

Relajaciones Dieléctricas de quitosano: evidencia de la transición vítrea

González-Campos, J.B.¹, Prokhorov, E.¹, Luna-Bárcenas, J.G.¹.

¹Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, unidad Querétaro.
prokhorov@gro.cinvestav.mx¹:

1. Resumen

Relajaciones moleculares de baja y alta frecuencia en quitosano neutralizado y no-neutralizado fueron determinadas por medio de espectroscopia de impedancia eléctrica en un intervalo de temperatura de 25°C a 250°C y de frecuencia de 10⁻¹-10⁸ Hz. Las energías de activación de las relajaciones β y σ corresponden a las reportadas por otros autores para polisacáridos. Nuestros resultados sugieren una fuerte dependencia del contenido de humedad sobre las relajaciones moleculares en ambas formas de quitosano; en muestras *húmedas* (% humedad > 3), la evaporación de agua enmascara su comportamiento dieléctrico, mientras que en muestras *secas* (% humedad < 3) este compuesto actúa como plastificante, revelando la evidencia del proceso de relajación α el cual se relaciona con la transición vítrea a través del modelo Vogel-Fulcher-Tammann-Hess (VFTH), permitiendo asignar una temperatura de transición vítrea (T_g) de 35°C < 61°C < 70°C. Para contenidos de agua menores a 0.1%, el proceso de relajación α desaparece, sugiriendo la ausencia de este fenómeno.

2. Introducción

Actualmente existe una gran controversia en la comunidad científica acerca de si el quitosano exhibe o no una temperatura de transición vítrea (T_g); algunos autores reportan valores que van de los 30°C a los 230°C [1], mientras que otros no lograron observar dicho fenómeno [2,3]. En algunos polímeros el fenómeno de transición vítrea se ha relacionado por medio de las relajaciones dieléctricas al proceso de relajación α a través del modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) [4]. Mediante resultados dieléctricos sobre quitina y quitosano algunos autores han reportado movimientos locales de la cadena principal debidos a movimientos del enlace glucosídico con la denominada relajación β y movimientos de protones en la molécula con la llamada relajación σ [2, 5, 6], sin embargo no han encontrado evidencia alguna de movimientos de segmentos asociados a la transición vítrea y que puedan ser relacionados con la relajación α .

El propósito de este trabajo es analizar los movimientos moleculares en quitosano y de esta forma establecer si existe alguna relación entre el proceso de relajación α y el fenómeno de transición vítrea a través del análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica, tomando en cuenta el efecto del contenido de humedad sobre las relajaciones moleculares. Adicionalmente

las técnicas de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y análisis termogravimétrico (TGA) se emplearon como parte complementaria de la investigación.

3. Condiciones experimentales

Se emplea quitosano de bajo peso molecular ($M_w=150,000$ g/gmol) de Sigma-Aldrich con 82% de grado de desacetilación. Ácido acético de J.T. Baker se empleó como disolvente para la elaboración de películas. Las películas de quitosano se obtienen por la técnica de evaporación de solvente a 60°C mezclando 1% en peso de quitosano con una solución acuosa de ácido acético 1% peso. Debido a la técnica de obtención empleada, el quitosano contiene grupos aminos protonados (NH_3^+ groups), lo que hace necesario una neutralización con NaOH 0.1 M. Por medio de la técnica de sputtering, se deposita una película delgada de oro en ambos lados de las películas de quitosano las cuales fungen como electrodos. Rectángulos de 5 mm x 4 mm de estas películas se obtienen para su medición dieléctrica. Los espectros de impedancia eléctrica, se obtienen empleando un analizador de impedancia Agilent (100 Hz a 110MHz) y un analizador de impedancia SI1260 Schlumberger para baja frecuencia (0.1 MHz a 1 MHz). Las mediciones se realizan en el rango de temperatura de 25°C a 250°C con ayuda de un controlador Watlow serie 982y los datos obtenidos son procesados con el Software ZView versión 2.2.

4. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la conductividad versus $1/T$, en este gráfico se puede observar claramente el efecto del agua sobre las relajaciones, especialmente en la zona de baja temperatura (20°C-75°C), tanto en quitosano neutralizado en no-neutralizado. En muestras húmedas con contenidos mayores al 3%, el comportamiento dieléctrico del quitosano es enmascarado por el efecto de evaporación de agua, mientras que para porcentajes menores al 3% pero mayores que 0.1% puede observarse una relajación no lineal con el comportamiento típico de una relajación α , la cual se describe perfectamente con el modelo VFTH (Ec. 1). Este modelo se ha relacionado con la temperatura de transición vítrea a través de la temperatura de Vogel T_0 , que en algunos casos se ha encontrado es menor en 50°K que la T_g [4].

