



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Tesis Doctoral

**Inclusión de Ag en materiales basados en sílice y
circonia, sintetizados por el método sol-gel,
para su aplicación como aditivos antimicrobianos
en pinturas**

Lic. Romina Andrea Arreche

AÑO 2016



El presente trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas ha sido desarrollado en:

**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas
“Dr. Jorge J. Ronco” - CINDECA**

CCT La Plata – CONICET – Departamento de Química -
Facultad de Ciencias Exactas - U.N.L.P.

Directores

Dra. Patricia Graciela Vázquez

Dra. Mirta Noemí Blanco

*Dedicada a mi papá y a mi mamá,
por enseñarme que con esfuerzo y
humildad se puede llegar muy lejos*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a mi directora, la Dra. Patricia Vázquez, por haber confiado en mí y darme la posibilidad de trabajar con ella, además de acompañarme y enseñarme tanto durante estos años. Por su interés continuo hacia mi formación y por su dedicación, sin días ni horarios.

A mi codirectora, la Dra. Mirta Blanco, por su tiempo dedicado, su conocimiento científico y por su capacidad de perfeccionar el trabajo.

A Natalia Bellotti por todo lo que me ayudó, por dedicar su tiempo a enseñarme y compartir su laboratorio, donde he aprendido mucho.

A todo el personal del CINDECA, investigadores, personal de apoyo, becarios, secretarias, contadoras, por sus consejos, su ayuda y compañerismo.

A aquellas personas del CIDEPINT que me brindaron herramientas para mejorar mi trabajo y donde me he sentido cómoda en todo momento.

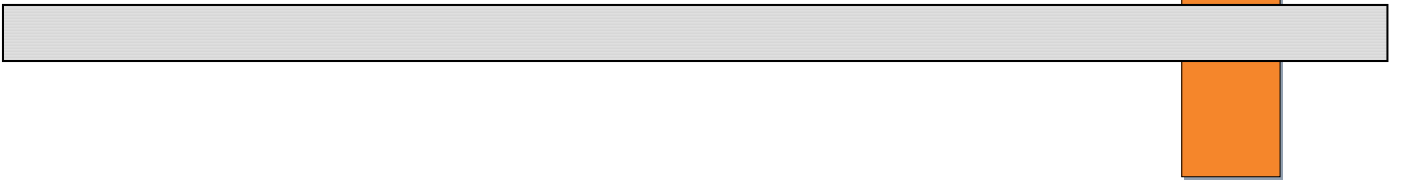
A las autoridades del CINDECA y UNLP por haberme brindado la oportunidad de crecer profesionalmente.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento para la realización de este trabajo.

A toda mi familia, papás, hermanos, cuñados y sobrinos, por tenerlos, acompañarme y confiar en mí. Al mi tía Ilda, por valorarme tanto y ser ejemplo de vida. A Enzo por compartir mis días y apoyarme incondicionalmente. A mis amigas que siempre me alentaron, escucharon y comprendieron mis ausencias, y a todos ellos por el amor que recibo de cada uno.

Gracias a todos aquéllos que sin ser nombrados conforman la lista y, de una manera u otra, formaron parte de éste camino.

ÍNDICE



OBJETIVOS

A. Objetivos Generales.....I
 B. Objetivos Específicos III

RESUMENVII

ABSTRACT VIII

CAPÍTULO 1 - Marco General

1.1. Pinturas 1
 1.1.1. Introducción..... 1
 1.1.2. Breve historia de las pinturas 1
 1.1.3. Definición y componentes de las pinturas 5
 1.1.4. Formulación de las pinturas..... 12
 1.1.5. Pinturas de base acuosa 13
 1.1.6. Pinturas antimicrobianas..... 14
 1.1.6.1. Biocidas 15
 1.1.7. Recubrimientos antimicrobianos 18
 1.1.8. Metales antimicrobianos..... 23
 1.1.9. Microflora presente en las pinturas 25
 1.1.10. Hongos..... 27
 1.2. Introducción al método sol-gel 34
 1.2.1. Breve historia del método..... 34
 1.2.2. Algunos términos y conceptos sobre el método sol-gel 37
 1.2.3. Química del proceso sol-gel 39
 1.2.4. Parámetros que afectan el proceso sol-gel..... 44

CAPÍTULO 2 - Parte Experimental - Síntesis de Aditivos

2. Introducción..... 50
 PARTE I 51
 2.I. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor 51
 PARTE II..... 55
 2.II. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando metil trimetoxisilano (MTMS) como precursor 55
 PARTE III 58
 2.III. Síntesis de óxidos de circonio por el método sol-gel 58
 PARTE IV 61
 2.IV. Síntesis de óxidos mixtos de circonio/silicio por el método sol-gel 61

PARTE V.....	63
2.V. Síntesis de sílice y/o circonia por el método sol-gel utilizando ácido fosfomolibdico como catalizador.....	63
PARTE VI.....	66
2.VI. Inclusión de plata en las síntesis de sílice y/o circonia	66
PARTE VII.....	70
2.VII. Impregnación de las muestras	70
2.VII.1. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico	70
2.VII.2. Impregnación de las muestras con acetato de plata	70
2.VII.3. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico y acetato de plata	71
2.VIII. Técnicas de caracterización de los aditivos obtenidos	72

CAPÍTULO 3 - Resultados y discusión de la síntesis de aditivos

3. Introducción.....	75
PARTE I.....	80
3.I. Caracterización de las sílices obtenidas utilizando TEOS como precursor	80
PARTE II.....	104
3.II. Caracterización de las sílices obtenidas utilizando MTMS como precursor	106
PARTE III.....	121
3.III. Caracterización de óxidos de circonio por el método sol-gel usando n-propóxido de circonio como precursor	124
PARTE IV	133
3.IV. Caracterización de óxidos mixtos sílice/circonia obtenidos por el método sol-gel .	134
PARTE V.....	146
3.V. Caracterización de sílice, circonia y sílice/circonia obtenidos utilizando ácido fosfomolibdico como catalizador	149
PARTE VI	167
3.VI. Caracterización de las muestras de sílice y/o circonia con inclusión de acetato de plata	169
PARTE VII.....	189
3.VII. Caracterización de las muestras de sílice y circonia impregnadas.....	189

CAPÍTULO 4 - Ensayos antifúngicos en placas

4. Introducción.....	206
4.1. Evaluación de la actividad antifúngica en placa.....	206
4.1.1. Preparación de medio de cultivo	208
4.1.2. Preparación de los cultivos fúngicos	209

4.1.3. Preparación del inóculo	209
4.1.4. Determinación del porcentaje de inhibición en placa	210
4.2. Resultados de la evaluación de la actividad antifúngica en placa	211

CAPÍTULO 5 - Ensayos antifúngicos en pinturas

5. Introducción.....	241
5.1. Ensayos de bio-resistencia de las pinturas.....	243
5.1.1. Preparación de las pinturas	243
5.1.2. Evaluación de las pinturas experimentales	246
5.1.3. American Standard Test Method (ASTM)	248

CAPÍTULO 6 - Conclusiones y perspectivas futuras

6.1. Conclusiones.....	270
6.2. Perspectivas Futuras	277

APÉNDICES

Apéndice I. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	279
Apéndice II. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	283
Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)	285
Apéndice IV. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	287
Apéndice V. Análisis termogravimétrico (TGA)	289
Apéndice VI. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N ₂	290
Apéndice VII. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	295
Apéndice VIII. Fotografías Digitales	298

PUBLICACIONES Y CURSOS REALIZADOS.....	300
---	------------



OBJETIVOS

A. Objetivos Generales

Este trabajo de Tesis está enfocado hacia la preparación de nuevos materiales que pueden proporcionar soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas, como es la inclusión de Ag en materiales basados en sílice y circonia, sintetizados por el método sol-gel, para su aplicación como aditivos antimicrobianos en pinturas higiénicas.

El aumento en la demanda de nuevos materiales debería estar acompañado por métodos de síntesis *verdes*. La química verde y los procesos químicos se están integrando continuamente con progresos modernos, tanto en ciencia como en industria, para la reducción de desechos peligrosos. La puesta en práctica de estos procesos sostenibles debe adoptar los doce principios fundamentales de la química verde y estos principios se ensamblan para reducir al mínimo el uso de productos inseguros y maximizar la eficacia de los procesos químicos. Por lo tanto, cualquier ruta sintética o proceso químico debe tratar de emplear estos principios, por ejemplo, usando solventes ambientalmente benignos y productos químicos no tóxicos.

Por otra parte, el método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a baja temperatura, ya que permite controlar las propiedades de un material obtenido a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como una red oxidica selectiva, como debe ser un aditivo antimicrobiano. En el contexto de este trabajo se desarrollan materiales cuya fase activa está formada por óxidos de silicio, de circonio y mixtos de silicio y circonio. De acuerdo con este acercamiento entre síntesis de materiales y química verde, los polioxometalatos, usados como catalizadores en determinadas síntesis sol-gel de los óxidos antes mencionados, tienen el potencial de ser sintetizados en agua y la capacidad de experimentar reacciones redox sin perturbar su estructura, procurando un estado de oxidación a la Ag, metal propicio para su actividad antimicrobiana en los óxidos donde se incluye, que luego serán usados como aditivos en las pinturas.

El mecanismo del efecto bactericida de las partículas de Ag debe ser estudiado y consensuado. Algunas investigaciones proponen que estas partículas perturban la permeabilidad de la membrana de la célula y, por ende, las funciones de respiración de la misma. Esta propuesta permite realizar aportes en las áreas de materiales y de síntesis

amigables con el medio ambiente y buscar una solución a la interacción Ag-sólidos sintetizados para su uso con actividad antimicrobiana.

Los antimicrobianos son sustancias naturales o sintéticas, orgánicas o inorgánicas, que inhiben el crecimiento de los microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, virus, protozoos). Su eficacia depende de parámetros como su concentración, tipo de microorganismo y de sustrato, además de temperatura, pH, humedad y niveles de oxígeno. Para ser eficaces, los iones Ag deben interactuar con el microorganismo. La Ag se introduce en el interior de la célula a través de transportadores de metales presentes en su membrana, compitiendo con ellos por los lugares de captación. Los iones Ag son ecológicos, permanentes y no contaminantes, actúan interfiriendo en la permeabilidad gaseosa de la membrana (respiración celular) y el resultado es que el microorganismo pierde rápidamente toda capacidad de crecer y reproducirse. De esta manera se evita el desarrollo de microorganismos patógenos como '*Salmonella*', '*Legionella*', '*Escherichia coli*' y '*Staphylococcus aureus*', entre otros.

Varias especies de bacterias formadoras de esporas son agentes patógenos peligrosos, por lo tanto, las mismas tienen una gran importancia en microbiología alimentaria, industrial y médica. Los microorganismos que logran desarrollarse en sustratos situados en el interior de edificios contribuyen a la formación de bioaerosoles al diseminarse parcial o totalmente. Estos contaminantes biológicos, transportados por el aire, son organismos vivos o agentes derivados de éstos. Los bioaerosoles se vinculan con enfermedades tales como el asma, la rinitis alérgica y las infecciones. En tal sentido, los hongos filamentosos, dada su capacidad de crecer sobre diversos sustratos y, en especial, sobre películas de pintura, son considerados dentro de los organismos más deteriorantes. Entre los hongos que generalmente se encuentran en los ambientes habitados por el ser humano en las zonas urbanas se pueden mencionar: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Phaeocylomices*, *Aurebasidium*, *Phoma* y *Scolecobasidium*. Datos bibliográficos los vinculan con el deterioro de los materiales y su efecto negativo sobre la salud humana. De esta manera, se puede referir que los géneros: *Alternaria*, son capaces de producir una variedad de compuestos diferentes, entre los que se encuentran las micotoxinas que son tóxicas para los mamíferos y las aves; *Chaetomium*, son conocidos por producir compuestos celulolíticos los cuales degradan, especialmente, las pinturas base acuosa que contienen espesantes celulósicos; *Penicillium* y *Mucor*, son

importantes desde el punto de vista del biodeterioro debido a su capacidad de producir gran cantidad de ácidos orgánicos.

En resumen, en este trabajo se desarrollan nuevos materiales basados en dióxido de silicio (sílice) y/o óxido de circonio (circonia) empleando diferentes precursores y catalizadores en la síntesis sol-gel, con adición de partículas de Ag, para su empleo como aditivos antimicrobianos, estudiando específicamente su actividad antifúngica, tanto en laboratorio como en pinturas experimentales de base acuosa, denominadas pinturas higiénicas.

B. Objetivos Específicos

En el **CAPÍTULO 1** se desarrolla el MARCO GENERAL de los puntos que se abarcan en este trabajo de Tesis.

En el **CAPÍTULO 2** se desarrolla la parte EXPERIMENTAL referida a la SINTESIS DE ADITIVOS. Este Capítulo está dividido en las secciones que identifican a cada aditivo sintetizado y se denominaron con los siguientes subtítulos que hacen referencia a la composición de los sólidos obtenidos:

- Síntesis de sílice por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor
- Síntesis de sílice por el método sol-gel usando metiltrimetoxisilano (MTMS) como precursor
- Síntesis de óxidos de circonio por el método sol-gel
- Síntesis de óxidos mixtos de circonio/silicio por el método sol-gel
- Síntesis de sílices y circonias por el método sol-gel utilizando un heteropoliácido (ácido fosfomolibdico), como catalizador
- Inclusión de Ag en la síntesis de sílice y/o circonia
- Impregnación de las muestras sintetizadas con ácido fosfomolibdico, acetato de Ag y ácido fosfomolibdico-Ag

El punto de partida para concretar los objetivos planteados incluye disponer del material necesario y efectuar un diseño adecuado de las experiencias. Para el diseño de las mismas, en las etapas que así lo requieren, se seleccionan dos o tres niveles de alguna de las

variables operativas, manteniendo fijas las restantes, de manera de obtener resultados confiables con el menor número de experiencias posibles. En el trabajo que se presenta la metodología a emplear para la obtención de resultados es similar en la ejecución experimental de todos los temas planteados, con importantes modificaciones introducidas en nuestro laboratorio.

En el **CAPÍTULO 3** se desarrollan los RESULTADOS Y DISCUSIÓN referidos a la CARACTERIZACIÓN DE ADITIVOS con diferentes técnicas de caracterización de sólidos, como son XRD, titulación potenciométrica, TGA-DrTGA, FT-IR, propiedades texturales, SEM y TEM. Adicionando el ítem de fotografías digitales en cada una de las 7 secciones en que este Capítulo está dividido, en coincidencia con los ítems del Capítulo 2, pero constituido, en forma sistemática, por las denominadas Parte I a VII, de acuerdo a los sólidos obtenidos.

En el **CAPÍTULO 4** se explican los ENSAYOS MICROBIOLÓGICOS que consisten principalmente en experiencias en placa, preparación de medio de cultivo agarizado, repique de hongos *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*, preparación del inóculo y contacto con los sólidos sintetizados como se indica en el Capítulo 2 y caracterizados según lo explicitado en el Capítulo 3.

En el **CAPÍTULO 5** se desarrollan los ensayos de actividad antimicrobiana en PINTURAS conteniendo los sólidos a base de sílice/circonia y allí se correlacionan las variables operativas antes mencionadas, las propiedades texturales y fisicoquímicas, con el comportamiento antimicrobiano de los sólidos sintetizados como se menciona en el Capítulo 2.

En el **CAPÍTULO 6** se despliegan las CONCLUSIONES FINALES que están compuestas por las conclusiones parciales de cada capítulo que conforman las totales y las perspectivas futuras de la línea de investigación de este trabajo.

Finalmente, se encuentran los **APÉNDICES**, en el siguiente orden:

Apéndice I. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX)

Apéndice II. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)

Apéndice IV. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Apéndice V. Análisis termogravimétrico (TGA-DrTGA)

Apéndice VI. Determinación de Propiedades Texturales

Apéndice VII. Titulación potenciométrica

Apéndice VIII. Fotografías Digitales

RESUMEN



Resumen

Las pinturas y los recubrimientos superficiales ofrecen dos propiedades importantes sobre una estructura, protección y decoración, pero la colonización microbiana sobre edificios pintados genera problemas estéticos y pueden conducir a la degradación del recubrimiento y el descascarado, además de generar problemas de salud. Los biocidas adicionados en las formulaciones de las pinturas en bajas concentraciones, evitan la proliferación de hongos y bacterias en el interior de edificaciones, siendo los hongos, entre los microorganismos que colonizan las paredes, considerados muy perjudiciales. El interés en las propiedades antimicrobianas de la plata (Ag) ha ido creciendo con el tiempo y se ha utilizado en muchos materiales con tales fines, pero la inmovilización de agentes antimicrobianos dentro de múltiples materiales obtenidos por sol-gel se ha investigado recientemente.

El método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a baja temperatura, ya que permite controlar las propiedades de un material obtenido a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como membrana selectiva. En el contexto de este trabajo se desarrollan sólidos cuya fase activa está formada por óxidos de silicio o de circonio u óxidos mixtos de sílice–circonia, con las que interaccionan las partículas de Ag.

La evaluación de la actividad antifúngica se realizó utilizando el método de inhibición en placa con distintas concentraciones frente a los hongos *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum* y, luego de incorporar los sólidos sintetizados como aditivos en pinturas de base acuosa, se realizó la determinación de la bio-resistencia de las mismas a la degradación fúngica, a través del Standard Test Method 5590. El mecanismo del efecto antimicrobiano de la plata todavía aún no se comprende completamente y debe ser consensuado. Algunas investigaciones proponen que la plata perturba la permeabilidad de la membrana de la célula y, por ende, la función de respiración de la misma, entre otros mecanismos. Este es un punto por más interesante para la realización de la investigación que se llevó a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral.

Esta propuesta permitió realizar aportes en las áreas de materiales y de síntesis amigables con el medio ambiente, buscando al mismo tiempo una solución a la interacción entre las partículas de Ag y los aditivos sintetizados para su uso con actividad antimicrobiana.

Abstract

Paints and superficial coatings confer two main properties on a structure, protection and decoration, but microbial colonization of painted buildings causes aesthetic problems and can lead to degradation and spalling of the coating, in addition to generate health problems. Biocides added to paint formulation at low levels, prevent the proliferation of fungi and bacteria inside buildings and between microorganisms that colonize walls, fungi are considered very harmful.

There has been growing interest in the antimicrobial properties of silver (Ag) and it has been used in several technological areas, but the immobilization of antimicrobial agents in multiple materials, obtained by sol-gel, has been recently investigated.

The sol-gel method opened a new route of synthesis at low temperatures, by allowing the control of the material properties, obtaining materials from very pure liquid precursors, with the necessary characteristics for the use as selective membrane. In the current context, different networks are developed whose active layer is formed by silicon or zirconium oxides or silicon-zirconium mixed oxides, interacting with Ag ions.

The evaluation of antifungal activity was performed using the inhibition plate method, with different concentrations, against *Alternaria alternata* and *Chaetomiun globosum* fungi, and after the incorporation of the synthesized solids as additives in waterborne paints the bio-resistance was evaluated using the Standard Test Method 5590. The mechanism of antimicrobial effect of silver is still not fully understood and should be in agreement. Some investigations suggest that silver disrupts the membrane permeability of the cell and therefore, the breathing function, among other mechanisms. This is an interesting point for the research carried out in this doctoral thesis.

This proposal has allowed for contributions in material areas and environmental- friendly synthesis, searching for a solution to the interaction between the silver particles and the additives, synthesized for its use with antimicrobial activity.



CAPÍTULO 1
Marco General

1.1. Pinturas

1.1.1. Introducción

".....La cacería ha terminado y el pintor se dispone a dejar su testimonio sobre la piedra. Como han hecho otros antes, pintará la magia, la valentía de sus guerreros y la bravura de los animales cuya carne y pieles servirán a su pueblo para alimentarse y vestirse. El hombre toma una piedra quebradiza de color rojo fuerte, la muele en un mortero hecho de roca dura y obtiene un pigmento. Mezcla el pigmento con agua formando una pasta, toma un pedazo de carbón de la fogata y se lleva estos materiales al interior de la cueva. El pintor se ilumina con lámparas de tuétano, que dan una luz intensa y limpia y no ennegrecen las paredes. Graba la figura que desea dibujar sobre la pared de la cueva con una piedra afilada. Luego marca con negro el contorno del dibujo y lo rellena con pintura roja. En los dibujos de alrededor, la pintura fue aplicada acá con la mano, allá con un pincel hecho con plantas y, más allá, soplándola a través de un hueso hueco de ave. Afuera de la cueva hace frío. Los hielos cubren lo que luego se llamaría Europa. La humedad natural de la cueva, fija y mantiene, la frescura de los colores. Unos años más tarde, un derrumbe tapa la entrada de la cueva sumiéndola en la oscuridad y el silencio... por mucho tiempo....".¹

Entre 12000 y 15000 años después, Marcelino Sainz de Sautuola y su hija visitan la cueva que está situada en Altamira, Cantabria, España (Figura 1.1.1). Marcelino conoce su existencia desde que un día, varios años atrás, el cazador Modesto Cubillas se la mencionó al contarle que la conoció durante una cacería.

1.1.2. Breve historia de las pinturas

En relación al relato que inicia este Capítulo, está documentado que los hombres primitivos fabricaron las primeras pinturas hace unos 25000 años atrás. Eran cazadores y habitantes de cuevas y, probablemente, fueron inspirados por las formaciones rocosas de las paredes de las mismas.

¹ Joselevich, M., *La química está en todos lados: ¿también en la pintura?* Revista *Química Viva*, 3 (2011) 253-266.

En los esfuerzos estéticos iniciales de los artistas prehistóricos se trabajaba con materiales monocromáticos. El análisis químico de las pinturas rupestres descubiertas en Altamira (España) y Lascaux (Francia) muestra que los principales pigmentos utilizados se basaron en óxidos de hierro y manganeso, que proporcionaban los colores negro, rojo, amarillo y tintes intermedios.

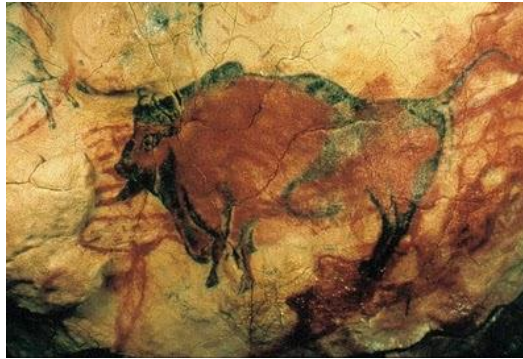


Figura 1.1.1. Pintura de la cueva de Altamira, Cantabria, España².

Carbono de madera quemada, carbonato de hierro amarillo y tiza también pueden haber sido utilizados. Sorprendentemente, no hay rastro de un pigmento blanco, el pigmento más común hoy en día, en Lascaux, donde se utilizó el color natural de la roca como un pálido de fondo. Sin embargo, los pigmentos blancos se encontraron en algunas pinturas prehistóricas en África³.

La necesidad del color en lo que constituía el contexto de sus vidas fue el motor de búsqueda para descubrir nuevos pigmentos. Aún no se realizaban transformaciones químicas, sino una mezcla física de pigmentos con “diluyentes”: materiales neutros que servían para extender los pigmentos y mejorar sus cualidades pictóricas⁴.

Por ejemplo, si se mezcla con feldespatos de potasio, la hematita se oscurece un poco pero se adhiere mucho más a la superficie de roca y es más difícil que se cuarte. Mejor aún era la receta alrededor de 10500 años antes de Cristo (a.C.), en la que el feldespatos como

² http://museodealtamira.mcu.es/Prehistoria_y_Arte/arte_Altamira.html

³ Lambourne, R., *Paint composition and applications: a general introduction, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice*, 2nd edition, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.

⁴ Ball, P., *La invención del color*. Turner Publicaciones S.L., 2003, p 68.

diluyente contenía un poco de biotita⁵, una mezcla fácil de lograr a partir de granito macerado. Así pues, a la tentación de considerar homogéneo en términos de estilística el arte rupestre del Paleolítico, se oponen las evidencias de innovaciones técnicas realizadas a lo largo de una cronología milenaria que en términos de paleontología resulta muy próxima⁶.

Naturalmente se cree que piedras ahuecadas han sido utilizadas como morteros y huesos como machacas, a raíz de los hallazgos de estos artículos teñidos con pigmentos. Estos pigmentos, convertidos en polvo, presumiblemente se mezclaron con agua, médula ósea, grasas animales, clara de huevo o azúcares vegetales para formar las pinturas⁷.

Los egipcios desarrollaron considerablemente el arte de la pintura durante el período entre 3000-600 años a.C. Ellos desarrollaron una gama de colores más amplia de pigmentos que incluía los azules como el lapislázuli (un cristal que mezcla sulfuro y silicato de sodio) y azurita (químicamente similar a la malaquita), los rojos y ocre amarillos (óxido de hierro), verde malaquita (carbonato básico de cobre), negro de humo y el pigmento blanco de yeso (sulfato de calcio). El primer pigmento sintético, conocido hoy como azul egipcio, se produjo hace casi 5000 años atrás, la obtención del mismo siguiendo la receta de Marcus Vitruvius Pollio descrita en su libro *De Architectura* (siglo I a.C.) se encuentra en el artículo de la Revista Aula y Laboratorio de Química⁸. Los romanos utilizaron el plomo rojo en pinturas conservantes para la madera mucho más ampliamente que los egipcios.

En Japón, 400 años antes de Cristo, se fabricaban lacas y lo hacían con las primeras resinas fenólicas conocidas como la savia de un árbol, el "Rus Vernicifera". Unos 2500 años a.C, Plinio el Grande produjo, posiblemente, uno de los primeros pigmentos sintéticos, el plomo blanco, que se obtuvo haciendo reaccionar vinagre con plomo. Años más tarde, el hombre utilizaba la pintura para decorar las paredes de sus viviendas⁹.

⁵ *Químicamente es un filosilicato de hierro y aluminio, del grupo de las micas, dando lugar a distintos minerales de este grupo por sustituciones en la fórmula: Lepidomelana (FeO), Manganofilita (Mn), Wodanita (Ti), Natrobiotita (Na), Hendricksita (Zn).*

⁶ Ball, P., *La invención del color*. Turner Publicaciones S.L., 2003, p 69.

⁷ Lambourne, R., *Paint composition and applications: a general introduction, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice, 2nd edition*, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.

⁸ Criado Portal, A.J., García Sánchez, L., Penco Valenzuela, F., Criado Martín, A.J., Martínez García, J.A., Chamón Fernández, J., Dietz, C., *An. Quím.*, 107 (2011) 163-166.

⁹ Doerner, M., *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. Reverte, 1998, p 425.

A pesar de su apego a los textos y técnicas distorsionadas de la tecnología antigua, la Edad Media fue un período de notables innovaciones en la producción de colores. Al mismo tiempo, los cambios en la estructura social llevaron a la pintura a nuevos ambientes: de un oficio dedicado a la ornamentación, en un contexto religioso, se convirtió en un arte de una gran variedad temática, ejercido por los miembros de un gremio y comisionado por mecenas y clientes del sector mercantil o de la nobleza¹⁰.

Asimismo, a medida que la población mundial fue creciendo, comenzó a viajar y a comercializar y, la necesidad y el interés por recubrimientos decorativos y de protección, también fueron aumentando. Nuestros ancestros aplicaban recubrimientos a sus barcos, utensilios, instrumentos musicales, armas y palacios en una siempre creciente variedad de pigmentos y resinas¹¹.

La inventiva del hombre y su curiosidad inherente lo llevaron gradualmente a desarrollar mejores procesos de fabricación. Alrededor de 1500 años después de Cristo (d.C.), el primer barniz moderno fue fabricado con resina común con sandáraca (resina extraída de una pequeña conífera de España), en aceite de linaza¹². Durante los siguientes 300 años, la resina más popular para proteger y decorar era el ámbar¹³, ya sea sólo o en combinación con aceite de linaza. Sin embargo, la escasez del ámbar llevó a la búsqueda de sustitutos adecuados. Durante el siglo XIX, el ámbar fue reemplazado casi por completo con gomas fósiles y semi-fósiles, como el copal¹⁴, goma arábiga, goma elástica, entre otras.

La historia de las pinturas está constituida por una gran sucesión de hechos, pero cuando empezó verdaderamente la revolución fue a mitad del siglo XIX con la aparición de las resinas sintéticas. En 1832 el químico suizo-alemán Christian Friedrich Schönbein¹⁵, descubrió que la celulosa, un polímero natural que constituye el principal componente de las fibras vegetales, puede ser transformada en un material semi-sintético haciendo reaccionar fibras de algodón con ácido nítrico. El producto puede ser moldeado y endurecido y suele llamarse nitrato de celulosa o nitrocelulosa. Al finalizar la Primera

¹⁰ Ball, P., *La invención del color*. Turner Publicaciones S.L., 2003, p 107.

¹¹ *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*. Mauro Matteini, Arcangelo Moles, Editorial NEREA, 2001, p 508.

¹² Cennino Cennini, *El Libro del Arte*, Editorial Akal, Madrid, 1988.

¹³ Lynne S.L., *El ámbar de Chiapas y su distribución en Mesoamérica*. UNAM, 2004, p 171.

¹⁴ Sahagún, B., *Historia general de las cosas de Nueva España*. T1. Robredo, P. (ed.). México, 1938, p 230.

¹⁵ *Nature* No.1596 Vol. 62 (31 Mayo, 1900) en <http://www.epsomandewellhistoryexplorer.org.uk/Schonbein.html>

Guerra Mundial, debido también a la naturaleza explosiva de esta sustancia, hubo de pronto un enorme excedente sin uso; así pues, se le buscaron nuevas aplicaciones: disuelta en un disolvente orgánico y enriquecida con resina, la nitrocelulosa produce un barniz, una especie de laca sintética, coloreada con pigmentos, es una pintura dura, brillante y de secado rápido que empezó a llamarse pintura de esmalte. Estas características de las pinturas de esmalte atrajeron la atención de la creciente industria automovilística y, en consecuencia, el tiempo necesario para pintar un coche descendió de siete o diez días, a principios de la década de 1900, a cerca de treinta minutos en la década de 1920, un gran espaldarazo para la producción en serie¹⁶.

1.1.3. Definición y componentes de las pinturas

Con la entrada del siglo XX la industria de las pinturas, como cualquier otra industria manufacturera, experimentó cambios drásticos. Hubo más progreso en 50 años que en miles que habían transcurrido. Empezando por el casi casual desarrollo de la goma de Esther¹⁷, el paso se fue acelerando con la investigación industrial de la química sintética en crecimiento. Aglutinantes tradicionales se fueron sustituyendo por resinas sintéticas y se abrieron nuevos campos de la tecnología de los recubrimientos con el desarrollo de la nitrocelulosa, fenólicos, urea y formaldehídos de melamina, acrílicos, vinilos, terpenos, epoxis y uretanos. Con la fabricación de la primera pintura con una emulsión de látex a base de estireno, después de la segunda guerra mundial, comenzó la gran aceptación y rápido crecimiento de este tipo de recubrimientos. De todas formas, la primera resina sintética producida a escala y comercializada en el mundo fue fabricada por General Electric Company, con el nombre de Gliptal¹⁸ en el año 1917. La evolución de dichas resinas ha sido constante hasta nuestros días, con gran cantidad de modificaciones, pero aún constituyen la base de gran parte de las pinturas decorativas en base disolvente.

Nuevos pigmentos y colorantes se sintetizaron para mejorar su resistencia, brillantez y durabilidad. Hubo disponibilidad de nuevos aceites como el de pescado, madera de china, soja, entre otros, tanto en forma natural como químicamente tratados. Nuevos monómeros como los acrílicos, el cloruro de vinilo, el etileno, por mencionar algunos de ellos, hicieron

¹⁶ Ball, P., *La invención del color*. Turner Publicaciones S.L., 2003, p 373.

¹⁷ También conocida como goma éster, es un estabilizante sintético que se obtiene por reacción de una resina extraída de pinos y abetos viejos con glicerol. Se emplea en la industria de alimentos.

¹⁸ <http://www.glyptal.com>

posible las emulsiones. Verdaderamente, en el siglo XX comenzó una verdadera revolución en el campo de los recubrimientos orgánicos¹⁹.

Como se describió, a lo largo del tiempo la industria de las pinturas ha evolucionado del arte a la ciencia y, a través de este proceso, fue necesario estudiar tanto las propiedades intrínsecas de los distintos componentes como también establecer las interacciones y reacciones que tienen lugar entre los mismos durante los procesos de elaboración, estacionamiento y envejecimiento del producto luego de su aplicación sobre una superficie. Dejando de lado las mejoras introducidas a lo largo de los últimos 50 años por el empleo de nuevas resinas, es necesario resaltar también que las influencias más recientes en el desarrollo de los recubrimientos están relacionadas con consideraciones medioambientales y con la necesidad de ajustarse a las legislaciones de salud y seguridad. Las relaciones costo/beneficio también se han vuelto más importantes en un mercado mundial cada vez más competitivo y han influido notablemente en la formulación de los productos.

Continuando con el marco teórico del trabajo, se define como pintura a un sistema constituido por la dispersión de un sólido o mezcla de sólidos finamente divididos en un medio fluido denominado *vehículo*, éste a su vez, formado por el conjunto ligante-disolvente/diluyente. Los tres componentes fundamentales de las pinturas son, por lo tanto, el/los pigmentos, el ligante y los disolventes/diluyentes²⁰. La composición de las pinturas se indica en la Tabla 1.1.1, donde también se resume la función de los componentes principales.

No todas las pinturas contienen todos los ingredientes, las principales diferencias se observan entre los polímeros o resinas que se utilizan en pinturas formuladas para diferentes propósitos. Esto es debido a las diferencias entre los métodos de aplicación y el curado, la naturaleza del sustrato y las condiciones de uso. Por ejemplo, las pinturas arquitectónicas (decorativas o para el hogar) requerirán ser aplicadas *in situ* a temperatura ambiente (entre 7 y 30 °C dependiendo del clima y la ubicación geográfica) y, finalmente, secarán o curarán por uno de dos mecanismos: (i) oxidación atmosférica o (ii) evaporación del diluyente (agua), acompañados por la coalescencia de las partículas de látex que están compuestas por el ligante²¹.

¹⁹ Groover, M.P., *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas*. Pearson Educación, 1997, p 1062.

²⁰ Caprari, J.J., *Pinturas*. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.

Tabla 1.1.1. Composición de las pinturas (Adaptada de²¹)

	Componente	Función general
Vehículo (fase continua)	Polímero o resina (ligante)	Proporciona la base de la película continua, sellando o protegiendo la superficie donde se aplica la pintura Varía en la composición química de acuerdo con el uso final.
	Solvente o diluyente	Los medios por los cuales la pintura puede ser aplicada. No se incluyen en un pequeño número de composiciones, como recubrimientos en polvo y en sistemas 100% polimerizables.
Pigmento (fase discontinua)	Aditivos	Son componentes menores y existe una amplia variedad de ellos y efectos, por ejemplo, catalizadores, secantes y agentes de flujo.
	Pigmentos primarios (partículas finas orgánicas o inorgánicas)	Proporcionan opacidad, color, y otros efectos ópticos o visuales. Por lo tanto se utilizan, frecuentemente, por razones estéticas.
	Extendedores o cargas (partículas gruesas inorgánicas)	Se utiliza para varios propósitos incluyendo la opacidad, como un complemento del pigmento primario o para facilitar el lijado.

Se explicará brevemente en que consiste cada uno y se mencionarán algunas de las propiedades más importantes: El **ligante** es la sustancia formadora de la película y responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura es extendida en forma de capa fina²². Puede ser un aceite, una resina o un barniz oleo-resinoso y deberá proporcionar una película con adecuada flexibilidad y adhesividad para asegurar una larga vida útil y un elevado poder protector. Las dispersiones poliméricas se diluyen con agua, aunque también puede realizarse con algún disolvente selectivo. Son variados los aceites usados como ligantes, pueden ser aceites naturales, de origen vegetal o

²¹ Lambourne, R., *Paint composition and applications: a general introduction, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice, 2nd edition*, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.

²² Caprari, J.J., *Pinturas. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.*

animal, como los aceites de linaza, de pescado, de tung o madera china; aceites modificados por acción del calor en presencia o ausencia de aire (polimerizados), tratados térmicamente (aceites maleinizados, copolimerizados), o epoxidados²³. A su vez, los ligantes o bien las resinas utilizadas pueden ser naturales o sintéticos²⁴. Dentro del grupo de las resinas naturales se pueden nombrar la resina Dammar, la goma laca, la resina colofonia o resina de pino, entre otras, y las sintéticas incluyen las resinas alquídicas, fenólicas, vinílicas, epoxi, entre las más usadas²⁵.

Los **disolventes** que se incorporan a una formulación tienen por función disolver el aceite, la resina o el barniz (ligantes). Los **diluyentes**, que no disuelven al material polimérico, se incorporan con el objeto de reducir los costos de fabricación, facilitar las operaciones de aplicación debido a que reducen la viscosidad y regular la velocidad de evaporación de la mezcla solvente durante la formación de la película. Los mismos son componentes temporales de una pintura²⁶. En sistemas de base acuosa, el agua puede actuar como disolvente para algunos componentes, pero no serlo para el principal formador de la película. Este es el caso de pinturas decorativas de emulsión. Lo más común, en estos casos, es referirse a la "fase acuosa" de la composición, admitiendo que el agua presente, aunque no es un disolvente para el formador de película, está presente como componente principal de la fase líquida dispersa. Una amplia gama de líquidos orgánicos se utilizan como disolventes en pintura²¹.

