

Aprovechamiento del ñame espino (*dioscorea rotundata*) en la producción de bioplásticos

Lesly Patricia Tejada Benítez*, Candelaria Tejada Tovar*, Angel Villabona Ortiz*, Arnulfo Tarón Dunoyer**, Rusbelt Barrios Mindiola***, Leanny Malena Tejada Benítez****

* Docente Programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Sede Piedra de Bolívar – Cartagena. lptbenitez@gmail.com

** Docente Programa de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Cartagena, Sede Piedra de Bolívar – Cartagena

*** Estudiante Programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Sede Piedra de Bolívar - Cartagena

****Ingeniera de Alimentos, Universidad de San Buenaventura - Cartagena

RESUMEN

En este artículo se presenta la descripción de una metodología detallada del proceso de obtención del ácido poliláctico a partir del ñame (*Dioscorea rotundata*), planta herbácea de alta producción en la costa norte colombiana. Inicialmente se muestran las principales características del ñame criollo, se describe el proceso de extracción del almidón, luego la fermentación del almidón para obtener ácido láctico, su separación y su posterior polimerización para finalmente obtener el ácido poliláctico. Adicionalmente se describen las propiedades mecánicas del ácido poliláctico y sus posibles usos como sustituto de los plásticos convencionales.

Palabras clave: ñame, almidón, ácido láctico, ácido poliláctico, bioplásticos.

ABSTRACT

In this paper is presented the description of a detailed methodology of the process of obtaining poly lactic acid by yam (*Dioscorea rotundata*), flowering plant highly produced in Colombian Atlantic Coast. At the beginning, properties of yam are showed, then it is presented the process of extraction of starch, lactic fermentation of starch, separation and polymerization of lactic acid in order to obtain poly lactic acid and at the end, mechanical properties and possible uses of poly lactic acid are described in contrast with conventional plastics.

Key words: Yam, starch, lactic acid, poly lactic acid, bioplastics.

INTRODUCCION

Actualmente los plásticos, ocupan un papel fundamental en la vida del hombre. Sin embargo, los plásticos convencionales, obtenidos a partir del petróleo, son estables a las acciones ambientales y de lenta degradación debido a que sus moléculas son demasiado largas y compactas como para ser atacadas y degradadas por los microorganismos. Por esta razón se acumulan toneladas de estos materiales en rellenos sanitarios, vertederos y botaderos a cielo abierto ocasionando un serio problema ambiental. El petróleo, a su vez, es un recurso no renovable y contaminante en su proceso de extracción, transporte y refinación.

En contraste, los plásticos basados en polímeros derivados de vegetales tienen una estructura que puede ser destruida por los microorganismos, razón por la cual investigaciones recientes tienden a desarrollar nuevos materiales que no dependan del petróleo y muestren una rápida descomposición cuando son desechados después de su uso, como son los bioplásticos. Una de estas alternativas es el ácido poliláctico, polímero del ácido láctico obtenido en la fermentación del almidón.

Por esta razón, el Grupo de Investigación del Programa de Ingeniería Química (GIPIQ) de la Universidad

de Cartagena se encuentra actualmente desarrollando una investigación que pretende obtener ácido poliláctico a partir del almidón extraído del ñame.

1. EL ÑAME ESPINO

El ñame espinoso (*Dioscorea rotundata*) es un cultivo de pequeños y medianos agricultores, que constituye en muchas regiones la principal fuente de ingresos, de empleo rural y de oferta de alimento a sus pobladores y también es un producto de exportación. En Colombia, el ñame se usa para alimentación de la población de la Costa Atlántica; es cultivado por pequeños y medianos agricultores y constituye la principal fuente de ingresos y de empleo rural en muchas zonas. Además su exportación a los mercados de Estados Unidos y Europa le genera al país más de US\$2.5 millones anuales.[1]

La planta de ñame tiene un sistema de raíces fibroso. Los tubérculos durante el período de almacenamiento, presentan puntos elevados semejantes a pústulas que van a dar origen a raíces. El tubérculo es una estructura del tallo y no de la raíz cuya función es el almacenamiento de gránulos de almidón. Los gránulos de almidón son redondeados o elípticos y algunas especies de ñame (*D. rotundata*) los concentran más que otras especies (*D. alata*). Además de almidones los tubérculos de ñame, dependiendo de la especie, tienen concentraciones de sustancias urticantes, de taninos, fenoles y otras sustancias como esteroides o corticoides [2] La figura 1 muestra fotografías de las hojas y tubérculos del ñame criollo tomadas de Corpoica.

