

# Productos de la policondensación del ácido cítrico, el etilenglicol y alcoholes alifáticos de cadena larga

Fabienne Barroso Bujans, Ricardo Martínez Sánchez y Pedro Ortíz del Toro\*

Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, CP 10 400, Cuba, \*Facultad de Química, Universidad de La Habana, CP 10 400, Cuba

Recibido: 17 de enero del 2000

Aceptado: 6 de abril del 2000

Palabras clave: policondensación, ácido cítrico, alcohol lineal de cadena larga

Key words: polycondensation, citric acid, long-chain aliphatic alcohol

**RESUMEN.** Se realizó la policondensación del ácido cítrico con el etilenglicol en presencia de un alcohol alifático de cadena larga (n-decanol, n-dodecanol o n-octadecanol). Se escogieron las proporciones de los reactivos de manera que no se alcanzara el punto de gelificación. En las condiciones en que se realizaron las síntesis no se obtuvieron cadenas largas sino oligómeros. Estos productos forman dispersiones coloidales estables en agua; aunque, a medida que aumenta la longitud de la cadena del alcohol alifático se dificulta la formación de los soles. Mediante la espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  se caracterizó la estructura de los productos y se comprobó la entrada del alcohol alifático en las moléculas del oligómero. Los policondensados del ácido cítrico, el etilenglicol y los alcoholes alifáticos comienzan a descomponerse a temperaturas por encima de los 153 °C. La temperatura de descomposición no es sensible a la presencia de pequeñas cantidades de grupos alifáticos derivados del alcohol lineal, ni al aumento de su longitud. Cuando las cadenas del oligómero terminan en grupos hidroxilos, sus productos tienen una estabilidad térmica superior a los que poseen grupos carboxilos terminales.

**ABSTRACT.** The polycondensation of citric acid with ethylene glycol was carried out in the presence of a long-chain aliphatic alcohol (n-decyl, n-dodecyl and n-octadecyl alcohol). The proportions of the reagents were chosen so that the system does not reach the gel point. Under the experimental conditions of the synthesis oligomers but no polymers were obtained. These products form colloidal stable dispersions in water; although, as the size of the chain of the aliphatic alcohol increases the formation of the sol is more difficult. The characterization of the products as well as the verification of the addition of the aliphatic alcohol to the molecules of the oligomer was done using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The products of the polycondensation of citric acid, ethylene glycol and the aliphatic alcohols begin to decompose above 153 °C. The temperature of decomposition is not sensitive to the presence of small amounts of aliphatic groups derived from the lineal alcohol, or to the increase of their length. When hydroxyl groups are the end groups of oligomer chains, the products have a higher thermal stability than those possessing terminal carboxyl groups.

## INTRODUCCION

Los alcoholes lineales de cadena larga se utilizan en diversos campos de la medicina, la agricultura, los cosméticos y otros por su probada actividad biológica.<sup>1,2</sup> Estas sustancias tienen la

característica de presentar una escasa solubilidad en agua, medio fundamental para el transporte de sustancias en los organismos vivos, por lo que requieren de aditivos para su aplicación. Su incorporación a una matriz polimérica, mediante un enlace covalente,

puede ofrecerle a dichos alcoholes una vía para mejorar su solubilidad y puede ser un método mediante el cual se logre su liberación controlada al medio por catálisis enzimática. Esta vía ha sido empleada para la liberación de medicamentos a partir de matrices de algunas poliamidas hidrosolubles derivadas del ácido cítrico y varias amidas.<sup>3</sup>

El objetivo de este trabajo fue la obtención de un producto que contenga el alcohol alifático de cadena larga injertado dentro de una matriz polimérica. Como matriz se escogió el policondensado del ácido cítrico y el etilenglicol. Mediante esta vía se propuso obtener entonces productos que formaran dispersiones coloidales estables.

## MATERIALES Y METODOS

### Reactivos

El ácido cítrico comercial se recristalizó en agua y luego se secó. El resto de los reactivos empleados tenían grado analítico: n-decanol (LTD), n-dodecanol (FLUKA), n-octadecanol (BDH); ácido p-toluensulfónico, etilenglicol, éter dietílico (BDH).

