

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES DEL SISTEMA QUITOSAN-CASEINATO DE SODIO

Rivas-Araiza R. N.¹, Luna-Bárceñas J.G.¹, Pérez-Pérez. C.², Mauricio-Sánchez, R.A.¹, Delgado-Cruz, M.C.¹

¹Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, C.P. 76230, Santiago de Querétaro, Qro. México, Tel. (442)4414900

²Dpto. Ingeniería Bioquímica, Instituto tecnológico de Celaya, Ave. Tecnológico y A. García Cubas S/N, Col. FOVISSSTE, Celaya, 38010, México

RESUMEN

Con el avance del conocimiento de las interacciones presentes en el sistema quitosan-caseinato de sodio (CTS-SC) se pretendió aprovechar las propiedades de ambos biopolímeros para fabricar una película biodegradable, insoluble en agua y de bajo costo. Se mejoró considerablemente la fuerza tensil de la película CTS-SC (93.1MPa) aunque ésta fue poco flexible (35.17%E). La película CTS-SC fue menos permeable al vapor de agua que sus componentes individuales ($2.10 \times 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Mediante el uso espectroscopia óptica se observó que las películas estaban constituidas por gránulos conglomerados de forma irregular. En la espectroscopia de IR se encontraron cambios en las longitudes de onda de las bandas amida I y amida II que se pueden atribuir a la formación de puentes de hidrógeno entre ambos componentes. A través de la espectroscopia de RMN se confirmó la presencia de puentes de hidrógeno entre el CTS y SC, puesto que se detectaron cambios en los desplazamientos químicos del C-2 de la unidad estructural del CTS.

PALABRAS CLAVE: *quitosan, caseinato de sodio, puentes de hidrógeno, fuerza tensil.*

1. INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros son macromoléculas generadas a partir de recursos naturales renovables y en general son biodegradables y no tóxicos. Estos pueden ser producidos por sistemas biológicos (*Vg.* microorganismos, plantas y animales), o sintetizados químicamente a partir materiales biológicos (*Vg.* azúcar, almidón, grasas naturales, aceites, etc. [1].

La mezcla de biopolímeros es uno de los métodos más efectivos para obtener nuevos materiales poliméricos con propiedades biológicas y mecánicas deseables para la industria, que a su vez puedan representar una alternativa para sustituir los polímeros de origen sintético [2].

El quito san (CTS) es un polisacárido ampliamente distribuido en la naturaleza que se ha mezclado con varios polímeros naturales, específicamente con polisacáridos (*Vg.* la xantana, el ácido hialurónico, la celulosa, la agarosa y alginatos) y proteínas. Mucho del potencial del quitosan se basa en su naturaleza catiónica y alta densidad de carga en solución, esta densidad de carga le permite formar complejos polielectrolitos insolubles en agua con una gran cantidad de polímeros aniónicos solubles en agua [3].

El caseinato de sodio (SC) es un polímero aniónico soluble en agua, de bajo costo, tiene la capacidad de absorber agua y de gelificar.

El SC se ha empleado para elaborar películas a partir de soluciones acuosas debido a su capacidad de formar enlaces de hidrógeno y de tener interacciones electrostáticas e hidrófobas. En general el SC forma películas quebradizas y altamente solubles en agua lo que puede ser desventajoso en algunas aplicaciones [4].

Por lo anterior, el SC es un candidato adecuado para mezclarse con CTS con el propósito de obtener una película insoluble en agua que sea producto de la interacción química quitosan-caseinato de sodio (CTS-SC).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Los materiales empleados fueron grado reactivo. Se utilizó caseinato de sodio (Sigma-Aldrich C-8654) y quitosan derivado del caparazón de cangrejo de peso molecular medio y con un grado de desacetilación mayor de 85% (Sigma-Aldrich);

2.2 Métodos

2.2.1 Elaboración películas.

Para la elaboración de las películas, se mezcló en una proporción de 1:1, una solución de CTS 1.5%(w/v) pH=6 con una solución de SC 1.5% (w/v) pH=8. Mediante agitación constante se adicionó gota a gota la solución de SC a la solución de CTS, la mezcla se vertió en cajas petri de plástico de 10cm de diámetro y se secaron las películas durante 36 h a 40°C. De esta forma se obtuvo una película que se separó fácilmente del soporte de la caja petri.

2.2.2 Propiedades mecánicas.

Las pruebas mecánicas de las películas fueron determinadas con una máquina universal Texture Analyser (TA-XT2 Stable Micro Systems, UK). Mediante el procedimiento estandarizado ASTM D 882-88 [5] se determinó la fuerza tensil (MPa) y el porcentaje de elongación de las películas elaboradas. Un total de cuatro muestras de cada tipo de película fue evaluado.

2.2.3 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La transferencia de vapor de agua a través de una película se calculó utilizando el método gravimétrico ASTM E96-80 [6]. La permeabilidad al vapor de agua se calculó con las siguientes formulas.

$$PVA = \frac{\Delta W \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

Donde ΔW es la pérdida de peso de la celda de permeabilidad (g), Δt es el tiempo transcurrido durante el análisis (días), A es la superficie expuesta de la película (g), x es el espesor de la película (m), Δp es la diferencia de presión en el vapor de agua (mmHg)

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se recubrieron con oro las películas y se realizaron observaciones con 500 y 5000 aumentos en un microscopio electrónico de barrido ambiental con microsonda de análisis químico elemental (Philips XL30 ESEM).

