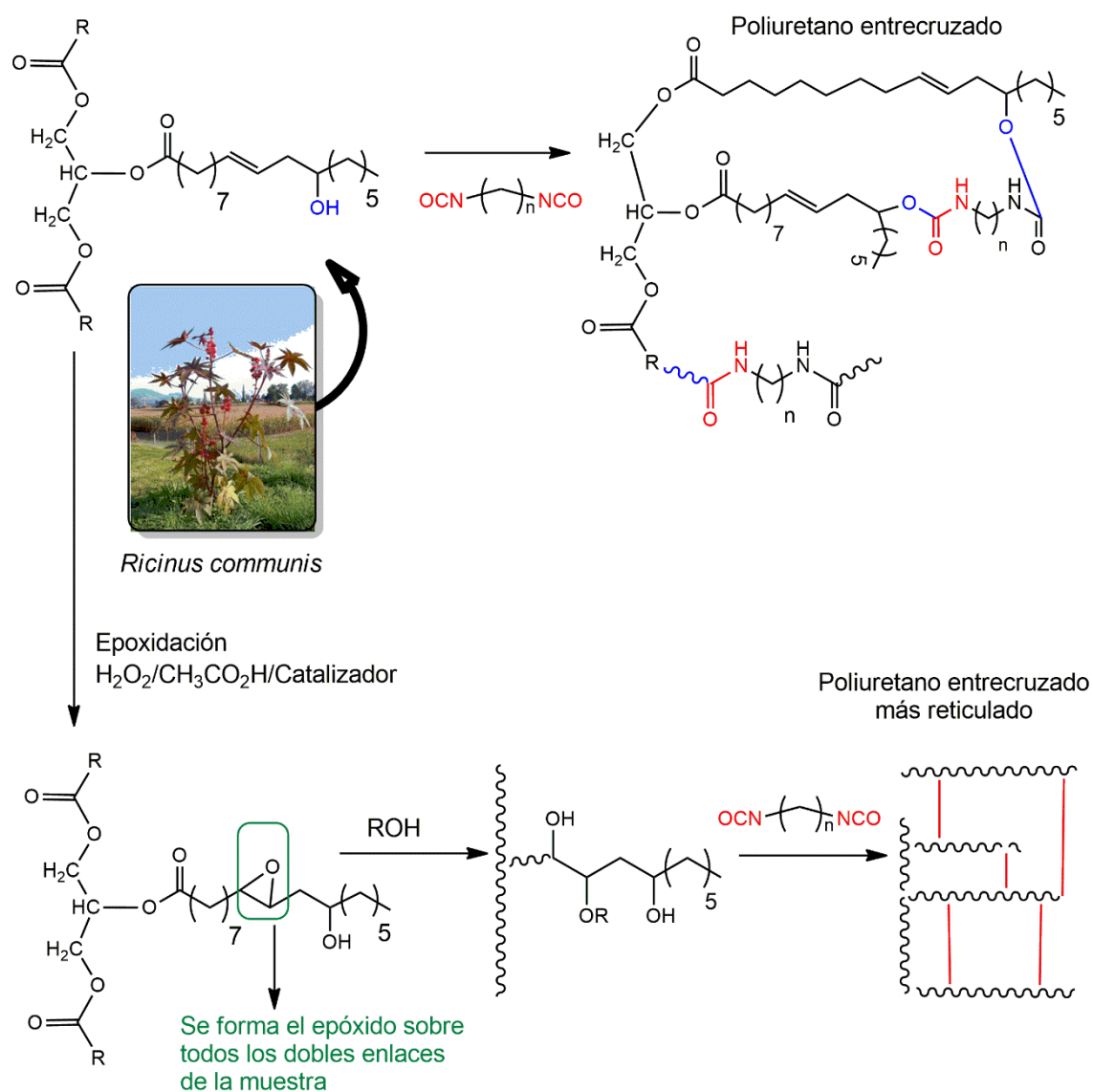


Figura 5.2: Obtención de poliuretanos con distinto grado de reticulación a partir de aceite de ricino sin derivatizar o derivatizado.

No solo la epoxidación puede ser utilizada para incorporar grupos hoxidrilos sino que pueden utilizarse todas las reacciones conocidas de la química orgánica para dicho fin, tales como: transesterificación con polioles, acoplamiento con tioles, ozonólisis reductiva, entre otras.

Como se mencionó anteriormente, los monómeros naturales se emplean para sintetizar, entre otros, poliésteres. La Figura 5.3 muestra la obtención de este tipo de polímeros previa reacción de metátesis.

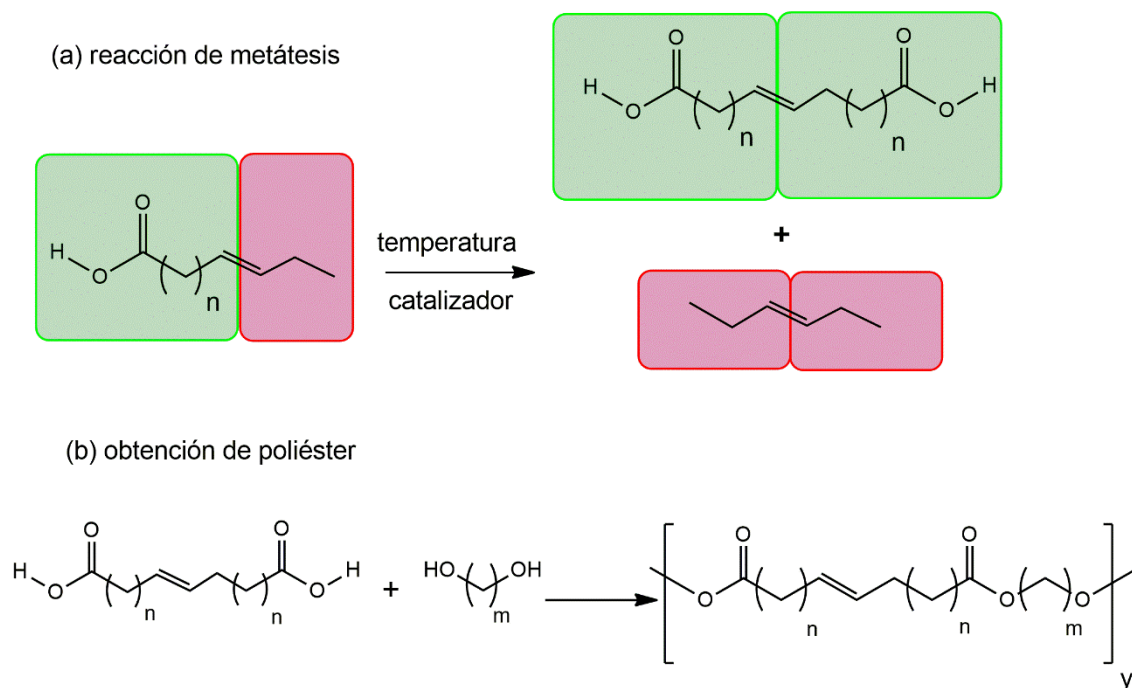


Figura 5.3: Esquema de reacción general de derivatización de un ácido graso por (a) metátesis, para obtener (b) un poliéster lineal.