### Preparación de los productos

La reacción de policondensación del ácido cítrico, el etilenglicol y el alcohol alifático de cadena larga, catalizada por el ácido p-toluensulfónico, se llevó a cabo en un balón de tres bocas sumergido en un baño de aceite a 135 °C. En una de las bocas se colocó

un agitador mecánico con un sello de teflón para que el sistema quedara completamente cerrado. En otra de las bocas se colocó un condensador de reflujo, el cual se sustituyó después que la reacción había avanzado aproximadamente 1 hora por un sistema de vacío. La otra boca se reservó para añadir o extraer sustancias.

Los productos se purificaron en un equipo de Soxhlet con reflujo de éter dietílico.

#### Solubilidad de los productos en agua

La solubilidad de los productos se estudió mediante las determinaciones de la turbidez de los soles. Para ello se midió la transmitancia (%) en un espectrofotómetro LOMO SF-26, a una longitud de onda de 500 nm y con una cubeta de 0,5 cm de paso óptico. Las dispersiones de los productos en agua se obtuvieron en el intervalo de concentración de  $5 \cdot 10^{-3}$  hasta  $4 \cdot 10^{-2}$  g/mL.

#### Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  se registraron en un espectrómetro de pulsos y transformada de Fourier, Bruker AC-250F, equipado con una computadora ASPECT 3000, el cual opera a una frecuencia de 250 MHz. Las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido- $d_6$  (DMSO- $d_6$ ), se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y se emplearon tubos de r.m.n. de 5 mm de diámetro interno.

### RESULTADOS Y DISCUSION

La selección de la estequiometría de la reacción se realizó teniendo en cuenta los criterios siguientes:

- La existencia de un exceso de grupos carboxilo o hidroxilo para lograr la solubilidad en agua del producto final.
- No llegar al punto de gelificación del polímero.

La presencia de cuatro grupos funcionales hidrófilos en el ácido cítrico permite obtener un producto soluble en agua ya que presenta dos funciones hidrófilas por unidad no ramificada repetida. La existencia de grupos carboxílicos libres en las cadenas del polímero le posibilita además fijar sobre su esqueleto diversas moléculas por enlaces covalentes o iónicos.

El criterio que se utilizó para seleccionar la estequiometría adecuada fue

**Tabla 1.** Condiciones en que se prepararon los policondensados

Producto	Acido cítrico (mol)	Etilenglicol (mol)	Alcohol monofuncional (mol)
P-C10	1	0,60	0,06
P-C12	1	0,60	0,06
P-C18	1	0,60	0,06
P	1	0,60	—
G	1	3,75	—

el punto crítico o punto gel calculado según la teoría de Flory.<sup>4</sup> Cuando la relación molar de ácido cítrico: etilenglicol es 1:0,60 ó 1:3,75 no es posible que el sistema alcance el punto gel. La estequiometría utilizada se muestra en la Tabla 1.

En las reacciones de policondensación si la concentración de los grupos funcionales complementarios está desproporcionada se obtienen masas moleculares bajas. Como se utilizó el desbalance estequiométrico en la preparación de los productos, no se obtuvieron polímeros de alta masa molecular sino oligómeros.

#### Solubilidad de los productos en agua

Los productos a los cuales les fueron injertados los alcoholes monofuncionales forman dispersiones coloidales en agua que son estables, al menos, durante 48 h, mientras que los que no contienen el alcohol son completamente solubles en agua.

La diferencia entre la solubilidad de los productos y su tendencia a formar soles requiere algunos comentarios. Realmente ellos son una mezcla de:

- Moléculas formadas sólo por la condensación del ácido cítrico y el etilenglicol que son solubles.
- Moléculas de tamaño relativamente grande que tienen unida una molécula del alcohol monofuncional. Su solubilidad dependerá del largo de la cadena alifática (R) y del número de grupos polares libres.
- Moléculas de tamaño menor, que tienen unida una molécula del alcohol monofuncional, que no deben ser solubles.

Al tratar de disolver una muestra de estos productos se producirá la disolución de parte de ellos, mientras que la parte no soluble podrá formar un sol porque la presencia de grupos alifá-

ticos y de grupos polares justificarían la aparición de micelas. No es posible separar ambos comportamientos y por ello una medida indirecta de la solubilidad puede ser la turbidez de las dispersiones que se forman. Si la turbidez es pequeña primarán las moléculas solubles.

