

EFFECTO DEL ENTRECruzAMIENTO CON TRIPOLIFOSFATO DE SODIO EN LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE MACROESFERAS DE QUITOSANO

Jonas Jose Perez Bravo⁽¹⁾, Cecilia Creus⁽²⁾ y Nora Francois⁽¹⁾

(1) Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles, ITPN (UBA – CONICET)
Facultad de Ingeniería. UBA. Paseo Colón 850. C1063ACV.

(2) Laboratorio de Bioquímica Vegetal y Microbiana, Facultad de Ciencias Agrarias,
Universidad Nacional de Mar del Plata. Balcarce.

jj.perez@conicet.gov.ar

Introducción

El desarrollo de fertilizantes de liberación controlada es una nueva tendencia para disminuir su consumo y la contaminación ambiental. Este tipo de fertilizantes entregan los nutrientes gradualmente de acuerdo a los requerimientos de las plantas [1].

En general estos sistemas se preparan con polímeros sintéticos costosos y no biodegradables como el poli (ácido acrílico) y la poliacrilamida [4-6]. Para minimizar estos inconvenientes, actualmente se están utilizando polímeros biodegradables como el quitosano y la celulosa [5,6].

En este trabajo se ha seleccionado al quitosano por ser un polímero natural, biocompatible, biodegradable y no tóxico [7]. Se han sintetizado y caracterizado macroesferas poliméricas mediante el método de coacervación para evaluar su posible uso como fertilizantes de liberación controlada. Se analizó la influencia del tiempo de entrecruzamiento en la estabilidad térmica utilizando tripolifosfato de sodio [7] como agente entrecruzante y coagulante.

Materiales y Métodos

Se usó Quitosano (Sigma Aldrich, USA) de peso molecular medio y porcentaje de desacetilación mayor a 85%, Ácido Láctico, p.a. (Cicarelli) y Tripolifosfato de Sodio (TPP) p.a. (Sigma-Aldrich, USA).

Se preparó la dispersión polimérica (3% m/m de quitosano) utilizando quitosano y ácido láctico al 1% m/m a temperatura ambiente. Las macroesferas se obtuvieron goteando la dispersión polimérica sobre una solución acuosa de tripolifosfato de sodio de pH 8,6. El tiempo de entrecruzamiento se fijó en 2 y 4 horas. Las muestras se identificaron como Cs2 y Cs4 en función del tiempo de entrecruzamiento. Las macroesferas, se secaron en una estufa a 40°C hasta alcanzar peso constante.

Técnicas de Caracterización

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): Se utilizó un equipo Shimadzu IRAffinity-1S (Japón), entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Termogravimetría (TGA-dTGA): Se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50, (Japón), entre 25 y 500°C (rampa de calentamiento de 10°C/min, y velocidad de flujo de argón de 30 ml/min).

Resultados y Discusión

La estructura química del quitosano se puede apreciar en la Figura 1.

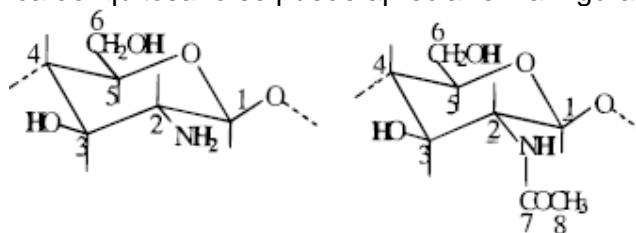


Fig. 1 Estructura molecular del Quitosano.

Este polímero puede gelificar en presencia de una solución acuosa de TPP.

El TPP se disocia en agua e hidroliza generando iones HO^- y $P_3O_{10}^{5-}$. Estos iones pueden interactuar con el NH_3^+ presente en la dispersión polimérica por desprotonación con el ion HO^- o por entrecruzamiento iónico con los aniones del TPP. En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR correspondientes al quitosano (Cs) y a las muestras Cs2 y Cs4 obtenidas a pH 8,6.

Todas las muestras presentan las bandas características del quitosano lo que nos indica que la estructura del mismo no sufrió modificación química alguna durante el entrecruzamiento.

Resulta de especial interés el pico asignado al grupo NH_2 ubicado a 1550cm^{-1} [8-10]. Se observa como disminuye a medida que aumenta el tiempo de entrecruzamiento.

La presencia del grupo $P=O$ se debería manifestar con un pico ubicado a 1200cm^{-1} . Como consecuencia del pH del medio de entrecruzamiento, solo se puede apreciar un pequeño hombro a 1240cm^{-1} que se incrementa con el tiempo de entrecruzamiento.