La metátesis en una olefina puede considerarse una reacción en la cual todos los dobles enlaces presentes se cortan y se reordenan de forma estadística. Así los nuevos monómeros bifuncionales pueden reaccionar con dioles y generar poliésteres, con diaminas para dar lugar a poliamidas lineales, también se pueden lograr poliolefinas en el caso de metátesis con otros compuestos conteniendo dobles enlaces y poliéteres para lo cual primero se efectúa la epoxidación del doble enlace terminal y luego se realiza la polimerización por apertura de anillo del grupo epóxido mediante catalizador metilaluminoxano (MAO)/acetilacetato.

Otros de los productos naturales estudiados en los últimos años como bloques de construcción o monómeros para la obtención de polímero son los **terpenos**, ampliamente distribuidos en la naturaleza, entre los cuales los monoterpenos con estructura lineales o cíclicas han sido los más estudiados [Belgacem M. N., 2008]. La principal fuente natural de terpenos es la turpentina, fracción volátil aislada de la resina del pino. Su composición química varía dependiendo de la especie de la cual se aísle, localización geográfica y método de extracción. Los principales terpenos que la constituyen son monoterpenos con estructuras acíclicas y cíclicas, entre los cuales los componentes mayoritarios con α - y β -pineno. Algunas de estas estructuras se presentan en la Figura.5.4

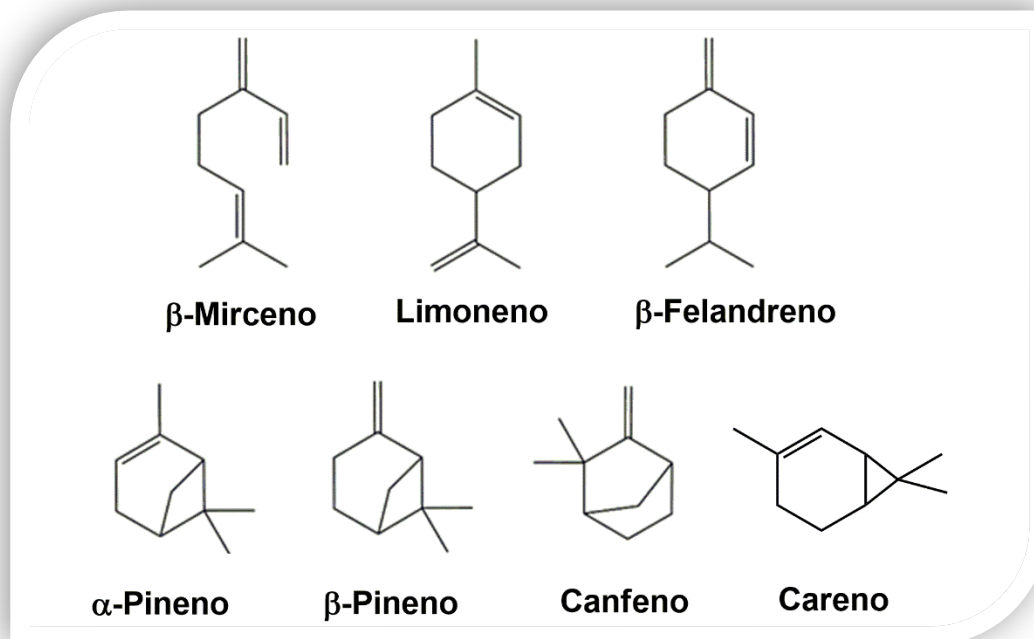


Figura 5.4: Principales monoterpenos componentes de la turpentina.

Debido a su estructura química el β-pineno pueden polimerizar fácilmente mediante polimerización catiónica, empleando principalmente iniciadores ácidos de Lewis, tal como el AlCl₃. El mecanismo de este tipo de reacción se presentó en el capítulo 4 y aquí se representa la reacción en forma sintética (Figura 5.5)

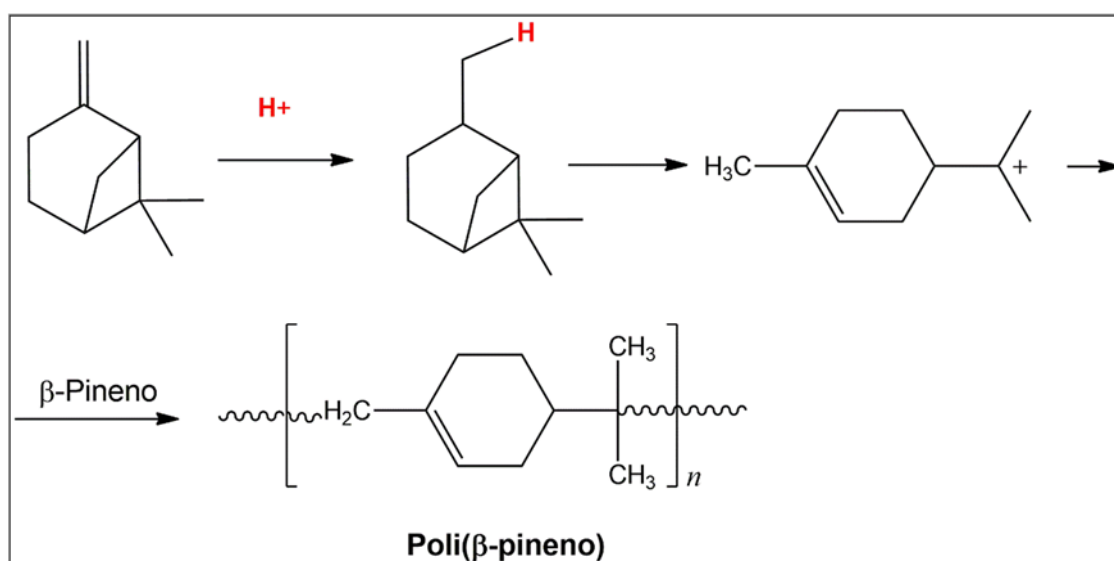


Figura 5.5: Polimerización catiónica de β-pineno.

De manera similar otros terpenos han sido investigados como monómeros para la obtención de posibles polímeros derivados de fuentes renovables.

