

## OBTENCIÓN DE ÁCIDO POLI L-LÁCTICO MEDIANTE POLICONDENSACIÓN CON CATALIZADOR DE CINC METÁLICO

Obtain Poly (l-lactic) Acid by Polycondensation with Catalyst Metallic Zinc

### RESUMEN

En este trabajo, se obtuvo PLA a partir de la policondensación de ácido láctico en presencia de un catalizador de zinc metálico; bajo condiciones de vacío y atmósfera inerte. Durante este proceso se varió la concentración de  $Zn^{++}$  y el tiempo de polimerización para obtener muestras poliméricas con diferentes propiedades. El recubrimiento polimérico sobre Ti6Al4V, se logró a partir de un método de electrodeposición catódica. El material obtenido fue PLA y que su preparación con un iniciador de zinc metálico, promovió la migración y formación de grupos catiónicos que lograron neutralizarse y coagularse sobre la superficie de de Ti6Al4V.

**PALABRAS CLAVES:** ácido poliláctico, electrodeposición catódica, policondensación.

### ABSTRACT

In this work, PLA from the policondensación of lactic acid in the presence of a metallic zinc catalyst was obtained; under conditions of emptiness and inert atmosphere. During this process one varied the concentration of  $Zn^{++}$  and the time of curing to obtain poliméricas samples with different properties. The polimérico covering on Ti6A 4V, was obtained from a method of cathodic electroplating. The obtained material was PLA and that its preparation with a metallic zinc initiator, promoted the migration and formation of cationic groups that managed to neutralize themselves and to coagulate on the surface of of Ti6A 4V.

**KEYWORDS:** *Poly (L-lactic) acid, catodic electrodeposition, policondensation*

### HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c

Investigador

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigaciones en Corrosión

ugodoc@uis.edu.co

### DIANA CAROLINA PARADA

Ingeniera Química

Investigador

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigaciones en Corrosión

dianibirris@hotmail.com

### DIONISIO LAVERDE

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

Profesor Titular

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigaciones en Corrosión

dlaverde@uis.edu.co

### DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

Profesor Asistente

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigaciones en Corrosión

dypena@uis.edu.co

### CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.

Profesor Titular

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigaciones en Corrosión

custodio@uis.edu.co

## 1. Introducción

Actualmente, en el área de los biomateriales destinados a la fijación y regeneración ósea, existe un interés creciente en el desarrollo de materiales funcionales e inteligentes, capaces de estimular la respuesta biológica necesaria para restablecer las funciones que el tejido ha perdido. En el caso de los implantes para fijación ósea, la idea es crear un material de recubrimiento sobre materiales metálicos que sea capaz de soportar las cargas iniciales, posterior a la implantación y se degrade de forma controlada, transfiriendo las cargas de forma progresiva al nuevo hueso para poder ser reemplazado paulatinamente por el nuevo tejido. Polímeros como los obtenidos a partir del ácido láctico pueden cumplir esta función temporal abriendo la posibilidad de obtener un sin número de aplicaciones, entre ellas mejorar la adaptación de los implantes metálicos para recortar el tiempo de oseointegración evitando una segunda intervención quirúrgica para la extracción del implante y funcionar como soportes o

sistemas de liberación controlada de medicamentos que favorecerían una rápida cicatrización o la inhibición de la acción de células o virus dañinos alrededor del área, afectada por traumas quirúrgicos.

En este trabajo se produjo la polimerización por policondensación del ácido L-láctico en presencia de un catalizador de cinc metálico con el fin de promover la presencia de grupos catiónicos de lactato de zinc, los cuales favorecieron la electrodeposición catódica del polímero obtenido sobre sustratos de Ti6Al4V.

## 2. Experimental

### 2.1 Materiales

Se emplearon 400 ml de ácido L-láctico ( $CH_3CHOHCOOH$ ) Carlo Erba al 98% dentro de un balón de fondo redondo de 3 bocas para un condensador, una entrada de gas y un termómetro. Como catalizador de la policondensación se utilizó zinc metálico de alta pureza. El montaje se muestra en la figura 1.

