

Caracterización de sistemas de quitosano para electrohilado

Ulises Casado¹, Norma Marcovich¹, Valencia Jacobs², Rajesh Anandjiwala², Mirta Aranguren¹

¹INTEMA-Fac. Ingeniería, UNMdP, Juan B. Justo 4302, Mar del Plata.

²CSIR Materials Science and Manufacturing and Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa
e-mail: marangur@fi.mdp.edu.ar

Introducción

La técnica de electrohilado es un método eficiente para la fabricación de micro y nanofibras. Las nanofibras poseen gran relación área/volumen, porosidad y poros de muy pequeño diámetro, propiedades que las hacen atractivas para aplicaciones biomédicas: prótesis, liberación de drogas, etc [1-3]. Esta técnica depende de múltiples parámetros tanto operativos (voltaje aplicado, temperatura, flujo) como intrínsecos del sistema a electrohilar (peso molecular, concentración, viscosidad, tensión superficial, conductividad eléctrica, etc).

El quitosano es un biopolímero derivado de la quitina, que es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza [4], obtenida frecuentemente a partir del exoesqueleto de los crustáceos. Posee propiedades muy útiles como biocompatibilidad, biodegradabilidad, actividad antimicrobiana, etc., pero la producción de nanofibras de este polímero es muy difícil debido a su insolubilidad en solventes orgánicos, carácter iónico en solución y la formación de redes tridimensionales por fuertes enlaces de hidrogeno [5].

Existen varios trabajos que reportan la obtención de nanofibras de Quit a partir de soluciones de ácido acético (HAc), combinado con polioxido de etileno (PEO), polivinilalcohol (PVA) [6-7], etc, observándose que las propiedades de los sistemas a electrohilar depende fuertemente de las características del quitosano usado y de las soluciones obtenidas con HAc. Todas estas condiciones hacen necesario caracterizar los sistemas a electrohilar, para hallar los parámetros óptimos de procesamiento y generar fibras homogéneas y con buenas propiedades mecánicas.

En este trabajo se presentan resultados preliminares realizados con el fin de poner a punto la técnica de electrohilado para la obtención de fibras compuestas basadas en Quit.

Trabajo experimental

Inicialmente se comenzó el trabajo utilizando Quit de grado de deacetilación (GD) = 85% (Sigma- Aldrich), con una masa molecular de 200-300 kDa, usando soluciones de HAc al 90% p/p y 80% p/p y concentraciones y se trató de generar soluciones de quitosano al 7% y 5 % p/p, pero ante la imposibilidad de disolución a estas concentraciones de Quit, se procedió a trabajar con soluciones más diluidas, al 1% p/p y 2% p/p. Con estas soluciones se realizaron experiencias preliminares con un equipo ad hoc de electrohilado. Variando los parámetros de operación (flujo, voltaje, distancia tip - colector) se obtuvieron distintas muestras que fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). En las micrografías se observó que no se logró obtener fibras, en su lugar se obtuvo un electrospray, formando gotas de quitosano de distintos tamaños según las condiciones del ensayo.

