

DESARROLLO DE MEMBRANAS IMPRESAS MOLECULARMENTE PARA LA SEPARACIÓN SELECTIVA DE FLAVONOIDES.

Edith Marín¹, Mercedes Méndez² y Gustavo Céliz^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta (4400), Argentina.

² Instituto de Investigaciones para la Industria Química (CONICET-UNSa).

Dirección postal: INIQUI, UNSa, Av. Bolivia 5150 (A4408FVY), Salta, Argentina.

Tel/Fax +54 387 4251006. E-mail: gceliz@unsa.edu.ar

Resumen: La industria de procesamiento de cítricos genera efluentes que contienen grandes cantidades de flavonoides. Su recuperación resulta de interés debido a las propiedades que estos presentan. Este estudio está enfocado a la recuperación de naringina, molécula con reconocidas propiedades benéficas sobre la salud humana. Con este objetivo se prepararon membranas poliméricas impresas molecularmente de ultrafiltración empleando dos polímeros, polietersulfona (PES) y polieterimida (PEI) por separado y formando una mezcla de ambos, usando polietilenglicol como porógeno y naringina como molécula molde. La síntesis de membranas se hizo por inversión de fase por inmersión en un no-solvente. Las membranas obtenidas fueron caracterizadas por ángulo de contacto, microscopía SEM, espectroscopia ATR-FTIR y medidas de permeabilidad al agua pura. Las membranas fueron empleadas en la retención de naringina a partir de una solución modelo. Se empleó HPLC para cuantificar el flavonoide retenido en las membranas. Los resultados mostraron una gran retención específica del flavonoide, lo cual permite concluir que las membranas desarrolladas tienen gran potencial industrial para procesos separativos de alta especificidad para separación de flavonoides.

1- Introducción

La región noroeste de Argentina (Jujuy, Salta, Tucumán y Catamarca) es un líder mundial en la producción de cítricos. El procesamiento de citrus genera diferentes productos, por ejemplo, zumo, aceites esenciales, pectina, como así también se puede tratar de residuos o efluentes por su alto contenido de flavonoides, tales como la hesperidina, naringina y eriocitrina. La recuperación y purificación de los flavonoides son de gran interés, ya que se utilizan en productos farmacéuticos y suplementos dietéticos por tener propiedades beneficiosas para la salud humana (Peterson y col., 2006). Una técnica que se puede utilizar para recuperar estos compuestos se denomina impresión molecular. Kobayashi y col. (1998) informaron sobre el reconocimiento molecular de membranas impresas preparadas por la técnica de inversión de fase con resultados prometedores. Trotta y col. (2012) y Kim y col. (2002 a y 2002 b) también trabajaron con membranas de impresión molecular para la separación selectiva de diferentes flavonoides que indican que en la matriz polimérica se generan sitios de unión con afinidad por las moléculas que se emplearon para generarlos. Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este trabajo se prepararon membranas de ultrafiltración impresas molecularmente con naringina, con el objeto de recuperar este flavonoides de un efluente simulado.

2- Metodología

2.1 Síntesis de membranas

Las membranas poliméricas fueron preparadas por inversión de fase inducida por un no solvente (Mulder, 1996). Para la formulación de las soluciones poliméricas se utilizaron polietersulfona (PES) de 51000 g/mol (Ultrason E6020) y polieterimida (PEI) ULTEM 1000 de GE Plastics. La PES se disolvió en dimetilformamida (DMF) (Cicarelli), mientras que el PEI y la mezcla de polímeros PES/PEI se disolvieron en N-metil 2-pirrolidona (NMP) (Sigma), todos llevados a una agitación constante a 55 °C. A las soluciones preparadas se les agregaron el aditivo hidrofílico, polietilenglicol (PEG) de peso molecular 1000 (Anedra) a una concentración constante en todos los casos. Posteriormente se le incorporó naringina (molécula a imprimir) excepto a las soluciones control.

