

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN ISOTÉRMICA DE LA QUITINA Y EL QUITOSANO OBTENIDOS A PARTIR DEL CAMARÓN *HETEROCARPUS VICARIUS* POR MEDIO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

**Denis A. Viquez-Murillo<sup>\*</sup>, José R. Vega-Baudrit<sup>1</sup>, María R. Sibaja-Ballesteró**

Laboratorio de Polímeros POLIUNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.  
Correo electrónico: [denn12@costarricense.cr](mailto:denn12@costarricense.cr)

**Recibido: Mayo de 2009; Aceptado: Diciembre 2009**

## RESUMEN

La cinética de la degradación de la quitina y el quitosano empleando análisis termogravimétricos en modo isotérmico fue estudiada en una atmósfera inerte. La desacetilación de la quitina para obtener quitosano muestra que ambas sustancias poseen comportamientos cinéticos de degradación diferentes. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos por distintos modelos: el estándar, *Arrhenius*, *Mc Callum*, *Mc Callum* y *Schoff*, y *Klaric*. Según los valores, los modelos de *Mc Callum* y *Klaric* se adaptan mejor a la descomposición de ambos biomateriales. Los datos de energía de activación son mayores para la quitina por su mayor cristalinidad y capacidad de formación de puentes de hidrógeno; además, según el modelo de *Mc Callum*, al aumentar el grado de conversión disminuye la energía de activación.

**Palabras claves:** Cinética, quitina, quitosano, degradación térmica, termogravimetría.

## ABSTRACT

The degradation kinetics of the chitin and the chitosan using thermogravimetric analysis in isothermal mode was studied in an inert atmosphere. The chitin's desacetylation to obtain chitosan shows that both materials have different degradation kinetic behaviors. The kinetic parameters were obtained via different models: standard, *Arrhenius*, *Mc Callum*, *Mc Callum & Schoff*, and *Klaric*. Based on the results, the *Mc Callum* and *Klaric* models are the better adapted to the decomposition of these biomaterials. The activation energy values are bigger for the chitin for its crystallinity and capacity to make hydrogen bonds; besides, as the *Mc Callum* model shows, increasing the conversion percentage, the activation energy decreases.

**Key words:** Kinetics, Chitin, Chitosan, Thermal degradation, Thermogravimetry

## 1. INTRODUCCIÓN

**1.1. Cinética química.** La cinética química es una parte de la ciencia utilizada para medir la rapidez y el grado de conversión de reactivos a productos, considerando variables como el tiempo y la temperatura [1]. En este caso, se estudió la degradación térmica (en modo isotérmico) de biomateriales de origen marino y ampliamente conocidos: la quitina y el quitosano. La quitina es considerada en *Costa Rica*, como un desecho marino, con amplio potencial para la obtención de productos de mayor valor agregado como el quitosano, la carboximetilquitina, entre otros.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó la técnica de la termogravimetría, en la que se registran los cambios de masa de una muestra a una temperatura bajo un programa de tiempo. Este tipo de análisis es único para cada compuesto o sustancia debido a que los cambios de peso se deben a la ruptura o formación de enlaces físicos y/o químicos bajo dichas condiciones, que producen sustancias volátiles o productos específicos para cada material [2].

Se han propuesto distintos modelos cinéticos en modo isoterma para analizar la degradación

de materiales y facilitar la comprensión del comportamiento de las diferentes sustancias ante ciertas condiciones específicas [3]. Los modelos se basan en una ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el grado de conversión, en el que su definición depende de cada modelo,  $t$  es el tiempo,  $T$  es la temperatura,  $k(T)$  es la constante de velocidad dependiente de la temperatura y  $f(\alpha)$  es una función de la conversión que depende del material, el orden de reacción  $n$  y el grado de conversión como se observa en la ecuación (2) [1]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Al introducir la ecuación (2) en la (1) y aplicar logaritmos naturales, se obtiene la ecuación (3), por lo que, al representar  $\ln(d\alpha/dt)$  en función de  $\ln(1 - \alpha)$ , la pendiente es el orden de reacción y la ordenada en el origen será  $\ln k(T)$ .

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k(T) + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (3)$$

Uno de los modelos más utilizados es el de *Arrhenius*, se aplica desde materiales simples hasta complejos, el cual, al aplicarle logaritmos naturales se obtiene la ecuación (4). Al representar el  $\ln k(T)$  obtenido de la ordenada en el origen de la ecuación (3) en función del inverso de la temperatura se obtiene la energía de activación  $E_a$  y el factor pre-exponencial  $A$  [4]:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Otro de los modelos es el de *Mc Callum*, la ecuación principal se obtiene a partir de la ecuación estándar y de la de *Arrhenius*, sólo hay un nuevo concepto  $F(\alpha)$ , el cual es una integral de la función de la conversión. Al observar la ecuación (5), se representa  $\ln t$  en función del inverso de la temperatura, la pendiente obtenida es igual a  $E_a/R$  [5]:

$$\ln t = \ln F(\alpha) - \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

*Mc Callum* y *Schoff* desarrollaron otro método con una nomenclatura diferente, en el que se representa  $t/P$  en función de  $1/t$ , donde  $1 - P = (\text{Masa final}/\text{Masa inicial})$ , la línea recta obtenida tiene como pendiente la mitad del orden de reacción y el intercepto es el inverso de la constante  $k$  como se observa en la ecuación (6) [6]:

$$\frac{t}{p} = \frac{1}{k} + \frac{n}{2t} \quad (6)$$

Otra técnica es el método del punto estacionario de *Klaric*; el punto estacionario S ( $t_m$ ,  $V_{max}$ ) se define como el punto máximo de la curva  $d\alpha/dt$  contra el tiempo. Al representar  $\ln V_{max}$  en función del inverso de la temperatura se obtiene la pendiente  $-E_a/R$ . Este método se aplica para procesos autocatalíticos, en los cuales hay un tiempo de inducción antes de que inicie la degradación [6].