Los tipos de reacciones que mencionamos solo intentan ejemplificar los casos más estudiados y para nada pretende ser completa. Intentamos mostrar las tendencias actuales y su interés desde el punto de vista científico y tecnológico, así como las nuevas posibilidades para la obtención de materiales alternativos a los de uso masivo como son los derivados del petróleo. A continuación, se nombran los polímeros naturales más abundantes en la naturaleza, sus características y algunos de sus usos más comunes de manera somera.

Polímeros naturales de origen vegetal:

Polisacáridos

Los polisacáridos son polímeros compuestos por hidratos de carbono que están presentes en plantas, animales y microorganismos, donde cumplen funciones estructurales o de almacenamiento de energía. En el presente apartado mencionaremos algunos de los polisacáridos más comunes, se describirán sus características estructurales, las propiedades principales y las modificaciones químicas más usuales.

La **celulosa** (*cellulose* en inglés) es el polisacárido más abundante en la naturaleza ya que forma parte de la pared celular vegetal, compone el 50% de la madera y es el constituyente principal del algodón. Estructuralmente está formado por unidades de glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico [Seymour-Carraher, 2008]. Tanto la estructura del polisacárido como sus principales reacciones de derivatización se muestran en la Figura 5.6.

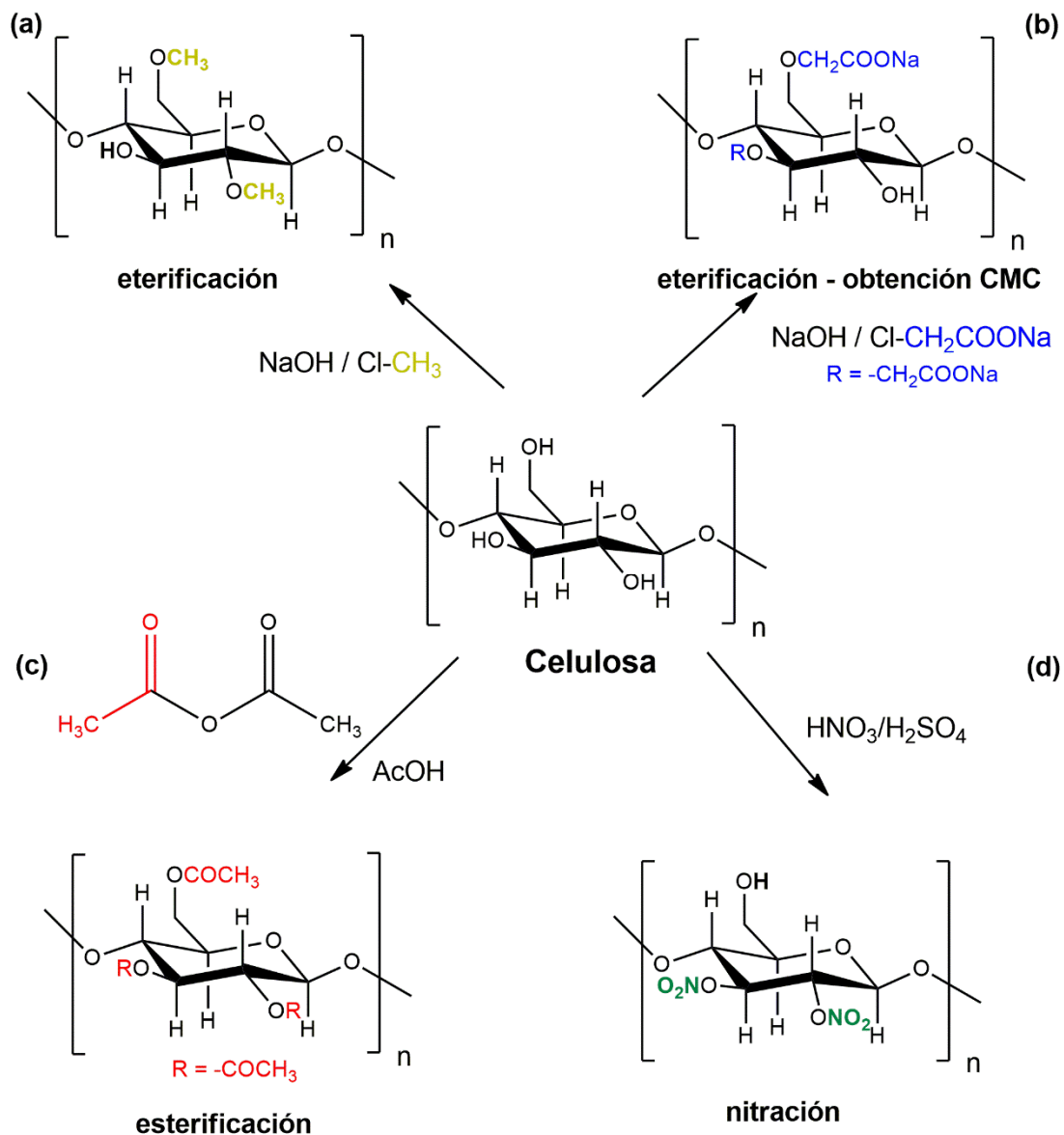


Figura 5.6: Estructura de la celulosa y sus derivados: a: metilcelulosa; b: carboximetilcelulosa; c: triacetato de celulosa y d: nitrato de celulosa.

La celulosa es muy utilizada en la industria del papel, textil, alimenticia, entre otras, además también se emplea como biomaterial, por ejemplo, en el diseño de órganos artificiales como componente principal en funciones de filtrado. La celulosa se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas debido a su alto grado de cristalinidad, buena estabilidad térmica y lenta biodegradabilidad. Por otro lado, exhibe algunos inconvenientes como baja solubilidad en la mayoría de los solventes, pobre termoplaticidad y poca resistencia a la abrasión.

Para subsanar algunos de los inconvenientes mencionados, por ejemplo, su baja solubilidad en agua debida a los puentes de hidrógeno intramoleculares, se obtienen materiales como ésteres y éteres de celulosa los cuales presentan mayor solubilidad en agua. De esta manera se

obtiene la **metilcelulosa** (Figura 5.6 a); dado que los grupos alcoxi reducen las interacciones por puente de H, los productos de reacción son solubles en agua y la misma disminuye a medida que decrece el grado de sustitución (GS). La metilcelulosa se utiliza ampliamente como mejorador de viscosidad y como espesante. Otro de los derivados muy utilizado, es la **carboximetilcelulosa** (CMC), que se obtiene por tratamiento de la celulosa con NaOH concentrado y en caliente (Figura 5.6 b); de esta manera se rompen los puentes de hidrógeno intramoleculares y luego el cloruro de alquilo puede acceder a los grupos -OH (de las posiciones 2, 3 ó 6) y así generar la reacción de derivatización. La CMC con grado de sustitución entre 0,5 y 0,8 es utilizada en detergentes y en apresto textil, en cambio aquella con mayor GS es empleada como espesantes y en composiciones de “lodos de perforación” en pozos petrolíferos. Entre los ésteres, el **triacetato de celulosa**, se obtiene por tratamiento del polisacárido con ácido acético en anhídrido acético (Figura 5.6.c), el producto es soluble en cloroformo y en otros solventes medianamente polares como, por ejemplo, acetona. Se utiliza como fibra para usos especiales tales como, películas fotográficas, cinematográficas, de RX, etc. Otro de los derivados, tal vez el más antiguo, es el **nitrate de celulosa** (llamado incorrectamente nitrocelulosa). Se obtienen productos con distinto grado de sustitución según sea la concentración de ácido nítrico utilizada. La versión comercial posee un GS de 2 (grupos nitrate por cada unidad de glucosa). A pesar de su inflamabilidad se sigue utilizando, principalmente como recubrimiento.

