Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

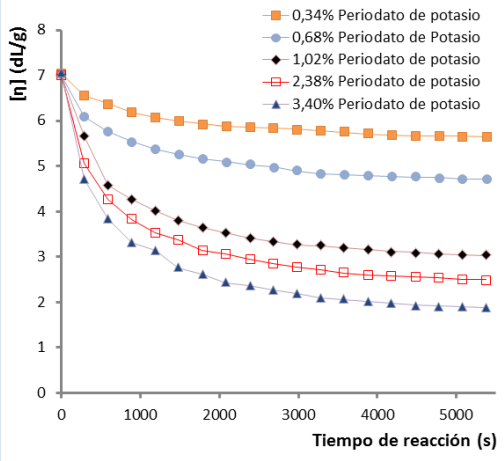
www.rlmm.org

# DESPOLIMERIZACIÓN DE QUITOSANO CON PERYODATO DE POTASIO

*Cristóbal Lárez Velásquez*, Leonardo Zambrano Díaz*

Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela

** e-mail: clarez@ula.ve*




## RESUMEN

La degradación de quitosano con peryodato de potasio fue estudiada en condiciones acuosas bien controladas (tampón de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M) y 25ºC) con el fin de establecer cual es el proceso preferencial que ocurre durante los estadios iniciales de la reacción. La despolimerización del polisacárido a través de la hidrólisis de los enlaces glucosídicos parece ser la reacción principal debido a que los espectros de FTIR de las muestras reaccionadas no muestran cambios apreciables pero sus viscosidades y sus trazas de gpc indican un decrecimiento pronunciado del peso molecular. Adicionalmente se realizó un estudio cinético empleando datos viscosimétricos (ecuación de Sano) y el método de las velocidades iniciales, dando como resultado la siguiente ecuación para la velocidad de despolimerización aparente: $v = 1.878[\text{quitosano}]^{1,40}[IO_4^-]^{0,65}$.

***Palabras Claves:*** *Despolimerización, quitosano, oxidación con peryodato, hidrólisis, viscosimetría; ecuación de Sano.*

# CHITOSAN DEPOLYMERISATION BY POTASSIUM PERIODATE

## ABSTRACT

Chitosan degradation with potassium periodate was studied in well controlled aqueous conditions (acetic acid (0.3M)/sodium acetate (0,2M) buffer and 25ºC) in order to establish the preferential process occurring during the initial stages of the reaction. Depolymerization of the polysaccharide through of the hydrolysis of glucosidic bonds seen to be the principal reaction due to FTIR spectra of the reacted samples did not show appreciable changes but their viscosity and gpc traces indicate a pronounced molecular weight decreasing. Additionally, a kinetic study was also carried out - employing viscosimetric data (Sano´s equation) and the initial velocity approach - giving as result the following equation for the depolymerization apparent velocity: $v = \mathbf{1.878}[\text{chitosan}]^{1,40}[IO_4^-]^{0,65}$.

***Keywords:*** *Depolymerization, chitosan, periodate oxidation, hydrolysis, viscosimetry, Sano's equation.*

**Recibido:** 28-09-2009 ; **Revisado:** 24-11-2010

**Aceptado:** 08-04-2011 ; **Publicado:** 19-04-2011



pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2011; **31** (2): 195-202

## 1. INTRODUCCIÓN

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 por varias razones. En primer lugar, estos derivados de bajo peso molecular muestran mayor solubilidad en medios acuosos de pH neutro que sus homólogos de mayor tamaño [1,2]. También estos materiales han mostrado mayor bioactividad en algunas aplicaciones específicas, donde pueden tomar ventaja adicional de su origen natural, como por ejemplo en la preservación de alimentos [3], aplicaciones agrícolas [4], terapia génica [5,6], etc., debido a que son sustancias más amigables con el ambiente y/o presentan excelentes características de biocompatibilidad. Similarmente, su baja toxicidad es también un factor a considerar.

La despolimerización del quitosano ha sido lograda por una diversidad de rutas hidrolíticas, incluyendo el uso de sustancias químicas tales como el ácido nitroso [7], agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno [8], radicales libres como el persulfato de potasio [9], etc.; métodos físicos como la fotodegradación [10], tratamientos ultrasónicos [11], radiación ionizante [12], etc.; y tratamientos biológicos mediante el empleo directo de enzimas [13,14] o de micro-organismos que generan sustancias quitinolíticas [15].