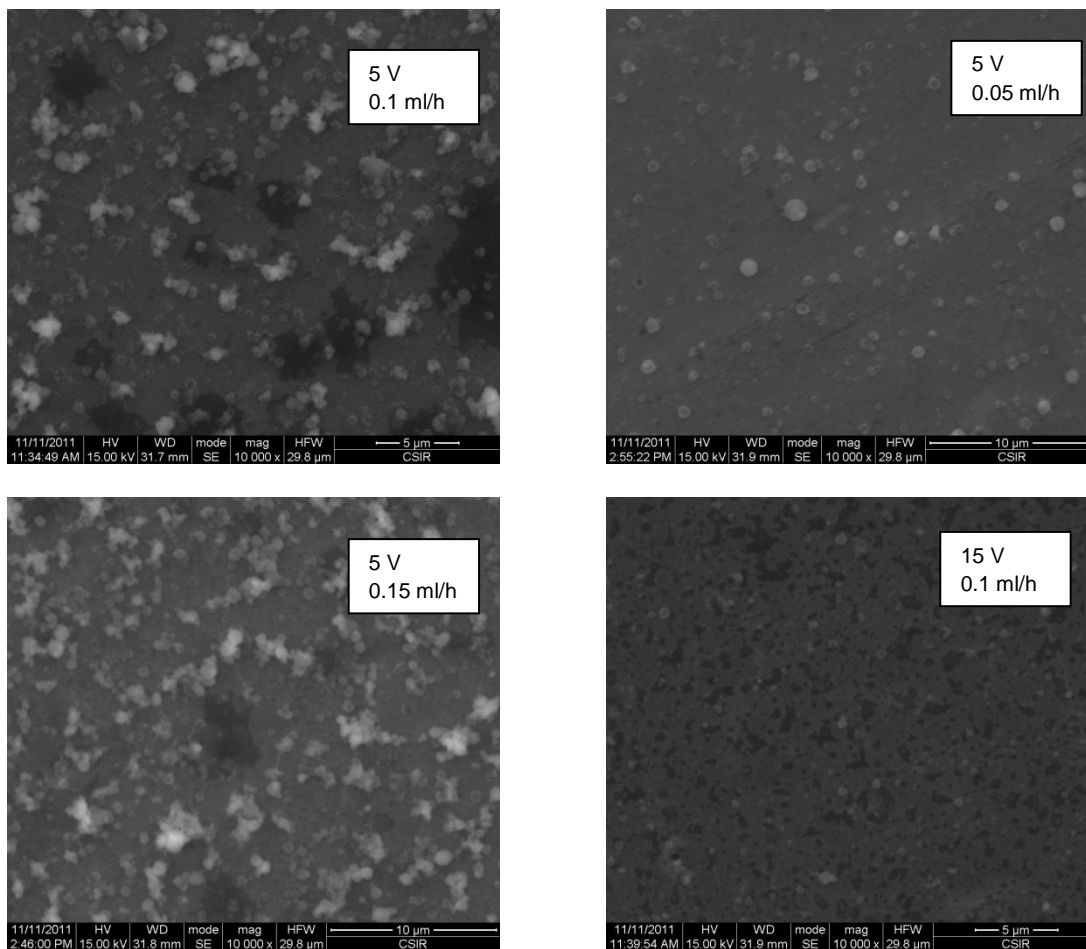


Figura 1- Imágenes SEM muestras de HAc – Quit (80% p/p – 1% p/p) obtenidas con distintos parámetros operativos

De las imágenes se observa que una disminución en el flujo genera gotas mas uniformes y menor tamaño. Un aumento en el voltaje produjo un efecto parecido a la disminución de flujo, aunque las gotas observadas son aun más pequeñas, evidenciando como los parámetros operativos modifican los sistemas a electrohilar. En ninguna de las configuraciones de parámetros operativos probadas se pudo obtener fibras, posiblemente debido al alto peso molecular del Quit y el bajo grado de deacetilación, que no permitieron obtener soluciones con alto contenido de quitosano, como se informa en algunas publicaciones [5].

Posteriormente, se cambió el Quit por otro de grado de deacetilación (GD) > 90% (Parafarm, Argentina), y se prepararon soluciones en HAc, variando la concentración de ambos reactivos (2-80 %p/p de HAc y 1-7% p/p). No se observaron problemas en la preparación de estas soluciones. Antes de realizar experiencias de electrohilado con estas nuevas soluciones, se realizó la medición de los parámetros intrínsecos de sistema 25°C, como viscosidad, densidad y tensión superficial. La viscosidad se midió en un reómetro (MCR Physica 301, Anton Paar) con geometría de cono y plato, variando la velocidad de corte entre 0.5 y 100 rad/s. La densidad se midió por picnometría y la tensión superficial por el método de la gota colgante en un goniómetro (Rame-Hart). Resultados preliminares de estos ensayos se observan en la figura 2.