El **pigmento** es un sólido finamente dividido que se mantiene disperso en forma estable en el seno de la masa total y proporciona a la película su color característico, poder cubritivo, resistencia a la intemperie y, eventualmente, propiedades anticorrosivas u otras específicas. Esta sustancia en polvo puede ser incorporada a una fase líquida (*vehículo*), en la que es relativamente insoluble y conferir color y/u otras características a una película de pintura. Dentro de esta clasificación se incluyen todos los pigmentos factibles de ser incorporados a una formulación, independientemente de que su función sea decorativa, protectora, de modificación de propiedades (dureza por ejemplo), entre otras^{27,28}. Los pigmentos pueden

²³ Calvo Carbonell, J., *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*, Ediciones Díaz de Santos, 2011.

²⁴ Matteini, M., Moles, A., *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico* Editorial NEREA, 2001.

²⁵ Rico Martínez, L., Martínez Cabetas, C., *Diccionario técnico Akal de conservación y restauración de bienes culturales*, Ediciones AKAL, 2003.

²⁶ Helmut Laubsch, *Con la brocha y la pintura*, Reverte, 1979.

²⁷ Caprari, J.J., *Pinturas*. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.

ser de origen mineral u orgánico pero, más allá de ello, deben cumplir con ciertas propiedades que van a definir tanto su comportamiento en el recipiente que la contenga así como las características de la película una vez que el producto es aplicado. Se debe distinguir entre los pigmentos primarios y los pigmentos complementarios, extendedores o cargas.

- a) **Pigmentos primarios:** Los pigmentos primarios contribuyen a las funciones principales, como el color, opacidad, siendo el principal pigmento usado el dióxido de titanio.
- b) **Pigmentos complementarios, extendedores o cargas:** Los pigmentos complementarios, extendedores o cargas son importantes, pero su función está relacionada con la reducción de los costos y pueden mejorar la opacidad, controlar el brillo de la superficie y facilitar el lijado²⁹. Tienden a ser materiales relativamente baratos y, por esta razón, se pueden usar en combinación con pigmentos primarios para lograr un tipo específico de pintura. Los pigmentos que se emplean en la elaboración de pinturas deben tener buena estabilidad a la luz, aún cuando el producto se destine a interiores, deben tener resistencia a las radiaciones ultravioleta e infrarroja de la luz solar (calor) y resistencia a ataques específicos por hongos y bacterias. Existen en el mercado distintos tipos de pigmentos con funciones específicas, entre ellos, con funciones decorativas, anticorrosivas, antimicrobianas, entre otras. De estos últimos se explicitará su función en el ítem 1.1.6. Se presenta una lista de los extendedores típicos inorgánicos en la Tabla 1.1.2.

Tabla 1.1.2. Algunos extendedores típicos²⁹

Naturaleza química	Tipo
Sulfato de bario	Baritas
Carbonato de calcio	Tiza, Calcita, Tiza precipitada
Sulfato de calcio	Yeso, Sulfato de calcio precipitado, Anhidrita
Silicato	Sílice, Tierra de Diatomeas, Talco, Mica, Arcilla

²⁸ Tracton, A.A., *Coatings Technology Handbook. 3rd Edition*, Ed. Arthur A. Tracton, Taylor & Francis Group, LLC, USA, 2006.

²⁹ Lambourne, R., *Paint composition and applications: a general introduction, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice, 2nd edition*, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.

Dentro de las propiedades de los pigmentos se destacan: la opacidad y el poder cubritivo. El poder cubritivo es la propiedad por la cual una película enmascara u oculta la base de la superficie que recubre. El poder cubritivo depende de la diferencia entre los índices de refracción del pigmento y del medio aglomerante. Se emplea la expresión "aglomerante" dado que cuando la pintura aplicada se transforma en película, la porción polimérica está compuesta no sólo por el ligante (resina o polímero), sino también por otros aditivos y, toda aquella materia prima que formando parte de la misma por sus propiedades, continúe dentro de la película durante un tiempo prolongado o durante toda su vida útil³⁰. En base al valor de su índice de refracción, los pigmentos pueden ser:

a) Opacos: Dan a la película poder cubritivo y, en algunos casos, alta resistencia a los factores climáticos, en especial a la fracción UV de la radiación solar. Los más importantes son el dióxido de titanio, el óxido de antimonio, el sulfuro de cinc y el óxido de cinc³¹.

b) Extendedores o inertes³²: Son pigmentos de menor poder cubritivo que los pigmentos opacos pero mayor que las cargas. No tienen influencia en la opacidad de la película pero acompañados por otros pigmentos con alto poder cubritivo disminuyen tanto el contenido de estos últimos así como el costo de la pintura. Dentro de este tipo de pigmentos se encuentran el carbonato de calcio precipitado, la barita, la mica, la bentonita, el caolín y el silicato de calcio precipitado. Otros extensores de uso frecuente son el óxido de hierro en sus varios colores y el talco³³. El dióxido de silicio es usado en forma de tierra de diatomeas. El material se compone de residuos silíceos de organismos marinos. Tiene un elevado índice de absorción de aceite (100-150), además de un alto efecto mate, espesante y anti-sedimentación, sin un gran incremento de la pigmentación total.

c) Cargas: Denominadas también pigmentos transparentes³⁴ ya que su índice de refracción es igual o levemente inferior al de las resinas formadoras de película. No contribuyen a aumentar la opacidad ni, en general, aportan características especiales a la película; en su favor cuentan con que, usados en las proporciones adecuadas, tampoco influyen sobre la calidad de la pintura o de la película formada, sino que se los agrega al

³⁰ Monros, G., *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Universitat Jaume I, 2003.

³¹ Caprari, J.J., *Pinturas*. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.

³² Schweigger, E., *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*, Ediciones Díaz de Santos, 2005.

³³ UNE-EN ISO 3262-11 Asociación Española de Normalización y Certificación AENOR, 2001.

³⁴ Antoni Palet Casas, *Tratado de pintura: color, pigmentos y ensayo*. Ed. Universitat de Barcelona., 2002.

solo efecto de reducir el costo final. Los más usados son los carbonatos de calcio naturales y las dolomitas (carbonato de calcio y magnesio).

Se denomina **aditivo**^{35,36} a toda sustancia que, agregada en cantidades limitadas a las formulaciones, sirve para favorecer el comportamiento de la pintura, sea durante la etapa de fabricación para mejorar la operación o cuando se encuentra en forma de película sometida a condiciones de servicio para las cuales el producto fue diseñado³⁷. Son componentes menores que se agregan a la formulación, con funciones específicas, entre los que se encuentran:

- Secantes, destinados a acelerar el proceso de secado;
- Retardantes del secado o co-solventes, para mantener la película húmeda y prolongar el tiempo de secado;
- Plastificantes, para mejorar la flexibilidad, resistencia y elasticidad de la película;
- Antiespuma, buscando evitar la inclusión de espuma o la incorporación de pequeñas burbujas de aire durante la fabricación de un producto, en el llenado de los envases y durante la aplicación del mismo;
- Humectantes y dispersantes, para separar aglomerados de pigmentos;
- Protectores de radiación UV para mejorar la resistencia a la luz solar;
- Promotores de adhesión a base de silanos;
- Espesantes, para aumentar la viscosidad, los cuales se dividen en agentes tixotrópicos orgánicos e inorgánicos;
- Preservantes (biocidas, fungicidas), para prevenir el ataque de la pintura por microorganismos, principalmente en sistemas de base acuosa³⁸.

En este trabajo de Tesis, uno de los objetivos es la síntesis de aditivos que funcionen como agentes fungicidas y bactericidas, y para ello se estudiaron diferentes variables. Cabe agregar que en el Capítulo 2 se presenta la síntesis de los aditivos preparados, en el Capítulo 3 la caracterización de los mismos y en el Capítulo 4 los ensayos antimicrobianos,

³⁵ Domínguez Soriano E.J., *Embelllecimiento de superficies*. Ed. Editex, 2014.

³⁶ Schweigger, E., *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*, Ediciones Díaz de Santos, 2005.

³⁷ Caprari, J.J., *Pinturas*. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.

³⁸ Stoye, D., Freitag, W., *Paints, Coatings and Solvents*, 2nd Ed. D. Stoye, W. Freitag. Wiley-VCH, Germany, 1998.

que se fusionan con el Capítulo 5 que muestra el comportamiento al ser agregados los aditivos a una formulación de pintura en base acuosa.

1.1.4. Formulación de las pinturas

Las variables de formulación son determinantes en las propiedades finales de una pintura o recubrimiento³⁹. Se deben determinar los parámetros que permiten lograr una composición equilibrada y a la vez adoptar criterios adecuados para que, a partir de la formulación elegida (propiedades y proporción de los componentes a utilizar), pueda realizarse una exitosa elaboración de la pintura, con la subsiguiente aplicación y secado, dando como resultado final un comportamiento satisfactorio en servicio, durante largo tiempo.

Una vez que se seleccionan adecuadamente las materias primas a utilizar en la preparación de la pintura, se debe definir la relación cuantitativa entre los diferentes componentes del producto, los cuales determinan las propiedades de la película. Con las pinturas se pueden utilizar fórmulas referidas en peso o en volumen. Las composiciones que están referidas en peso ya están predeterminadas para la fabricación de las pinturas en el laboratorio y la industria; y también se utilizan para el control de propiedades de la pintura líquida, como por ejemplo, viscosidad, estabilidad de almacenamiento, comportamiento de sedimentación, nivelación y secado, entre otras.

El estado final de una pintura, sin embargo, es la película sólida seca, que consta solamente de los componentes no volátiles de la fórmula. Para la película de pintura sólida se aplica un perfil de propiedades diferentes, por ejemplo, propiedades ópticas, al cual pertenece también el poder cubriente, propiedades mecánicas y propiedades de estabilidad.

La formulación de la pintura se debe realizar teniendo en cuenta cuales son los requerimientos o especificaciones para el producto⁴⁰. Para ello debe efectuarse una elección acertada del pigmento activo y de la mezcla de pigmentos extendedores y cargas, lo cual depende de la función que debe cumplir la película dentro del esquema de pintado⁴¹.

³⁹ Jordi Calvo Carbonell, *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Ed. Díaz de Santos, 2009.

⁴⁰ Schweigger Enrique, *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Ed. Díaz de Santos, 2005.

⁴¹ Caprari, J.J., *Pinturas*. Ed. J.M. Martínez, Vol. 1. Red CYTED VIII, España, 2003.

1.1.5. Pinturas de base acuosa

Las pinturas de base acuosa (o diluibles en agua) se desarrollaron en la década de 1950 con el objetivo de sustituir los disolventes orgánicos comúnmente usados en pintura por agua, la cual posee las ventajas obvias de no ser combustible y no ser tóxica⁴². Las pinturas arquitectónicas diluibles en agua son también conocidas como pinturas acrovínicas, o bien se denominan pinturas en emulsión debido a que su ligante se fabrica a partir de una polimerización que inicia la reacción en estado de emulsión, pero realmente es un producto que se encuentra en dispersión⁴³. En sus principios, las pinturas de base acuosa sólo representaban una pequeña porción de la producción total de recubrimientos, pinturas y diluyentes, siendo principalmente usadas para fines decorativos y menos usadas para fines industriales. En las últimas décadas fueron ganando terreno en el sector industrial y actualmente tienen un espectro mucho más amplio de aplicaciones, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías de pinturas, siendo el sector más importante de aplicación el automotriz, pero también se utilizan como recubrimientos en equipamientos industriales, maquinarias y piezas de plástico⁴². Entre algunas de las razones por las cuales ocurrió el aumento en el uso industrial se encuentran sus ventajas económicas y, la posibilidad de reducir las emisiones de disolvente durante su aplicación, y de esta manera cumplir con los requisitos legales.

Las pinturas acrílicas y otras pinturas acuosas son particularmente propensas a la descomposición por parte de microorganismos. Durante los procesos de preparación, almacenamiento y, posterior aplicación sobre una superficie, las pinturas pueden ser atacadas por microorganismos contaminantes y sufrir importantes pérdidas de calidad.

Las pinturas líquidas una vez secas son susceptibles frente al ataque por microorganismos, debido a que la mayoría de los componentes de la formulación son medios con nutrientes propicios para la proliferación de los mismos, tanto en el envase como después de aplicadas. Los espesantes, coloides protectores, emulsionantes y antiespuma, entre otros, son el blanco perfecto de los microorganismos para su reproducción. Pueden presentarse principalmente dos tipos de contaminaciones:

⁴² Stoye, D., Freitag, W., *Paints, Coatings and Solvents*, 2nd Ed. D. Stoye, W. Freitag. Wiley-VCH, Germany, 1998.

⁴³ Rico Jaramillo, J.R., *Tesis: Estudio De La Influencia De La Formulación Y Del Proceso De Elaboración En La Calidad De Diferentes Tipos De Recubrimientos Arquitectónicos Para Una Fábrica De Pinturas*. Universidad de Oriente, Venezuela, 2010, p 20.

- Contaminación de la pintura dentro del envase: el crecimiento microbiano en la pintura líquida puede causar variaciones en las propiedades físico-químicas de la pintura, y abombamiento de los envases por generación de gases, entre otras alteraciones, generando probablemente que la pintura sea totalmente inutilizable. Esto ocurre principalmente en el caso de sistemas acuosos; en los recubrimientos a base de solventes orgánicos, los mismos solventes protegen eficazmente la pintura contra los microorganismos.
- Contaminación de la película de pintura aplicada⁴⁴: cuando la película seca es atacada por mohos, hongos y/o algas se deteriora la apariencia superficial de la pintura y, también, las propiedades mecánicas de la película se degradan ocurriendo, entre otras cosas, el desprendimiento de la película.

El enfoque del presente trabajo de Tesis está colocado sobre este último punto, poniendo énfasis en el estudio del poder fungicida de los sólidos sintetizados sobre determinados hongos que tienen una alta predisposición para crecer en las superficies pintadas.

1.1.6. Pinturas antimicrobianas

Al aplicar la pintura en forma de película delgada, generalmente de 12 a 50 micrones, los componentes volátiles se evaporan, dejando una mezcla de pigmento y ligante en forma de revestimiento sólido continuo, adherente y delgado que es a la vez decorativo y protector, siendo éstas sus funciones principales. La decoración es una buena razón para pintar, pero la protección frente a distintos agentes atmosféricos (humedad, radiación solar), microorganismos, productos químicos y daños mecánicos es con frecuencia el objetivo más importante. Todos los inconvenientes enumerados en el ítem anterior pueden ser controlados formulando adecuadamente las pinturas con niveles y tipos de preservantes óptimos⁴⁵.

Para la preservación en el envase, principalmente para evitar la contaminación durante la producción, el transporte y el almacenamiento, se utilizan entre otros:

- Cloro metilisotiazilina (CIT) y metilisotiazolinona (MIT).

⁴⁴ García Jimenez, L., Navarro, J.M., Agueda Casado, E., Gómez Morales, T., *Tratamiento y Recubrimiento de Superficies*. Ed. Paraninfo, 2010.

⁴⁵ Garcés Bajaña, F.G., Lopez Paz, J.L., *Tesis: determinación y optimización de niveles de preservantes bactericidas y fungicidas en pinturas base Agua*. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ingeniería Química, 2008. <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/1776>.

- Benzoisotiazolinona (BIT).
- Liberadores de formaldehído.

Para la preservación de la película, dirigido a prevenir el crecimiento de bacterias, hongos y algas en la película de pintura aplicada, se utilizan comúnmente:

- Octilisotiazolinona (OIT).
- Diclorooctilisotiazolinona.
- Agentes Coalescentes.

Los biocidas en general se agregan en un nivel inferior a 5% y, por lo tanto, muchas veces son considerados como aditivos. A diferencia de los biocidas utilizados en el envase como conservantes para pinturas de emulsión que deben ser altamente solubles, los utilizados para la protección de la película deben ser casi insolubles ya que, en caso contrario, son lixiviados rápidamente de la película y pierden la efectividad cuando se produce condensación de agua en la superficie⁴⁶.

Varios trabajos informaron acerca de la incorporación de biocidas dentro de pinturas. Bellotti y col.⁴⁷ evaluaron la eficiencia de diferentes compuestos, usados en la industria de los alimentos como preservantes, como aditivos antimicrobianos para recubrimientos. Shirakawa y col.⁴⁸ describieron la secuencia de colonización de hongos en el tiempo y la influencia de la incorporación de tres biocidas dentro de la pintura, entre los que se encontraba el carbendazin. Pero antes de continuar, es importante conocer con mayor detalle estas sustancias.

1.1.6.1. Biocidas

Se definen como biocidas aquellas sustancias o agentes activos destinados a prevenir o impedir la colonización microbiológica. En general, el término biocida se refiere conjuntamente a sustancias específicas para controlar el crecimiento de hongos (fungicidas), de algas (algcidas) y/o bacterias (bactericidas). Son sustancias químicas,

⁴⁶ Lambourne, R., *Additives for paints, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice, 2nd edition, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.*

⁴⁷ Bellotti, N., Salvatore, L., *The application of bioactive compounds from the food industry to control mold growth in indoor waterborne coatings. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 104 (2013) 140-144.*

⁴⁸ Shirakawa, M.A., Gaylarde, C.C. y col., *Fungal colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. FEMS Microbiology Ecology, 39 (2002) 165-173.*

sintéticas o de origen natural, que ejercen un control sobre cualquier organismo considerado nocivo para el hombre. Es por esto último que actúan a nivel de la membrana celular del microorganismo, penetrándola y destruyendo los sistemas que le permiten vivir.

Según la Directiva sobre Biocidas (98/8/EC)⁴⁹, los productos biocidas son aquellos destinados a destruir, neutralizar, impedir la acción o ejercer control de otro tipo sobre cualquier microorganismo dañino por medios químicos o biológicos. Algunos ejemplos son los desinfectantes, conservantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas e insecticidas. En el Anexo V de la directiva 98/8/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, relativa a la comercialización de biocidas, se listan los tipos y descripción de las sustancias incluidas en la reglamentación⁵⁰.

Varias restricciones acerca del uso de los biocidas se encuentran reglamentadas en distintos países y se esperan regulaciones más estrictas en un futuro. El citado plan de acción realizado en 1998 por la Unión Europea, que incluye una directiva sobre la comercialización y uso de los mismos (98/08/EC), debió ser actualizado y sustituido por el Reglamento (UE) 528/2012 del Parlamento Europeo en el año 2012, cuyo objetivo es, al igual que el anterior, mejorar la libre circulación de biocidas dentro de dichos países mediante la armonización de las normas sobre la comercialización y minimizar el uso y tipos de biocidas comercialmente disponibles, garantizando al mismo tiempo un nivel de protección elevado de la salud humana, animal y del medio ambiente⁵¹. Particularmente, en nuestro país, varias leyes y decretos se han establecido sobre el uso de biocidas diferenciados para las distintas provincias⁵².

Cabe destacar que, durante mucho tiempo, los seres humanos han utilizado productos con propiedades biocidas para mantener controlados eficazmente a los microorganismos perjudiciales. Hoy en día, las bacterias se están volviendo cada vez más resistentes a los antibióticos y existen pruebas científicas que el uso y el abuso de biocidas como los desinfectantes, los antisépticos y los conservantes pueden contribuir a la resistencia a los antibióticos. Deberían establecerse programas de seguimiento para controlar el nivel de

⁴⁹ *Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 98/8/CE Del Parlamento Europeo y Del Consejo. Legislación 123/1 en <http://eur-lex.europa.eu/>*

⁵⁰ *Vargas Marcos, F., Caballo Diéguez, C. y col., Guía de Plaguicidas utilizados en higiene alimentaria y salud pública. Ministerio de Sanidad y Consumo, Madrid.*

⁵¹ *Úbeda Ruiz, P.J., Actualización de la normativa de biocidas y su aplicación en la inspección sanitaria. Consejería de Sanidad y Política Social Dirección General de Salud Pública. España, 2013.*

⁵² <http://www.manualfitosanitario.com/informacion-ley-provincial.php>

resistencia y de resistencia cruzada en las instalaciones sanitarias, en la industria alimentaria y en lugares donde se cuiden animales⁵³.

Los principales usos de los biocidas se originan en instalaciones sanitarias, sobre bienes de consumo, en la industria alimentaria, en ganadería y en plantas de tratamiento de aguas. En el caso de instalaciones sanitarias⁵⁴, los biocidas son indispensables para prevenir y controlar infecciones, ya que se utilizan desinfectantes para descontaminar superficies, instrumentos y la piel de los pacientes y del personal sanitario y, por otro lado, antisépticos para tratar infecciones en heridas superficiales. Los biocidas se añaden a muchos bienes de consumo para evitar que crezcan microorganismos en ellos y que se deterioren, por ejemplo, se utilizan dentro de cosméticos y productos de cuidado personal⁵⁵, de limpieza, detergentes y desinfectantes. Asimismo, en la industria alimentaria los biocidas se utilizan frecuentemente para desinfectar las instalaciones y cualquier material que entre en contacto con los alimentos⁵⁶, se añaden como conservantes a los productos alimenticios y como desinfectantes al agua potable⁵⁷.

La adición de biocidas a superficies y recubrimientos para prevenir el deterioro es un tema muy estudiado en los últimos años. Los microorganismos son la forma de vida más antigua del planeta y por millones de años han desarrollado mecanismos de adaptación versátiles para colonizar superficies⁵⁸. La colonización de superficies por bacterias es conocida por afectar de manera adversa la función de una variedad de interfaces específicas, como aquellas encontradas en tuberías de petróleo y acueductos, telas, lentes de contacto e implantes médicos^{59,60}. Para eliminar o reducir sustancialmente la extensión de la unión bacteriana y la formación de películas microbianas, conocidas como biofilms, sobre esas superficies, se han realizado intensos esfuerzos para fabricar nuevas superficies o mejorar

⁵³ *Efectos de los biocidas en la resistencia a los antibióticos, Fuente: CCRSERI (2009), Resumen & Detalles: GreenFacts (2009)*

⁵⁴ *Smith, K., Hunter, I.S., Efficacy of common hospital biocides with biofilms of multi-drug resistant clinical isolates. Journal of Medical Microbiology, 57 (2008) 966-973.*

⁵⁵ *Alvarez Rivera, G., Dagnac, T. y col., Determination of isothiazolinone preservatives in cosmetics and household products by matrix solid-phase dispersion followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1270 (2012) 41-50.*

⁵⁶ *Markarian, J., Additives in food packaging. Plastics Additives and Compounding, 4 (2002) 16-21.*

⁵⁷ *Li, Q., Mahendra, S. y col., Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Water research, 42 (2008) 4591-4602.*

⁵⁸ *Kraigsley, A.M., Finkel, S.E., Adaptive evolution in single species bacterial biofilms. FEMS Microbiology Letters, 293 (2009) 135-140.*

⁵⁹ *Bazaka, K. y col., Efficient surface modification of biomaterial to prevent biofilm formation and the attachment of microorganisms. Applied Microbiology and Biotechnology, 95 (2012) 299-311.*

⁶⁰ *Arciola, C.R. y col., Biofilm formation in Staphylococcus implant infections. A review of molecular mechanisms and implications for biofilm-resistant materials. Biomaterials, 33 (2012) 5967-5982.*

la función de superficies antimicrobianas existentes aplicando, por ejemplo, recubrimientos superficiales o modificando y/o alterando el diseño o la arquitectura de superficies.

1.1.7. Recubrimientos antimicrobianos

Los términos pinturas y recubrimientos superficiales se usan a menudo de manera indistinta. Recubrimiento superficial es la descripción más general de cualquier material que puede ser aplicado como una capa delgada continua a una superficie. Por otro lado, el término pintura fue tradicionalmente usado para describir materiales pigmentados a diferencia de las películas claras que son propiamente llamadas lacas o barnices⁶¹. Se van a utilizar ambos términos, según corresponda al contexto en el que se están discutiendo las composiciones específicas de la pintura.

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA)⁶², los productos antimicrobianos son sustancias o mezclas de sustancias que sirven para destruir o suprimir la propagación de bacterias, virus y hongos sobre objetos y superficies inanimados. El control de las infecciones microbianas es un tema muy importante en la sociedad actual. En los últimos años y, en especial, desde que se conoció la amenaza de la gripe H1N1 en el mundo está en aumento la demanda de productos antimicrobianos para la prevención de la contaminación biológica y enfermedades transmitidas por virus y bacterias⁶³.

El paradigma de la adhesión o fijamiento bacteriano y su proliferación sobre las superficies fue reconocido por primera vez en el año 1930⁶⁴. Se estableció que la bacteria prefiere colonizar un sustrato sólido que permanecer viviendo en estado planctónico⁶⁵ (Figura 1.1.2).

⁶¹ Lambourne, R., *Paint composition and applications: a general introduction, Paint and Surface Coatings, Theory and Practice, 2nd edition, Ed. R. Lambourne and T.A. Strivens, Woodhead Publishing Ltd, England, 1999.*

⁶² <http://www.epa.gov/>

⁶³ Mateus Gaviria, E., *Recubrimientos Antimicrobianos, Solución Aséptica Para Piezas y Componentes Metálicos. Revista Metal Actual, 28 (2013) 63-67.*

⁶⁴ ZoBell, C.E. y Allen, E.C. *The significance of marine bacteria in the fouling of submerged surfaces. Journal of Bacteriology, 29 (1935) 239-251.*

⁶⁵ ZoBell, C.E., *The effect of solid surfaces upon bacterial activity. Journal of Bacteriology, 46 (1943) 39-56.*

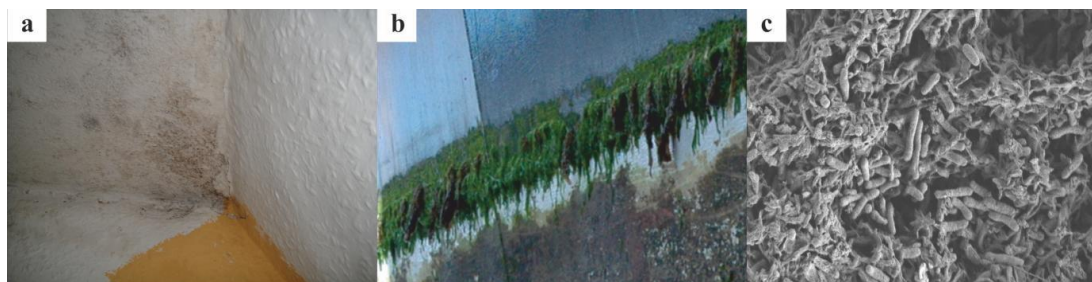


Figura 1.1.2. Bio-películas típicas: (a) hongos en la pared de una casa, (b) crecimiento de algas en la estructura de un barco, (c) bio-película bacteriana sobre un catéter de uso humano⁶⁶.

Las superficies antimicrobianas que previenen el crecimiento de bio-películas son una alternativa para inhibir la diseminación de infecciones microbianas. Tales superficies pueden actuar de tres maneras distintas, repeliendo los microorganismos, de manera que no puedan unirse a la superficie, liberando el biocida o provocando la muerte cuando entran en contacto⁶⁷. Las superficies que repelen los microorganismos actúan inhibiendo la adhesión inicial de las células, previniendo así la formación de un biofilm⁶⁸. El segundo tipo comprende aquellos recubrimientos en los cuales los biocidas lentamente migran hacia la superficie de la pintura para liberarse al medioambiente, matando los microorganismos adheridos a ella^{69,70}. En el caso del mecanismo de muerte por contacto, el agente antimicrobiano está unido a la superficie de manera que no puede liberarse, pero mata los microorganismos que se ponen en contacto con ella^{71,72}. Los últimos son llevados a cabo

⁶⁶ Siedenbiedel, F. Tiller, J.C., *Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and Functional Principles. Polymers*, 4 (2012) 46-71.

⁶⁷ Johns, K., *Hygienic coatings: The next generation. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 86 (2003) 91-168.

⁶⁸ Parkin, I.P., Palgrave, R.G., *Self-cleaning coatings. Journal of Materials Chemistry*, 17 (2005) 1689-1695.

⁶⁹ Edge, M., Allen, N.S., *The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings. Progress in Organic Coatings*, 43 (2001) 10-17.

⁷⁰ Konwar, U., Karak, N. y col., *Vegetable oil based highly branched polyester/clay silver nanocomposites as antimicrobial surface coating materials. Progress in Organic Coatings*, 68 (2010) 265-273.

⁷¹ Kenawy El-R., Abdel-Hay F.I. y col., *Biologically active polymers: synthesis and antimicrobial activity of modified glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups. Journal of Control Release*, 50 (1998) 145-152.

⁷² Cao, Z., Sun, Y., *Polymeric n-halamine latex emulsions for use in antimicrobial paints. ACS Applied Materials and Interfaces*, 2 (2009) 494-504.

por superficies con biocidas, como plata⁷³, componentes de amonio⁷⁴, antibióticos, cloro activo o triclosan⁷⁵.

Las pinturas y otros recubrimientos superficiales ofrecen dos propiedades importantes sobre una estructura, protección y decoración, pero la colonización microbiana sobre edificios pintados genera problemas estéticos y pueden conducir a la degradación del recubrimiento y el descascarado. Los biocidas son agregados a las pinturas líquidas para protegerlas dentro del envase y para reducir la suciedad una vez aplicada y seca. Frecuentemente se emplean mezclas de biocidas que incluyen combinaciones de fungicidas y alguicidas. Al momento, el carbendazim es uno de los más usados para la protección de la pintura una vez seca, pero no inhibe el hongo del género *Alternaria* comúnmente encontrado⁷⁶. Hay muchos ejemplos en la literatura de estudios investigando los efectos de la incorporación de biocidas dentro de las pinturas⁷⁷.

Algunos autores llaman "Recubrimientos inteligentes" a aquellos que poseen un ingrediente con propiedades particulares dentro de la formulación, que les permite sentir el medioambiente y reaccionar frente a él direccionando dichos materiales, el estado del arte de la tecnología de los recubrimientos⁷⁸.

Cápsulas conteniendo distintos tipos de toxinas pueden combinarse en un recubrimiento para dar un amplio espectro de actividad antimicrobiana. El recubrimiento sólo libera la toxina en presencia de la bacteria, preservando el ingrediente activo y extendiendo la vida útil del producto. Otro ejemplo, puede ser un recubrimiento antimicrobiano conteniendo zeolitas, un silicato inorgánico, el cual contiene poros suficientemente grandes para unir iones metálicos. Los iones de plata pueden absorberse dentro de zeolitas y luego liberarse a velocidad controlada. Recubrimientos conteniendo zeolitas con plata cargada pueden ser

⁷³ Monteiro, D.R., Gorup, L.F., *The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. International Journal of Antimicrobial Agents*, 34 (2009) 103-110.

⁷⁴ Bellotti, N., Bogdan, S. y col., *Evaluación de la actividad antifúngica de una sal de amonio cuaternario para su aplicación en pinturas. III Congreso Iberoamericano y XI Jornada, Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio. Tópico 3*, 15 (2013).

⁷⁵ Tiller, J.C., *Coatings for prevention or deactivation of biological contamination. in developments in surface contamination and cleaning. Kohli, R., Mittal, K.L., Eds.; William Andrew: Norwich, NY, USA, 2008; 1013-1065.*

⁷⁶ Winowski, K., *Biocide optimization: blends of actives. PCI and Paint and Coatings Industry. (2004) <http://www.pcimag.com/CDA/Archives> (accessed 21.01.11).*

⁷⁷ Fulmer, P.A. y Wynne, J.H., *Development of Broad-Spectrum Antimicrobial Latex Paint Surfaces Employing Active Amphiphilic Compounds. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 2878-2884.

⁷⁸ Brady Jr., R.F., *Twenty-First Century Materials: Coatings that interact with their environment. American Chemical Society*, 1(2007) 3-11.

adecuados para prevenir el contagio en superficies de cocinas y utensilios. Otros ejemplos de materiales inteligentes son los materiales que previenen el crecimiento de algas marinas en la superficie (antifouling), recubrimientos que se reconstruyen solos frente al craqueo, daño mecánico o rupturas por ataques químicos, e implantes médicos que se recubren con polímeros que resisten la adhesión a proteínas, polisacáridos, lípidos y células. También se desarrollaron pinturas sensibles a la presión, que contienen un pigmento que fluoresce bajo luz ultravioleta, o recubrimientos que detectan la corrosión a través de un indicador ácido-base. Una de las estrategias de las industrias de los recubrimientos es el desarrollo de materiales crudos innovadores que ofrezcan nuevas funciones sobre los materiales tradicionales. Entre las nuevas tecnologías para lograr diferentes materiales se encuentra el uso de partículas de plata y su adición a pinturas, siendo de reciente aplicación. Dichas partículas pueden proteger los recubrimientos de la formación de bio-películas y no son generalmente liberadas al medioambiente, evitando así los problemas de contaminación de los biocidas⁷⁹.

Los recubrimientos antimicrobianos necesitan ser efectivos en el control del crecimiento de los microorganismos, pero hay una gran preocupación sobre la seguridad de los químicos usados en este tipo de recubrimientos y materiales de construcción, ya que deben ser sustancias químicas denominadas "verdes", especialmente para el uso en hogares⁸⁰. Estos materiales se caracterizan por minimizar la emisión química de sustancias, así como por ser reciclables y menos tóxicos. Los fungicidas comúnmente usados para controlar el crecimiento de hongos no son a menudo apropiados para aplicaciones en interiores y se buscan alternativas más amigables y no tóxicas para los humanos cuando se incorporan en pinturas⁸¹. El principal objetivo de las técnicas de producción de estas pinturas es desarrollar productos con métodos químicos que sean amigables para el ser humano y, a la vez, inhiban en un 99,9 % el crecimiento de películas biológicas en las superficies. Para lograr esto, las técnicas varían de acuerdo a la empresa fabricante. Un ejemplo es el de la firma Katan Technologies⁸², compañía estadounidense que fabrica el recubrimiento a partir de la disolución de componentes de carbono, hidrógeno, nitrógeno e hidrógeno-silicio en agua, mediante la variación de temperatura y presión.

⁷⁹ Kumar, A., Praveen, K.V. y col., *Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil*. *Nature Materials*, 7 (2008) 236-241.

⁸⁰ Hoang, C.P., Kinney, K.A. y col., *Resistance of green building materials to fungal growth*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64 (2010) 104-113.

⁸¹ Clare, A.S., *Towards non-toxic antifouling*. *Journal of Marine Biotechnology*, 6 (1998) 3-6.

⁸² <http://www.katantech.com>

Otro ejemplo es el de la empresa brasileña WEG⁸³, la cual utiliza procesos similares de fabricación de las pinturas en polvo (Figura 1.1.3), lo único que cambia en este caso son las materias primas que proveen las características antimicrobianas y que son agregadas en la pre-mezcla.



Figura 1.1.3. Presentación en polvo de las pinturas antimicrobianas⁸⁴.

La nueva legislación europea exigirá retirar el 60 % de los biocidas tóxicos del mercado, lo que obligará a las compañías fabricantes de pinturas antimicrobianas a desarrollar productos con aditivos más ecológicos y con una toxicidad baja o nula para el ser humano.

Según Inpra Latina⁸⁵, la demanda a nivel mundial de las películas antibacteriales en el año 2012 alcanzó US\$ 1600 millones y se estima que la cifra se duplique año tras año, siendo Estados Unidos el líder mundial en fabricación y demanda, seguido por los países europeos. Con respecto al mercado latinoamericano, la empresa Global Industry Analysts⁸⁶ prevé que, para el año 2017, las ventas estarán cerca de US\$ 1200 millones, aproximadamente. El costo de estas pinturas está entre 10 y 15% por encima de los recubrimientos convencionales, esto en definitiva deja entrever que es un negocio aún poco explorado por la industria internacional, tanto en materia de fabricación, como en su utilización y aplicación. Para ingresar a nuevos mercados, como el de los recubrimientos antimicrobianos, las empresas locales requieren formación, responsabilidad y cumplimiento con las normas nacionales e internacionales.

⁸³ <http://www.weg.net/>

⁸⁴ www.european-coatings.com

⁸⁵ www.inpralatina.com

⁸⁶ <http://www.strategyr.com/>

1.1.8. Metales antimicrobianos

Los principales biocidas utilizados por las empresas fabricantes de pinturas antimicrobianas son producidos, en su gran mayoría, gracias a la nanotecnología. En la actualidad existe una amplia variedad de compuestos a escala nanométrica para pinturas, de combinaciones poliméricas y óxidos de metales, con características antimicrobianas. Por ejemplo, las propiedades antimicrobianas de la plata, el cobre, el oro y el zinc se conocen hace muchos años.

En relación al cobre (Cu), se sabe que en la antigüedad, los egipcios usaban este metal para obtener agua potable y esterilizar heridas, mientras que los romanos, persas y aztecas lo utilizaban en el tratamiento de enfermedades y, en la actualidad, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) lo reconoce como el primer material capaz de eliminar potentes microbios, registrando en el año 2008, 275 aleaciones de cobre, incluyendo latón y bronce, como materiales bactericidas que eliminan bacterias patógenas que afectan al ser humano. Según estudios realizados en los últimos años, este metal puede eliminar dentro de un período de 2 h hasta un 99,9% de bacterias^{87,88}. Existen muchas bacterias reconocidas como patógenos humanos que no pueden sobrevivir en superficies de aleaciones de cobre. Por el contrario, no sucede lo mismo con estos patógenos peligrosos en superficies de acero inoxidable cuando se les somete a pruebas de 6 h de duración. Las aleaciones de cobre que se han probado incluyen cobre de alta pureza, latones, bronce, cuproníqueles y cuproníqueles con zinc. Las bacterias sometidas a pruebas incluyen el *Staphylococcus aureus* resistente a la Meticilina (MRSA) y causante de serias infecciones en hospitales, la *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter aerogenes* y *Acinetobacter baumannii*, y también *E. coli O157:H7* y *Listeria monocytogenes*, patógenos presentes en alimentos, cuyos resultados recomiendan el uso de aleaciones de cobre en superficies expuestas al contacto humano o al contacto con alimentos. Emplear aleaciones de cobre puede ayudar a reducir la transmisión de organismos potencialmente infecciosos⁸⁹. Biocidas conteniendo cobre fueron capaces de retardar la decoloración de una pared

⁸⁷ www.consumer.es

⁸⁸ Centro Español de Información del Cobre (CEDIC). <http://www.copperalliance.es/el-cobre/>

⁸⁹ <http://www.ecosea.cl/>. Libro *Bactericida: Cobre. Disminución de tasas de infección en hospitales e institutos de salud. El rol de las aleaciones de cobre en el combate contra los organismos infecciosos*, The Biohealth Partnership, 2009.

pintada por 6 años y mostraron una reducción sustancial de la biomasa bacteriana y fúngica, así como de algas⁹⁰.

