



Revista de la Sociedad Química del Perú

ISSN: 1810-634X

sqperu@gmail.com

Sociedad Química del Perú

Perú

Palencia, Manuel; Combatt, Enrique; Arrieta, Álvaro

MODIFICACIÓN DE POLIURETANOS QUÍMICAMENTE ACTIVOS MEDIANTE
POLI(VINILBENCIL-N-METIL-D- GLUCAMINA) PARA LA RETENCIÓN DE BORO

Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 82, núm. 3, julio-septiembre, 2016, pp. 352-
363

Sociedad Química del Perú

Lima, Perú

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371949374010>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

MODIFICACIÓN DE POLIURETANOS QUÍMICAMENTE ACTIVOS MEDIANTE POLI(VINILBENCIL-N-METIL-D-GLUCAMINA) PARA LA RETENCIÓN DE BORO

Manuel Palencia¹, Enrique Combatt², Álvaro Arrieta^{3*}

RESUMEN

El boro es un micronutriente esencial en el desarrollo, fortalecimiento y crecimiento de las plantas; sin embargo, este elemento posee un estrecho rango de esencialidad conllevando a que la determinación de los contenidos de boro en los suelos sea de vital importancia con el fin de garantizar que su fitodisponibilidad permanezca en un rango óptimo de concentraciones. En la actualidad, el desarrollo de materiales poliméricos basados en poliuretanos (PUs) con capacidad controlada de carga y descarga, alta resistencia a la intemperie, y que permitan la dosificación controlada y extracción de boro de las aguas de riego son de gran interés para aplicaciones en agricultura. Así, el objetivo del presente trabajo fue desarrollar polímeros de injerto basados en N-metil-D-glucamina (NMDG) a partir de matrices de PU químicamente activas con capacidad de retención de boro. Para esto, se sintetizó el vinilbencil-N-metil-D-glucamina (VbNMDG) a partir del cloruro de vinilbencilo y NMDG.

Posteriormente, se llevó a cabo la uretanización del VbNMDG con metilen difenil diisocianato (MDI); el PU resultante al poseer grupos lábiles, capaces de reaccionar en una segunda etapa vía radicales libres, fue polimerizado para llevar a cabo la formación de polímeros de injerto con cadenas de NMDG. Finalmente, la capacidad de retención de boro se determinó por el método de la azometina-H. Los resultados muestran que estos materiales poseen la capacidad de retener boro y pueden emplearse potencialmente en la fertilización agrícola de este micronutriente.

Palabras clave: Ácido bórico, N-metil-D-glucamina, poliuretano.

MODIFICATION OF ACTIVE-CHEMICALLY POLYURETHANES BY POLY(VINYLBENZYL-N-METHYL-D-GLUCAMINE) FOR BORON RETENTION

^a Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali – Colombia

² Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo Rural, Universidad de Córdoba, Montería – Colombia

³ Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Barrio Puerta Roja, Sincelejo – Colombia.
alvaroangel.arrieta@gmail.com

ABSTRACT

Boron is an essential micronutrient for the development, strengthening and growth of the plants; however, range essentiality of this element is narrow producing that its determination in the soils is an aspect very important to warrant its phytoavailability within an optimum concentration range. At the present, the development of polymer materials based in polyurethanes (PUs) with controlled capacity of uptake and release, high weatherability, and which permit controlled extraction and dosing of boron from irrigation water are of great interest for applications in agriculture. Thus, the objective of this study was to develop grafting polymers based in N-methyl-D-glucamine (NMDG) from active-chemically PU matrixes with boron retention properties. For that, vinyl-benzyl-N-methyl-D-glucamine (VBNMDG) was synthesized from vinylbenzyl chloride and NMDG. Later, urethanization of VBNMDG was performed by the reaction with methylene-diphenyl-diisocyanate (MDI); resulting PU has reactive groups capable to react in a second stage by free radical polymerization to produce grafting polymers with NMDG chains. Finally, boron retention capacity was determined by azomethine-H method. Results show that these materials have boron retention capacity and that these can potentially be used for agricultural fertilization with it.