**1.2. Quitina y quitosano.** La quitina es el segundo compuesto más abundante en la naturaleza, se encuentra en la cubierta de los artrópodos y paredes celulares de ciertos seres vivos. Es un polímero de N-acetilglucosamina, es fibrosa y con gran resistencia química y mecánica. Entre sus aplicaciones están su poder espesante, liberación controlada en fármacos, encapsulamiento, antibactericida, limpiador ambiental y coagulante de tratamiento de aguas [7].

El quitosano es una modificación de la quitina al sustraerle los grupos acetilo por acción de una base fuerte. El producto es una combinación de monómeros: acetilados y desacetilados. Es un polisacárido del tipo catiónico, lo cual le da propiedades especiales en la formación de películas y fibras. Se emplea en distintas áreas: alimenticia, agricultura, medicina, y tratamiento de aguas residuales [8].

El estudio cinético realizado es de utilidad en la evaluación del comportamiento térmico de ambos biomateriales y el efecto en cambios estructurales o morfológicos que ayuden al aumento de sus aplicaciones.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materias primas.

La quitina y el quitosano del camarón *Heterocarpus vicarius* con un grado de desacetilación de 24 y 36% respectivamente fueron suministrados por el Laboratorio de Polímeros POLIUNA de la Escuela de Química de la Universidad Nacional de Costa Rica.

### 2.2. Análisis termogravimétricos.

**2.2.1. Análisis dinámicos.** La metodología utilizada fue la ASTM E 1131. Las muestras de quitina y quitosano tenían una masa entre 2 y 4 miligramos, el programa de calentamiento iba de 20 a 700°C con una velocidad de calentamiento de 10 grados/min, un flujo de nitrógeno de 40 mL/min. El equipo utilizado fue un TGA Q500 V6.5 del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante, España. De los derivatogramas, se obtuvieron las temperaturas de máxima velocidad de descomposición, se seleccionaron 4 temperaturas antes y dos después para realizar las isotermas como indica la literatura [9].

**2.2.2. Análisis isotérmicos.** Para seleccionar el tiempo correcto de las isotermas se realizaron 3 isotermas a 315°C a 10, 15 y 20 minutos con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. El programa de

calentamiento fue de 50 a 315°C a 10 grados/min, al terminar el tiempo de la isoterma, se calentó a 500°C, a la velocidad de 20 grados/min. Las isotermas para la quitina se realizaron a 350, 360, 370, 380, 390 y 400°C, para el quitosano fueron: 270, 280, 290, 300, 310 y 320°C. El programa de calentamiento fue de 30°C a la temperatura seleccionada a 10 grados/min, la isoterma se mantuvo 20 minutos, al finalizar se calentó a 700°C a 10 grados/min, el flujo de nitrógeno fue de 40 mL/min.

**2.2.3. Aplicación de modelos.** Al aplicar los distintos modelos se utilizaron las ecuaciones antes mencionadas. Para cada modelo, se obtuvieron los gráficos y se observaron las tendencias mediante el programa “*Universal Analysis 2000*” para el manejo de termogramas y “*Microsoft Excel*” para el tratamiento de datos. Los datos experimentales se registraron cada seis segundos [10].

Los valores que determinaron los modelos más adecuados para ambas degradaciones fueron el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y el error estándar de cada tendencia. El  $r^2$  establece la proporción explicada por un modelo de regresión, puede estar entre 0 y 1, entre más cerca de la unidad, el modelo explica de una mejor manera la variabilidad de la variable dependiente. Por otro lado, el error estándar muestra la diferencia de la variable dependiente real con la estimada, entre menor sea, el modelo es el más adecuado [10].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Análisis termogravimétricos.** En las Figuras 1 y 2 se muestran los análisis termogravimétricos (isotermas) de la quitina y el quitosano, respectivamente. La Figura 1 muestra el descenso de la masa de la quitina conforme avanza el tiempo en cada isoterma. Con excepción de las dos primeras isotermas, las curvas se solapan en el tramo final y alcanzan más rápidamente una masa final de un 20% en relación a la inicial, conforme aumenta la temperatura de la isoterma. En el caso del quitosano (véase la Figura 2), se evidencia un comportamiento diferente al de la quitina; pues las curvas de las isotermas no se solapan en ninguna de las temperaturas evaluadas.

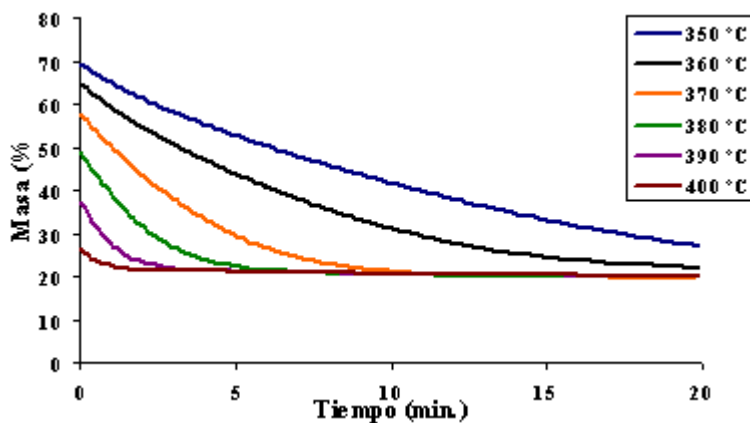


Figura 1. Análisis termogravimétricos en modo isoterma de la quitina a diferentes temperaturas.