Como se puede apreciar de la amplia diversidad de métodos que se ha venido estudiando en los últimos años para producir quitosanos de bajo peso molecular y oligoquitosanos, el tema pareciera crecer en interés debido a que las distintas vías degradativas pueden generar materiales con estructuras y, por ende, con propiedades diferentes. Una reacción que permite ilustrar con claridad la diversidad de estructuras que pueden obtenerse durante la degradación del quitosano es su oxidación con peryodato, debido a que este reactivo puede inducir la ocurrencia de diversas reacciones, cuyas extensiones obviamente dependerán en gran medida de las condiciones en las cuales se realicen los experimentos. Entre las posibles reacciones que pueden ocurrir tenemos [16]: (a) reacciones de oxidación de enlaces C-C con sustituyentes que poseen heteroátomos, como grupos hidroxilo y amino vecinales (reacción de Malaprade [17]), (b) la reacción de desconchado (oxidación extensiva en las unidades terminales) y (c) la reacción de despolimerización por hidrólisis de los enlaces glucosídicos.

La oxidación del quitosano con peryodato ha sido estudiada recientemente por Christensen *et al.* [18], usando el agente oxidante en proporciones que permiten oxidar extensiones mayores al 5% de las unidades glucosamina. En este caso se reporta la ocurrencia de la reacción de Malaprade, con la consecuente flexibilización de la cadena, pero también se reporta la ocurrencia notoria de la reacción de despolimerización, como ha sido propuesto en estudios previos [19]. La despolimerización de polisacáridos es un proceso que puede verse favorecido por un mecanismo de radicales libres [20], lo cual merece especial atención en el caso de reacciones con peryodato en presencia de luz, porque se sabe desde hace mucho tiempo que en tales condiciones éste se descompone espontáneamente en radicales libres [21,22]. Recientemente se ha reportado que esta descomposición es una reacción compleja que puede producir varios tipos de radicales libres, incluyendo radicales $HO^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ y $IO_4^{\bullet}$ [23].

En ese sentido, el uso de proporciones pequeñas del agente oxidante (con relación a los cantidades de grupos amino presentes en la solución de quitosano) debería favorecer la reacción de despolimerización, como se puede inferir del estudio de Christensen *et al*. [18], donde se comprobó que las reacciones de Malaprade y de "desconchado" (peeling) ocurren apreciablemente para proporciones más altas de agente oxidante que las ensayadas en el presente trabajo.

Por ello, en este trabajo se ha tratado de establecer, trabajando en condiciones bien controladas, cual es la reacción que ocurre preferencialmente en los inicios de la degradación de una muestra de quitosano comercial cuando ésta es tratada con cantidades pequeñas de peryodato de potasio en un medio acuoso con pH controlado.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

Todos los experimentos se realizaron usando agua desionizada Millipore (Milli Q18). Los solventes y reactivos: ácido acético (Riedel de Haen, 99,8%), hidróxido de sodio (EKA Chemical, 99%), acetato de sodio (Pro analysi, 99% anhidro), peryodato de potasio (Pro analysi, MERCK 98,9%) fueron usados como vienen del proveedor.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Caracterización del quitosano de partida.

El quitosano (Fluka-BioChemika, MW ~150 kDa) fue caracterizado para confirmar su peso molecular promedio viscoso ($M_v$) por viscosimetría capilar en una solución tampón de ácido acético (0,30 M)/acetato de sodio (0,20 M) a 25ºC. En estas condiciones los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) son conocidos (K = $7{,}4x10^{-4}$; a = 0,86) [24]. La viscosidad intrínseca del polímero fue determinada por dos métodos: (a) extrapolación gráfica usando la ecuación de Huggins y (b) método de un solo punto usando la ecuación de Sano [25], obteniéndose para este último un valor promedio con los valores arrojados por las distintas concentraciones estudiadas. El grado de acetilación (GA) del quitosano de partida se determinó por espectroscopia de FTIR tomando un promedio de los valores arrojados cuando se usan las relaciones de absorbancia ($A_{1655}/A_{3450}$) [26] y ($A_{1320}/A_{1420}$) [27].

## 2.2 Instrumentación

Las medidas de viscosidad se realizaron con un viscosímetro Cannon (150-D503) en un baño termostátizado Gallenkamp a 25 ºC. Los espectros de FTIR se tomaron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 2000. La cromatografía de permeación de geles se realizó en un cromatografo líquido de alta resolución (HPLC) Waters 600E, el cual tiene como detector un refractómetro diferencial Waters 410, equipado con columnas Waters Ultrahydrogel 250 y Ultrahydrogel 2000.