Key words: Boric acid, N-methyl-D-glucamine, polyurethane.

INTRODUCCIÓN

El boro es un elemento químico que se encuentra presente en la naturaleza a través de diversas formas químicas; entre ella, las más comunes son el ácido bórico y otras especies asociadas al anión borato. Desde un punto de vista de nutrición vegetal, el boro es considerado un micronutriente esencial que se encuentra asociado con el crecimiento, fortalecimiento y desarrollo de las plantas, los frutos y las semillas, esto es debido a su participación en un gran número de procesos biológicos; por consiguiente, es ampliamente aceptado que el boro juega un papel importante en la producción y en la calidad de los productos agrícolas¹⁻². Sin embargo, tanto el exceso como la deficiencia de este elemento produce efectos negativos que conllevan a un mal funcionamiento fisiológico de las plantas, una disminución del rendimiento de los cultivos e incluso a la muerte de ellas². La relevancia del boro en el funcionamiento de la planta y el estrecho rango de esencialidad hace que la determinación de los contenidos de boro en los suelos y en aguas de riego, sean de gran importancia para garantizar que su fitodisponibilidad permanezca dentro de los valores adecuados de concentraciones³.

El ácido bórico se caracteriza por formar complejos con una gran variedad de azúcares y otros compuestos que presentan en su estructura grupos *cis*-hidroxilo. La capacidad que presenta dicho elemento para estabilizar moléculas a través de dichos complejos se considera la base principal para entender el rol tan importante que juega el boro en los sistemas biológicos. La estabilidad del complejo formado depende fuertemente del tipo de poliol utilizado, por ejemplo, se ha demostrado que complejos estables son formados cuando se emplean polioles con sistemas *cis*-diol como el D-sorbitol, la N-metil-D-glucamina (NMDG) y la

D-ribosa⁴. Recientemente, se ha reportado la modificación de membranas de ultrafiltración con polímeros basados en NMDG y capacidad de retención de boro⁵.

Por otro lado, los poliuretanos (PUs) son una familia de polímeros que brindan una amplia versatilidad, durabilidad y resistencia. Se caracterizan por presentar el grupo uretano ($R-N=C=O$) en su cadena principal, resultante de la reacción de policondensación entre una especie con grupos hidroxilos (por ej., polioles) y un isocianato polifuncional. Las propiedades y funcionalidad final de los PUs pueden ser controladas mediante la selección y combinación de sus precursores. De este modo, por ejemplo, se puede modificar la rigidez de la estructura polimérica, su flexibilidad u otras de sus propiedades mediante la inserción de monómeros con diversos grupos funcionales, tales como, grupos catiónicos, aniónicos y neutros⁶.

Por otro lado, los polímeros de injerto son copolímeros ramificados donde sus ramificaciones corresponden a una cadena polimérica distinta en naturaleza al polímero que compone la cadena principal. La ventaja de este tipo de materiales al igual que los PUs es su amplia gama de propiedades y aplicaciones que pueden obtenerse mediante el control de la inserción de las cadenas de injerto^{7,8}.

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar polímeros de injerto basados en NMDG a partir de matrices de PU químicamente activas con capacidad de retención de boro. Estudios previos relacionados con la sinergia entre PUs y polioles funcionales basados en NMDG se han desarrollado previamente^{9,10,11}, sin embargo, en estos se trabajaron estrategias diferentes para la construcción del material (redes poliméricas interpenetrantes y uretanización de polioles de alto peso molecular)^{9,10}.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y materiales

El cloruro de vinilbencilo (VbCl, Aldrich) y la NMDG (Aldrich) se usaron para la síntesis del vinilbencil-N-metil-D-glucamina (VbNMDG); posteriormente, VbNMDG y metilen difenil diisocianato (MDI, Aldrich) se utilizaron para la formación de las matrices de PU químicamente activas. VbNMDG y peróxido de benzoilo (Aldrich) se usaron para la síntesis de los polímeros de injerto. H_3BO_3 (Aldrich), Azometina-H (Merck), ácido ascórbico (Merck), ácido etilendiamino tetra-acético (Merck) y acetato de amonio (Merck) se utilizaron para la cuantificación de boro. 1,4-dioxano (Aldrich) y agua bidestilada se utilizaron como solventes.