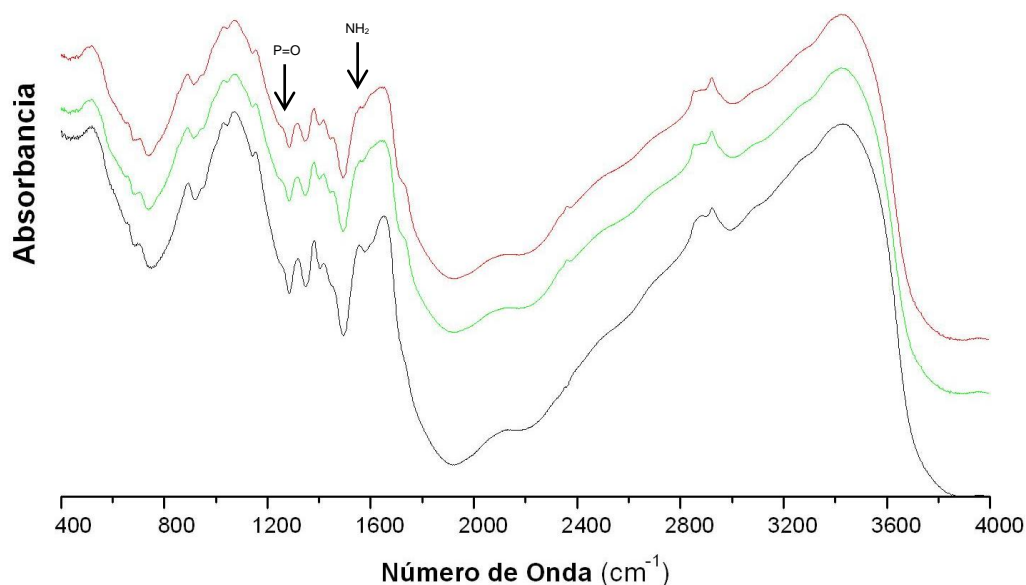


Fig. 2 Espectros FTIR de las muestras Cs, Cs2 y Cs4.

Sung-Tao y col. [10] prepararon resinas de quitosano tratadas con TPP para la adsorción de cobre. Ellos observaron un hombro a 1200cm^{-1} a pH 8,6 relacionado al enlace $P=O$ y demostraron que esa banda aumenta su intensidad cuando el entrecruzamiento ocurre a pH igual o menor a 6.

Las curvas calorimétricas de todas las muestras (Figura 3) presentaron una pérdida de masa promedio de 7,9% entre 35 y 110°C, que se atribuye a la pérdida de agua. Para la muestra Cs se observó una temperatura de máxima rapidez de descomposición (Tmax) a 321°C, mientras que para las muestras Cs2 y Cs4 fue de 282 y 278°C respectivamente (Figura 4). El segundo evento térmico está asociado a la despolimerización de los materiales.

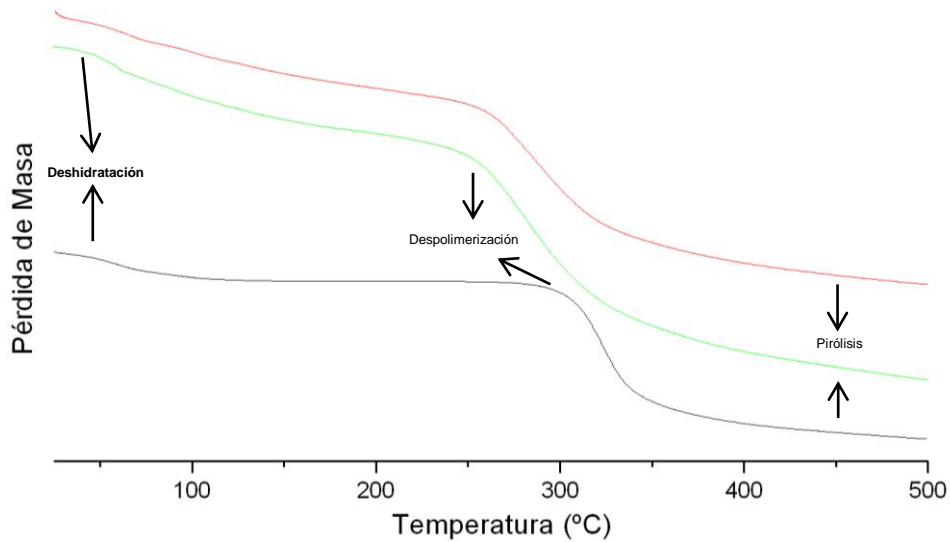


Fig. 3 Termogramas de las muestras Cs (negro), Cs2 (verde) y Cs4 (rojo).

