



[INV]: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE UN POLIFENOL NATURAL Y UNO SULFITADO SOBRE UN MESOPORO MODELO DE SÍLICA

Dr. Angelina, Emilio Luis (emilioluisangelina@hotmail.com); Dra. Zalazar, María Fernanda (mfzalazar@conicet.gov.ar); Peruchena, Nélica María (arabeshay@yahoo.com.ar); Est. Esquenazi, Nicolás. Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE), Corrientes, 3400, Argentina. Ing.

Dr. Petelski, Andre Nicolai (npetelski@frre.utn.edu.ar). Grupo UTN de Investigación en Química Teórica y Experimental. Departamento de Ingeniería Química. Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.

Est. Tenev Monicault, Sofía*, (sofiatenevmonicault@hotmail.com). Grupo UTN de Investigación en Química Teórica y Experimental. Departamento de Ingeniería Química. Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.

ABSTRACT

Las zeolitas son materiales prometedores para adsorber compuestos biomásicos debido a sus propiedades fisicoquímicas, como la capacidad de adsorción. Estos materiales tienen un gran potencial en campos tecnológicos donde las interacciones huésped-anfitrión son clave, como aquellos que involucran como adsorbentes materiales silicios con el fin de agregar valor a derivados del tanino de quebracho chaqueño. Recientemente, se ha reportado el encapsulamiento de extractos fenólicos en materiales silicios del tipo MCM-41 con el fin de mejorar su estabilidad química y preservar sus propiedades antioxidantes. Con el fin de comprender los mecanismos de adsorción de polifenoles en materiales silíceos mesoporosos, en este trabajo se realiza un estudio de Dinámica Molecular (DM) de un polifenol natural (PN) y uno sulfitado (PS) en un mesoporo modelo de 30 Å de diámetro y 116 Å de longitud. Los polifenoles fueron seleccionados dada su presencia en productos obtenidos del tratamiento industrial del tanino de quebracho chaqueño (*schinopsis balansae*). Los resultados preliminares sugieren que el PN se adsorbe mejor a la superficie del poro que el PS, debido a que el primero forma puentes de hidrógeno más estables con los grupos OH de la superficie.

Palabras clave: *adsorción, polifenol, silicio, tanino, quebracho.*

Zeolites are promising materials for adsorbing biomass compounds due to their physicochemical properties, like the adsorption capacity. These materials have great potential in technological fields where host-guest interactions are decisive, such as those that involve siliceous materials as adsorbents to add value to quebracho chaqueño tannin derivatives. Recently, the encapsulation of phenolic extracts in siliceous materials of the MCM-41 type has been reported to improve their

chemical stability and preserve their antioxidant properties. With the aim to understand the adsorption mechanisms of polyphenols on mesoporous silicon materials, in this work a Molecular Dynamics (MD) study of a natural polyphenol (NP) and a sulphited one (SP) is carried out in a model mesopore of 30 Å of diameter and 116 Å of length. The polyphenols were selected due to its presence in products obtained from the industrial treatment of quebracho chaqueño tannin (*Schinopsis balansae*). Preliminary results suggest that the NP adsorbs better to the pore surface than SP, due to the formation of more stable hydrogen bonds with the OH groups on the surface.

Key words: *adsorption, polyphenol, silicon, tannin, quebracho.*

OBJETIVO

El objetivo de este estudio es **comparar** el mecanismo de adsorción de un polifenol natural con uno sulfitado sobre un mesoporo modelo de sílica. Se busca **identificar** y **examinar** las interacciones responsables del fenómeno de adsorción.

METODOLOGÍA

Modelo de polifenoles y mesoporo de sílica

Los principales componentes del tanino vegetal de quebracho chaqueño son monómeros, di, tri y tetrameros polifenólicos de catequina y leucofisetinidina, debido a las características de extracción del proceso industrial se encuentran presentes también derivados sulfitados.

El polifenol natural (PN) y el sulfitado (PS) fueron construidos y optimizados al nivel M06-2X/6-31+G(d,p) de teoría utilizando el software Gaussian 09. Luego fueron parametrizados con el campo de fuerzas gaff y el mesoporo de sílica con el campo de fuerzas INTERFACE. La construcción de este último se muestra en el diagrama de flujo representado en la **Figura 1**.

