

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE QUITINA Y QUITOSANO DE CAMARÓN DE LA ESPECIE “*HETEROCARPUS VICARIUS*” EMPLEANDO LA TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA EN MODO DINÁMICO

Luis Benavides Rodríguez<sup>1</sup>, María Sibaja Ballesteró<sup>1</sup>, José Vega-Baudrit<sup>1,2\*</sup>, Melissa Camacho Elizondo<sup>2</sup>, Sergio Madrigal Carballo<sup>1</sup>

1) Laboratorio de Polímeros POLIUNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica. \*Correo electrónico: jvegab@una.ac.cr

2) Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC-CeNAT-CONARE, San José, Costa Rica.

### RESUMEN

Se analizó la cinética de degradación térmica de la quitina y el quitosano utilizando la técnica termogravimétrica (TGA) en modo dinámico. El análisis TGA se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando un ámbito de temperaturas de 30 hasta 600°C, además con valores de rapidez de calentamiento ( $\beta$ ) de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 grado/min. Se aplicaron los modelos cinéticos de degradación de *Ozawa*, *Friedman*, *Kissinger* y *Broido*. Para la degradación del quitosano todos los modelos aplicados presentaron buen ajuste, por otro lado para la quitina el comportamiento fue diferente, puesto que el único modelo que presentó un buen ajuste lineal fue el de *Broido*.

A partir de los termogramas obtenidos se determinó que la temperatura de descomposición es mayor para la quitina que para el quitosano, esto debido a la mayor cristalinidad y menor grado de polimerización de la quitina. No obstante, en los valores cinéticos, se obtuvo una mayor energía de activación para el quitosano, producto del entrecruzamiento propiciado por el grupo amino libre. En la aplicación del modelo de *Ozawa* para quitosano se manifestó el efecto de compensación cinética, de manera que al darse un aumento de la energía de activación, el factor preexponencial incrementa, manteniendo el valor de la constante de velocidad invariable.

**Palabras claves:** quitina, quitosano, análisis termogravimétrico, cinética

### ABSTRACT

In this research, the kinetics of thermal degradation of chitin and chitosan using thermogravimetric technique (TGA) in dynamic mode were studied. TGA analysis was carried out in an inert atmosphere of nitrogen, using a range of temperatures from 30 to 600°C, in addition to rapidly heating values ( $\beta$ ) of 5, 10, 15, 20, 25 and 30 degree/min. Kinetic models were applied degradation *Ozawa*, *Friedman*, *Kissinger* and *Broido*. For the degradation of chitosan all models applied presented good adjustment, on the other hand for the chitin behavior was different, as the only model that presented a good adjustment linear was that of *Broido*.

From the termogramas obtained was determined that the decomposition temperature is higher for the chitin that for the chitosan, this is due to the greater crystallinity and a lower level of polymerization of the chitin. However, in the values kinetic, was obtained greater activation energy for the chitosan, a product of interbreeding led by the group amino free. In the implementation of the model of *Ozawa* for chitosan expressed the effect of compensation kinetics, so that to be an increase of the activation energy, the factor preexponencial increases, maintaining the value of the rate constant change.

**Keywords:** chitin, chitosan, thermogravimetric analysis, kinetics

## 1. INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros constituyen gran cantidad de los polímeros existentes. Estos poseen gran importancia debido a sus distintas aplicaciones, incluyendo combustibles, fibras, adhesivos, materiales de ingeniería y genética, entre muchas otras. Las principales categorías de los biopolímeros son polisacáridos (almidón, quitina, quitosano, celulosa y sus derivados), proteínas

(aminoácidos, enzimas y péptidos) y polinucleótidos (poliésteres de ácido fosfórico y nucleótidos). Al contar con una gran diversidad de aplicaciones, los biopolímeros han atraído la atención de muchos investigadores, particularmente en bioquímica e ingeniería de materiales, lo cual incentiva el estudio a profundidad de estos compuestos, incluyendo los estudios de degradación térmica de estos materiales [1].

La quitina (del griego *Tunik*, envoltura) se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza y, después de la celulosa es el segundo polisacárido en abundancia. La producción de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento de las conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos, y krill).

Por su parte, el quitosano se puede encontrar de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos (por ejemplo en el *Mucor rouxii* llega a representar un tercio de su masa). Sin embargo, la fuente más importante de quitosano, lo constituye la quitina mediante un proceso de desacetilación química o enzimática [2].

El quitosano, existe en pequeñas cantidades en varios tipos de hongos y se utiliza principalmente como producto químico de la quitina [3]. Debido a sus propiedades especiales biológicas, químicas y físicas, el quitosano y sus derivados tiene aplicaciones en varias actividades industriales y agrícolas [4].

La degradación térmica de polímeros ha sido uno de los estudios de mayor auge en comparación con los distintos análisis térmicos. Este estudio degradativo se ha aplicado a polímeros naturales y sintéticos, del cual se obtiene información valiosa como por ejemplo: el mecanismo de degradación, predicción de la estabilidad térmica y cinética de degradación de estos materiales bajo una atmósfera inerte y oxidativa [5]. El análisis de la degradación térmica se lleva a cabo con la aplicación de una serie de modelos cinéticos específicos para este tipo de análisis, los cuales se pueden aplicar al proceso degradativo de los biopolímeros y además se ajustan a los análisis dinámicos de degradación térmica.

Uno de los modelos cinéticos es el propuesto por *Ozawa-Flynn-Wall*, el cual esencialmente asume que  $A$ ,  $(1 - \alpha)$  y  $E_a$  son dependientes de la temperatura, donde también  $A$  y  $E_a$ , son independientes de  $\alpha$ . La ecuación resultante de *Ozawa*:

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta + p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Usando la aproximación de *Doyle* para  $\log(E_a/RT)$  a  $20 < E_a/RT < 60$ , entonces la ecuación (1) se expresa de la siguiente manera:

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde al realizar la representación gráfica de este modelo, se representa  $\log \beta$  en función de  $1/T$ , en una ecuación lineal, la  $E_a$  de la descomposición térmica es determinada a partir de la pendiente, y es dada por la siguiente expresión:  $-0,4567(E_a/R)$  [6].

El método de *Kissinger* ha sido utilizado para determinar la temperatura de activación de una reacción, al realizar un gráfico del logaritmo de la velocidad de calentamiento en función del inverso de la temperatura a la máxima rapidez de reacción en un experimento de calentamiento constante. La expresión propuesta por *Kissinger* es de gran uso ya que permite calcular la  $E_a$  a una temperatura,  $T_{max}$  que es la primera pérdida máxima de masa a distintos valores de la velocidad de calentamiento. Esta temperatura es determinada a partir de la primera derivada de las curvas a diferentes  $\beta$ . Debido a que la máxima velocidad ocurre cuando  $d^2\alpha/dt^2 = 0$ , entonces se cumple la ecuación

$$\frac{E_a \beta}{RT_m^2} = An(1 - \alpha)_m^{n-1} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (3)$$

Otro modelo cinético es el método de *Friedman*, el cual es probablemente el más general de las técnicas derivadas. Se basa en la comparación de la velocidad de conversión  $da/dT$  para un grado de conversión  $\alpha$  determinado, usando diferentes valores de rapidez de calentamiento [7].