La turbidez de un material está definida por la expresión:<sup>5</sup>

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp. (-\tau l)$$

donde  $\tau$  es la turbidez,  $I_0$  la intensidad del rayo incidente,  $I_t$  la intensidad del rayo transmitido y  $l$  la longitud de la muestra.

En la Fig. 1 se muestran los resultados de las determinaciones de la turbidez de las dispersiones de los productos P-C10 y P-C12. En el mismo se comparan las solubilidades de estos productos en forma de ácido y de sal sódica expresadas a través de medidas de la turbidez respecto a la concentración de los soles.

En el gráfico se observa que para las dispersiones de los productos en forma de sal la variación de la turbidez con respecto a la concentración es menos pronunciada, lo que implica que las sales de los productos P-C10 y P-C12 son más solubles que ellos, como se esperaba. Por tanto, el resto de los experimentos se realizó con las sales de los productos.

La influencia de la longitud de R sobre la solubilidad se estudió de igual forma que en el experimento anterior. Para ello se compararon las curvas turbidimétricas obtenidas de las dispersiones de las sales sódicas de los productos P-C10, P-C12, P-C18, que se sintetizaron partiendo de la misma relación molar entre los reaccionantes. En la Fig. 2 se muestran los resultados.

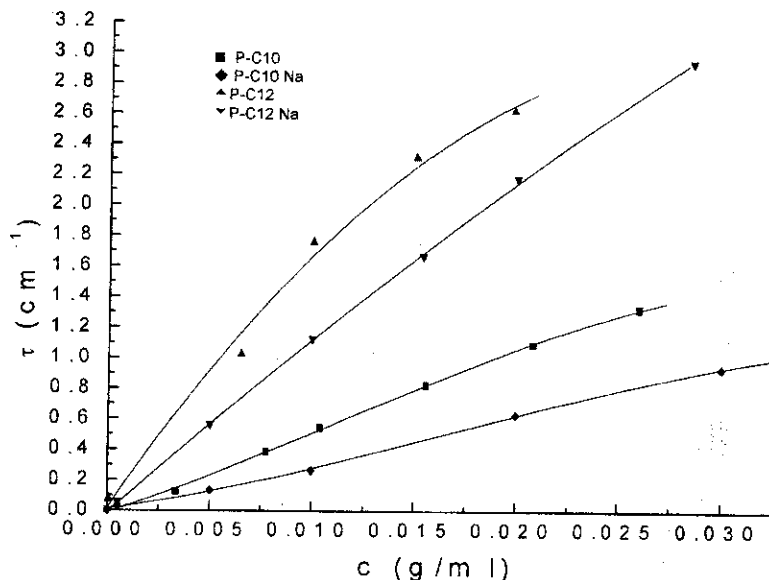


Fig. 1. Turbidez de los soles de P-10, P-C12 y de sus respectivas sales sódicas

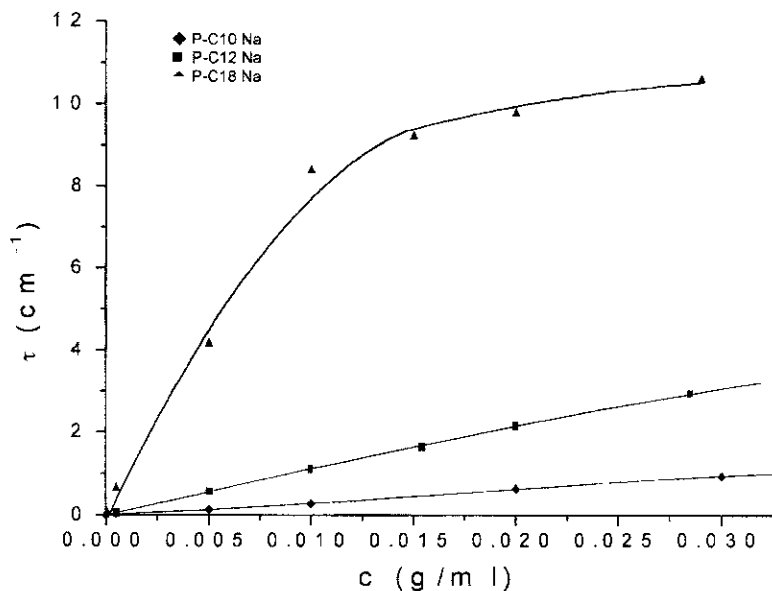


Fig. 2. Turbidez de los soles de productos P-C10 Na, P-C12 Na, P-C18 Na

Mientras mayor sea la longitud de R, se hace necesaria una mayor cantidad de grupos polares para estabilizar estas dispersiones coloidales. Es por eso que los productos formados con los alcoholes de cadenas mayores se hacen menos "solubles" que aquellos preparados a partir de los alcoholes de menor longitud.

#### Caracterización espectroscópica

El producto P se utilizó como referencia para determinar la estructura de la matriz polimérica formada sólo por la condensación del ácido cítrico y el etilenglicol. En la caracterización de este producto se utilizó la espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ . Los productos P-G10, P-C12 y P-C18, a diferencia

