

Interacciones de Zeína con Minerales de la Arcilla

/ ANA CLÉCIA S. DE ALCÁNTARA (1*), MARGARITA DARDER (1,2), PILAR ARANDA (1), EDUARDO RUIZ-HITZKY (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid (España)

(2) Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales, (IMDEA-Materiales), C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

La preparación de materiales híbridos y biohíbridos nanoestructurados basados en polímeros asociados a sólidos inorgánicos es una temática de enorme interés en Ciencia y Tecnología de Materiales debido a su impacto en el desarrollo de nuevos materiales avanzados provistos tanto de propiedades estructurales como de propiedades funcionales. De entre todos ellos destacan de manera especial los nanocomposites basados en minerales de la arcilla, tales como esmectitas, sepiolita y palygorskita, debido, no sólo a que se trata de materias primas baratas y ecológicas frente a otro tipo de sólidos inorgánicos de síntesis, sino a que, en algunos casos, las peculiares características de las mismas pueden incidir en otras potenciales aplicaciones.

En la actualidad está adquiriendo cada vez mayor relevancia el empleo de polímeros de origen natural, lo que ha dado lugar al desarrollo de los denominados bio-nanocomposites. Dentro de la amplia gama de biopolímeros que se encuentran en la naturaleza, el almidón de maíz o patata, la celulosa de distintas plantas o el ácido poliláctico, obtenido a partir del ácido láctico resultante de la acción de diversos microorganismos sobre el almidón, son los más utilizados para la preparación de los denominados bioplásticos.

Al igual que los nanocomposites convencionales, los bio-nanocomposites poseen interesantes propiedades mecánicas, térmicas y de barrera al paso de gases, incorporando además el carácter biocompatible y biodegradable asociados al biopolímero. Por ello, estos materiales de naturaleza bio-nanohíbrida pueden recibir las más diversas aplicaciones en el envasado de alimentos, como implantes y sistemas dispensadores de fármacos en biomedicina, e incluso como componentes en dispositivos

electroquímicos del tipo de los sensores selectivos y los biosensores.

El presente trabajo se centra en el estudio de la interacción de una proteína derivada del maíz, la zeína, con diferentes minerales de la arcilla, tales como esmectitas, sepiolita y palygorskita, para el desarrollo de materiales bio-híbridos que puedan recibir aplicación en alguno de los campos mencionados.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Como materiales de partida se han utilizado arcillas de tipo microfibroso como sepiolita y palygorskita, y de tipo laminar, como montmorillonita. La primera ha sido suministrada por TOLSA S.A., con el nombre comercial de Pangel® S9, mientras que la palygorskita es un mineral procedente de Brasil. Se han empleado dos montmorillonitas: Wyoming SWy-1 (County Creek, Wyoming, EEUU) suministrada por el Source Clay Repository de la Clay Minerals Society (Columbia, Missouri, USA) y una organo-montmorillonita (*organoclay*) que incorpora el cation metiloctadecil-bis-(2-hidroxiethyl) amonio, comercializada con el nombre de Cloisita 30B por Southern Clay Co. El biopolímero utilizado en este trabajo, es la zeína (Z), suministrada por Sigma-Aldrich, una proteína de reserva del maíz insoluble en agua.

Para la preparación de los materiales bio-híbridos, zeína-sepiolita (Z-SEP), zeína-palygorskita (Z-PAL) y zeína-montmorillonita (Z-MMT), se disolvieron distintas cantidades del biopolímero (entre 30 y 1500 mg) en etanol al 80%, y se adicionaron a una suspensión que contenía una cantidad fija (300 mg) de la arcilla correspondiente. La mezcla fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 48 h y, finalmente, se centrifugó la suspensión obtenida a 8000 rpm durante 40 minutos. El precipitado obtenido (bio nanocomposite) se dejó secar al aire a

temperatura ambiente.