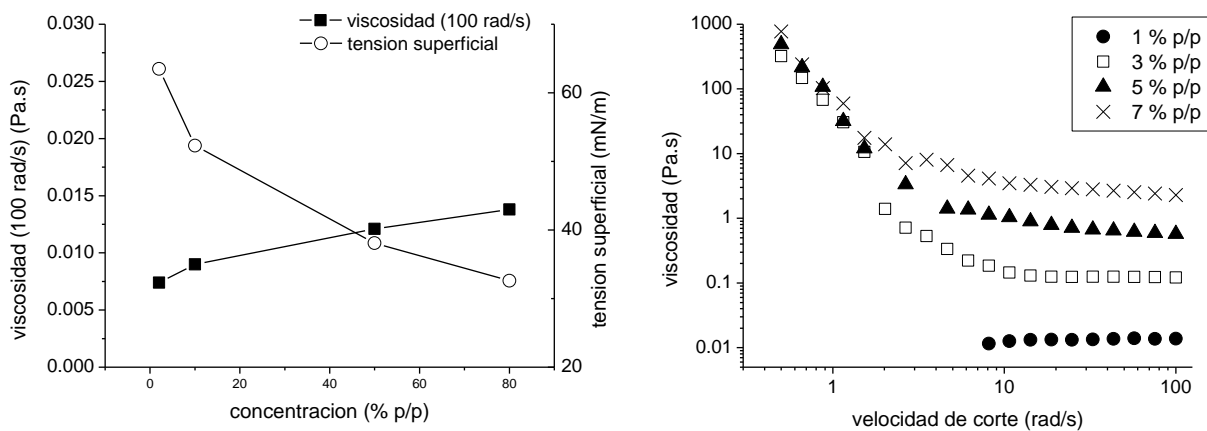


Figura 2- a) variación de viscosidad y tensión superficial con la concentración de HAC para soluciones de Quit al 1% p/p; b) curvas de viscosidad – velocidad de corte para muestras con HAC al 80% p/p.

Se observan cambios sustanciales en la tensión superficial de las soluciones con el contenido de HAC, sin una variación pronunciada de la viscosidad. Las curvas reológicas muestran que la viscosidad aumenta con el contenido de quitosano. En particular, la viscosidad a altas velocidades de corte (como se espera que ocurra en electrohilado) aumenta en casi dos órdenes de magnitud en un intervalo de concentraciones de entre 1 a 7 % p/p.

Se continúa trabajando en la caracterización de estos sistemas, adicionando el estudio del efecto de combinarlos con PEO, ya que éste actúa previniendo los enlaces de hidrógeno entre moléculas de Quit que dificultan el electrohilado [11], para luego proceder a la obtención de películas electrohiladas de Quit y Quit – PEO.

Referencias

- [1] Fong H, Reneker DH. In: Structure formation in polymeric fibers. Munich: Hanser; 2001. 225–246.
- [2] Huang Z, Zhang Y, Kotaki M, Ramakrishna S. Composite Sci Technol 2003. 63: 2223–2253.
- [3] Gibson P, Gibson H, Rivin D. Colloid Surf A 2001. 187/88: 469–481.
- [4] Desai K et al. Biomacromolecules 2008. 9: 1000–1006.
- [5] Geng X, Kwon O, Jang J. Biomaterials 2005. 26: 5427–5432.
- [6] Duan B, Dong C, Yuan X, Yao K. J Biomater Sci Polymer 2004.15:797–811.
- [7] Ohkawa K, Cha D, Kim H, Nishida A, Yamamoto H. Macromol Rapid Commun 2004. 25:1600–1605.
- [8] Ureña E et al. Langmuir 2010. 26: 14263–14270.
- [9] Wang Y, Jing X. Materials Science and Engineering: B 2007. 138: 95–100.
- [10] Prabhakar P, Raj S, Anuradha P, Sawant S, Doble M, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2011. 86: 146–153.
- [11] Bhattarai N, Edmondson D, Veiseha O, Matsen F, Zhang M. Biomaterials 2005. 26: 6176–6184.