Síntesis de VbNMDG

La síntesis del VbNMDG se llevó a cabo mediante el procedimiento previamente publicado^{5,9,10}. El VbNMDG se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier – Reflactancia total atenuada (FTIR/ATR, Shimadzu FTIR 8400). La síntesis se verificó mediante una prueba de polimerización^{9,11} y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (RMN-H).

Síntesis de poliuretanos químicamente activos

Las matrices de PUs químicamente activas se sintetizaron mediante la policondensación del VbNMDG con MDI. Para ello, 0,1 g de VbNMDG se disolvieron en 5,0 mL de dioxano. Posteriormente, diferentes relaciones de MDI (2, 3 y 4 molar respecto al VbNMDG) se disolvieron en 5,0 mL de dioxano y se adicionaron a la solución de reacción. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 24 h con agitación constante. Los PUs obtenidos se caracterizaron por FT-IR/ATR y resonancia magnética nuclear en fase sólida (RMN-¹³C, Bruker 400 AC/PC 100 MHz).

Síntesis de los polímeros de injerto

Los polímeros de injerto se sintetizaron mediante la inserción de cadenas poliméricas vía radicales libres de VbNMDG. Para ello, 0,05 g de VbNMDG se disolvieron en 5,0 mL de dioxano y se depositaron en un tubo de polimerización. Despues, diferentes cantidades de PUs (2, 3 y 4 molar respecto al VbNMDG) y peróxido de benzoilo (3% molar) se disolvieron en 6,0 mL de dioxano y se mezclaron en un reactor de polimerización. La reacción se llevó a cabo a 75 °C por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante. Los polímeros de injerto sintetizados se caracterizaron por FT-IR/ATR.

Evaluación de la capacidad de retención de boro

La capacidad de retención de boro de los materiales sintetizados se determinó mediante experimentos tipo batch a pH 9,0 cuantificándose el boro remanente por el método de la azometina H (la descripción de este procedimiento ha sido previamente publicada)^{9,10}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización

La síntesis de la VbNMDG se basa en la sustitución nucleofílica por parte de NMDG del átomo de cloro del VbCl generándose de este modo un monómero polifuncional (grupos hidroxilo y un doble enlace fácilmente polimerizable) (ver figura 1). Por lo tanto, se espera que el VbNMDG posea la capacidad de retener boro de forma análoga a la NMDG, polimerizar vía radicales libres al igual que su precursor (VbCl) y ser susceptible de reacciones de uretanización debido a la cadena polihidroxilada proveniente de la NMDG.

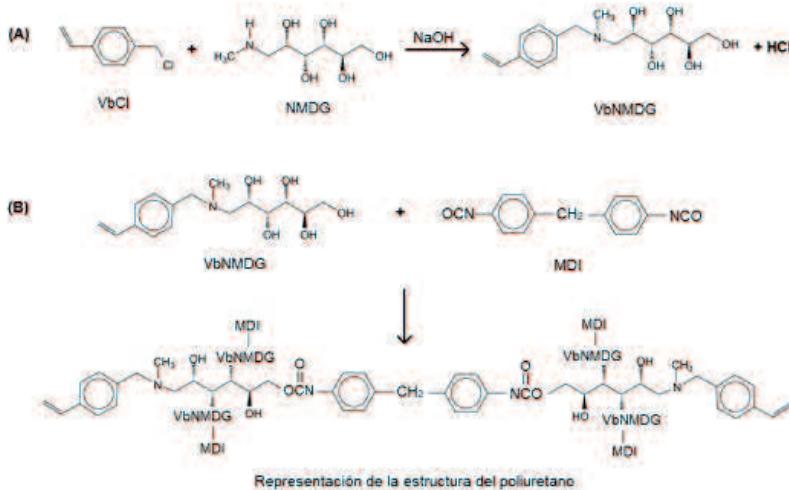


Figura 1. Reacción para la síntesis del VbNMDG (A) y reacción de obtención de los poliuretanos con dobles enlaces polymerizables (B)