## 2.3 Degradación del quitosano

*2.3.1 Seguimiento viscosimétrico:*

Para los estudios a concentración constante de quitosano se procedió de la siguiente manera: se prepararon cinco soluciones de quitosano, con una concentración constante de 0,1516 g/dL en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M), midiéndose los tiempos de elución de las soluciones iniciales. Posteriormente, se agregó un volumen constante de 200 µL de peryodato de potasio para generar diferentes concentraciones finales de este reactivo (0,00; 0,34; 0,68; 1,02; 2,38 y 3,40 % molar con relación a los equivalentes de grupos amina en la solución de quitosano), se marcó el tiempo inicial de reacción y se procedió a tomar los tiempos de elución de la solución en intervalos de aproximadamente cinco minutos, hasta alcanzar 90 minutos de reacción. Similarmente, para los estudios a concentración constante de peryodato se prepararon cinco soluciones de quitosano con distintas concentraciones (0,2488; 0,1992; 0,1516; 0,0996 y 0,0504 g/dL) disueltas en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M), midiéndose los tiempos de elución de estas soluciones iniciales en el viscosímetro. Seguidamente, se agregó a todas ellas un volumen constante de 200 µL de peryodato de potasio para obtener una concentración de $2{,}1304x10^{-05}$ eq/L (en el mismo tampón que las soluciones de quitosano), se marcó el tiempo inicial de reacción y se procedió a tomar los tiempos de elución de la solución en intervalos de aproximadamente cinco minutos, hasta alcanzar 60 minutos de reacción.

*2.3.2 Estudios de cromatografía de GPC:*

Se realizaron análisis a cada una de las soluciones poliméricas estudiadas, antes e inmediatamente después de finalizar el tiempo de reacción, para observar la forma del cromatograma y los tiempos de retención de las muestras degradadas. El equipo y el calibrado del mismo se mantuvieron igual que en la sección de caracterización del quitosano. La cantidad de muestra inyectada al cromatografo fue de 200 µL para las soluciones de concentración constante de quitosano.

*2.3.3 Espectroscopia FT-IR:*

Se separó una porción de las muestras degradadas después de la reacción de degradación mediante precipitación de la solución final por adición de NaOH, filtración, lavados con abundante agua desionizada y secado en una estufa a 40ºC. Posteriormente se obtuvieron sus espectros de FTIR en pastillas preparadas con 1,5 mg de estas muestras y 65 mg de KBr.

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1 Caracterización del quitosano de partida

Los resultados obtenidos en la determinación del GA del material de partida por espectroscopia de FTIR se resumen en la tabla 1. El valor promedio así obtenido genera un valor para el grado de desacetilación (GDA = 1-GA) de 0,773. En la tabla 2 se aprecian los resultados obtenidos para la determinación del peso molecular del quitosano de partida siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental. Se asumen los valores para a y K reportados por Rinaudo *et al*. [24].

©2011 Universidad Simón Bolívar

**Tabla 1.** Resultados del análisis espectroscópico por FTIR del quitosano de partida en la determinación del grado de acetilación.

| *Bandas* ($cm^{-1}$) | *Absorb.* | *Línea base* $\nu_{inic.}-\nu_{fin.}$ ($cm^{-1}$) | *GA* | *GA promedio* |
|---|---|---|---|---|
| 3.450[a] | 0,9357 | 3.751 – 2.995 | 0,249 | 0,227 |
| 1.655[a] | 0,2025 | 1.705 – 1.634 | | |
| 1.420[b] | 0,1057 | 1.507 – 1.347 | 0,206 | |
| 1.320[b] | 0,1085 | 1.347 – 1.279 | | |

a) Método propuesto por Baxter *et al*. [19]
b) Método propuesto por Brugnerotto *et al*. [20]

**Tabla 2.** Determinación del peso molecular promedio viscoso a partir del gráfico de Huggins.

| *a* | $Kx10^5$ ($dL\ g^{-1}$) | $[\eta]$ ($dL\ g^{-1}$) | $M_v$ ($g\ mol^{-1}$) | *M (Fluka)* ($g\ mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 0,76 | 74 | 6,447 | 152.901 | ~150.000 |

## 3.2 Degradación del quitosano

Los resultados espectroscópicos de FTIR muestran que la oxidación de la unidad glucosamina, vía reacción de Malaprade, no parece ocurrir en las condiciones ensayadas en este trabajo (figura 1). Como se puede observar, los espectros de FTIR no muestran cambios apreciables en la disminución de los grupos aminas, ni tampoco la aparición de señales correspondientes a grupos aldehídos y/o carboxílicos, aún en las condiciones de mayor adición de $KIO_4$. Estos resultados apuntan hacia la preservación de la integridad de las unidades repetitivas glucosamina en la cadena del biopolímero, al menos en las fracciones precipitadas. Se debe resaltar que los espectros mostrados en la figura 1 corresponden a la fracción de quitosano precipitada después de su reacción de degradación, para cada uno de los porcentajes de peryodato añadido y manteniendo fija la concentración del quitosano.