Figura 1. Tubérculo del ñame espinoso

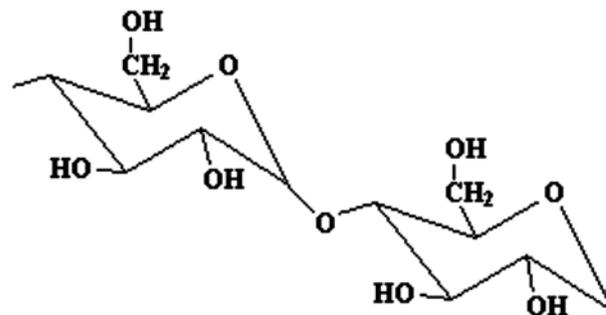


2. EL ALMIDÓN ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ALMIDÓN

El almidón es el principal polisacárido de reserva de la mayoría de los vegetales. Son importantes fuentes de almidón el maíz, trigo, papa, yuca, ñame y otros. El almidón no es realmente un polisacárido, sino la mezcla de dos, la amilosa y la amilopectina[3]. Ambos están

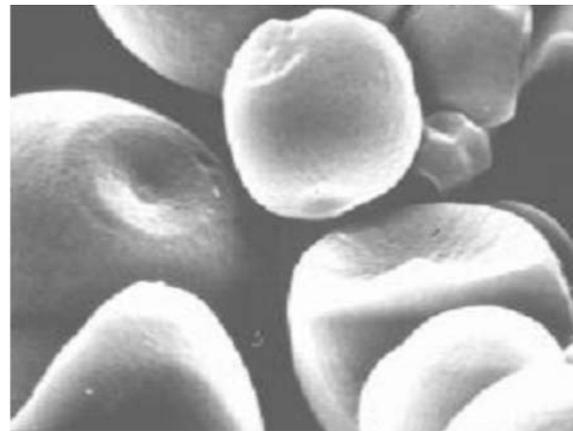
formados por unidades de glucosa; en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces a 1-4 lo que da lugar a una cadena lineal y en el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces a 1-6. La figura 2 muestra la estructura del almidón.

Figura 2. Estructura molecular del almidón



El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos en que, en la naturaleza se presenta como complejas partículas discretas o granos, como muestra la figura 3. Los granos de almidón son relativamente densos, insolubles y se hidratan muy mal en agua fría. Pueden ser dispersados en agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad.

Figura 3. Granos del almidón



PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN DEL ÑAME

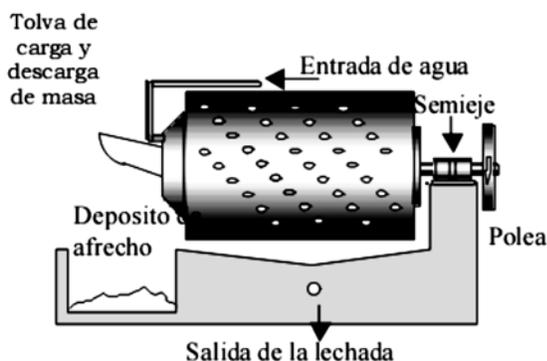
Para la extracción del almidón se recomienda el proceso descrito por Alarcón y Dufour (1998) para la yuca y se adapta para las características del ñame espinoso.

- Selección del ñame de acuerdo con su apariencia, para evitar tubérculos en estado de descomposición.
- Pelado y lavado: El objetivo de esta operación es retirar la cáscara y la tierra e impurezas adhe-

ridas. Puede hacerse de forma manual con las manos y cuchillos o de manera mecánica en un tambor cilíndrico.