En la figura 2 se muestran los espectros de FT-IR/ATR del VbCl y VbNMDG. En el espectro correspondiente a la VbNMDG se evidencia la desaparición de la banda de vibración a 845 cm⁻¹, lo cual hace referencia al enlace C–Cl en el monómero VbCl y la presencia de nuevas bandas de vibración alrededor de 1080, 1033 y 3400 cm⁻¹ asociadas a los enlaces C–O, C–N y O–H, respectivamente. Además, se observa en las regiones entre 1650–1630 cm⁻¹ y 2990–2800 cm⁻¹ vibraciones correspondientes a los enlaces C=C y C–H alifático las cuales se asocian, en el primer caso, con la molécula de VbCl y en el segundo caso tanto con el VbCl como con la NMDG. Lo anterior evidencia la funcionalización del monómero.

Es importante indicar que la no polimerización del VbCl durante la funcionalización se logra debido a la presencia de un inhibidor de polimerización en muy bajas cantidades (terbutilcatecol). Este inhibidor se activa en presencia de oxígeno e impide la polimerización del monómero bajo las condiciones de funcionalización. Como consecuencia de la naturaleza hidrofóbica del VbCl no se espera que este se encuentre presente en la fase acuosa y, por lo tanto, sólo es posible llevar a cabo la polimerización vía radicales libres si la funcionalización ha ocurrido, ya que la inserción de una cadena de NMDG solubiliza las unidades de VbCl, correspondiendo esto a un resultado positivo de la prueba de polimerización. En consecuencia, el resultado de la prueba de polimerización confirma que el doble enlace no se vio afectado durante la reacción (ver figura 1B). Además, a partir de la masa del polímero obtenido en esta prueba se calculó el porcentaje de rendimiento de la funcionalización de la síntesis del VbNMDG siendo esta del 78%. Esto es completamente congruente con los resultados obtenidos en trabajos previos^{9,10}.

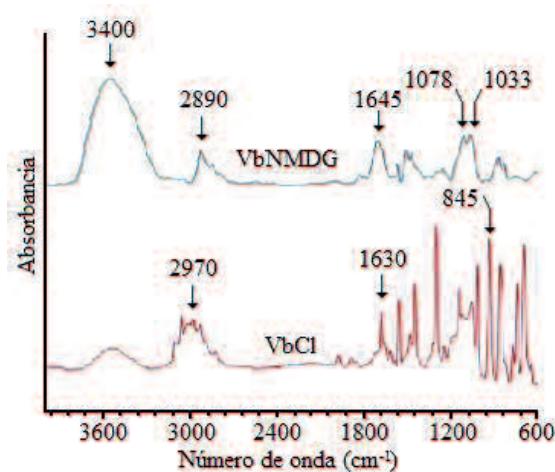


Figura 2. Espectro de FT-IR/ATR del VbCl y VbNMDG.

En la figura 3 se muestra el espectro de RMN del VbNMDG. En el espectro de RMN puede verse un singlete integrando para tres protones a 2,11 ppm que corresponden al grupo metilo (H-a). Dos multipletes aparecen a 2,41 y 2,54 ppm, cada uno integrando para un protón, estos han sido asignados en la estructura como H-b. Además, dos multipletes aparecen a 3,39 y 3,60 ppm los cuales integran para un protón cada uno (H-c). Además, un singlete que integra para dos protones corresponden al protón identificado como H-d y aparecen a 3,52 ppm. El multiplete que aparece entre 3,46 y 3,67 ppm integran para tres protones se asignó como H-e y el multiplete a 3,78 ppm (H-f). Las señales que aparece entre 4,30 y 4,57 ppm y que integra para cinco protones son atribuidas a los protones de los grupos -OH. Por otro lado, el doblete que integra para un protón y que aparece a 5,23 ppm se asignó a H-g ($J = 11.0$ Hz). Otro doblete aparece a 5,79 ppm e integra para un protón (H-h con $J = 17.7$ Hz). Un doblete que integra para un protón aparece a 6,74 ppm y se asignó a H-i ($J=10.9$ y 17.7 Hz). Finalmente, dos dobletes, cada uno integrando para dos protones se asignaron a los protones del anillo bencénico, estos se observan a 7,29 ppm ($J=8.1$ Hz) y 7,40 ppm ($J=8.0$ Hz), estos se identificaron como H-j y H-k, respectivamente.