La caracterización de los materiales preparados se llevó a cabo mediante análisis químico elemental CHNS (analizador elemental CNHS PERKIN ELMER 2400), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR, (BRUKER, ISS 66V-S), superficie específica mediante la técnica BET (Bruner-Emmett-Teller) de un punto, (MICROMERITICS, FLOWSORB II 2300) análisis térmico (SEIKO, SSC/5200) velocidad de calentamiento de 10°C/min. bajo atmósfera de aire (100mL/min), y microscopía electrónica de barrido, MEB (ZEISS, DSM-960, potencial de trabajo 15 kV).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se determinó a partir de los resultados de análisis químico elemental la cantidad de proteína retenida por cada silicato, obteniéndose así las correspondientes isoterma de adsorción determinadas a 23°C. Pueden apreciarse en ellas dos etapas para la adsorción de la proteína. La primera etapa, para concentraciones de zeína en el equilibrio de hasta 2500 mgL⁻¹, correspondería a la adsorción de la zeína en una monocapa hasta lograr el recubrimiento completo de la superficie del silicato, con 25,0 g y 14,8 g por 100 g de sepiolita y palygorskita, respectivamente. Para concentraciones superiores a 2500 mgL⁻¹, se determinaron cantidades de zeína adsorbida de hasta 50 g y 30 g, en cada caso, lo que puede atribuirse a la asociación de agregados de zeína. En el caso de la montmorillonita, fue necesario emplear la arcilla modificada con un tensioactivo (Cloisite 30B) debido a que el medio etanólico en que ha de estar disuelta la proteína evita el parcial hinchamiento de la arcilla en su forma sódica (SWy-1) necesario para que el biopolímero sea accesible a la región interlaminar.

Los espectros de FTIR de los materiales

bio-híbridos proporcionan también información sobre el grado de recubrimiento del silicato por el biopolímero. Por ejemplo, puede observarse en la Figura 1 como la banda a 3720 cm^{-1} , característica de las vibraciones de tensión O-H de los grupos Si-OH localizados en la superficie externa de sepiolita y palygorskita, se disminuye de intensidad a medida que aumenta la cantidad de proteína adsorbida, desapareciendo para recubrimientos elevados de zeína. Este hecho se atribuye al desplazamiento hacia bajas frecuencias haciendo que la banda quede oculta en la ancha e intensa banda asignada a las vibraciones de absorción IR del agua, como consecuencia de su interacción a través de enlaces de hidrógeno con la proteína adsorbida. En contraste, la banda a 3680 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión O-H de los grupos Mg-OH localizados dentro de la estructura de bloques de la sepiolita y palygorskita, permanece inalterada incluso con altas concentraciones de zeína adsorbida, de acuerdo con la inaccesibilidad de la especie adsorbida por las superficies minerales. Se observan también en los espectros de los bio-nanocomposites, las bandas características de las vibraciones de los diversos grupos presentes en la proteína, tales como las funciones amina ($3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), amida II ($1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) y amida I ($1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$)

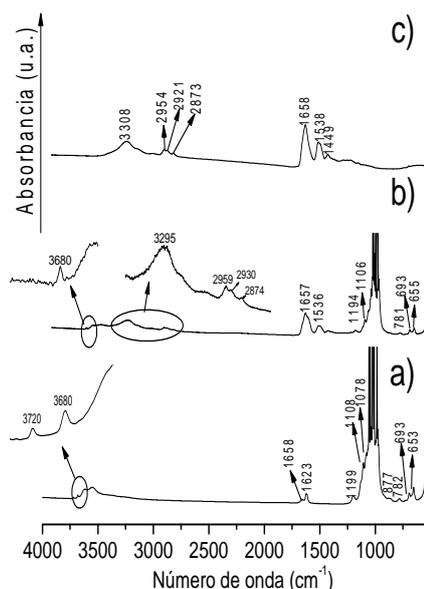


Fig 1: Espectros de FTIR en la región de $4000 - 550\text{ cm}^{-1}$ de a) sepiolita; b) el nanocomposite con $23,53\text{g}$ de zeína/ 100g de sepiolita; y c) zeína.

Se ha empleado la técnica de adsorción de N_2 (BET) para determinar la superficie específica de los materiales híbridos sintetizados. Los datos obtenidos para esta medida corroboran los resultados de FTIR. La superficie específica para sepiolita de partida ($320\text{ m}^2/\text{g}$), disminuye considerablemente en los bionanocomposites llegando a valores de $23\text{ m}^2/\text{g}$ para $47,78\text{ g}$ de zeína/ 100g de sepiolita. Esta disminución de la superficie específica indica que el recubrimiento de la superficie externa de la sepiolita por el biopolímero produce un taponamiento de los poros del silicato, haciéndolos inaccesibles al nitrógeno empleado en la medida.