Las soluciones poliméricas preparadas fueron extendidas sobre un soporte comercial de polipropileno y polietileno. El espesor del film fue de aproximadamente 300 µm, dejándose evaporar el solvente durante 15 segundos (22 °C y 45 % humedad). Luego, se produjo la precipitación en agua a 22 °C. Las membranas impresas con naringina se lavaron con una solución hidroalcohólica al 70 % para asegurar la eliminación completa de naringina de la membrana final. La formulación de las membranas obtenidas se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las membranas preparadas

Membrana	PES (% p/v)	PEI (% p/v)	PEG (% p/v)	Naringina (% p/v)
PES	15	-	2	-
PES-N	15	-	2	1
PES/PEI	15	2	2	-
PES/PEI-N	15	2	2	1
PEI	-	15	2	-
PEI-N	-	15	2	1

2.2 Caracterizaciones de membranas

La caracterización estructural de las membranas se realizó por microscopía de barrido electrónico (SEM), mediciones de ángulo de contacto y obtención de espectros de infrarrojos (AFTR). Para la caracterización funcional de las membranas se efectuaron ensayos de permeabilidad hidráulica de agua pura y medidas de la retención de naringina por medio de un sistema de ultrafiltración. Se determinó la cantidad de naringina adsorbida en las membranas por HPLC con detección UV a 280 nm luego de ensayar la retención de naringina a partir de una solución acuosa de naringina 2 ppm.

3- Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de las membranas de PES (control e impresa). Se observa una estructura asimétrica típica de las membranas de ultrafiltración.

Los espectros infrarrojos de las membranas obtenidas con PES, PEI y mezcla, controles e impresas con naringina, mostraron las bandas de absorción IR característicos de los compuestos intervinientes y permitieron demostrar que la

eliminación de naringina en las moléculas impresas fue total, regenerándose el espectro de los controles.

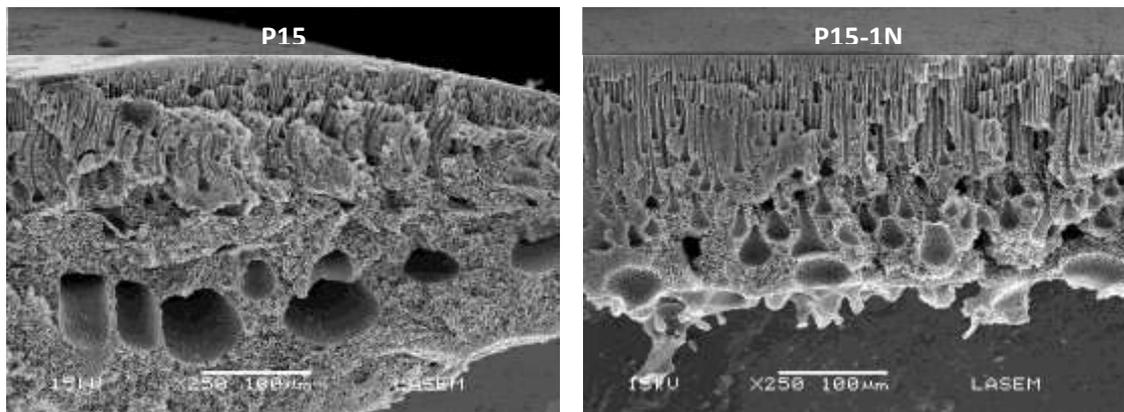


Figura 1. Micrografías SEM de control (PES) y la membrana impresa (PES-N).

Las permeabilidades (L_h) medidas se corresponden a valores típicos de membranas de UF. El PEI aumentó notablemente la permeabilidad respecto a las que solo fueron formuladas con PES (Tabla 2). Los valores de ángulo de contacto y de energía superficial muestran que la impresión con naringina no modifica su carga superficial o AC en comparación con las membranas control.