La Tabla 1 presenta los valores calculados para los parámetros de la ecuación VFTH, el valor de T_0 es independiente del estado en que se encuentra el quitosano ya que presenta valores muy similares en quitosano neutralizado como en no-neutralizado. A través del valor de T_0 , podemos sugerir un valor para la T_g de 61°C.

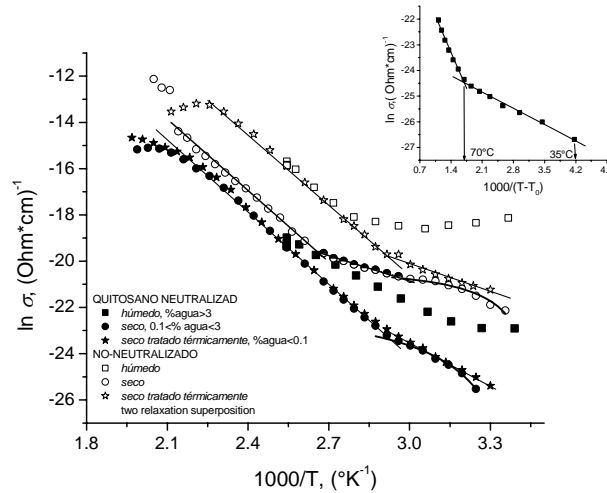


Figura 1. Conductividad Vs. $1/T$, se muestran las relajaciones de baja frecuencia (α y \square). El efecto del agua es claramente expuesto en la zona de baja temperatura (35°C-75°C).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad (1)$$

donde T es temperatura, σ_0 y τ_0 son factores pre-exponenciales, D es una constante del material y T_0 es la llamada temperatura de Vogel.

Mediante un rearrreglo de la ecuación 1 podemos obtener el gráfico de $\ln \sigma$ versus $1/T-T_0$, los cuales representarían una línea recta, por tanto, los datos experimentales que cumplan con esta condición en el gráfico (ventana en la Figura 1), pertenecerán al intervalo en el cual se lleva a cabo el proceso de relajación tipo α .

Tabla 1. Parámetros de ajuste al modelo Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación α .

Parámetros VFTH	RELAJACION α		T_0 , K
	τ_0	σ_0	
QUITOSANO NEUTRALIZADO			
Tiempo de relajación	3.36×10^{-2}	91.72	284.36
Conductividad	3.17×10^{-10}	87.4	284.0
QUITOSANO NO-NEUTRALIZADO			
Tiempo de relajación	4.2×10^{-3}	122.44	283.99
Conductividad	1.72×10^{-9}	29.46	283.93

Para alta temperatura (75°C-210°C) en la zona de baja frecuencia, el movimiento molecular exhibe un comportamiento lineal que puede describirse con el modelo de Arrhenius, las energías de activación calculadas través de esta ecuación (82-89 kJ/mol) corresponden al movimiento de protones en la molécula y se ha denominado relajación σ , esta relajación ha sido reportada para polisacáridos y quitosano anteriormente por otros autores y esta en concordancia con los reportados en el presente trabajo [5, 6]. El movimiento en alta frecuencia es también del tipo Arrhenius y se presenta en grupos laterales a través del enlace glucosídico, la energía requerida para que éste proceso se lleve a cabo es del orden de 46-48.5 kJ/mol en ambas formas de quitosano aquí presentadas, estas energías corresponden a la relajación tipo β tal y como ha sido reportado por otros autores en polisacáridos y quitosano [5, 6].

5. Conclusiones

Por medio de la espectroscopia de impedancia eléctrica se logró investigar la dinámica molecular de quitosano neutralizado como no-neutralizado. Los valores de energías de activación para las relajaciones σ y β corresponden a los reportados anteriormente por otros autores. En este trabajo se reporta la primera evidencia en quitosano de la presencia de la relajación α relacionada con el fenómeno de transición vítrea, esta relajación es independiente de la forma en la cual se encuentra el quitosano y es fuertemente influenciada por el contenido de humedad. Con los resultados del ajuste al modelo VFTH se sugiere una T_g de 35°C < 61°C < 70°C.

6. Bibliografía

- [1] I. Quijada-Garrido, V. Iglesias-González, J. M. Mazón-Arecherra, J.M. Barrales-Rienda, *Carbohydrate Polymers*, **2007**, 68, 173-186.
- [2] Maria Pizzoli, Giuseppina Ceccorulli and Mariastella Scandola. *Carbohydrate Reserch*, **1991**, 22, 205-213.
- [3] F.S. Kittur, K.V. Harish Prashanth, K. Udaya Sankar, R.N. Tharanathan. *Carbohydrate Polymers*, **2002**, 49, 185-193.
- [4] Raju, G. G. *Dielectrics in Electrical Fields*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003

- [5] J. Einfeldt, D. Meißner, A. Kwasniewski. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1419–1472.
- [6] M. T. Viciosa, M. Dionisio, R. M. Silva and J. F. Mano. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 2073-2078.