También se logra la derivatización de la celulosa con hidróxido de sodio para generar la respectiva sal y si se utiliza posteriormente S_2C se obtiene el correspondiente **xantato de celulosa** (también denominado viscosa), muy utilizado en la industria textil por su factibilidad para formar fibras. Luego, la celulosa es regenerada por tratamiento de las fibras anteriores con Na_2SO_4 , H_2SO_4 , y $ZnSO_4$ (Figura 5.7) que posteriormente es sometida a un proceso de extrusión para producir celofán (mediante ranura) o rayón (mediante orificio).

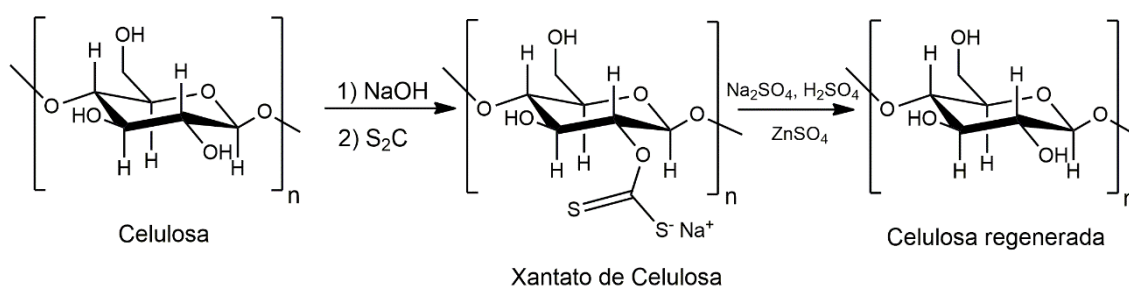


Figura 5.7: Derivatización de celulosa para lograr fibras.

Con el fin de obtener nuevos materiales con aplicaciones en áreas dominadas por los polímeros sintéticos, pero con grandes diferencias en los costos, se observa que en la actualidad las principales tendencias son hacia la obtención de injertos sobre este y otros polisacáridos [Kumar M.,2021]. La modificación más estudiada se basa en la adición radical de monómeros vinílicos. Los mayores intentos son hacia la optimización del copolímero minimizando la

homopolimerización vinílica (reacción paralela) y la búsqueda de rutas simples y económicas. Se han utilizado una gran variedad de métodos químicos y físicos de activación del sustrato para producir un buen rendimiento de sitios radicales, usualmente en medio acuoso. Por ejemplo, mediante persulfato o sistemas redox ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$):

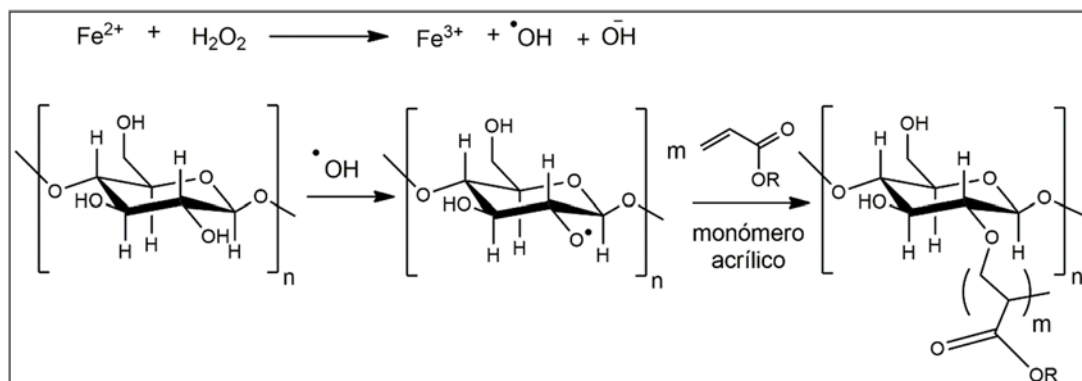
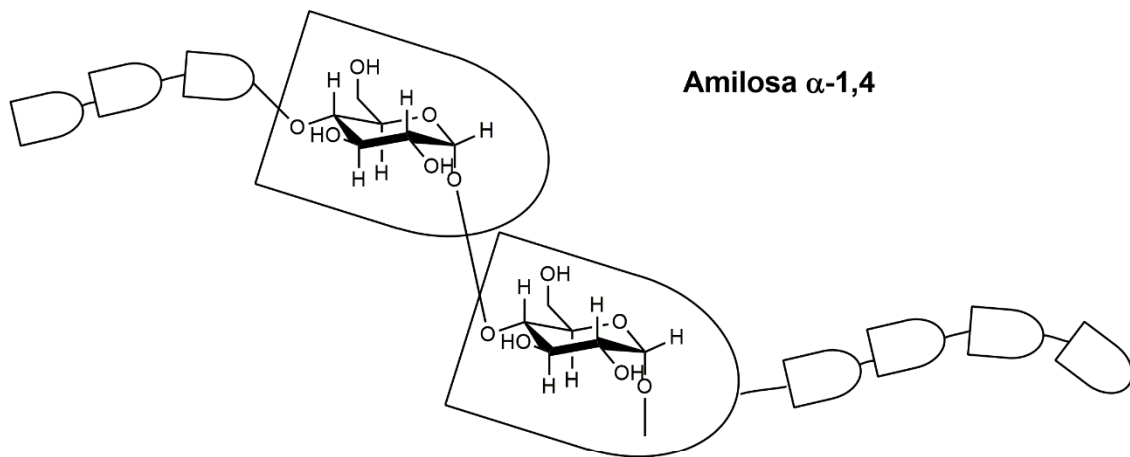


Figura 5.8: Obtención de injertos vinílicos a partir de celulosa.