Un punto adicional en favor de la no ocurrencia de la reacción de Malaprade en una extensión apreciable proviene de los estudios de GPC (figura 2 y tabla 3). Como puede apreciarse, los pesos moleculares disminuyen drásticamente y su distribución se va haciendo más estrecha en la medida que la concentración de peryodato añadido se va incrementando. Esta tendencia apuntaría hacia el consumo del peryodato añadido para producir la reacción de despolimerización, probablemente vía hidrólisis de la unión glucosídica mediante una reacción de radicales libres, similar a la propuesta por Hsu *et al*. para el quitosano usando persulfato de potasio como agente hidrolítico [9].

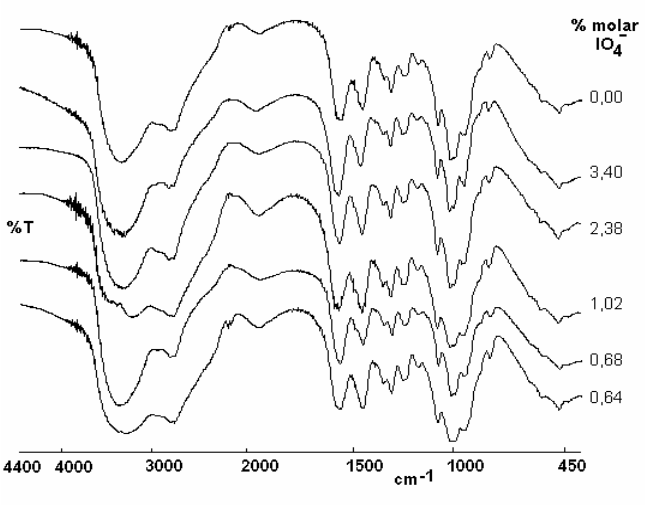



**Figura 1.** Espectros de FTIR para los productos de la degradación del quitosano de partida con distintos porcentajes de peryodato (100xeq. $IO_4^-$/eq. $NH_2$)

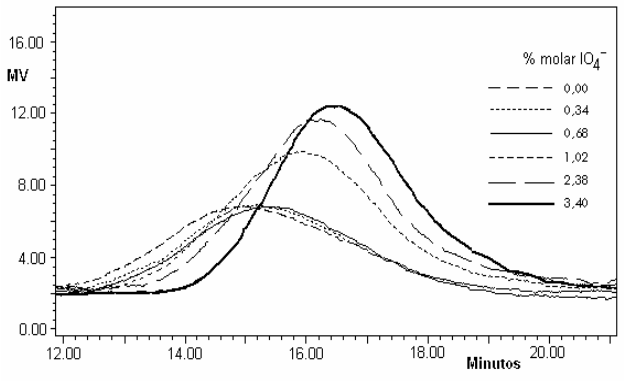



**Figura 2.** Curvas de GPC de las soluciones de quitosano (0,1516 g/dL) degradados con diferentes concentraciones de peryodato de potasio. Medio de reacción: ácido acético (0,3M)/ acetato de sodio (0,2M). Temperatura = 25 ºC.

## 3.3 Cinética de la despolimerización

Tomando en cuenta las consideraciones de la parte anterior sobre el favorecimiento de la reacción de despolimerización del quitosano en las etapas iniciales, debido solo a su interacción con cantidades limitadas de $IO_4^-$, se puede usar el método de las velocidades iniciales para estimar los

parámetros cinéticos de esta reacción. En ese sentido, se puede asumir que la reacción de hidrólisis de la unión glucosídica puede ser representada por la siguiente ecuación:

~O-[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]-O~ + $IO_4^-$ →

~O-[glu(NHR)]-OH + HO-[glu(NHR)]-O~ (1)

donde –[-glu(NHR)-O-] representa la unidad constitucional repetitiva del quitosano, que como se sabe puede ser de dos tipos: acetilada (R = -$COCH_3$) y desacetilada (R = H). La fracción de cada una de ellas en la cadena del polímero viene definida por el GA y el GDA, respectivamente.