Dinámica molecular

Los cálculos de la dinámica molecular (DM) se realizaron con el paquete de programas AMBER14. Los polifenoles (PN o PS) fueron colocados manualmente en el centro del canal con el módulo xleap de AMBER, y luego el sistema completo fue solvatado en una caja con 2846 moléculas de agua modelo TIP3P. Los sistemas fueron minimizados, primero manteniendo el soluto fijo y luego todas las moléculas libres; luego se procedió a una etapa de calentamiento gradual de 0 a 400 K y luego a un enfriamiento hasta alcanzar los 300 K. Finalmente se procedió a una dinámica a presión constante (NPT) hasta estabilizar la densidad y luego se realizaron 100 ns de una dinámica a volumen constante (NVT) para la etapa de producción. Se realizaron 10 réplicas de esta última dinámica y los sistemas fueron analizados con el programa VMD y cpptraj.

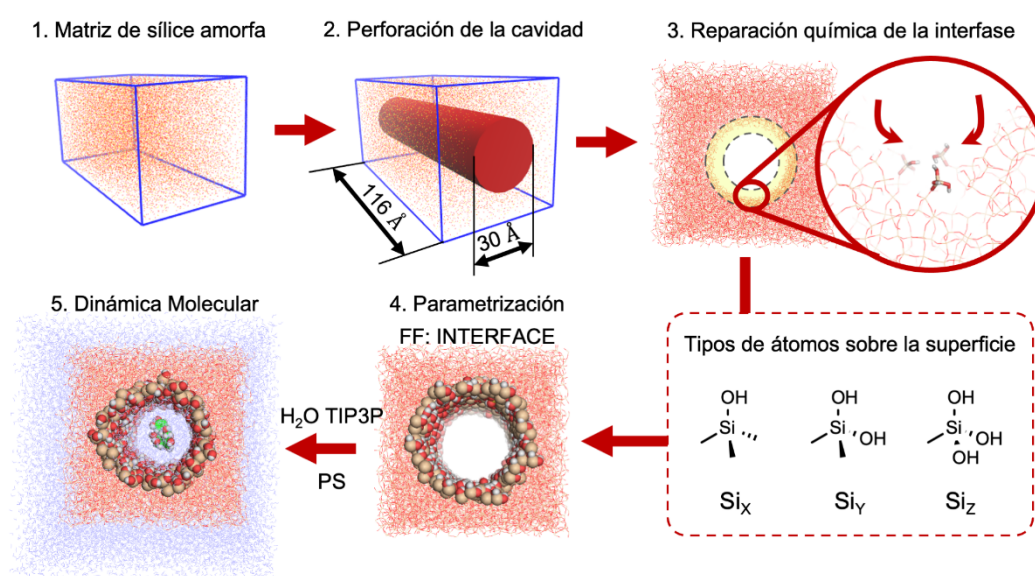


Figura 1. Pasos para la obtención del mesoporo y posterior modelado con AMBER.

RESULTADOS

En la **Figura 2** se muestran las estructuras moleculares del PN y el PS. El PN presenta 9 grupos hidroxilos que le permitirían unirse a la superficie de sílica, mientras que el PS presenta 11 grupos hidroxilos. Los resultados de la DM revelan que, a los pocos nanosegundos, ambos dímeros se adhieren a la superficie del poro. Para identificar qué polifenol presenta interacciones más fuertes, se realizó un análisis de los puentes de hidrógeno (PH) en ambos sistemas. Éste, considera que existe un PH cuando se cumplen las siguientes condiciones: una distancia Dador (D) – Aceptor (A) $\leq 3,5$ Å y un ángulo $\angle DHA$ entre 160° y 180° . De esta manera se define el porcentaje de ocupación como el porcentaje de tiempo de análisis en el que se cumplen estas condiciones. Los resultados de se muestran en la **Figura 3**.