La plata (Ag) ha sido utilizada a lo largo de la historia por sus propiedades antimicrobianas, los egipcios y fenicios construían en plata las cisternas de almacenamiento de agua, para reducir y prevenir las enfermedades relacionadas con el consumo de aguas contaminadas. Igualmente, durante un largo período la National Aeronautics and Space Administration (NASA) empleó iones de plata para proteger el agua que enviaba en los viajes espaciales, bien sea en forma de sales solubles, o en preparaciones coloidales. Los compuestos de plata se han usado desde hace años en aplicaciones médicas⁹¹, por ejemplo en la terapia de quemaduras severas para evitar infecciones y colonizaciones por hongos en tejidos dañados^{92,93,94} y, también, el nitrato de plata (AgNO₃) es un bactericida frente al gonococo (*Neisseria gonorrhoeae*), por ello se usa habitualmente para prevenir la oftalmia gonocócica del recién nacido. Actualmente, las aplicaciones de este metal se extienden también a las superficies e implementos relacionados con la seguridad alimentaria y construcción. La concentración mínima de plata que se requiere para inducir el efecto bactericida se ha demostrado es de 0,1 ppb⁹⁵, mientras que las células eucariotas han demostrado ser capaces de soportar una exposición a 10 ppm⁹⁶. Sin embargo, hay datos inconsistentes con respecto a la concentración máxima de iones de plata que las células eucariotas pueden soportar sin sufrir muerte celular.

Por otra parte, también se destaca el uso de clústeres cuánticos atómicos estables (AQC) con actividad antimicrobiana, los cuales están compuestos por menos de 500 átomos de metal (M_n, n<500), donde el metal M se selecciona entre Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd,

⁹⁰ Gaylarde, C.C., Gaylarde, P.M., *Biodeterioration of external painted walls and its control*. In: *First RILEM Workshop on Microbial Impacts on Building Materials*, Sao Paulo, 6-7 July, 2000. Paper No 4.

⁹¹ Friedenthal, H., *Absolute and relative disinfection power of elements and chemical compounds*. *Biochemische Zeitschrift*, 94 (1919) 47-68.

⁹² Jredget, E.E., Shankowsky, H.A. y col., *Antibacterial nature of Ag used in infectious wounds*. *Journal of Burn Care and Rehabilitation*, 19 (1998) 531-537

⁹³ Franklin, T.J., Snow G.A., *Biochemistry of Antimicrobial Action (4th Edition)*. Chapman And Hall, Londres, 1989.

⁹⁴ Atiyeh, B.S., Costagliola, M. y col., *Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature*. *Burns*, 33 (2007) 139-148.

⁹⁵ Kumar, R., Munstedt, H., *Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites*. *Biomaterials*, 26 (2005) 2081-2088.

⁹⁶ Schierholz, J.M., Lucas, L.J. y col., *Efficacy of silver-coated medical devices*. *Journal of Hospital Infection*, 40 (1998) 257-262.

Ni, Rh, Pb o sus combinaciones bi y multimetálicas, y su actividad es específica tanto del tipo de metal empleado como del tamaño de clúster utilizado⁹⁷.

Aunque el uso de metales como bactericidas y biocidas se conoce desde la antigüedad, como se dijo anteriormente, no existe acuerdo unánime respecto a su modo de actuar, que parece depender de su forma, tamaño y método de preparación. Así, por ejemplo, Pal y col.⁹⁸ han mostrado que la geometría de las partículas juega un papel muy importante en sus actividades frente a *Escherichia coli*. Por su parte, Cioffi y col.⁹⁹ han mostrado la actividad antimicrobiana frente a *Escherichia coli* y *Saccharomyces cerevisiae* de partículas de Ag y Cu de tamaños comprendidos entre 1,7 nm y 6,3 nm, obtenidas electroquímicamente en presencia de sales de tetraoctilamonio. Asimismo, esos autores mostraron que la introducción de las partículas en un polímero inerte no disminuye su actividad antimicrobiana. Lee y col.¹⁰⁰ han mostrado que partículas de Ag de 2-5 nm presentan también actividad antimicrobiana frente a una bacteria Gram-positiva, *Staphylococcus aureus*, así como también frente a una Gram-negativa, *Klebsiella pneumoniae* y que esa actividad se mantiene cuando se introducen las partículas en fibras de algodón o poliéster. Por su parte, Sondi y col.¹⁰¹ observó también la actividad bactericida frente a *E. coli* de partículas de Ag de 12 nm recubiertas con un tensioactivo de alto peso molecular.

1.1.9. Microflora presente en las pinturas

La colonización por microorganismos sobre paredes pintadas genera problemas estéticos y puede conducir a la degradación y formación de ampollas, descascaramiento y desprendimiento del recubrimiento¹⁰².

⁹⁷ <http://www.google.com.tr/patents/WO2009043958A1?cl=es>. *Uso de clústeres cuánticos atómicos (aqcs) como antimicrobianos y biocidas. Patente WO 2009043958 A1*

⁹⁸ Pal, S., Kyung Tak Y., Myong J., *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. Applied Environmental Microbiology*, 73 (2007) 1712-1720.

⁹⁹ Cioffi, N., Ditaranto, N., Torsi, L., Picca, R.A., De Giglio, E. y col., *Synthesis, analytical characterization and bioactivity of Ag and Cu nanoparticles embedded in poly-vinyl-methyl-ketone films. Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1912-1918.

¹⁰⁰ Lee, H.J., Yeo, S.Y., Jeong, S.H., *Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 2199-2204.

¹⁰¹ Sondi, I., Salopek-Sondi, B., *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2004) 177-182.

¹⁰² Banov, A. *Paints and coatings handbook, second ed. Structures Publishing Company, Farmington, Michigan, 1978.*

Los microorganismos provenientes del ambiente se depositan en las superficies pintadas. En superficies que se encuentran en ambientes exteriores, la lluvia y el viento transporta pequeños fragmentos de origen animal o vegetal, esporas y células microbianas, así como minerales y contaminantes. En un espacio interior, los microorganismos aéreos provienen del aire, pero la cantidad depende también de las actividades humanas dentro del edificio, no sólo transportando bacterias y hongos a través de la piel y ropa, sino también a través de la respiración. Los ambientes internos son a menudo más controlados que los externos, el uso de artefactos que generan calor, aires acondicionados y humidificadores o deshumidificadores ejercen influencia sobre factores que controlan el crecimiento microbiano y su conservación. La presencia de alta humedad o condensación, acompañada por altas temperaturas favorecen el crecimiento. Los componentes del recubrimiento también afectan el desarrollo de los microorganismos, algunos inhibiendo y otros estimulando el desarrollo. Materiales como los derivados de la celulosa pueden actuar como nutrientes para células fúngicas¹⁰³, mientras que solventes orgánicos y metales pesados en pigmentos pueden afectarlos negativamente.

Las superficies pintadas albergan una gran diversidad de flora microbiana, bacterias (incluyendo actinomicetos y cianobacterias), algas (como *Bacillariophyceae*, *Xanthophyceae* o *Rhodophyceae*), protozoos, rotíferos y nematodos y una amplia variedad de hongos¹⁰⁴, algunos de éstos involucrados en el bio-deterioro y la degradación. La liberación de metabolitos por parte de los microorganismos y su reacción con el recubrimiento reduce su efectividad y su vida útil. Allsopp y col.¹⁰⁵ realizaron una lista de los hongos y fotótrofos (cianobacterias y algas), que han sido detectados en films de pinturas. A dicha lista pueden agregarse los géneros *Chaetomium* y *Eurotium*¹⁰⁶ entre varios más.

Los hongos en general son considerados como la principal microflora sobre superficies pintadas. Goll y col.¹⁰⁷ detectaron la presencia de hongos en todas las áreas decoloradas de

¹⁰³ Winters, H., Guidetti, G., *Extracellular enzymes from fungal isolates involved in the biodeterioration of paint films. Developments in Industrial Microbiology*, 17 (1976) 173-176.

¹⁰⁴ Gaylarde, P.M., Gaylarde, C.C., *Algae and cyanobacteria on painted buildings in Latin America. International Biodeterioration and Biodegradation*, 46 (2000) 93-97.

¹⁰⁵ Allsopp, D., Seal, K. y col., *Introduction to biodeterioration. Chap. 3. Biodeterioration of refined and processed materials: Paints, second ed. Cambridge University Press, Cambridge, (2004) 78-85.*

¹⁰⁶ Santos, A., Cerrada, A. y col., *Application of molecular techniques to the elucidation of the microbial community structure of antique paintings. Microbial Ecology*, 58 (2009) 692-702.

¹⁰⁷ Goll, M., Snyder, H.D. y col., *A study of discoloured paint on 600 painted house exteriors in America. American Paint Journal*, 28 (1952) 66-73.

600 casas pintadas en USA. Un análisis de 230 muestras en América Latina y Europa, usando los mismos métodos de cultivos y microscopía, indicaron que la biomasa mayoritaria de superficies pintadas en América Latina fue de hongos, mientras que en Europa fue de algas¹⁰⁸.

El contacto inicial de hongos *Cladosporium* a superficies, junto con hongos del género *Alternaria* y *Aspergillus*, fue estudiado por Winters y Guidetti en 1976¹⁰⁹. Más allá de resolver que microorganismos son los primeros en colonizar, los hongos han sido por mucho tiempo considerados los deteriorantes principales de superficies pintadas^{110,111}. Son capaces de producir metabolitos degradantes, principalmente ácidos orgánicos, para debilitar o ablandar el film y luego penetrarlo con sus hifas. Muchos estudios han mostrado que los filamentos fúngicos penetran la capa de recubrimientos^{112,113} y esto, obviamente, abre camino a otros organismos, así como a deteriorantes químicos, para alcanzar el sustrato subyacente.

1.1.10. Hongos

Los hongos son un grupo variado y heterogéneo de seres vivos cuya compleja clasificación la estudia la ciencia denominada micología. Algunas características comunes de los mismos son que sus células poseen núcleo, donde se encuentran los cromosomas; es decir, son organismos eucariotas; aunque hay especies, como las levaduras, con un único núcleo, generalmente son organismos multinucleados. En ocasiones el cuerpo, también llamado talo, es unicelular con varios núcleos; otras veces está dividido en varias células (hifas) con aspecto filamentosos denominándose micelio; el talo puede no tener pared (desnudo) o tenerla de quitina o celulosa. Se reproducen por esporas (al igual que las algas), y las mismas pueden ser fijas o móviles, sexuales o asexuales y su tamaño oscila de 2-3 μm hasta 500 μm , con un promedio de 2-10 μm . En muchas ocasiones, las esporas se producen

¹⁰⁸ Gaylarde, C.C., Gaylarde, P.M., *A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. International Biodeterioration and Biodegradation*, 55 (2005) 131-139.

¹⁰⁹ Winters, H., Guidetti, G., *Extracellular enzymes from fungal isolates involved in the biodeterioration of paint films. Developments in Industrial Microbiology*, 17 (1976) 173-176.

¹¹⁰ Grant, C., Bravery, A.F. y col., *Evaluation of fungicidal paints. International Biodeterioration*, 22 (1986) 179-194.

¹¹¹ Bravery, A.F., *Biodeterioration of paint and a state-of-the-art comment. In: Houghton, D.R., Smith, R.N., Eggins, H.O.W. (Eds.), Biodeterioration 7. Elsevier Applied Science, Barking, (1988) 466-485.*

¹¹² Shirakawa, M.A., Gaylarde, C.C. y col., *Fungal colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. FEMS Microbiology Ecology*, 39 (2002) 165-173.

¹¹³ English, S.E., Fjelde, S. y col., *Laboratory and field studies on thin paint films. International Biodeterioration and Biodegradation*, 52 (2003) 247-254.

en formaciones microscópicas, aunque en otras no es así. Alrededor de 80000 a 120000 especies de hongos han sido descritas hasta la fecha, aunque el número total de especies se estima en alrededor de 1,5 millones^{114,115}. Esto haría de los hongos uno de los menos explorados de la biodiversidad de los recursos de nuestro planeta. Es muy difícil delimitar los hongos como un grupo vs. otros eucariotas, y debates sobre la inclusión o exclusión de ciertos grupos han ocurrido durante más de un siglo. En los últimos años, los principales argumentos han sido entre los taxonomistas que se esfuerzan hacia una definición filogenética basada, especialmente, en la similitud de secuencias de los ADN correspondientes y aquellos que le dan un enfoque biológico al tema.

En el curso de la evolución, los hongos han conquistado una asombrosa y amplia gama de hábitat, cumpliendo un papel importante en diversos ecosistemas¹¹⁶. Los hongos filamentosos (mohos) están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son aquellos que forman micelio, carecen de estructuras macroscópicas reproductivas, pero pueden formar colonias visibles (típicas manchas de humedad en las paredes, o la clásica pelusa que se forma en alimentos) u otros tipos de crecimiento vegetativo. Cada filamento de este tipo de hongo crece fundamentalmente en el extremo por un mecanismo de extensión celular (Figura 1.1.4)¹¹⁷. Cada filamento se denomina hifa y las hifas que crecen en masa es lo que se denomina micelio, que puede verse fácilmente sin ayuda del microscopio. En la mayoría de los casos, las hifas fúngicas contienen más de un núcleo o cientos de ellos, por lo tanto, una hifa típica es como un tubo nucleado con citoplasma (referida como cenocítica).

¹¹⁴ Hawksworth, D.L., *The magnitude of fungal diversity: the 1.5 million species estimate revisited. Mycological Research*, 105 (2001) 1422-1432.

¹¹⁵ Kirk, P.M., Cannon, P.F., David, J.C., Stalpers, J.A., eds. *Dictionary of the Fungi*, 9th edn. Wallingford, UK: CABI Publishing, 2001.

¹¹⁶ Dix, N.J., Webster, J. *Fungal Ecology*. London: Chapman & Hall, 1995.

¹¹⁷ Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J., Brock, *Biología de los Microorganismos*. 10^a edición. Prentice-Hall. Madrid, 2003.

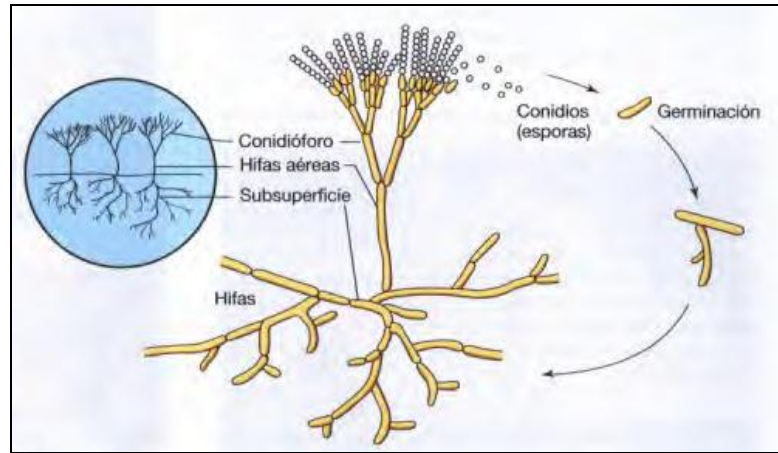


Figura 1.1.4. Diagrama del ciclo biológico de un hongo filamentosos¹¹⁷.

A partir del micelio, otras hifas buscan la superficie donde forman esporas o conidios. Los conidios son esporas asexuales (su formación no implica la fusión de gametos), a menudo muy pigmentadas y resistentes a la desecación, que sirven como forma de dispersión del hongo en nuevos hábitat. Cuando se forman conidios, cambia el color blanco del micelio adquiriendo el de éstos, que puede ser negro, rojo, azul-verdoso, amarillo o marrón. La presencia de esas esporas da a la masa micelial la apariencia de ser una capa de polvo. Algunos mohos también producen esporas sexuales, formadas como resultado de una reproducción sexual (Tabla 1.1.3).

Tabla 1.1.3. Clasificación y principales propiedades de los hongos

Grupo	Nombre común	Hifas	Representantes típicos	Tipos de esporas sexuales	Hábitat
Ascomycetos	Hongos	Septadas	Neurospora, Saccharomyces, Morchella.	Ascospora	Suelo, materia vegetal en descomposición
Basidiomicetos	Setas	Septadas	Amanita, Agaricus	Basidiospora	Suelo, materia vegetal en descomposición
Zigomicetos	Hongos del pan	Cenocíticas	Mucos, Rhizopus	Zigospora	Suelo, materia vegetal en descomposición
Oomicetos	Hongos acuáticos	Cenocíticas	Allomyces	Oospora	Acuáticos
Deuteromicetos	Hongos imperfectos	Septadas	Penicillium, Aspergillus, Candida	Ninguna	Suelo, materia vegetal en descomposición, piel de animales

Esta se produce por fusión de gametos unicelulares o bien de hifas especializadas llamadas gametangios. Alternativamente, las esporas sexuales se pueden originar de la fusión de dos células haploides que sufren meiosis y mitosis para dar esporas individuales. Dependiendo a qué grupo pertenezca el hongo en cuestión se pueden formar diversos tipos de esporas sexuales. Cuando se forman dentro de un saco o asca se denominan ascosporas y si se forman en los extremos de estructuras en forma de porra se denominan basidiosporas (Tabla 1.1.3).

Las zigosporas producidas por los zigomicetos como el *Rhizopus* son estructuras macroscópicamente visibles. Eventualmente, la zigospora madura y produce esporas asexuales que son dispersadas en el aire y germinan para dar un nuevo hongo. Las esporas sexuales de los hongos son generalmente resistentes a la desecación, congelación y a algunos compuestos químicos y tanto una espora sexual como asexual puede germinar para originar un nuevo micelio¹¹⁸.

La concentración de esporas en el aire es muy variable (200-1000000/m³ de aire), dependiendo mucho de las condiciones de temperatura, humedad y corrientes de aire. El tiempo húmedo favorece el crecimiento de los hongos y el tiempo soleado y ventoso, la diseminación de las esporas¹¹⁹.

Por otro lado, el crecimiento fúngico en el interior de los edificios puede afectar la salud por la producción de micotoxinas tóxicas¹²⁰. Las esporas son liberadas al medioambiente y su tamaño permite que penetren profundamente en el tracto respiratorio y causar una gran variedad de enfermedades, irritación de las membranas mucosas (ojos, nariz y garganta), dolor de cabeza, fatiga, infecciones, alergias y asma. Varios estudios muestran que partículas con diámetros menores a 2,5 µm (la mayoría de las esporas fúngicas presentes en ambientes cerrados) son altamente peligrosas para la salud humana al ser inhaladas debido a que tienen la habilidad de evadir los numerosos sistemas de defensas del tracto respiratorio¹²¹. Por todo lo dicho, es evidente que la exposición de los humanos a dichos

¹¹⁸ Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J., Brock, *Biología de los Microorganismos*. 10ª edición. Prentice-Hall. Madrid, 2003.

¹¹⁹ Zubeldia, J.M., Baeza, M.L., Jáuregui, I., Senent, C.J., *Libro de las enfermedades alérgicas de la fundación BBVA, fundación BBVA, España, 2012. en <http://www.alergiafbbva.es/alergia.pdf>*.

¹²⁰ Cooley, J.D., Wong, W.C. y col., *Fungi and the Indoor Environment: Their Impact on Human Health. Advances in Applied Microbiology*, 55 (2004) 1-30.

¹²¹ Górny R.L., *Filamentous microorganisms and their fragments in indoor air- A review. Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 11 (2004) 185-197.

hongos debe eliminarse^{122,123}. En la Tabla 1.1.4 se presentan las fuentes más comunes de esporas fúngicas, tanto dentro como fuera de un hogar y, en la Figura 1.1.5, los lugares propicios para el desarrollo fúngico dentro de los hogares. Los recuentos de esporas son generalmente más bajos en los interiores que en el exterior. Las esporas en el interior de las viviendas proceden del exterior y de posibles focos de crecimiento interior.

Tabla 1.1.4. Fuentes de esporas fúngicas¹²⁴

Fuera de las viviendas
<ul style="list-style-type: none"> • Hojas en descomposición (bosques, invernaderos, pilas de compost) • Pastos, césped, heno, paja, granos y harinas (cortar el césped, segar, cosechar, y trabajar en graneros, establos, molinos, panaderías) • Tormentas de aire con polvareda (reflotan las esporas)
Dentro de las viviendas
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Casas de veraneo, cerradas gran parte del año ✓ Sótanos o bodegas húmedas ✓ Cuartos de baño con ventilación insuficiente ✓ Papeles pintados y frisos sobre paredes húmedas ✓ Manchas de humedad (manchas negras) en las paredes ✓ Marcos de ventanas con condensación importante ✓ Materiales textiles con humedad ✓ Alimentos almacenados ✓ Humidificadores y sistemas de aire acondicionado

¹²² Sullivan, D., Moran, G. y col., en: K. Kavanagh (Ed.), *Fungi, Biology and Applications*, John Wiley & Sons, England (2005) 171-217.

¹²³ Gent, J.F., Ren, P. y col., *Levels of household mold associated with respiratory symptoms in the first year of life in a cohort at risk for asthma. Environmental Health Perspectives*, 110 (2002) 781-786.

¹²⁴ Zubeldia, J.M., Baeza, M.L., Jáuregui, I., Senent, C.J., *Libro de las enfermedades alérgicas de la fundación BBVA, fundación BBVA, España, 2012. en <http://www.alergiafbva.es/alergia.pdf>.*

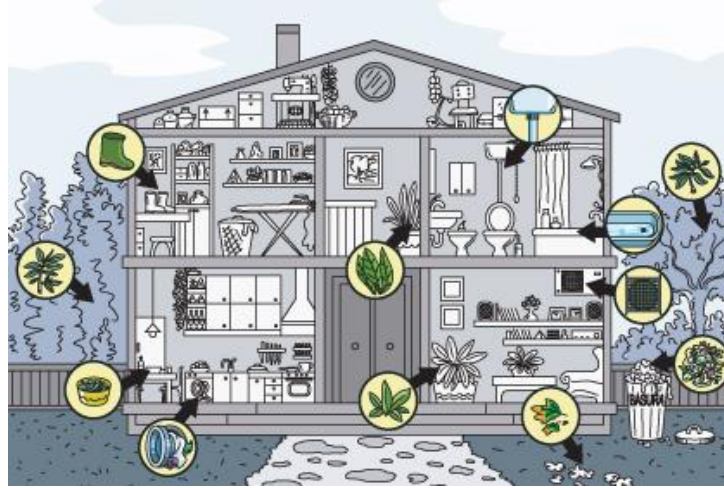


Figura 1.1.5. Lugares propicios al crecimiento de hongos en el domicilio¹²⁴.

Una actividad ecológica muy significativa de los hongos es la descomposición de la madera, papel, tela y otros productos derivados de fuentes naturales, utilizando estos productos como fuentes de carbono y de energía. Por lo tanto, como son capaces de descomponer, degradar y aprovechar la celulosa, el almidón y la materia orgánica, la presencia de ésta favorece su crecimiento, como ocurre en los recubrimientos usados en los edificios¹²⁵. En el interior, la humedad es el factor decisivo en el crecimiento de los hongos y los hongos que crecen en los humidificadores o en los filtros de los sistemas de aire acondicionado se pueden diseminar con facilidad por toda la vivienda y el edificio.

Pese a la enorme cantidad de especies de hongos presentes en la atmósfera, son escasos los que tienen una verdadera importancia clínica como productores de enfermedades alérgicas¹²⁶. Se podría decir que los principales hongos alergénicos pertenecen a menos de una docena de géneros, estos son: *Alternaria* (Figura 1.1.6.a), *Aspergillus*, *Cladosporium* (Figura 1.1.6.b), *Penicillium*, *Helminthosporium*, *Epicoccum*, *Fusarium*, *Rhizopus* y *Mucor*. De todos estos géneros, los cuatro primeros son los que tienen verdadera importancia clínica. *Alternaria* y *Cladosporium* están considerados como hongos de presencia predominante en el exterior. *Penicillium* y *Aspergillus*, sin embargo, son más abundantes en el interior de las viviendas.

¹²⁵ Li, D., Yang, C.S., *Fungal contamination as a major contributor to sick building syndrome. Advances in Applied Microbiology*, 55 (2004) 31-112.

¹²⁶ Revista Iberoamericana de Micología (2002) en <http://hongos-alergicos.reviberoammicol.com/files/010.PDF>



Figura 1.1.6. SEM de esporas de (a) *Alternaria alternata* (x855) y (b) *Cladosporium herbarum* (x 2.265)

El género *Alternaria* es probablemente el más importante desde el punto de vista alergológico. La especie *Alternaria alternata* es una de las más abundantes y la más estudiada. Predomina en ambientes exteriores y la liberación de sus esporas alcanza sus picos en días secos a finales de verano y otoño. Es muy común y de distribución universal, y es saprofita en plantas, abonos, maderas, alimentos, tejidos y diferentes sustratos del suelo. Además, como fitopatógeno afecta a papas, tomates, cebollas, entre otras, formando unas características manchas negras, siendo su temperatura óptima de crecimiento alrededor de 25 °C¹²⁷.

Alrededor de 4% de la población en Estados Unidos está sensibilizada a alérgenos de *Alternaria alternata*, y se ha observado que un alto porcentaje de pacientes asmáticos muestra reactividad cutánea frente a antígenos de uno o más hongos. Estudios llevados a cabo en Europa a finales del siglo XX, por medio de pruebas cutáneas con extractos de *Alternaria* y *Cladosporium*, mostraron valores muy variables, desde 3-4% en Portugal y los países escandinavos hasta 20% en España. El número de asmáticos con sensibilización a alérgenos fúngicos parece incrementarse, aunque esto puede asociarse al aumento de la potencia de los extractos fúngicos empleados en las pruebas cutáneas y a la mejora de los estudios realizados¹²⁸.

¹²⁷ <http://www.salud.com/alergias/alergias-a-los-hongos.asp>.

¹²⁸ Zubeldia, J.M., Baeza, M.L., Jáuregui, I., Senent, C.J., Libro de las enfermedades alérgicas de la fundación BBVA, fundación BBVA, España, 2012. en <http://www.alergiafbva.es/alergia.pdf>.

1.2. Introducción al método sol-gel

Los métodos tradicionales para la síntesis de sólidos basados en tratamientos a elevada presión y/o temperatura, tales como el método cerámico de preparación de óxidos o la obtención de vidrios por fusión, se han ido tratando de reemplazar por los métodos de síntesis basados en la denominada "chimie douce" (química dulce)¹²⁹. Los primeros presentan ciertas desventajas, como la reactividad, ya que las etapas lentas de los procesos de difusión requieren la utilización de ciclos de calcinación largos y costosos y, por otro lado, mediante estos métodos no es posible acceder a la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas.

El método sol-gel es una ruta de síntesis muy versátil que se caracteriza por las bajas temperaturas a las que se sintetizan materiales inorgánicos e híbridos orgánico/inorgánico permitiendo la incorporación de especies orgánicas o incluso biológicas. Este método, se encuentra dentro de los llamados "botton-up" (de abajo hacia arriba), ya que se obtienen partículas a partir de la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos¹³⁰. Esta ruta permite obtener materiales de gran pureza y homogeneidad a escala molecular así como controlar a escala nanométrica las superficies, interfases y porosidad de los materiales obtenidos. Todas estas características permiten obtener materiales con alto valor añadido. Por otro lado, el control del método de procesado permite variar la morfología de los materiales sintetizados y así obtener partículas¹³¹, películas¹³², monolitos¹³³ o fibras¹³⁴, entre otras propiedades.

1.2.1. Breve historia del método

El origen de la técnica sol-gel como método de fabricación de materiales data de 1840, fecha en la que Ebelmen¹³⁵ sintetizó, de manera casual, una sustancia de aspecto cristalino

¹²⁹ Livage, J., *Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry. New Journal of Chemistry*, 25(2001) 1-1.

¹³⁰ Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Revista mundo nano*, 5 (2012) 69-81.

¹³¹ Isobe, H., Kaneko, K., *Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. J. Colloid Interf. Sci.*, 212 (1999) 234-241.

¹³² Yoshida, K., Tanagawa, M., Kamada, K., Hatada, R., Bada, K., y col., *Silica coatings formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process. J. Biomed. Mater. Res.*, 46 (1999) 221-227.

¹³³ Cho, S.B., Nakanishi, K., Kokubo, T., Soga, N., Ohtsuki, C., y col., *Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment. J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1769-1774.

¹³⁴ Sakka, S., Yoko, T., *Fibers from gels. J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 394-403.

¹³⁵ Ebelmen, M., *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers. Annales de Chimie et de Physique*, 16 (1846) 129-166.

(SiO₂), cuando llevaba a cabo la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en condiciones ácidas. En 1864, Graham¹³⁶ preparó organosoles de sílice y empleó por primera vez las palabras “sol” y “gel”, surgiendo así una primera teoría basada en el estudio de materiales obtenidos por esta técnica.

A principios de 1900 Patrick¹³⁷, de Sílice Gel Corp., comenzó sus primeros trabajos en el área de los desecantes, adsorbentes y catalizadores elaborados con la tecnología sol-gel y obtuvo sílice mesoporosa mediante el secado y la calcinación muy cuidadosos de la sílice gel, libre de sales. El producto fue descrito como “una sustancia dura y transparente, muy cercana en apariencia al vidrio”. Patrick observó que la transparencia del gel se debía al contenido de agua y al tamaño de poros y, en 1928, patentó el método sol-gel, con otro nombre, para la obtención de todos estos materiales. Tres años después se publicó un artículo de King, de Silicon Binder, que describe el método para hidrolizar alcoxisilanos para su aplicación en pinturas, cementos dentales, preservación de piedras y tratamiento de ladrillos y de concretos. Entre los años 1930 y 1950, comenzó a utilizarse este proceso en la industria cerámica para la obtención de redes inorgánicas de diversos metales^{138,139}.

En 1946, Cogan y Setterstrom¹⁴⁰ publicaron un trabajo sobre las propiedades del tetraetoxisilano como una fuente para obtener sílice. Esta referencia promovió la investigación industrial para perfeccionar la utilización del método y la preparación de las soluciones de tetraetoxisilano parcialmente hidrolizadas. Desde ese momento los alcoxisilanos fueron utilizados como agentes enlazantes de partículas finas y, hasta la fecha, son compuestos esenciales para la obtención de nano-partículas. Iler¹⁴¹ y Kirk desarrollaron en la década del cincuenta un proceso para la generación y la purificación de organosilanos hidrolizables, incluyendo a los alcóxidos, a partir de soluciones ácidas de silicatos. Las investigaciones de Levene y Thomas¹⁴² y Dislich¹⁴³ sobre la obtención de

¹³⁶ Graham, T., *On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. Journal of the Chemical Society*, 17 (1864) 318-327.

¹³⁷ López Goerne, T.M., *El proceso sol-gel. Nanotecnología y Nanomedicina: La ciencia del futuro... hoy. Cap 2. Ed. Arkhé. En www.labnanomed.org.mx/*

¹³⁸ Hurd, C.B., *Theories for the mechanism for the setting of silicic acid gels. Chemical Reviews*, 22 (1938) 403-422.

¹³⁹ Roy, R., *Aids in hydrothermal experimentation: II, Methods of making mixtures for both dry and wet phase equilibrium studies. Journal of the American Ceramic Society*, 39 (1956) 145-146.

¹⁴⁰ Cogan, H.D., Setterstrom, C.A., *Properties of Ethyl Silicate. Chemical and Engineering News*, 24 (1946) 2499-2501.

¹⁴¹ Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979).

¹⁴² Levene, L., Thomas, I.M., *Process of Converting Metalorganic Compounds and High Purity Products Obtained Therefrom U.S. Patent 3640093 (1972).*

materiales cerámicos multicompuestos, y la utilización en 1970 de una cuidadosa etapa de secado para la obtención de monolitos (piezas rígidas) del material^{144,145}, ampliamente utilizado hoy en día en la industria, dieron lugar a grandes avances en la química sol-gel.

Brinker¹⁴⁶ es ampliamente reconocido por ser pionero en la química sol-gel. Sus esfuerzos iniciales fueron dirigidos al procesamiento de vidrios refractarios como el cuarzo a bajas temperaturas. Posteriormente, fijó su atención en la preparación de materiales porosos útiles para un amplio rango de aplicaciones, incluyendo recubrimientos anti-reflejantes, sensores, membranas, adsorbentes y aislantes térmicos y acústicos. Su trabajo más importante es la publicación del libro *Sol-Gel Science*, en 1990, el cual permanece como la más alta referencia citada en este campo. Otro pionero en el campo de la química suave (o química dulce), es Jacques Livage con los trabajos de bio-mineralización para obtener materiales de vidrio bajo condiciones particularmente suaves. Por otro lado, el grupo de trabajo de Clément Sánchez realizó síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos elaborados por medio de un cuidadoso control de la interfase sólido-líquido¹⁴⁷.

Hace años el método sol-gel es utilizado para la síntesis de materiales con importantes aplicaciones. En la actualidad, el proceso sol-gel se aplica para conseguir diversos tipos de configuraciones tales como fibras¹⁴⁸, recubrimientos¹⁴⁹, películas delgadas¹⁵⁰, partículas¹⁵¹, y un gran número de patentes se han generado con esta tecnología, las cuales se han aplicado a diversos procesos industriales (Figura 1.2.1).

¹⁴³ Dislich, H., *New Routes to Multicomponent Oxide Glasses*. *Angewandte Chemie*, 10 (1971) 363-370.

¹⁴⁴ Yoldas, B.E., *Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds*. *Journal of Materials Science*, 12 (1977) 1203-1208.

¹⁴⁵ Yamane, M., Shinji, A. y col., *Preparation of a Gel from a metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass*. *Journal of Materials Science*, 13 (1978) 865-870.

¹⁴⁶ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁴⁷ Ramírez Palma, M.T., Huirache Acuña, R. y col., *Estado del arte del proceso sol-gel en México*. *Revista Ciencia ergo sum*, 17 (2010) 183-188.

¹⁴⁸ Sakka, S., Yoko, T., *Fibers from gels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 (1992) 394-403.

¹⁴⁹ Vinayak V.G., Bangi, U.K., *Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route*. *Surface & Coatings Technology*, 205 (2011) 5338-5344.

¹⁵⁰ Mayén Hernández, S. A., Torres Delgado, G. y col., *Optical and Structural Properties of ZnO + Zn₂TiO₄ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18 (2007) 1127-1130.

¹⁵¹ Isobe, H. y Kaneko, K., *Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method*. *Journal of Colloid Interface Science*, 212 (1999) 234-241.

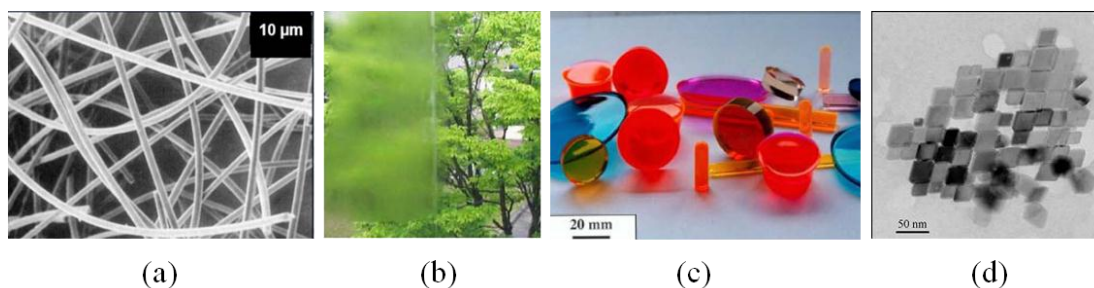


Figura 1.2.1. Materiales obtenidos por el método sol-gel, (a) fibras, (b) recubrimientos anti-empañado, (c) vidrios con colorantes orgánicos, y (d) nano-partículas.

1.2.2. Algunos términos y conceptos sobre el método sol-gel

Un *sol*¹⁵² es una dispersión coloidal, donde la fase dispersa es la sustancia disuelta que se halla en menor proporción y, el medio de dispersión es aquel donde se hallan dispersas las partículas. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina *hidrosol* y, si es un alcohol, se conoce como *alcosol*. Las soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas, y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso molecular y bajas dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm. La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido.

Un *gel* es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida¹⁵³, formado por la pérdida gradual de parte del líquido del sol por evaporación. Los hidrosoles dan lugar a *hidrogeles* y los alcosoles a *alcogeles*. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente, y puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta.

Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante evaporación en condiciones normales, el resultado es un *xerogel*. Si se remueve bajo condiciones de presión y temperatura supercríticas, el resultado es un *aerogel* (Figura 1.2.2). La remoción del solvente de los poros del alcogel tiene efectos marcados en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen alta transparencia óptica, baja densidad (del orden de 0,03 g/cm³) y extremadamente baja

¹⁵² Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁵³ Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979).

conductividad térmica^{154,155}, y es debido a estas propiedades que han sido usados en una gran variedad de aplicaciones, como en sistemas de aislamiento térmico de ventanas¹⁵⁶, encapsulación de enzimas¹⁵⁷ y catálisis¹⁵⁸, pero son mecánicamente débiles.

Por otro lado, los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen buenas propiedades mecánicas, pueden usarse como soporte de catalizadores¹⁵⁹, conductores iónicos¹⁶⁰, liberación controlada de drogas¹⁶¹ y como precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación.