Este método utiliza la siguiente expresión diferencial logarítmica

$$\ln(d\alpha / dt) = \ln[\beta(d\alpha / dt)] = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - E_a / RT \quad (4)$$

La  $E_a$ , en un amplio ámbito de  $\alpha$ , puede ser determinada graficando  $\ln\beta(da/dT)$  contra  $1/T$  a una constante  $\alpha$ . [6]

Al llevar a cabo un experimento dinámico, la temperatura  $T$ , cambia linealmente desde el inicio de la temperatura,  $T_0$ , de acuerdo a la rapidez de calentamiento,  $u$ ; en el tiempo  $t$ , entonces:

$$T = T_0 + ut \quad (5)$$

Según el modelo cinético propuesto por *Broido*, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right] = \frac{-E_a}{RT} + \ln \left[ \left( \frac{R}{E_a} \right) \left( \frac{Z}{u} \right) T_m^2 \right] \quad (6)$$

donde  $T_{max}$  es la temperatura de la rapidez máxima de reacción y  $Z$  es una constante. La  $E_a$  se determina a partir de la pendiente de la recta obtenida de representar  $\ln[\ln[1/(1-\alpha)]]$  en función de  $1/T$  [8].

En este trabajo se ha determinado la cinética de descomposición térmica de la quitina y el quitosano de la especie "*Heterocarpus vicarius*", mediante análisis termogravimétrico en modo

dinámico, para lo cual se evaluará el impacto de la velocidad de calentamiento en el proceso de degradación térmica de ambos, estableciendo los modelos cinéticos de degradación térmica que mejor se ajusten a sus características.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materias primas.** La quitina y el quitosano, necesarios para el desarrollo de este proyecto, fueron proporcionados por el Laboratorio de Polímeros de la *Universidad Nacional (POLIUNA)*, junto con sus respectivas fichas técnicas.

**2.2. Análisis termogravimétrico.** La metodología utilizada para realizar el análisis TGA se basó en el ASTM E 1131-03, en modo dinámico. Se tomó una masa de  $10,000 \pm 0,001$  mg de muestra, y se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) con el uso del programa de calentamiento del equipo *Pyris 6 TGA Perkin Elmer*, perteneciente al laboratorio de Tecnología de Materiales del Instituto Nacional de Aprendizaje, donde se utilizó un intervalo de temperatura desde 30 hasta 600°C, con una velocidad de calentamiento de 5 grado/min y un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. A las curvas calorimétricas obtenidas se calculó la primera derivada ( $dm/dT$ ), para determinar la temperatura de máxima velocidad de descomposición. Además, del análisis termogravimétrico se obtuvo el valor  $da/dT$ , el cual se calculó como la derivada de la descomposición fraccional. Posteriormente estos valores se utilizaron en el análisis cinético.

### 2.3 Aplicación de los modelos cinéticos

Con la información obtenida de los termogramas se aplicaron los siguientes modelos cinéticos: *Ozawa-Flynn-Wall*, *Kissinger*, *Friedman* y *Broido* de manera que se obtuvo en cada caso una recta del tipo  $y = mx + b$ , donde  $x$  es la variable independiente e  $y$  la variable dependiente,  $m$  es la pendiente de la recta obtenida y  $b$  la ordenada en el origen con el eje  $y$ , con las diferentes variables específicas de cada método de análisis cinético, y se analizó su tendencia con el uso del programa *Microsoft Excel®*, tomado en cuenta la condición que los resultados obtenidos tengan un valor óptimo de linealidad, necesaria para la aplicación de estos modelos.

En el caso específico de esta investigación el modelo que mejor se ajusta a la degradación de la quitina y el quitosano se determina tomando como referencia el menor valor de error estándar y el valor más cercano a la unidad de coeficiente de determinación [9].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Análisis termogravimétricos.** Los termogramas obtenidos del análisis termogravimétrico de la quitina y quitosano y sus respectivos derivatogramas se muestran en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

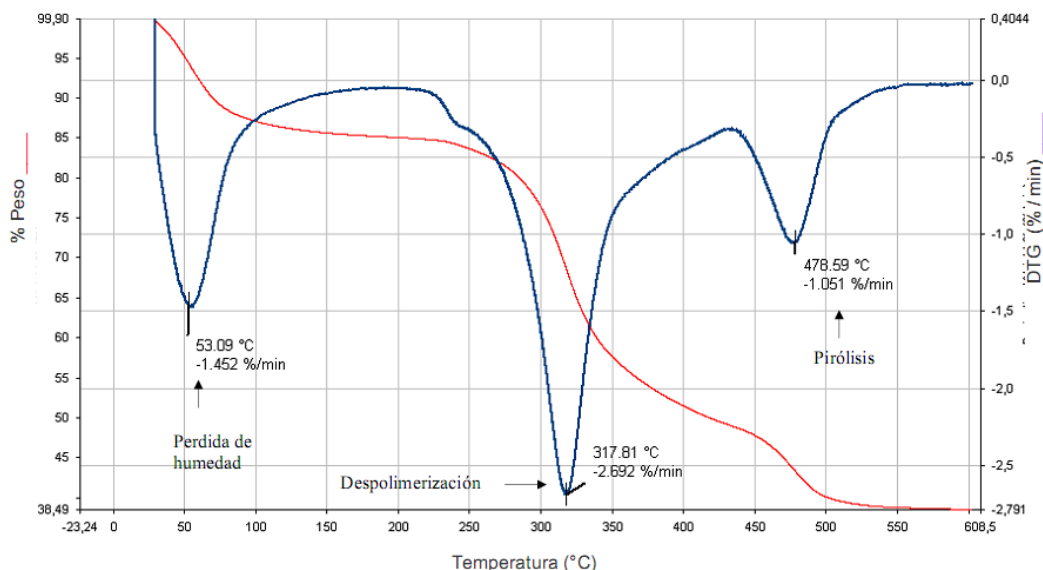


Figura 1. Análisis termogravimétrico realizado a la muestra de quitina obtenida de cáscaras camarón de la especie *Heterocarpus vicarius*, en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 5 grado/min y atmósfera de nitrógeno.

