

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROPARTICULAS DE LIGNINA Y ÁCIDO POLILÁCTICO PARA SU EMPLEO EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE AZADIRACTINA

Bressán, Luisina

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-CONICET-UNL

Director/a: Estenez, Diana Alejandra

Codirector/a: Taverna, María Eugenia

Área: Ingeniería

Palabras claves: Lignina, azadiractina, liberación controlada

Título del proyecto: "Monómeros y Polímeros Funcionales Basados en Recursos Naturales Vegetales para Aplicaciones en Materiales, Energía y Agroquímicos de Bajo Impacto Ambiental"

Instrumento: CAID (Código: 50620190100093LI)

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Directora: Dra. Diana Estenez

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de sistemas poliméricos basados en polímeros provenientes de fuentes renovables es un área de relevancia tecnológica. En este sentido, las ligninas presentan un gran potencial ya que son biopolímeros aromáticos, subproductos de actividades agrícolas e industriales, y que además constituyen la segunda fuente de biomasa más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Una aplicación prometedora y de alto valor agregado consiste en el empleo de lignina para la obtención de micropartículas en sistemas de liberación controlada de agroquímicos (Li et al., 2017). Los agroquímicos son utilizados para prevenir, repeler o controlar plagas de origen animal y vegetal. Una posible clasificación es de acuerdo a su origen sintético y natural (biopesticidas). Desde una perspectiva ambientalmente amigable, es deseable el reemplazo del uso de pesticidas sintéticos por biopesticidas. Entre la gran diversidad de biopesticidas, es de especial interés el estudio y aplicación de la azadiractina como insecticida. La azadiractina es un biopesticida fotosensible que se encuentra en el árbol de Neem. A fin de evitar su fotosensibilidad, se ha estudiado la encapsulación de azadiractina en diferentes polímeros (Jerobin et al., 2012). Por otro lado, en el área de liberación controlada de agroquímicos, se ha reportado el uso de mezclas de ácido poliláctico (PLA) y otros polímeros (Rytcher et al., 2019); principalmente porque el PLA comercial es económico y accesible como transportador de pesticidas.

En este trabajo, se propone desarrollar formulaciones basadas en micropartículas de lignina de tipo iónica y PLA para la liberación controlada de azadiractina.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo incluyen la caracterización de una lignina técnica; la preparación y caracterización de micropartículas de lignina y PLA; y la determinación de la eficiencia de encapsulación de la azadiractina.

METODOLOGÍA

Materiales

Se emplearon una lignina iónica proveniente de abeto (madera blanda) y PLA comercial Natureworks Ingeo 2500 HP. La azadiractina de grado técnico de pureza 37,6% m/m fue provista por la empresa Wayne agro. Los siguientes reactivos químicos se utilizaron tal como se recibieron: bromuro de potasio (Cicarelli), nitrato de sodio (Anedra), etanol (Cicarelli), alcohol polivinílico (PVA; 205 kDa; 87,7% hidrolizado; Sigma Aldrich), diclorometano (DCM; Anedra), acetonitrilo (grado HPLC, Sintorgan), ácido acético glacial (reactivo analítico, Anedra). Se utilizó para todas las diluciones agua ultrapura (0,055 $\mu\text{S/cm}$) la cual fue obtenida de un equipo de purificación OSMOION.

Caracterización de la lignina

Para la caracterización de la lignina se determinó humedad y cenizas por gravimetría, contenido de S, O, N y C mediante análisis elemental, masas molares promedio por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), estabilidad térmica por termogravimetría (TGA) y grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La asignación de bandas de FTIR fue realizado de acuerdo a El Mansouri y Salvadó (2007).

Síntesis de micropartículas de PLA/lignina y eficiencia de encapsulación

La síntesis de las micropartículas se llevó adelante mediante el método de extracción- evaporación de solvente. La composición de los sistemas se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de los sistemas particulados de PLA y lignina/PLA

Sistemas	Composición	
	PLA (%m/m)	Lignina (%m/m)
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	25	75

Para la síntesis de las partículas de PLA (sistema 1), se emplearon 2 mL de una solución de PLA en DCM al 5% m/v. La azadiractina se añadió a la solución en una concentración del 10% m/m respecto al polímero. A continuación, la solución se homogeneizó con 17 mL de solución de PVA al 2% m/m durante 5 minutos a 5000 rpm. Luego, se agregó 10 mL de solución de PVA 2% m/m y 60 mL de agua a la suspensión y se continuó agitando durante 30 minutos. El disolvente orgánico se eliminó por evaporación. Las micropartículas sólidas se lavaron dos veces y centrifugaron a 2000 rpm durante 3 minutos. Posteriormente, fueron liofilizadas. Para las partículas de PLA/lignina (sistemas 2-4) se empleó la misma metodología variando la cantidad de lignina en un 25, 50 y 75% m/m respecto al PLA. La morfología de las partículas se estudió por microscopía óptica. El tamaño medio se determinó utilizando un software de procesamiento de imágenes después de analizar 500 partículas por muestra.