Figura 1.2.2. Ejemplos de xerogeles¹⁶² y aerogeles¹⁶³.

El *tiempo de gelación* se define como aquel en el que el sol llega a ser un gel y es capaz de soportar un esfuerzo elástico. La gelación puede ocurrir luego que el sol se introduce dentro de un recipiente, y de esta manera es posible obtener materiales con una forma deseada. Si la dimensión del gel es mayor a unos pocos milímetros, el material generalmente se llama *monolito*. De manera alternativa, la gelación puede producirse por

¹⁵⁴ Karout, A., Pierre, A.C., *Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 2900-2909.

¹⁵⁵ Hilonga, A., Kim, J., Sarawade, P.B., Kim, H.T., *Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent*. *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) 744-750.

¹⁵⁶ Jensen, K.I., Schultz, J.M., Kristiansen, F.H., *Development of windows based on highly insulating aerogel glazings*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 351-357.

¹⁵⁷ Buisson, P., Hernandez, C., Pierre, M., Pierre, A.C., *Encapsulation of lipases in aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 (2001) 295-302.

¹⁵⁸ Müller, C.A., Maciejewski, M., Mallat, T., Baiker, A., *Organically Modified Titania-Silica Aerogels for the Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols*. *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 280-293.

¹⁵⁹ Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. y col., *Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes*. *Catalysis Today*, 241 (2015) 73-79.

¹⁶⁰ Klein, L.C., *Sol-gel processing of ionic conductors*. *Solid State Ionics*, 32 (1989) 639-645.

¹⁶¹ Maver, U., Godec, A., Bele, M., Planinsek, O., Gaberscek, M. y col., *Novel hybrid silica xerogels for stabilization and controlled release of drug*. *International Journal of Pharmaceutics*, 330 (2007) 164-174.

¹⁶² <https://www.chem.fsu.edu/bio-t.php?userID=43>

¹⁶³ <http://www.aerogel.org/?p=16>

una rápida evaporación del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras.

El término *envejecimiento* se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. Este proceso puede implicar que continúe la condensación, la disolución y re-precipitación de monómeros u oligómeros o la transformación de fases dentro del sólido o las fases líquidas. Algunos geles presentan un encogimiento espontáneo, conocido como *sinéresis*, producto de la formación de uniones o atracción entre partículas que provocan la expulsión de líquido a través de los poros¹⁶⁴.

El término “*sol-gel*” se aplica entonces ampliamente para describir la ruta química para la síntesis de óxidos inorgánicos de forma relativamente sencilla.

1.2.3. Química del proceso sol-gel

Como se dijo anteriormente, el proceso ocurre a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y la gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua. Existen dos métodos para la obtención de formadores de gel:

1- Uno de los métodos consiste en utilizar materias primas constituidas por partículas coloidales (sol físico), por ejemplo arcillas (coloides naturales). De manera similar, se puede llevar a cabo la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales, método conocido como de Condensación, el cual se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal, a través de la generación de un estado de sobre-saturación. Si se evapora líquido a partir de la disolución se obtiene un gel. La formación del sol y del gel está relacionada, en este caso, con el carácter ácido del esqueleto molecular o, más ampliamente, con el potencial Zeta o potencial electrocinético, el cual representa interacciones electrostáticas entre partículas y que regula la floculación y gelación. El pH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol.

2- El otro método es la vía química, basada en la hidrólisis-policondensación (sol químico) de alcóxidos (metálicos y no metálicos). Un alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$, donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, un

¹⁶⁴ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

radical etoxi: $-OCH_2CH_3$ proveniente del alcohol etílico. La hidrólisis del alcóxido o mezcla de varios alcóxidos se efectúa usualmente en una solución de alcohol, lo que permite generar una estructura polimérica. En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción en dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de policondensación. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación de gel se lleva a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexanol como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles.

La transición es reversible en los geles físicos, debido a que la cohesión de las partículas es provocada por fuerzas electrostáticas superficiales, mientras que en los geles químicos, los polímeros se unen entre sí a través de enlaces covalentes haciendo la transición irreversible. Estos dos métodos, utilizados en la obtención de formadores de geles, se muestran en la Figura 1.2.3.

Típicamente, las dispersiones coloidales son preparadas por el segundo método.

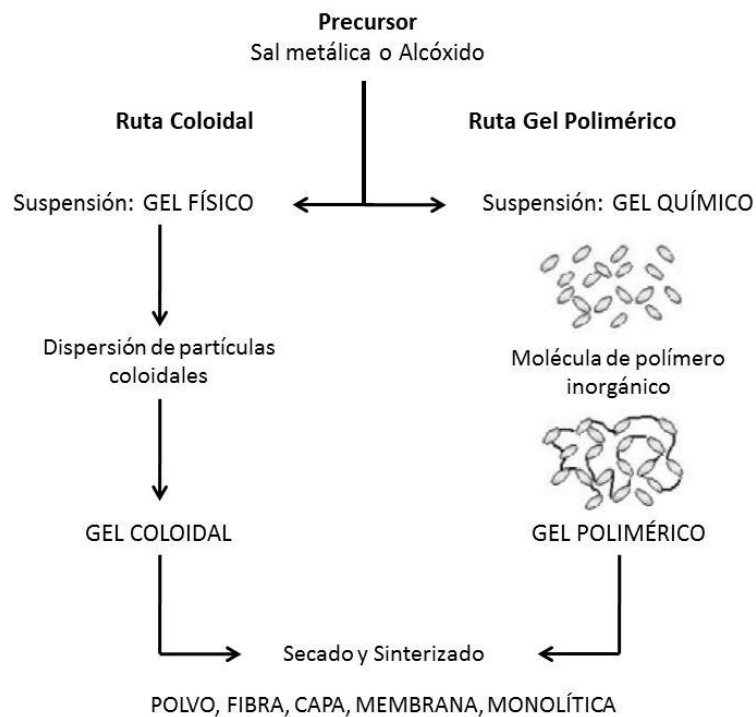


Figura 1.2.3. Procesos sol-gel

El desarrollo del proceso sol-gel ha sido enfocado hacia la obtención de óxidos y una gran variedad de materiales han sido preparados por este método, por su procesamiento a baja temperatura. La Figura 1.2.4 muestra de manera esquemática las distintas rutas que se pueden seguir a través del método sol-gel.

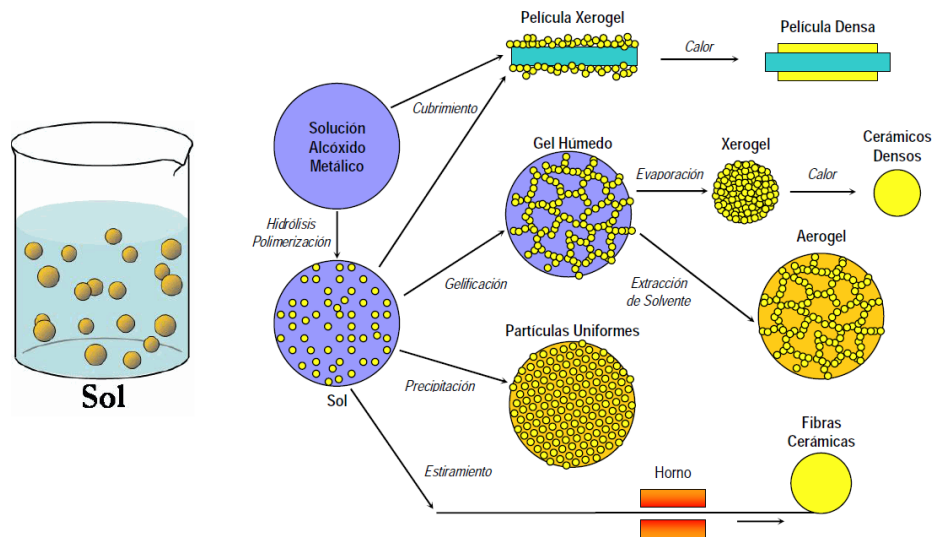
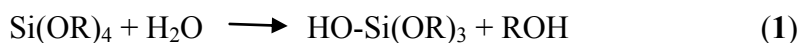


Figura 1.2.4. Esquemización del método sol-gel.

Por ejemplo, extender en forma de recubrimiento el precipitado conduce a la formación de un film de xerogel, usado en la formación de recubrimientos de capa simple y un posterior calentamiento continuo se emplea para aumentar su durabilidad. Asimismo, la gelación del precipitado, seguida por un secado convencional de la red húmeda, conduce a la formación de un xerogel. Un calentamiento subsecuente permite la formación de un vidrio denso y, como se dijo anteriormente, el secado en condiciones supercríticas produce un aerogel de baja densidad. Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (monolitos, películas, fibras, polvos) combinado con el fácil control de la composición, la microestructura y las bajas temperaturas involucradas en el proceso: Monolitos: componentes ópticos, aisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica; Fibras: refuerzos en compósitos y textiles refractarios; Películas delgadas y recubrimientos: para producir recubrimientos ópticos, protectivos o porosos y Compósitos: producción de geles con materiales funcionales como partículas metálicas u orgánicas.

Los precursores (o compuestos de iniciación) para la síntesis de estos coloides consisten en un elemento metálico o metaloide rodeado por diversos ligandos reactivos, por ejemplo, soluciones salinas metálicas, otras soluciones conteniendo complejos metálicos o alcóxidos metálicos. Estos últimos son los más utilizados ya que reaccionan fácilmente con agua.

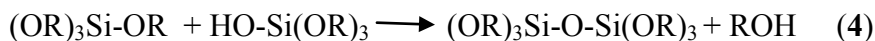
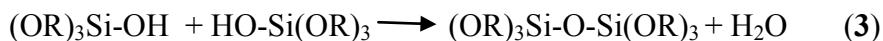
La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Tomando como ejemplo el alcóxido metálico más estudiado, el tetraetilortosilicato (TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), se presentan a continuación las reacciones de hidrólisis y condensación. La reacción (1) se conoce como hidrólisis, y ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno presente en el agua al átomo de metal, formando grupos silanoles:



El grupo R representa un protón u otro ligando, si R es un grupo alquilo, entonces OR es un grupo alcóxido y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa y todos los grupos alcóxidos (OR) ser reemplazados por grupos hidroxilo (OH) (2), o detenerse mientras el metal está parcialmente hidrolizado, $(\text{OH})_n\text{-Si}(\text{OR})_{4-n}$



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse a través de una reacción de condensación, generando una molécula de agua (condensación silanol-silanol) o alcohol (condensación silanol-éster) y grupos siloxanos¹⁶⁵ (3 y 4).



Bajo la mayoría de las condiciones, la condensación comienza tan pronto como los grupos alcóxido son hidrolizados. Las concentraciones de -OH terminales y/o grupos -OR dependen de la cinética y de los mecanismos de hidrólisis y condensación, y están particularmente determinadas por la naturaleza del catalizador aplicado¹⁶⁶.

¹⁶⁵ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁶⁶ Fidalgo, A., Ilharco, L., *Correlation between physical properties and structure of silica xerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(2004) 128-137.

La reacción de condensación puede continuar hasta construir una gran molécula dando lugar a una polimerización. La polimerización del alcóxido de silicio, por ejemplo, puede conducir a un complejo polimérico ramificado debido a que el monómero completamente hidrolizado es tetrafuncional $[\text{Si}(\text{OH})_4]$. Por otro lado, bajo ciertas condiciones como baja concentración de agua, menos de cuatro ligandos van a ser capaces de condensar y por lo tanto, se obtiene una estructura levemente ramificada.

La polimerización puede describirse en las siguientes etapas: 1) polimerización de monómeros a polímeros, 2) condensación de polímeros en cristales primarios, 3) crecimiento de cristales primarios en partículas y 4) unión de partículas formando cadenas y redes tridimensionales (Figura 1.2.5).

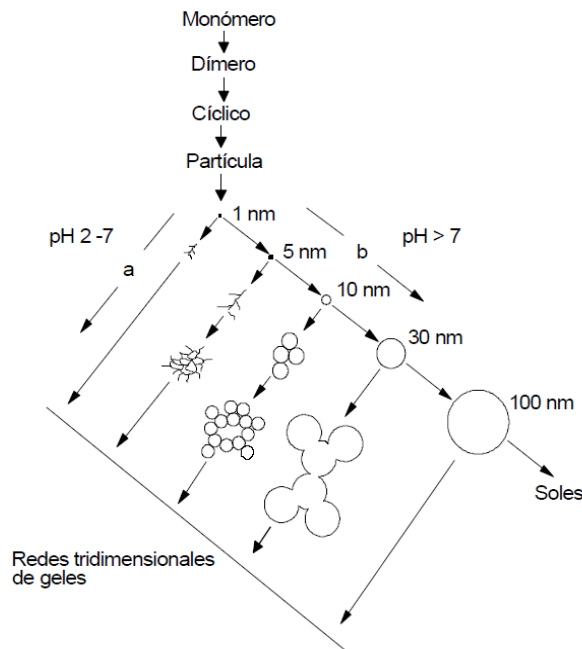


Figura 1.2.5. Comportamiento de polimerización de sílice acuosa: **(a)** en solución ácida o en presencia de sales flocculantes, las partículas se agregan en una red tridimensional y forman un gel; **(b)** en solución básica, las partículas crecen en tamaño, pero disminuye el número de las mismas¹⁶⁷.

¹⁶⁷ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

1.2.4. Parámetros que afectan el proceso sol-gel

Las condiciones del proceso influyen sobre la estructura, volumen y el tamaño de poros del material obtenido. Estas propiedades dependen de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación y éstas están supeditadas, a su vez, de factores como la naturaleza del precursor alcóxido específico, la relación molar agua/alcóxido (R_h), la naturaleza del catalizador, el solvente, la concentración de reactivos, el pH del medio, la temperatura y el secado. A continuación se profundizarán algunos de estos parámetros:

- **Naturaleza del precursor alcóxido:** Existen muchas opciones en cuanto a la elección del precursor alcóxido teniendo en cuenta que, básicamente, puede emplearse cualquier compuesto del tipo metal-alcóxido de fórmula general $M(OR)_n$, donde M corresponde a Al, Si, V, Cr, Mo, W, entre otros, y R puede ser H o un grupo alquílico. Referido a los alcóxidos de silicio, los más utilizados en los procesos sol-gel son el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrametoxisilano (TMOS). Existe la posibilidad de reducir la reactividad de estos silanos y dar carácter parcialmente orgánico a la red final utilizando derivados de los mismos que contengan uno o más grupos orgánicos no hidrolizables¹⁶⁸, con fórmulas $R'Si(OR)_n$, donde R' es el grupo no hidrolizable referido. Los precursores del tipo silicatos orgánicamente modificados se denominan ORMOSILs (ORGanically MODified SILicates), como el etiltriethoxisilano (ETES) y el metiltrimetoxisilano (MTMS).

En general, la reactividad química de los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ con respecto a la hidrólisis y condensación depende, principalmente, tanto de la electroafinidad del átomo metálico como de su capacidad para admitir un aumento en su número de coordinación. En particular, los precursores del tipo $Si(OR)_4$ tienen una electroafinidad baja y su número de coordinación es estable, de lo cual se deriva que la hidrólisis será lenta y las reacciones de polimerización estarán fundamentalmente controladas por la catálisis.

- **Relación molar agua/alcóxido:** La relación molar entre el agua y el alcóxido (R_h) tiene un efecto significativo sobre la microestructura del material obtenido¹⁶⁸. De forma general, cuando la relación R_h es baja, la condensación vía alcohol es la

¹⁶⁸ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

reacción dominante y el período de gelación es más largo, lo que conduce a materiales más microporosos. Los geles preparados con mayor contenido de agua ($R_h > 4$) han mostrado estructuras más porosas y con mayores superficies específicas que los geles preparados con menor contenido de agua ($R_h < 4$)¹⁶⁹. Sin embargo, cuando la relación de agua a alcóxido es mayor a 10, la microestructura resulta sólo ligeramente dependiente del contenido de agua.

- **Efecto del solvente:** El papel del solvente en el proceso sol-gel es el de co-solvente, ya que el agua y el TEOS son inmiscibles y es necesario formar una sola fase en la reacción. Para elegir un solvente es necesario tener en cuenta sus características: polaridad, momento dipolar, o si es prótico o aprótico. Los solventes próticos (metanol, etanol, formaldehído) favorecen la formación de iones hidronio más electrófilos, una mayor velocidad de hidrólisis y, en la etapa de condensación, forman puentes de hidrógeno con los grupos desprotonados. Por otro lado, los solventes apróticos (dimetil formamida, 1,4, dioxano, tetrahidrofurano) favorecen la formación de iones OH más nucleófilos.
- **Catalizador de la reacción sol-gel:** Brinker y Scherer¹⁷⁰ han estudiado el efecto del pH sobre la morfología y la estructura de poros. Cambiando el pH de la solución se afectan las velocidades relativas de hidrólisis y condensación y, por lo tanto, la morfología de las estructuras silíceas. A pH ácido, el crecimiento de partículas se detiene una vez que se alcanza un tamaño de 2 a 4 nm. A medida que el pH alcanza el punto isoeléctrico, los períodos de gelificación se incrementan y esto conduce a una sílice lineal o ramificada aleatoriamente que tiene una estructura altamente microporosa con diámetros de poro < 2 nm¹⁷¹. A pH bajo, cerca del punto isoeléctrico (pH = 2), las fuerzas de repulsión entre las partículas son bajas, las partículas chocan y forman una red continua que conduce a una red de gel (Figura 1.2.5). En el punto isoeléctrico de sílice, la velocidad de condensación es más lenta y continúa disminuyendo hasta pH = 6, donde alcanza un mínimo.

¹⁶⁹ Ro, J.C., In, J.C., *Structures and properties of silica gels prepared by the sol—gel method. Journal of Non-Crystalline Solids*, 130 (1991) 8-17.

¹⁷⁰ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁷¹ Meixner, D.L., Dyer, P.N., *Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14 (1999) 223-232.

Soles débilmente básicos ($\text{pH} > 2$) tienen cantidades significativas de grupos silanoles desprotonados (SiO^-) que aumentan la velocidad de condensación, generando la formación de especies silíceas altamente ramificadas. La gelificación de estas especies ramificadas produce la formación de regiones mesoporosas con un tamaño de poros entre 2 y 50 nm. A $\text{pH} = 7$, las velocidades de solubilidad y disolución de la sílice se maximizan y, por encima de $\text{pH} = 7$, el crecimiento de las partículas depende principalmente de la temperatura y se pueden formar partículas de más de 100 nm de diámetro (soles particulados); las partículas están cargadas negativamente, se repelen entre sí y no ocurre la agregación de partículas.

Curran y Stiegman¹⁷² estudiaron la morfología de estructuras silíceas a concentraciones muy altas de ácido; por debajo del punto isoeléctrico los xerogeles secos se vuelven más mesoporosos. Esto es debido a la protonación de silanoles ($-\text{SiOH}$) para producir ($-\text{SiOH}^{2+}$), que son buenos grupos salientes y aumentan la velocidad de condensación. En general, el uso de los catalizadores ácidos favorece las condensaciones (formación de polímeros lineales) de polisiloxanos, mientras que catalizadores básicos promueven la hidrólisis (formación de polímeros ramificados o agregados esféricos).

- **Materiales compuestos orgánicos-inorgánicos:** Los silicatos modificados representan sistemas híbridos en los que se combinan varios tipos de precursores. Los grupos orgánicos unidos a la red de óxido por enlaces químicos estables cambian la estructura interna mediante la reducción del grado de entrecruzamiento. La cantidad de grupos silanoles superficiales disminuye y conduce a modificar la reactividad química y aumentar la hidrofobicidad^{173,174}. Mediante el ajuste de la relación de tetraalcoxisilano y alcóxido con alquilo sustituido, la estructura y la hidrofobicidad de la sílice pueden ser controlados. El tamaño de poros y el área superficial específica de la sílice aumenta al aumentar la longitud del grupo

¹⁷² Curran, M.D., Stiegman, A.E., *Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. Journal of Non-Crystalline Solids*, 249 (1999) 62-68.

¹⁷³ Schmidt, H., *Organic modification of glass structure new glasses or new polymers? Journal of Non-Crystalline Solids*, 112 (1989) 419-423.

¹⁷⁴ Mah, S.K., Chung, I.J., *Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995) 252-259.

alquilo¹⁷⁵. La presencia de mesoporos es más significativa en los geles de sílice con cadenas alquilo más largas. Surfactantes, sales inorgánicas, proteínas o polímeros cargados también puede unirse a las redes de sílice a través de interacciones de van der Waals o hidrofóbicas¹⁷⁶. La presencia de estos agentes controla el tamaño de poros y la superficie específica del gel de sílice^{177,178}. Los compuestos orgánicos también pueden servir como plantillas para controlar el tamaño de poros y se añaden al sol inicial, como en la producción de la sílice mesoporosa.

Este proceso sol-gel ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional, ya que permite¹⁷⁹ obtener recubrimientos delgados que ofrecen excelente adhesión en sustratos metálicos o producir capas gruesas para proporcionar protección contra la corrosión¹⁸⁰; dar forma fácilmente a materiales dentro de geometrías complejas; obtener productos de alta homogeneidad química, debido a la alta pureza del precursor organometálico; emplear un método simple, económico y eficaz para producir revestimientos de alta calidad¹⁸¹; trabajar a bajas temperaturas de procesamiento, con la posibilidad de controlar el tamaño y la morfología de las partículas¹⁸²; lograr excelentes matrices para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, considerando que los materiales dopados tienen la capacidad para preservar las propiedades químicas y físicas de los dopantes, lo que es muy importante para moléculas biológicas, o construir sensores biomédicos, o materiales para suministro controlado de fármacos^{183,184} y, finalmente, la estructura porosa

¹⁷⁵ Kusakabe, K., Sakamoto, S., Saie, T., Morooka, S., Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes. *Separation and Purification Technology*, 16 (1999) 139-146.

¹⁷⁶ Sanchez, C., Alonso, B., Chapusot, F., Ribot, F., Audebert, P., Molecular design of hybrid organic-inorganic materials with electronic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 161-166.

¹⁷⁷ Sato, S., Murakata, T., Suzuki, T., Ohgawara, T., Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives. *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 4880-4885.

¹⁷⁸ Murakata, T., Sato, S., Ohgawara, T., Watanabe, T., Suzuki, T., Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using inorganic salts and surfactants as additives. *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 1567-1574.

¹⁷⁹ Padmaja, G.V., Preparation of Orthosilicic Acid by Sol-Gel Technique using Tetraethyl orthosilicic acid (TEOS) and its applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5 (2015) 1-10.

¹⁸⁰ Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., Soucek, M.D., Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal*, 37 (2001) 381-398.

¹⁸¹ Ayrál, A., Balzer, C., Dabadie, T., Guizard, C., Julbe, A., Sol-gel derived silica membranes with tailored microporous structures. *Catalysis Today*, 25 (1995) 219-224.

¹⁸² Kaifeng, Y., Yupeng, G., Xuefeng, D., Jingzhe, Z., Zichen, W., Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method. *Materials Letters*, 59 (2005) 4013-4015.

¹⁸³ Smith, S., Shajesh, P., Mukundan, P., Nair, T.D.R., Warriar, K.G.K., Synthesis of biocompatible hydrophobic silica-gelatin nano-hybrid by sol-gel process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 55 (2007) 38-43.

y el área superficial grande que se obtienen por este método son esenciales para el desarrollo de catalizadores y adsorbentes¹⁸⁵.

En conclusión, la técnica sol-gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura, con alta pureza y homogeneidad atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido lugar en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del “sintering” de los geles obtenidos desde los geles precursores.

En el contexto de este trabajo de Tesis se desarrollan nuevos materiales por el método sol-gel cuya capa activa está formada por óxidos de silicio, óxidos de circonio y óxidos mixtos de silicio y circonio empleando diferentes precursores y catalizadores para la obtención de los sólidos, con adición de Ag y/o ácido fosfomolibdico, para su empleo como aditivos antimicrobianos, estudiando específicamente su actividad antifúngica, tanto en laboratorio como en pinturas experimentales de base acuosa, las denominadas pinturas higiénicas.

¹⁸⁴ Coradin, T., Allouche, J., Boissière, M., Livage, J., *Sol-Gel Biopolymer/Silica Nanocomposites in Biotechnology. Current Nanoscience*, 2 (2006) 1-12.

¹⁸⁵ Agoudjil, N., Kermadi, S., Larbot, A., *Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. Desalination*, 223 (2008) 417-424.



CAPÍTULO 2
Parte experimental
Síntesis de aditivos

2. Introducción

Los objetos de la química aparecen como una parte de la naturaleza mientras que la ciencia química descubre e intenta explicar sus maravillas. El químico está en la búsqueda de conocer los secretos y las leyes de la naturaleza, para continuar los caminos naturales y complementar la riqueza natural. Los elementos y los compuestos, en sus diferentes estados, involucran una belleza inherente a diferentes composiciones, estructuras y propiedades, por ejemplo, como la vanadinita o los cristales de hielo.

La síntesis en el idioma de los químicos o la cristalización en el idioma de los mineralogistas, se pueden comparar con la creación de una pintura por un pintor, en consecuencia, una creatividad artística, descubrir un camino de síntesis para nuevos compuestos químicos.

A continuación se presentan y desarrollan las síntesis de los aditivos en el siguiente orden:

- 2.I. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor
- 2.II. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando metiltrimetoxisilano (MTMS) como precursor
- 2.III. Síntesis de óxidos de circonio por el método sol-gel
- 2.IV. Síntesis de óxidos mixtos de circonio/silicio por el método sol-gel
- 2.V. Síntesis de sílices y circonias por el método sol-gel utilizando un heteropoliácido (ácido fosfomolibdico) como catalizador
- 2.VI. Inclusión de plata en las síntesis de sílice y/o circonia
- 2.VII. Impregnación de las muestras
 - 2.VII.1. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico
 - 2.VII.2. Impregnación de las muestras con acetato de plata
 - 2.VII.3. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico y acetato de plata

Las características de cada sólido se detallan en cada ítem enumerado.

PARTE I.

2.I. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor

La sílice se preparó por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor. Debido a la naturaleza hidrofóbica de sus grupos orgánicos, el TEOS y el agua son inmiscibles en cualquier proporción. Para poder llevar a cabo la reacción de hidrólisis se debe añadir un disolvente común, también denominado co-disolvente, a ambos reactivos de partida, para proporcionar la miscibilidad necesaria. Este disolvente común suele ser un alcohol, aquí se usa etanol. Finalmente, se seleccionaron tres catalizadores de reacción distintos para evaluar el efecto de los mismos en la estructura del gel obtenido. Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron, 150 mmoles de precursor, 174 mmoles de catalizador, 745 mmoles de etanol absoluto y 555 mmoles de agua destilada.

Se define como proporción o relación de hidrólisis (hydrolysis ratio, R_h) a la relación molar entre el agua y el precursor utilizado¹⁸⁶. Asimismo, de manera equivalente, se pueden definir las relaciones molares catalizador/precursor y solvente/precursor como R_c y R_s , respectivamente. En la presente parte experimental se trabajó con los siguientes valores R_h de 3,7; R_c de 1,16 y R_s de 5,00. En la Tabla 2.1 se presentan las propiedades de los reactivos empleados en las síntesis llevadas a cabo.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30,0 ml) y luego el catalizador correspondiente: 10,0 ml de ácido acético, 15,0 ml de ácido clorhídrico ó 23,5 ml de hidróxido de amonio, respectivamente. Se agregó a continuación el precursor, TEOS (34,0 ml), la última porción del solvente (13,5 ml) y, en último lugar, se adicionó el agua (10,0 ml), en las síntesis que correspondiese.

Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. En las síntesis en las cuales la mezcla se agitó, se colocó en platinas con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

¹⁸⁶ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc.. Harcourt Brace & Company, Publishers. Estados Unidos, 1990.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de sílice utilizando TEOS como precursor.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular*	Densidad (g/ml)*	Pureza*	Proveedor
Tetraetilortosilicato (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	0,93 (25°C)	98 %	Aldrich
Etanol absoluto (EtOH)	C ₂ H ₆ O	46,07	0,78	99,99 %	Carlo Erba
Ácido acético glacial (AcH)	CH ₃ CO ₂ H	60,05	1,05 (20°C)	99,7 %	Anedra
Ácido clorhídrico (HCl)	HCl	36,46	1,18	36 %	Esp. Quím
Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	NH ₄ OH	35,05	0,89 (60°F)	28/30 % v/v	J. T. Baker
Agua destilada	H ₂ O	18,00	1,00		Laboratorio

*valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez solidificadas totalmente las muestras, a las mismas se les realizaron dos agregados sucesivos con etanol: en el primero, se adicionó una porción de 20,0 ml hasta evaporación total y, en el segundo, 10,0 ml colocando la muestra en platina calefactora a 50 °C, hasta sequedad completa. Una vez secas todas las muestras se calcinaron a 150 °C durante 1 h y luego se colocaron en frascos color caramelo para su almacenamiento. Un resumen de las síntesis realizadas se presenta en el Esquema 2.1.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

S: sílice

T: TEOS

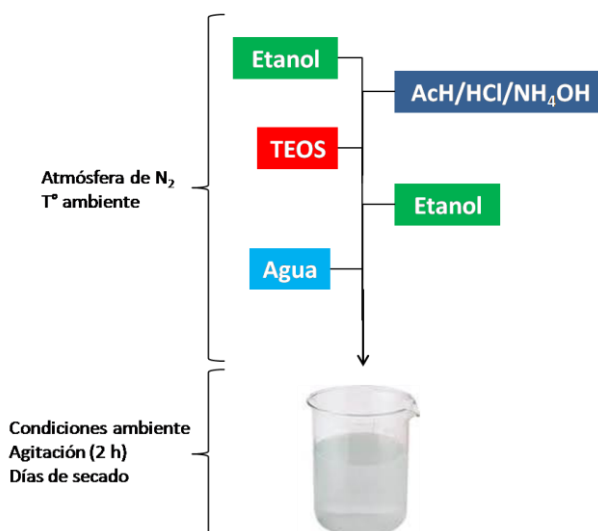
A: ácido acético

C: ácido clorhídrico

N: hidróxido de amonio

s: agitación

a: agua



Esquema 2.1. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor.

En las siguientes Tablas, denominadas 2.2, 2.3 y 2.4, se resumen las síntesis realizadas utilizando TEOS como precursor y como catalizadores: ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio, respectivamente.

Tabla 2.2. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador.

	STA	STA-s	STA-a	STA-sa
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
EtOH (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
AcH (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H ₂ O (ml)	-	-	10,0	10,0
Agitación	-	SI	-	SI

Tabla 2.3. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

	STC	STC-s	STC-a	STC-sa
TEOS (ml)		34,0		34,0
EtOH (ml)		43,5		43,5
HCl (ml)		15,0		15,0
H ₂ O (ml)		-		10,0
Agitación		SI		SI

Es importante aclarar que las síntesis de las muestras STC y STC-a no se pudieron completar debido a que el parámetro agitación (que no está presente en estas muestras) era imprescindible para la obtención de un sol homogéneo. Se observó en estas muestras sintetizadas, sin agitación, la formación de aglomerados en una fase líquida que se conservó en el tiempo.

Tabla 2.4. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

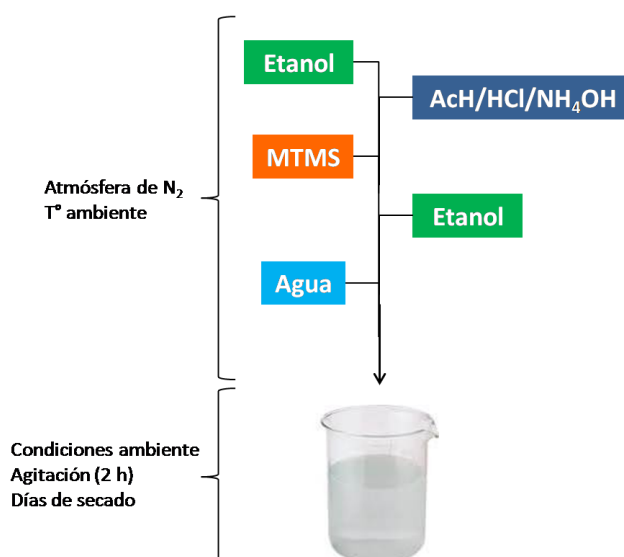
	STN	STN-s	STN-a	STN-sa
TEOS (ml)	34,0	34,0		34,0
EtOH (ml)	43,5	43,5		43,5
NH ₄ OH (ml)	23,5	23,5		23,5
H ₂ O (ml)	-	-		10,0
Agitación	-	SI		SI

La síntesis de la muestra STN-a no pudo completarse debido a la formación de dos fases luego del agregado de agua a la mezcla de reacción que se conservó en el tiempo.

PARTE II**2.II. Síntesis de sílice por el método sol-gel usando metil trimetoxisilano (MTMS) como precursor**

Los sólidos sintetizados empleando metiltrimetoxisilano (MTMS) como precursor de sílice se prepararon siguiendo la misma metodología descrita en la Parte I. De igual manera, se utilizó etanol absoluto como solvente y se emplearon los tres catalizadores de reacción seleccionados: ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio.

Las cantidades molares de los reactivos utilizadas en las síntesis fueron 150 mmoles de precursor, 174 mmoles de catalizador, 745 mmoles de etanol absoluto y 555 mmoles de agua destilada, de esta manera se pudieron definir los valores de R_h , R_c y R_s en 3,7; 1,16 y 5,00, respectivamente. Un resumen de las síntesis realizadas se presenta en el Esquema 2.2.



Esquema 2.2. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos preparados usando MTMS como precursor.

En la Tabla 2.5 se presentan las propiedades del precursor empleado en las síntesis. Las propiedades de los restantes reactivos utilizados se presentaron en la Tabla 2.1 del ítem Parte I.

Tabla 2.5. Reactivo empleado en la síntesis de sílice utilizando MTMS como precursor.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular*	Densidad (g/ml)*	Pureza*	Proveedor
Metiltrimetoxisilano (MTMS)	C ₄ H ₁₂ O ₃ Si	136,22	0,95	95 %	Aldrich

*valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos.

La nomenclatura utilizada para identificar a las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

S: sílice

M: MTMS

A: ácido acético

C: ácido clorhídrico

N: hidróxido de amonio

s: agitación

a: agua

Las síntesis llevadas a cabo empleando MTMS como precursor y usando como catalizadores: ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio fueron las que se presentan en las Tablas 2.6, 2.7 y 2.8.

Tabla 2.6. Composición de las síntesis llevadas a cabo con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador.

	SMA	SMA-s	SMA-a	SMA-sa
MTMS (ml)	22,0	22,0	22,0	22,0
EtOH (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
AcH (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H ₂ O (ml)	-	-	10,0	10,0
Agitación	-	SI	-	SI

Tabla 2.7. Composición de las síntesis realizadas usando MTMS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

	SMC	SMC-s	SMC-a	SMC-sa
MTMS (ml)	22,0		22,0	
EtOH (ml)	43,5		43,5	
HCl (ml)	15,0		15,0	
H ₂ O (ml)	0,25		10,0	
Agitación	-		-	

Para la serie sintetizada con ácido clorhídrico, luego del agregado del catalizador ácido la solución se enturbió rápidamente, observándose inmediatamente la presencia de sólidos que impidieron evaluar la variable agitación.

Tabla 2.8. Composición de las síntesis llevadas a cabo empleando MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

	SMN	SMN-s	SMN-a	SMN-sa	SMN _{0,5}
MTMS (ml)	22		22		22
EtOH (ml)	43,5		43,5		43,5
NH ₄ OH (ml)	23,5		23,5		11,75
H ₂ O (ml)	-		10		-
Agitación	-		-		-

En las síntesis en las que se utilizó hidróxido de amonio como catalizador, al obtenerse una solución muy espesa, la variable agitación tampoco se pudo evaluar. Adicionalmente, luego de observar una hidrólisis instantánea del precursor y la generación de una reacción exotérmica, en esta serie se decidió realizar una síntesis empleando la mitad de hidróxido de amonio (muestra denominada SMN_{0,5}).

PARTE III.

2.III. Síntesis de óxidos de circonio por el método sol-gel

Se han estudiado muchos métodos para la síntesis de circonia, entre los que se pueden mencionar el de precipitación, el método sol-gel, la descomposición térmica y el tratamiento hidrotermal. Entre éstos, el método sol-gel se considera el camino más prometedor para producir materiales homogéneos con propiedades físicoquímicas modificadas. Para obtener tamaños de partícula efectivos, en la escala de los nanómetros, se debe lograr una relación superficie/volumen grande.

Se utilizó *n*-propóxido de circonio como precursor debido a su alta reactividad con el agua y a que es típicamente representativo de los alcóxidos metálicos. Para obtener soles estables sin precipitación deben incorporarse aditivos para frenar tanto la hidrólisis como la condensación. Entre los aditivos se utilizan, por ejemplo, ácido acético, glicol y acetilacetato, hidroxipropil celulosa, entre otros. Pero a altas temperaturas, los sistemas que contienen estos aditivos usualmente precipitan.

Para la síntesis de óxidos de circonio se utilizó etanol absoluto como solvente y se decidió utilizar ácido acético glacial (AcH) como catalizador (Tabla 2.9).

