



## SÍNTESIS DE TENSIOACTIVOS BIODEGRADABLES PARA APLICACIONES AGRÍCOLAS

**Ingaramo Carosi, Julia**

*Laboratorio de Química Aplicada. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB-UNL)*

Director: Murguía, Marcelo César

Codirectora: Gutierrez, Carolina Guadalupe

Área: Ciencias Biológicas

Palabras claves: tensioactivos aniónicos, monoalquil fosfatos, transesterificaciones

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido al uso indiscriminado de detergentes, se ha producido un gran impacto ambiental en diversos ecosistemas acuáticos. Cada vez son mayores sus concentraciones en las aguas residuales, y se observa más espuma en los distintos cuerpos de agua. La toxicidad de los tensioactivos y el efecto de los mismos, favorecen la proliferación de algas y microorganismos que terminan consumiendo el oxígeno disuelto en el agua, y por consiguiente afectando a la vida acuática. A este fenómeno se le conoce como eutrofización, no es más que la acumulación de nutrientes provenientes de estas sustancias que crean las condiciones para el crecimiento desordenado de este tipo de algas. La toxicidad de los detergentes sobre la vida acuática está asociada al tipo de tensioactivos presentes en sus formulaciones, y al grado de biodegradabilidad que estos tengan, veamos entonces el papel de estas sustancias en los detergentes.

La síntesis se lleva a cabo a través de una reacción de transesterificación no muy sencilla de replicar en el laboratorio, ya que la información en la literatura abierta es muy escasa y casi todos los métodos de fosforilación están blindados por patentes, y muchas de ellas con escaso acceso a la información. Es de entender que el costo de mercado de los productos finales obtenidos ronda los 200 dólares los 100 miligramos. Por lo tanto, se alcanzó la meta de poder sintetizar estos productos tensioactivos monoméricos, a escala multigramo, en nuestro laboratorio.

Título del proyecto: Química Verde: Desarrollo de Nuevos Fosfolípidos Biodegradables para Usos y Aplicaciones como Agentes Coadyuvantes en el Sector Agrícola.

Año convocatoria: 2020. CAI+D 2020, UNL, Tipo II Código: PIC 50620190100166LI

Organismo financiador: Universidad Nacional del Litoral

Director: Murguía, Marcelo César

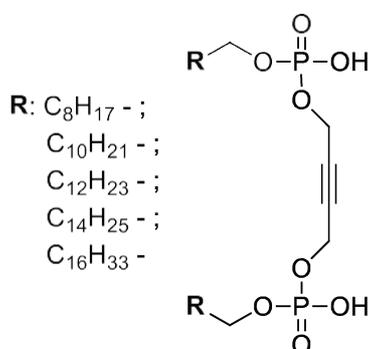


Por el valor de mercado de los tensioactivos descritos, se concluye que los productos monoméricos obtenidos son productos de alto valor agregado y se ubican como intermediarios de síntesis y/o productos finales en el sub-sector de la química fina (usualmente llamada química liviana de alta tecnología).

Debido a que los tensioactivos, dependiendo de su composición química, presentan mayor o menor toxicidad para los ecosistemas y especies acuáticas, se ha establecido que las formulaciones de detergentes deben realizarse con tensioactivos que presenten más de un 90% de biodegradabilidad. Entendiendo que la biodegradabilidad de un compuesto es la capacidad de degradación de una sustancia por parte de microorganismos, convirtiéndola en sustancias más simples que no son nocivas al ambiente, el interés científico y tecnológico para el presente proyecto es el diseño de nuevos tensioactivos biodegradables con la posibilidad de ser aplicados en el sector agrícola, siendo este último un sector en constante expansión y que requiere del uso de productos más selectivos, de escasa a nula toxicidad, y por sobre todo no contaminantes.

### OBJETIVOS

El objetivo general es sintetizar tensioactivos biodegradables con grupos fosfatos, que sean no tóxicos y no contaminantes (Figura 1). Para ello, es necesario que tanto los reactivos de partidas, como los productos finales (tensioactivos), sean biodegradables y/o reutilizables (Brycki y col., 2014).



**Figura 1.** Estructura química de los tensioactivos biodegradables a sintetizar.

Los objetivos específicos en el presente trabajo consisten en:

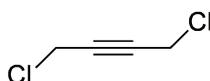
- Sintetizar una librería química de nuevas moléculas aniónicas tensioactivas conteniendo grupos lábiles en sus estructuras que las hacen más susceptibles a la degradación.
- Aislar, purificar, y caracterizar estructuralmente las nuevas moléculas.

Los objetivos a largo plazo que se plantean consisten en:

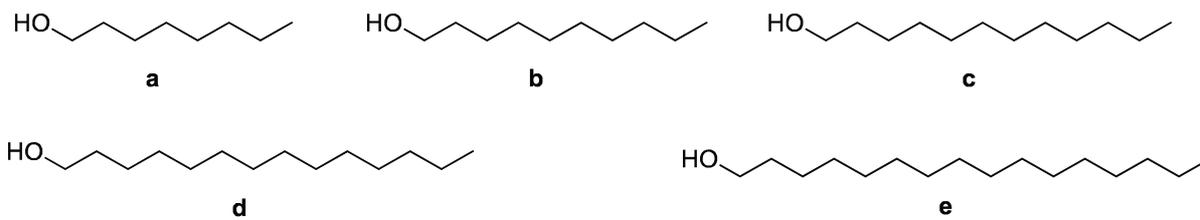
- Evaluar sus propiedades tensioactivas en agua.
- Estudiar y determinar las condiciones óptimas para la biodegradación de cada tensioactivo.