del P, contienen pequeñas cantidades de n-decanol, n-dodecanol y n-octadecanol respectivamente. Esto hace que el patrón de señales de sus espectros sea similar al del producto P, con la única diferencia que aparecen nuevas señales provenientes de R.

En la Fig. 3 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del oligómero P-C12 y la asignación de las señales más importantes. En el grupo de señales en 2,8 ppm se encuentran los protones de los  $\text{CH}_2$  provenientes de las secuencias derivadas del ácido cítrico y en 4,2 ppm los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  provenientes de las unidades monoméricas del etilenglicol. Dentro de este último grupo de señales es posible que se encuentren las correspondientes al protón del grupo OH proveniente del ácido cítrico y al agua. Las señales identificadas por las letras a, b, c y d pertenecen a los protones de R.

La integración de las señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  nos permite hacer un cálculo aproximado del número de moles del n-dodecanol que reaccionó con los grupos carboxilo del polímero. De acuerdo a la estequiometría reflejada en la Tabla 1, si la experiencia P-C12 alcanzara el 100 % de conversión, la relación de grupos  $\text{CH}_2$  del alcohol ubicados en 1,2 ppm entre los grupos  $\text{CH}_2$  del ácido cítrico (2,8 ppm) sería igual a la relación de intensidades  $1,08/4 = 0,27$ . El valor experimental calculado a partir de las integraciones de las señales en 1,2 ppm respecto a la de 2,8 ppm es de  $20/118 = 0,17$ , equivalente a un 63 % de rendimiento. No es posible esperar rendimientos mayores dada la conocida dificultad en la eliminación del agua que se forma durante la poli-condensación.

#### Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los oligómeros se determinó mediante el análisis termogravimétrico de estos productos. En la Tabla 2 se muestran los resultados del mismo. Los oligómeros comienzan a descomponerse a una temperatura por encima de  $153^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 4 se muestra el comportamiento de las temperaturas de descomposición de los productos en función del tamaño de R. Como se puede observar, la temperatura de