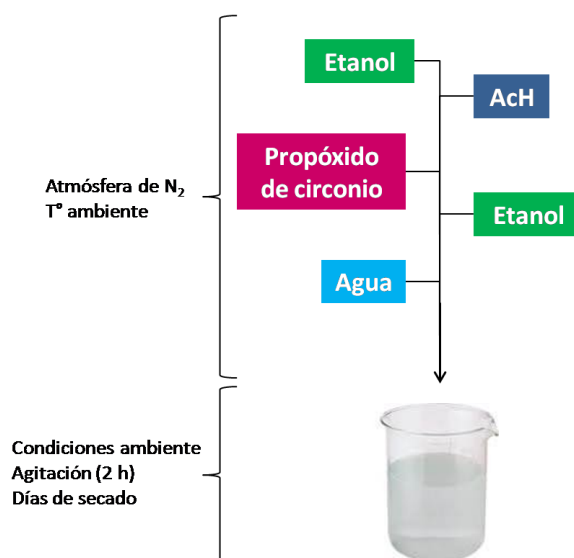
Para la preparación de circonia por el método sol-gel se decidió utilizar 20 ml de precursor (42,7 mmoles) y mantener las mismas relaciones molares entre el alcóxido y los distintos componentes que se utilizaron en la preparación de las sílices. Se requirieron, por lo tanto, para las síntesis con ácido acético, 50 mmoles de catalizador, 213 mmoles de etanol absoluto y 158 mmoles de agua destilada, para mantener los valores de R_h , R_c y R_s en 3,7, 1,16 y 5,00, respectivamente. El procedimiento de síntesis fue realizado dentro de una cámara con atmósfera de N_2 controlada (Atmosbag glove bag), a temperatura ambiente. Se colocó en un vaso de precipitado una porción del solvente etanol absoluto (8,60 ml) y luego el catalizador ácido acético glacial (2,85 ml). A continuación, se agregó el precursor $Zr(OPr)_4$ (20,0 ml), la última porción de solvente (3,85 ml) y, en las síntesis que correspondía, como último paso se adicionó agua (2,85 ml).

Tabla 2.9. Propiedades generales de los reactivos empleados en las síntesis de circonia.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular *	Densidad (g/ml) *	Pureza *	Proveedor
<i>n</i> -Propóxido de circonio (IV)	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	327,57	1,04	70 wt%	Aldrich
Etanol absoluto (EtOH)	C ₂ H ₆ O	46,07	0,79	99,99 %	Carlo Erba
Ácido acético glacial (AcH)	CH ₃ CO ₂ H	60,05	1,05 (20°C)	99,7 %	Anedra
Agua destilada	H ₂ O	18,00	1,00		Laboratorio

* valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos.

Seguidamente, la mezcla de reacción fue retirada de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente y agitación magnética a una velocidad de 500 rpm durante 2 h. Finalmente, la mezcla se dejó descansar en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta evaporación total del solvente, obteniendo, de esta manera, partículas de circonia seca. Un resumen de las síntesis realizadas se presenta en el Esquema 2.3.

**Esquema 2.3.** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los óxidos de circonio.

Para remover residuos orgánicos, los geles se calcinaron a 150 °C, durante 1 h, y luego se colocaron en frascos color caramelo para su almacenamiento y posterior caracterización.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

Z: circonia

A: ácido acético

s: agitación

a: agua

0,5: se empleó la mitad de precursor

En la Tabla 2.10 se resumen las síntesis realizadas utilizando *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador.

Tabla 2.10. Composición de las síntesis llevadas a cabo empleando *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador.

	ZA-sa	ZA-s	ZA-s_{0,5}
Zr(OPr) ₄ (ml)	20,0	20,0	10,0
EtOH (ml)	12,45	12,45	12,45
AcH (ml)	2,85	2,85	2,85
H ₂ O (ml)	2,85	-	-
Agitación	SI	SI	SI

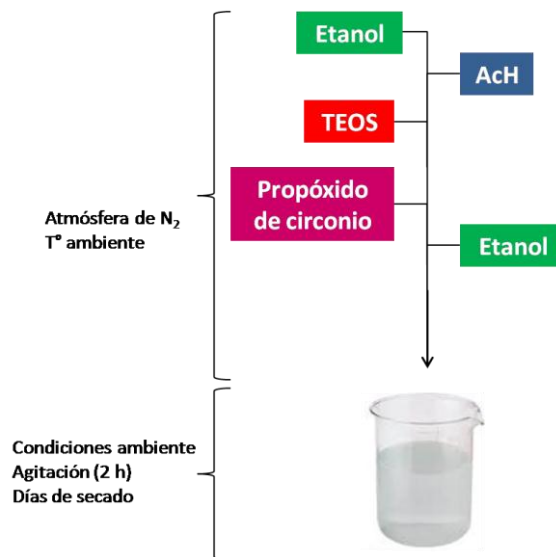
A partir de la obtención de las circonias mencionadas, se decidió continuar las síntesis sin el agregado de agua, ya que la adición de la misma producía instantáneamente la hidrólisis del precursor, obteniéndose un gel en aquellos puntos donde entraban en contacto los mismos.

PARTE IV.

2.IV. Síntesis de óxidos mixtos de circonio/silicio por el método sol-gel

Para la preparación de los óxidos mixtos se utilizó *n*-propóxido de circonio y tetraetilortosilicato como precursores. Se decidió evaluar distintas concentraciones de precursor TEOS en la mezcla de reacción para estudiar la presencia del mismo en las síntesis. Se ensayaron relaciones $Zr(OPr)_4:TEOS$ de 1:1, 1:2 y 1:3. Se empleó etanol absoluto como solvente y se decidió utilizar ácido acético glacial (AcH) como catalizador (Tabla 2.11), manteniéndose los valores de R_s y R_c , respecto a los precursores, constantes. Cabe aclarar que se eligió TEOS como precursor para comparar la sílice hidrofílica que se obtiene con este precursor y se siguió usando el ácido acético como catalizador de la síntesis por ser el más fácil de eliminar por su bajo punto de ebullición, en comparación con el HCl.

En el Esquema 2.4 se presenta un resumen de las síntesis realizadas.



Esquema 2.4. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los óxidos mixtos sílice/circonia.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

Z: circonia

S: sílice

A: ácido acético

s: agitación

Tabla 2.11. Composición de las muestras para la síntesis de óxidos mixtos.

	ZSA-2s	ZSA-3s	ZSA-4s
Zr(OPr) ₄ (ml)	10,0	10,0	10,0
TEOS (ml)	4,85	9,70	24,3
EtOH (ml)	12,45	18,80	37,45
AcH (ml)	2,85	4,30	8,60
H ₂ O (ml)	-	-	-
Agitación	SI	SI	SI

En la nomenclatura de las muestras sintetizadas, los números 2, 3 y 4 se refieren a las distintas relaciones Zr(OPr)₄:TEOS empleadas, 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente.

PARTE V.**2.V. Síntesis de sílice y/o circonia por el método sol-gel utilizando ácido fosfomolibdico como catalizador**

Los heteropoliácidos (HPAs) poseen diversas ventajas como catalizadores, además de ser económica y ambientalmente atractivos. Para incluir HPAs en sílice, existen dos métodos generales:

- Condensación en simultáneo: el agente funcionalizante (en este caso el HPA) se incluye dentro de la estructura de la sílice durante la síntesis del material síliceo, vía sol-gel.
- Grafting post síntesis: el soporte se prepara y luego se impregna con el HPA.

Se decidió incluir el ácido fosfomolibdico (HPM) (Figura 2.1) por los dos métodos descritos previamente, aunque en esta parte se describen los ensayos realizados mediante el primero de ellos, en que el HPM actúa como catalizador de la síntesis sol-gel.

Para llevar a cabo la condensación en simultáneo se resolvió emplear los dos precursores de sílice empleados previamente, el tetraetilortosilicato (TEOS) o el metiltrimetoxisilano (MTMS), y el *n*-propóxido de circonio como precursor de circonia, utilizando el método sol-gel. El heteropoliácido seleccionado para llevar a cabo las síntesis como catalizador fue el ácido fosfomolibdico. En la Tabla 2.12 se presentan las características de los reactivos. En las muestras preparadas utilizando el HPM como catalizador, el mismo se agregó en la cantidad necesaria para obtener concentración final en el sólido de 11% HPM (p/p), tomando como base un trabajo de bibliografía¹⁸⁷.



Figura 2.1. Heteropoliácido utilizado en las síntesis, $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$ (HPM).

¹⁸⁷ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Bokorov, M.T., Holclajtner-Antunovic I., *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 465-470.

Tabla 2.12. Propiedades generales de los reactivos empleados en las síntesis con HPM como catalizador.

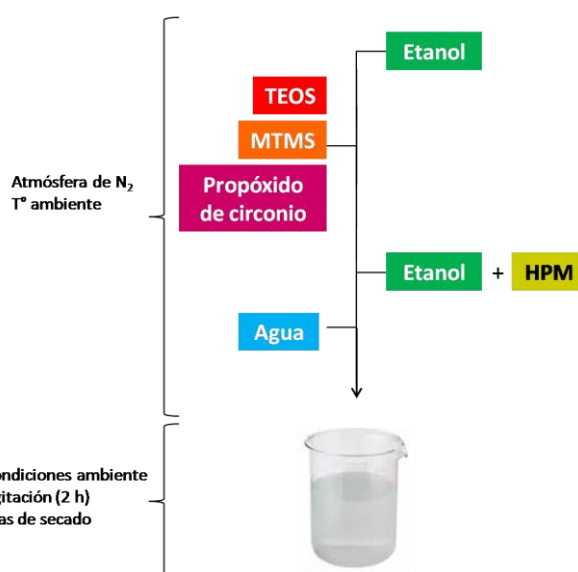
Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular *	Densidad (g/ml) *	Pureza *	Proveedor
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	0,93 (25°C)	98 %	Aldrich
Metiltrimetoxisilano (MTMS)	$C_4H_{12}O_3Si$	136,22	0,95	95 %	Aldrich
<i>n</i> -Propóxido de circonio (IV)	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	327,57	1,04	70 wt%	Aldrich
Etanol absoluto (EtOH)	C_2H_6O	46,07	0,789	99,99 %	Carlo Erba
Ácido fosfomolibdico (HPM)	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \times H_2O$	1825,25	-	-	Fluka
Agua destilada	H_2O	18,00	1,00		Laboratorio

*valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos.

Las cantidades molares de los reactivos utilizadas en las síntesis de las sílices fueron 150 mmoles de precursor, 0,821 mmoles de catalizador, 745 mmoles de etanol absoluto y 555 mmoles de agua destilada. Por otro lado, en las síntesis de la circonia las cantidades molares utilizadas fueron 42,7 mmoles de precursor, 0,235 mmoles de catalizador, 213 mmoles de etanol absoluto y 158 mmoles de agua destilada.

Las relaciones de hidrólisis (R_h) y de solvente (R_s) se mantuvieron en los mismos valores que anteriormente, pero se varió la relación catalizador/precursor utilizada, siendo R_c de 0,005 cuando se utilizó el HPM. El procedimiento de síntesis fue similar al descrito anteriormente, presentándose en el Esquema 2.5 los pasos de síntesis realizados y en la Tabla 2.13 la composición de las mismas. La mezcla de reactivos se realizó dentro de una cámara bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente. Se colocó en primer lugar una porción del solvente etanol (30,0 ml para las sílices y 8,6 ml para las circonias), a continuación se adicionó el precursor correspondiente, TEOS (34,0 ml), MTMS (22,0 ml) y/o $Zr(OPr)_4$ (20,0 ml). Se agregó el HPM (1,5 g para las sílices y 0,43 g para las circonias), disuelto en la última porción de solvente (13,5 ml para las sílices y 3,85 ml para las circonias) y, por último, el agua (10,0 ml) en las muestras en que se añadió. Una vez fuera de la atmósfera de nitrógeno, se continuó con agitación magnética a 500 rpm durante 2 h. Luego, las muestras se dejaron envejecer a temperatura ambiente y presión

atmosférica hasta peso constante del sólido seco y se colocaron finalmente en frascos color caramelo para su almacenamiento.



Esquema 2.5. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de las sílices y circonias con HPM como catalizador.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

S: sílice

T: TEOS

M: MTMS

Z: circonia

H: HPM

Tabla 2.13. Composición de las síntesis con ácido fosfomolibdico como catalizador.

	STH	SMH	ZH	ZSH
TEOS (ml)	34,0	-	-	4,85
MTMS (ml)	-	22,0	-	-
Zr(OPr) ₄ (ml)	-	-	20,0	10,0
EtOH (ml)	43,5	43,5	12,45	12,45
HPM (g)	1,50	1,50	0,43	0,43
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	-	-
Agitación	SI	SI	SI	SI

PARTE VI.**2.VI. Inclusión de plata en las síntesis de sílice y/o circonia**

El procedimiento de síntesis fue equivalente al descrito para las muestras sintetizadas con ácido acético o ácido fosfomolibdico como catalizador, realizándose el agregado de acetato de plata (Figura 2.2) en solución etanólica en las síntesis en las cuales se usó ácido acético como catalizador y también en solución etanólica, aunque junto con el ácido fosfomolibdico, en las síntesis catalizadas por el heteropoliácido.



Figura 2.2. Acetato de plata utilizado en las síntesis.

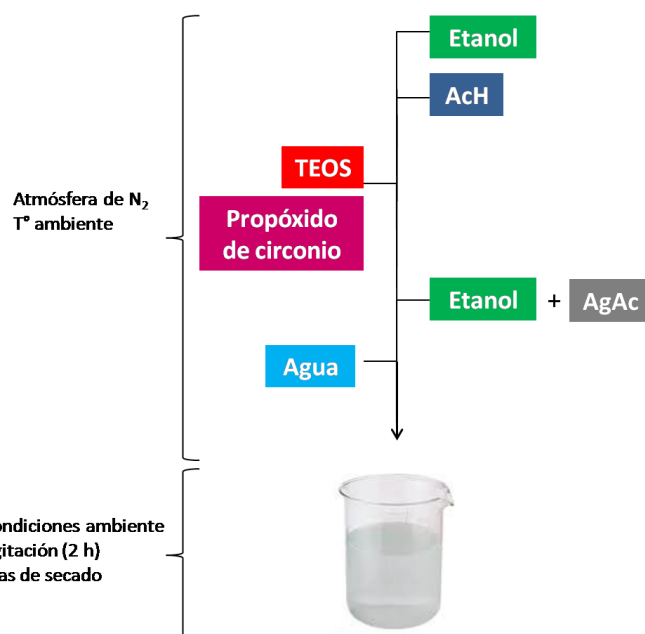
Las características de los reactivos se presentan en la Tabla 2.14. La mezcla de reactivos se realizó dentro de una cámara bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente. Se colocó en primer lugar una porción del solvente etanol (30,0 ml para las sílices y 8,6 ml para las circonias), a continuación se adicionó el precursor correspondiente, TEOS (34,0 ml), MTMS (22,0 ml) y/o *n*-propóxido de circonio (20,0 ml). Se agregó el HPM (1,5 g en el caso de las sílices y 0,43 g para las circonias) y el acetato de plata (0,2 g para las sílices y 0,6 para las circonias) disueltos en la última porción de solvente (13,5 ml para las sílices y 3,85 ml en el caso de las circonias) y, por último, el agua (10,0 ml) en las muestras en las que se adicionó. Luego se continuó con agitación magnética a 500 rpm durante 2 h.

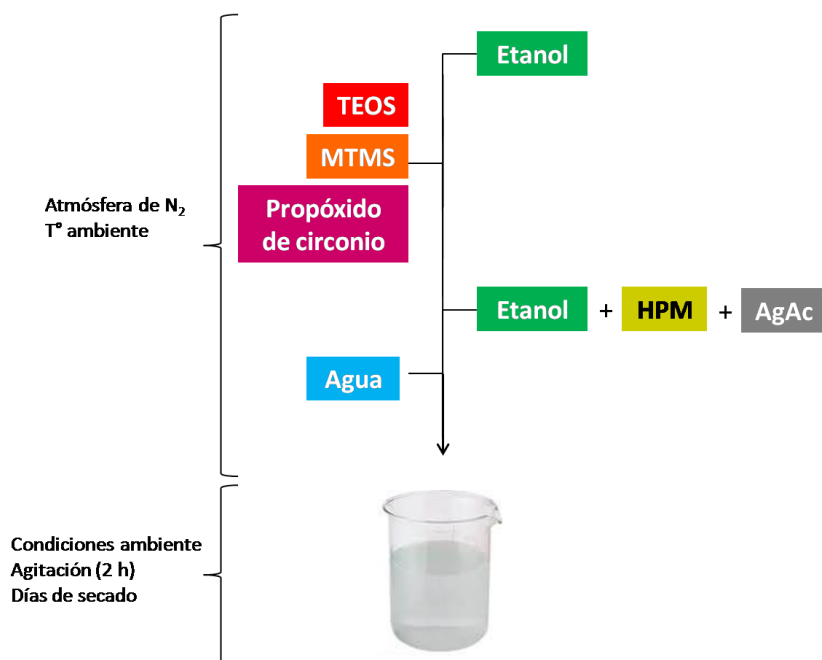
Luego, las muestras se dejaron envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco y se colocaron finalmente en frascos color caramelo para su almacenamiento. En los Esquemas 2.6 y 2.7 se muestran los pasos involucrados en las síntesis mencionadas.

Tabla 2.14. Propiedades generales de los reactivos empleados en las síntesis en las que se incluyó acetato de plata.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular *	Densidad (g/ml) *	Pureza *	Proveedor
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	0,93 (25°C)	98 %	Aldrich
Metiltrimetoxisilano (MTMS)	$C_4H_{12}O_3Si$	136,22	0,95	95 %	Aldrich
<i>n</i> -propóxido de circonio (IV)	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	327,57	1,04	70 wt%	Aldrich
Etanol absoluto (EtOH)	C_2H_6O	46,07	0,79	99,99 %	Carlo Erba
Ácido acético glacial (AcH)	CH_3CO_2H	60,05	1,05 (20°C)	99,7 %	Anedra
Ácido fosfomolibdico (HPM)	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \times H_2O$	1825,25	-	-	Fluka
Acetato de Plata (AgAc)	CH_3COOAg	166,91	0,95	99,99%	Aldrich
Agua destilada	H_2O	18,00	1,00		Laboratorio

* valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos.

**Esquema 2.6.** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de las sílices y/o circonias preparadas con ácido acético como catalizador y con adición de acetato de plata.



Esquema 2.7. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de las sílices y/o circonias preparadas con HPM como catalizador y con adición de acetato de plata.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas fue la siguiente:

- S: sílice
- T: TEOS
- M: MTMS
- Z: circonia
- A: ácido acético
- H: HPM
- Ag: plata

A continuación (Tabla 2.15) se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo.

Tabla 2.15. Composición de las síntesis efectuadas con adición de acetato de plata.

	STA-Ag	STH-Ag	SMH-Ag	ZA-Ag	ZH-Ag	ZSA-Ag	ZSH-Ag
TEOS (ml)	34,0	34,0	-	-	-	4,85	4,85
MTMS (ml)	-	-	22,0	-	-	-	-
Zr(OPr) ₄ (ml)	-	-	-	20,0	20,0	10,0	10,0
EtOH (ml)	43,5	43,5	43,5	12,45	12,45	12,45	12,45
AcH (ml)	10,0			10,0	-	10,0	
HPM (g)	-	1,50	1,50		0,43		0,43
AgAc (g)	0,20	0,20	0,20	0,06	0,06	0,06	0,06
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	-	-	-	-
Agitación	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

PARTE VII.**2.VII. Impregnación de las muestras****2.VII.1. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico**

Para la obtención de los materiales en base sílice y en base circonia con ácido fosfomolibdico (HPM) soportado se utilizaron soluciones etanólicas del ácido mencionado, las cuales se pusieron en contacto con las distintas muestras seleccionadas. El método empleado fue impregnación a humedad incipiente.

Esta técnica, también llamada impregnación a llenado de poros, consiste en poner en contacto un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte a usar, previamente determinado humedeciendo una masa determinada de soporte con el solvente de trabajo. Para realizar las impregnaciones con solución alcohólica de ácido fosfomolibdico, se preparó en un matraz una solución de 11% HPM (p/p) en etanol, cuya concentración fue equivalente a la carga de ácido obtenida en los sólidos secos sintetizados por condensación en simultáneo.

En un tubo de ensayo se colocó 1 g de SiO₂ y se adicionó gota a gota 1,00 ml de la solución impregnante de HPM en etanol. Se mantuvo el sistema con agitación magnética durante 15 min. Posteriormente se evaporó el solvente y se secó a temperatura ambiente, obteniendo un sólido amarillo pálido. En la Tabla 2.16 se resume la nomenclatura de las muestras obtenidas mediante impregnación a llenado de poros.

Tabla 2.16. Muestras impregnadas con solución etanólica de HPM.

Muestra soporte	Solución etanólica impregnante	Muestra impregnada
STA-sa	HPM	H/STA-sa
SMA-sa	HPM	H/SMA-sa

2.VII.2. Impregnación de las muestras con acetato de plata

Las impregnaciones con solución alcohólica de acetato de plata, se realizaron preparando soluciones con la misma la cantidad de Ag⁺ necesaria para ocupar la mitad de los sitios ácidos del HPM.

En un tubo de ensayo se colocó 1 g de muestra y se adicionó gota a gota 1,00 ml de solución impregnante conteniendo AgAc. Se mantuvo el sistema con agitación magnética durante 15 min y, posteriormente, se evaporó el solvente y se secó a temperatura ambiente, obteniendo un sólido amarillo pálido. En la Tabla 2.17 se resume la nomenclatura de las muestras obtenidas mediante impregnación a llenado de poros.

Tabla 2.17. Muestras impregnadas con solución etanólica de AgAc.

Muestra soporte	Solución etanólica impregnante	Muestra impregnada
STA-sa	AgAc	Ag/STA-sa
STH	AgAc	Ag/STH
SMA-sa	AgAc	Ag/SMA-sa
SMH	AgAc	Ag/SMH

2.VII.3. Impregnación de las muestras con ácido fosfomolibdico y acetato de plata

Las impregnaciones con solución alcohólica de HPM, junto con acetato de plata, se realizaron preparando soluciones con la misma concentración de ácido fosfomolibdico mencionada previamente, junto con la cantidad de Ag^+ necesaria para ocupar la mitad de los sitios ácidos del HPM.

En un tubo de ensayo se colocó 1 g de muestra y se adicionó gota a gota 1,00 ml de solución impregnante conteniendo HPM-AgAc. Se mantuvo el sistema con agitación magnética durante 15 min y, posteriormente, se evaporó el solvente y se secó a temperatura ambiente, obteniendo un sólido amarillo pálido. En la Tabla 2.18 se resume la nomenclatura de las muestras obtenidas mediante impregnación a llenado de poros.

Tabla 2.18. Muestras impregnadas con solución etanólica de HPM-Ag.

Muestra soporte	Solución etanólica impregnante	Muestra impregnada
STA-sa	HPM + AgAc	HAg/STA-sa
SMA-sa	HPM + AgAc	HAg/SMA-sa
ZA-s	HPM + AgAc	HAg/ZA

2.VIII. Técnicas de caracterización de los aditivos obtenidos

Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, además de obtener fotografías digitales. La caracterización estructural y morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD). Asimismo se realizaron caracterizaciones mediante FT-IR y análisis termogravimétrico (TGA-DTA). Se midieron las propiedades texturales y se determinó la acidez mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

El fundamento de las técnicas empleadas se encuentra en los Apéndices I a VIII de este manuscrito.

Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) (Apéndice I). Para la obtención de micrografías de los sólidos se empleó un equipo Philips Modelo 505, a un potencial de trabajo de 15 kV, soportando las muestras sobre grafito y metalizándolas con oro. Las imágenes se obtuvieron con un adquisidor ADDAII, con Soft Imaging System.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Apéndice II). El equipo utilizado en este estudio fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo 100 CX, operado a 100 kV. Las muestras se prepararon suspendiendo el material en etanol y llevándolo 15 min a baño ultrasónico para favorecer la dispersión. Posteriormente, se colocaron gotas de esta suspensión sobre una grilla provista con un film de Formvar® y se dejó secar 30 min. Todo el procedimiento se realizó a temperatura ambiente.

Difracción de Rayos X (XRD) (Apéndice III). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1390 (control de canal) y PW-1394 (control de motor), con registrador gráfico de barrido incorporado. Las muestras se prepararon compactando polvo de las mismas sobre vidrio poroso. Se usó radiación Cu K_α ($\alpha=1,5417 \text{ \AA}$), filtro de níquel, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2θ) comprendido entre 5° y 60°, velocidad de barrido de 2° por min y amplitud de la escala vertical de 2000 cuentas por segundo.

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) (Apéndice IV). Los espectros se obtuvieron empleando un equipo FT-IR Bruker IFS 66 y pastillas de la



muestra en BrK. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en un rango comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico (TGA-DrTGA) (Apéndice V). Las medidas de las muestras sólidas se realizaron en equipos Shimadzu TGA-51, en celdas de aluminio con flujo de aire y con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente y 200 $^{\circ}\text{C}$, y de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 200 y 450 $^{\circ}\text{C}$.

Propiedades texturales (Apéndice VI). El área superficial específica (S_{BET}), el volumen de poros y el diámetro medio de poros de los sólidos sintetizados se determinó por adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura de N_2 líquido, usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100. La muestra se desgasificó previamente a 100 $^{\circ}\text{C}$ por un período de 1 h. El error de la técnica para las medidas de área superficial (S_{BET}) se encuentra entre 2 y 10 m^2/g

Titulación potenciométrica (Apéndice VII). La acidez de los sólidos se determinó mediante titulación potenciométrica en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble unión. Se agregaron 0,025 ml/min de solución de *n*-butilamina en acetonitrilo (0,025 N) a una cantidad conocida (0,0250 g) del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (45,0 ml), estableciendo una pausa de 540 seg previa al comienzo de la titulación y un tiempo de espera de 60 seg entre cada volumen de solución titulante, agitando continuamente.

Fotografías digitales (Apéndice VIII). Los registros fotográficos se realizaron con una cámara digital Marca Lumix (Panasonic), modelo DMC-FZ100.



CAPÍTULO 3
Resultados y discusión
de la síntesis de aditivos

3. Introducción

Si bien en el Capítulo 1 se hace una introducción a la síntesis de sol-gel y en el Capítulo 2 se explican exhaustivamente las variables que se usan para sintetizar los aditivos que luego se utilizarán en esta Tesis, es interesante y necesario recordar algunos conceptos de bibliografía antes de comenzar a discutir sobre ellos. Existen distintas definiciones del proceso sol-gel, por ejemplo Cao¹⁸⁸ considera que el proceso sol-gel es una ruta química en vía húmeda, que se utiliza para la síntesis de dispersiones coloidales tanto de materiales inorgánicos como de materiales híbridos orgánico-inorgánico. Una definición más amplia es la aportada por Pierre¹⁸⁹ que describe el proceso sol-gel como una ruta coloidal para sintetizar materiales cerámicos, con una etapa intermedia que incluye un estado de sol y/o un estado de gel. Pero quizás la definición más aceptada es la aportada por Brinker y Scherer¹⁹⁰, quienes definen el proceso sol-gel como la formación de materiales cerámicos a partir de la polimerización química de sus componentes en estado líquido, *sol*, a baja temperatura. En definitiva, se podría resumir que el proceso sol-gel, como su propio nombre indica, supone la formación de una suspensión coloidal (*sol*), y la posterior transformación de ésta para formar una red tridimensional inmersa en una fase líquida continua (*gel*). Este gel, tras los tratamientos térmicos de secado y/o densificación, da lugar a la formación de un material oxidico, ya sea puramente inorgánico o con características híbridas, orgánico-inorgánico.

Al proceso de transformación de sol a gel se lo denomina gelificación. Este proceso se puede conseguir siguiendo varias vías, la más ampliamente utilizada es a través de la polimerización por reacción de condensación de los reactivos previamente hidrolizados. En ella se parte de derivados metalorgánicos, generalmente alcóxidos metálicos en disolución alcohólica acuosa y catalizada en medio ácido o básico. Estos reactivos de partida, tras ser mezclados, comienzan a generar reacciones de hidrólisis de los derivados metal-orgánicos y, posteriormente, se producen las reacciones de polimerización por condensación, que dan lugar a la formación del gel.

¹⁸⁸ Cao, G., *Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press, London (2004) p 82.

¹⁸⁹ Pierre, A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Londres (2002) p 2.

¹⁹⁰ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

Al mezclar los reactivos de partida, alcóxido metálico, alcohol, agua, y catalizador, se produce una reacción de hidrólisis que, independientemente del pH del medio, tiene lugar por el ataque nucleofílico de átomos de oxígeno de la molécula de agua sobre los átomos metálicos del alcóxido de partida¹⁹¹. Aunque la reacción de hidrólisis no requiere el empleo de ningún catalizador, éstos se suelen utilizar para aumentar su velocidad. La catálisis puede ser ácida o básica, en función de la naturaleza del catalizador. La velocidad y la extensión de dicha reacción están condicionadas por la fuerza y la concentración del catalizador utilizado¹⁹². El catalizador ácido más utilizado es el ácido clorhídrico, aunque también se utilizan otros como el acético o el fluorhídrico.

En condiciones de medio ácido (Figura 3.1), la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de dos etapas: un grupo alcóxido es protonado, lo que retira carga del átomo de silicio que lo forma, haciéndolo más electrófilo y, por tanto, más susceptible al ataque del oxígeno de la molécula de agua. Este ataque protónico (H^+) tiene lugar a elevada velocidad. En la segunda etapa, el agua ataca al átomo de silicio, dando lugar a la formación de un estado de transición penta-coordinado, dicho estado de transición evoluciona generando un grupo alcohol y la inversión del tetraedro de silicio, con la consiguiente generación del silanol ($R-SiOH$). Aelion y colaboradores¹⁹² descubrieron que estos procesos son equivalentes para todos los ácidos fuertes, mientras que cuando se utilizan ácidos débiles se requiere más tiempo para obtener la misma extensión de la reacción de hidrólisis.

Cuando la hidrólisis se cataliza en un medio básico (Figura 3.2), la reacción es de primer orden respecto a la concentración de base utilizada, sin embargo, a igualdad de fortaleza del ácido y base utilizados, la hidrólisis tiene lugar de manera más lenta cuando se realiza en medio básico¹⁹³. Esto se debe a que los átomos de oxígeno de los alcóxidos tienden a repeler el ataque de los grupos hidroxilo (OH^-). Sin embargo, hay que destacar que, una vez que la hidrólisis de un grupo alcóxido ha tenido lugar, los posteriores ataques al resto de los grupos alcóxidos tienen lugar de manera más rápida¹⁹⁴.

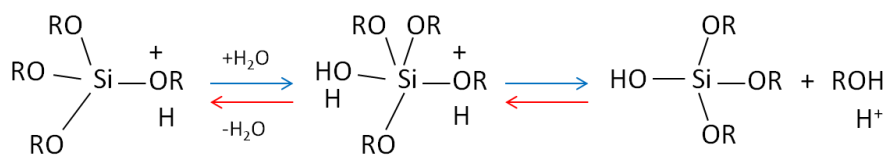
¹⁹¹ Brinker, C.J., *Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 31-50.

¹⁹² Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., *Hydrolysis of Ethyl Silicate. J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5705-5712.

¹⁹³ Kelts, L.W., Effinger, N.J., Melpolder, S.M., *Sol-gel chemistry studied by 1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 353-374.

¹⁹⁴ Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., *Sol-gel Materials. Chemistry and Applications. CRC Press, 2001, Florida*, p 26.

Hidrólisis catálisis ácida



Condensación catálisis ácida

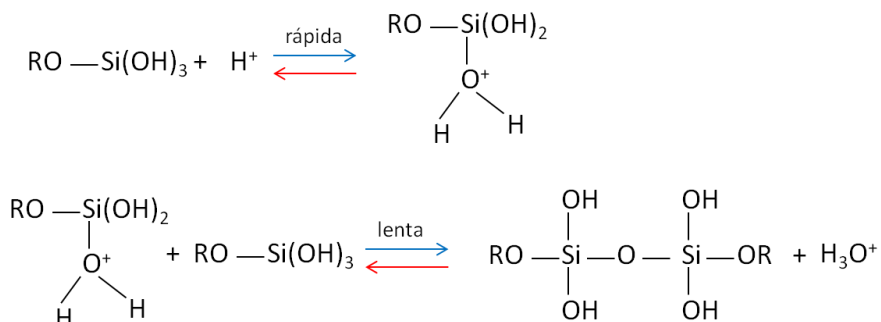
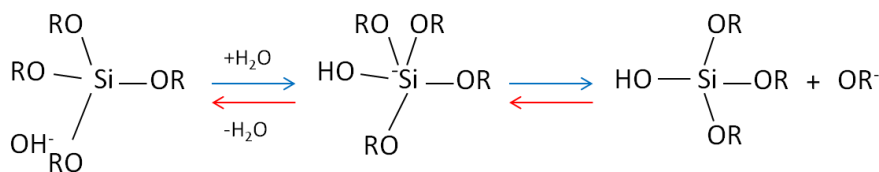


Figura 3.1. Reacciones de hidrólisis y condensación de TEOS en medio ácido.

Hidrólisis catálisis básica



Condensación catálisis básica

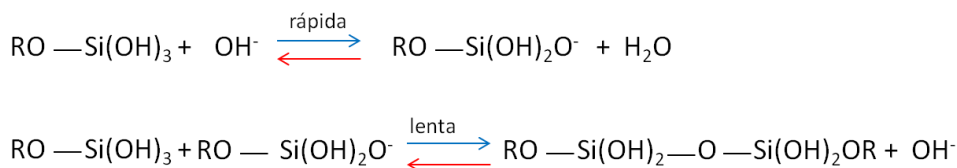


Figura 3.2. Reacciones de hidrólisis y condensación de TEOS en medio básico.

Independientemente que el proceso de sol-gel se lleve a cabo en medio ácido o básico, la velocidad de reacción está controlada por dos parámetros:

1. *El carácter electrónico de los grupos hidroxilo (OH)*. En medio ácido, a medida que los grupos orgánicos son reemplazados por los grupos hidroxilo, y debido a que los grupos –

OR poseen mayor carácter donador de electrones que los grupos OH⁻, el estado de transición que se va formando es menos estable, con lo que la velocidad de la reacción es menor en sucesivas hidrólisis^{195,196}. Cuando la reacción tiene lugar en medio básico, el estado de transición que se forma posee carga negativa, y la sustitución de grupos -OR por grupos OH⁻ tiene un efecto de estabilización sobre este estado de transición y, por consiguiente, una mayor velocidad de reacción¹⁹⁷.

2. *El tamaño de los grupos alcoxi (impedimento estérico)*. En cuanto al tamaño de los grupos orgánicos alcoxi en la velocidad de la reacción de hidrólisis, cuanto más voluminoso es el grupo orgánico a hidrolizar y mayor es el número de grupos voluminosos existentes, mayor es el impedimento estérico en el estado de transición y, por tanto, menor es la velocidad de la reacción de hidrólisis, independientemente del pH de la disolución. Un factor a tener en cuenta en la reacción de hidrólisis es el carácter hidrófilo o hidrófobo del precursor alcóxido elegido.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, como se mencionó anteriormente formando grupos silanol (Si-OH), al tiempo en que se libera el alcohol (R-OH) correspondiente. Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como del gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como de las velocidades relativas de hidrólisis y de condensación (Figuras 3.1 y 3.2.)¹⁹⁸.

A partir de aquí se usarán diferentes tipos de hidrólisis y se podrá observar la diferencia en la morfología de la sílice obtenida, para los casos en los cuales los precursores sean diferentes.

¹⁹⁵ Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., *Sol-gel Materials. Chemistry and Applications*. CRC Press, 2001, Florida, p 26.

¹⁹⁶ Pierre, A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Londres (2002) p 16.

¹⁹⁷ Kelts, L.W., Effinger, N.J., Melpolder, S.M., *Sol-gel chemistry studied by ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance*. *J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 353-374.

¹⁹⁸ Ramírez Palma, M.T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G., Hernández Padrón, G., *Estado del arte del proceso sol-gel en México*. *Ciencia Aergosum*, 172 (2010) 183-188.

Se discutirán los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas a las muestras siguiendo el siguiente orden.

- Registros fotográficos
- Difracción de Rayos X (XRD)
- Titulación potenciométrica con *n*-butilamina
- Termogravimetría (TGA-DrTGA)
- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)
- Adsorción-Desorción de nitrógeno (S_{BET})
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

PARTE I

Los precursores alcóxidos más comúnmente usados en la preparación de sílice mediante la técnica sol-gel son el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS). El TMOS se somete a una hidrólisis más rápida que TEOS, produciendo poros estrechos y uniformes y geles de sílice con mayor área superficial¹⁹⁹. De todas formas, el TEOS es un precursor más económico. Otros alcóxidos de silicio como el metiltrimetoxisilano (MTMS) y el metiltriethoxisilano (MTES) son usados también como precursores, especialmente para la obtención de geles flexibles con muy buena hidrofobicidad^{200,201,202}.

Mediante la polimerización por reacciones de condensación de los reactivos previamente hidrolizados se puede conseguir la gelificación del sol de partida. El proceso de gelificación se inicia cuando los enlaces entre las partículas del sol formados por reacciones de condensación alcanzan un valor crítico, formándose una gran estructura tridimensional sólida.

3.I. Caracterización de las sílices obtenidas utilizando TEOS como precursor

Comenzando con la caracterización, en las Figuras 3.I.1, 3.I.2 y 3.I.3 se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) como precursor y diferentes catalizadores, los cuales varían el pH de la síntesis.

En la Figura 3.I.1 se presentan las muestras obtenidas en las síntesis empleando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador (muestras STA, STA-s, STA-a y STA-sa). Se observa, para todos casos presentados, la obtención de sólidos de características vítreas y la diferencia en el tamaño de las partículas obtenidas, ya secas, no es significativa frente a las distintas variables de síntesis usadas.

¹⁹⁹ Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M.H., *Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.

²⁰⁰ Nadargi, D.Y., Rao, A.V., *Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. Journal of Alloys and Compounds*, 467 (2009) 397-404.

²⁰¹ Hegde, N.D., Rao, A.V., *Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process. Journal of Materials Science*, 42 (2007) 6965-6971.