El comportamiento térmico de los bionanocomposites se evaluó mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial, pudiéndose comprobar la buena estabilidad térmica de estos materiales hasta aproximadamente 300°C , temperaturas a las que se produce la pirólisis y/o combustión de la zeína asociada.

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió observar una gran diferencia en la morfología de los nanocomposites en comparación con la zeína de partida. Esta última presenta agregados globulares (Fig. 2A), mientras que en los nanocomposites se observa una considerable interacción de las fibras de la arcilla con la proteína. En estas condiciones, las fibras de la sepiolita parecen estar bien integradas en la estructura del biopolímero, actuando la proteína como un aglutinante de los haces fibrosos de dicho mineral.

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se muestran resultados preliminares sobre las interacciones de bio-híbridos basados en recursos naturales abundantes tales como minerales de arcilla de tipo fibroso y laminar, con biopolímeros de bajo coste como la proteína de maíz, zeína. La fuerte interacción entre ambas fases, es decir entre los componentes inorgánicos y orgánicos, se ha confirmado mediante varias técnicas físico-químicas.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a la CICYT

(proyecto MAT2006-03356) y a la Comunidad de Madrid (proyecto S-0505/MAT/000227). A.C.S.A. agradece a la AEI la beca de Máster concedida y M.D. desea agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de un contrato Ramón y Cajal.

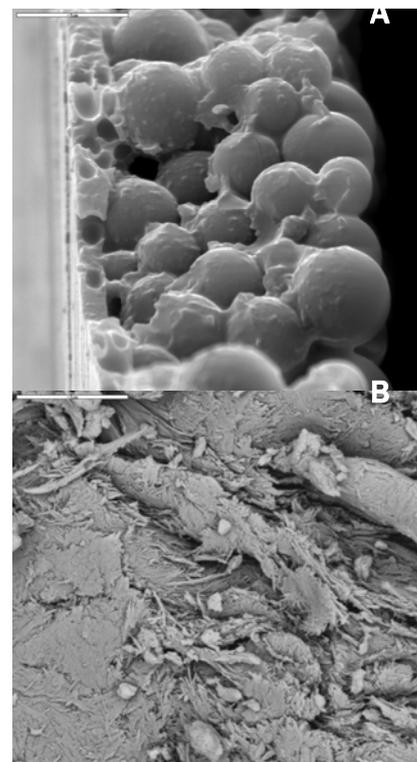


Fig 2: Imágenes de MEB de A) zeína y B) nanocomposite zeína-sepiolita con $56,4\text{g}$ zeína/ 100g de sepiolita. Barra de escala: $5\text{ }\mu\text{m}$.

REFERENCIAS.

- Darder, M., Aranda, P. & Ruiz-Hitzky, E. (2007): *Adv. Mater.*, **19**, 1309-1319
- (2007): "Bio-nanocomposites: nuevos materiales ecológicos, biocompatibles y funcionales", *An. Quím.* **103**, 21-29
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M. & Aranda P. (2007): "An introduction to bio-nanohybrid materials" en E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. Lvov eds. "Bio-Inorganic Hybrid Materials", Wiley-VCH, Weinheim
- (2004): "Organic-Inorganic Materials: from Intercalations to Devices" en "Functional Hybrid Materials" (P. Gómez-Romero & C. Sanchez Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Cap. 2.
- Aranda, P., Serratos, J.M. (2004): en S. Auerbach, K.A. Carrado, P. Dutta (Eds) *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Nueva York, Cap. 3, pp. 91-154.
- Darder M. (2006): editors of the Special Issue "Trends in Bio-hybrid Nanostructured Materials", de la revista *Current Nanoscience* Vol. 2, N° 3, pp. 153-294.
- Yariv, S. & Cross, H. (2002): eds., *Organoclay Complexes and Interactions*, Marcel Dekker, Nueva York.