Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE OLIGOSACÁRIDOS DE QUITOSANO

Marielys Loaiza[1,2], Gerson Chavez[3], Marcos Sabino[1,]*

1: Dpto. de Química, Grupo B5IDA, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela
2: Dpto. de Química, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Falcón, Venezuela
3: Dpto. de Química de la F.E.C. Universidad del Zulia. Zulia, Venezuela

** e-mail: msabino@usb.ve*

RESUMEN

En la siguiente investigación se obtuvieron oligosacáridos de quitosano por degradación ácida, vía microondas, los cuales posteriormente fueron modificados químicamente con anhídrido maleico, de manera tal de mejorar su solubilidad en agua y generar posibles agentes compatibilizantes. Todos estos oligosacáridos fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja FT-IR y resonancia magnética nuclear ^{1}H-RMN, observándose una disminución de los grupos acetilos y la aparición de conjugaciones para los oligosacáridos modificados. También se caracterizaron por viscosimetría, cromatografía de permeación de gel y espectrometría de masa MALDI-TOF, para conocer sus pesos moleculares, partiendo de un quitosano con 300.000 g/mol y llegando a oligosacáridos con peso molecular promedio de 9000 g/mol.

Palabras Claves: *Oligosacáridos de quitosano, microondas, modificación química, anhídrido maleico.*

ABSTRACT

In this research oligosaccharides from chitosan were obtained by acid degradation, using microwave, and they were subsequently chemically modified with maleic anhydride, so as to improve its solubility in water and produce some compatibilizer agent. These oligosaccharides were characterized using infrared spectroscopy FT-IR and nuclear magnetic resonance ^{1}H-NMR to estimate their molecular structures, observing a decrease of acetyl groups and the appearance of conjugates for modified oligosaccharide. Also were characterized using viscometry, gel permeation chromatography and MALDI-TOF mass spectrometry, and results shown molecular weights changes, going from a chitosan with 300.000 g/mol and result oligosaccharides with molecular weight around 9000 g/mol.

Keywords: *Chitosan oligosaccharides, microwave, chemical modification, maleic anhidre.*

1. INTRODUCCIÓN

El quitosano es un biopolímero atóxico, biocompatible que se prepara a partir de la N-desacetilación de la quitina, con gran interés no solo en ingeniería ambiental sino también en biomedicina [1]. La pobre solubilidad del quitosano en agua, viene a ser el mayor factor limitante en su utilización, pero mediante modificaciones químicas o con depolimerización para obtener oligosacáridos, que conservan las propiedades del quitosano, se logra mejorar su solubilidad, así como ofrecen una amplia gama de derivados modificados con aplicaciones en: farmacia, biomedicina y biotecnología [1, 2, 3]. En la presente investigación se obtuvieron oligosacáridos de quitosano mediante degradación ácida y fuente microondas, para modificarlos con anhídrido maleico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se usó quitosano de Mahtani PVT.LTD Chitosan-114, con Mv = 300000 g/mol. Para degradar el quitosano se preparó una solución de ácido acético 3% (Fisher Chem Alert®) y 2,79 g KCl (Riedel de Haën®) y fue llevado al digestor microonda MARS 5, marca CEM, a 75°C, 600 W, 10 minutos. Luego de la reacción, la solución fue lavada, rotaevaporada, dializada y liofilizada para obtener los quito-oligosacçaridos purificados. La modificación con Anhídrido maleico (AM) (Sharlau) fue realizada usando: Dimetilformamida DMF y Metanol, a 90°C y 50°C, respectivamente, atmósfera N2(g), durante 48 horas, según reacción de la figura 1.
Posteriormente, los oligosacáridos modificados fueron purificados/liofilizados. Éstos fueron caracterizados mediante Espectroscopia Infrarroja usando un espectrofotómetro FT-IR, Nicolet, Magna 750, a 4 cm^{-1}. También se usó Resonancia Magnética Nuclear (^{1}H RMN) en un RMN-Bruker Avance-500. Para los pesos moleculares, se usó viscosimetría capilar, cromatografía de permeación de gel (GPC) y espectrometría de masa MALDI-TOF, usando un espectrómetro Bruker Ultraflex en modo iones positivos.

©2014 Universidad Simón Bolívar

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los oligosacáridos de quitosano obtenidos fueron polvos blanquecinos, solubles en agua. Dicha degradación se dio por hidrólisis ácida, usando ácido acético al 3% que proporcionó la cantidad de protones estrictamente necesaria para protonar y diluir al quitosano. El KCl, permitió aumentar la conductividad térmica de la solución, facilitando la transferencia de calor[3], aunado a que la energía microondas puede ser absorbida rápidamente por enlaces polares (como C-O-C) presentes en el biopolímero, causando su depolimerización [4].