### 3.2. Aplicación de modelos cinéticos.

**3.2.1. Modelo de la ecuación de cinética estándar.** Este modelo (ecuación (3)), permite obtener los parámetros cinéticos  $k(T)$  y el orden de reacción  $n$  al representar el  $\ln(1-\alpha)$  en función de  $\ln(d\alpha/dt)$ . En las Figuras 3 y 4, se observan las curvas correspondientes a cada temperatura de la isoterma para la quitina y el quitosano.

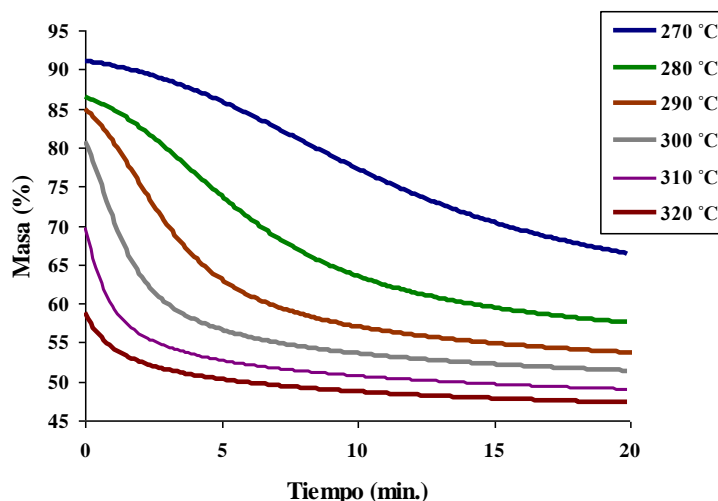


Figura 2. Análisis termogravimétricos en modo isoterma del quitosano a diferentes temperaturas.

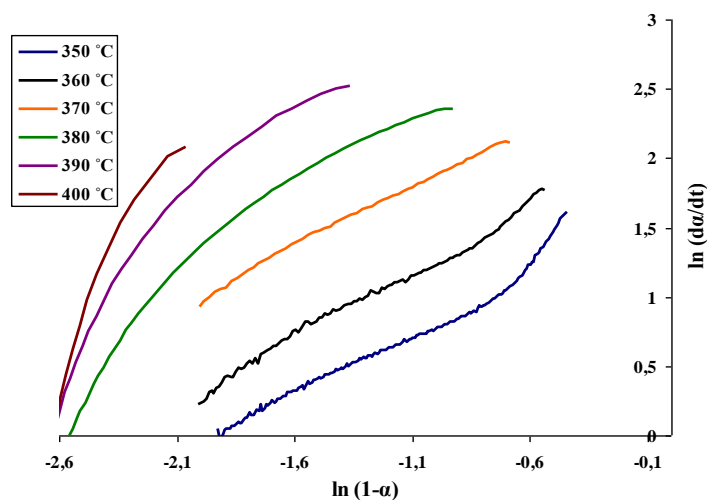


Figura 3. Aplicación del modelo de la ecuación cinética estándar para la quitina.

Con los resultados observados en ambas figuras, se determina que el modelo de la ecuación de la cinética estándar, es más apropiado para el quitosano que para la quitina. En el caso de la quitina, como se observa en la Tabla 1, algunos de los coeficientes de determinación se alejan de manera robusta de la unidad. Además, los altos valores en los errores estándar de la quitina evidencian que el modelo se adapta menos.

Tabla 1. Valores de la constante cinética  $k(T)$  y orden de reacción ( $n$ ) para cada isoterma según el modelo de la ecuación cinética estándar para la quitina junto con los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándares.

<i>Temperatura °C</i>	<i>k(T)</i>	<i>n</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>Error estándar</i>
350	6	0,90	0,97	0,07
360	9	0,95	0,99	0,04
370	16	0,87	0,99	0,02
380	1821	3,55	0,81	0,91
390	123871	5,04	0,82	0,75
400	1,095x10 <sup>9</sup>	8,23	0,95	0,26

Tabla 2. Valores de las constantes cinéticas  $k(T)$  y ordenes de reacción ( $n$ ) para cada isoterma según el modelo de la ecuación cinética estándar para el quitosano junto con los respectivos coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándar.

<i>Temperatura °C</i>	<i>k(T)</i>	<i>n</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>Error estándar</i>
270	9	3,75	0,97	0,04
280	57	5,08	0,98	0,06
290	482	6,71	0,99	0,07
300	2.469	7,68	0,99	0,05
310	6.708	7,75	0,99	0,03
320	19.990	8,07	0,99	0,04

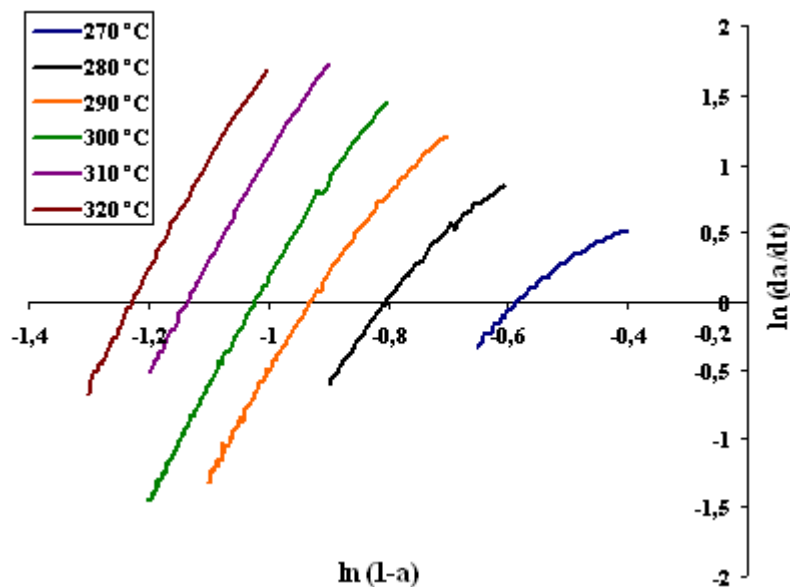


Figura 4. Aplicación del modelo de la ecuación cinética estándar para el quitosano.