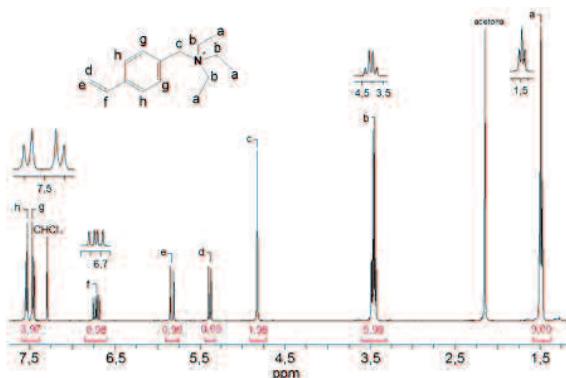


Figura 3. Espectro de RMN-H de la VbNMDG.

En la figura 4 se observan los espectros por RMN-¹³C en estado sólido de las resinas de PU sintetizadas, al igual que el del VbNMDG; en estos se identifican las señales de los diferentes tipos de carbono presentes en las resinas. Así, entre δ 30-35 ppm se evidencia una señal que corresponde a carbonos provenientes del grupo -CH₃ unido al nitrógeno de la NMDG; las señales entre δ 60-75 ppm corresponden a los diferentes carbonos unidos a los grupos -OH. Por otro lado, señales hacia campo bajo, entre δ 120-130 ppm evidencian la presencia de carbonos aromáticos y señales entre δ 160-175 ppm y 175-210 ppm características de los carbonos correspondientes a los grupos vinílicos (dobles enlaces) y a los carbonos carbonílicos de los grupos uretano, respectivamente.

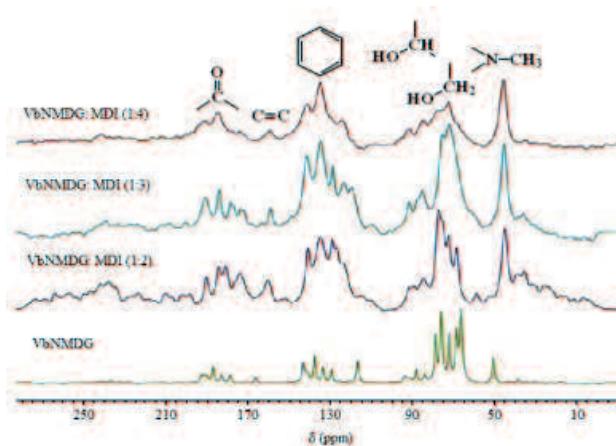


Figura 4. Espectro de RMN-¹³C de las resinas de PU obtenidas a diferentes relaciones VbNMDG:MDI.

En la figura 5 se muestran los espectros de FT-IR/ATR de las matrices de PUs químicamente activas. La formación de los grupos uretano en los materiales obtenidos se verificó mediante la aparición de dos bandas características del grupo éster, la primera en la región entre 1720-1680 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O. La segunda banda de absorción se identifica en la región de 1060-1040 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O-C. Además, se evidencia la desaparición de la intensidad de la banda entre 2450-2400 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del grupo N=C=O, perteneciente al MDI (reactivo de partida).

