



ANÁLISIS FTIR DE LA INCORPORACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ EN PELÍCULAS DE PROTEÍNA DE *Jatropha curcas* L.

Ling-fa Montiel-Juárez^a, M. Rojas-López^a, A.L. Martínez-Ayala^b, A. Orduña-Díaz^a, V.L. Gayou^a, R. Delgado-Macuil^a, O. Zaca-Moran^a, P. Zaca-Moran^c.

^aCentro de Investigación en Biotecnología Aplicada-IPN, Tlaxcala, lmontielj1000@alumno.ipn.mx, mrojasl@ipn.mx, aordunad@ipn.mx, vlopezg@ipn.mx, orlandozaca@hotmail.com

^bCentro de Desarrollo de Productos Bióticos-IPN Yauatepec, Morelos, alayala@ipn.mx

^cInstituto de Ciencias-BUAP, Puebla, z Moran_placido@yahoo.com.mx

RESUMEN

En los últimos años, los materiales plásticos de origen renovable, se han constituido como una opción para la gradual sustitución de los materiales plásticos de origen petroquímico. Así mismo, las proteínas, en especial aquellas obtenidas a partir de recursos agropecuarios renovables o subproductos industriales, han mostrado ser una alternativa viable para la generación de materiales renovables. En particular, *Jatropha curcas* L. es una planta multipropósito, cuya semilla es una buena fuente de proteína, siendo glutelina una de las fracciones proteínicas más abundantes de este recurso. Sin embargo la naturaleza misma de este recurso limita su aplicación en la práctica. Recientemente se ha reportado la maniobrabilidad y optimización de las propiedades mecánicas y de barrera de polímeros renovables a partir de la incorporación de elementos nanoestructurados en la matriz polimérica.

En el presente trabajo, se elaboraron películas poliméricas, a base de glutelina de *Jatropha curcas* L. con la inclusión de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), y también se realizó el análisis de éstas por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para evaluar la relación entre las propiedades vibracionales de las películas y la concentración del material nanoestructurado. Las películas se realizaron a partir de procesos casting; las soluciones formadoras de película, fueron realizadas a diferentes concentraciones de TiO₂ (0-5% w/w), a pH y concentración de proteína constante y empleando glicerol como plastificante (13%w/w). Las soluciones fueron secadas a 60°C durante 48 horas y puestas en desecador antes de su caracterización por espectroscopia. El análisis FTIR, mostro modos vibracionales en la región de 1029-1109 cm⁻¹, asociados a enlaces C-O de glicerol, el cual fue empleado como plastificante. Debido a la incorporación de TiO₂ en la película polimérica a diferentes concentraciones, se obtuvo una dependencia lineal de la intensidad del modo de vibración del enlace C-O de glicerol con respecto a la concentración del material nanoestructurado TiO₂.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos de origen petroquímico se han desarrollado desde finales de los años 1800 y principios de los 1900, sin embargo factores como el encarecimiento y reducción de los recursos petroquímicos, así como los problemas medioambientales derivados de sus procesos de producción y deposición final de los materiales han llevado a la necesidad de buscar recursos sustentables para el desarrollo de materiales eco-amigables (1, 2).

De esta forma, en años recientes ha aumentado el desarrollo de materiales biodegradables provenientes de recursos renovables, debido principalmente a las ventajas que ofrecen tanto en el manejo de sus propiedades mecánicas y de barrera, para su uso en diversas aplicaciones, así como por su rápida degradación por el medio ambiente (3,4). Además de lo anterior, los materiales