- Rallado y licuado: En esta operación se libera el almidón de los tubérculos. En el rallado se liberan los gránulos de almidón contenidos en las células de la raíz. El porcentaje de extracción del almidón depende del rallado. Se realiza en un tambor cilíndrico cubierto por una lámina de acero galvanizado perforada. El rallado normalmente se realiza en seco. Si éste no deshace bien el tejido de la raíz para separar los gránulos de almidón de las fibras, el rendimiento del proceso de extracción es bajo y se pierde mucho almidón en el afrecho desechado. El rallado no puede ser demasiado fino porque los gránulos muy pequeños de almidón sufrirían daño físico y, más tarde, deterioro enzimático dificultando la sedimentación.
- Tamizado: Es la operación más lenta del proceso de extracción del almidón, por tanto, la principal limitante del proceso. El subproducto del tamizado es el afrecho, que se usa como complemento de concentrados para animales. Puede realizarse manual mediante una tela fija a un marco de madera o mecánicamente de forma continua o discontinua en dispositivos como el que muestra la figura 4.

Figura 4. Tamizado mecánico (tomado de Alarcón y Dufour)

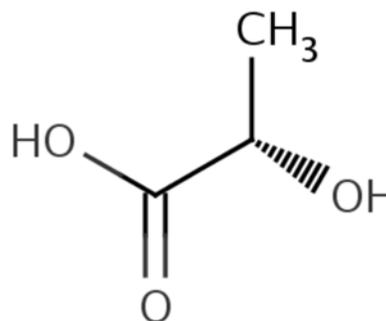


- Decantación: Cuando la lechada sale del tamizado, contiene almidón, fibra fina y material proteico en suspensión. Para separar el almidón la lechada se lleva a tanques o a canales de sedimentación. El almidón, al ser más denso sedimenta en el fondo y el agua sobrenadante es desechada. Este proceso puede durar 3 horas en los canales y 6 a 8 horas en los tanques de sedimentación. Al final de esta etapa queda una capa de almidón compactado en el fondo.

3. ACIDO LÁCTICO

El ácido láctico, 2-hidroxipropanoico, es un compuesto muy versátil utilizado en industrias química, farmacéutica, de alimentos y del plástico. Tiene un carbono asimétrico lo cual da lugar a actividad óptica. Existen dos isómeros ópticos, el D(-) Láctico y L(+) Láctico. El isómero L(+) es producido por los músculos humanos ante una actividad física intensa y ha sido usado en una gran variedad de aplicaciones que incluyen la industria de los alimentos, la farmacéutica y la de los cosméticos. En su estado natural es una mezcla óptimamente inactiva compuesta por partes iguales de ambas formas, conocida como mezcla racémica. En estado puro son sólidos altamente giroscópicos de punto de fusión bajo, el cual es difícil de determinar debido a la extrema dificultad de producir anhídrido. Ambas formas isoméricas del ácido láctico pueden ser polimerizadas y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades dependiendo de la composición. El ácido láctico es un líquido viscoso, incoloro y no volátil. Su fórmula molecular se muestra en la figura 5.

Figura 5. Estructura del ácido láctico



El ácido láctico puede ser obtenido por vía química o biotecnológica. La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por microorganismos. Se busca que los microorganismos utilizados sean preferiblemente termófilos, que fermenten rápida y completamente sustratos baratos, con adición mínima de nutrientes nitrogenados, que crezcan en condiciones de valores reducidos de pH, presenten poca producción de biomasa y una despreciable cantidad de subproductos.[4]

OBTENCIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO POR FERMENTACIÓN DEL ALMIDÓN

La fermentación es un proceso natural realizado por bacterias lácticas amilolíticas en condiciones anaerobias. Los microorganismos que pueden utilizarse para la producción de ácido láctico, pertenecen a los géneros *Lactobacillus*, *Carnobacterium*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Tetragenococcus*, *Lactococcus*, *Vagococcus*, *Enterococcus* y *Aerococcus*. *Lactobacillus delbrueckii* es el microorganismo utilizado en la producción industrial,

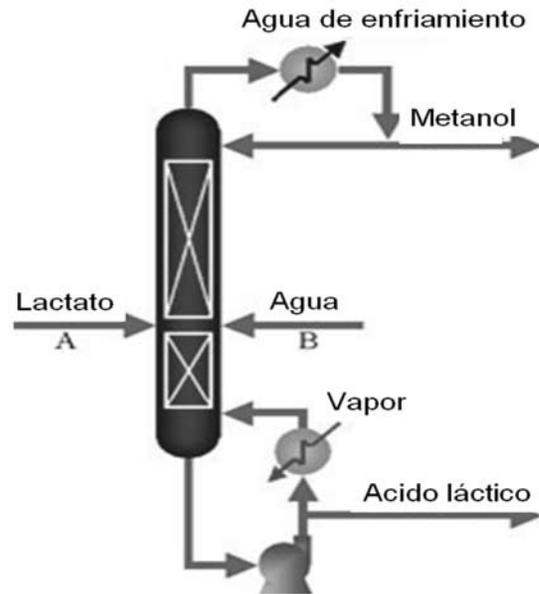
ya que tiene la ventaja de consumir eficientemente glucosa y ser un microorganismo termófilo con temperatura óptima de crecimiento en el rango de 45 a 62°C, lo que reduce costos de enfriamiento y esterilización, así como riesgos de contaminación microbológica en el fermentador.[5]