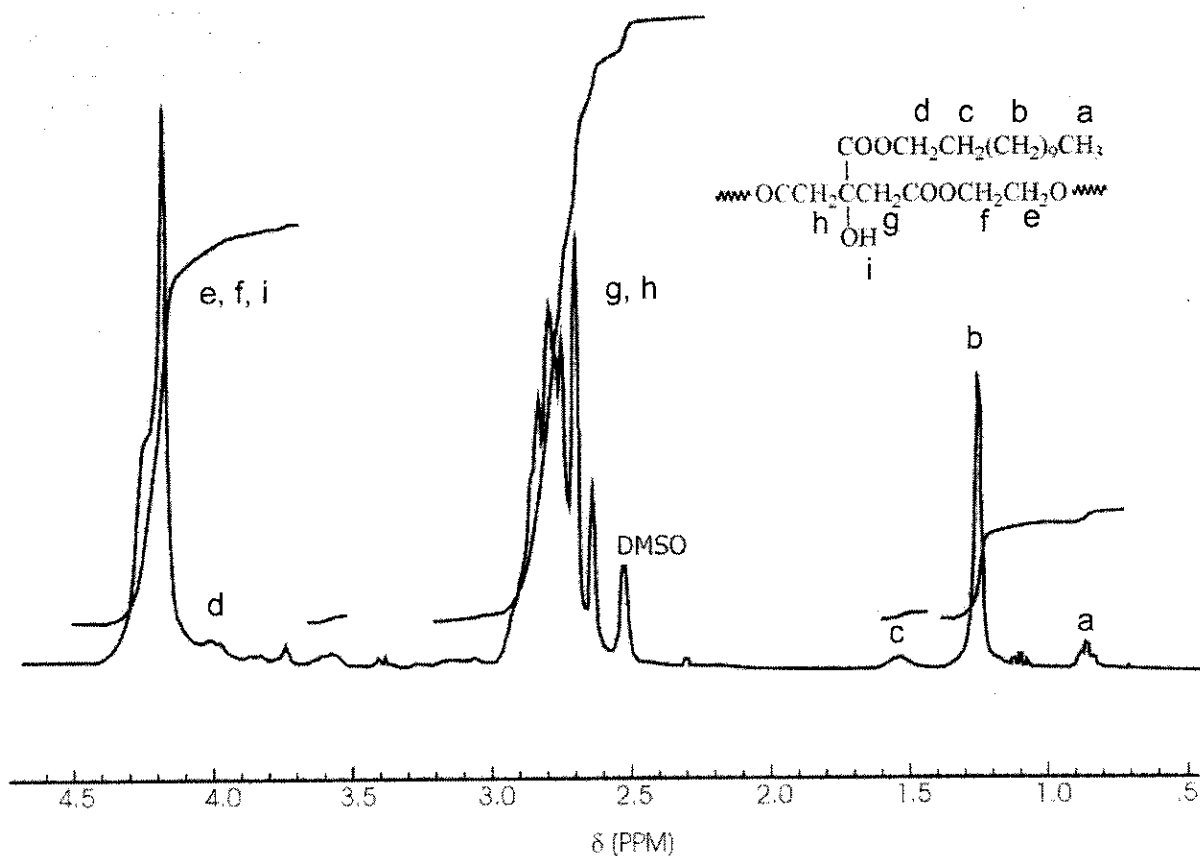


Fig. 3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del oligómero P-C12 en DMSO- $d_6$ . Referencia TMS

descomposición no es sensible a la presencia de los grupos alifáticos derivados del alcohol lineal, ni al aumento de su longitud. La cantidad del alcohol lineal que se incorpora a los productos es muy pequeña, y puede ser la causa por la cual no se observa una dependencia entre el largo de R y el comportamiento térmico de estos productos. Sin embargo, cuando hay un cambio brusco en la composición del producto, como sucede al pasar de uno, P, rico en grupos terminales  $-\text{COOH}$  a otro, G, rico en grupos  $-\text{OH}$ , sí se observa un cambio marcado en la temperatura de descomposición. Esto se aprecia en la Fig. 5, donde se comparan los curvas de las derivadas de los análisis termogravimétricos (DTG) de las muestras P, G, y el ácido cítrico. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo presentado por Jarusek y Mleziva<sup>6</sup> en cuanto a la estabilidad de los ésteres del ácido cítrico.

### CONCLUSIONES

Es posible introducir alcoholes alifáticos en una matriz de ácido-cítrico-etilenglicol, obteniéndose productos

Tabla 2. Resultados de la termogravimetría

Producto	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>media</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	Pérdida de peso (%)	Residuos (%)
P	154	253	306	53,6	8,7
	306	343	360	20,9	
	360	414	493	15,0	
P-C10	155	267	312	54,3	8,3
	312	347	398	27,0	
	398	432	483	10,6	
P-C12	138	253	312	57,6	7,4
	312	342	376	18,7	
	376	408	486	15,8	
P-C18	168	242	301	47,8	12,7
	301	340	376	27,5	
	376	419	493	10,9	
G	242	315	356	79,3	6,4
	356	384	447	10,7	

que están compuestos por una mezcla de cadenas esterificadas o no por el alcohol alifático. Las moléculas este-

rificadas son las que originan la formación de soles acuosos con facilidad. Al incrementarse el largo de la