verdes, basados en proteína vegetal se han vuelto foco de investigación, debido a su capacidad formadora de películas y por su bajo costo, debido a que son obtenidas como subproductos en procesos agrícolas u hortícolas (5, 6). Se ha reportado también que la pasta obtenida de la semilla de *Jatropha curcas* L., tras procesos de extracción de aceite, presenta un contenido proteínico de 40-60%, siendo glutelina una de las fracciones proteínicas mayoritarias en la semilla. Por otro lado, a pesar de que los materiales de origen proteínico presentan excelentes propiedades de barrera a dióxido de carbono y oxígeno y así como buenas propiedades mecánicas, su funcionalidad se encuentra determinada por su microestructura, la cual varía dependiendo del recurso, el estado del mismo y la metodología empleada para la elaboración del material (7,8), su aplicación aun es limitada. Recientemente se ha reportado una nueva clase de materiales (bi-nanocompuestos de origen proteínico), cuya matriz involucra la inclusión de nano-estructuras para modificar las propiedades del material, probando ser una opción promisoría para la optimización de las propiedades mecánicas y de barrera en materiales elaborados a partir de recursos proteínicos. La espectroscopia infrarroja, es una técnica de análisis que durante muchos años se ha empleado para la caracterización de materiales químicos, cerámicos, recubrimientos y plásticos. En este último caso, provee información acerca de la condición estructural del polímero, así como de su morfología. El análisis infrarrojo, es una técnica adecuada para el estudio de materiales biodegradables, debido a que se trata de una técnica no destructiva, requiere un mínimo de muestra y los resultados permiten analizar las propiedades estructurales y la composición de las películas. En este trabajo se empleó la espectroscopia FTIR en películas elaboradas a partir de la fracción de glutelina, presente en la semilla de *Jatropha curcas* L. con inclusión de nanopartículas de TiO_2 .

2. TEORÍA

Se ha reportado que la adición de nanopartículas orgánicas e inorgánicas a matrices poliméricas de fuentes proteínicas, producen efectos en el material nanocompuesto, tales como la regulación de la permeabilidad, el mejoramiento de la estabilidad térmica y de las propiedades mecánicas (9). Chen y Zhang en 2006, mencionan que el entendimiento de la interacción molecular y estructural en los nanocompuestos a base de proteínas, es esencial para la investigación y el desarrollo de los materiales elaborados a base de proteínas. Así mismo analizan la interacción de proteína aislada de soya con montmorillonita en películas elaboradas en medio acuoso por espectroscopia FTIR, el análisis mostro la existencia de enlaces por puente de hidrogeno entre los enlaces peptídicos de la proteína de soya y grupos polares como $-\text{OH}$ y Si-O-Si de la superficie de la montmorillonita.

Yun Wang y colaboradores en 2012, analizan la estructura de la proteína frente al contenido de nanoestructura en películas nanocompuestas de proteína aislada de soya, con dióxido de titanio por espectroscopia FTIR, de donde concluyen que la adición de nanopartículas de dióxido de titanio, no modifica la estructura básica de la proteína (10).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon películas de glutelina de *Jatropha curcas* L. nanocompuestas con inclusión de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) embebidas en la matriz polimérica formada. Las soluciones formadoras de película fueron preparadas bajo diferentes concentraciones de elemento nanoestructurado (0-5% w/w) y pH y concentración de proteína constante. En todos los casos las soluciones fueron secadas en horno por 48 horas a 60°C . Los materiales fueron analizados mediante FTIR para evaluar la relación entre las propiedades vibracionales y la concentración de nanopartículas.

La figura 1 muestra los espectros FTIR de las películas de glutelina con nanopartículas de dióxido de titanio, donde destacan principalmente bandas de absorción correspondientes a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ en 1634 cm^{-1} , así como al enlace N-H en 1554 cm^{-1} debidas a los grupos amida I y amida II



respectivamente de las proteínas. La señal en 1300 cm^{-1} se atribuye al enlace C-N del grupo amida III también de las proteínas. Se observan además bandas centradas en 2923 y 2850 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de extensión (stretching) de los enlaces C-H.

Por otra parte, los espectros de las películas conservan las señales características de la molécula de glicerol, empleado como plastificante, alrededor de 800 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} , región en donde se observan señales correspondientes a las vibraciones de los grupos C-C y C-O. En la región denominada huella dactilar, se muestran bandas en el intervalo de 850 y 995 cm^{-1} , las cuales se asignan vibraciones del enlace C-C del esqueleto del glicerol. Las señales en 1029 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones correspondientes al enlace C-O de los carbonos C_1 y C_3 (carbonos extremos), mientras que la banda en 1109 cm^{-1} , se asocia al enlace C-O del carbono C_2 (carbono intermedio).