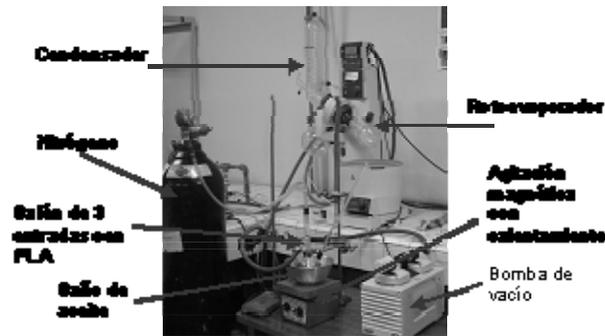


Fig 1. Montaje usado en la obtención del ácido poli (L-láctico)

## 2.2 Preparación del polímero

El termograma de la figura 2 se utilizó para establecer los rangos de temperatura de trabajo durante la polimerización de LA. Este, reveló una pérdida de peso del ácido láctico entre 127-185°C y una degradación total del mismo por encima de 200°C, estos resultados ayudaron a consolidar las bases para desarrollar el proceso de obtención propuesto.

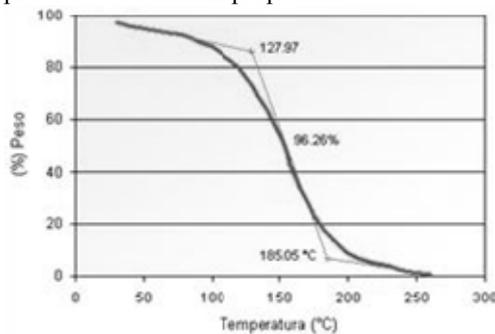


Fig 2. Termograma para el ácido L-láctico realizado por TGA

Para la obtención del polímero se realizó una policondensación, utilizando como variables (tabla 1) el tiempo de polimerización y la concentración del catalizador de zinc.

Tabla 1. Variables utilizadas en la policondensación

Variabes	-	0	+
Tiempo (horas)	20	25	30
Concentración de catalizador (% en peso de Zn <sup>++</sup> )	0.5	1	1.5

Inicialmente se eliminó el agua de la solución mediante calentamiento en un baño de aceite mineral. Se aumentó la temperatura gradualmente a una velocidad de 15 °C/min hasta 180°C. Al llegar a esta condición se adecuó el montaje para imprimirle vacío. Se redujo gradualmente la presión hasta 100 mmHg y se mantuvo

la reacción hasta que el agua estuvo presente nuevamente, momento en el cual la presión del sistema se llevó hasta 25 mmHg y se continuó con estas condiciones durante los diferentes tiempos determinados.

Se añadió el catalizador de zinc metálico en una etapa con agitación magnética, a la temperatura de policondensación. Luego, se redujo la presión gradualmente hasta 10 mmHg, manteniendo la reacción durante 5 horas más bajo estas condiciones, luego de este tiempo se retiró el balón del baño, se envasó el producto y se dejó enfriar. Como se indica en la tabla 2, se obtuvieron muestras del polímero para diferentes tiempos de reacción y para diferentes cantidades de catalizador.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de las muestras de ácido poliláctico

Muestra	Tiempo de reacción (horas)	Concentración de catalizador (% peso Zn <sup>++</sup> )
1	20	0.5
2	20	1.5
3	30	0.5
4	30	1.5

A las muestras del polímero obtenido se les midieron algunas de sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

## 2.3 Electrodeposición Del Polímero

Muestras de Ti6Al4V de 12mm de diámetro y 2mm de espesor fueron preparadas superficialmente con papel abrasivo desde número 240 hasta 1200, posteriormente las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico, se neutralizaron con agua destilada, se secaron y se pesaron antes de la electrodeposición. El electrolito fue preparado a partir de la disolución del ácido poliláctico sintetizado, usando acetona como disolvente en una proporción en volumen de 30:70. Para el montaje se utilizó una fuente de potencia y una placa de calentamiento con agitación magnética como se observa en la fig 3.