La velocidad de esta reacción se puede describir mediante la ecuación general:

$$v = -d\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}/dt = = -d\{IO_4^-\}/dt = k\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}^m\{IO_4^-\}^n \quad (2)$$

**Tabla 3.** Resultados del análisis por GPC de las soluciones degradada de quitosano 0,1516 g/dL con diferentes porcentajes molares de $KIO_4$ en ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M). Temperatura = 25 ºC.

| *[$KIO_4$] (%)** | *$t_{retención}$ (min.)* | *$M_n$ (Da)* | *$M_w$ (Da)* | *$M_p$ (Da)* | *D* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00% | 14,98 | 39.49 | 231.925 | 126.376 | 5,8 |
| 0,34% | 15,19 | 35.70 | 157.384 | 103.589 | 4,4 |
| 0,68% | 15,35 | 37.69 | 145.789 | 89.649 | 3,8 |
| 1,02% | 15,91 | 26.09 | 96.810 | 53.484 | 3,7 |
| 2,38% | 16,24 | 18.71 | 66.525 | 39.610 | 3,5 |
| 3,40% | 16,56 | 14.88 | 41.965 | 29.850 | 2,8 |

* Porcentaje molar de $KIO_4$ con respecto a los equivalentes de $NH_2$

En la ecuación 2, k es la constante de velocidad total de la reacción, n el orden de reacción con respecto a los enlaces glucosídicos, m el orden de reacción con respecto al $IO_4^-$, {[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]} la concentración de enlaces glucosídicos y {$IO_4^-$} la concentración de peryodato.

El método de las velocidades iniciales se basa en la medición de la velocidad inicial ($v_o$) para diversas mezclas de reacción en las que se mantienen constantes todas las concentraciones de reactantes excepto una. En esas condiciones, la velocidad aparece como una función de la única concentración variable y, por lo tanto, se puede determinar fácilmente el orden de reacción respecto a dicha especie. Así, en la reacción anterior, para determinar n se debe mantener constante la concentración de quitosano y se haría uso de la expresión:

$$v_o = k'\{IO_4^-\}_o^n \quad (3a)$$

donde

$$k' = k\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o^m \quad (3b)$$

es la constante de velocidad en estas condiciones, la cual incluye la concentración inicial constante de enlaces glucosídicos y la constante de velocidad total de reacción. Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación (3a) resulta:

$$Log(v_o) = Logk' + n\ Log\{KIO_4\}_o \quad (4)$$

La ecuación 4 permite manejar la ecuación (3a) en forma lineal y obtener de esta manera el orden de reacción n como la pendiente de la recta obtenida del grafico de Log($v_o$) *vs*.Log{$KIO_4$}$_o$, así como el valor de Logk´ de su intercepto con el eje de las coordenadas.

Para determinar m se mantiene constante la concentración del $IO_4^-$ y se hace uso de la expresión:

$$v_o = k''\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o^m \quad (5a)$$

donde

$$k'' = k\{KIO_4\}_o^n \quad (5b)$$

es la constante de velocidad en estas condiciones e incluye el término constante para la concentración inicial de $IO_4^-$ y la constante de velocidad total de la reacción. Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación 5a resulta:

$$Log(v_o) = Logk'' + mLog\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o \quad (6)$$

la cual permite obtener el valor de m de la pendiente del gráfico de Log($v_o$) *vs*. Log{[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}$_o$ así como el valor de Logk´´ de su intercepto con el eje de las coordenadas.

En la figura 3(a) se pueden apreciar las variaciones en la viscosidad intrínseca [η] de las soluciones de quitosano para varias concentraciones iniciales del biopolímero en el tampón ácido acético

©2011 Universidad Simón Bolívar

(0,3M)/acetato de sodio (0,2 M), manteniendo fija la concentración de $IO_4^-$ en un 3,50 % (relación molar con respecto a los grupos amina presentes); en la figura 3(b) se puede apreciar el comportamiento del mismo sistema pero ahora manteniendo fija la concentración de quitosano (0,1516 g/dL, $9{,}0724 \times 10^{-4}$ eq/dL ) y variando la concentración de $IO_4^-$.