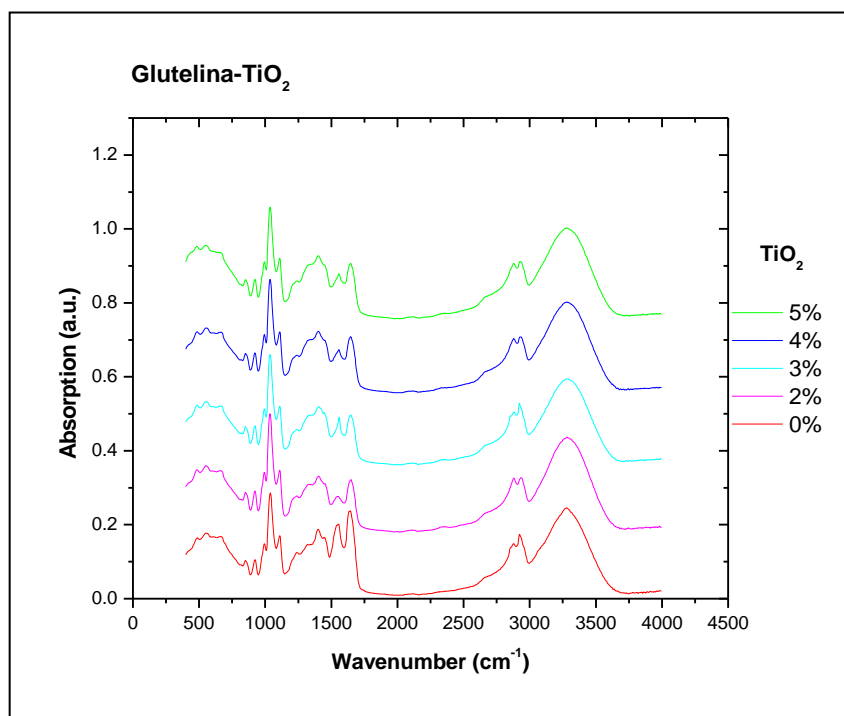


Figura 1. Espectros FTIR de películas de Glutelina-TiO₂.

La figura 2, muestra la intensidad del grupo C-O de los carbonos extremos, así como del cociente de intensidades también del grupo C-O entre los carbonos intermedio y extremos de la molécula de glicerol, en la matriz polimérica. Se observa una dependencia creciente cuasi-lineal de la intensidad de absorción FTIR con la concentración de dióxido de titanio. De esta forma la absorción FTIR de estas películas nano-compuestas mostró una dependencia creciente y cuasi-lineal cuando se varía la concentración de dióxido de titanio, manteniéndose la concentración de proteína y pH constante.



El aumento observado en las intensidades FTIR absolutas, correspondiente a los carbonos terminales, sugiere una interacción inicial entre la molécula de glicerol con la proteína, el cual se va debilitando conforme aumenta la concentración de dióxido de titanio. Esto último puede derivar en cambios estructurales, lo cual puede contribuir a modular y controlar las propiedades mecánicas y de barrera de este tipo de películas nano-compuestas.