Conforme asciende la temperatura, la constante  $k(T)$  aumenta de valor como hace referencia Vega [1], ya que estos valores son una medida del avance de la descomposición de la quitina. Es importante mencionar que, a pesar del adecuado comportamiento de este modelo para el quitosano, los valores obtenidos de “n” son muy diferentes a los asumidos por otros investigadores [5, 13].

**3.2.2. Modelo de la ecuación de Arrhenius.** El modelo de Arrhenius se basa en la ecuación (4), en la que se representa el inverso de la temperatura contra el logaritmo neperiano de la constante cinética obtenida por el modelo estándar. En las Figuras 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos para la quitina y el quitosano, respectivamente. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de ambas figuras, se observan en la Tabla 3. Se calculó la energía de activación y el factor preexponencial.

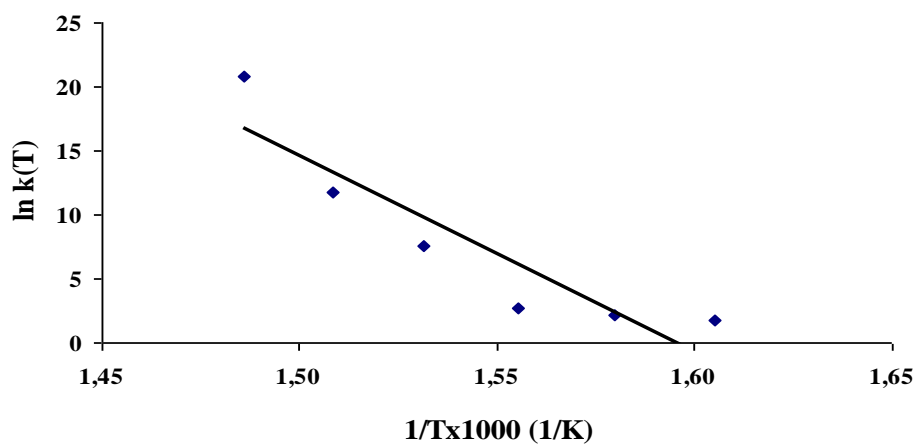


Figura 5. Representación del  $\ln k(T)$  en función de  $1/T$  a partir del modelo de la ecuación de Arrhenius en la degradación de la quitina.

Como se aprecia en ambas figuras, el modelo se acopla más satisfactoriamente para el quitosano. Esto se comprueba con el valor de la regresión ( $r^2$ ) observada en la Tabla 3, los datos revelan que la linealidad del quitosano se encuentra un trece por ciento sobre la de la quitina. Además, el error estándar de la quitina es muy superior al del quitosano, por lo que corrobora la menor aplicabilidad para el primer compuesto.

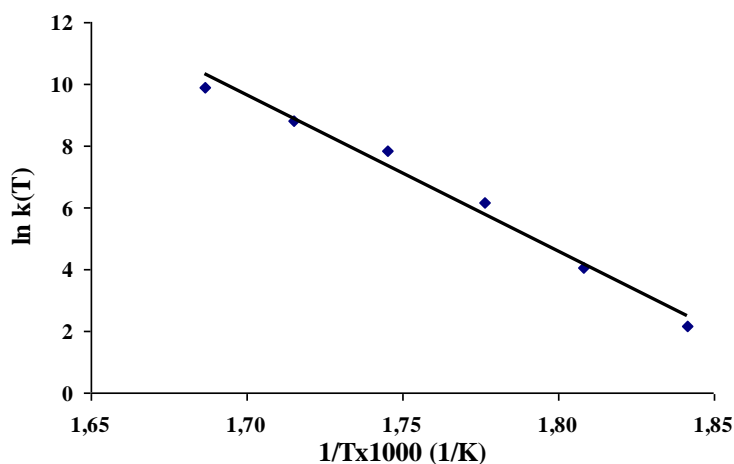


Figura 6. Representación del  $\ln k(T)$  en función del inverso de la temperatura absoluta a partir del modelo de Arrhenius en la degradación del quitosano.

Tanto la energía de activación como el factor preexponencial son mayores en magnitud para la quitina, debido a su superior resistencia a la temperatura y al tiempo, que provoca la necesidad de un mayor salto energético para la espontaneidad de la reacción, la quitina posee una interacción más cercana entre sus cadenas debidas a la cristalinidad de su estructura producto de la presencia de puentes de hidrógeno más fuertes entre el carbonilo del grupo acetilo y el hidrógeno del hidroxilo del carbono 6.

Tabla 3. Valores de energía de activación ( $E_{act}$ ) y factor de frecuencia ( $A$ ) para la quitina y el quitosano según modelo de Arrhenius junto con sus respectivos coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándar.

Muestra	$E_{act}$ (J/mol)	$\ln A$	$r^2$	Error estándar
Quitina	$1,27 \times 10^6$	243,61	0,83	3,40
Quitosano	$4,20 \times 10^5$	95,46	0,98	0,41

Por lo que respecta al factor preexponencial, el quitosano muestra un menor valor respecto a



la quitina, lo cual podría parecer contradictorio en primera instancia. Se esperaría que al disminuir el valor de A se incrementara el de la energía de activación, pero no sucede así. Este fenómeno se conoce como *efecto de compensación cinética*, el cual indica que la reducción de la constante cinética, que se debería dar al aumentar la energía de activación, no ocurre debido al incremento del factor preexponencial, los dos valores cambian de forma paralela para mantener en equilibrio la constante [1].