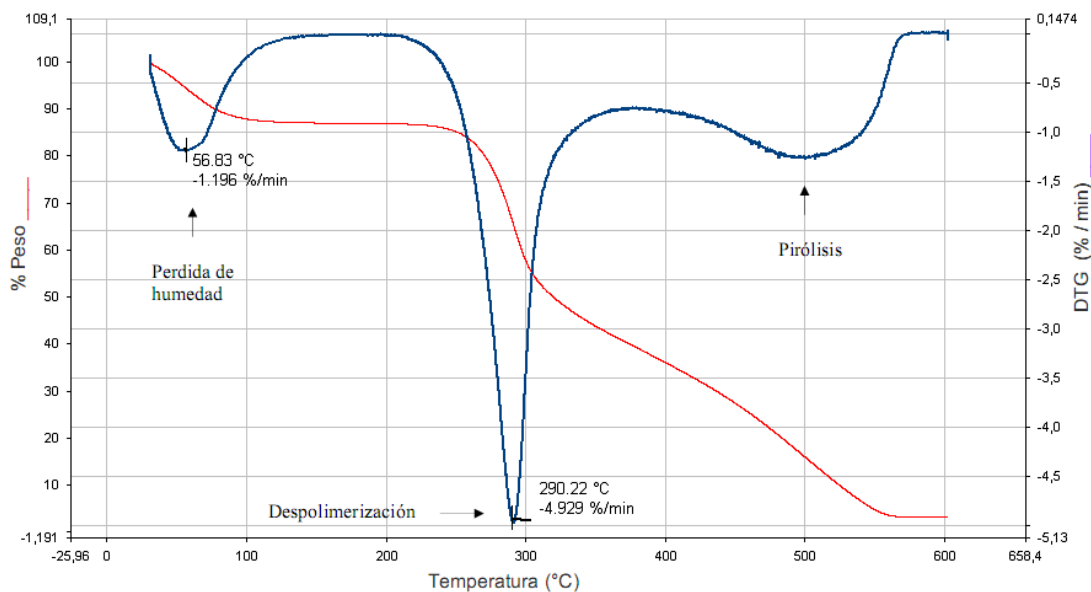


Figura 2. Análisis termogravimétrico realizado a la muestra de quitosano obtenido de cáscaras camarón de la especie *Heterocarpus vicarius*, en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 5 grado/min y atmósfera de nitrógeno.

Las curvas calorimétricas de la quitina y el quitosano tienen en común, que ambos se manifiestan tres eventos térmicos. Sin embargo, en el segundo evento térmico se da una diferencia considerable en el valor de la  $T_{max}$  (temperatura de máxima rapidez de descomposición) de ambos polímeros. La temperatura de máxima de velocidad de descomposición para la quitina es mayor en comparación con el quitosano, este comportamiento es similar, ya que la quitina tiene un mayor grado de cristalinidad evidenciado en los difractogramas y análisis de calorimetría diferencia de

barrido [10]. Esta diferencia en la cristalinidad se refleja en la estabilidad térmica, puesto que un compuesto al poseer una mayor cristalinidad su estructura molecular será más rígida y por consiguiente es necesario aplicar mayor energía para que se lleve a cabo la descomposición del compuesto. La disminución en la temperatura de descomposición del quitosano se puede atribuir a la disminución en la estabilidad térmica como consecuencia de la posible disminución del grado de polimerización y el contenido de grupos acetilo de este biopolímero.

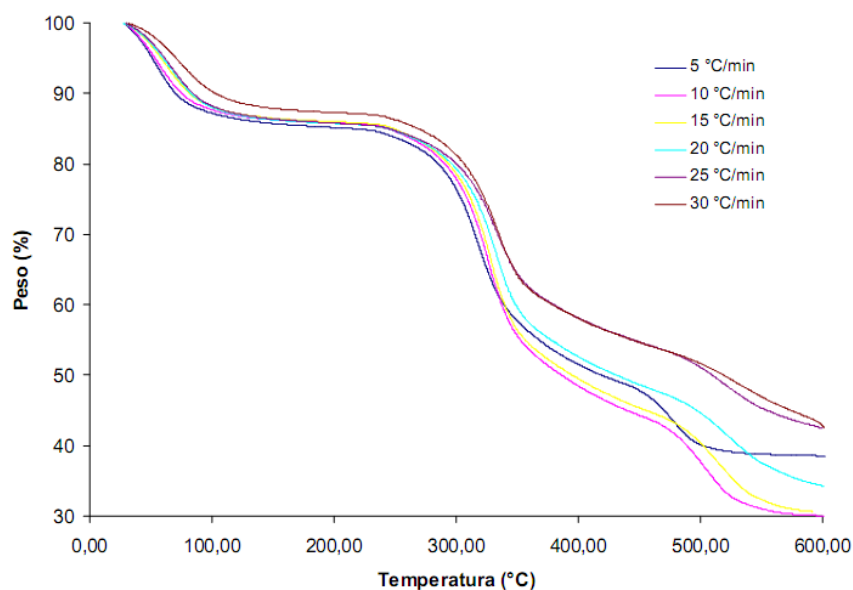


Figura 3. Curva calorimétrica del análisis TGA realizado a la muestra de quitina utilizando distintos valores de velocidad de calentamiento.

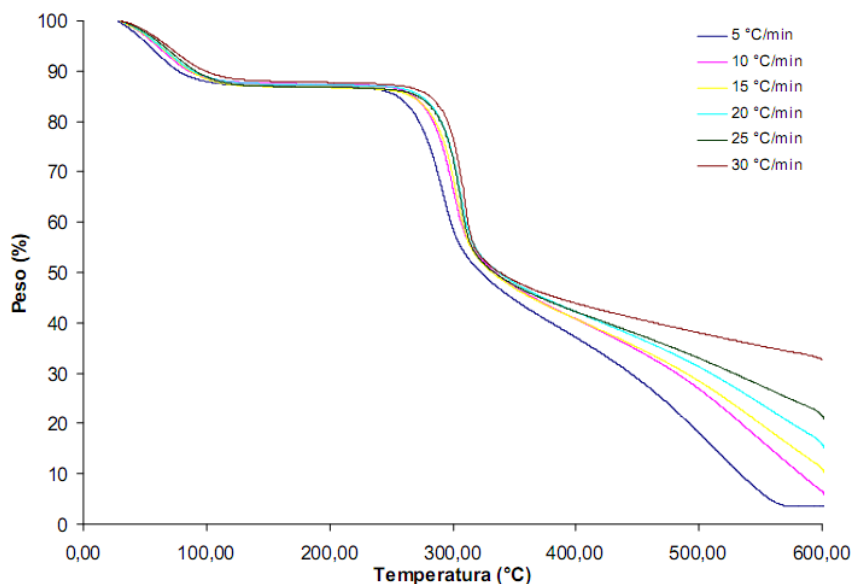


Figura 4. Curva calorimétrica obtenido del análisis TGA realizado a la muestra de quitosano utilizando distintas de velocidad de calentamiento.