En la determinación de eficiencia de encapsulación se pesaron aproximadamente 10 mg de partículas en 10 mL de etanol que fueron agitados a 50 rpm durante 24 h para la extracción del insecticida. La cantidad de azadiractina encapsulada fue caracterizada por cromatografía

líquida de alta performance (HPLC) con un detector UV-vis a 214 nm empleando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo/agua (50:50 v/v) a un caudal de 1,0 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La lignina iónica posee un contenido de humedad y cenizas de 0,60 y 23,34% m/m, respectivamente. De acuerdo a los resultados de análisis elemental, el contenido de C, N, S e H es 66,26, 0,26, 0,71 y 8,27%, respectivamente. Las masas molares medias (\bar{M}_w y \bar{M}_n) arrojan valores de 3718 y 768 g/mol. Los valores hallados son similares a los reportados en literatura (El Mansouri y Salvadó, 2007). El espectro FTIR de lignina iónica se muestra en la figura 1.

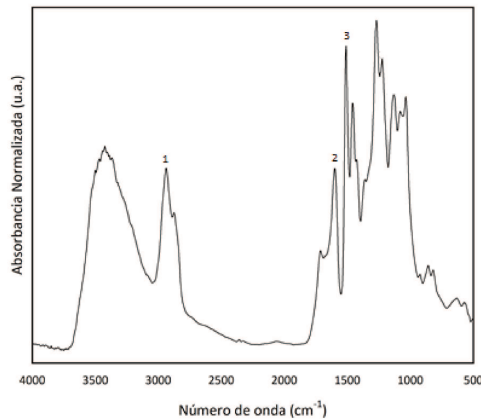


Figura 1: Espectro de FTIR de la lignina iónica

Se identifica la presencia de grupos hidroxilos a 3400cm^{-1} (1) mientras que entre $1539\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ y $1505\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ (2 y 3) se observan las vibraciones de anillo aromático característico de la lignina. En relación a la estabilidad térmica de la lignina, se pudo observar un residuo carbonoso del 5% m/m y una temperatura máxima de degradación a aproximadamente 365°C . Las micropartículas de PLA y PLA/lignina se muestran en la figura 2.

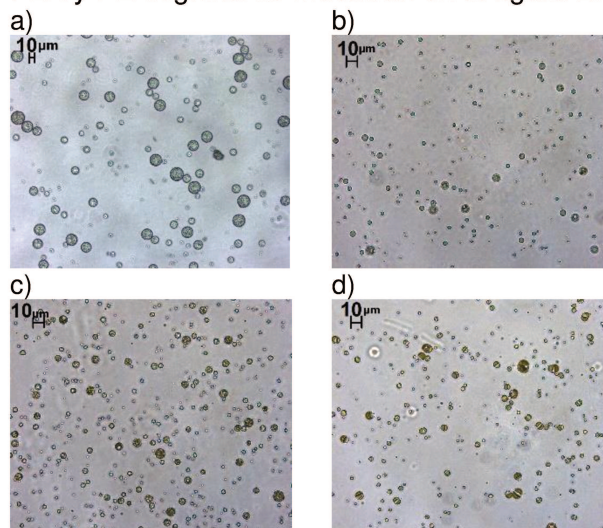


Figura 2: Microscopía óptica de: a) sistema 1; b) sistema 2; c) sistema 3; d) sistema 4

Las micrografías muestran que las partículas son esféricas. A medida que aumenta la cantidad de lignina, se observa una leve deformación en la estructura esférica de las mismas. La tabla 2 muestra el tamaño medio y la eficiencia de encapsulación de los diferentes sistemas. Si bien las partículas de PLA poseen un tamaño medio superior a los sistemas PLA/lignina, se observa que a medida que aumenta el contenido de lignina hay un leve incremento del tamaño de aproximadamente el 30%. Esto explica el leve incremento de la eficiencia de encapsulación de los sistemas que contienen mayor proporción de lignina.

Tabla 2. Resumen de tamaños medios de sistemas PLA/lignina y eficiencias de encapsulación.

Sistemas	Tamaño medio* (μm)	Eficiencia de encapsulación (%m/m de azadiractina)
1	15,97 ($\pm 5,71$)	-
2	3,92 ($\pm 1,44$)	19,09
3	4,75 ($\pm 1,51$)	19,61
4	5,21 ($\pm 1,68$)	24,77

* Los tamaños medios se hallaron para las partículas sin azadiractina

CONCLUSIONES

Se prepararon micropartículas basadas en lignina iónica y PLA para la encapsulación de azadiractina. Las partículas son esféricas y exhiben un tamaño superior cuando son de PLA sin agregado de lignina. Sin embargo, para los sistemas lignina/PLA el tamaño medio aumenta levemente con el aumento en el contenido de lignina. Esto trae aparejado un leve incremento en la eficiencia de encapsulación del principio activo para los sistemas que contienen lignina. Se espera poder evaluar los perfiles de liberación de los sistemas estudiados y estudiar la estabilidad frente a la luz solar de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- El Mansouri, N. E., Salvadó, J.**, 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial crops and products*, 26(2), 116-124.
- Jerobin, J., Sureshkumar, R. S., Anjali, C. H., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N.**, 2012. Biodegradable polymer based encapsulation of neem oil nanoemulsion for controlled release of Aza-A. *Carbohydrate polymers*, 90(4), 1750-1756.
- Li, Y., Zhou, M., Pang, Y., Qiu, X.**, 2017. Lignin-based microsphere: preparation and performance on encapsulating the pesticide avermectin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 3321-3328.
- Rychter, P., Lewicka, K., Rogacz, D.**, 2019. Environmental usefulness of PLA/PEG blends for controlled-release systems of soil-applied herbicides. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(33), 47856.