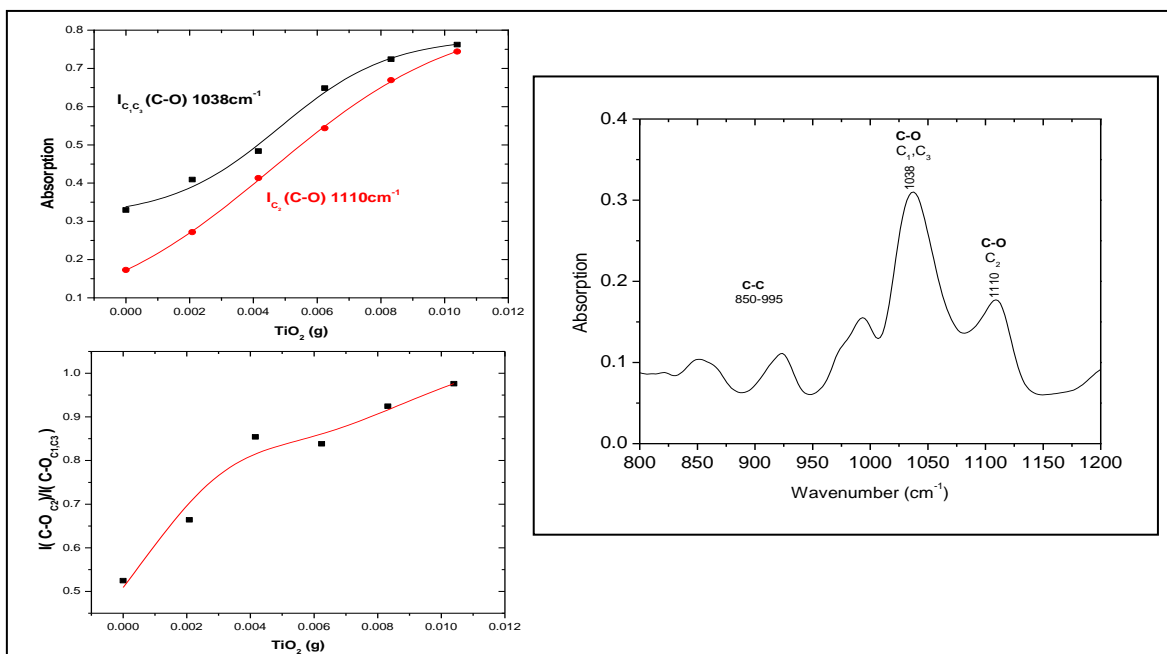


Figura 2. Intensidad y cociente de intensidades del enlace C-O de la molécula de glicerol en la película nano-compuesta.

4. CONCLUSIONES

El análisis FTIR realizado en películas nano-compuestas elaboradas a partir de glutelina de *Jatropha curcas* L. y glicerol, además de la adición de nanopartículas de dióxido de titanio, permite inferir que la adición de nanopartículas de TiO₂ genera un efecto anti plastificante de la matriz proteínica de glutelina con respecto a la que no contiene TiO₂. Así mismo, la relación $I(C-O)_{1038} / I(C-O)_{1110}$, que se obtiene a partir de las intensidades de los modos de vibración de los enlaces C-O de la molécula de glicerol en la película en 1109 y 1039 cm⁻¹, muestra una dependencia creciente cuasi-lineal con la concentración de TiO₂. Esto sugiere una menor interacción entre la molécula de glicerol y la proteína conforme aumenta la concentración de dióxido de titanio.



BIBLIOGRAFÍA

1. J.A. Brydson, "The Historical Development of Plastics Materials," in *Plastics Materials* (Butterworth-Heinemann, London, England, 1999), Chapter 1, pp. 1-15.
2. A. Gennadios, V. M. Ghorpade, C. L. Waller, M. A. Hanna, Heat "Curing of Soy Protein Films," *Trans. ASAE*, Vol. 39, 2, 1996, pp. 575-579
3. P. Kumar., K.P. Sandeep, S. Alavi, V.D. Truong, R.E Gorga, "Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion". *J. Food Eng.*, Vol. 100, 2010 480–489.
4. J-W. Rhim, S-I. Hong, and C-S. Ha, "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films". *LWT Food Sci Technol.*, Vol. 42, 2009, pp. 612–617.
5. P.Chen, L. Zhang, "Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites," *Biomacromolecules*, Vol 7, 2006, pp. 1700-1706.
6. J. R. V. Casparus, L. E. van den Berg, "Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics," *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 295, 2010, pp. 10–21.
7. M.E.L. Peralta, "Caracterización Bioquímica de las Proteínas de las semillas de *Jatropha curcas* L.," Tesis Maestría, Morelos, México, 2004, pp. 1-25.
8. A.N. Mauri, M.A. Añon, "Proteínas como envases alimentarios" en *Películas y recubrimientos comestibles: propiedades y aplicaciones en alimentos* (AM Editores, 2012), capítulo 4, pp. 95-124.
9. H. Zheng, F. Ai, M. Wei, J. Huang, P. R. Chang, "Thermoplastic Soy Protein Nanocomposites Reinforced by Carbon Nanotubes " *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 292, 2007, pp. 780–788.
10. Y.Wang, B.-B. Zhu, D.-Z. Li, X.-Z. Fu, L. Shi, "Preparation and characterization of TIO₂/SPI composite film," *Mater. Lett.* Vol. 83, 2012, pp. 42–45.