El tercer evento térmico fue producto de la pirólisis de los materiales [11]. La pérdida de masa final ocurre de forma uniforme a partir de 380°C en el Cs [11], y a partir de 340°C para las matrices Cs2 y Cs4. Esto podría atribuirse a que el material entrecruzado resultó más amorfo [10]. En el intervalo de 25 a 500°C se observó una pérdida de masa total de 60,91; 52,24 y 51,26 % para Cs, Cs2 y Cs4 respectivamente, lo que mostró que las muestras entrecruzadas son más estables térmicamente.

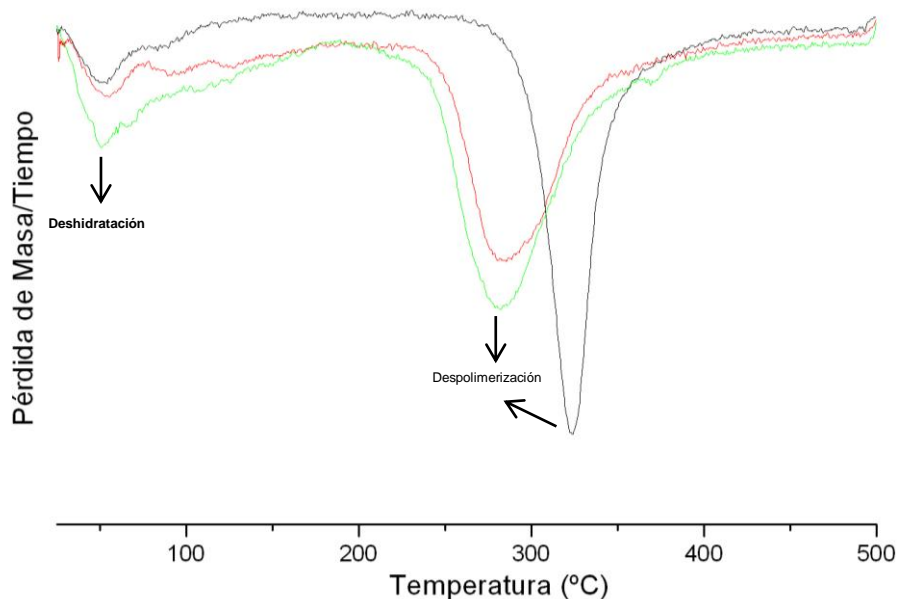


Fig. 32 Derivadas de TGA de las muestras Cs (negro), Cs2 (verde) y Cs4 (rojo).

Conclusiones

El análisis FTIR muestra una disminución en la intensidad de la banda correspondiente al grupo amino en las matrices entrecruzadas y habría evidencia de la existencia de entrecruzamiento iónico con el TPP.

Se determinó que el entrecruzamiento produce un decrecimiento de la T_{max}, una disminución en la pérdida de masa y una reducción de la velocidad de descomposición, debido a que disminuye la cristalinidad de la matriz [10,12].

Aunque los tiempos de entrecruzamiento ensayados producen cambios similares en la estructura final, los resultados indican que las muestras entrecruzadas resultan más estables térmicamente.

Referencias

1. Oertli, J. *Fertilizer Research*, 1(1980)103–123.
2. Jarosiewicz, A y Tomaszewska, M. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(2003)413–417.
3. Lan, W. Mingzhu, L. *Carbohydrate Polymers*, 72(2008)240–247
4. Zheng, T. y col. *Biosystems Engineering*, 102(2009)44–50.
5. Rui, L. y col. *Carbohydrate Polymers*, 77(2009)181–187.
6. Peng, C. y col. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(2004)1748–1755.
7. Berger, J. y col. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(2004)19–34.
8. Wan, W. y Fatinathan, S. *Journal of Environmental Management*, 91(2010)958–969.
9. Márcia, J. y col. *Journal of Food Engineering*, 92(2009)448–453.
10. Sung-Tao, L. y col. *Polymer*, 42(2001)1879–1892.
11. Neto, C. y col. *Carbohydrate Polymers*, 62(2005)97–103.
12. Varma, A. y col. *Carbohydrate Polymers*, 55(2004)77–93.