**3.2.3. Modelo de Mc Callum.** Éste es otro de los modelos cinéticos en modo isoterma, utiliza la ecuación (5) y se representa el inverso de la temperatura en función del  $\ln t$  para un porcentaje de conversión dado. Se obtiene la energía de activación de la pendiente, valor constante a esa conversión dada. Los valores relacionados con la quitina y el quitosano se observan en las Figuras 7 y 8 y las Tablas 4 y 5.

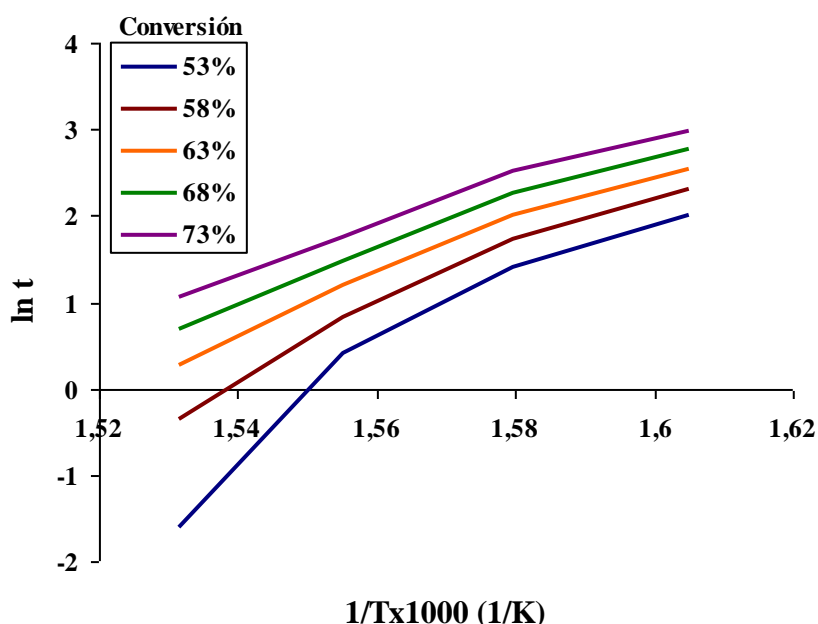


Figura 7. Aplicación del modelo de *Mc Callum* en la degradación de la quitina.

Los valores de energía de activación son superiores para la quitina (221-400 kJ/mol) en relación al quitosano (214-368 kJ/mol), lo que complementa los resultados anteriores que establecen a la primera como un material más resistente a la temperatura, debido a su superior cristalinidad producto de una mayor capacidad de formación de enlaces de hidrógeno.

En relación a resultados de otros investigadores, *De Britto et al.* [5] reportan que las energías de activación del quitosano oscilan entre 138 y 157 kJ/mol, valores inferiores a los obtenidos en este trabajo; además, la energía aumenta conforme crece la conversión, fenómeno contrario al visto en la presente investigación; la razón de ambas diferencias se puede deber a que las isoterma se realizan a menores valores de temperatura (220 a 280°C) comparados a los utilizados (270 a 320°C),

también ellos emplean en el análisis grados de conversión inferiores (5 a 19%) con respecto a los valores entre 20 y 34% que se utilizan en este proyecto.

Tabla 4. Valores de las energías de activación ( $E_{act}$ ) a diferentes conversiones de la quitina según modelo de *Mc Callum* junto con sus coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándar.

Conversión %	$E_{act}$ kJ/mol	$r^2$	Error estándar
53	400	0,92	0,53
58	300	0,97	0,24
63	259	0,98	0,16
68	237	0,99	0,13
73	221	0,99	0,11

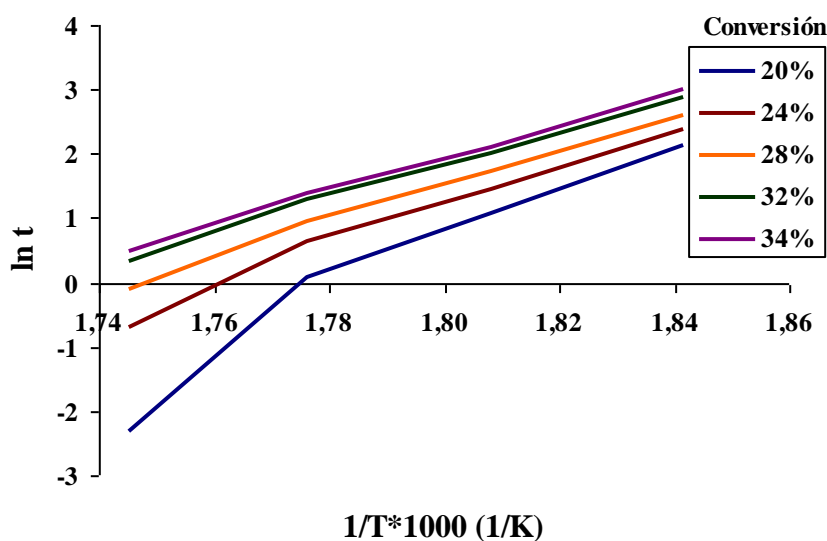


Figura 8. Aplicación del modelo de *Mc Callum* en la degradación del quitosano.

*Qu et al.* [13] también reportan datos de energía de activación para el quitosano, se encuentran entre 153 y 162 kJ/mol, datos por debajo de los calculados; de igual manera utilizan temperaturas menores para la isoterma, por debajo de la temperatura de máxima rapidez de degradación, y conversiones menores al 25%.

En el caso de la quitina, se han obtenido datos de energía que rodean 221 kJ/mol, al igual que los casos anteriores, con valores inferiores a los alcanzados en esta investigación [14].

Tabla 5. Valores de las energías de activación,  $E_{act}$ , a diferentes conversiones del quitosano según modelo de *Mc Callum* junto con sus coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándar.