1. Fuente de potencia
2. Celda de electrodeposición
3. Plancha de calentamiento



Fig 3. Montaje utilizado en la electrodeposición del ácido poli (L-láctico)

Para realizar la electrodeposición catódica se empleó una celda de vidrio con capacidad para 200 ml con dos ánodos de grafito cuya área expuesta fue de 12,57 cm<sup>2</sup>, la distancia entre ánodo y cátodo fue de 5 cm.

A partir de los resultados observados en pruebas preliminares, se plantearon las pruebas finales, en las cuales se definieron las variables que se emplearon en un diseño experimental. Las variables de electrodeposición utilizadas se presentan en la tabla 3.

#### 2.4 Análisis Estadístico de los datos.

En las pruebas de electrodeposición del polímero, se realizó un diseño experimental 2<sup>5</sup> considerando cinco de las variables más importantes del proceso (voltaje aplicado, tiempo de electrodeposición, temperatura, agitación en el sistema y las variables de preparación del polímero). El diseño experimental fue realizado con un software estadístico el cual arrojó las condiciones para la realización de 36 diferentes pruebas para la obtención de los recubrimientos sobre Ti6Al4V.

El análisis de los datos se llevó a cabo con el mismo programa estadístico, el cual sirvió para obtener las mejores condiciones de electrodeposición en ocho de los experimentos, introduciendo como variable respuesta el porcentaje de ganancia en peso de las probetas recubiertas.

#### 2.5 Caracterización

##### 2.5.1. Caracterización de los polímeros obtenidos

Estos fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas de análisis para lograr una descripción de ellos y poder compararlos entre si.

**2.5.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA):** Por medio de este, se detallaron las diferentes zonas de degradación presentes en cada uno de los polímeros sintetizados y se compararon sus respectivas temperaturas. Éste fue realizado en una balanza termogravimétrica AT- instruments 2050, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 0 a 500 °C, bajo atmósfera de nitrógeno.

**2.5.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Las muestras poliméricas se sometieron a análisis de calorimetría diferencial para determinar su punto de fusión y temperatura de transición vítrea, este análisis fue llevado a cabo en un DSC AT-Instruments.

**2.5.1.3. Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo:** A las muestras obtenidas se les realizó análisis de espectroscopia de infrarrojo, para comparar por medio de sus espectros si existió alguna variación en las longitudes de onda de los picos representativos, con el fin de determinar si las variables modificadas durante la polimerización reflejaron algún cambio significativo en la estructura del polímero. Este análisis fue llevado a cabo en un equipo para espectroscopia de infrarrojo FTIR-8400 Shimadzu.

##### 2.5.2. Caracterización del recubrimiento polimérico obtenido

**2.5.2.1. Ataque Químico:** Este análisis se realizó siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las muestras poliméricas, sumergiendo dos de las probetas recubiertas en soluciones de iguales características.

### 3. Resultados

#### 3.1 Polimerización del ácido láctico

Durante los procesos de policondensación, se observó la aparición de un producto intermedio en forma de cristales translúcidos, el cual fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, determinando así que se trataba del dímero cíclico del ácido láctico (Fig 4).

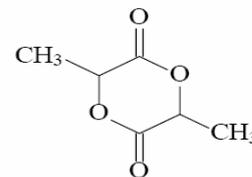


Fig 4. Dímero cíclico del ácido láctico

#### 3.2 Caracterización del ácido poliláctico obtenido

##### 3.2.1. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo mostraron que los cuatro polímeros presentan picos de absorción similares lo que evidenció que en su composición final no tiene relevancia alguna la modificación del tiempo de polimerización y el porcentaje de catalizador durante la síntesis.

El pico que se presenta en 1751 cm<sup>-1</sup> indica la presencia del grupo C=O. Otro pico en 3000 cm<sup>-1</sup> es debido al grupo C-H y entre 1000 y 1200 cm<sup>-1</sup> se encuentra otro pico sobresaliente que indica la presencia de un enlace C-C en el polímero.

Al comparar estos espectros con el FTIR correspondiente al PLA de la literatura (6) se comprobó, que el polímero sintetizado es similar al ácido poli (L-láctico) reportado.