²⁰² Aravind, P.R., Soraru, G.D., *High surface area methyltriethoxysilane-derived aerogels by ambient pressure drying. Journal of Porous Materials*, 18 (2011) 159-165.

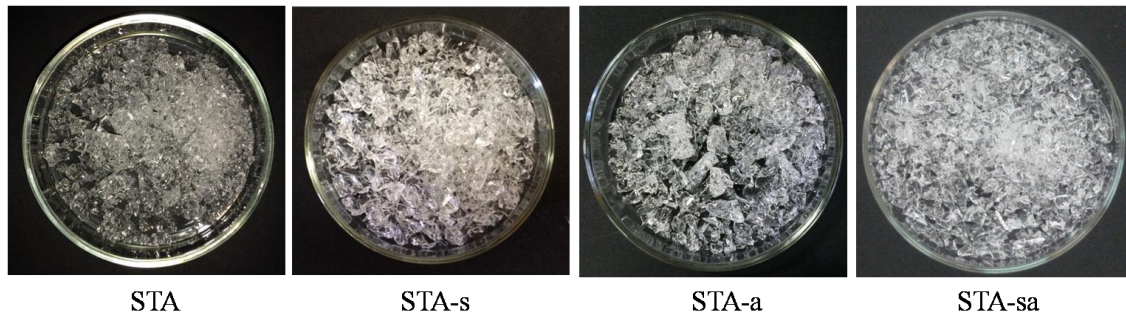


Figura 3.I.1. Muestras sintetizadas con precursor TEOS y ácido acético como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 3.I.2 se presentan las muestras obtenidas en las síntesis con TEOS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador (muestras STC-s y STC-sa). Como característica sobresaliente, se observa un color más opaco en las muestras sintetizadas respecto a las obtenidas con ácido acético.

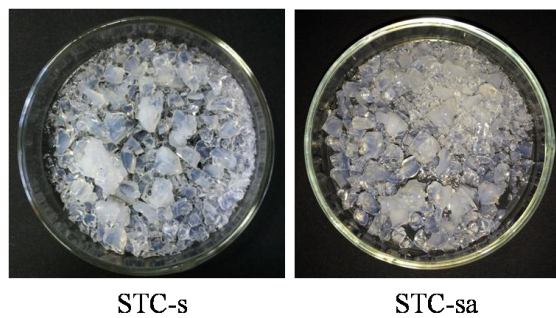


Figura 3.I.2. Muestras sintetizadas con precursor TEOS y catalizador ácido clorhídrico.

En la Figura 3.I.3 se presentan las muestras obtenidas en las síntesis con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador (muestras STN, STN-s y STN-sa).

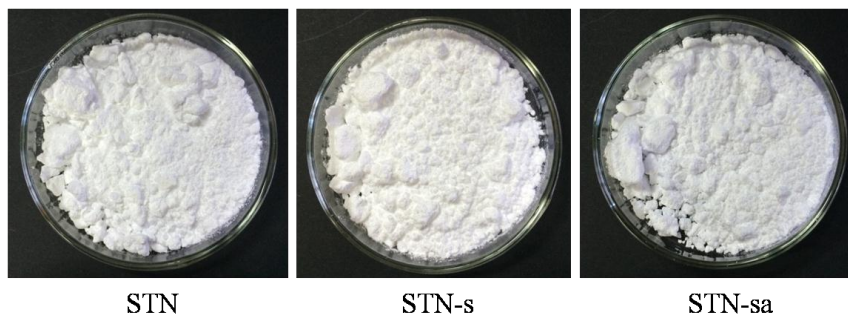


Figura 3.I.3. Muestras obtenidas con precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio.

Cuando se emplea este catalizador, la diferencia no está sólo en el pH sino en la textura y tamaño de partícula resultante.

Aquí es interesante comparar la gelificación cuando ya se ha realizado la hidrólisis, ácida o básica. La gelificación se manifiesta físicamente por un aumento drástico de la viscosidad de la disolución^{203,204}. Estos cambios en la viscosidad suceden sin que ello conlleve la generación de transformaciones químicas ni de cambios endotérmicos o exotérmicos. El aumento de la viscosidad está directamente relacionado con la constitución de una macroestructura polimérica en el sol, que caracteriza la fase de gel. En el punto de gel la viscosidad aumenta exponencialmente, y continúa su aumento debido a que siguen agregándose por condensación partículas de sol a la macromolécula. El gel consiste en una red sólida que se ha ido formando por la unión de partículas o cadenas poliméricas individuales, y que continúa su crecimiento mientras exista la posibilidad de seguir añadiendo dichas unidades a la macromolécula.

El gel húmedo puede ser fortalecido a través del envejecimiento mediante la sinéresis y del mecanismo de maduración de Ostwald²⁰⁵. La sinéresis se caracteriza por la contracción de la red de gel, producida por la expulsión o la extracción de líquido, por lo cual, a partir de ese momento, el gel pasa de ser una sustancia homogénea a convertirse en una segregación de componentes sólidos separados y contenidos en la fase líquida²⁰⁶. Por otra parte, la maduración es un proceso de disolución y re-precipitación impulsado por las diferencias en la solubilidad entre las partículas de sílice. Las partículas más pequeñas presentan mayor solubilidad, lo cual lleva a su precipitación y la formación de las más grandes. La presencia de partículas mayores produce la disminución del área interfacial y el aumento del tamaño medio de poros^{207,208}.

Después de esta comparación sólo visual, se discutirán más adelante las micrografías SEM y TEM de cada una de estas muestras, pero es importante remarcar que la transición sol-gel se alcanza cuando la red se forma. El líquido del poro aún contiene partículas condensadas

²⁰³ Flory, P.J., *The Physics of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1954.

²⁰⁴ De Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, 1980.

²⁰⁵ Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M.H., *Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.

²⁰⁶ <http://www.ecured.cu/>

²⁰⁷ Kirkbir, F., Murata, H., Meyers, D., Chaudhuri, S.R., Sarkar, A., *Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6 (1996) 203-217.

²⁰⁸ Meixner, D.L., Dyer, P.N., *Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14 (1999) 223-232.

y el ordenamiento estructural del esqueleto del gel está comenzando, por lo tanto, los geles necesitan reposar un cierto período de tiempo para ser secados y las variaciones se podrán observar cuando se analicen las propiedades texturales.

La sílice (o SiO_2) obtenida por sol-gel es generalmente amorfa (Figura 3.I.4). El estado amorfo (etimológicamente *–sin forma*”), es un estado excepcional de la materia en la naturaleza, puesto que normalmente una sustancia se presenta, en condiciones habituales de presión y temperatura, en su estado cristalino, líquido o gas. Sin embargo, actualmente la utilización de materiales sintéticos amorfos es una práctica normal en diversas aplicaciones tecnológicas.

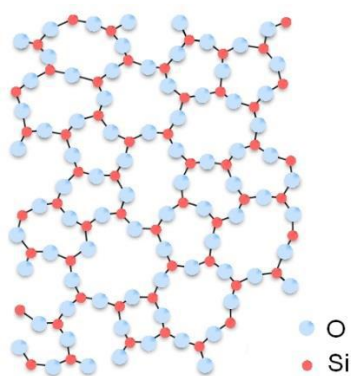


Figura 3.I.4. Esquema 2D de sílice amorfa²⁰⁹.

En el presente trabajo la determinación de la estructura de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 3.I.5, a modo de ejemplo, se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de SiO_2 obtenidas usando TEOS como precursor, y ácido acético (muestra STA-sa), ácido clorhídrico (muestra STC-sa) e hidróxido de amonio (muestra STN-sa) como catalizador, respectivamente. Basándose en estudios bibliográficos de XRD se confirmó el carácter amorfo de los xerogeles de sílice hidrófilos que presentan solamente amplios picos en el intervalo $15\text{-}30^\circ 2\theta$ como fue reportado por Czarnobaj²¹⁰, y se observó la banda ubicada alrededor de $23^\circ 2\theta$, que es la difracción típica de este tipo de sílice²¹¹. Los diagramas

²⁰⁹ Soler-Illia, G., *Nanotecnología. El desafío del siglo XXI*. Eudeba, Buenos Aires, 2009.

²¹⁰ Czarnobaj, K., *Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs*. *Drug delivery*, 15 (2008) 485-492.

²¹¹ Pakizeh, M., Omidkhan, M.R., Zarringhalam, A., *Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1825-1836.

obtenidos para las restantes muestras sintetizadas fueron semejantes a los presentados en la Figura 3.I.5.

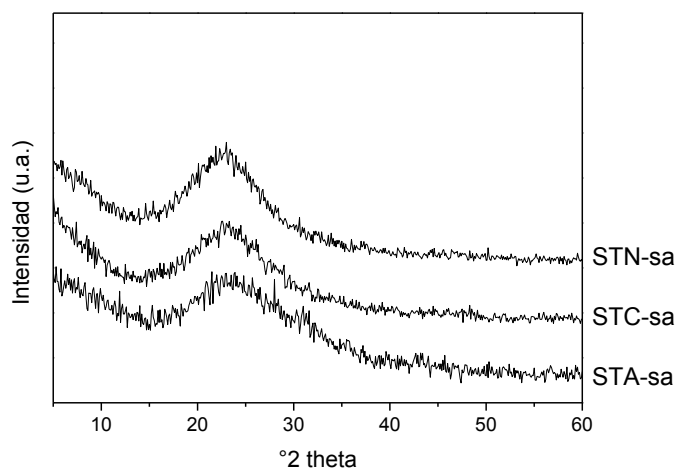


Figura 3.I.5. Diagramas de XRD de las muestras sintetizadas con TEOS y ácido acético (STA-sa), ácido clorhídrico (STC-sa) e hidróxido de amonio (STN-sa) como catalizadores.

Continuando con las caracterizaciones de las muestras sintetizadas y ya presentadas, se estudiaron las propiedades ácidas de las mismas, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. Para interpretar los resultados obtenidos, se sabe que el potencial de electrodo inicial (E_i) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido) donde se alcanza el plateau, indican el número total de sitios ácidos²¹² (Apéndice VII). La fuerza ácida de los sitios superficiales puede clasificarse de acuerdo a los siguientes rangos:

sitios muy fuertes	$E_i > 100 \text{ mV}$
sitios fuertes	$0 < E_i < 100 \text{ mV}$
sitios débiles	$-100 < E_i < 0 \text{ mV}$
sitios muy débiles	$E_i < -100 \text{ mV}$

Es importante aclarar que dicha técnica sólo indica la tendencia de acidez másica de las muestras sintetizadas.

²¹² Romanelli, R., Vázquez, P., Pizzio, L., Quaranta, N., Autino, y col., Phenol tetrahydropyranylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure, *Applied Catalysis A: General*, 261 (2004) 163-170.

En la Tabla 3.I.1 se presentan los valores iniciales del potencial obtenidos para todas las muestras sintetizadas con TEOS como precursor y, a continuación, en la Figura 3.I.6, se muestran, a modo de ejemplo, las curvas obtenidas para las muestras que fueron agitadas y a las cuales se les adicionó agua.

Tabla 3.I.1. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas con TEOS como precursor.

Muestra*	E_i (mV)
STA	153,5
STA-s	77,1
STA-a	151,1
STA-sa	135,5
STC-s	578,0
STC-sa	500,7
STN	150,2
STN-s	148,9
STN-sa	32,8

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte I

Si se analizan los valores de las muestras STA y STA-s, la diferencia que implica la agitación es llevar a casi la mitad el valor del E_i , pudiendo impulsar la idea que dicha agitación (en ausencia de agua) favorece la reacción entre los silanoles de la superficie de la sílice. Para la muestra STA-a (151,1 mV), el valor disminuye a 135,5 mV cuando se realiza la síntesis con agitación (STA-sa), presentando el mismo comportamiento recién descrito. Es interesante marcar que las curvas potenciométricas de estas cuatro sílices tienen forma similar a la mostrada por la muestra STA-sa (Figura 3.I.6), con disminución continua y relativamente rápida del potencial, que indicaría que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, independientemente de la modificación de las variables de síntesis.

Para el caso del uso de ácido clorhídrico (HCl), se observó que el cambio en el catalizador produjo un incremento notable de la máxima fuerza ácida para las muestras sintetizadas, comparadas con aquellas sintetizadas con ácido acético. Ambas muestras, STC-s y STC-sa, presentan valores similares de potenciales iniciales (578,0 mV y 500,7 mV, respectivamente), correspondiendo a sitios ácidos muy fuertes de acuerdo a la clasificación

mencionada. Si se comparan las curvas potenciométricas de estas dos muestras (en la Figura 3.I.6 sólo se presenta la muestra STC-sa), puede decirse que existe prácticamente un plateau superior en el E_i de cada una de ellas y que la cantidad de sitios ácidos es mayor para la STC-s. Por otra parte, si se efectúa la comparación de las curvas con las correspondientes a las muestras preparadas usando ácido acético, la presencia de electrones libres que interaccionan durante la titulación, dan una acidez másica mayor por la presencia de un ácido más fuerte, como lo es el HCl.

Por último, cuando se usó hidróxido de amonio (NH_4OH) para una síntesis a pH alcalino, los valores de E_i para las muestras fueron de 150,2 mV para STN, 148,9 mV para STN-s y 32,8 mV para STN-sa, produciéndose una disminución de la fuerza ácida inicial como era de esperar por la naturaleza del catalizador.

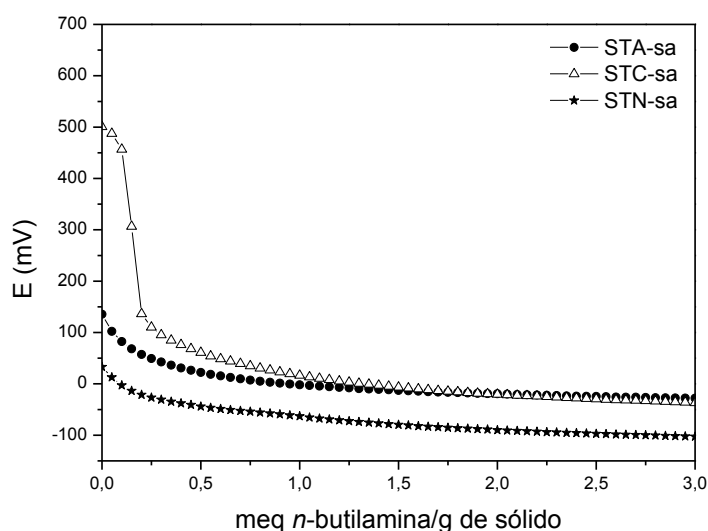


Figura 3.I.6. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor y ácido acético (STA-sa), ácido clorhídrico (STC-sa) e hidróxido de amonio (STN-sa) como catalizadores.

En próximos ítems (Capítulo 3, Partes V y VI) se tratará la evaluación de las muestras preparadas con un heteropoliácido como catalizador, para completar los datos necesarios que permitan establecer la influencia que pueda ejercer la acidez en la acción antimicrobiana de estas muestras frente a diferentes hongos, siendo éste un objetivo específico de este trabajo de tesis.

En la Figura 3.I.7 se presenta la curva del análisis termogravimétrico (TGA) y de la derivada de la pérdida de peso en función del tiempo (DrTGA) de la muestra STA-sa en el rango de temperatura estudiado (20-450 °C).

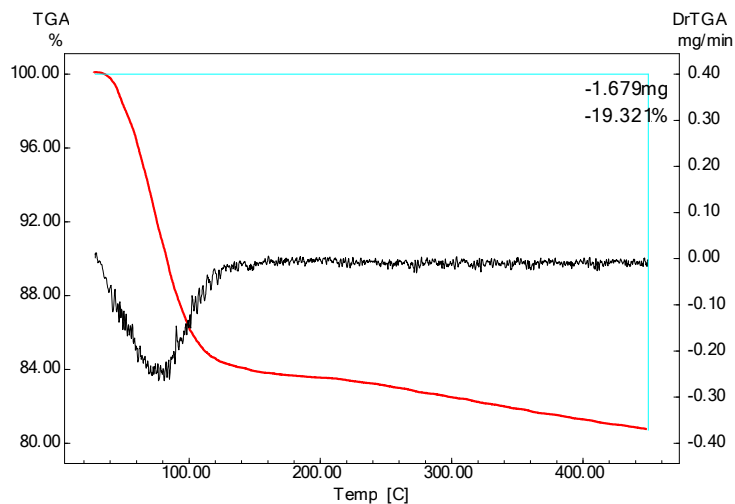


Figura 3.I.7. Curva termogravimétrica (TGA- DrTGA) de la muestra STA-sa sintetizada con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador.

Se observa que, a temperaturas menores de 150 °C, se produce la completa remoción del agua que se encuentra físicamente adsorbida en la superficie de la sílice y es seguida de una amplia región de pérdida de peso debida al proceso de deshidroxilación de la muestra²¹³.

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida^{214,215,216}. Esta técnica ha sido ampliamente usada en la caracterización de materiales sol-gel, permitiendo alcanzar un conocimiento extenso de las relaciones entre el espectro IR, las propiedades del material y la estructura a nivel

²¹³ Zhuravlev, L.T., *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 1-38.

²¹⁴ Griffiths, P.R., De Haseth, J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd Edition. Wiley, New Jersey, 2007.

²¹⁵ Sherman Hsu, C.P., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 1997, 262.

²¹⁶ Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Analytical Techniques in the Sciences*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

atómico²¹⁷. En la sílice xerogel, la estructura evoluciona a una red tridimensional de unidades tetraédricas interconectadas. Durante este proceso, los ángulos de enlace entre tetraedros Si-O-Si van de 120° a 180°. Los cambios en estos ángulos conducen a variación en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos, y la posición de las bandas en el espectro IR está en relación con el ángulo de enlace. Se puede establecer que:

- los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de la variación en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y,
- el ancho de banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si-O-Si en la distribución estadística, y centrada alrededor de un valor promedio.

Por lo tanto, la espectroscopía IR permite, de acuerdo a la posición y ancho de bandas, interpretar la estructura del material así como su composición.

El espectro infrarrojo abarca una radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , por lo que es conveniente dividir el espectro en tres regiones, denominadas infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-200 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (200-0 cm^{-1}). En este trabajo se utilizó la región de 4000-400 cm^{-1} ²¹⁸. En las Figuras 3.I.8, 3.I.9 y 3.I.10 se observan los espectros FT-IR completos de las muestras obtenidas mediante la síntesis con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador (STA, STA-s, STA-a y STA-sa); con TEOS y ácido clorhídrico (STC-s y STC-sa) y con TEOS e hidróxido de amonio (STN, STN-s y STN-sa), respectivamente. Se obtuvieron los picos característicos dentro del rango estudiado. En la Tabla 3.I.2 se presentan las bandas de absorción características que mostraron las muestras sintetizadas.

²¹⁷ Almeida, R.M., Marques, A.C., Chapter 4: Characterization of Sol-Gel materials by Infrared spectroscopy. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing characterization and Applications*. Ed. S. Sakka. Kluwer Academic Publishers, 2004.

²¹⁸ Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principios de Análisis Instrumental*. 5 ed, Mc Graw-Hill/Interamericana de España, 2001.

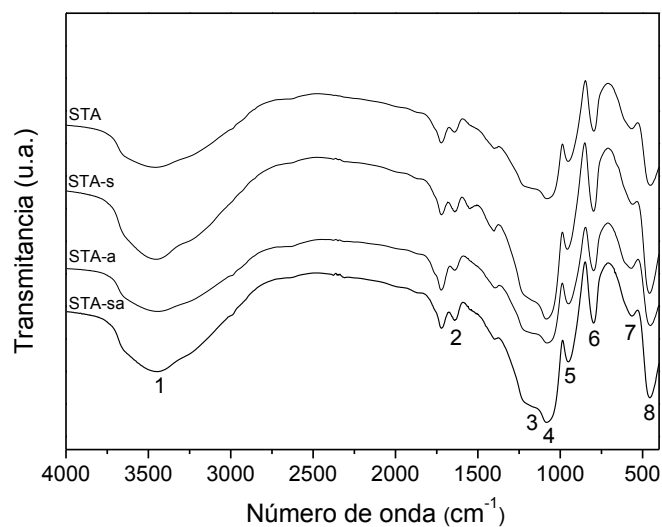


Figura 3.I.8. FT-IR de las muestras obtenidas con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador.

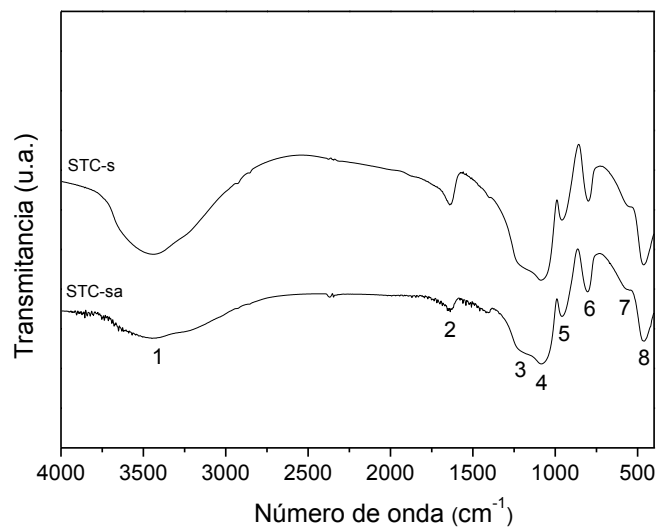


Figura 3.I.9. FT-IR de las muestras obtenidas con TEOS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

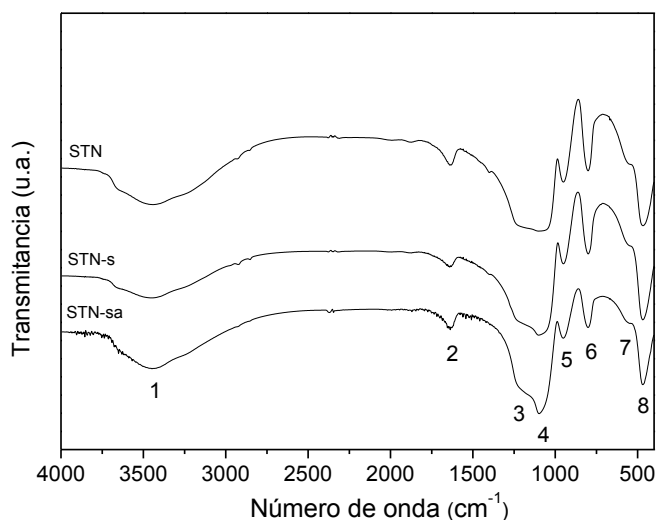


Figura 3.I.10. FT-IR de las muestras obtenidas con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

De las figuras es posible apreciar bandas bien definidas, cuatro bandas localizadas en 460, 800, 1080 y alrededor de 1200 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balanceo, flexión y estiramiento²¹⁹. Estas bandas son características del SiO_2 y aparecen sistemáticamente en este tipo de materiales. Las bandas a 1200 y 1080 cm^{-1} son asignadas a los modos de estiramiento (stretching) asimétrico del enlace Si-O-Si y la vibración a 800 cm^{-1} es asociada al stretching simétrico del enlace Si-O-Si o modos vibracionales de estructuras de anillo. En los valores de número de onda menores, la banda a 460 cm^{-1} es asignada al modo de torsión (bending) del enlace Si-O-Si, aunque puede ser asociada a defectos provocados por enlaces no simétricos²²⁰, y la banda localizada alrededor de 560 cm^{-1} es atribuida a la deformación de anillos siloxanos de cuatro miembros (ciclotetrasiloxanos). Debido a que los ciclotetrasiloxanos son estables durante los procesos de hidrólisis, ellos pueden constituir una gran fracción de las especies oligoméricas presentes en los sistemas derivados de TEOS²²¹.

²¹⁹ Kirk, C.T., *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 1255-1273.

²²⁰ Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

²²¹ Araujo-Andrade, C., Onega-Zarzosa, G., Ponce-Castañeda, S., Martínez, J.R., y col., *Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de silica xerogeles usando espectroscopía infrarroja*. *Revista Mexicana de Física*, 46 (2000) 593-597.

Tabla 3.I.2. Bandas de absorción presentadas por las muestras sintetizadas.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
1	3000 – 3600	v OH
2	1632 – 1640	δ H-O-H
3	1165 – 1190	v _{as} Si-O-Si
4	1080 – 1096	v _{as} Si-O-Si
5	950 – 960	Si-(OH)
6	785 – 800	v _s Si-O-Si
7	545 – 567	δ anillos siloxanos
8	450 – 470	δ Si-O-Si

δ: vibración de deformación, v: vibración de estiramiento, v_{as}: vibración de estiramiento asimétrica, v_s: vibración de estiramiento simétrica.

Se observan tres bandas adicionales características de la sílice xerogel, en los rangos 3600-3000 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ y 950 cm⁻¹. La banda ancha característica, en el intervalo de 3600-3000 cm⁻¹, es asignada a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua con enlaces puente-hidrógeno y grupos silanoles en la superficie de la sílice (OH y SiO-H)²²². Las diferentes contribuciones a esta banda se muestran en la Tabla 3.I.3²²³.

La segunda banda (1640 cm⁻¹) es asignada a la deformación de agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en H₂O (H-O-H). Esta banda está asociada con la adsorción de agua sobre la superficie de la muestra sintetizada. Existe también una contribución cerca de 1650 cm⁻¹, la cual puede ser debida a etanol residual. La presencia de estas dos bandas indica que la sílice xerogel contiene una alta cantidad de agua molecular e hidroxilos. Por último, la banda centrada alrededor de 950 cm⁻¹ es asignada a la vibración de enlaces Si-OH (silanoles)²²⁴.

²²² Orcel, G., Phalippou, J., Hench, L.L., *Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration. J. Non-Cryst. Solids*, 88 (1986) 114-130.

²²³ Martínez, J.R., Ruiz, F., *Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja. Revista Mexicana de Física*, 48 (2002) 142-149.

²²⁴ Durán, A., Serna, C., Fornes, V., Fernández-Navarro, J.M., *Structural considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel. J. Non-Cryst. Solids*, 82 (1986) 69-77.

Tabla 3.I.3. Asignación de vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilo en la región de 3000 a 3800 cm^{-1} .

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación de vibraciones
3300 a 3500	Agua adsorbida
3540	Silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno
3660	Pares de Si y OH mutuamente ligados por enlaces de hidrógeno y silanoles internos
3750	Silanoles libres en la superficie del gel

Las bandas de absorción y las especies descritas son comunes en xerogeles de sílice preparados por el método sol-gel. Los subproductos de las reacciones de hidrólisis y condensación se combinan con las familias de estructuras de SiO_2 formadas contribuyendo a la forma de las bandas. Cambios en la forma y posición de los picos en las bandas de absorción se pueden asociar a cambios estructurales. Los cambios en la estructura pueden ser producidos por el uso de diferentes composiciones de agua, lo que provoca una variación en las razones de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Antes de continuar con las caracterizaciones es importante incorporar algunos conceptos relacionados con la superficie de la sílice. En 1936, Kiselev²²⁵ propuso que la superficie de la sílice está cubierta por grupos OH y, en 1940, Carman²²⁶ reconoció que el agua puede hidrolizar la superficie y crear grupos silanoles. Desde aquellos años, la superficie de la sílice ha sido causa de estudio de numerosos autores como Iler²²⁷, Barby²²⁸, Okkerse²²⁹ y Hair²³⁰. En 1966, Boehm²³¹ publica un review donde destaca el rol de los OH en la superficie de la sílice, ya que éstos determinan las propiedades de adsorción y reactividad de la misma. Los tipos de silanoles que pueden existir en la superficie de la sílice, mostrados en la Figura 3.I.11, son los denominados vecinales, geminales y aislados. Aquí

²²⁵ Kiselev, A.V., *Structure of silica-acid gels*. *Kolloid-Zh.*, 2 (1936) 17-26.

²²⁶ Carman, P.C., *Constitution of colloidal silica*. *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 964-973.

²²⁷ Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.

²²⁸ Barby, D., *Silicas. Characterization of Powder Surfaces*, eds. G.D. Parfitt and K.S.W. Sing (Academic Press, New York, 1976), Chapter 8, 353.

²²⁹ Okkerse, C., *Porous Silica. Phys. and Chem. Aspects of Adsorbents and Catalysts*, ed. B.G. Linsen (Academic Press, New York, London, 1970), Chapter 5, p 214.

²³⁰ Hair, M.L., *Infrared Spectroscopy. Surface Chemistry* (Dekker, New York, 1967) p 79.

²³¹ Boehm, H.P., *Angew. Chem.*, 5 (1966) 533; *Adv. Catal.*, 16 (1966) 226.

se excluyen los grupos que se originan cuando se hidroliza la superficie. Un silanol aislado es un OH no unido a un hidrógeno con la longitud del enlace químico habitual, es decir que la distancia entre O—H—O entre los silanoles vecinos excede los 0,33 nm equivalentes al contacto O—O de Van der Waals para átomos de O no unidos²³².

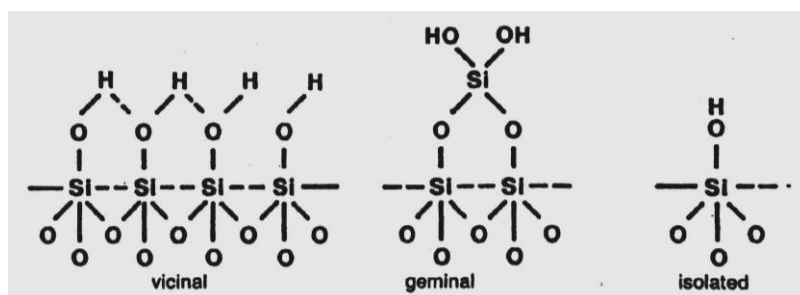


Figura 3.I.11. Especies principales de silanoles de la superficie de la sílice.

Su existencia es establecida por FT-IR en una banda cercana a 3750 cm^{-1} (Tabla 3.I.3). Los OH vecinales se encuentran a una distancia cercana a 0,02 nm, provocando algunas diferencias en la distancia con el hidrógeno entre los diferentes grupos OH. Los silanoles geminales son dos OH que se encuentran juntos en lo que puede denominarse un anillo de 6 caras, pero son difíciles de confirmar por las técnicas de caracterización que se han usado en este trabajo.

Siguiendo con la caracterización de los materiales porosos, una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales porosos es utilizando la adsorción de nitrógeno (Apéndice VI). Cualquier átomo o molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a la deficiencia de enlaces que presenta la superficie con respecto al bulk. Por este motivo, las moléculas de N_2 se adsorben sobre la superficie de los óxidos porosos por interacciones de Van der Waals. Como se puede ver en la Figura 3.I.12, la adsorción se produce en etapas y de cada etapa, aplicando la teoría correspondiente, se puede extraer información de la superficie específica, volumen, tamaño y distribución de tamaño de poros y porcentaje de porosidad. En una primera instancia, el N_2 se adsorbe en los microporos, que son los que poseen mayor energía de adsorción. Luego se continúa adsorbiendo hasta completar una monocapa, a partir de este punto se puede calcular el área superficial. La adsorción sigue formando multicapas, que concluye en la condensación capilar (fase final del proceso de

²³² Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 1972, p.113.

adsorción de N_2), este punto permite conocer la distribución de tamaño de poros en sólidos mesoporosos a través de la ecuación de Kelvin.

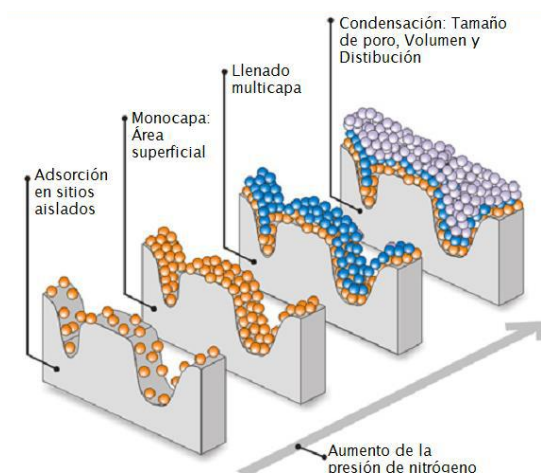


Figura 3.I.12. Etapas de la fisiorción de un gas (N_2) en un sólido, con el aumento de la presión²³³.

Existen seis tipos de isothermas, cuya descripción se encuentra en el Apéndice VI. Para calcular el área superficial (o superficie específica) se puede utilizar el método de Langmuir²³⁴ o el método BET (S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller)²³⁵. El método de Langmuir, en general, no es válido para la fisiorción de gases sobre sólidos, ya que en la mayoría de los casos se produce adsorción en multicapas, aunque puede aproximarse para isothermas tipo I. Suele ser una buena aproximación en muchos casos de quimisorción. En cambio, el método BET es más acorde para el cálculo de área superficial (Apéndice VI).

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.I.4. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m^2/g , el volumen de poros, en cm^3/g , y el tamaño medio de poros, en Å , además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice VI) y el t-plot de Boer, respectivamente²³⁶.

²³³ Sapag, K., Rocha, J.V. en *Curso de Postgrado: Caracterización textural de sólidos porosos mediante adsorción de gases*, (UNLP, 2013).

²³⁴ Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. *The Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.

²³⁵ Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.

²³⁶ Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Lara, V.H., Salgado, M.A., Tamariz, V., *Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México*. *Rev. Int. Contam. Amb.*, 19 (2003) 183-190.

Tabla 3.I.4. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor.

Muestra*	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm^3/g) (t-plot)
STA	544	0,3	18,6	23,9	0,2
STA-s	563	0,3	19,5	24,1	0,1
STA-a	581	0,3	18,7	24,2	0,2
STA-sa	464	0,2	18,7	24,9	0,1
STC-s	530	0,5	36,9	32,2	-
STC-sa	632	0,5	34,6	31,8	-
STN	28	-	133,8	197,1	-
STN-s	6	-	62,5	144,3	-
STN-sa	13	-	288,9	22,9	-

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte I

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.I.4, es válido explicar el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel. Cuando el líquido es evaporado de un gel líquido, el gel inicial encoge por el volumen que fue previamente ocupado por el líquido. Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma. Bajo el encogimiento, los grupos OH en la superficie interna se aproximan unos a otros y pueden reaccionar para formar nuevos puentes M-O-M (Si-O-Si), que pueden observarse en la Figura 3.I.8 de FT-IR.

Mientras se produce el secado, el esqueleto se hace crecientemente más rígido y la tensión superficial del líquido aumenta porque el radio del poro comienza a disminuir. Cuando la tensión superficial no es capaz de deformar la red silícea, el cuerpo del gel se hace demasiado rígido, en este punto la tensión en el gel es lo suficientemente grande como para que la probabilidad de romperse se haga mayor. Dos procesos son importantes para la destrucción del esqueleto durante el secado: 1) el lento encogimiento del esqueleto en el interior del cuerpo del gel resulta en un gradiente de presión que causa la rotura y 2) los grandes poros se vaciarán más rápido que los menores durante el secado. Si poros con diferente radio se encuentran presentes, el menisco del líquido cae rápido en los poros

mayores y las paredes entre los poros de diferente tamaño están sometidas a una tensión desigual y se rompen²³⁷.

Cuando se usó ácido acético como catalizador, existió un progresivo aumento de la superficie desde la correspondiente a la muestra STA (544 m²/g) hasta la STA-a (581 m²/g), pero cuando se incorporó agua y agitación a la síntesis, la superficie específica disminuyó, y la muestra STA-sa presentó un valor de 464 m²/g. Si se comparan los valores de volumen de poros del método BET con los del t-plot de Boer, para las mismas muestras, puede verse que los valores siguen una misma tendencia, pero son menores para el caso de t-plot. Si se realiza la comparación entre el método BET y el BJH para el tamaño medio de poros, los valores son menores en el caso del primer método, pero la diferencia de valores es muy pequeña, pudiendo observar que los resultados obtenidos son considerablemente semejantes, independientemente del método con el cual se obtuvo la medida. En conclusión, las variables estudiadas (agregado de agua y agitación) no tienen una influencia marcada en las propiedades texturales de los sólidos obtenidos.

En el caso de las muestras obtenidas usando ácido clorhídrico como catalizador, los valores de la Tabla 3.I.4 siguen un patrón de valores más altos para las muestras STC-s y STC-sa, respecto a las sintetizadas con ácido acético. Finalmente, las muestras obtenidas con hidróxido de amonio presentaron valores muy bajos de superficie específica, y una de ellas se encuentra en el error de la técnica. Por otra parte, los valores de volumen de poros correspondientes a estas muestras son casi nulos, dando total imprecisión a otras medidas (tamaño de poros).

En las Figuras 3.I.13, 3.I.14 y 3.I.15 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor, mostrándose una de cada grupo de sílices obtenidas con los tres diferentes catalizadores, ya que las restantes muestras de cada serie dieron curvas similares. La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido, como se dijo anteriormente. Aquellas isothermas correspondientes a las sílices preparadas usando ácido acético como catalizador (Figura 3.I.13) son de tipo I, reversibles tipo Langmuir, características de sólidos microporosos, presentan un largo *plateau* y prácticamente no presentan adsorción en multicapas (Apéndice VI).

²³⁷ Marín Astorga, N.M., Tesis: Hidrogenación estereo y enantioselectiva de compuestos orgánicos sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-41. Universidad de Concepción Chile 2004).