La fermentación del almidón se lleva a cabo conducido bajo una capa de agua sobrenadante (3 a 4 cm por encima del almidón) para mantener la anaerobiosis del proceso. Los microorganismos que realizan la fermentación provienen del medio ambiente y del agua utilizada. El período de fermentación varía según la región y las condiciones climáticas. En climas tropicales la fermentación lleva de 30 a 40 días. Con el propósito de acelerar la fermentación y disminuir el tiempo de permanencia del almidón en los tanques de fermentación, se utilizan inóculos que pueden ser aguas usadas en fermentaciones o previas o almidón fermentado. Sea cual sea el procedimiento utilizado en la fermentación del almidón, la principal fase del proceso es caracterizada por la formación de burbujas de gas en la masa de almidón, espumas en la superficie del agua sobrenadante y aumento de la acidez titulable, hasta finalizar en un pH de 3.0.[6]

SEPARACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO

Durante la fermentación del almidón, se producen otros ácidos además del ácido láctico, por lo cual es necesaria su separación. En la mayoría de los procesos, el ácido láctico es recuperado bajo la forma de lactato de calcio. Los tratamientos posteriores, van a depender de la pureza deseada e incluyen: esterificación con metanol, purificación con resinas de intercambio iónico, extracción con solventes. Se han usado procesos de membrana como ultrafiltración, nanofiltración, microfiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis.[7] La electrodiálisis puede utilizarse simultáneamente a la fermentación, empleando un sistema de recirculación, método que permite remover el ácido a medida que se produce, eliminando la necesidad de agregar agentes neutralizantes. Recientemente se ha evaluado la utilización de diálisis Donan como pretratamiento del caldo de fermentación y electrólisis con membrana bipolar para la extracción del lactato. Entre los solventes que presentan buena capacidad para el proceso de extracción del ácido láctico, están el ácido amílico y una amina terciaria. Otra técnica estudiada es la fermentación extractiva que permite la remoción continua del ácido láctico favoreciendo el rendimiento de la reacción. Recientemente se ha estudiado un proceso que permite la esterificación del ácido láctico y la posterior hidrólisis del lactato en una torre de destilación reactiva consiguiéndose mayores purezas en la composición del ácido láctico final. [8] La figura 6 muestra el esquema que explica la destilación reactiva.

Figura 6. Esquema de la destilación reactiva



POLIMERIZACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO

Mediante la polimerización del ácido láctico se obtiene el ácido poliláctico mediante la reacción que se ilustra en la figura 7. La existencia de dos grupos funcionales en el ácido láctico posibilita convertirlo directamente en poliéster vía reacción de policondensación. Sin embargo la reacción de policondensación convencional no produce ácido poliláctico de alto peso molecular, a menos que se usen solventes orgánicos para la destilación azeotrópica del H₂O condensada y los tiempos de polimerización son largos. La policondensación convencional produce un polímero frágil y de aspecto vidrioso que tiene un rango de aplicaciones limitado. Para la polimerización del ácido láctico se puede seguir las siguientes rutas:

- El ácido láctico es polimerizado en grandes cantidades para producir moléculas de ácido poliláctico de bajo peso molecular, de apariencia vidriosa y frágil. Este producto tiene aplicaciones reducidas, a menos que agentes de acoplamiento externo sean adicionados para aumentar su peso molecular.
- El ácido láctico es polimerizado en presencia de solventes para producir ácido poliláctico de alto peso molecular
- La tercera ruta comprende la purificación, apertura y polimerización del anillo de lactato para producir moléculas de alto peso molecular. Esta vía requiere la obtención de un intermediario, el lactato, dímero de ácido láctico.
- Debido a la complicación relativa, el costo de la polimerización vía lactato y la necesidad de la modificación de las propiedades de ácido poliláctico para diferentes tipos de aplicaciones, una ruta alternativa de polimerización ha adquirido

mayor interés. Comprende la condensación del polímero usando extensores de cadena para producir moléculas de ácido poliláctico de alto peso molecular. Los extensores de cadena son usualmente compuestos bifuncionales de bajo peso molecular que incrementan el peso molecular del polímero mediante reacciones.[9]