Conversión %	$E_{act}$ kJ/mol	$r^2$	Errores estándar
20	368	0,94	0,56
24	258	0,98	0,20
28	230	0,99	0,11
32	217	0,99	0,07
34	214	0,99	0,07

En ambos aportes de la literatura se debe considerar las diferencias en el grado de desacetilación del quitosano utilizado y, por consiguiente, las variaciones en cristalinidad dependientes de la formación de enlaces de hidrógeno.

Como ya se mencionó, en ambos casos la energía de activación se hace menor al aumentar el porcentaje de conversión, a mayor masa degradada existe una menor cantidad de cadenas moleculares unidas por lo que se hace más simple la descomposición de la molécula. Cabe resaltar de igual manera que ambos materiales muestran buenos valores de regresión lineal y errores estándar pequeños. Algo importante de mencionar es que conforme aumenta la conversión del polímero, decrece su error.

En relación al modelo de *Arrhenius*, los valores de la energía son aproximadamente 10 veces mayores para el primero, pero el de *Mc Callum* obtuvo una mejor linealidad para la quitina al obtener la energía de activación, lo cual hace pensar que la exactitud de los últimos valores es mejor.

**3.2.4. Modelo de *Mc Callum* y *Schoff*.** La aplicación de este modelo se realiza graficando el inverso del tiempo contra  $t/P$ , donde  $P$  es una medida de la conversión dada por  $P = 1 - (W/W_i)$ , con  $W$  como la masa a un tiempo  $t$  y  $W_i$  como la masa inicial, para que por medio de la ecuación (6) se pueda obtener el orden de reacción relacionado con la pendiente y la constante térmica por el intercepto con las ordenadas. Al observar las Figuras 9 y 10 se infiere que no es un modelo adecuado ni para la quitina ni el quitosano, no hay una linealidad aparente; la aplicación de esta tendencia es buena con grados de conversión menores al 30%, además advierten que no se adapta a sistemas de reacción con órdenes de reacción iguales a uno [6].

Por otro lado, lo escrito en el párrafo anterior, explica por qué el modelo cinético estándar no

es apto para el estudio de la degradación de estos dos biomateriales, ya que si se revisan los resultados en cuanto a los órdenes de reacción dados por ese modelo, en las últimas tres temperaturas de estudio de la quitina y en todas las correspondientes al quitosano, los valores difieren de la unidad, de ser reales esos datos, el modelo *Mc Callum* y *Schoff* se acoplaría a perfección.

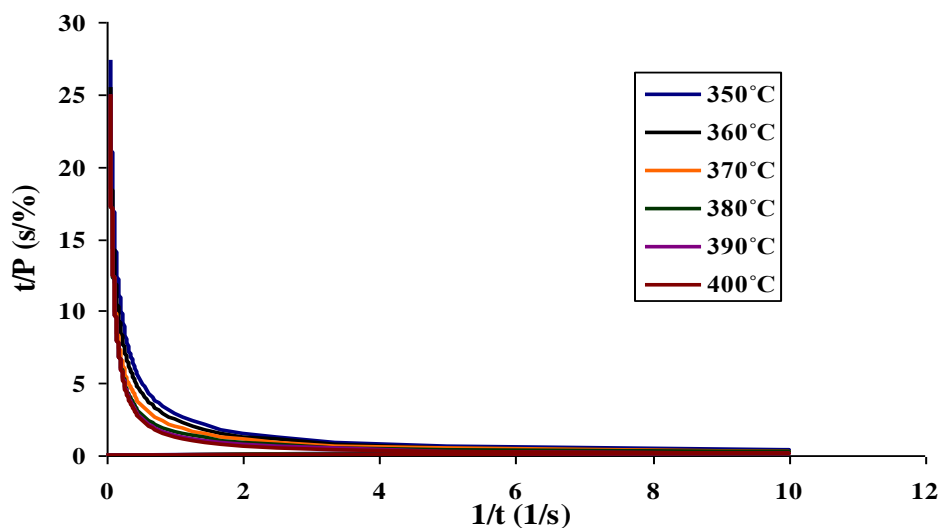


Figura 9. Aplicación del modelo de *Mc Callum* y *Schoff* en la degradación de la quitina.

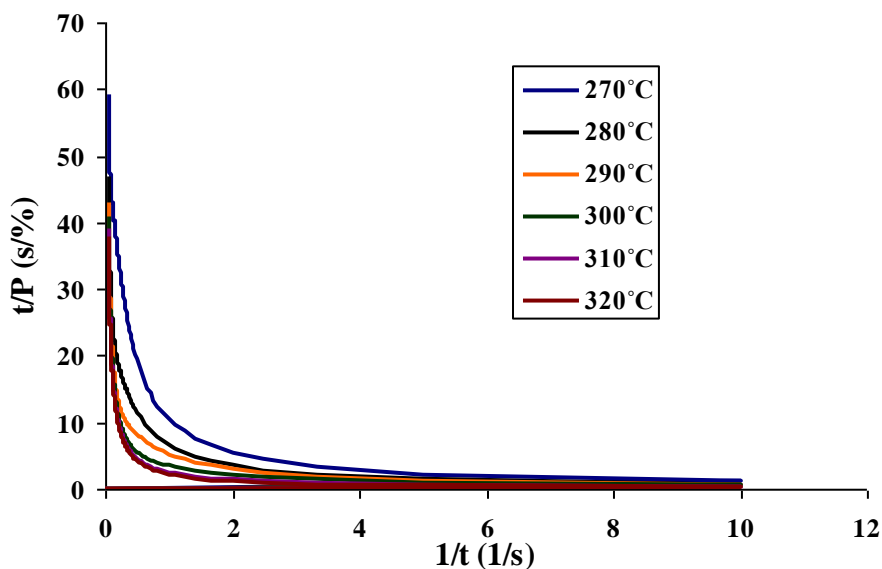


Figura 10. Aplicación del modelo de *Mc Callum* y *Schoff* en la degradación del quitosano.