También se ha investigado la activación fotoquímica mediante el uso de sensibilizadores comunes (benzofenonas) que actúan por abstracción de H de los OH de la celulosa, dando lugar al radical cetilo que inicia el injerto del monómero agregado. Otros copolímeros de injerto se han obtenido mediante otros tipos de mecanismos, por ejemplo, por iniciación aniónica, catiónica o por reacciones de policondensación. Las propiedades de estos productos, tales como su comportamiento mecánico, resistencia térmica, estabilidad dimensional, afinidad al agua, solubilidad en solventes orgánicos, resistencia a la luz, al fuego y productos químicos agresivos, capacidad de intercambio iónico, fijación de colorantes han sido extensamente probadas teniendo en cuenta sus potenciales aplicaciones como fibras en industrias textiles, del papel y cartón. El área más promisoria del desarrollo de los derivados de celulosa por injerto está vinculada a la extremadamente alta absorbanza de agua y actividad como “polielectrolito” (un polímero cuyas unidades repetitivas transportan una carga). La capacidad de superabsorbencia se ha transformado en una de las propiedades más buscadas a partir de los requerimientos para usos sanitarios, de acondicionamientos de suelos, aplicaciones médicas y secado de líquidos orgánicos. Así, algunos copolímeros de injerto que transportan aniones poliacrilato exhiben muy buen comportamiento y pueden reemplazar a los poliacrilatos entrecruzados sintéticos, que no son biodegradables.

El **almidón** (*starch* en inglés) es un polisacárido compuesto por otros dos: amilosa y amilopectina. El monosacárido que los compone es la glucosa, en el caso de la amilosa son uniones 1,4 que generan un polisacárido lineal mediante enlaces α , en cambio en la amilopectina dicho monosacárido también puede unirse mediante enlaces glicosídicos α -1,6, lo cual da origen a ramificaciones como se muestra en la siguiente figura:



Amilopectina unidades α -1,4 con ramificaciones α -1,6

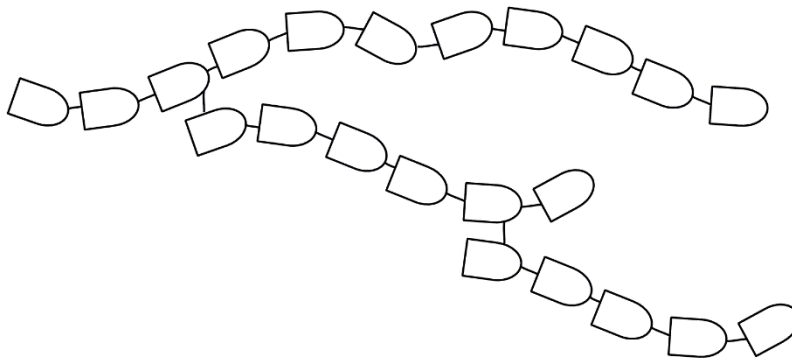


Figura 5.9: Estructura del almidón (amilosa y amilopectina).

El almidón es un material muy estudiado y el tipo de reacciones llevadas a cabo sobre él a fin de realizar su derivatización, son similares a las de la celulosa. Así, se ha sintetizado carboximetilalmidón, xantatos y copolímeros tipo injerto, por ejemplo, con estructuras polielectrolíticas para materiales superabsorbentes. Es un polímero natural que junto a otros polímeros como el polietileno o el ácido poliláctico se emplea como biopolímero en la fabricación por ejemplo de bolsas de supermercado.

La **quitina** (*chitin* en inglés) si bien es el biopolímero más abundante entre los invertebrados (caparazón de crustáceos y pluma del calamar), al ser un polisacárido y estar también presente en hongos se lo describe en la presente sección del capítulo. Al igual que la celulosa, es un polímero lineal con unidades β -1,4 glicosídicas y en la posición 2 presenta un grupo N-acetilo (Figura 5.10 azul). Dado que la quitina es insoluble en la mayoría de los solventes, puede ser parcialmente de-acetilada por tratamiento con hidróxido de sodio para dar **quitosano** (*chitosan*, en inglés) (Figura 5.10 rojo). Este polímero encuentra varias aplicaciones como cicatrizante de heridas y purificación de aguas ya que debido a la presencia de grupos -OH y -NH₂ puede formar complejos con metales pesados.

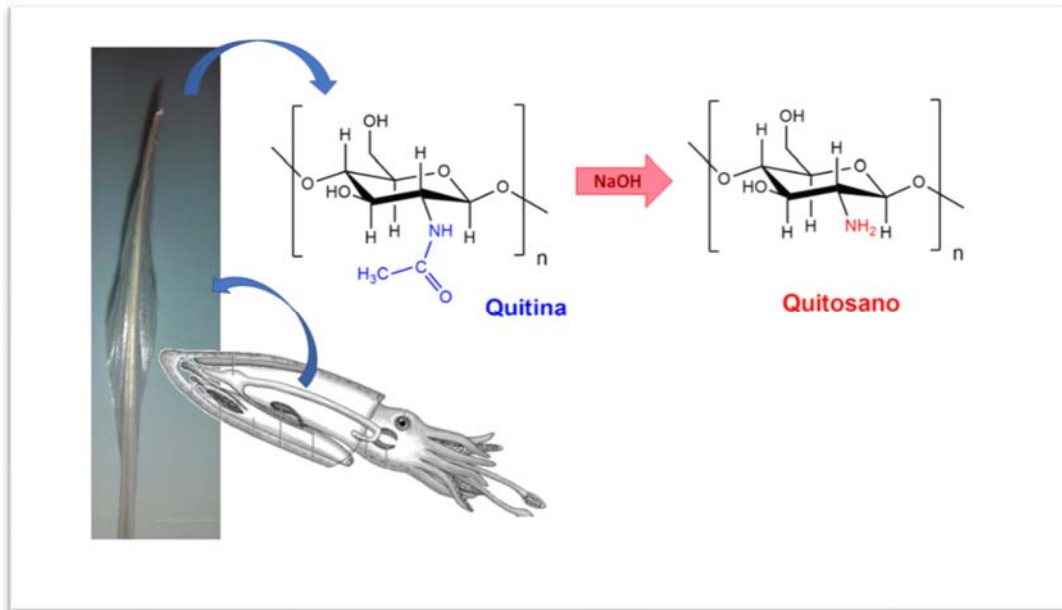


Figura 5.10: Estructura de Quitina (azul) y Quitosano (rojo).

Los principales derivados se basan en terpolímeros de unidades acetiladas, de-acetiladas y sustituidas sobre los grupos amino (las típicas de este grupo funcional, N-acil o N-carboxialquilgrupos) o sustitución sobre los O (O- carboxialquilgrupos).