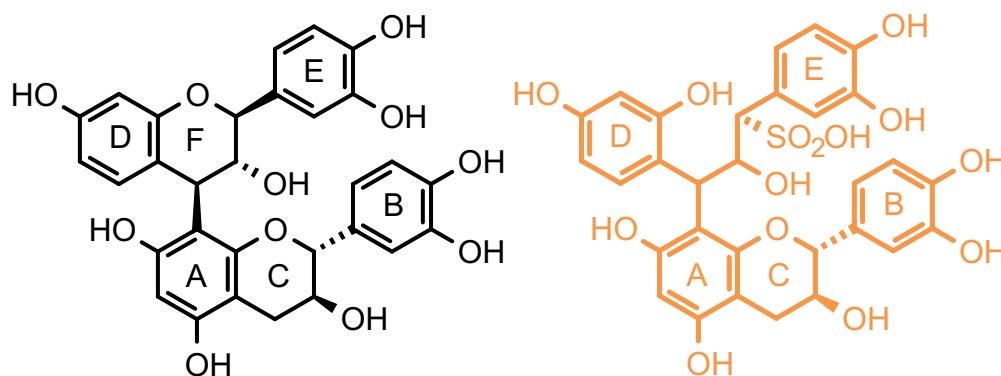


Figura 2. Estructura molecular del polifenol natural (izquierda) y sulfitado (derecha).

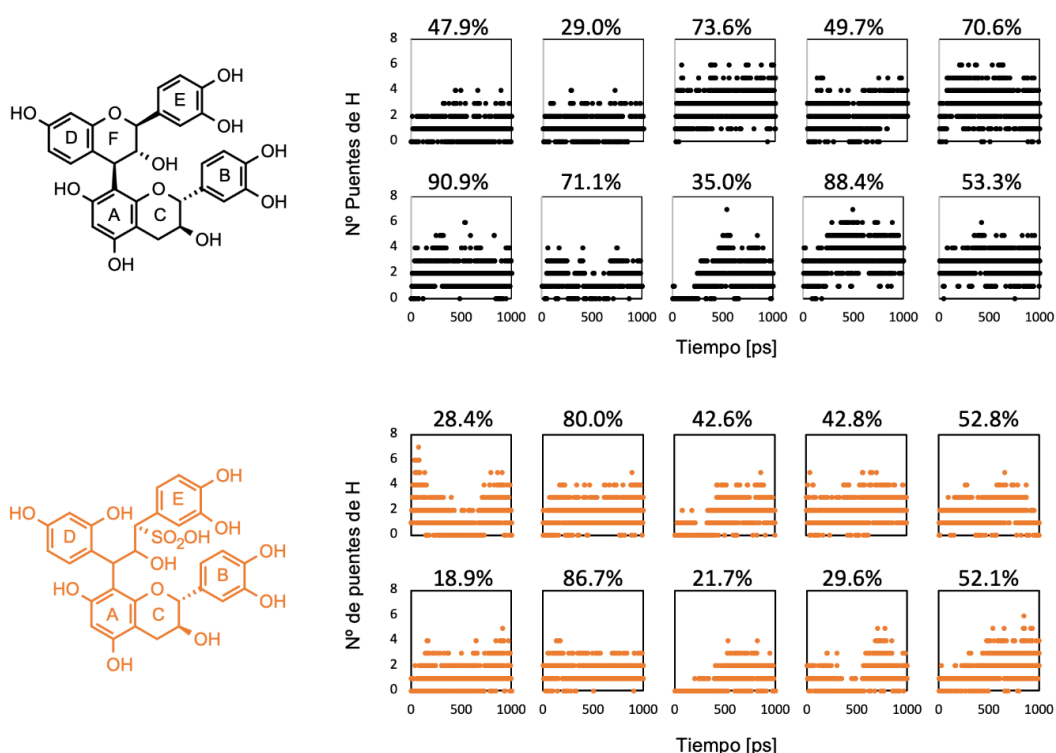


Figura 3. N° de puentes de hidrógeno en función del tiempo para las 10 réplicas. Los porcentajes indican el máximo de ocupación alcanzado por un PH en la réplica.

Los porcentajes indican el máximo de ocupación alcanzado por un PH. Habiendo mencionado esto último, se puede concluir de este análisis que el PN presenta mayor cantidad de réplicas con PH con porcentajes de ocupación grandes (tres entre 70%-80%, uno entre 80%-90% y uno entre 90%-100%); a diferencia del PS (dos entre 80%-90%).