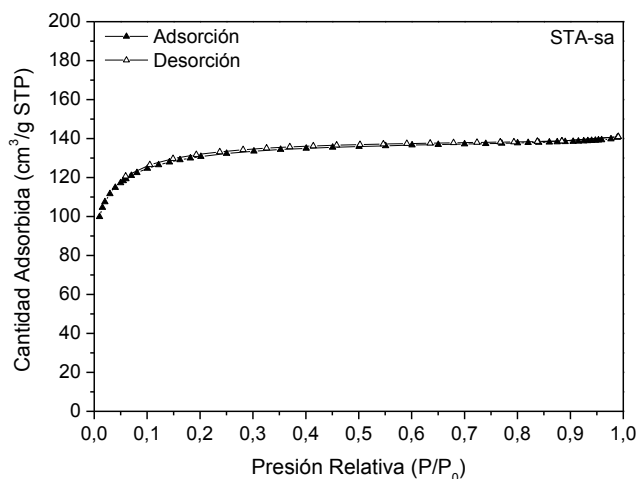


Figura 3.I.13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra STA-sa obtenida con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador.

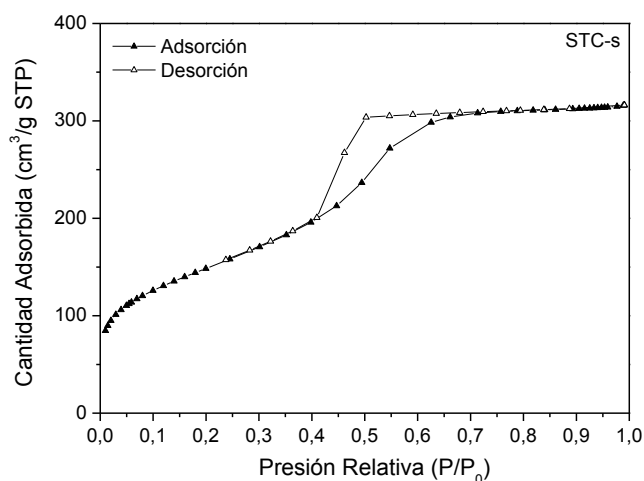


Figura 3.I.14. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra STC-sa obtenida con TEOS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

Por su parte, las isoterma correspondientes a las sílices sintetizadas empleando ácido clorhídrico como catalizador (Figura 3.I.14) presentan una isoterma tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común (Apéndice VI).

Las isothermas correspondientes a muestras obtenidas usando hidróxido de amonio como catalizador (Figura 3.I.15) podrían incluirse en las de tipo II, características de sólidos poco porosos, con meso y macroporosidad. El punto B (Apéndice VI, Figura VI.1) es donde el cubrimiento de la monocapa es completo y está por empezar la adsorción en multicapa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros > 50 nm).

Las condiciones de envejecimiento tienen una fuerte influencia sobre las propiedades texturales del gel de sílice²³⁸. El envejecimiento del gel húmedo en soluciones alcohólicas que contienen el precursor de sílice provoca la hidrólisis, condensación y precipitación de los agregados monómeros/oligómeros en la red de gel. Este proceso aumenta la rigidez de la red de sílice mediante la adición de nuevos monómeros y mejora el grado de reticulación de los siloxanos, sin modificaciones drásticas en el tamaño de poros²³⁹.

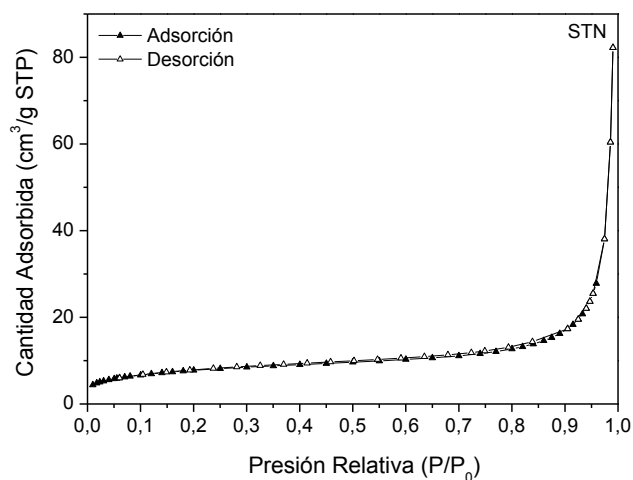


Figura 3.I.15. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra STN obtenida con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

Para estudiar las estructuras de los materiales se utilizaron dos técnicas de microscopía electrónica, SEM (Scanning Electron Microscopy o microscopía electrónica de barrido) y TEM (Transmission Electron Microscopy o microscopía electrónica de transmisión). Cuando un haz de electrones incide en la superficie de una muestra genera diversas

²³⁸ He, F., Zhao, H., Qu, X., Zhang, C., Qiu, W., Modified aging process for silica aerogel. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 1621-1626.

²³⁹ Fidalgo, A., Ciriminna, R., Ilharco, L.M. Pagliaro M. Role of the Alkyl-Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol-Gel Catalysts. *Chem. Mater.* 17 (2005) 6686-6694.

interacciones. Para SEM, se utilizan los electrones secundarios y los electrones retrodifundidos, para crear imágenes. En TEM, los electrones de interés son los electrones transmitidos y los electrones difractados. Pero también son útiles los RX característicos, técnica conocida como EDS o EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy o Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X), que permite observar la composición de la muestra (Apéndices I y II).

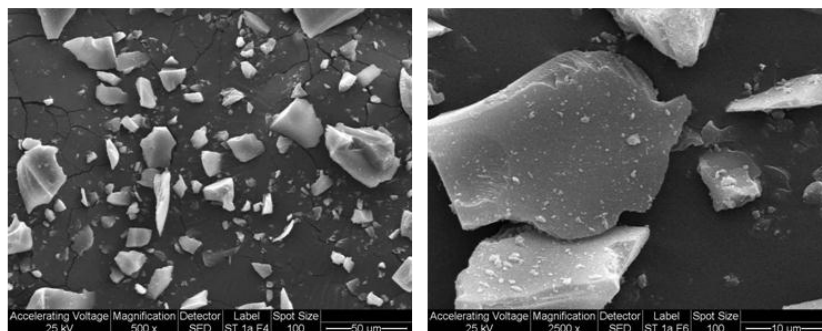
En las micrografías SEM se observan tamaños heterogéneos de partículas en todas las muestras sintetizadas y, asimismo, se observa la morfología característica de la sílice másica. Cuando las muestras se obtienen con agitación, se observa un mayor número de partículas, especialmente en las muestras sin contenido de agua y con TEOS como precursor. En las siguientes Figuras (3.I.16, 3.I.17 y 3.I.18) se presentan las micrografías electrónicas de barrido obtenidas para las distintas muestras. Se observa, en la imagen correspondiente a las muestras preparadas con ácido acético o con ácido clorhídrico como catalizador, una similitud al formato laminar característico de la sílice (Figuras 3.I.16 y 3.I.17), independientemente de las variables de síntesis que se usen. En el caso de usar hidróxido de amonio (Figura 3.I.18), se puede apreciar que las partículas de morfología mayoritariamente laminar de los otros casos se tornan redondeadas. Dichas partículas forman racimos de tamaño variable, y esto puede deberse a la acción del hidróxido de amonio, lo que disminuye la estabilidad de la sílice obtenida con TEOS, generando una pronunciada disminución del área específica, como se visualiza en la Tabla 3.I.4.

No debe olvidarse al discutir este punto que el sol se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido²⁴⁰. Para la existencia del sol, las partículas coloidales que lo forman, más densas que el líquido que las rodea, deben ser lo suficientemente pequeñas para no precipitar, quedando suspendidas por la repulsión de fuerzas débiles, como las de Van der Waals, o por cargas superficiales que las mantienen en suspensión. Para cumplir estos requisitos, las partículas deben poseer tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, lo que corresponde a la existencia de 10^3 a 10^9 átomos por partícula²⁴¹.

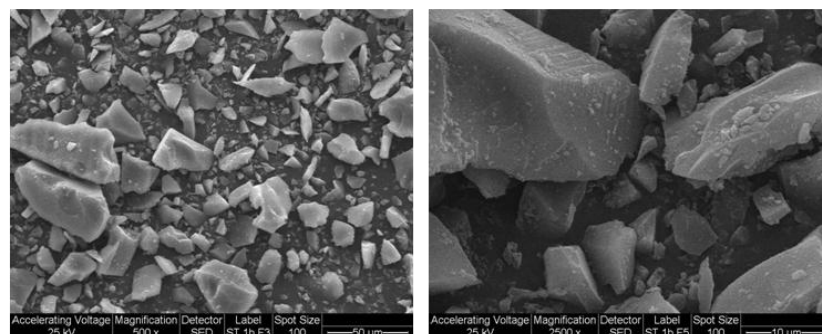
²⁴⁰ Livage, J., Lemerle, J., *Transition metal oxide gels and colloids. Ann. Rev. Mater. Sci.* 12 (1982) 103-122.

²⁴¹ Hiemenz, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marel Dekker, 1977, New York.*

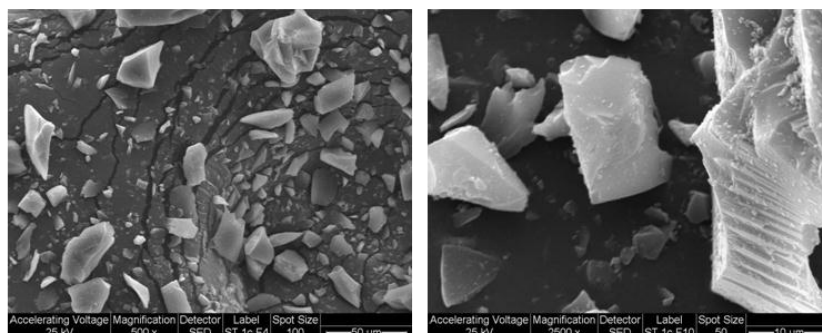
STA



STA-s



STA-a



STA-sa

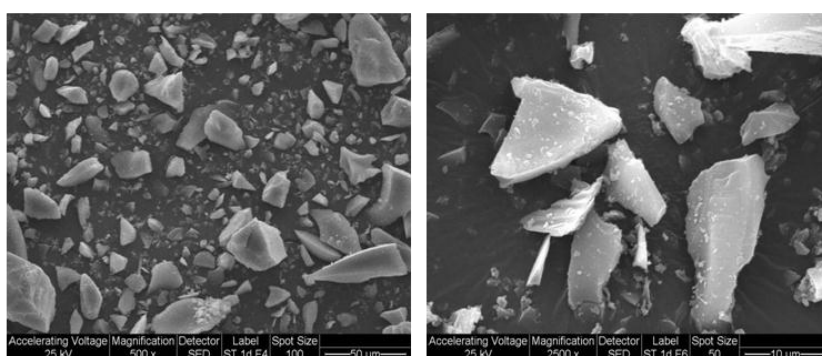
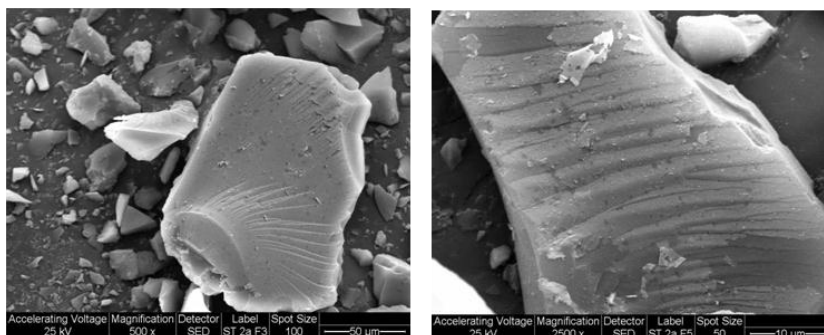


Figura 3.I.16. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

STC-s



STC-sa

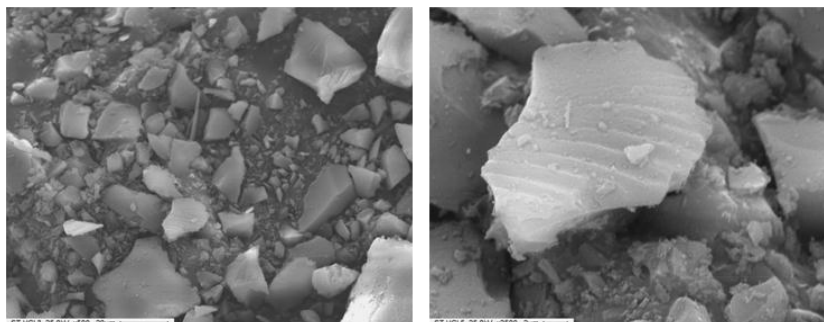
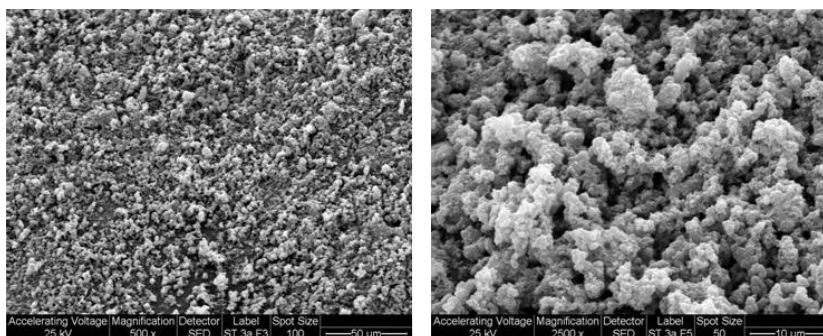


Figura 3.I.17. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

STN



STN-s

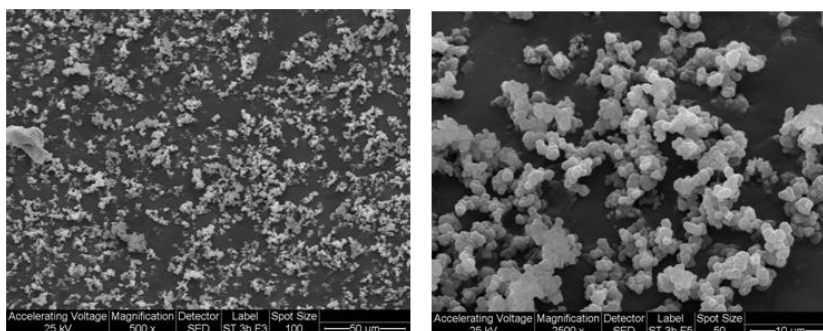


Figura 3.I.18. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

STN-sa

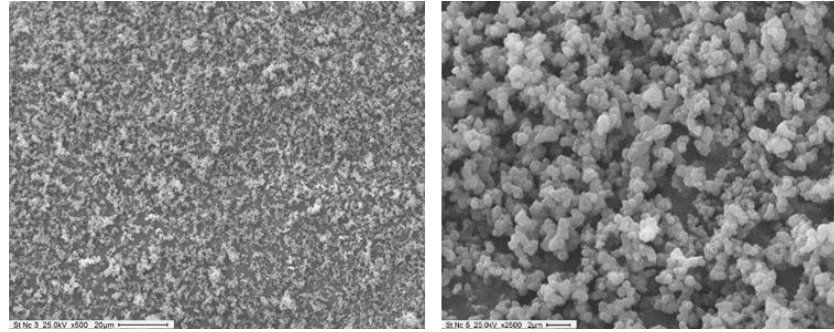
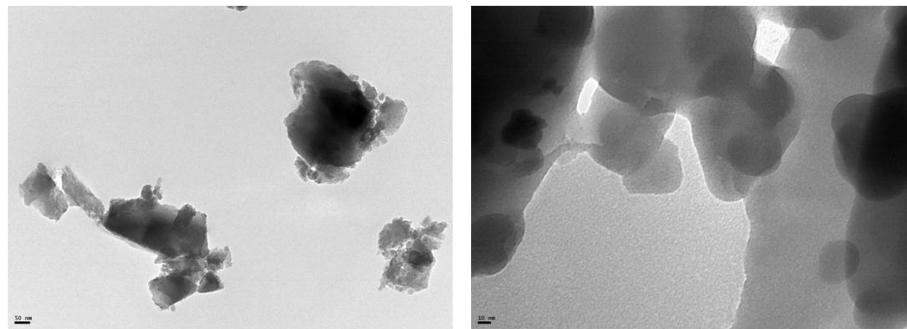


Figura 3.I.18 (Continuación). Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

En la Figura 3.I.19 se presentan, a modo de ejemplo, las micrografías TEM de las muestras STA-sa, STC-sa y STN-sa, con una escala izquierda de 50 nm y una escala derecha de 10 nm, donde se observan partículas de sílice con tamaños entre 50 nm a 0,3 μm formadas por agrupación de nanopartículas redondeadas de entre 10 y 20 nm.

STA-sa



STC-sa

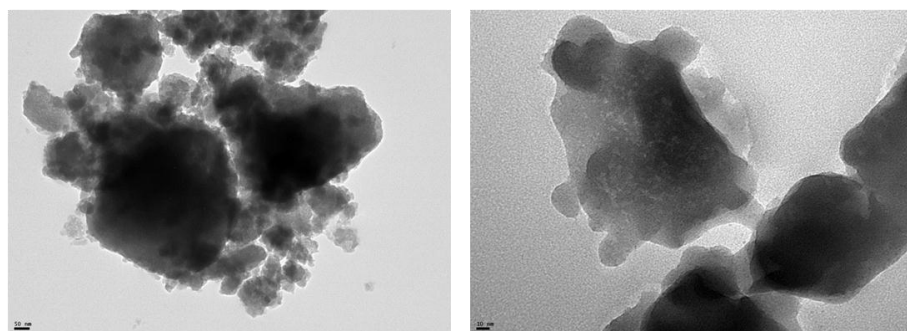


Figura 3.I.19. Microscopía TEM de las muestras STA-sa, STC-sa y STN-sa (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm).

STN-sa

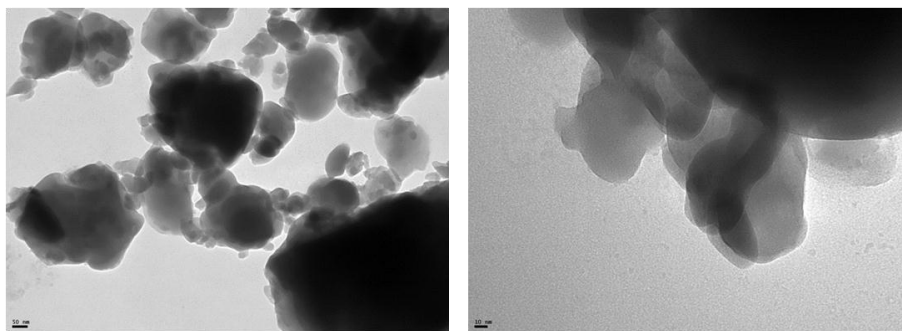


Figura 3.I.19 (Continuación). Microscopía TEM de las muestras STA-sa, STC-sa y STN-sa (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm).

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras sintetizadas puede decirse:

- Se sintetizaron materiales con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando TEOS como precursor y distintos catalizadores, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- Se obtuvieron xerogeles hidrofílicos de sílice usando distintos catalizadores, lo cual fue demostrado a través del análisis de los espectros de FTIR.
- Por medio de la titulación potenciométrica se determinó la acidez másica de las muestras sintetizadas, la cual presentó variaciones de acuerdo a las variables de síntesis empleadas.
- Los materiales obtenidos poseen alta área superficial cuando se sintetizan con catalizadores ácidos, mientras que el área disminuye notablemente cuando se utiliza un catalizador básico.
- El tipo de catalizador usado influye en las propiedades físicas y en la morfología de las partículas obtenidas, como se observó en las fotografías digitales, y en las micrografías SEM, respectivamente. A través de las imágenes obtenidas por TEM, se observa que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros.

PARTE II

El primer paso de cualquier proceso de sol-gel se compone siempre de la selección del precursor. Los precursores más utilizados son elementos de metal o metaloide rodeados por diversos ligandos alcóxidos, pertenecientes al grupo de compuestos organometálicos. Son la clase de precursores más comúnmente utilizados en investigación sol-gel debido a su alta reactividad con agua²⁴².

Cabe señalar que la naturaleza del precursor tiene una influencia significativa en la hidrólisis y condensación, así como sobre las propiedades del gel sintetizado²⁴³. Los precursores alcóxidos son recomendables para obtener alta pureza y geles de sílice con tamaño de poros homogéneo y pequeño²⁴⁴. El principal inconveniente de emplear un alcóxido como precursor se genera por la fractura del gel debido a la gran contracción y enormes fuerzas capilares durante el proceso de secado²⁴⁵, como ya se discutió en el apartado anterior (Parte I, Capítulo 3), donde se trabajó con TEOS. Dicho fenómeno se busca evitar cuando el propósito de la síntesis es la obtención de films o películas a partir de la síntesis sol-gel, pero no constituiría un problema para este trabajo, ya que los sólidos serán usados como aditivos una vez secos y molidos.

Se ha encontrado que la velocidad de hidrólisis de diferentes alcóxidos de silicio disminuye con un aumento en el tamaño del grupo alcoxi (-OCH₃> -OC₂H₅> -OC₄H₉). Esto podría atribuirse al efecto del impedimento estérico en la reacción de hidrólisis y a la disminución de la reactividad, como se explicó en la Introducción de este Capítulo²⁴⁶. Es importante destacar que el precursor TEOS es más económico y menos contaminante que el metiltrimetoxisilano (MTMS), y es un líquido incoloro y transparente, cuyo punto de ebullición es 168 °C. Se puede utilizar para polimerizar con otros monómeros a fin de lograr compuestos especiales y de alto contenido molecular. Pero sin embargo, es interesante analizar que ocurre cuando se utiliza un precursor más hidrofóbico.

²⁴² Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

²⁴³ Smirnova, I., *Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system*. Technischen Universität, Berlin, 2002.

²⁴⁴ Kirkbir, F., Murata, H., Meyers, D., Chaudhuri, S. R., Sarkar, A., *Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6 (1996) 203-217.

²⁴⁵ Yamane, M., *Monolith formation from the sol-gel process*. In L. C. Klein (Ed.), *Sol-gel technology for thin films fibers, preforms, electronic, and specialty shapes*. Noyes Publications. United States of America, 1988.

²⁴⁶ Chen, K.C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J.D., *Sol-Gel Processing of Silica, 1. The role of the starting component*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81 (1986) 227-237.

Geles de sílice tradicionales basados en precursores como TEOS son inherentemente de naturaleza hidrofílica debido a la presencia de grupos Si-OH en su superficie. La superficie de la sílice presenta en promedio 4-6 grupos silanoles aislados (Si-OH) hidrolizables por nm^2 , por lo tanto, la superficie presenta propiedades hidrofílicas²⁴⁷. Con el fin de ampliar la gama de posibles aplicaciones, la modificación química de la superficie de la sílice se lleva a cabo usando un precursor como el MTMS. La sustitución de H de los grupos hidroxilo superficiales (Si-OH) con los grupos alquilo o arilo hidrolíticamente estables (Si-R), a través de los enlaces de oxígeno puede impedir la adsorción de agua y, por lo tanto, genera superficies de sílice hidrofóbicas^{248,249,250}. Las representaciones esquemáticas de los geles de sílice hidrofílicos e hidrofóbicos se presentan en la Figura 3.II.1.

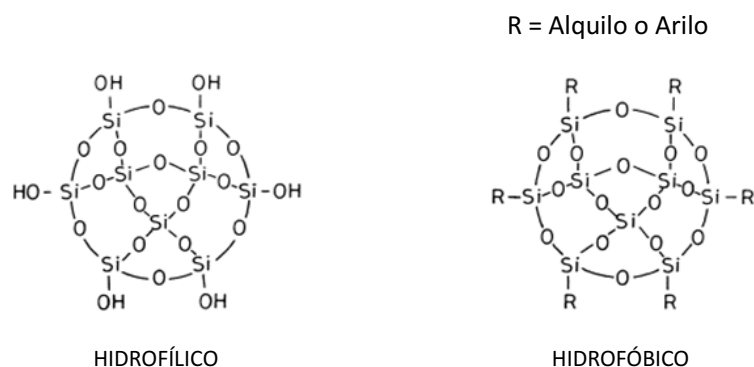


Figura 3.II.1. Esquema de la superficie de un gel de sílica²⁵¹.

La generación y agregación de las partículas está controlada por procesos químicos, más que por procesos sol-gel; los xerogeles de sílice son preparados por reacciones catalizadas, tanto ácidas como básicas, como se comentó en la Parte I de este Capítulo.

²⁴⁷ Hegde, N.D., Hirashima, H., Venkateswara Rao, A., Two step sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor. *Journal of Porous Materials*, 14 (2007) 165-171.

²⁴⁸ Latthe, S.S., Hirashima, H., Venkateswara Rao, A., TEOS based water repellent silica films obtained by co-precursor sol-gel method. *Smart materials and structures*, 18 (2009)1-6.

²⁴⁹ Venkateswara Rao, A., Kalesh, R.R., Organic surface modification of TEOS based silica aerogels synthesized by co-precursor and derivatization methods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30 (2004) 141-147.

²⁵⁰ Wagh, P., Ingale, S.V., Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels. *Ceramics International*, 28 (2002) 43-50.

²⁵¹ Venkateswara Rao, A., Huranath, D., Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 30 (1999) 267-273.

3.II. Caracterización de las sílices obtenidas utilizando MTMS como precursor

En las Figuras 3.II.2, 3.II.3 y 3.II.4 se presentan los registros fotográficos de los sólidos sintetizados utilizando MTMS como precursor y diferentes catalizadores que, a su vez, varían el pH de la síntesis. En la Figura 3.II.2 pueden observar los sólidos obtenidos usando MTMS como precursor y ácido acético como catalizador (muestras SMA, SMA-s, SMA-a y SMA-sa). Se observa que no hay una diferencia en el tamaño de las partículas obtenidas ya secas, sólo es evidente la presencia de una notoria opalescencia en el caso de aquellas en las cuales se usó agua en las síntesis.

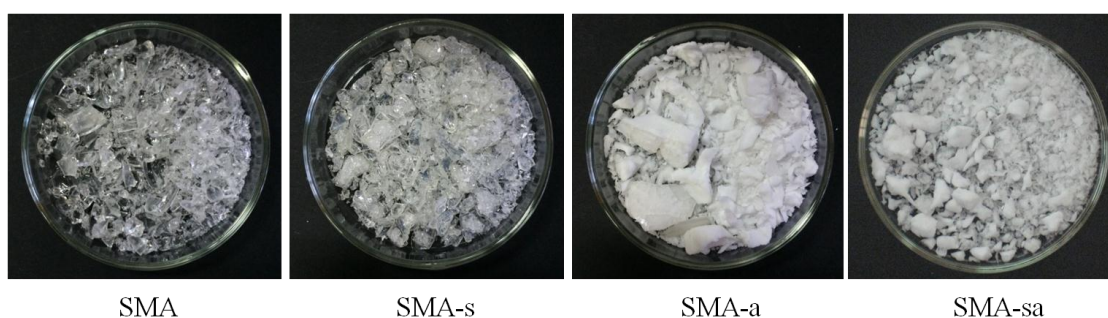


Figura 3.II.2. Muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador.

En la Figura 3.II.3 se muestran las sílices sintetizadas con MTMS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador (muestras SMC y SMC-a). Se observan tamaños de partículas similares en ambas muestras sintetizadas, pero mayores cuando se comparan con las muestras obtenidas con ácido acético.

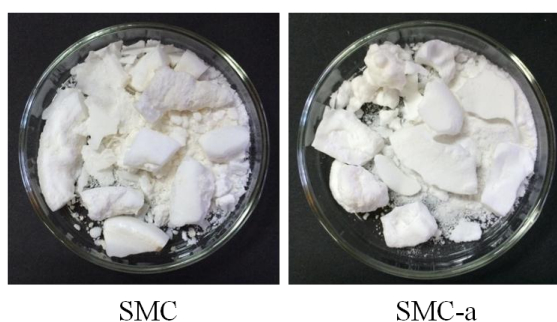


Figura 3.II.3. Muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

En la Figura 3.II.4 se presentan las muestras sintetizadas con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador (muestras SMN, SMN_{0,5} y SMN-a). Aquí la diferencia física es notable en las dos primeras muestras en relación a aquella en la que se usa agua durante su síntesis, que adquiere una textura más fina y menos dura que las anteriores.

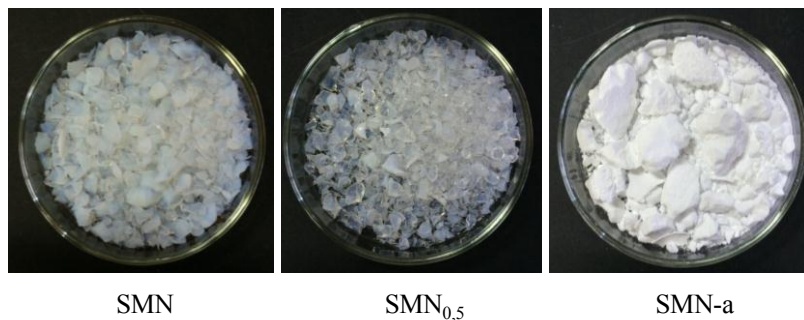


Figura 3.II.4. Muestras sintetizadas con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

Cuando se comparan las muestras sin agregado de agua, SMN y SMN_{0,5}, se puede observar una diferencia de coloración en los sólidos obtenidos, siendo más translúcidas aquellas preparadas con la mitad de catalizador (SMN_{0,5}). Cuando se realiza el agregado de agua en la síntesis (muestra SMN-a), se obtienen partículas finas de color blanco.

En la catálisis ácida se forman polímeros de cadena lineal, que se encuentran encadenados entre sí antes de la gelificación, lo que origina geles de elevada interconexión con poros, generalmente, de pequeño tamaño. En la catálisis básica, los polímeros quedan como cúmulos discretos muy ramificados (por la rápida condensación), pero menos interconectados entre sí. Así, el gel resultante es particulado y con poros más grandes²⁵². Esto podrá observarse en el ítem de propiedades texturales, prestando atención al comportamiento dentro de las reglas generales, o si las variables usadas cambian lo expresado.

Continuando con la caracterización de los sólidos sintetizados se llevó a cabo el estudio mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 3.II.5 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras SMA, SMC y SMN, presentando el

²⁵² Cubillana Aguilera, L., Tesis Doctoral. Caracterización Estructural y Electroquímica de Materiales Sonogel-Carbono modificados y su empleo como sensores electroquímicos selectivos (2007). Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Universidad de Cádiz, p 14.

resto de las muestras sintetizadas un comportamiento semejante cuando se utilizó el mismo catalizador en las distintas condiciones. Así, se confirmó el carácter amorfo de los xerogeles de sílice hidrófobos preparados, donde en todos los casos el patrón de difracción de rayos X mostró una banda amplia en el intervalo de 2θ : $15-30^{\circ}$ ²⁵³. En ocasiones, aparecen dos o tres bandas difusas en los gráficos obtenidos a partir de materiales amorfos, lo que evidencia un ordenamiento de corto alcance²⁵⁴. En el caso de las muestras sintetizadas, estas bandas se ubican entre 5 y 15° y entre 15 y 30° .

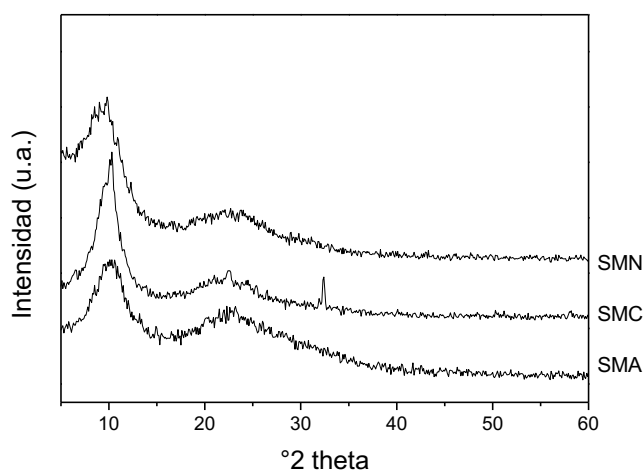


Figura 3.II.5. Diagramas de XRD de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético (SMA), ácido clorhídrico (SMC) o hidróxido de amonio (SMN) como catalizadores.

En la Tabla 3.II.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales obtenidos para todas las muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio como catalizadores, y a continuación se muestran las curvas potenciométricas obtenidas para las muestras SMA-a, SMC-a y SMN-a, como ejemplo (Figura 3.II.6).

Como se mencionó previamente, los poros son pequeños cuando se usa MTMS como precursor, tanto en la síntesis ácida como en la básica, esto se evidencia en los bajos valores de E_i para todos los sólidos presentados, teniendo presente que la acidez que resulta de esta técnica es másica. Puede decirse que una excepción se observa cuando se usa HCl

²⁵³ Czarnobaj, K., *Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs. Drug delivery*, 15 (2008) 485-492.

²⁵⁴ Reyes Melo, M. E., Hinojosa Rivera, M., *Estructura de sólidos amorfos. Ingenierías*, 3 (2000) 7-14.

como catalizador, ya que presenta mayor hidrofiliidad en la superficie de la sílice y eso contribuye a una mayor interacción con la *n*-butilamina.

Tabla 3.II.1. Valores iniciales de potencial para las muestras sintetizadas con MTMS como precursor.

Muestra*	E _i (mV)
SMA	48,4
SMA-s	42,0
SMA-a	39,1
SMA-sa	39,2
SMC	180,0
SMC-a	179,5
SMN	-1,5
SMN0,5	18,6
SMN-a	18,4

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte II

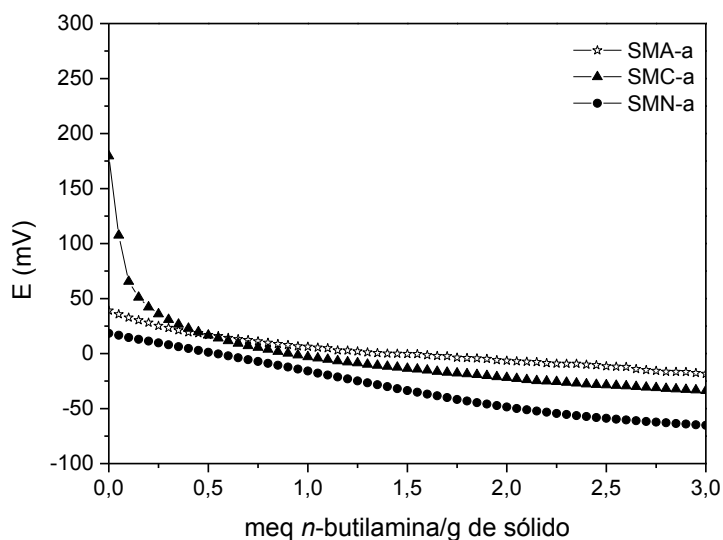


Figura 3.II.6. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético (SMA-a), ácido clorhídrico (SMC-a) o hidróxido de amonio (SMN-a) como catalizadores.

En el caso de usar hidróxido de amonio los valores son muy bajos y se relacionan directamente con las curvas que presentan estas muestras (Figura 3.II.6), con muy poca

área debajo de las mismas, lo que significa muy pocos sitios ácidos en las muestras sintetizadas. Algo similar ocurre cuando se usa ácido acético, pero cambia muy levemente al utilizar ácido clorhídrico.

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA-DrTGA) de la muestra SMA-sa (Figura 3.II.7), y se observó que no existe pérdida de masa, ni modificaciones en la curva obtenida hasta una temperatura cercana a los 250 °C, donde podría comenzar la pérdida de agua fisisorbida. Esta pérdida de masa alrededor de 6% concuerda con los resultados obtenidos por Durães y col.²⁵⁵ y Mah y col.²⁵⁶, los cuales establecen que existe una alta estabilidad térmica en las redes orgánicamente modificadas

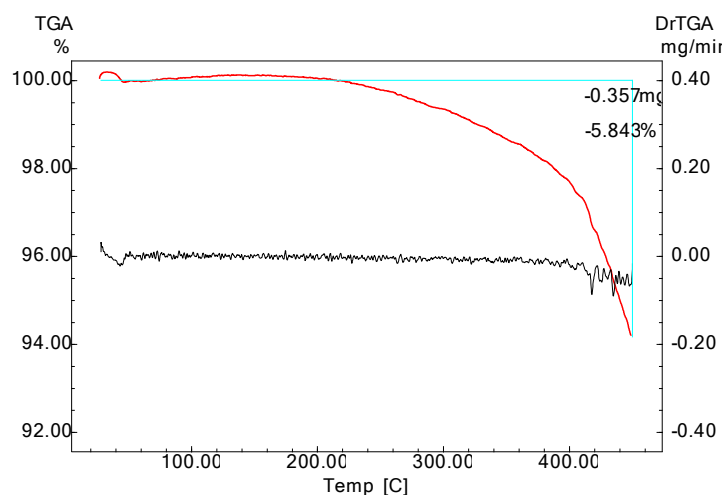


Figura 3.II.7. Curva termogravimétrica (TGA-DrTGA) de la muestra SMA-sa sintetizada con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador.

Brinker y col.²⁵⁷ demostraron que para geles obtenidos con TEOS, existe una primera región (~ 150 °C) que corresponde a la desorción de agua adsorbida físicamente (y tal vez alguna pérdida de solvente residual), y una segunda región (150-550 °C) que está relacionada principalmente con la eliminación de compuestos orgánicos. En las muestras preparadas con MTMS, sin embargo, se observa que la pérdida de peso en la primera región es muy pequeña debido a que los grupos CH₃ son hidrofóbicos y previenen la

²⁵⁵ Durães, L., Maia, A., Portugal, A., Effect of additives on the properties of silica based aerogels synthesized from methyltrimethoxysilane (MTMS). *J. of Supercritical Fluids*, 106 (2015) 85-92.

²⁵⁶ Mah, S.K., Chung, I.J., Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids*, 183 (1995) 252-259.

²⁵⁷ Brinker, C.J., Scherer, G.W., Roth, E.P., Sol-gel-glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments. *J. Non-Cryst. Solids*, 72 (1985) 345-368.

adsorción de agua, y la pérdida más importante comienza en la segunda región debido al mayor contenido de grupos orgánicos CH₃.

