Sección destinataria: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

MODIFICACIÓN DE CELULOSA COMO SOPORTE DE COMPUESTOS ACTIVOS

I.T.Seoane, V.P.Cyras, A.N.Fraga

INTEMA-Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de Mar del Plata J.B.Justo 4302 – 7600 Mar del Plata - Argentina

E-mail: afraga@fi.mdp.edu.ar

Introducción

En este trabajo se analizó la formulación de un soporte polimérico como vehículo para inmovilizar un agroquímico. La liberación del mismo está determinada por la velocidad con que se degrada el polímero que lo contiene. Por este motivo, es específica y el agroquímico no se distribuye en el aire circundante ni percola hacia las napas de agua y ríos, lo que contribuye al cuidado del medio ambiente.

Como soporte se usó celulosa cristalina, se la modificó para favorecer la unión con el agroquímico (ligando) y que resulte un material biodegradable en suelo. Las matrices de celulosa son usadas frecuentemente como soportes debido a su biocompatibilidad y su carácter hidrofílico. Es apta para su activación debido a la presencia de tres grupos hidroxilo en cada unidad monomérica.

Varios autores han estudiado el uso de la celulosa como soporte en la liberación controlada de drogas (Silva y col, 2009). En nuestro trabajo su modificación se realizó con un agente activante como el glutaraldehído (GA) y un brazo espaciador, la pectina. Ésta permite evitar los efectos estéricos en su unión con el agroquímico.

Se estudiaron las mejores condiciones de la reacción de la celulosa con el glutaraldehído, de forma de lograr un mayor número de sitios activos en la celulosa. Se determinó la concentración de glutaraldehído unido a la celulosa por un método colorimétrico sugerido por Boratynski, J. and Zal, T. (1990) y el grado de entrecruzamiento del sistema celulosa/glutaraldehído por FTIR.

Se optimizó la reacción de la celulosa activada con la pectina. El comportamiento de los distintos materiales frente al agua se analizó por cambio de peso y se estudió la degradación de las muestras, introduciéndolas en suelo en condiciones controladas de temperatura y humedad.

Como trabajo futuro se buscarán las mejores condiciones de reacción del material soporte con el agroquímico y se analizará la degradación del material introduciéndolo en suelo en condiciones ambiente.

Resultados

La determinación del GA reaccionado (método colorimétrico) dio un 8 % de GA. Por FTIR se observó un crecimiento de grupos OH⁻, y de grupos éster unidos intramolecularmente por uniones puente de hidrógeno.

La reacción con la pectina se analizó por FTIR. Se observaron máximos atribuidos a los grupos carbonilos. Estos cambios se combinaron con un leve ensanchamiento del pico del grupo OH⁻ (3340 cm⁻¹). Además, se observó una disminución en la intensidad de las bandas en el rango 900-1500 cm⁻¹, lo cual puede atribuirse a la disminución de la cristalinidad de la celulosa. Esto indica un moderado rendimiento de reacción con pectina.

A fin de tener una primera aproximación respecto del comportamiento de los materiales en suelos, se realizaron experiencias de absorción de humedad. Se observó que MC/GA y MC/GA/P absorben una cantidad similar de agua y superior a MC. Puede deberse a la mayor cantidad de OH⁻ disponibles para formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, como también a la menor cristalinidad del material MC/GA/P ya que la absorción de humedad aumenta a menor cristalinidad.

La temperatura de degradación se analizó en TGA y DSC. La temperatura de degradación de MC/GA/P resultó ser mayor que MC, superando los 350°C. Se considera que este incremento está dado por lo concluido en el análisis de FTIR.

La Fig. 1 muestra los distintos materiales degradados a distintos tiempos en suelo:

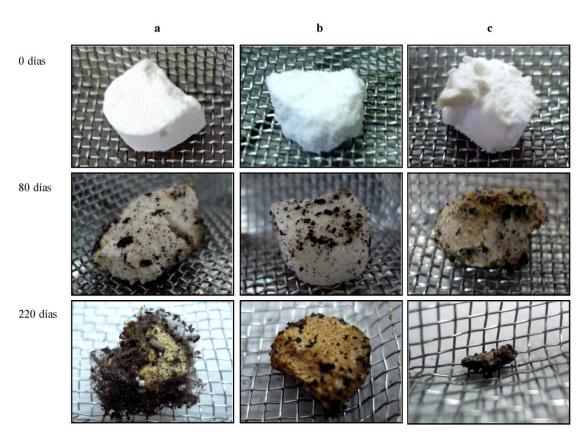


Fig. 1. Avance de la degradación: a) MC, b) MC/GA, c) MC/GA/P

La celulosa microcristalina es el material que absorbe menos agua y posee una velocidad máxima de pérdida de peso al iniciar la degradación en suelo.

Según análisis de DSC y TGA, la temperatura de degradación permanece prácticamente constante a medida que avanza el tiempo en suelo. Por ende, se considera que los mecanismos de degradación de MC se desarrollaron de manera lenta.

Por FTIR se observó que los picos correspondientes a los grupos carbonilos y al grupo OH⁻, aumentan su intensidad. Esto puede explicar la tendencia creciente en la absorción de humedad a partir de los 40 días, teniendo en cuenta que el material presenta un leve cambio del peso sin degradar.

MC/GA es el material que posee la menor velocidad de pérdida de peso. Esto puede atribuirse a la capacidad de GA de actuar como bactericida.

MC/GA/P tiene una creciente pérdida de peso con el tiempo en suelo. De los análisis de DSC y TGA se pudo observar una pequeña disminución en la temperatura de degradación con el tiempo en tierra.

De los espectros obtenidos se observó una disminución del pico del grupo OH⁻ y un gran aumento progresivo de los picos correspondientes a los grupos carbonilos.

Conclusiones

La velocidad de pérdida de peso por degradación en suelo resultó en el siguiente orden: MC/GA/P > MC > MC/GA. Este resultado mostró que aunque MC degrada lentamente, MC/GA/P tiene un tiempo de degradación adecuado para liberar un agroquímico.

La experiencia de absorción de humedad indicó que MC/GA/P tiene la mayor capacidad de absorción y retención de agua, importante propiedad para producir pellets de alta calidad y promover la biodegradación.

La temperatura de degradación de MC/GA/P, material que más degradó, disminuyó con el tiempo de exposición en suelo, como se determinó por DSC. Se atribuye al corte de cadena del polímero en suelo.

Finalmente, se concluye que el material MC/GA/P puede ser adecuado como soporte para la liberación controlada de un agroquímico. Resta buscar las mejores condiciones de reacción del material soporte con el agroquímico y la cinética de degradación cuando es sumergido en suelo.

Referencias

Boratynski J, Zal T (1990). Colorimetric Micromethods for Glutaraldehyde Determination by jeans of Phenol and sulfuric Acid or Phenol and Perchloric Acid. *Anal Biochem* 184: 259-262.

Silva I, Gurruchaga M, Goñi I (2009). Physical blends of starch graft copolymers as matrices for colon targeting drug delivery systems. Carbohyd Polym 76 (4): 593-601.