2.2.5 Espectroscopía de infrarrojo.

Las películas se analizaron con un equipo Perkin Elmer Modelo Spectrum One con una resolución de 4cm^{-1} y con 60 barridos por cada espectro.

2.2.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo de alta resolución en sólidos ^{13}C RMN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Fuerza tensil

La fuerza tensil de la película de CTS-SC (93.1MPa) superó los valores reportados de sus componentes individuales (CTS 50.96MPa y SC 18.2MPa). Este incremento se atribuyó a la fuerte interacción química de ambos biopolímeros. Xiao *et al.*, (1999) [7]. observaron el mismo fenómeno en la preparación de películas de quitosan-konjac glucomanan donde la fuerza tensil se mejoró por la mezcla de ambos compuestos (72.5MPa), ya que se formaron de puentes de hidrógeno intermoleculares. Se encontró que las propiedades de fuerza tensil de las películas CTS-SC son muy similares a las encontradas para el policloruro de vinilo (93.2MPa) [4].

3.2 Porcentaje de elongación (%E)

El porcentaje de elongación de la película CTS-SC (35.17%) presentó un valor menor a la película de CTS (45.67%) pero mayor a la película de SC (3.06). La razón por la cual disminuyó el porcentaje de elongación de ésta película se puede atribuir a la baja continuidad de la red polimérica ya que como se observó en las micrografías la red polimérica es heterogénea Este mismo efecto fue observado en películas de caseinato de sodio-grasa [8].

3.3 Permeabilidad al vapor de agua.

La permeabilidad de las películas de CTS y SC fue de 1.69×10^{-11} y de $2.36 \times 10^{-11} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, respectivamente. Por su parte, la película CTS-SC resulto ser menos permeable puesto que tuvo un valor de $2.10 \times 10^{-11} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Este comportamiento fue ocasionado por la red polimérica compacta que se formó entre ambos componentes, que no fue más que producto de las interacciones químicas entre el CTS-SC.

3.4 SEM

De las micrografías se encontró que la superficie de las películas es heterogénea debido a que esta conformada por pequeños gránulos de forma irregular, cuyo tamaño oscila en $5\mu\text{m}$.

3.5 Espectroscopia de IR

En la comparación del espectro IR de la película de CTS-SC con sus componentes individuales se observó que la banda de absorción correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H y N-H cambió hacia bajos números de onda (3289cm^{-1}), esto fue debido a la presencia de grupos O-H y N-H del caseinato de sodio y de los grupos O-H provenientes agua de absorbida que permitió la formación de enlaces de hidrógenos inter- e intramoleculares con los grupos C=O del quitosan y del caseinato de sodio. En el mismo espectro del CTS-SC se encontró un aumento en la frecuencia y una mayor resolución de las señales provenientes de las vibraciones de estiramiento simétrica (1569cm^{-1}) y asimétrica (1411cm^{-1}) de los grupos carboxilato del caseinato de sodio y por su parte la banda amida I se resuelve con mayor claridad.

Por lo tanto, es muy probable que se hayan desarrollado fuertes interacciones atractivas entre los grupos carboxilato del caseinato y los grupos amida del quitosan. Este mismo efecto fue observado en la mezcla de quitosan-gelatina donde disminuyó el número de onda de las bandas de carbonilo y amino, formándose un complejo polielectrolítico entre ambos compuestos [9].

3.6 RMN.

Los espectros de RMN de las películas preparadas mostraron un patrón muy similar al espectro del CTS puro, lo que indicó que las películas preparadas no sufrieron modificaciones estructurales considerables. Se observó una diferencia notable en el desplazamiento químico del C-2 (desde 57.697 a 56.669ppm) de la unidad estructural del CTS, lo que indicó un cambio en su entorno químico ocasionado probablemente por la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amino pendiente de dicho carbono con un sustrato electronegativo.

4. CONCLUSIONES

Existió una fuerte interacción química entre el CTS y el SC, lo que permitió formación de películas con baja permeabilidad al vapor de agua así como con adecuadas propiedades mecánicas; cualidades que pueden ser aprovechadas para su aplicación como biomaterial o como material de empaque.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Biopolymers Volume 1 Ligning, humic substances and coal, edited by E.J Vandamme, S. De Baets, and A. Steinbuchel. Wiley-VCH, c2001
- [2] Cheng, M. *et al.*, Study on physical properties and nerve cell affinity of composite films from chitosan and gelatin solutions. *Biomaterials* 24 (2003) 2871-2880
- [3] Mao, J.S. *et al.*, The properties of chitosan-gelatin membranes and scaffolds modified with hyaluronic acid by different methods. *Biomaterial* 24 (2003) 1621-1629
- [4] Pérez-Pérez. M.C. Structure et propriétés mécaniques et de transfert des films comestibles à base de caseinate de sodium. Tesis para obtener grado de doctor en ciencias. Institut national polytechnique de Lorraine. 2001
- [5] ASTM.1989. Tensile Properties of Thin plastic Sheeting, Annual Book of ASTM Standards; D 882-88, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA.
- [6] ASTM. 1980. Standard test method for water vapor transmission of materials. ASTM B. of Standards, E96-80, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [7] Xiao, C. *et al.*, Blend films from chitosan and konjac glucomannan solutions. *J. Appl. Polym Sci.* 76 (1999) 509-515
- [8].Khwaldia *et al.*, Mechanical and barrier properties of sodium caseinate-anhydrous milk fat edible films. *International Journal of Food Science and Technology* 39 (2004): 403-411
- [9] Yin, Y.J.; Yao, K.D., Cheng, G.X. y Ma, J.B.; Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin, *Polym int.* 48 (1999):429-433)