Para realizar un análisis estadístico más exhaustivo se procedió a promediar las contribuciones de todas las réplicas realizadas. En la **Figura 4** se muestran las frecuencias relativas para cada rango de porcentajes de ocupancias. Se puede observar que el PN se adhiere ligeramente con más fuerza a la superficie ya que el porcentaje de número de PH es mayor a ocupaciones mayores. Éstas interacciones son consideradas las más estables y fuertes

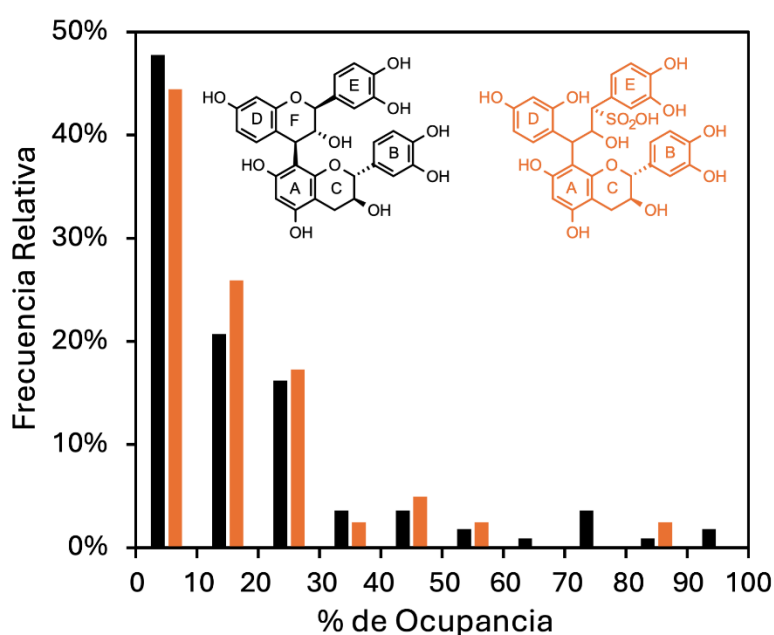


Figura 4. Frecuencia relativa del número de puentes de hidrógeno para cada porcentaje de ocupación para cada polifenol.

En conclusión, el análisis sugiere que el PN posee ligeramente una mayor afinidad por la superficie de sílica en comparación con el PS, debido a la mayor estabilidad y ocupación de los puentes de hidrógeno formados. Esto implica que la adsorción del PN en el mesoporo de sílica podría ser más eficaz y residir más tiempo en él.

AGRADECIMIENTOS

Las personas autoras del trabajo agradecen el apoyo financiero de la Secretaría de Ciencia y Tecnología, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Resistencia (SCYT-UTN-FRRe). S. Tenev Monicault agradece al Ministerio de Educación por una Beca Belgrano y al Centro Interuniversitario Nacional por una beca de Estímulo a las Vocaciones Científicas. A.N. Petelski,

M. F. Zalazar, E. L. Angelina y N. M. Peruchena agradecen al CONICET por sus respectivos cargos de investigación, y por el financiamiento del proyecto PIP- 11220200103293CO.

BIBLIOGRAFÍA

- Ribeiro-Santos, T. A., Henriques, F. F., Villarroel-Rocha, J., de Castro, M. C. M., Magalhães, W. F., Windmüller, D., Sapag, K., Lago, R. M. y Araujo, M. H. (2016) Hydrophobic channels produced by micelle-structured CTAB inside MCM-41 mesopores: A unique trap for the hazardous hormone ethinyl estradiol, *Chem. Eng. J.*, 283, 1203-1209.
- Brezoiu, A.-M., Matei, C., Deaconu, M., Stanciuc, A.-M., Trifan, A., Gaspar-Pintilieșcu, A. y Berger, D. (2019) Polyphenols extract from grape pomace. Characterization and valorisation through encapsulation into mesoporous silica-type matrices, *Food Chem. Toxicol.*, 133, 110787.
- Venter, P. B., Senekal, N. D., Amra-Jordaan, M., Bonnet, S. L. y Van der Westhuizen, J. H. (2012) Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 2: An electrospray mass spectrometry investigation into the chemical composition of sulfited quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsis balansae*) heartwood extract. *Phytochemistry* 78, 156-169.