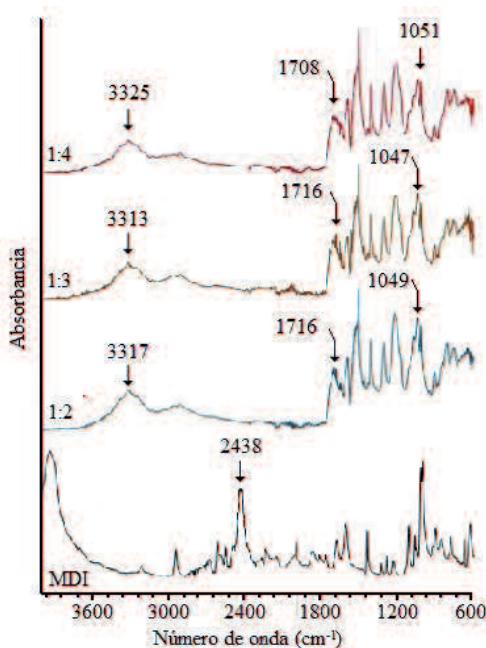


Figura 5. Espectro de FT-IR/ATR de las matrices de PUs químicamente activas a diferentes relaciones de VbNMDG:MDI.

Por otro lado, se identificó entre 3400-3300 cm^{-1} una banda ancha asociada a la presencia de grupos -OH provenientes de la VbNMDG. La presencia de estos grupos indica que la reacción de uretanización no ocurrió sobre el total de grupos hidroxilo y en consecuencia una fracción de estos se encuentran haciendo parte de la matriz de PU.

Las vibraciones en el infrarrojo asociadas con los dobles enlaces aparecen en las regiones 3090-3070 cm^{-1} y 1670-1640 cm^{-1} , estas corresponden a los grupos =C-H y C=C, respectivamente. Sin embargo, debido al solapamiento con otras bandas como la de los grupos hidroxilo y carbonilo no fue posible evidenciarlas. Aunque no fue posible identificar una banda de IR directamente con la presencia de grupos polimerizables, la presencia de estos se corrobora mediante la polimerización y subsecuente inserción de cadenas de poli(VbNMDG) sobre las partículas de PU. La formación de los polímeros de injerto se puede monitorear fácilmente por gravimetría, permitiendo establecer el porcentaje de inserción.

En la figura 6 se muestra el porcentaje de inserción de las cadenas poliméricas de VbNMDG sobre las matrices de PUs en función de la relación molar de los precursores. El incremento en el porcentaje de inserción, a medida que aumenta la relación molar de PU utilizado, se puede explicar debido a la mayor presencia de grupos con dobles enlaces que puedan reaccionar con la VbNMDG, permitiendo la posibilidad de generación de una mayor cantidad de cadenas poliméricas por núcleo de PU.

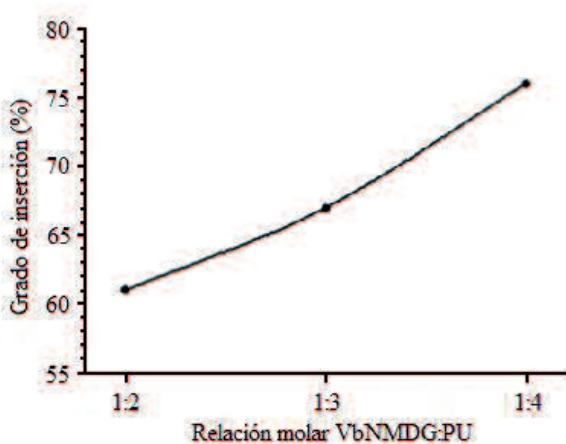


Figura 6. Grado de inserción cadenas poliméricas sobre las matrices de PUs.

En la figura 7 se observan los espectros de FT-IR/ATR de los polímeros de injerto a distintas relaciones VbNMDG:PU. Se puede observar una serie de bandas características de la VbNMDG que corroboran la inserción de las cadenas poliméricas sobre las matrices de PUs. En la región entre 3550-3200 cm⁻¹ se aprecia la aparición de una banda ancha correspondiente a la vibración de tensión del enlace -OH, que indica la presencia de los grupos hidroxilos provenientes de la NMDG en el monómero funcionalizado insertado en la matriz de PU.