El **alginato** (*alginate* en inglés) es un polisacárido natural aniónico y no ramificado obtenido de algas pardas o bacterias, ampliamente investigado para su uso en una gran cantidad de aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad, relativo bajo costo y capacidad de gelación cuando se lo entrecruza con cationes divalentes. La estructura química del alginato consiste en bloques de copolímeros lineales de los monómeros β -D-ácido manurónico (M) y α -L-ácido gulurónico (G) unidos mediante enlaces (1,4). Los bloques están compuestos por residuos consecutivos G (GGGG), residuos consecutivos M (MMMM) y residuos alternados M y G (MGMG) (Figura 5.11). Los alginatos extraídos de diferentes fuentes varían en su contenido de M y G, así como en el tamaño de cada bloque y peso molecular. La composición (relación M/G), secuencia, largo de los bloques G y el peso molecular son factores cruciales que afectan las propiedades del alginato y su hidrogel resultante.

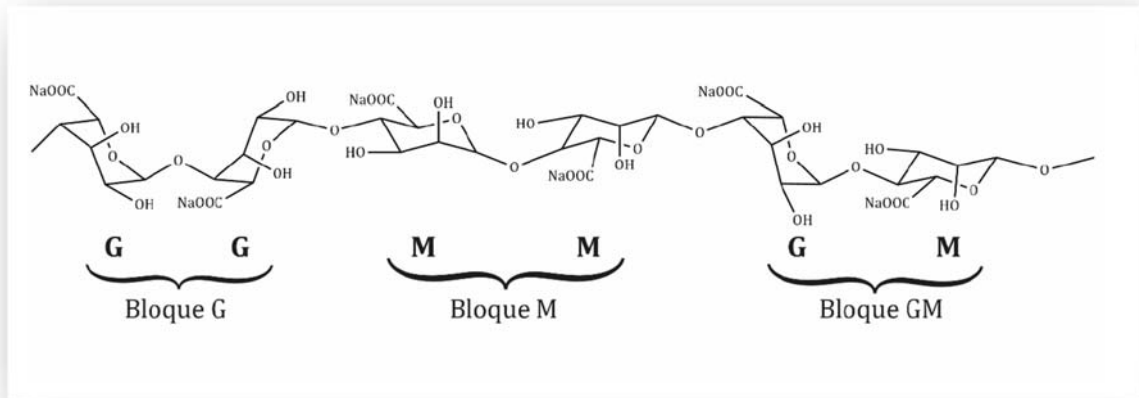


Figura 5.11: Estructura de alginato.

El alginato solo se hincha en agua formando dispersiones viscosas, a pH bajos se forma un gel ya que los grupos ácidos se encontrarán protonados generando interacciones intramoleculares, en cambio el alginato de sodio o potasio son solubles en agua a pH mayores a 4. Con iones divalentes, como Ca^{+2} forma geles entrecruzados iónicamente, no solubles. Las propiedades anteriores hacen que este polímero sea muy utilizado en la industria alimenticia como espesante, aglutinante, gelificante, formador de películas delgadas, entre otras.

Lignina

La **lignina** (*lignin* en inglés), luego de los polisacáridos, es el biopolímero más producido en la naturaleza ya que es un componente muy abundante en las plantas. Su estructura es algo compleja debido a que es el único polímero natural aromático y se encuentra entrecruzado entre

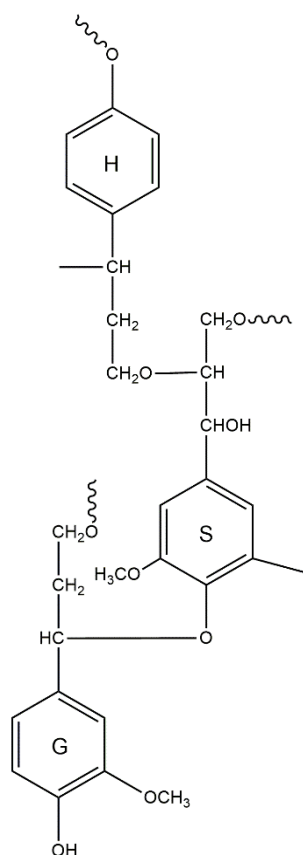


Figura 5.12: Estructura de lignina

unidades primarias de guayacilo (unidades tipo G la cual contiene un único grupo metoxilo en el anillo fenilpropano), siringilo (unidades de tipo S, esta unidad contiene dos grupos metoxilo por núcleo fenilpropano) y p-cumarilo (unidades de tipo H), dichas tres unidades de fenilpropano están unidas por enlaces éter y enlaces C-C para formar la estructura tridimensional de lignina (Figura 5.12). Debido a su carácter aromático y a los puentes de hidrógeno intramoleculares, no es soluble en agua, aunque en soluciones básicas fuertes dichas interacciones pueden interrumpirse para lograr la solubilización del biopolímero con la posible degradación parcial del material [Wang B., 2020]. Es un polímero termoplástico que no posee un punto de fusión exacto y su valor de T_g puede estar entre los 130-190 °C según la especie vegetal de la cual se aisle. Debido a la cantidad de grupos funcionales presentes en su estructura (metoxi, fenoles, carbonilos) pueden realizarse varias modificaciones químicas que amplían las posibilidades de aplicación del material. En la actualidad, se la emplea como componente de dispersantes, pegamentos, plastificantes y aditivos utilizados en el área de la construcción.

Gomas naturales

Se denomina **goma o caucho natural** al **poliisopreno** obtenido del latex sintetizado por diversas plantas. La más conocida es el *hevea brasiliensis*, originaria de Brasil pero que actualmente también se cultiva en otros países. Para recolectar el latex y a partir de allí obtener la goma natural, se realizan incisiones en la corteza del árbol y se deja drenar el líquido. La estructura del polímero se encuentra en la figura 1.3 del capítulo 1 y consiste en unidades de isopreno dispuestas en configuración **cis**. Por el contrario, la **gutapercha** también es un polímero natural obtenido a partir de árboles del género *Palaquium* o *Dichopsis*, pero con configuración **trans**, lo que le confiere propiedades totalmente distintas. Si bien tanto el caucho natural como la gutapercha son hidrofóbicos debido a que están constituidos principalmente por enlaces C-C, el primero, al tener configuración **cis** no presenta numerosas interacciones intercatenarias por lo que es amorfo, flexible y elastomérico. Por el contrario, la gutapercha, al poseer configuración

trans, sus cadenas pueden acomodarse de manera regular e interactuar muy efectivamente entre ellas mediante fuerza de Van Der Waals por lo que genera un polímero cristalino, duro y poco flexible. Debido a sus características al caucho natural se lo suele vulcanizar (entrecruzar con azufre) para aumentar su estabilidad frente a disolventes y mejorar su elasticidad y así se emplea en la fabricación de cubiertas y gomas, mientras que a la gutapercha se la utiliza como recubrimiento de pelotas de golf, debido a su dureza y como aislante térmico (recubrimiento de cables).