**3.2.5. Modelo de *Klaric*.** Este modelo se basa en los datos obtenidos de la representación del inverso de la temperatura en función del logaritmo neperiano de  $d\alpha/dt$  máximo ( $V_{max}$ ), con el fin de determinar la energía de activación (Figuras 11 y 12). Los resultados obtenidos no concuerdan con los datos encontrados por los modelos anteriores. En este caso la energía de activación es mayor

para degradar el quitosano que para la quitina.

Asimismo, este método es difícil de aplicar a bajas temperaturas por la dificultad de estimar el máximo de velocidad [6] y sólo permite calcular la energía de activación de un material.

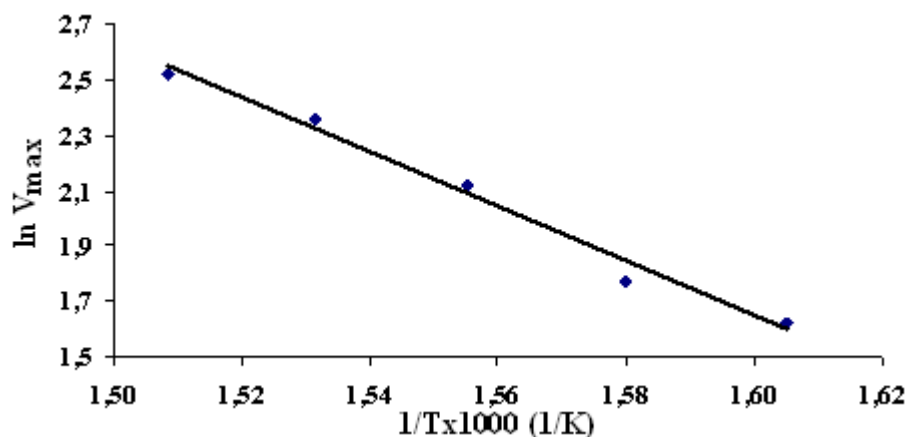


Figura 11. Aplicación del modelo de *Klaric* en la degradación de la quitina.

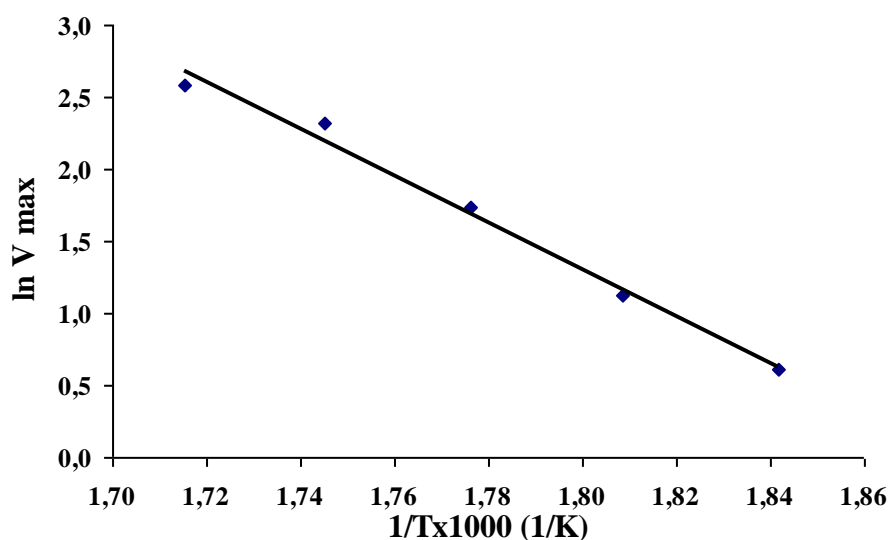


Figura 12. Aplicación del modelo de *Klaric* en la degradación del quitosano.

Tabla 6. Valores de las energías de activación,  $E_{act}$ , de la quitina y el quitosano según modelo de *Klaric* junto con sus coeficientes de determinación ( $r^2$ ) y errores estándar.

<i>Material</i>	<i><math>E_{act}</math> kJ/mol</i>	<i><math>r^2</math></i>	<i>Error estándar</i>
Quitina	82	0,98	0,24
Quitosano	135	0,99	0,44

Al comparar los valores de energía de activación con resultados del modelo de *Arrhenius* y

*Mc Callum*, estos datos se encuentran por debajo en varios órdenes de magnitud, aunque las regresiones lineales ( $r^2$ ) son muy cercanas a la unidad, por lo que hace pensar que los datos están cercanos a la realidad, y además los errores estándar para ambos biomateriales son pequeños.

**3.3. Comparación entre quitina y quitosano.** Como ya se ha mencionado, la diferencia entre la quitina y el quitosano obtenidos a partir del camarón *Heterocarpus vicarius* está relacionado con la cristalinidad producto de los puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales.

Respecto a los resultados relacionados con los modelos cinéticos, ambas sustancias se comportan de diferente forma, el modelo cinético estándar y el de *Arrhenius* muestran mejores regresiones para el quitosano, aunque los órdenes de reacción sean distintos a la literatura [5, 13]; los modelos de *Mc Callum* y de *Klaric* se adaptan muy bien al mecanismo en el cual se descomponen, ya que la regresión lineal de dichas curvas es muy cercana al valor unitario. El sistema de *Mc Callum* y *Schoff*, en definitiva no se puede utilizar para el estudio de la cinética de la quitina y el quitosano, debido a que sus valores no lo permiten.

Considerando los resultados de los coeficientes de determinación ( $r^2$ ), los cuatro modelos de los cuales se tienen resultados se adaptan a la degradación del quitosano; en el caso de la quitina, no se puede decir lo mismo, el modelo estándar y el de *Arrhenius* muestran bajas regresiones.