Uno de los factores que se evaluaron en la degradación térmica de la quitina y el quitosano, fue el efecto de la variación de la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) en el proceso degradativo de estos

biopolímeros. Los valores utilizados de  $\beta$  fueron 5, 10, 15, 20, 25 y 30°C/min. En las Figuras 3 y 4 se muestran los análisis TGA realizados a las muestras de quitina y quitosano utilizando distintos valores de la velocidad de calentamiento.

La velocidad de calentamiento es uno de los factores que afectan la forma de las curvas termogravimétricas se determinó que al aumentar el valor de  $\beta$ , la temperatura de inicio ( $T_0$ ) y final ( $T_f$ ) de la descomposición de la poli(dodecametilenoisofalamida) aumentaba de igual manera [7]. Este mismo efecto se manifiesta en el proceso de degradación térmica de la quitina y el quitosano, de manera que al aumentar  $\beta$  de 5 a 30°C/min se observa un aumento en la temperatura del proceso de despolimerización de la muestra. Los datos obtenidos experimentalmente de la degradación de la quitina y el quitosano realizado a diferentes valores de  $\beta$ , confirmaron el aumento de la temperatura  $T_{max}$  para ambos casos, producto del mayor empaquetamiento en la muestra. Por el contrario al utilizar una velocidad de calentamiento menor la temperatura disminuyó, produciéndose un calentamiento más uniforme y favoreciendo la liberación de productos gaseosos.

### 3.2. Modelos cinéticos.

**3.2.1. Modelo de Kissinger.** Los resultados gráficos y valores obtenidos por este método se presentan en las Figuras 5 y 6, y en la Tabla 1, respectivamente.

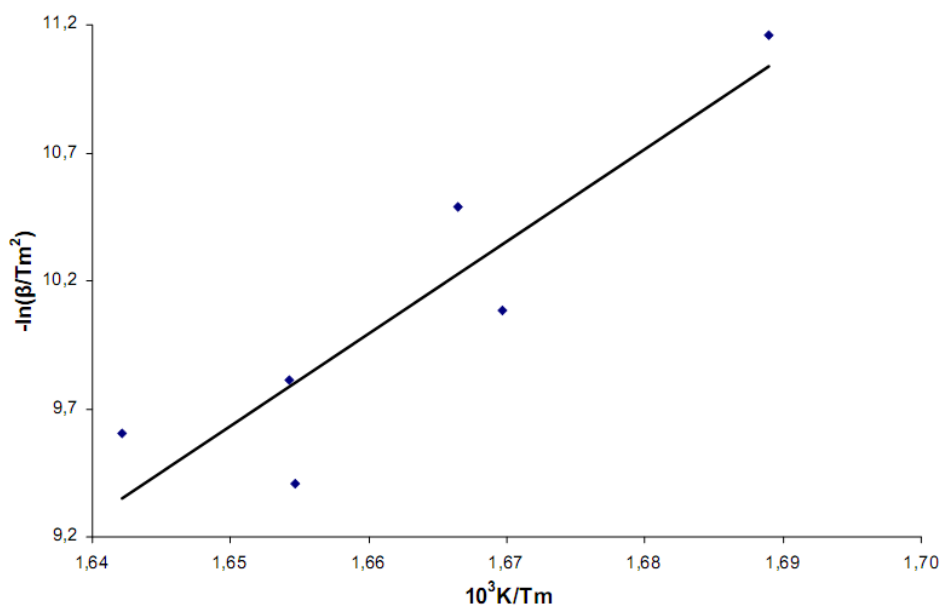


Figura 5. Modelo de Kissinger ( $\ln(\beta/T_{max}^2)$  vs  $1/T_{max}$ ), aplicado a la degradación de la quitina a distintos valores de  $\beta$ .

Para la muestra de quitina mostró valores dispersos tomando como base la función lineal, esto indica que el ajuste del modelo a la degradación de este polímero no es el adecuado, y por consiguiente este método no es apto para aplicarse al análisis de degradación térmica de la quitina. Por el contrario, en la degradación del quitosano se observa como los valores experimentales se

ajustan mejor al modelo de *Kissinger*. Los resultados obtenidos de coeficiente de determinación y valores cinéticos del análisis de la degradación de estos polímeros se muestran en la Tabla 4.

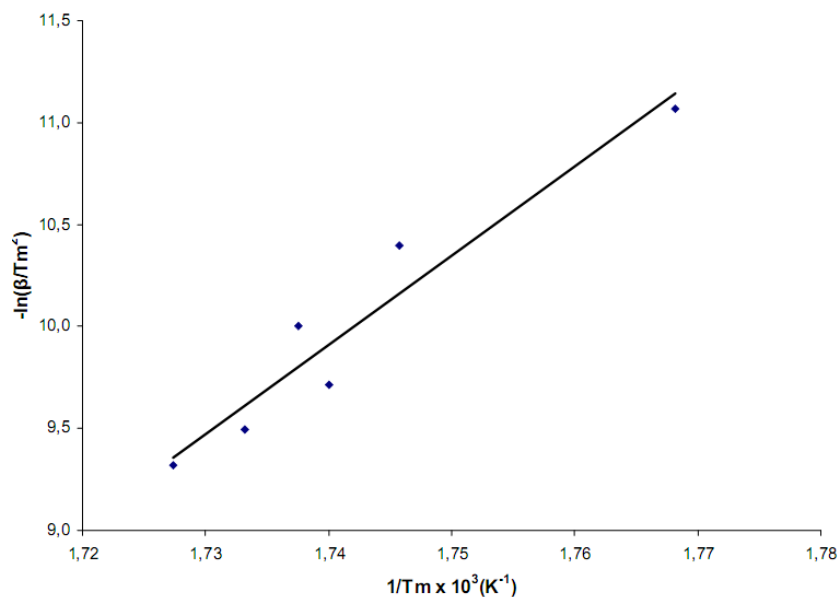


Figura 6. Modelo de *Kissinger* ( $\ln(\beta/T_{max}^2)$  vs  $1/T_{max}$ ), aplicado a la degradación del quitosano a distintos valores de  $\beta$ .

Tabla 1. Valores de energía de activación ( $E_a$ ), coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y error estándar determinados por el método de *Kissinger* para la degradación térmica de la quitina y el quitosano.