## METODOLOGÍA

**Síntesis Química de los nuevos compuestos *tensioactivos*:** Los productos finales pertenecen a familias de compuestos anfipáticos con variación en su región espaciadora, su región no polar y los grupos fosfatos como *linkers*. Para la región espaciadora se hará uso de 1,4-dicloro-2-butino representado en la Figura 2. La región apolar de estas estructuras se construirá a partir de los alcoholes grasos indicados en la Figura 3. Culminando así con un total de 10 estructuras de naturaleza y regioquímica distintas.



**Figura 2.** Estructura química del espaciador 1,4-dicloro-2-butino



**Figura 3.** Alcoholes grasos de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> (**a-e**), respectivamente

A modo de ejemplo, para el alcohol graso dodecanol, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OH (*Figura 3 c*), se siguió la siguiente secuencia: (i) En una primera etapa, se contempló la reacción de transesterificación del ácido pirofosfórico con dodecanol (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-OH), y en una segunda etapa la reacción con el 1,4-dicloro-2-butino, siguiendo la metodología de síntesis de Banno y col., 2013.

**Puesta a punto de los procedimientos analíticos:** Varias técnicas basadas en cromatografía de adsorción sobre gel de sílice fueron usadas para los procesos de filtración, separación y/o purificación. Las temperaturas y tiempos de reacción fueron rigurosamente controlados y optimizados para un mejor control de los procesos. Los crudos de reacción, una vez tratados y aislados, fueron identificados y cuantificados por las técnicas clásicas: (i) cromatografía de capa delgada, TLC; y (ii) resonancia magnética nuclear, RMN (en 1D y 2D).

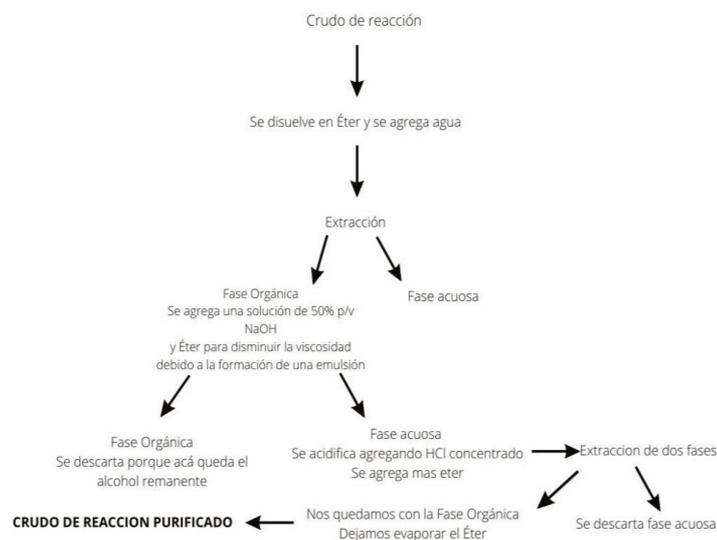
## RESULTADOS

La reacción de transesterificación de los alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> (**a-e**) (*Figura 3*) con ácido pirofosfórico dio un rendimiento del 50% de producto puro aislado. Por lo tanto, se obtuvieron 5 tensioactivos monoméricos (monoalquil fosfatos) conteniendo un grupo fosfato en la estructura final.

La reacción del monoalquil fosfato del alcohol graso de C<sub>8</sub> con el espaciador 1,4-dicloro-2-butino, dio un 80%. Los monoalquil fosfatos de C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> fueron sintetizados, aislados y purificados por recristalización. Las condiciones experimentales para estas reacciones se están optimizando para tener cuantificados los rendimientos de cada producto final.

Actualmente, los tensioactivos finales están en proceso de estudio, debido a que falta dilucidar las estructuras finales mediante técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear, RMN (en 1D y 2D).

El diseño y el procedimiento del proceso extractivo para aislar y purificar cada tensioactivo se describe a continuación (Figura 4):



**Figura 4.** Procedimiento puesto a punto por el grupo de trabajo de extracciones y purificaciones para cada tensioactivo aniónico.

## CONCLUSIONES

Se consiguió poner a punto la técnica experimental de transesterificación para la síntesis, el aislamiento, la purificación, la caracterización, y la cuantificación de los 5 monoalquil fosfatos a partir de los alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> (a-e) con el ácido pirofosfórico.

Los productos diméricos están en desarrollo. Los resultados preliminares para el monoalquil fosfato del alcohol graso de C<sub>8</sub> con el espaciador 1,4-dicloro-2-butino, dio un 80%. Por lo tanto, este resultado augura altas probabilidades de éxito en cuanto a la síntesis, aislamiento, purificación, caracterización y cuantificación de los restantes monoalquil fosfatos.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Brycki, B., Waligórska, M., & Szulc, A.,** 2014. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. *Journal of hazardous materials*, 280, 797-815.

**Banno, T.; Toyota, T.; Matsumura, S.** Creation of Novel Green Surfactants Containing Carbonate Linkages. In *Biodegradation-Life of Science*; InTech, 2013.