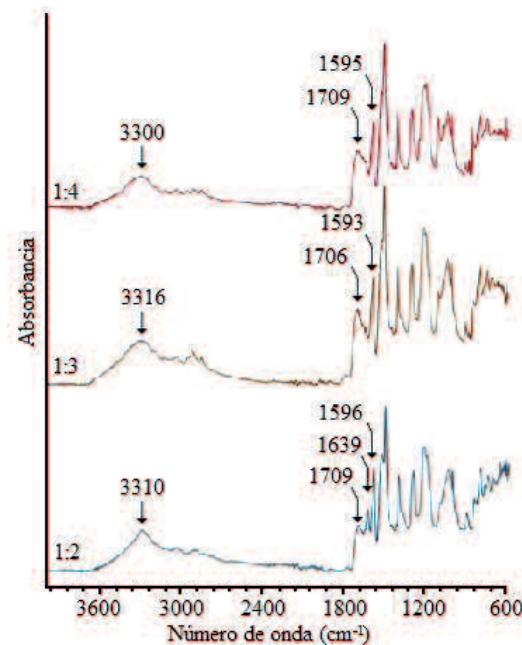


Figura 7. Espectro de FT-IR/ATR de los polímeros de injertos sintetizados a diferente relación VbNMDG:PU.

Entre 1715-1700 cm⁻¹ se observa la banda de vibración de tensión del enlace C=O, característico de la formación del grupo éster, proveniente de la presencia de los grupos uretanos en el polímero de injerto. En la región de 1640-1560 cm⁻¹ se observa una banda fuerte correspondiente a la banda de vibración de deformación del enlace N-H, proveniente de los grupos uretano y las cadenas de VbNMDG. Finalmente, en el espectro para la relación 1:2 se identifica una banda en la región de 1660-1640 cm⁻¹, característica al enlace C=C, indicando presencia de dobles enlaces en la matriz polimérica, lo cual sugiere que la inserción del VbNMDG sobre las matrices de poliuretano no fue completa, quedando sitios activos (grupo vinílicos) disponibles. Así mismo, la presencia de estos dobles enlaces residuales es congruente con el relativamente bajo porcentaje de inserción de las cadenas de VbNMDG que se obtuvieron (< 65% para el polímero con relación molar 1:2 VbNMDG:PU).

Retención de boro

La capacidad de retención de boro por los materiales obtenidos se explica mediante la incorporación de los grupos hidroxilos proveniente de la NMDG tanto en los PUs como en los polímeros de injerto. Estas unidades de NMDG poseen la capacidad de formar complejos con el boro, reteniéndolo sobre la matriz polimérica^{9,10}. En la figura 8-a) se muestran los resultados de retención de boro de las matrices de poliuretanos. En esta gráfica se puede observar cómo la cantidad de VbNMDG utilizada influencia la capacidad de retención de boro; así, a mayor relación utilizada mayor la capacidad de retención. Este comportamiento se debe a una mayor disponibilidad de grupos *cis*-diol, capaces de acomplejar el boro. Por el contrario, a relaciones bajas de VbNMDG hay una menor disponibilidad de grupos *cis*-diol, presente en el material. Además, al estar presentes en las matrices de PU una movilidad restringida de las cadenas de NMDG y un mayor número de grupos uretanos actuando como puntos de entrecruzamiento sobre una misma cadena, se produce una disminución de la población de grupos hidroxilos adyacentes y por ende una disminución en la retención boro.

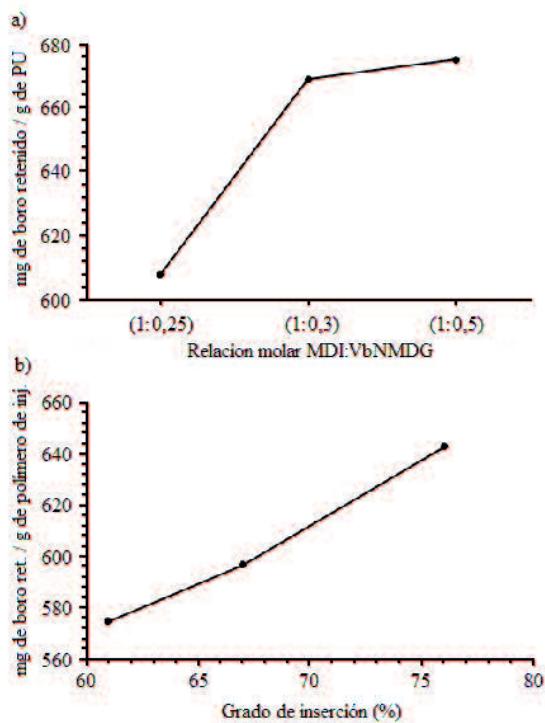


Figura 8. Capacidad de retención de boro de a) matrices de PU químicamente activas y b) polímeros de injerto.