Mediante GPC, viscosimetría y MALDI-TOF se pudo constatar que ocurrió la degradación del quitosano, obteniéndose cadenas poliméricas más pequeñas con secuencias de 20 a 25 unidades monoméricas correspondiendo a un peso molecular oscilando alrededor de 9000 g/mol. En el FT-IR del quitosano y el oligosacárido (figura 2), la banda a 3400 cm^{-1} representa la vibración -N–H y -O–H, la cual presentó aproximadamente la misma intensidad en ambos casos. Asimismo se mantienen las bandas alrededor de 2900 cm^{-1} para el grupo C-H y 1100 cm^{-1} del grupo funcional C–O–C, el cual es parte del anillo monomérico. Para el oligosacárido hubo una ligera disminución en la intensidad de la absorción 1650 cm^{-1} (amidas I) y un aumento en la banda alrededor de 1580 cm^{-1} (grupo $-NH_2$), debido a la degradación. Según los datos arrojados por el ^{1}H-RMN (figura 3), la modificación se evidencia por la aparición de las señales entre 6 y 8,5 ppm, correspondientes a los grupos (C=O)-OH y (C=O)-NH conjugados con el C=C, aportado por el anhídrido maleico. Adicionalmente, se obtuvo que usando como solvente al DMF se dio una mayor modificación. Por otro lado, con MALDI-TOF (figura 4) se observó claramente la aparición de señales por debajo de 100 m/z, lo cual es el indicio de la presencia de moléculas de anhídrido maléico injertados en el oligosacárido modificado.

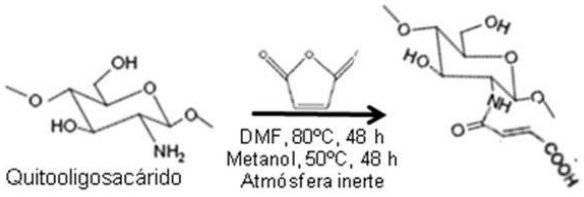


Figura 1. Reacción de modificación de los oligos con AM

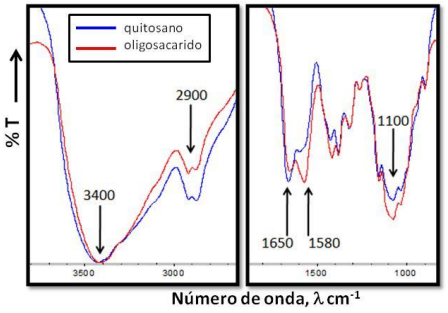


Fig.2. FT-IR: quitosano y oligosacárido

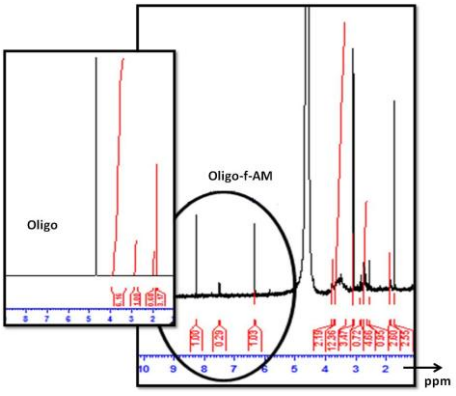


Fig. 3. ^{1}H-RMN quito-oligosacárido-AM/DMF

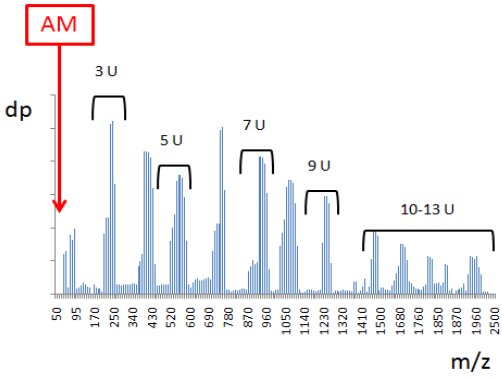


Fig. 4. MALDI-TOF oligosacárido modificado con AM en DMF.

4. REFERENCIAS

[1]. Zhang C, Ping Q, Zhang H, Shen J. Eur. Polym. J. 2003; 39: 1629 – 1634.

[2]. Tangpasuthadol V, Pongchaisirikul N, Hoven VP. Carbohydr. Res. 2003; 338: 937 – 942.

[3]. Cabrera JC, Van Cutsem P. Biochem. Eng. J. 2005; 25: 165 – 172.

[4]. Xing R, Liu S, Yu H, Guo Z, Wang P, Li C, Li Z, Li P. Carbohydr. Res. 2005; 340: 2150 – 2153.

©2014 Universidad Simón Bolívar