En ambos casos se utiliza el método de un solo punto, basado en la ecuación 7 [25], para la obtención de los valores de [η]:

$$[\eta] = 8/c\ [(\eta_r)^{1/8} - 1] \qquad (7)$$

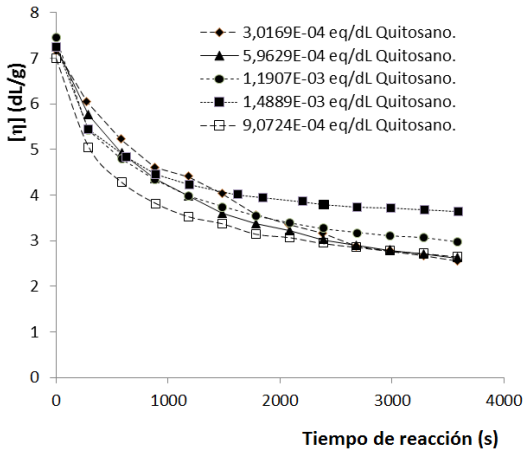
donde c es la concentración del polímero en la solución, en g/dL, $\eta_r$ la viscosidad relativa de la solución, que se define como el cociente del tiempo de caída de la solución (t) y el tiempo de caída del solvente solo ($t_o$).

Usando los valores instantáneos para [η] obtenidos en la parte anterior, para cada una de las soluciones estudiadas, y la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

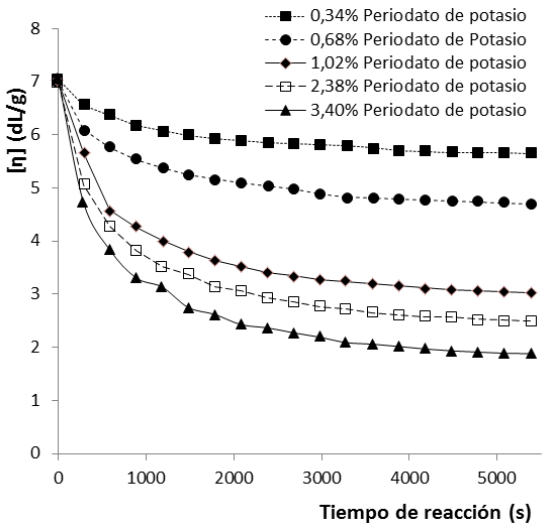
$$[\eta] = KM_v^{\ a} \qquad (8)$$

se obtiene la variación del peso molecular promedio viscoso ($M_v$) en el tiempo. Igualmente, el cociente $M_v/M_{ur}$ produce valores instantáneos para del grado de polimerización promedio viscoso ($X_v$), donde $M_{ur}$ ~ 169,4 g/mol es el peso molecular promedio de la unidad repetitiva para el quitosano inicial.

La variación inicial de $X_v$ en el tiempo produce la velocidad inicial promedio por molécula ($v_{om}$), la cual indica, en términos prácticos, el número de unidades repetitivas por molécula de quitosano que se están escindiendo por unidad de tiempo en cada solución inicial. Si este valor se multiplica por la concentración inicial se obtiene la velocidad inicial de la reacción ($v_o$). Los valores obtenidos de esta manera, para cada una de las soluciones estudiadas, se muestran en la tabla 4. Estos valores son graficados como se explicó anteriormente, obteniéndose las parejas de n, k´ y m, k" de las rectas mostradas en la figura 4. Un resumen de todos los valores obtenidos, incluyendo un valor para la constante de velocidad total (k) se muestra en la tabla 5.




(a)




(b)

**Figura 3.** Variación de [η] para soluciones de (a) varias concentraciones iniciales de quitosano en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M). $[IO_4^-]$ = 3,50 % (relación molar con respecto a los grupos amina presentes), (b) varias concentraciones iniciales de de $IO_4^-$ en el mismo tampón y manteniendo fija la concentración de quitosano (0,1516 g/dL, $9{,}0724 \times 10^{-4}$ eq/dL). T = 25 ºC.

Con los valores mostrados en la tabla 5 la ecuación de velocidad para la reacción de despolimerización de quitosano con peryodato de potasio, en las condiciones estudiadas, queda de la siguiente manera:

$$v = \mathbf{k}\{[\text{glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}\}^{\mathbf{m}}\{IO_4^-\}^{\mathbf{n}}$$

$$v = \mathbf{1.878}\{[\text{glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}\}^{\mathbf{1,40}}\{IO_4^-\}^{\mathbf{0,65}}$$

tomando para k el valor promedio (1.878 ± 16)

entre los dos valores mostrados en la tabla 5.