4. ACIDO POLILÁCTICO

El ácido poliláctico es un biopolímero termoplástico biodegradable que ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D(-) y L(+), los pesos moleculares, y la copolimerización.

Propiedades del ácido poliláctico

El ácido poliláctico tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Esta propiedad puede mejorarse durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones después de la polimerización con la adición de plastificantes. La tabla 1 muestra algunas propiedades del APL en comparación con otros plásticos convencionales.

Tabla 1. Propiedades del ácido poliláctico y plásticos convencionales. (Tomado de Serna)

Polímero	Fuerza Tensión (MPa)	Módulo Tensión (GPa)	Temp. máxima (°C)
PEBD	6.2 – 17.2	0.14 – 0.19	65
PEAD	20.0 – 37.2	-	121
PET	68.9	2.8 – 4.1	204
PS	41.3 – 51.7	3.1	78
PP	33 – 37.9	1.1 – 1.5	121
APL L(+)	40 - 60	3 - 4	50 – 60

Otras limitaciones del ácido poliláctico, comparado con otros empaques plásticos, es la baja temperatura de distorsión; esto puede ser un problema en aplicaciones donde el material de empaque es expuesto a picos de calentamiento durante el llenado, transporte o almacenamiento y puede finalmente deformarse. El ácido poliláctico se deja imprimir y puede incluso no necesitar tratamientos antes de la impresión.[10]

El ácido poliláctico puede ser duro como el acrílico o blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Puede formularse para obtener una variedad de resistencias. Las resinas de ácido poliláctico pueden someterse a esterilización con rayos gama y son estables cuando se exponen a los rayos ultravioleta. Otras propiedades de interés del ácido poliláctico son la suavidad y resistencia al rayado y al desgaste.[11]

El ácido poliláctico puede hidrolizarse fácilmente a ácido láctico, mediante la adición de agua para luego ser nuevamente polimerizado. Esta sería una ventaja para el reciclaje y la biodegradación de los productos de ácido poliláctico.

2.2 Aplicaciones del ácido poliláctico

El ácido poliláctico ha sido usado en la elaboración de empaques para la industria de alimentos, como yogurt, mantequilla, margarina y quesos debido a que ofrece una barrera protectora contra la luz, grasas, humedad y gases. Gracias a su transparencia y brillo y su facilidad de procesado en la extrusión y el termoconformado, se utiliza ya en piezas rígidas de termoconformado. Su rigidez permite además utilizar paredes más delgadas, rebajando el peso de las piezas frente a las mismas hechas en polietileno.

En el campo de la medicina el ácido poliláctico tiene grandes aplicaciones como material de sutura, materiales ortopédicos como implantes, tornillos, broches, placas, grapas, en cirugía reconstructiva. El ácido poliláctico es utilizado en la creación de matrices para regeneración de tejidos como piel, cartílagos, huesos, estructuras cardiovasculares, intestino, tejido urinario, entre otros. Es utilizado para microencapsular y nanoencapsular medicamentos de liberación lenta como insulina, antiinflamatorios, ganciclovir y otros. Se usa como implante en cirugía estética y reconstructiva. Se ha usado en la fabricación de vasos desechables, platos y similares, así como en otros ámbitos como el de la telefonía o tarjetas inteligentes sustituyendo materiales como el PVC.[12]

5. INVESTIGACIÓN EN CURSO Y RESULTADOS ESPERADOS

El Grupo de Investigación del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, GIPIQ, se encuentra desarrollando un macroproyecto de investigación que busca el aprovechamiento de recursos agrícolas de la región en la elaboración de materiales poliméricos biodegradables que puedan sustituir los plásticos tradicionales que debido a su poca o nula biodegradabilidad causan graves problemas de contaminación ambiental. Uno de los proyectos del grupo tiene como objetivo final la obtención de ácido poliláctico a partir del ñame.