Valor obtenido	Quitina	Quitosano
$E_a$ (kJ/mol)	$299,6 \pm 0,3$	$362,8 \pm 0,2$
$R^2$	0,82	0,93
Error estándar	0,31	0,20

Si el modelo de regresión puede explicar la mayor parte de la variación de los datos de respuesta, entonces se considera que se ajusta bien a los datos [11]. El valor obtenido de coeficiente de determinación para la degradación de quitina, no presenta un buen ajuste al modelo de *Kissinger*, debido a que el valor  $R^2$  no es cercano a la unidad; mientras el quitosano tiene un valor  $R^2$  de 0,93, lo cual indica que el 93% de los datos de  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  son explicados por  $1/T_{max}$ . Además, el error estándar obtenido para la quitina es mayor en comparación con el quitosano, esto confirma que el modelo de *Kissinger* se ajusta a la degradación térmica del quitosano.

**3.2.2. Modelo de Ozawa-Flynn-Wall.** En las Figuras 7 y 8 se muestra la aplicación de este modelo en la degradación de la quitina y el quitosano,



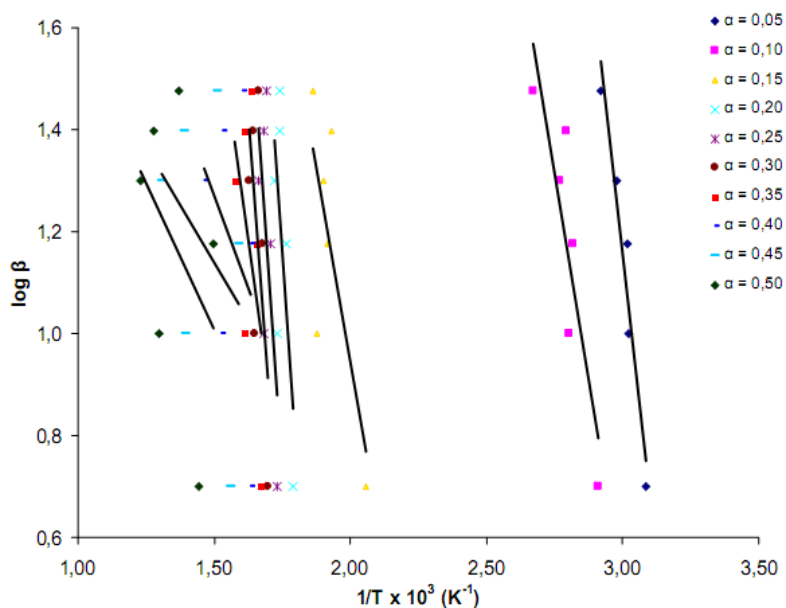


Figura 7. Modelo de *Ozawa* ( $\log \beta$  vs  $1/T$ ) aplicado a la degradación de quitina a distintos valores de  $\alpha$ .

En la aplicación del modelo de *Ozawa* a la descomposición térmica de la quitina, se observa como la linealidad para los diferentes valores de conversión ( $\alpha$ ) es baja, lo cual se confirma en la Tabla 5. Los valores obtenidos del coeficiente de determinación son cercanos a 0, por lo que se afirma que el modelo de *Ozawa* no presenta una buena linealidad para la determinación del proceso de degradación térmica de la quitina. El único valor que tiene un valor de  $R^2$  aceptable es el de  $\alpha = 0,05$  (temperatura de 50 a 70°C), el cual no es un paso determinante en la descomposición de la cadena polimérica de la quitina, sino más bien se atribuye a la pérdida de humedad en la muestra.

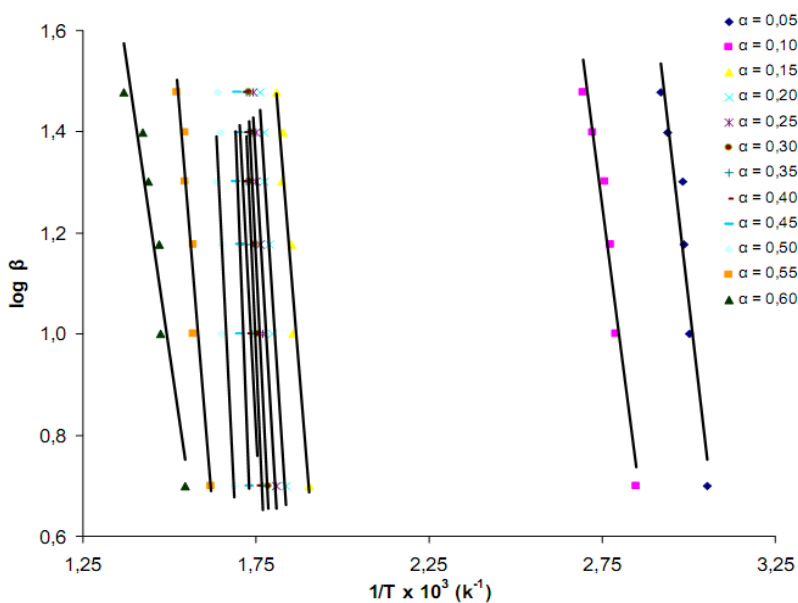


Figura 8. Modelo de *Ozawa* ( $\log \beta$  vs  $1/T$ ) aplicado a la degradación de quitosano a distintos valores de  $\alpha$ .

Los valores cinéticos obtenidos de la aplicación del modelo de *Ozawa* para la degradación de la quitina no pueden ser tomados como referencia debido a que la linealidad es baja para los diferentes valores de  $\alpha$ .

En la conversión de 0,05 y 0,10 se da una diferencia en la pendiente, producto de un diferente mecanismo de descomposición, en este caso se debe a la de pérdida de humedad de la muestra. [6] En la descomposición del quitosano se observa también una tercera tendencia en las pendientes ( $\alpha = 0,55$  y  $0,60$ ) esto se debe a que a estos valores de conversión se da la descomposición pirolítica de la cadena polimérica, proceso que fue analizado previamente.

Tabla 2. Datos de energía de activación ( $E_a$ ), orden de reacción ( $n$ ), factor preexponencial ( $A$ ), coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y error estándar obtenidos del análisis de la degradación del quitosano con el modelo de *Ozawa*.

Conversión ( $\alpha$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$n$	$R^2$	Error Típico
0,05	$105,7 \pm 0,1$	$4,84 \times 10^{16}$	88,08	0,93	0,09
0,10	$94,9 \pm 0,1$	$6,58 \times 10^{13}$	34,28	0,96	0,07
0,15	$153,5 \pm 0,1$	$5,95 \times 10^{14}$	19,00	0,96	0,07
0,20	$189,8 \pm 0,1$	$5,87 \times 10^{17}$	12,10	0,96	0,06
0,25	$216,8 \pm 0,1$	$1,15 \times 10^{20}$	8,23	0,96	0,07
0,30	$244,0 \pm 0,1$	$2,53 \times 10^{22}$	5,80	0,94	0,08
0,35	$277,5 \pm 0,1$	$2,18 \times 10^{25}$	4,11	0,91	0,10
0,40	$228,6 \pm 0,2$	$4,49 \times 10^{20}$	3,36	0,61	0,20
0,45	$326,2 \pm 0,2$	$1,80 \times 10^{29}$	2,11	0,73	0,17
0,50	$265,0 \pm 0,1$	$9,72 \times 10^{22}$	1,86	0,80	0,14
0,55	$151,4 \pm 0,1$	$1,50 \times 10^{12}$	1,43	0,94	0,08
0,60	$84,6 \pm 0,1$	$8,58 \times 10^5$	0,51	0,91	0,10

Los valores obtenidos de coeficiente de determinación presentan buena linealidad para los valores de conversión desde 0,05 hasta 0,35, y para 0,55 y 0,60. En estos casos los valores de  $R^2$  fueron cercanos a la unidad (valores mayores a 0,9) por lo que se puede afirmar que el modelo de *Ozawa* se aplica para valores de conversión bajos y altos en la degradación del quitosano.