Polímeros naturales de origen animal:

Proteínas

Las proteínas, son polímeros naturales presentes en plantas y animales cuyas funciones van desde componentes estructurales de las células, de transporte, de protección, hasta de reserva energética. Están constituidas por aminoácidos mediante uniones peptídicas (ver estructura general en Figura 1.3, capítulo 1) que dan lugar a una poliamida. Sus propiedades más relevantes son la biodegradabilidad, biocompatibilidad, no tóxicas y como desventaja podemos nombrar sus pobres propiedades mecánicas, característica que se comparte con la mayoría de los polímeros naturales por lo que se recurre a las modificaciones químicas o combinación con nanorefuerzos u otros polímeros sintéticos para mejorarla. Las proteínas más utilizadas son: seda, albúmina, queratina, colágeno, gelatina, caseína, elastina, entre otras, que se emplean en el diseño de biomateriales para liberación de droga, como andamios para regeneración de tejidos, en empaques de alimentos, etc. [Hadidi M., 2022: 154].

El colágeno (*collagen* en inglés) es la proteína animal más abundante en el cuerpo humano ya que forma parte de cartílago, piel, hueso, etc. Es una fibra compuesta por tres cadenas biosintéticas que varían en su longitud, dependiendo de su función biológica. Si bien existen más de 20 tipos de colágeno que difieren en su longitud y función, el más estudiado es el denominado tipo I por estar presente en la mayoría de los tejidos conectivos. Está compuesto por un 33% de glicina, además de presentar prolina e hidroxiprolina en su estructura. Su hidrólisis parcial da lugar a la formación de gelatina. Generalmente se obtiene a partir de desechos de aves, mamíferos o peces por hidrólisis básica con NaOH. Si bien el aislamiento de la proteína implica varios pasos como: lavados, eliminación de proteínas no colagénicas, eliminación de péptidos por disolución/precipitación, etc., la etapa de la hidrólisis básica es la más crucial, donde deben controlarse muy bien diversas variables como el tiempo, la temperatura y la concentración de base para evitar la degradación de la proteína de interés. Debido a su origen natural tanto el colágeno como la gelatina son muy utilizados como biomateriales en la industria alimenticia y farmacológica, aunque también se utilizan como parte de bioplásticos, en fotografía, etc. [Varanko A., 2020:133].

La queratina (*Keratin* en inglés), está presente en piel, pelo, uñas y otras células epiteliales del ser humano y animales. Su estructura posee alto contenido de cisteína (HS-CH₂-CHNH₂-COOH), debido al grupo tiol en su estructura, puede generar puentes disulfuro que le aportan firmeza a la proteína. Existen tres tipos de queratina: α , β y γ que difieren en el contenido de los distintos aminoácidos y particularmente en el de cisteína y por ende en los posibles puentes disulfuro, lo cual influye en las propiedades del polímero natural. Tanto los grupos carboxílicos, aminos, carbonílicos y tioles hacen que la proteína sea eficaz para su empleo en sistemas de liberación de droga ya que dichos grupos funcionales actúan como puntos de anclaje droga/proteína. Además, la presencia de ácidos carboxílicos como de tioles les confieren a los materiales diseñados con queratina la característica de “inteligentes” ya que responden a cambios de pH y actúan como sistemas redox-responsivos [Varanko A., 2020:133].

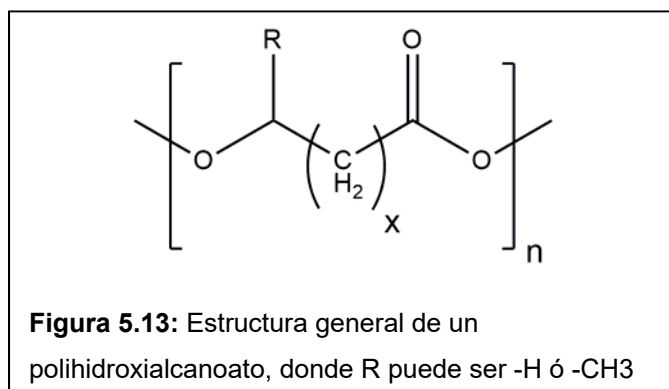
Una de las proteínas más abundante en el cuerpo humano es la albúmina (*Albumin* en inglés), presente en la sangre, sintetizada en el hígado y constituyente de los linfocitos. En la clara de huevo está presente, en aproximadamente un 50% la ovoalbúmina, mientras que la lactoalbúmina se encuentra en la leche. Las albúminas contienen más de 380 unidades de aminoácidos y poseen un punto isoeléctrico (pH al cual la proteína posee carga total 0, es decir su punto de menor solubilidad) cercano a 4,8. La albúmina proveniente del cuerpo humano se emplea en sistemas de liberación de droga y aplicaciones biomédicas para evitar posibles respuestas inmunológicas del organismo y por su bajo costo, disponibilidad y estabilidad [Varanko A., 2020:133].

Ácidos Nucleicos

Los ácidos nucleicos (ver estructura general Fig 1.3, capítulo 1) son otro tipo de polímeros naturales compuestos por una base nitrogenada púrica o pirimidínica (heterociclo), una pentosa (hidrato de carbono) y un grupo fosfato, que dan lugar al ácido desoxirribonucleico (ADN) y al ácido ribonucleico (ARN). Estos ácidos contienen la información genética y son los responsables de la síntesis de las proteínas en los seres vivos. En particular el ADN está compuesto por las bases púricas citosina/guanina, adenina/timina y el azúcar que lo compone es la desoxirribosa (ausencia de grupo -OH en posición 2), el nucleósido (base nitrogenada más pentosa) está unido por puentes fosfatos para dar lugar al nucleótido (unidad monomérica de los polinucleótidos). El ADN se compone de dos hebras estabilizadas por puentes de hidrógeno entre las bases nitrogenadas. A diferencia de este último, el ARN es una sola hebra de nucleótidos constituidos por una base nitrogenada (adenina, citosina, guanina y uracilo), β -D-ribofuranosa y un grupo fosfato. Estos polinucleótidos son utilizados en terapias génicas, es decir se realiza la liberación del ácido nucleico en la célula o tejido específico para estimular o inhibir una determinada acción. Por ejemplo, se ha estudiado la liberación de ácidos nucleicos en determinados sitios de lesión para promover la producción de ciertas proteínas que contribuyen en la regeneración de un tejido dañado [Zhuang Y., 2021].

