

DESPOLIMERIZACIÓN DE QUITOSANO CON PERYODATO DE POTASIO

C. LÁREZ-VELÁSQUEZ, L. ZAMBRANO DIAZ

Grupo de Polímeros, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida
5101-Venezuela. e-mail: clarez@ula.ve

La despolimerización del quitosano con la finalidad de obtener oligómeros y materiales de bajo peso molecular basados en este biopolímero es un área de mucho interés actual [1] por varias razones: a) estos derivados muestran mayor solubilidad en medios acuosos de pH neutro que sus homólogos de mayor tamaño, b) poseen también mayor bioactividad en algunas aplicaciones específicas c) pueden tomar ventaja adicional de su origen natural (por ejemplo en la preservación de alimentos, aplicaciones agrícolas, terapia génica, etc.) debido a que son sustancias más amigables con el ambiente y/o presentan excelentes características de biocompatibilidad, d) poseen una baja toxicidad.

Se ha ensayado un sinnúmero de métodos para producir quitosanos de bajo peso molecular y oligoquitosanos y el tema pareciera crecer en interés debido a que las distintas vías degradativas pueden generar materiales con estructuras y, por ende, propiedades diferentes. Una reacción que permite ilustrar con claridad la diversidad de productos que pueden obtenerse durante su degradación es la oxidación con peryodato, debido a que éste anión puede provocar reacciones muy diversas, las cuales ocurrirán en mayor o menor grado dependiendo de las condiciones experimentales usadas. Entre las posibles reacciones que pueden ocurrir tenemos: la oxidación de grupos hidroxilo y amino vecinales (reacción de Malaprade), la reacción de desconchado (peeling) y la reacción de despolimerización por hidrólisis de los enlaces glucosídicos [2].

En ese trabajo se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de la degradación de quitosano con peryodato de potasio en condiciones acuosas bien controladas (tampón de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M) y 25°C) con el fin de establecer cual es el proceso preferencial durante los estadios iniciales de dicha reacción. La despolimerización del polisacárido a través de la hidrólisis de los enlaces glucosídicos parece ser la reacción predominante en las condiciones ensayadas, debido al decrecimiento notorio de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ en soluciones que contienen la misma concentración inicial de quitosano pero concentraciones iniciales variables de peryodato (Fig. 1).

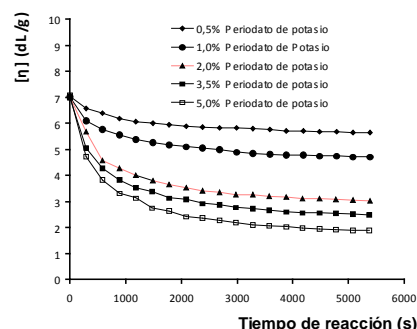


Fig. 1. Variación de $[\eta]$ en el tiempo para soluciones con distintas concentraciones iniciales de peryodato.

La disminución del peso molecular (M) del quitosano en el tiempo, asociada a los cambios en su viscosidad intrínseca, ha sido también confirmada por el desplazamiento hacia valores M más bajos (Fig. 2) en las trazas de gpc; dicho desplazamiento es más pronunciado para las concentraciones más altas del peryodato. Otros resultados importantes son la disminución progresiva de la dispersidad de la muestra cuando se incrementa la cantidad de peryodato inicial y que el estudio espectroscópico por FTIR no muestra cambios apreciables con relación al material de partida.

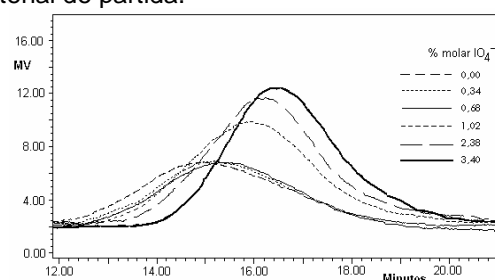


Fig. 2. Trazas de gpc para las soluciones de quitosano (0,1516 g/dL) tratadas con diferentes concentraciones de peryodato de potasio en $\text{CH}_3\text{COOH}(0,3\text{M})/\text{CH}_3\text{COONa}(0,2\text{M})$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Adicionalmente, se realizó un estudio cinético de la reacción de despolimerización [3] empleando los datos viscosimétricos obtenidos (ecuación de Sano y método de las velocidades iniciales), el cual permitió obtener la siguiente ecuación para la velocidad de despolimerización aparente:
$$v = 1.878[\text{quitosano}]^{1,40}[\text{IO}_4^-]^{0,65}$$

AGRADECIMIENTOS

Al CDCHT-ULA por el soporte económico del presente trabajo a través del proyecto C-1307-05-08-B

REFERENCIAS

1. Jung W, Souleimanov A, Park R, Smith D. *Carbohydrate Polymers*, 67(2) (2007) 256-259.
2. Christensen B, Vold I, Varum K. *Carbohydrate Polymers*, 74 (2008) 559-565.
3. Lárez-Velásquez C, Medina D, Torres C, Millán E. *Av. Quim.*, 2 (2) (2007) 25-32.