Su fase inicial comprendió la extracción del almidón, para lo cual se seleccionaron 500 gr de materia prima, que posteriormente se pelaron y trituraron de manera manual con agua sobrenadante, para luego tamizarlos. El producto del tamizado se depositó en un vaso de precipitado como muestra la Figura 8, proceso que tardó de 45 a 50 min.

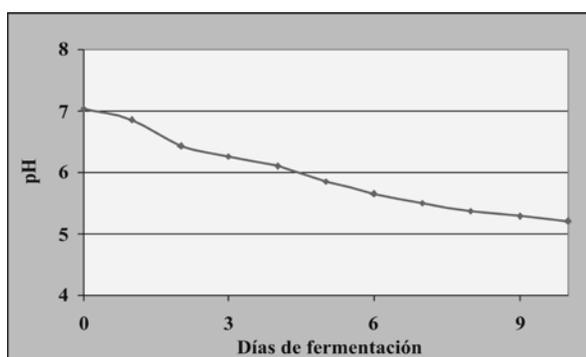
Figura. 7 Decantación

Una vez decantado, se retiró el sobrenadante, y al almidón obtenido como precipitado se le adicionó agua destilada, también sobrenadante.

La segunda fase consiste en la fermentación del almidón extraído, y en este momento se encuentra en proceso. Este proceso toma aproximadamente 40 días, de acuerdo con la cantidad de almidón extraída. Para evacuar los gases producidos por la fermentación, se instalaron mangueras desde cada recipiente de fermentación hasta otro idéntico, donde se sumergieron en agua. El proceso de fermentación se muestra en la Figura 9.

Figura 8. Proceso de fermentación

El seguimiento del proceso muestra una disminución del pH que se ilustra en la Figura 10.

Figura 9. Seguimiento del pH de la fermentación

Al final de la fermentación se espera obtener ácido láctico, para luego ser separado y purificado por el mé-

todo de destilación reactiva, de manera que finalmente sea polimerizarlo para posteriormente evaluar las propiedades mecánicas del polímero obtenido.

6. Referencias Bibliográficas

[1]SÁNCHEZ, C., HERNÁNDEZ, L., "descripción de aspectos productivos, de postcosecha y de comercialización del ñame en Córdoba, Sucre y Bolívar", Corpoica, 2003.

[2]GAMERO, Galo. "Consideraciones sobre fisiología de la planta de ñame", Corpoica, 2004

[3]FAISAL, M., SAEKI, T., TSUJI, H., DAIMON, H., "Recycling of poly lactic acid into lactic acid with high temperature and high pressure water". Waste Management and the Environment. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan. Disponible en <http://www.aist.go.jp>

[4]FAISAL, M., SAEKI, T., TSUJI, H., DAIMON, H., "Recycling of poly lactic acid into lactic acid with high temperature and high pressure water". Waste Management and the Environment. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan. Disponible en <http://www.aist.go.jp>

[5]DATTA, R., TSAI, S., BONSIGNORE, P., MOON, S., and FRANK, J., "Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives." FEMS Microbiology Reviews, 1995, 16:221-231

[6]DRUMRIGHT, Ray E., GRUBER, Patrick R., and HENTON, David. "Polylactic Acid Technology." Advanced Materials, 2000, 12(23):1841-1846

[7]SERNA, Liliana, RODRÍGUEZ, Aida. "Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones." Universidad del Valle.

[8]CARDONA, Carlos, LÓPEZ, Luis, LÓPEZ, Franz. "Separación del ácido láctico por destilación reactiva", Revista Universidad EAFIT, Vol. 40 No. 135, 2004, pp 40 - 53.

[9]BELLO, D., "Revisión sobre plásticos biodegradables con especial énfasis en los polilactatos" Revista ICIDCA, Volumen 38 No 3, 2004.

[10]CHANG, J., YEONG, U., DONGHWAN, C., GIANNELIS, E., "Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)", Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, South Korea (2002).

[11]STONE, A, "Biodegradable Packaging Foam Plasticized with Polylactic Acid Made from Wheat Starch, Protein Blend". Feed Science, 2002.

[12]LUNT, J y SHAFER, A. "Polylactic Acid Polymers from Corn: Potential Applications in the Textiles Industry." (2002) Disponible en <http://www.cdpoly.com/pdf/lunttech.pdf>.