Los valores de  $E_a$  obtenidos para la degradación del quitosano con el modelo de *Ozawa*, varían en un amplio ámbito desde los 85 hasta los 326 kJ/mol. Esta variación es propia de la complejidad con la cual se da el mecanismo de degradación del quitosano. De la aplicación del modelo de *Ozawa* se obtuvieron distintas características del proceso de degradación del quitosano. Se determinó que el valor de  $E_a$  y factor preexponencial es dependiente de la conversión del proceso

degradativo del quitosano, con una variación en un rango de 85 a 326 kJ/mol, y  $8,58 \times 10^5$  a  $1,80 \times 10^{29} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, para los distintos valores de  $\alpha$ .

Por último tomando en cuenta los valores obtenidos de error estándar y coeficiente de determinación se estableció que el modelo de *Ozawa* solamente se aplica para el quitosano, debido a que la linealidad es adecuada en los rangos definidos de  $\alpha$  y que el error obtenido es bajo para dichos valores.

**3.2.3. Modelo de *Friedman*.** En las Figuras 9 y 10 se observa gráficamente la aplicación del modelo de *Friedman* para la degradación de quitina y quitosano.

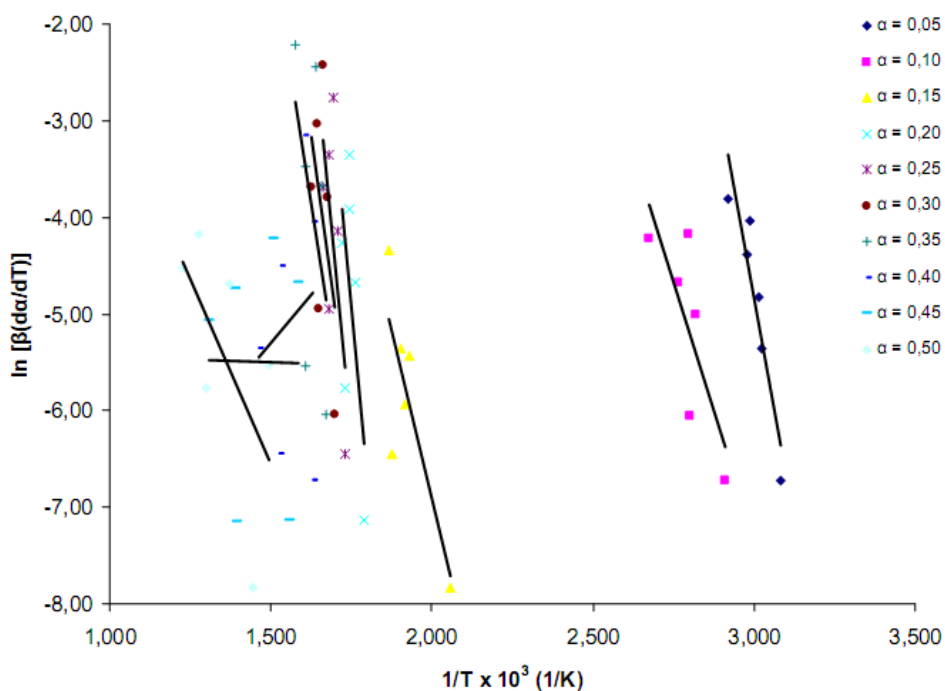


Figura 9. Representación del modelo de *Friedman* ( $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$  vs  $1/T$ ) aplicado a la degradación de quitina a distintos valores de  $\alpha$ .

Para la degradación de quitina se observa la baja linealidad en sus datos, la dispersión es notoria para todos los valores de conversión de la reacción, exceptuando el valor de  $\alpha = 0,05$ . Sin embargo este no es un paso determinante en la degradación de este polímero, sino más bien se debe a la pérdida de agua en la muestra. La tendencia de la gráfica a simple vista indica que el modelo de *Friedman* no se aplica a la degradación de la quitina.

Este modelo se ajusta a la degradación del quitosano a valores de conversión bajos, puesto que el coeficiente de determinación es cercano a 1 en el rango de conversión ( $\alpha$ ) de 0,10 a 0,30. Además a un valor de conversión de 0,55 el coeficiente de determinación es cercano a uno, lo que determina que el modelo se aplica para este valor de  $\alpha$ . Sin embargo para los demás valores de

descomposición fraccional ( $\alpha$ ) no se ajusta el modelo puesto que los valores de  $R^2$  se alejan mucho del valor unitario.

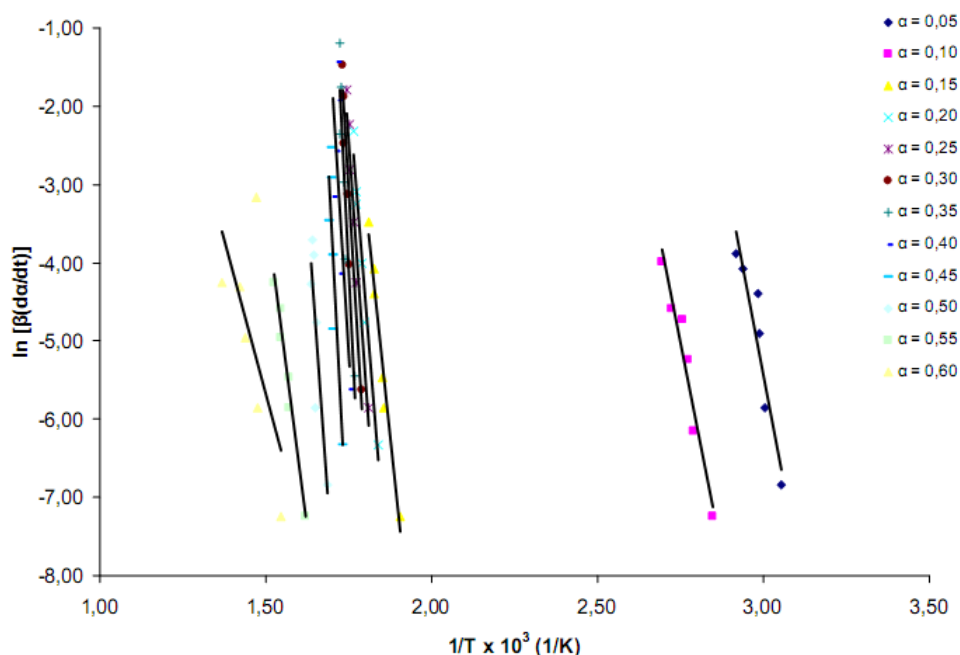


Figura 10. Representación del modelo de *Friedman* ( $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$  vs  $1/T$ ) aplicado a la degradación de quitosano a distintos valores de  $\alpha$ .