**Tabla 4.** Valores obtenidos para las velocidades iniciales durante la despolimerización de quitosano con KIO4 usando el método de un solo punto (ecuación de Sano) para calcular valores de [η] instantáneos. Los estudios con concentraciones iniciales variables de $IO_4^-$ se realizaron con soluciones de quitosano de concentración inicial 0,1501 g/dL (8,861x10$^{-3}$ eq. $NH_2$.L$^{-1}$). Para los estudios con concentraciones iniciales variables de quitosano la concentración inicial de $KIO_4$ se mantuvo constante en 2,1304x10$^{-3}$ eq.L$^{-1}$.

| *Reactivo de concentración variable* | *$\{IO_4^-\}_o$ (eq. L$^{-1}$)* | *$\{[glu(NHR)]_2O\}_o$ (eq L$^{-1}$)* | *$v_{om}$ (s$^{-1}$)* | *$v_o$ (ur s$^{-1}$ L$^{-1}$)* | *Logc (eq L$^{-1}$)* | *Log($v_o$) (ur s$^{-1}$ L$^{-1}$)* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $KIO_4$ (Cálculo de n) | 3,013x10$^{-5}$ | 0,008861 | 0,3183 | 0,00282 | -4,52095 | -2,54976 |
| | 6,027x10$^{-5}$ | 0,008861 | 0,5798 | 0,00514 | -4,21992 | -2,28923 |
| | 9,040x10$^{-5}$ | 0,008861 | 0,8512 | 0,00754 | -4,04383 | -2,12250 |
| | 2,109x10$^{-4}$ | 0,008861 | 1,2036 | 0,01066 | -3,67585 | -1,97204 |
| | 3,013x10$^{-4}$ | 0,008861 | 1,4504 | 0,01285 | -3,52095 | -1,89105 |
| Quitosano (Cálculo de m) | 2,109x10$^{-4}$ | 0,002946 | 0,7602 | 0,00223 | -2,53080 | -2,64986 |
| | 2,109x10$^{-4}$ | 0,005845 | 0,9626 | 0,00563 | -2,23323 | -2,24978 |
| | 2,109x10$^{-4}$ | 0,008861 | 1,2036 | 0,01066 | -2,05254 | -1,97204 |
| | 2,109x10$^{-4}$ | 0,011667 | 1,3016 | 0,01518 | -1,93307 | -1,81861 |
| | 2,109x10$^{-4}$ | 0,014606 | 1,1503 | 0,01680 | -1,83547 | -1,77464 |

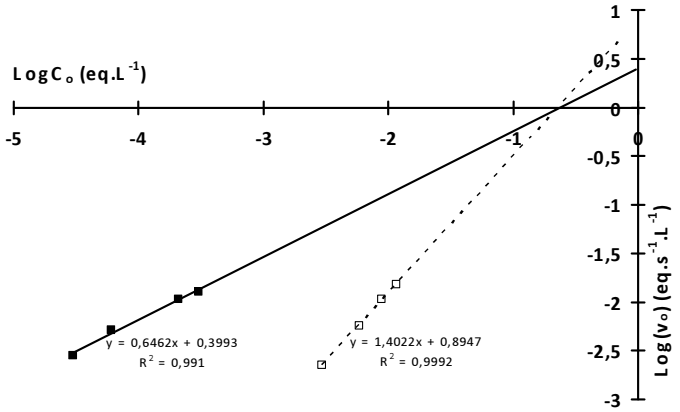



**Figura 4.** Gráficos de Log($v_o$) vs Log($c_o$) (__) para soluciones de $KIO_4$ (concentración variable) y quitosano (concentración constante = 8,861x10$^{-3}$ eq.L$^-$) y (**...**) para soluciones de quitosano (concentración variable) y $KIO_4$ (concentración constante = 2,109x10$^{-4}$ eq.L$^{-1}$). Temperatura 25ºC.

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos obtenidos para la despolimerización de quitosano con $KIO_4$ usando el método de un solo punto (ecuación de Sano) para obtener valores instantáneos de [η]. Temperatura: 25ºC.

| *Método* | *Cálculo de n* | | | | | *Cálculo de m* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *{quitosano} constante (eq.L$^{-1}$)* | *$R^2$* | *k´ (eq.s$^{-1}$.L$^{-1}$)* | *n* | *k (s$^{-1}$)* | *{$KIO_4$} constante (eq.L$^{-1}$)* | *$R^2$* | *k´´ (eq.s$^{-1}$ L$^{-1}$)* | *m* | *k (s$^{-1}$)* |
| Ecuación de Sano | 8,861x10$^{-3}$ | 0,9910 | 2,5078 | 0,65 | 1.894 | 2,109x10$^{-4}$ | 0,9992 | 7,8469 | 1,40 | 1.862 |