Tabla 2. Ángulo de contacto (AC), energía superficial (γ_s) y permeabilidad (L_h) para las membranas sintetizadas

Membrana	AC [°]	γ_s [mJ/m ²]	L_h [nm/s.Pa]
PES	63,6±0,3	45,6±0,2	3
PES-N	67,2 ± 0,3	48,0±0,2	2
PES/PEI	Nd	Nd	20
PES/PEI-N	62,0±0,8	46,6±0,5	25
PEI	66,2±0,2	44,1±0,1	55
PEI-N	60,4±0,7	47,6±0,4	25

Nd: No hay datos

En la Figura 2 se muestra la concentración de naringina retenida y la capacidad de unión específica de las membranas control e impresas. Todas las membranas retuvieron naringina donde las membranas impresas exhibieron retenciones mucho mayores respecto a sus controles. La diferencia de valores de sorción de cada una de las membranas impresas con el control representa la capacidad de unión específica de estas membranas hacia la naringina. Las membranas sintetizadas solamente con PEI exhibieron una retención específica mucho mayor que las formuladas con la mezcla de polímeros y las que fueron preparadas sólo con PES.

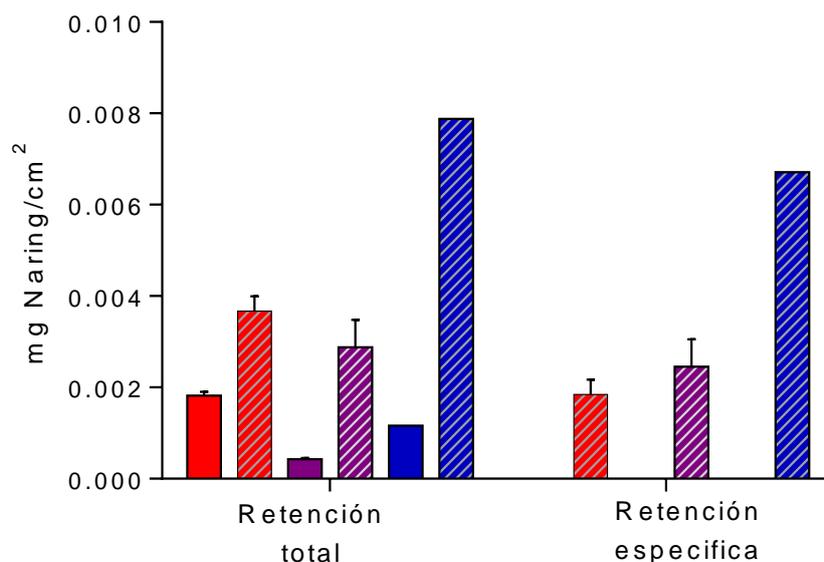


Figura 2. Retención total y específica de naringina para las membranas desarrolladas. Barra color sólido: membrana control, barra con líneas: membrana impresa. Rojo: membranas de PES, Violeta: membranas de PES/PEI, Azul: membranas de PEI.

4- Conclusiones

Las membranas impresas preparadas con PES, PEI y una mezcla 15/2 de ambos polímeros mostraron excelentes propiedades frente a la filtración. El PEI, incluso en baja proporción, mejoró sustancialmente la permeabilidad. Las membranas impresas presentaron un elevado reconocimiento molecular para la naringina por lo que se puede predecir que dichas membranas podrían ser, a futuro, una alternativa a los métodos tradicionales para la eliminación selectiva de naringina para mejorar las propiedades sensoriales de diferentes jugos de cítricos como por ejemplo el pomelo, o para el recupero de diversos flavonoides a partir de diferentes matices.

Agradecimientos

El Dr. Céliz agradece al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (P. N°2227-2014), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 0696-2012) y a la Secretaría de Políticas Universitarias (PN° 33-63-029-2014) por el financiamiento que soportó este trabajo. Edith Marín agradece al Consejo Interuniversitario Nacional por su Beca de Estímulo a las Vocaciones Científicas. Los autores agradecen a FGF Trapani SRL por la colaboración prestada al proyecto.

Referencias

- Kim, I. C., H. G. Yoon & K. H. Lee, *Journal of applied Polymer Science*, 84, 1300-1307, 2002a.
- Kim, I. C. & K. H. Lee, *Journal of Membrane Science*, 84, 1300-1307, 2002b.
- Kobayashi, T., H. Ying Wang, et al., *Analytica Chimica Acta* 365(1-3), 81-88, 1998
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers The Netherlands, 1996.
- Peterson, J. J., G.R., Beecher, et. al. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19 (Supplement 1): p. S74-S80, 2006.
- Trotta, F., M. Biasizzo, et al., *Membranes* 2 (3) 440-477, 2012.