Tabla 2. Valores de energía de activación, coeficientes de determinación y error estándar obtenidos de la aplicación del modelo de *Friedman* a la degradación de quitosano a distintos valores de conversión.

$\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	Error Estándar
0,05	$187,8 \pm 0,4$	0,89	0,43
0,10	$176,6 \pm 0,3$	0,94	0,33
0,15	$336,8 \pm 0,3$	0,97	0,27
0,20	$431,6 \pm 0,3$	0,97	0,27
0,25	$510,1 \pm 0,4$	0,95	0,36
0,30	$593,6 \pm 0,4$	0,94	0,43
0,35	$676 \pm 1$	0,88	0,60
0,40	$546 \pm 1$	0,58	1,11
0,45	$721 \pm 1$	0,73	0,81
0,50	$500 \pm 1$	0,75	0,68
0,55	$262,1 \pm 0,2$	0,97	0,21
0,60	$131 \pm 1$	0,43	1,21

Los valores de energía de activación obtenidos por este método para la degradación del

quitosano en los ámbitos de buen ajuste lineal varían considerablemente. Esta variación en la  $E_a$  indica que el proceso de degradación es complejo.

Otro aspecto a tomar en cuenta del análisis cinético del modelo de *Friedman* para quitosano es que los valores de  $E_a$  obtenidos son mayores a los anteriormente nombrados por los modelos de *Ozawa* y *Kissinger*. El análisis cinético realizado con los modelos de *Ozawa* y *Friedman* se basa en determinar los principales datos cinéticos propios de la degradación térmica de un compuesto en sus diferentes valores conversión. En el modelo de *Broido* también se toma en cuenta los valores de  $\alpha$ , sin embargo los datos cinéticos se obtienen con respecto a los diferentes valores de la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) utilizados. De manera que se puede determinar el efecto del la variación de  $\beta$  en los distintos datos cinéticos.

**3.2.3. Modelo de Broido.** En el cuadro 3 se muestran los valores cinéticos obtenidos de la aplicación de las gráficas lineales del modelo de *Broido* para quitina y en la Figura 11 se ejemplifica gráficamente el modelo de *Broido* aplicado a la degradación térmica de este biopolímero.

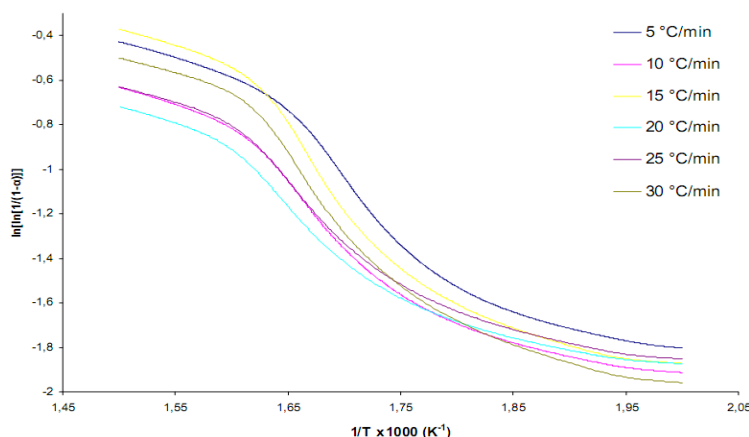


Figura 11. Representación de  $\ln [\ln[1/(1-\alpha)]]$  vs  $1/T$  a partir de la ecuación del modelo de *Broido* en la degradación de quitina a distintos valores de  $\beta$ .

Tabla 3. Valores de energía de activación ( $E_a$ ), coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y error estándar determinados por el método de *Broido* para el proceso de degradación principal de la quitina obtenida de cáscaras de camarón.

Rapidez de calentamiento ( $\beta$ °C/min)	$E_a$ (kJ/mol) ( $\pm 0,1$ )	$R^2$	Error Estándar
5	28,5	0,96	0,11
10	26,0	0,94	0,11
15	31,1	0,94	0,13
20	23,0	0,94	0,10
25	24,6	0,94	0,11
30	30,0	0,95	0,12

En cuanto a los datos obtenidos de error estándar para la quitina fueron bajos, lo cual es congruente con los valores mostrados de  $R^2$ . Estos factores evidencian la adecuada aplicabilidad del modelo de *Broido* para describir la degradación térmica de la quitina.

Por otro lado los valores obtenidos de  $E_a$  para la degradación de la quitina si varían al utilizar los diferentes valores de  $\beta$ . Esta variabilidad es menor en comparación con la obtenida con los otros métodos de análisis cinético aplicados, sin embargo, no muestra una tendencia, simplemente cambia al variar las condiciones de análisis. Es importante destacar que los cambios en la  $E_a$  al variar la rapidez de calentamiento son muestra de la influencia de valor de  $\beta$  en el proceso de degradación. El modelo de *Broido* se aplicó de igual manera al quitosano, en la siguiente figura se muestra el resultado obtenido del análisis cinético.

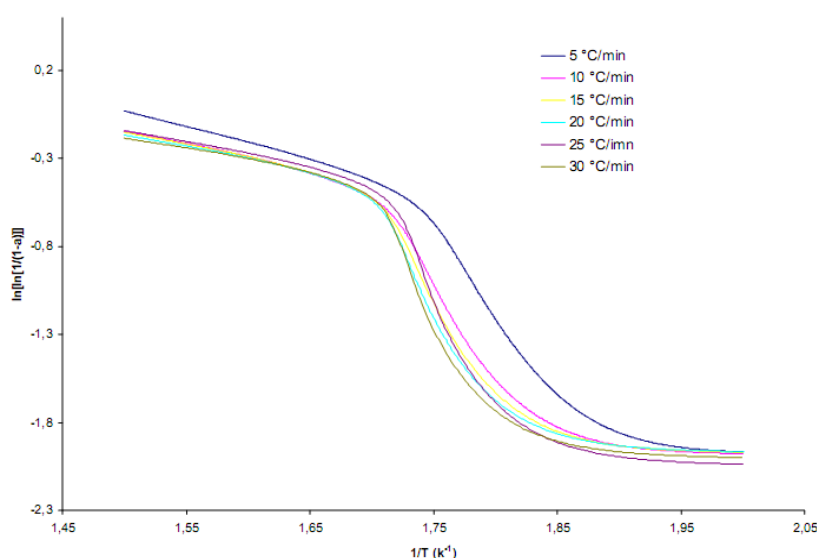


Figura 12. Representación de  $\ln[\ln[1/(1-\alpha)]]$  vs  $1/T$  a partir de la ecuación del modelo de *Broido* en la degradación de quitosano a distintos valores de  $\beta$ .

