

INTERACCIONES DE SUPERFICIE ENTRE UN NANOCUSTER MODELO DE SÍLICA Y DIFERENTES ADSORBATOS

Petelski, André N.; Pamies, Silvana C.; Lataza, Mercedes; Benitez, Elisa I. Sosa, Gladis L.

Laboratorio de Química Teórica y Experimental-QuiTEx, Departamento de Química, Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional, French 414 (H3500CHJ) Resistencia (Chaco). Argentina. glsosa@frre.utn.edu.ar

INTRODUCCION

Entre los distintos atributos que se utilizan para definir la calidad de la cerveza en general, la estabilidad coloidal es uno de los aspectos que más atención ha recibido. El velo coloidal se debe principalmente a las interacciones entre proteínas y polifenoles¹. Los procedimientos de estabilización actuales, en general se basan en reducir las proteínas, ó los polifenoles ó ambos. Para cervezas comerciales fabricadas a escala industrial, se recurre a productos como la sílica-gel y la polivinil-polipirrolidona (PVPP) para evitar la aparición del velo postenvasado. La sílica-gel es una estructura altamente porosa que remueve selectivamente a las proteínas activas en la formación de velo. Existen varios tipos de sílica y sus propiedades de adsorción están determinadas por su área superficial, porosidad y número de grupos OH libres, mientras que la especificidad está determinada por el tamaño de los poros. El mecanismo de adsorción es complejo y se cree que involucra a interacciones con grupos OH, NH y CO, a interacciones hidrofóbicas con las regiones hidrofóbicas de las proteínas y principalmente a interacciones de enlaces de hidrógeno². Con el propósito de determinar el mecanismo y los factores más influyentes en las propiedades de adsorción de la sílica-gel, en este trabajo se realiza un estudio de la estructura electrónica de complejos formados por un nanocluster tipo caja de sílica y diferentes adsorbatos. El nanocluster tipo caja de sílica se utiliza para modelar la superficie del adsorbente y consiste en un oligómero poliédrico de silsesquioxano (POSS) (ver Fig. 1a), como adsorbatos se utilizan, un polifenol (catequina), un disacárido (maltosa) un polipéptido (consistente en tres residuos de poliprolina) y una molécula de nitrógeno (gas ampliamente utilizado para la caracterización de materiales porosos).

Las interacciones se examinan mediante el análisis de la topología de la densidad de carga basado en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) de Bader³.

DETALLES COMPUTACIONALES

Los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian03⁴. Las geometrías de los compuestos aislados fueron totalmente optimizadas al nivel B3LYP/6-311++G**. Las geometrías de los complejos fueron optimizadas con el método ONIOM implementado en gaussian. En la figura 1.b se muestra la selección de los niveles de cálculo. Luego se realizó un análisis AIM con el programa AIMALL⁵ sobre las funciones de onda generadas al mismo nivel B3LYP/6-311++G** de teoría de todo el sistema.

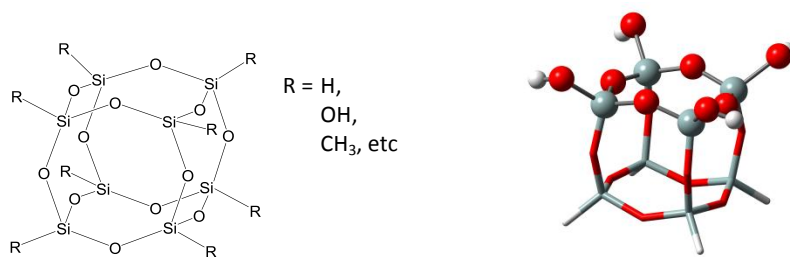


Figura 1. (a) Oligómero poliédrico de silsesquioxano (b) Método ONIOM: sólo los átomos representados mediante ball and Stick son calculados al nivel DFT, para los representados mediante barras, se utiliza el método semiempírico PM6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestran los grafos moleculares (red de caminos de enlaces que unen a los átomos en una molécula) de los complejos analizados. Los resultados del análisis QTAIM muestran las interacciones no covalentes que ocurren en los diferentes complejos, manifestándose el mecanismo mediante el cual los compuestos se adsorben a la sílica. La adsorción de los compuestos involucra mayoritariamente enlaces de hidrógeno (EHs) del tipo C-H...O y en menor número EHs del tipo O-H...O. En el complejo catequina/POSS se observan puntos críticos (PCs) de enlace inusuales entre átomos de carbono aromáticos y oxígenos del clúster de sílica.

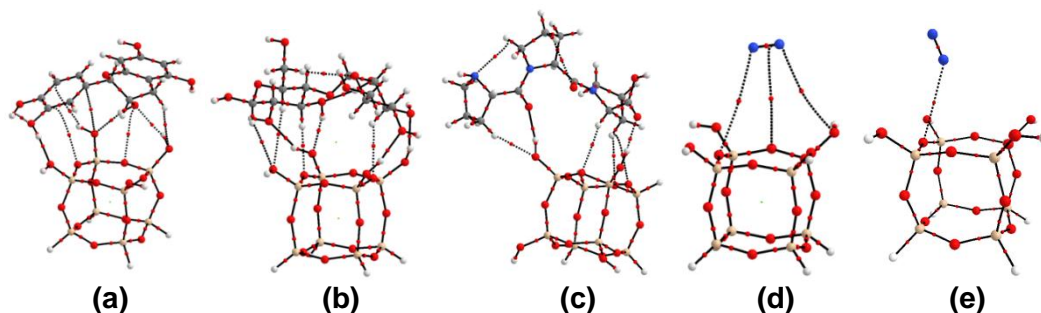


Figura 2. Grafos moleculares de los complejos: (a) POSS/catequina, (b) POSS/maltosa, (c) POSS/poliprolina (PP). Los PCs (3, -1) se indican con rojo.

En el complejo POSS/poliprolina se observa una interacción de EH particularmente fuerte, O_{Si}-H...O₃. Análogamente, en el complejo POSS/catequina se encuentra el EH, O₃'-H...O_{Si} con valores similares en los parámetros topológicos indicando una fortaleza comparable. En el complejo POSS/maltosa se encuentra el mayor número de EHs, esto es importante señalar, dado que las proteínas activas en la formación del velo en cervezas, generalmente se encuentran glicosiladas.

Los resultados también revelan que la molécula de nitrógeno se adsorbe preferentemente en dirección perpendicular a la superficie de sílica (ver Fig. 2.e), dado que se observa una interacción del tipo Van der Waals más fuerte que en el análogo paralelo (Fig. 2.d). Esto implica un mecanismo específico en el modelo de adsorción en monocapas.

CONCLUSIONES PRELIMINARES

Nuestros resultados muestran que la sílica se une de manera similar tanto al polifenol, como a la poliprolina y a la maltosa. Ello sugiere que la selectividad del mecanismo de adsorción está determinada más bien por el tamaño y la forma de los poros. Sin embargo, la confirmación de esta hipótesis requiere de un estudio que

incluya un mayor número de absorbatos. El mismo está en progreso en nuestro laboratorio, tanto desde un punto de vista experimental como teórico.

REFERENCIAS

- (1) Siebert, K.J. (2006) *LWT* 39: 987–994.
- (2) Fernyhough, R., McKeown, I. and McMurrough, I. *Brewers' Guardian*, **1994**, 123, 44 – 50
- (3) Bader, R.F.W. (1990) *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon, Oxford.
- (4) Gaussian 03, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (5) AIMAll (Version 12.06.03), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012 (aim.tkgristmill.com).