## 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo presenta evidencia importante sobre la ocurrencia preferencial de la reacción de despolimerización en las primeras etapas del tratamiento de quitosano con el agente oxidante $KIO_4$. El uso de porcentajes pequeños del agente oxidante ha permitido realizar un estudio cinético, empleando la viscosimetría capilar y el método de un solo punto (ecuación de Sano) para obtener valores instantáneos de la viscosidad intrínseca del biopolímero en un medio de pH controlado, el cual ha arrojado la siguiente expresión de velocidad para la reacción de despolimerización:

$$v = \mathbf{1.878}[\text{quitosano}]^{\mathbf{1,40}}[IO_4^-]^{\mathbf{0,65}}\mathbf{.}$$

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico del Consejo de Desarrollo Científico Tecnológico y Humanístico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) a través del proyecto C-1307-05-08-B.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Qin C, Du Y, Xiao L, Li Z, Gao X. *Int. J. Biol. Macromol.* 2003; **31**, 111–117.

[2]. Vishu-Kumar A, Varadaraj M, Gorda L, Tharanathan R. *Biochem. J.* 2005; **391**, 167–175.

[3]. Sekiguchi S, Miura Y, Kaneko H, Nishimura S, Nishi N, Iwase M, Tokura S. *Food Hydrocolloids: Structure, Properties and Functions*. Plenum Press, New York (Eds.: K. Nishinari and E. Doi) 1994.

[4]. Lárez-Velásquez C. *UDO-Agrícola* 2008; **8** (1), 1-22.

[5]. Eliyahu H, Barenholz Y, Domb A. *Molecules* 2005**; 10**, 34-64.

[6]. Krishnendu R, Hai Q, Shau K, Kam W. *Nature Medicine* 2007**; 5** (2), 381-387.

[7]. Tommeraas K, Varum K, Christensen B, Smidsrod O. *Carbohydrate Research* 2007**; 333**, 137-144.

[8]. Qin C, Du Y, Xiao L. *Polymer Degradation and Stability* 2002; **76**, 211-218.

[9]. Hsu S, Don T, Chiu W. *Polymer Degradation and Stability* 2002; **75**, 73-83.

[10]. Wang S, Huang Q, Wang Q. *Carbohydrate Research* 2005**; 340**, 1143-1147.

[11]. Liu H, Bao J, Du Y, Zhou X, Kennedy J. *Carbohydrate Polymers* 2006; **64**, 553-59.

[12]. Hai L, Diep T, Nagasawa N, Yoshii F, Kume T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2003; **208**, 466–470.

[13]. Patil R, Ghormade V, Deshpande M. *Enz. Microb. Technol.* 2000; **36**, 473–483.

[14]. Lárez-Velásquez C, Medina D, Torres C, Millán E. *Avances en Química* 2007; **2** (2), 25-32.

[15]. Struszczyk K, Szczęsna-Antczak M, Antczak T, Rzyska M, Bielecki S, Struszczyk H. *Polish Chitin Society* 2006**; Monograph XI**, 153-158.

[16]. Vold I. Periodate oxidised chitosans: structure and solution properties. Doctoral thesis. Norwegian University of Science and Technology. Faculty of Natural Sciences and Technology. Department of Biotechnology. 2004.

[17]. Malaprade L. *Bull. Soc. Chim. France* 1928; **(4e)** 43, 683.

[18]. Christensen B, Vold I, Varum K. *Carbohydrate Polymers* 2008; **74**, 559-565.

[19]. Vold I, Christensen B. *Carbohydrate Research* 2005; **340**, 679-684.

[20]. Painter T. *Carbohydrate Research* 1988; **179,** 259-268.

[21]. Symons M. *J. Chem. Soc.* 1955; 2794-2796.

[22]. Scott J, Page-Thomas D. *Carbohydrate Research,* 1976**; 52**, 214-218.

[23]. Domenech X, Jardim W, Litter M. *Remoción de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Editorial CIEMAT, Madrid, España (Eds.: M. Blesa, B. Sánchez) 2004.

[24]. Rinaudo M, Milas M, Le Dung P. *Int J. Biol Macromol.* 1993**; 15**, 281-285.

[25]. Sano Y. *Bull. Natl. Inst. Agrobiol. Resour.* 1985**; 1**, 53-62.

[26]. Baxter A, Dillon M, Taylor K, Roberts G. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992; **14**, 166-169.

[27]. Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F, Arguelles-Monal W, Desbrieres J, Rinaudo M. *Polymer* 2001; **42** (8)**,** 3569-3580.

©2011 Universidad Simón Bolívar