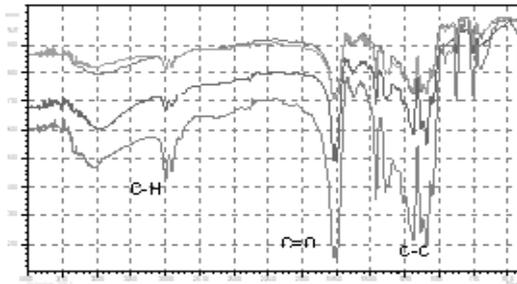


Fig 5. Espectros FTIR comparativos de los polímeros obtenidos

### 3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

Mediante este análisis se comprobó la presencia de zinc en la matriz principal del polímero obtenido. En la figura 7, se aprecia el zinc a una longitud de onda de 8,4 con sus respectivas familias a bajas longitudes de onda. La incorporación de  $Zn^{++}$  dentro de la cadena polimérica favoreció la electrodeposición catódica del polímero.

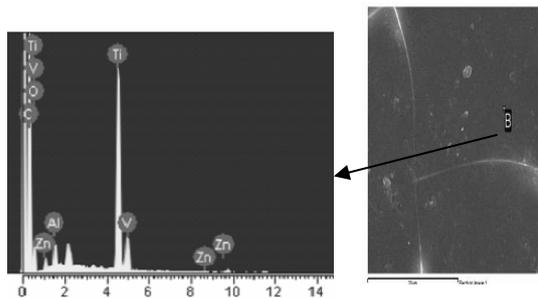


Fig 6. Mapa de EDS y SEM tomado en la superficie del polímero de PLA obtenido

### 3.2.3. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Las cuatro muestras poliméricas analizadas muestran un comportamiento térmico similar (Fig 7), lo cual revela que las modificaciones realizadas en la polimerización no afectan significativamente sus propiedades térmicas. Los picos de fusión son exotérmicos y relativamente anchos, este factor indica una variabilidad en las temperaturas de fusión debido a lo disperso de los pesos moleculares de las muestras poliméricas.

La presencia de discontinuidades en la línea base después de  $\sim 330$  °C puede ser un indicio de la descomposición de los polímeros, la cual fue corroborada mediante los análisis termogravimétricos.

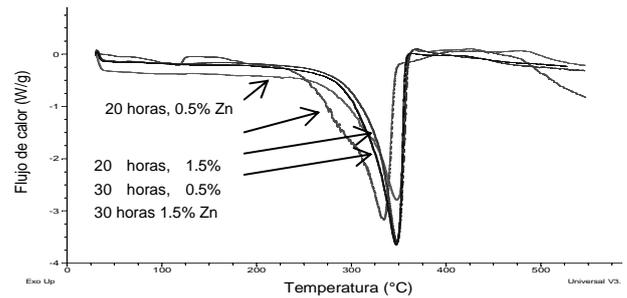


Fig 7. Termogramas DSC de las muestras de polímero obtenidas

### 3.2.4. Análisis termogravimétrico TGA

Como se puede observar en la figura 8, las variaciones realizadas en la preparación del polímero (tiempo de reacción y % de catalizador) influyen en la degradación térmica, notándose su diferencia en el desplazamiento de las temperaturas de degradación. Los polímeros correspondientes al mayor número de horas de polimerización presentan una curva de degradación que se desplaza hacia la derecha del termograma, lo que significa que son un poco más estables térmicamente.

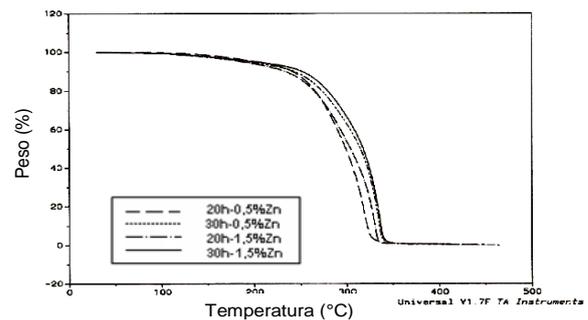


Fig 8. Termogramas TGA de las muestras de polímero obtenidas

El análisis para los cuatro polímeros presenta tres diferentes zonas que fueron analizadas determinando sus diferentes rangos de temperatura. En la primera zona hay una pérdida en peso del material, que corresponde a pérdidas de humedad, compuestos de peso molecular promedio y la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces. La segunda zona corresponde a la degradación térmica o el rompimiento del entrecruzamiento de los enlaces. En la tercera zona se da la completa descomposición de las redes en  $\sim 330$ °C, lo que confirmó que los picos sobresalientes presentados en el DSC corresponden a la temperatura de degradación de los polímeros.