Según el promedio de la magnitud de los errores estándar obtenidos para cada modelo, se obtiene la Tabla 7 donde se colocan de arriba hacia abajo los modelos cinéticos del más al menos adecuado para cada material. Es importante notar que la mejor linealidad obtenida en todos los modelos es la del quitosano, este polímero cumple mejor con el estilo de degradación planteado comparado con la quitina.

Tabla 7. Resultados de los errores estándar promedio para cada modelo cinético aplicado y material según los parámetros cinéticos obtenidos mediante los distintos modelos.

Aplicabilidad	Quitina		Quitosano	
	Modelo	Error estándar	Modelo	Error estándar
1	<i>Mc Callum</i>	0,23	Ecuación estándar	0,05
2	<i>Klaric</i>	0,24	<i>Mc Callum</i>	0,20
3	Ecuación estándar	0,34	<i>Arrhenius</i>	0,41
4	<i>Arrhenius</i>	3,40	<i>Klaric</i>	0,44

También, se debe notar que a pesar de los buenos valores de los parámetros estadísticos obtenidos por la aplicación del modelo de la ecuación cinética estándar, los órdenes de reacción no poseen un significado fisicoquímico lógico, ya que no se han reportado datos de esa magnitud para otro material, además esos valores no deben variar con la temperatura, lo que ocurre en este caso,

debido a esto el modelo matemático se descarta para aplicarlo en ambos biomateriales.

Como resumen, las diferencias presentes en el quitosano tanto en propiedades físicas como químicas tienen su explicación en el proceso de obtención de éste a partir de la quitina, las condiciones drásticas de la reacción al inmiscuirse el hidróxido de sodio dentro de la red ordenada hacen decrecer la cristalinidad y su estabilidad térmica, y es por ello que aumenta su rango de aplicaciones, por su mayor facilidad de disolución y tratamiento para utilizar como principio activo en formulaciones en muchos campos que se han mencionado [11].

## CONCLUSIONES

Por los valores de los errores estándar y coeficientes de determinación obtenidos, se tiene que el modelo de *Mc Callum* es el más adecuado para la degradación de la quitina y el de la ecuación estándar para el quitosano. Según éste último, a mayor temperatura, mayor es la constante cinética, ya que es signo del avance de la degradación de la quitina y el quitosano. Según el modelo de la ecuación de *Arrhenius*, la quitina sigue esta ecuación:  $\ln k(T) = 243,61 - (152.700/T)$ , y el quitosano la siguiente:  $\ln k(T) = 95,457 - (50.491/T)$ , donde  $k(T)$  es la constante cinética y  $T$  la temperatura. Según el modelo de *Klaric*, la quitina sigue la ecuación:  $\ln V_{\max} = 17,338 - (9.806,6/T)$  y el quitosano:  $\ln V_{\max} = 30,595 - (16.271/T)$ , donde  $V_{\max}$  es la máxima velocidad de degradación y  $T$  la temperatura. Las energías de activación fueron mayores para la quitina con respecto al quitosano según los modelos de *Arrhenius* y *Mc Callum*, es decir, la energía necesaria para degradar a la primera es superior, debido a su cristalinidad y formación de enlaces de hidrógeno. Según el modelo de *Klaric*, la energía de activación es superior para el quitosano, debido a que a valores máximos de rapidez de degradación, el comportamiento es inverso al de los demás modelos y se necesita más energía para degradar al compuesto desacetilado.

**Agradecimientos.** Los autores están agradecidos con el *Laboratorio de Polímeros POLIUNA* de la *Universidad Nacional de Costa Rica*, al *Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC* y el *Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante de España* por su apoyo en el préstamo de sus equipos, materiales e infraestructura.

## REFERENCIAS

- [1] Vega J. *Modificación de las propiedades de adición de nanosílices con diferente polaridad superficial*, Tesis Doctoral. Alicante, España. Universidad de Alicante, 2005.
- [2] Katime I. “*Química Física Macromolecular*”. Volumen II. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2002; Seymour R, Carraher C. “*Introducción a la Química de los Polímeros*”, 1ª Edición. España: Editorial Reverté, 1995
- [3] Lefebvre J, Duquesne S, Mamleev V, Le Bras M, Delobel R, *Polymers of Advanced Technology*,

14, 796 (2003)

[4] Budrugauc P, Segal E, Popescu C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 355 (2003)

[5] De Britto D, Campana S, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 353 (2004)

[6] Robertson J. *Thermal degradation studies of polycarbonate*, Tesis Doctoral. Virginia, Estados Unidos de América. Instituto Politécnico de Virginia, 2001

[7] Madrigal S “*Obtención de quitosano a partir del langostino (Pleuroncodes planipes) y valoración de sus propiedades farmacéuticas*”, Tesis de Licenciatura. Heredia, Costa Rica. Universidad Nacional, 2003

[8] Esquivel M “*Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del langostino Pleuroncodes planipes*”, Tesis de Licenciatura. Heredia, Costa Rica. Universidad Nacional, 2005

[9] Mothé C, Araujo C, Oliveira M, Yoshida M, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **67**, 305 (2002).

[10] Gómez M. *Elementos de Estadística Descriptiva*, 1ª Edición. Costa Rica: EUNED, 2003, p. 495-499

[11] Binns A “*Identificación y caracterización de quitoooligómeros obtenidos por hidrólisis química del quitosano proveniente del camarón camello real (Heterocarpus vicarius)*”, Tesis de Licenciatura. Heredia, Costa Rica. Universidad Nacional, 2006

[12] Zhang Y, Xue C, Xue Y, Gao R, Zhang X, *Carbohydrate Research*, **340**, 1914 (2005)

[13] Qu X, Wirsén A, Albertson A, *Polymer*, **41**, 4841 (2000)

[14] Wanjun T, Cunxin W, Donghua C, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 389 (2005)