Tabla 4. Valores de energía de activación ( $E_a$ ), coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y error estándar determinados por el método de *Broido* para el proceso de degradación principal del quitosano obtenido de cáscaras de camarón.

Rapidez de calentamiento ( $\beta$ °C/min)	$E_a$ (kJ/mol) ( $\pm 0,2$ )	$R^2$	Error Estándar
5	39,8	0,94	0,18
10	40,1	0,93	0,19
15	40,3	0,92	0,20
20	40,2	0,92	0,21
25	42,2	0,91	0,23
30	41,1	0,91	0,23

Al realizar la comparación de los valores obtenidos de  $E_a$  de la quitina y el quitosano el resultado es diferente al comportamiento obtenido en la temperatura  $T_{max}$ , puesto que en el caso anteriormente analizado la quitina se degrada a una mayor temperatura de descomposición. Según los datos obtenidos de la aplicación de este modelo la degradación del quitosano necesita mayor  $E_a$ , lo cual aparentemente es contradictorio. Sin embargo esa disminución en el valor de  $E_a$  para la quitina indica que el proceso de descomposición debe ser diferente con respecto a su análogo N-desacetilado, debido a las diferencias en el mecanismo de ruptura del grupo N-acetil. El aumento en la  $E_a$  a partir de la desacetilación, además, refleja la diferencia en el mecanismo de degradación del quitosano debido a la presencia de grupos amino libres [12].

Una de las posibles causas de que el quitosano tenga una mayor  $E_a$  en su proceso de degradación, es que la presencia de un grupo amino libre en la estructura de dicho polímero. El grupo funcional amino tiene la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares debido a su menor tamaño, produciendo entrecruzamiento en las cadenas poliméricas, además el quitosano como estructura molecular es más amorfa por lo que se favorecen este tipo de interacción. Este factor hace que la degradación consuma una mayor cantidad de energía para el quitosano.

Para la quitina no se manifiesta este efecto posiblemente debido a que en su grupo amino tiene un grupo acetilo sustituyente, el cual produce un efecto de apantallamiento y por consiguiente disminuye o inhibe las posibles interacciones de enlaces de hidrógeno por parte del grupo amino, además este grupo funcional genera una mayor rigidez por lo que se dificulta este tipo de interacción.

#### 4. CONCLUSIONES

Al realizar el análisis cinético, tomando en cuenta los valores error estándar y coeficiente de determinación, se estableció que el modelo de *Broido* se ajusta mejor a la degradación térmica de la quitina y el modelo de *Ozawa* a la degradación del quitosano. El modelo de *Broido* presentó un buen valor de linealidad para quitina y quitosano, por esta razón se puede realizar el análisis cinético comparativo del proceso de degradación térmica de ambos biopolímeros. Según los datos obtenidos para la aplicación de este modelo, la degradación del quitosano se da a una mayor energía activación en comparación con la quitina, debido al entrecruzamiento de las moléculas propiciado por el grupo amino libre presente en el quitosano. Los modelos de *Ozawa* y *Friedman* se ajustaron a la degradación del quitosano, sin embargo no se obtuvo buena linealidad en todo el proceso degradativo. Para el método de *Ozawa* se aplicó para valores de conversión bajos y altos, y para el caso de *Friedman* se dio un buen ajuste para valores bajos de  $\alpha$ . Además la variabilidad de los

valores de  $E_a$  al aplicar estos métodos confirman la complejidad del proceso de degradación del quitosano.

En el análisis de la degradación del quitosano con el modelo de *Ozawa* se manifestó el “efecto de compensación cinética”, en el cual los valores  $A$  y  $E_a$  aumentan paralelamente, lo cual produce que la constante de velocidad  $k$  se mantenga invariable. Los valores de  $E_a$  obtenidos de la aplicación del modelo de *Friedman* en la degradación del quitosano fueron mayores, en comparación a los obtenidos por los métodos de *Ozawa*, *Kissinger* y *Broido*.

**Agradecimientos.** Al Laboratorio de Polímeros de la *Universidad Nacional* (POLIUNA), Laboratorio de Tecnología de Materiales del Instituto Nacional de Aprendizaje de la República de *Costa Rica* por su aporte y apoyo en la conclusión de este proyecto que permitieron la realización de este artículo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Pielichowski K, Njunguna J “Thermal Degradation of Polymeric Materials”. Primera Edición. Editorial Rapra, 221 (2005)
2. Lares C “Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro”, *Avances en química*, **2**, 15 (2006)
3. Urugami T, Tokura S “Material Science of Chitin and Chitosan”. Primera edición. Editorial Springer, Berlin 2006
4. Qu X, Wirsen A, Albertsson “A Effect of lactic/glycol acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivates”, *Polymer*, **41**, 4841 (2000)
5. Wanjun T, Cunxin W, Donghua C “Kinetics studies on the pyrolysis of chitin and chitosan”, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 389 (2005)
6. Lee J, Shim M, Kim S “Thermal Decomposition Kinetics of an Epoxi Resin with Rubber-Modified Curing Agent”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 479 (2001)
7. Mingying L, Lijun G, Qingxiang S, Yudong W, Xiaojuan Y, Shaokui C “Thermal Degradation process and kinetics of poly(dodecamethyleneisophthalamide)”, *Chem. J.*, **5**, (2003)
8. De Britto D, Campana-Filho S “A kinetic study on the thermal degradation of N,N,N – trimethylchitosan”, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 353 (2004)
9. Montgomery D, Runger G “*Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*”. Primera edición. Editorial McGraw Hill, México, 1996
10. Víquez D “*Estudio Cinético de degradación isotérmica de la quitina y el quitosano obtenidos a partir del camarón Heterocarpus Vicarius por medio de análisis termogravimétrico (TGA)*”. Tesis de licenciatura, Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica, 2007.
11. Ross S “*Probabilidad y Estadísticas para Ingenieros*”. Segunda edición. Editorial Mc Graw Hill, México, 2001
12. Kittur F, Harish K, Udaya K, Tharanathan R “Characterization of Chitin, Chitosan and their Carboxymethyl Derivatives by Differential Scanning Calorimetry; Carbohydrate”, *Polymers*, **49**, 185 (2002)