### 3.3. Electrodeposición Catódica

El gráfico de pareto para la ganancia de peso Fig 10 mostró la influencia de cada una de las variables involucradas en el proceso de electrodeposición. La variable más significativa según esta gráfica, fue la agitación seguida de la combinación entre el tiempo y la temperatura. Sin embargo, la temperatura por si sola, no tuvo mayor influencia.

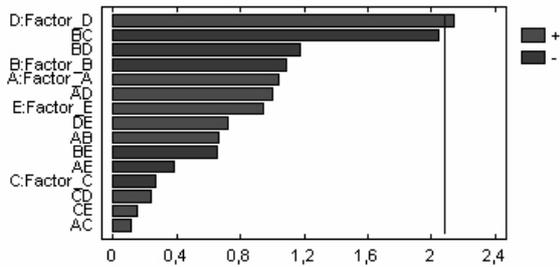


Fig 9. Gráfico de paretos estandarizados para la Variable Respuesta (ganancia de peso (mg)).

El modelo estadístico resultante para la variable de respuesta (ganancia de peso) fue:

$$\text{Ganancia de peso} = 3.76917 + 0.433438 * \text{Agitación} - 0.413438 * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} \quad (1)$$

En la figura 10 se presenta la influencia del tiempo de electrodeposición sobre la ganancia en peso de las probetas recubiertas. Se observa que a menores tiempos de electrodeposición y a mayores temperaturas, se presenta una mayor ganancia de peso. Caso contrario sucede a mayores tiempos de electrodeposición donde a menor temperatura, se presenta mayor ganancia de peso.

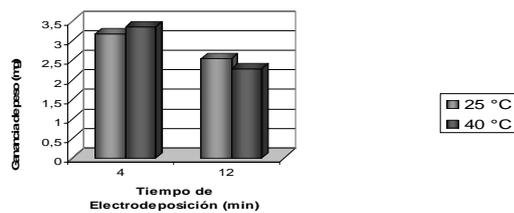


Fig 11. Relación Tiempo / Temperatura sobre la ganancia en peso de las probetas de Ti6Al4V recubiertas

### 3.4. Caracterización del Recubrimiento Polimérico

3.4.1. *Ataque Químico:* En la tabla 3 se presentan los resultados de la variación en porcentaje de peso de dos de las probetas recubiertas, luego de una semana de ser sometidas al ataque químico en dos medios distintos.

Tabla 3. Resultados prueba de ataque químico para probetas con recubrimiento polimérico

Muestra*	Sl <sup>n</sup>	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Δ peso (mg)	Δ peso %
30h-1.5%Zn	A	1.01158	1.01146	0.00012	0.012
30h- 1.5%Zn	B	1.01287	1.01241	0.00046	0.045

\* Probetas de Ti6Al4V con recubrimiento polimérico

<sup>A</sup> Agua destilada

<sup>B</sup> Solución Ringer

Según los valores de porcentaje de variación de peso, se puede afirmar, que la degradación de la probeta sumergida en la solución Ringer se realizó más rápidamente ya que ésta después del ataque químico presentó mayor diferencia de peso. En la fotografías de la figura 11 se puede ver que el recubrimiento en esta solución desapareció casi por completo a excepción de algunas partes que tenían mayor espesor, mientras que el recubrimiento de la probeta que se encontraba sumergida en el agua destilada se conservó casi en su totalidad.

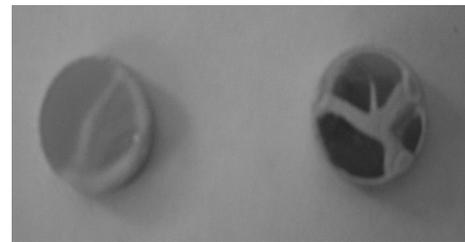


Fig 11. Superficie de los recubrimientos luego de 1 semana de ataque.