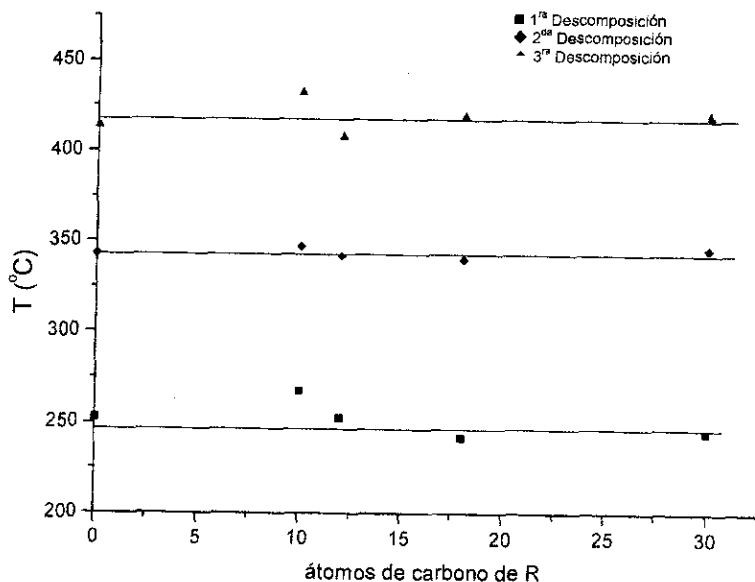


Fig. 4. Dependencia de las temperaturas de velocidad máxima de descomposición con el número de átomos de carbono de R

cadena alifática los soles presentan mayor turbidez y admiten cantidades menores del oproducto en la fase dispersa. La temperatura de descomposición de los productos no depende del tamaño de la cadena alifática para las cantidades del alcohol empleadas y son térmicamente más estables cuando las cadenas del policondensado terminan en grupos hidroxilo.

**BIBLIOGRAFIA**

1. Ries S.K. and Sweeley Ch.C. U.S. Pat. 4,150,970 (April 24, 1979).
2. Clark L.L. U.S. Pat. 4,670,471 (June 2, 1987).
3. Boustta R.M., Huguet J., Vert M. U.S. Pat. 5,026,821 (June 25, 1991).
4. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
5. Shaw D.J. Introducción a la química de superficies y coloides. Capítulo 3, 2da. edición. Ed. Alhambra. Madrid, España, 48-63. 1977.
6. Jarusek J., Mleziva J. Chemicky Prumysl. 16, 671, 1966.

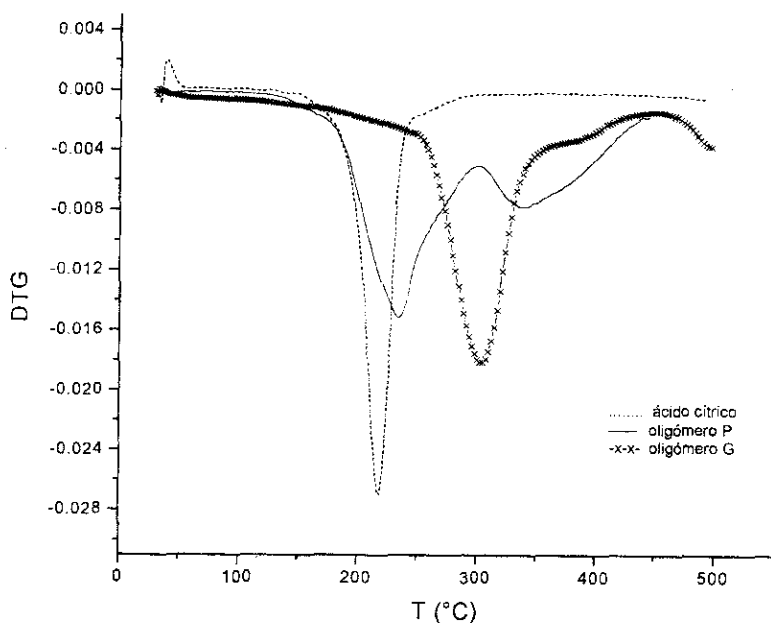


Fig. 5. Curvas DTG del ácido cítrico y los productos P y G