Polihidroxicanoatos

Existen determinados organismos que, bajo ciertas condiciones, biosintetizan polímeros denominados **polihidroxicanoatos** (Figura 5.13), cuya sigla general es PHA (*polyhydroxyalkanoates* en inglés), aunque también pueden ser obtenidos de manera sintética



mediante polimerización por apertura de anillo. Según la longitud de la cadena alquílica se clasifican en PHA de cadena corta (x menor a 5), media (x entre 6 a 13) o larga (x mayor a 14). Son poliésteres lineales obtenidos a partir de la fermentación bacteriana. Se caracterizan por ser

biodegradables, biocompatibles y además poseer buenas propiedades mecánicas, aunque el costo de producción es algo elevado, lo que constituye una desventaja a la hora de su utilización industrial [EgeKalia V.C, 2021]. Debido a su origen y características biocompatibles son empleados en sistemas de liberación de fármacos, en el diseño de válvulas cardíacas, como componente de piel artificial, entre otras aplicaciones referidas al ámbito de la salud. Por otro lado, los PHA también son utilizados en el sector agrícola como protectores de plantas en condiciones ambientales adversas y como sistemas de liberación de feromonas. Además, se han empleado como bioplástico para la fabricación de bolsas, pero su vida útil suele ser corta.

Polímeros biodegradables de origen sintético

Los polímeros naturales son biodegradables ya que, al descomponerse generalmente en agua, dióxido de carbono y biomasa, no provocan daño al medioambiente. Por su parte, los polímeros sintetizados en el laboratorio también pueden ser biodegradados, es decir pueden convertirse en productos no tóxicos por acción de la luz, el sol y/o microorganismos. Aunque varios polímeros sintéticos, particularmente los que poseen uniones C-C en su cadena principal o aquellos entrecruzados no son biodegradables ya que nos son factibles de descomponer su estructura en moléculas más pequeñas, polímeros como policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico (PLA), óxido de polietileno (PEO), alcohol polivinílico (PVA) y polietilenglicol (PEG) y sus copolímeros pueden clasificarse como biodegradables ya que en su estructura presentan enlaces polares tales como ésteres, amida, urea, uretano, etc. factibles de hidrolizar por mecanismos biológicos. Estos polímeros poseen numerosas aplicaciones tanto en

biomedicina y agricultura como en la industria de los biomateriales debido principalmente a su característica de biocompatibilidad [Sai Bhargava Reddy, 2021].

El **ácido poliláctico (PLLA)**, puede ser sintetizado mediante polimerización por etapas (capítulo 2) o por polimerización por apertura de anillo (capítulo 4), es resistente a la tensión y posee baja elongación por lo que se utiliza como hilo de suturas y fijaciones ortopédicas, en la fabricación de botellas y contenedores de alimentos. Este material se degrada por hidrólisis del enlace éster (Ver estructura Figura 2.24, Capítulo 2) y su degradación genera la producción de ácido láctico (monómero). Por su parte el ácido **ácido poliglicólico (PGA)** también puede obtenerse por los métodos anteriormente mencionados, aunque mediante polimerización por condensación los pesos moleculares suelen ser bajos. Debido a su alta cristalinidad es muy poco soluble en solventes orgánicos. Se utiliza en la regeneración de tejido óseo tanto como homopolímero como copolímero con PLA y/o PCL. La **policaprolactona (PCL)** se obtiene por polimerización por apertura de anillo y su hidrofobicidad impide la adhesión y proliferación celular por lo que generalmente en aplicaciones biomédicas se la utiliza en combinación con otros polímeros, como copolímero o se mejora la biocompatibilidad del material mediante reacciones de derivatización. Los polímeros a base de **polietilenglicol (PEG)**, se utilizan en una variedad de métodos de entrecruzamiento para fabricar andamios de PEG hidrofílicos. El proceso de reticulación seleccionado puede afectar las características fisicoquímicas del andamio, incluida la permeabilidad, la difusión molecular, la elasticidad, el módulo o la tasa de degradación.

Los procesos por los cuales estos materiales pueden degradarse tienen distintos orígenes y algunos de ellos puede actuar de manera conjunta. A continuación, se describen muy sucintamente:

Térmicos, al exponer un material a una fuente de calor existe una temperatura a la cual el polímero comienza a degradarse. Estos procesos generalmente comienzan en los grupos pendientes del material y continúan con la cadena principal.

Oxidativos, en presencia de oxígeno se producen radicales libres que provocan la ruptura de enlaces.

Hidrolíticos por acción del agua se escinden enlaces, generalmente amidas, esteres, uretanos, etc.

Biodegradación es la descomposición del material por acción de microorganismos.

Fotoquímicos, el material expuesto a los rayos de sol (luz uv) puede descomponerse en fragmentos más pequeños (disminución del peso molecular) por escisión de sus enlaces con el consecuente deterioro de las propiedades mecánicas del material. Generalmente son susceptibles a esta degradación polímeros que contienen anillos aromáticos, dobles enlaces conjugados y grupos carbonílicos.

Referencias

- Belgacem, M. N. Gandini, A. (2008) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam the Netherlands, Elsevier.
- Conti Silva, J.A. Moreira Grilo, L. Gandini, A. Martins Lacerda, T. The Prospering of macromolecular materials based on plant oils within the blooming field of polymers from renewable resources. *Polymers*, 13 (2021), 1722.
- EgeKalia, V.C. Singh Patel, S.K. Shanmugam, R. Lee, J.K. Polyhydroxyalkanoates: Trends and advances toward biotechnological applications. *Bioresource Technolog*, 326 (2021) 124737.
- Hadidi, M. Jafarzadeh, S. Forough, M. Garavand, F. Alizadehe, S. Salehabadi, A. Mousavi Khaneghah, A. Mahdi Jafarih, S. Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications. *Trends in Food Science & Technology*. 120 (2022), 154-173.
- Kumar, M. Singh Gehlot, P. Parihar, D. Surolia, P.K. Prasad, G. Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes – A review. *European Polymer Journal*, 152 (2021) 110448.
- Sai Bhargava Reddy, Deepalekshmi Ponnamma, Rajan Choudhary, Kishor Kumar Sadasivuni. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers*, 13 (2021), 1105
- Seymour-Carraher Ch.E. (2008). *Polymer chemistry*. 7ma Ed. Florida. CRC Press-Taylor & Francis Group, LLC
- Varanko, A. Saha, S. Chilkoti, A. Recent trends in protein and peptide-based biomaterials for advanced drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 156 (2020), 133-187.
- Wang, B. Wang, S. Lam, S. Sonne, C. Yuan, T. Song, G. Sun, R. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134 (2020), 110384
- Zhuang, Y. Cui, W. Biomaterial-based delivery of nucleic acids for tissue regeneration. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 176 (2021), 113885.