### Conclusiones

- Las condiciones de síntesis que proporcionaron mejores propiedades a los polímeros obtenidos y mejoraron tanto el comportamiento en la electrodeposición como la calidad del recubrimiento, fueron 30 horas de polimerización y adición de 1.5% en peso de catalizador de zinc metálico.
- La relación tiempo/temperatura de electrodeposición influyó de forma importante en la ganancia de peso de las probetas, a menores tiempos de electrodeposición y a mayores temperaturas, se presenta una mayor ganancia de peso.

- La relación voltaje/tiempo, durante la electrodeposición catódica denotó mayor influencia en la calidad de los recubrimientos obtenidos, A mayores voltajes se necesitó menos tiempo que el necesario a bajos voltajes para depositar el polímero.
- Las pruebas de análisis térmico mostraron que para el rango de temperatura entre 25°C - 50°C, no se presentan variaciones importantes en la degradación térmica, por lo cual el material podría ser utilizado en el recubrimiento de implantes ortopédicos.

### Bibliografía

1. CAMARGO R.; Estudio de la Electro polimerización de pirrol en presencia de PS, PSS y SBR; Trabajo de Postgrado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga (1999).
2. CICCONE, W. MOTZ, C. BENTLEY, J. Bioabsorbable Implants in Orthopaedics: New Developments and Clinical Applications. *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*. 9:280-288 (2001).
3. GALLARDO, Elvira. SAN ROMÁN, Julio. LÓPEZ, A. Polímeros biodegradables en medicina: diseño estructural y desarrollo de materiales. *Revista de Plásticos Modernos* 77:511 (1999).
4. GUAN-XIN, Chen. HUN-SIK, Kim. EUNG-SOO, Kim. Jin-San, Yoon. Synthesis of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. *European Polymer journal*. 42:468-472 (2006).
5. HAYASHI, T. Biodegradable polymers for biomedical uses. *Prog. Polym. sci*, 1994; 663-702.
6. HOFFMAN, A. Synthetic polymeric biomaterials. In: Gebelein GC, editor. *Polymeric Materials and Organs*. Washington DC: American Chemical Society, 1984: 13-29. (2001).
7. HYON, S. JAMSHIDI, K. IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials* 18:1503-1508 (1997).
8. KULKARNI R., MOORE R. G., HEGYELI A. F.; Biodegradable Poly(lactic acid) Polymers; *Journal of Biomedical Materials Research*, 5:169-181 (1971).
9. KULKARNI, R.K. PANI, K.C. NEUMAN, C. LEONARD, F. Polylactic Acid for Surgical Implants. *Archives of Surgery*. 93:839-842 (1966).
10. LANGER, Kohn. Bioresorbable and bioerodible materials. *Biomaterials Science*. New York: Academic Press, 1996: 64-72.
11. MACHUCA, Fiderman. Estudio del proceso de electrodeposición de emulsiones poliméricas caso de estudio (Estireno-Butadieno). Trabajo de maestría, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (1997).
12. MOON, S. LEE, .TANIGUCHI, I. MIYAMOTO, M. KIMURA, Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly (L-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer* 42: 5059-5062 (2001).
13. NAVARRO, Melba Eugenia. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Memoria de tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias. Especialidad Ingeniería Química por la Universitat Politècnica de Catalunya. 2005.
14. RATNER, Buddy; HOFFMAN, Allan; SCHOEN, Frederick; LEMONS, Jack. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2° ed. London: Elsevier Academic Press; 2004.
15. SÁNCHEZ, Angulo. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Limusa Noriega Editores. Mexico (1994).
16. SAN ROMAN, J. SASTRE, S .Biomateriales. CYTED Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Faenza Editorial Iberica. Italia 2004.
17. SERNA, L. RODRÍGUEZ, A. ALBÁN, F. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *Revista Ingeniería y competitividad*. Universidad del Valle. Volumen 5 - No. 1 (2003)
18. SCHMIDT, E. POLISTINA, R. A. US Patent 3,297,033, 1967.