En la figura 8-b) se muestra la capacidad de retención de boro de los polímeros de injerto en función del grado de inserción de las cadenas de VbNMDG. Como se observa, a medida que incrementa el grado de inserción de las cadenas de poli(VbNMDG), la capacidad de retención del material se incrementa; este comportamiento se debe a la mayor presencia de grupos capaces de acompañar el boro en los polímeros de injertos. La capacidad de retención de estos polímeros está relacionada directamente con la cantidad de PUs químicamente activos utilizados en su síntesis. Lo anterior sugiere que es posible realizar un adecuado control sobre las propiedades retenedoras de boro del material mediante el control de los contenidos de PU químicamente activo en el reactor de polimerización.

CONCLUSIONES

Polímeros de injerto basados en NMDG a partir de PU químicamente activos y con capacidad de retención de boro, pueden ser utilizados para la retención de este micronutriente en solución acuosa. La capacidad de retención de estos materiales se encuentra en función de la disponibilidad y contenido de grupos -OH incorporados, viéndose afectados por el grado

de entrecruzamiento del material y grado de inserción de las cadenas de VbNMDG. Los resultados sugieren que estos materiales pueden ser utilizados potencialmente en la retención y dosificación adecuada de boro en suelo, siendo posible tener control sobre sus propiedades de retención.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad del Valle y al Banco de la República por los fondos suministrados en el marco del proyecto 3518.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hu H, Brown P. Absorption of boron by plants roots. Plant Soil 1997; 193:49-58.
2. Ozturk M, Sakcali S, Gucel S, Ashraf M, Ozturk M, Ahmad M (eds), Plant adaptation and phytoremediation. Dordrecht (Paises bajos): Springer, 2010. Capítulo 13, Boron and Plants; p. 275-311.
3. Ahmad W, Zia M, Malhi S, Niaz A, Goyal A (Ed.), Crop Plant. Rijeka (Croatia): In Tech, 2012. Capítulo 5, Boron Deficiency in Soils and Crops: A Review; p. 77-114.
4. Woslka J, Bryjak M. Methods for boron removal from aqueous solutions. Desalination 2013; 310: 18-24
5. Palencia M, Vera M, Combatt E. Polymer networks based in (4-vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine supported on microporous polypropylene layers with retention boron capacity. J. Appl. Polym. Sci. 2014; 131 (16): 40653.
6. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2da Ed. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 2012, p. 13-132.
7. Bhattacharya A, Rawlins JW, Ray P. Polymer grafting and crosslinking. Wiley and sons, Inc. publication. Canada, 2009.
8. Xu Z, Wan L, Huang X, Xu Z, Wan L, Huang X (eds.) Surface Engineering of Polymer Membranes. Berlin (Alemania): Springer, 2009. Capítulo 4, Surface modification by graft copolymerization, p. 80-149.
9. Palencia M, Restrepo D, Combatt E. Functional polymer from high molecular weight linear polyols and polyurethane-based crosslinking units: Synthesis, characterization, and boron retention properties, J Appl Polym Sci 2016; 133: 43895-43902
10. Palencia M, Afanasjeva N, Benavidez E. Desarrollo de poliuretanos con capacidad de retención de boro fitodisponible, Temas Agrarios 2015; 20 (2): 65-80
11. Kolender AA, Arce SM, Varela O. Synthesis and characterization of poly-O-methyl-[n]-polyurethane from a D-glucamine-based monomer. Carbo Res 2011; 346, 1398-1405.