Para la caracterización de las muestras sintetizadas mediante espectroscopía FT-IR, en las Figuras 3.II.8, 3.II.9 y 3.II.10 se muestran los espectros completos (4000-400 cm⁻¹) de las muestras obtenidas mediante la síntesis con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador (SMA, SMA-s, SMA-a y SMA-sa); con MTMS y ácido clorhídrico como catalizador (muestras SMC y SMC-a) y con MTMS e hidróxido de amonio como catalizador (muestras SMN, SMN_{0,5} y SMN-a), respectivamente. En la Tabla 3.II.2 se indican las bandas de absorción características que mostraron las muestras sintetizadas.

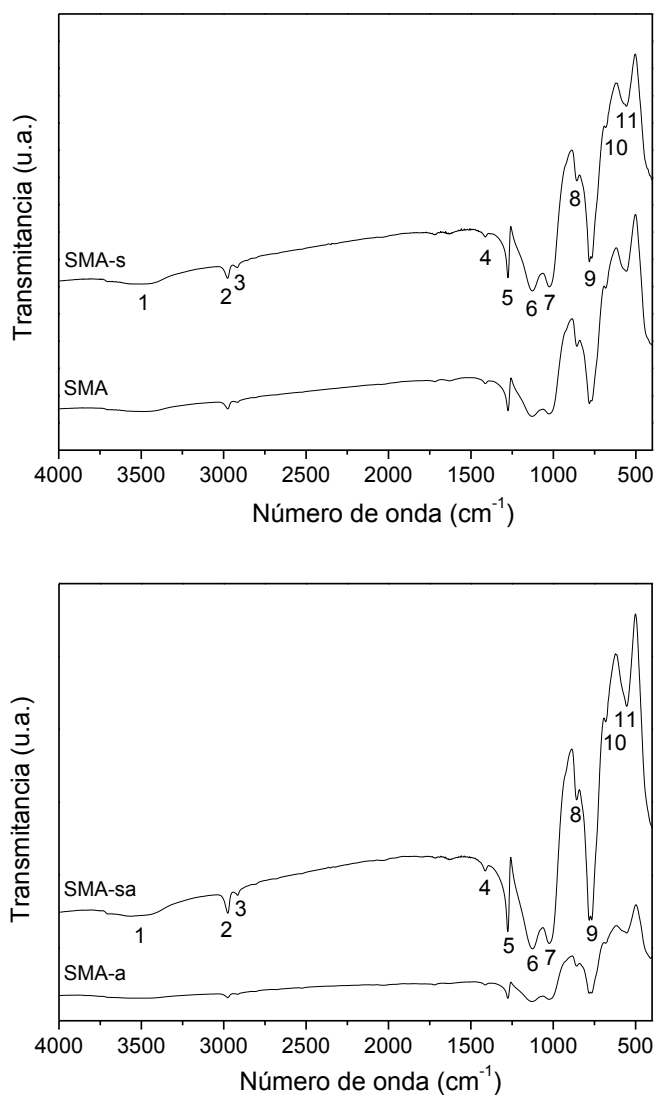


Figura 3.II.8. FT-IR de las muestras preparadas con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador.

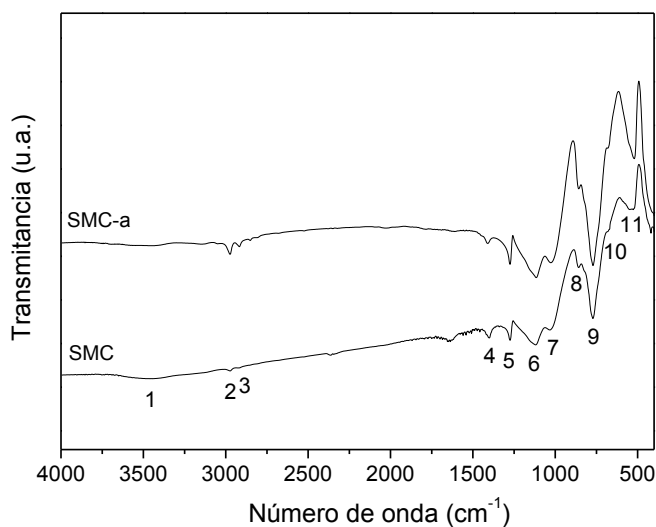


Figura 3.II.9. FT-IR de las muestras obtenidas con MTMS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

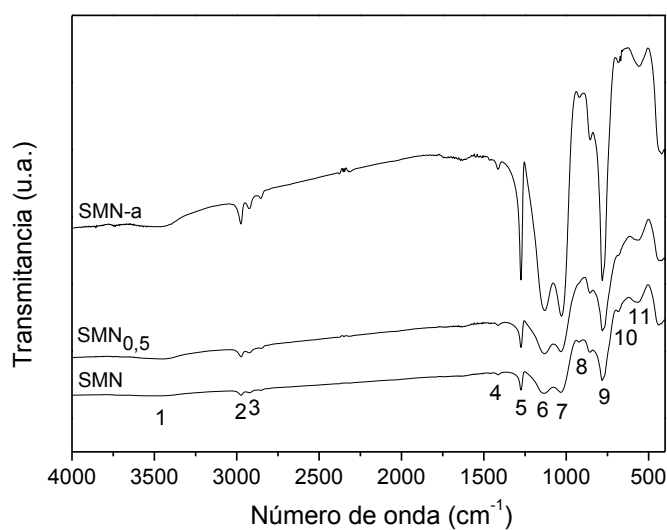


Figura 3.II.10. FT-IR de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

Los espectros FTIR de los xerogeles de sílice obtenidos con MTMS presentaron bandas características en el rango $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ y a 680 cm^{-1} , que se pueden asignar a las interacciones OH y Si-O-Si, respectivamente²⁵⁸. La primera indicación de la modificación de la superficie de la sílice cuando se usa como precursor MTMS en lugar de TEOS es la

²⁵⁸ De, G., Kundu, D., Karmakar, B., Ganguli, D., FT-IR studies of gel to glass conversion in TEOS-fumed silica-derived gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 155 (1993) 253-258.

ausencia de grupos hidroxilo (silanoles) aislados, normalmente presentes en 3740 cm^{-1} . Los picos que aparecen para esta serie de síntesis con MTMS entre $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ son asignados al estiramiento simétrico y asimétrico de enlaces C-H en grupos $\text{CH}_3\text{-OH}$ y $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ residuales²⁵⁹. En estas síntesis, dos bandas de absorción distintivas se desarrollan a 1410 y a 1275 cm^{-1} debido a los grupos CH_3 provistos por el precursor modificado orgánicamente (uniones Si-CH_3)²⁶⁰. Estas bandas están asociadas con el enlace -CH que proviene de la interacción de unidades de la estructura Si-R, donde R es un grupo metilo unido a la superficie de sílice durante el proceso de síntesis. Por otra parte, picos de absorción ubicados a 1130 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} se atribuyen a la vibración del enlace Si-C de la unión Si-CH_3 ²⁶¹.

La modificación de la sílice se confirma por la presencia de las bandas a 1279 y 860 cm^{-1} atribuidas al estiramiento del enlace Si-C ²⁶². Estas bandas son características sólo de sílices hidrófobas. Por otra parte, las bandas observadas a 2970 y 2920 cm^{-1} representan el estiramiento asimétrico y simétrico del enlace -CH, especialmente atribuidos a grupos metilo. El pico de absorción a aproximadamente 860 cm^{-1} se debería a vibración del enlace Si-C y a 550 cm^{-1} a vibración del enlace Si-O ²⁶³.

En cuanto al pico que aparece a 800 cm^{-1} para las muestras que contienen TEOS, y que corresponde a vibración de estiramiento simétrico de Si-O, en las síntesis con MTMS se observan dos picos de absorción alrededor de 780 cm^{-1} , consecuencia de la vibración del enlace Si-C. Como resultado, se puede establecer que los grupos Si-CH_3 , grupos introducidos por el precursor MTMS, permanecen en la red seca de sílice.

Los picos a 1640 y a 950 cm^{-1} , asociados con grupos superficiales Si-OH, no aparecen en el análisis para las muestras con MTMS, en comparación con la sílice hidrofílica obtenida con TEOS. Por lo tanto, estas síntesis con MTMS generan una matriz de sílice con una superficie con muchos menos grupos Si-OH y, además, sílices más hidrofóbicas.

²⁵⁹ Orcel, G., Phalippou, J., Hench, L.L., *Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration. J. Non-Cryst. Solids*, 88 (1986) 114-130.

²⁶⁰ Krihak, M., Shahriari, M.R., *The effect of MTMS on the optical properties of TEOS synthesized gels doped with thionin. Optical Materials*, 5 (1996) 301-310.

²⁶¹ Kamiya, K., Yoko, T., Tanaka, K., Takeuchi, M., *Thermal evolution of gels derived from $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ by the sol-gel method. J. Non Cryst. Solids*, 121 (1990) 182-187.

²⁶² Cui, S., Liu, Y., Fan, M.H., Cooper, T.A., Lin, B.L. y col., *Temperature dependent microstructure of MTES modified hydrophobic silica aerogels. Materials Letters*, 65 (2011) 606-609.

²⁶³ Al-Oweini, R., El-Rassy, H., *Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR})_3$ precursors. J. of Molecular Structure*, 919 (2009) 140-145.

Tabla 3.II.2. Bandas de absorción presentadas por las muestras sintetizadas con MTMS.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
1	3600 – 3300	v OH / SiO-H
2	2967 – 2975	vas C-H
3	2914 – 2923	vs C-H
4	1403 – 1413	δas C-H
5	1275	δs C-H
6	1130 – 1135	Si-C
7	1023 – 1027	Si-C
8	860	v Si-C
9	769 – 778	Si-C
10	675 – 685	vas Si-O-Si
11	523 – 564	v Si-O

δ: vibración de deformación, δas: vibración de deformación asimétrica, v: vibración de estiramiento, vas: vibración de estiramiento asimétrica, vs: vibración de estiramiento simétrica.

Las principales propiedades texturales de las sílices hidrófobas sintetizadas, estimadas a partir de dichas isothermas, se presentan en la Tabla 3.II.3.

Tabla 3.II.3. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor.

Muestra*	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm ³ /g) t-plot
SMA	1,8	-	45,0	**	-
SMA-s	3,1	-	31,8	**	-
SMA-a	3,5	-	46,1	**	-
SMA-sa	2,3	-	181,7	**	-
SMC	0,2	-	605,5	**	-
SMC-a	1,9	-	66,2	**	-
SMN	619	1,0	66,9	60,3	-
SMN _{0,5}	240	0,2	36,8	31,5	-
SMN-a	376	0,5	48,6	74,9	-

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte II

** Figura solo el valor de adsorción BJH en el reporte

Los valores obtenidos para las muestras sintetizadas con ácido acético y ácido clorhídrico como catalizadores, presentados en la tabla mencionada, no son susceptibles de adecuado análisis debido a que las características de estas muestras llevan a resultados que están en el límite del error de esta técnica de caracterización, por lo cual no se pudieron analizar las isothermas obtenidas. En la Figura 3.II.11, se presenta la curva de adsorción-desorción de N_2 de la muestra SMN-a, sintetizada con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

A partir de los valores de la Tabla 3.II.3, se observa que empleando catalizadores ácidos la cantidad de nitrógeno adsorbida es extremadamente baja, reflejo de la baja área superficial específica de estas sílices. En cambio, las muestras sintetizadas empleando hidróxido de amonio como catalizador condujeron a valores de nitrógeno adsorbido más altos, consecuencia de su mayor área superficial específica (entre 200 y 600 m^2/g) e isothermas que podrían incluirse en las de tipo II características de sólidos poco porosos, con meso y macroporosidad (diámetro medio de poros > 50 nm).

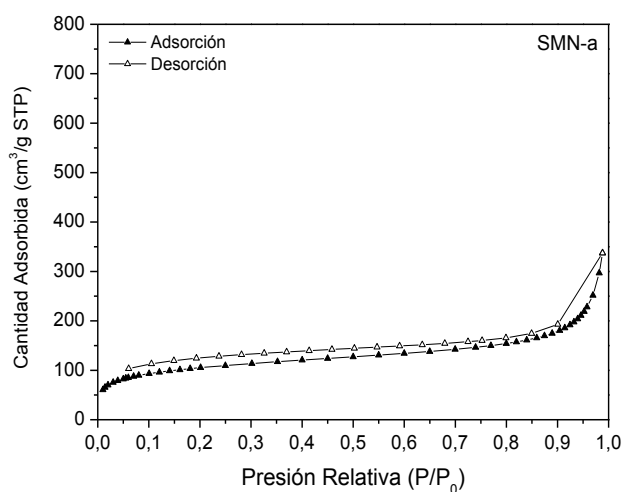


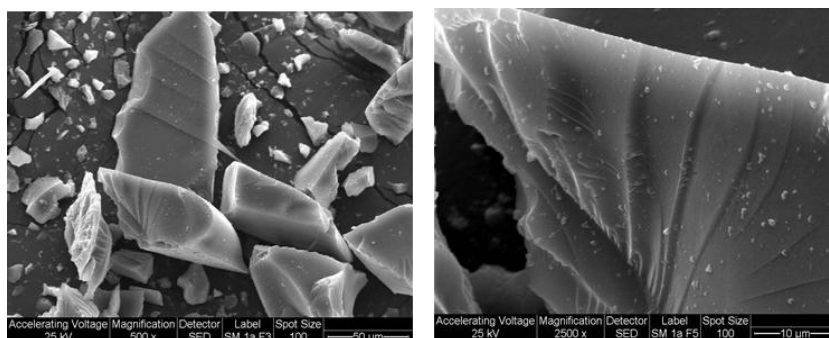
Figura 3.II.11. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

La introducción de grupos orgánicos como $-CH_3$ en la superficie del xerogel de sílice afecta a las partículas y tamaño de poros en comparación con el xerogel de sílice hidrofílico. Esto se debe a que las partículas de sílice se forman principalmente por hidrólisis y condensación de TEOS, mientras que con el MTMS hidrolizan y condensan posteriormente en la superficie de la partícula. En general, la distribución del tamaño de

poros es estrecha y uniforme debido a la presencia de pequeñas partículas de SiO₂. Sin embargo, esta distribución en el xerogel de sílice sintetizado difiere para síntesis ácida y básica.

Por otra parte, en las Figuras 3.II.12, 3.II.13 y 3.II.14 se presentan las micrografías electrónicas de barrido obtenidas para las distintas muestras obtenidas con MTMS como precursor y ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio como catalizadores, respectivamente. Se observó en las imágenes correspondientes a las muestras preparadas con ácido acético y con ácido clorhídrico una similitud en la morfología laminar de la sílice pura (Figuras 3.II.12 y 3.II.13), independientemente de las variables de síntesis que se empleen. En el caso de usar hidróxido de amonio (Figura 3.II.14), se pudo apreciar que las partículas de morfología mayoritariamente laminar de los otros casos se tornan redondeadas y dichas partículas forman racimos de tamaño variable. Esto puede deberse a la acción del hidróxido de amonio, lo que disminuye la estabilidad de la sílice obtenida con MTMS y agua, generando además una pronunciada diferencia en el área específica, como se visualiza en la Tabla 3.II.3.

SMA



SMA-s

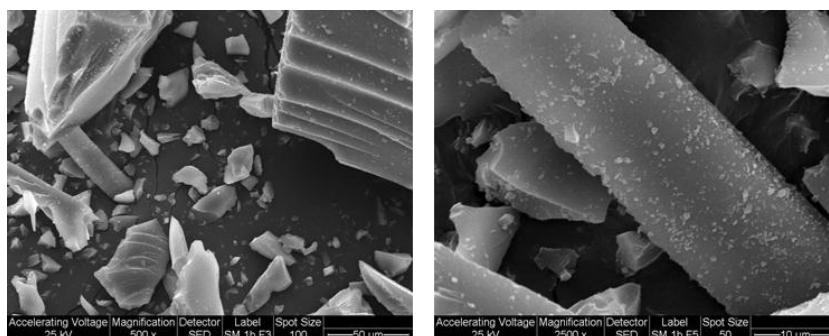


Figura 3.II.12. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

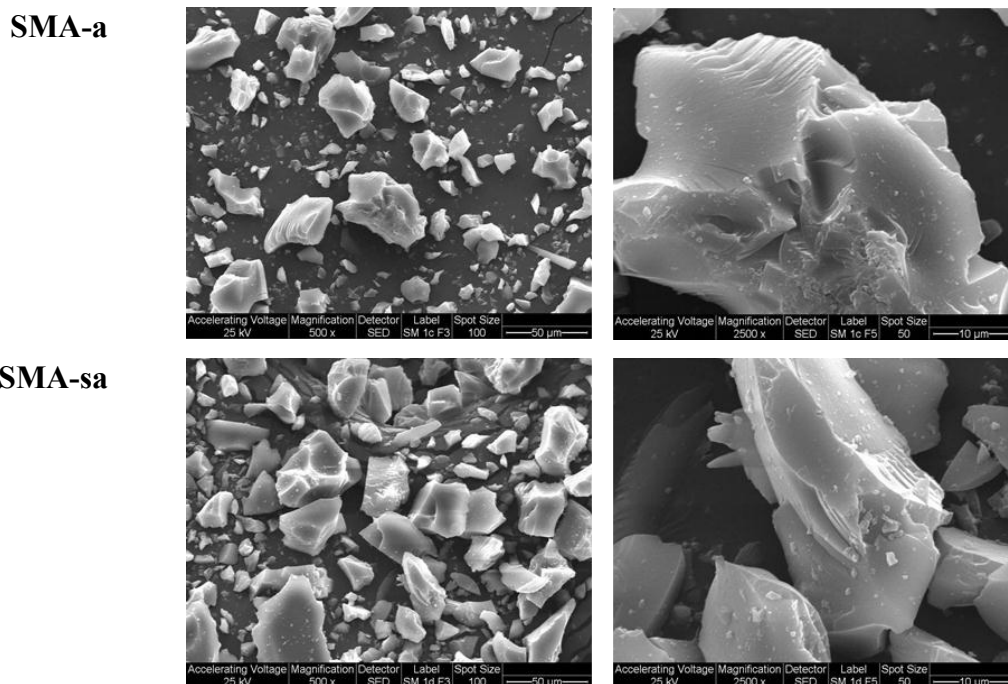


Figura 3.II.12 (Continuación). Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor y ácido acético como catalizador (Magnificaciones: 500x y 2500x).

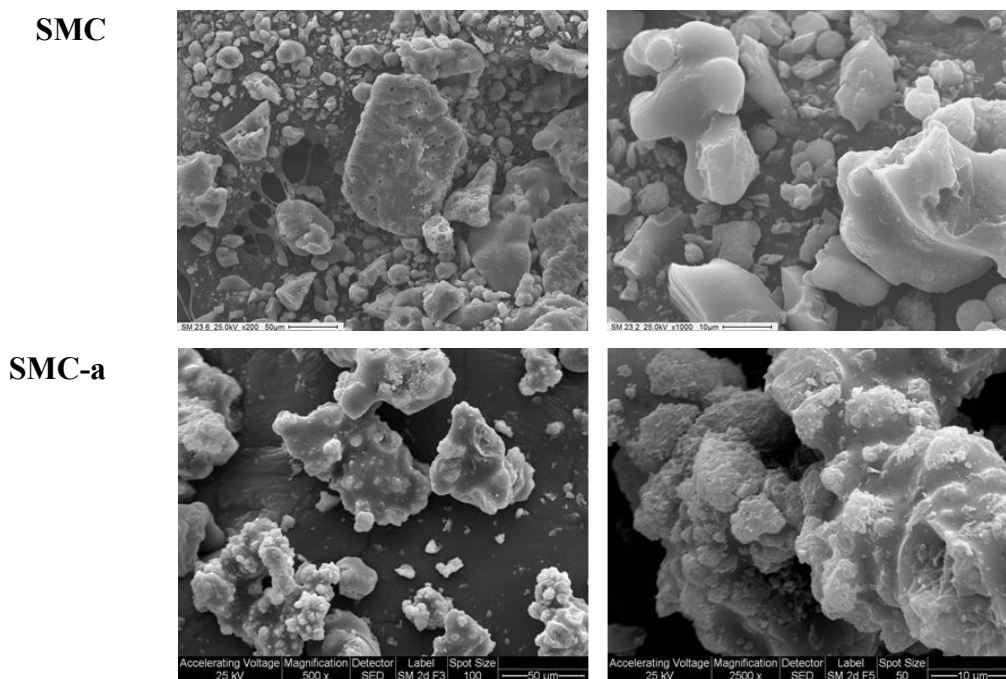


Figura 3.II.13. Micrografías SEM de las muestras SMC (Magnificaciones: 200x y 1000x) y SMC-a (Magnificaciones: 500x y 2500x), obtenidas usando MTMS como precursor y ácido clorhídrico como catalizador.

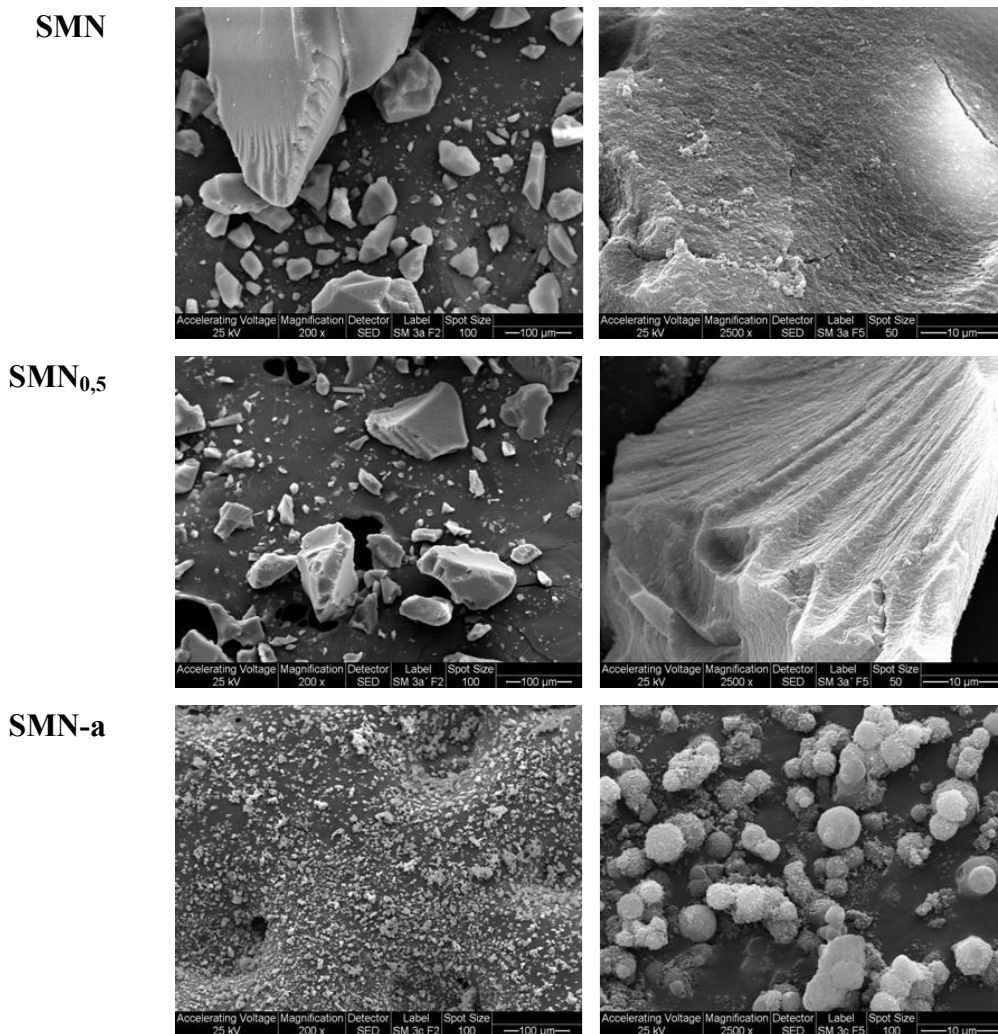


Figura 3.II.14. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con MTMS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador (Magnificaciones: 200x y 2500x).

Los estudios obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirman que existe una diferenciación de estructura para las muestras estudiadas, independientemente de las variables de síntesis utilizadas (Figura 3.II.15), donde se observan partículas de sílice con tamaños entre 50 nm a 0,3 μm formadas por agrupación de nanopartículas redondeadas de entre 10 y 20 nm, de manera semejante a lo observado para las muestras obtenidas con TEOS como precursor.

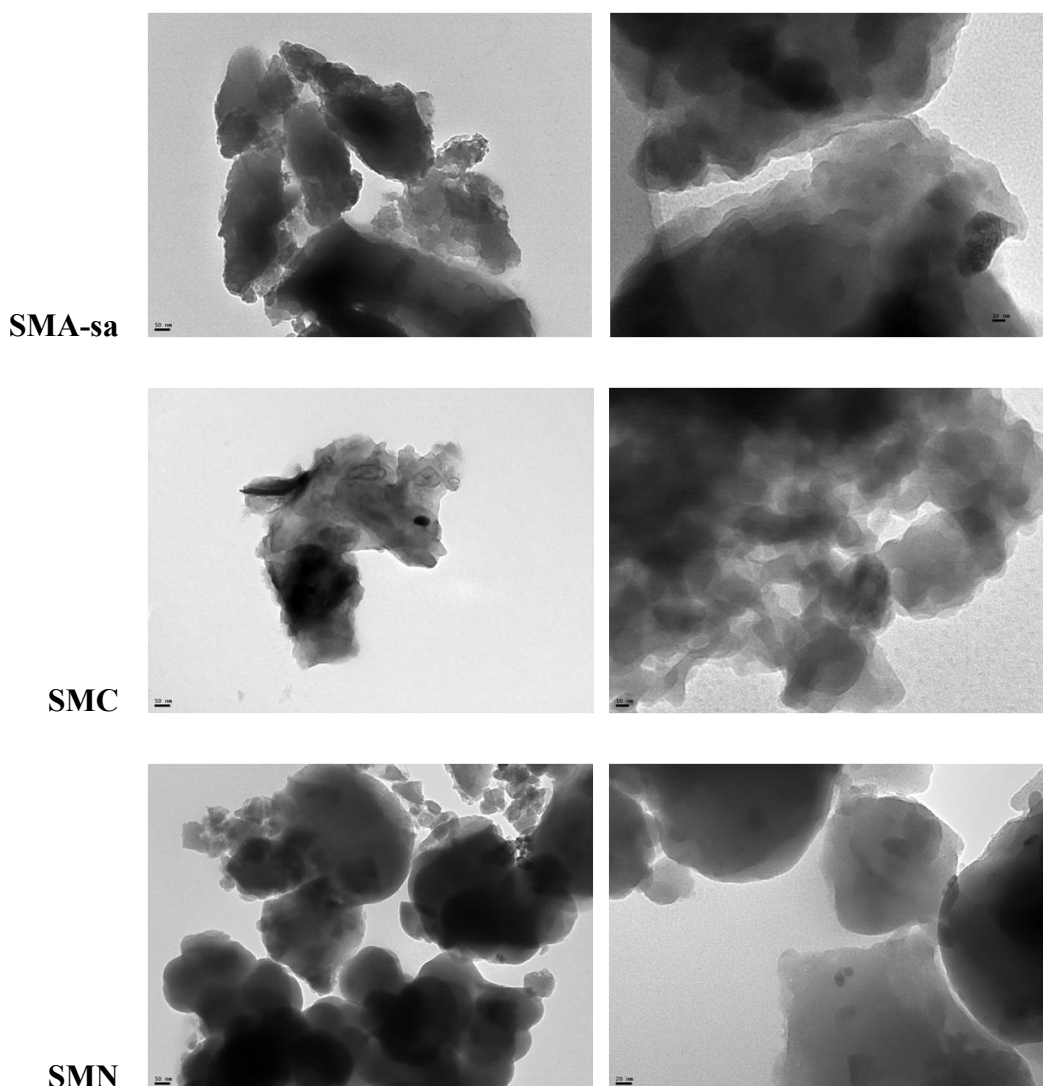


Figura 3.II.15. Microscopía TEM de las muestras SMA-sa, SMC (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm) y SMN (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 20 nm).

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras sintetizadas puede decirse:

- Se sintetizaron materiales con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando MTMS como precursor y distintos catalizadores, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- La hidrofobicidad de los xerogeles obtenidos aumentó cuando fueron sintetizados con MTMS como precursor usando diferentes catalizadores, lo cual fue demostrado a través del análisis de los espectros de FTIR. En las sílices sintetizadas con MTMS

hay una disminución en el número de silanoles superficiales y una gran cantidad de grupos Si-CH₃ hay ahora en la superficie.

- Por medio de la titulación potenciométrica se determinó la acidez másica de las muestras sintetizadas, las cuales presentaron variaciones de acuerdo a las variables de síntesis empleadas.
- Los materiales obtenidos poseen baja área superficial cuando se sintetizan con catalizadores ácidos, mientras que el área aumenta notablemente cuando se utiliza un catalizador básico.
- El tipo de catalizador usado influye en las propiedades físicas y en la morfología de las partículas obtenidas, como se observó en las fotografías digitales, y en las micrografías SEM, respectivamente.
- A través de las imágenes obtenidas por TEM, se observa que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros y a su vez, existe una diferenciación de estructura entre las distintas muestras sintetizada con MTMS.

PARTE III

El óxido de circonio se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El circonio (Zr) fue descubierto en 1789 por Klaproth y fue aislado como metal impuro por Berzelius en 1824. De los casi 20 minerales con contenido de circonio, sólo dos tienen importancia comercial: el circón, un silicato de circonio ($ZrSiO_4$), que es la fuente primaria (Capítulo 3, Parte IV), y la badeleyita (ZrO_2), un óxido de circonio. Las calidades del circón disponibles de manera comercial son típicamente con un mínimo 64,5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras las calidades de badeleyita tienen generalmente un mínimo 96-99% de ZrO_2 ²⁶⁴.

La química de los compuestos de circonio, en medio acuoso, está dominada por la tendencia a formar enlaces circonio-oxígeno y, dependiendo de los factores de preparación, como pH, temperatura y mecanismo cinético, la circonia sintética muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica (Figura 3.III.1)^{265,266}, las cuales son estables hasta 1200, hasta 1900 y por encima de 1900 °C, respectivamente²⁶⁷. También existe una fase tetragonal metaestable hasta 650 °C, cuya existencia se ha interpretado por efecto de impurezas o de tamaño de cristalitos²⁶⁸.

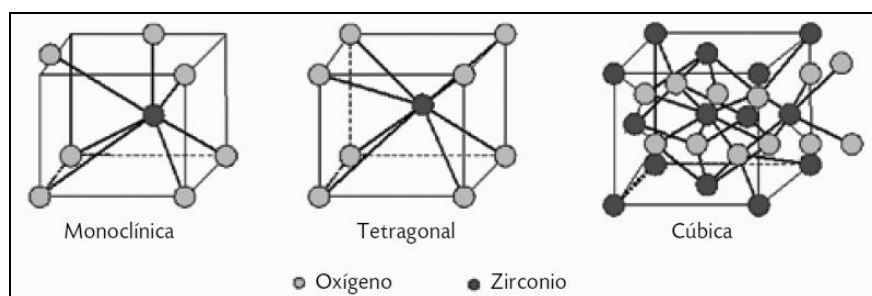


Figura 3.III.1. Estructura cristalina del óxido de circonio.

Por su parte, el dióxido de circonio (circonia), con propiedades tales como resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas

²⁶⁴ Alvarez Lemus, M.A., Tesis: Efecto de M^{+x}/ZrO_2 , con $M = Mn, Fe, Co, Ni$ y Cu , en las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2 . Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 2008, p. 32.

²⁶⁵ Tessy María López Goerne. Nanotecnología y Nanomedicina: la ciencia del futuro... hoy. Arkhé Ediciones.

²⁶⁶ Lavalley, J.C., Bensitel, M., Gallas, J.P., Lamotte, J., Busca, G., y col., FT-IR study of the $\delta(OH)$ mode of surface hydroxy groups on metal oxides. *J. Mol. Struct.*, 175 (1988) 453-458.

²⁶⁷ Teterycz H. Klimkiewicz R. Łaniecki M. The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide. *Appl. Catal. A: General*, 249 (2003) 313-326.

²⁶⁸ Yamaguchi, T., Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today*, 20 (1994) 199-218

como materiales compuestos, y sensores de oxígeno. Las propiedades tanto físicas como químicas que presenta el óxido, y por ende las aplicaciones que se le pueden dar, están fuertemente relacionadas con las fases cristalinas. Osendi y col.²⁶⁹ reportan que la transformación de fase tetragonal a monoclinica puede mejorar las propiedades mecánicas de óxidos compuestos, mientras que la alta conductividad iónica de la fase cúbica permite que el ZrO₂ sea utilizado como sensor de oxígeno²⁷⁰ y la fase tetragonal encuentra aplicaciones en múltiples y variadas reacciones catalíticas^{271,272}.

Cuando se sintetiza la circonia utilizando el método sol-gel, la fase tetragonal puede ser estabilizada a bajas temperaturas, situación que no se observa en los métodos convencionales de síntesis. Los grupos hidroxilo (OH) retenidos en la red la favorecen, ya que la presencia de iones positivos orienta esta estructura. De acuerdo a Zhao y colaboradores²⁷³, pueden dividirse en cuatro los métodos para sintetizar circonia: precipitación, sol-gel, descomposición térmica y tratamiento hidrotermal. Dentro de estos métodos, como se mencionó previamente, el sol-gel es un camino prometedor para producir soles homogéneos con propiedades fisico-químicas modificadas. El *n*-propóxido de circonio posee una alta reactividad en agua y es uno de los precursores alcóxido metálico típicamente representativo. Para obtener soles estables sin precipitación, pueden agregarse ciertos aditivos para retener ambas reacciones de hidrólisis y condensación. Entre los aditivos para este propósito se han utilizado: ácido acético^{274,275}, glicol y acetilacetato²⁷⁶.

La reacción general que ocurre en la síntesis de ZrO₂ a partir del *n*-propóxido de circonio es la siguiente, donde R = C₃H₇:

²⁶⁹ Osendi, M.I., Moya, J.S., Serna, C.J., Soria, J., *Metastability of tetragonal zirconia powders. J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 135-139.

²⁷⁰ Hafele, E., Kaltenmaier, K., Schonauer, U., *Application of the ZrO₂ sensor in determination of pollutant gases. Sens. Act. B. Chem.*, 4 (1991) 525-527.

²⁷¹ Farhadi, S., Momeni, Z., *Zirconia-supported sodium decatungstate (Na₄W₁₀O₃₂/ZrO₂): An efficient, green and recyclable photocatalyst for selective oxidation of activated alcohols to carbonyl compounds with O₂. J. Molec. Catal. A: Chem.*, 277 (2007) 47-52.

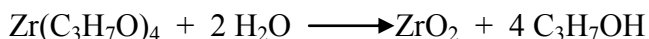
²⁷² Parida, K.M., Mallick, S., *Hydroxylation of phenol over molybdovanadophosphoric acid modified zirconia. J Molec. Catal. A: Chem.*, 279 (2008) 104-111.

²⁷³ Zhao, J., Fan, W., Wu, D., Sun, Y., *Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. Journal of Non-Crystalline Solids*, 261 (2000) 15-20.

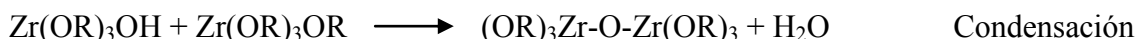
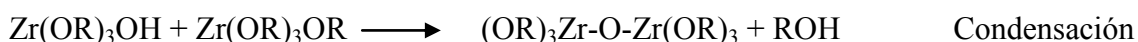
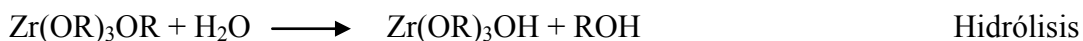
²⁷⁴ Wolf, C., Rüssel, C., *Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. Journal of Materials Science*, 27 (1992) 3749-3755.

²⁷⁵ Sorek, Y., Zevin, M., Reisfeld, R., *Zirconia and Zirconia -ORMOSIL Planar Waveguides prepared at room temperature. Chem. Mater.*, 9 (1997) 670-676.

²⁷⁶ Debsikdar, J.C., *Transparent zirconia gel-monolith from zirconium alkoxide. J. Non-Cryst. Solids*, 86 (1986) 231-240.



Esta reacción procede vía una reacción de hidrólisis catalizada por ácido, seguida de una reacción de condensación:



De la reacción de condensación se producen oligómeros formados por el ión metálico y grupos óxido, que son idealmente cadenas largas que contienen una secuencia alternada de iones Zr^{4+} e iones O^{2-} . Estas reacciones proceden hasta una extensión, en la cual los grupos alcóxido, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ son separados del ión metálico, formando una estructura de cadenas O-Zr-O^{277} .

El pH con el cual se trabaja en la síntesis tiene efecto en las características del material obtenido. Así, si el pH fuese 0,9 ($\text{H}^+/\text{Zr} > 1$), la hidrólisis sería mucho más rápida que la condensación, y esto inevitablemente daría lugar a la precipitación de agregados moleculares producidos por el hidróxido de circonio hidrolizado²⁷⁸. Por otro lado, un pH menos ácido podría mejorar en gran medida tanto la hidrólisis como la condensación, por la producción de especies nucleófilas a través de la desprotonación de ligandos hidroxilo²⁷⁹. Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en el proceso involucrado en la química sol-gel y, por lo tanto, esto permitiría el control de la estructura del producto condensado. Los valores relativos de hidrólisis y condensación son factores decisivos en la determinación de las propiedades de los diferentes productos obtenidos por la técnica sol-gel²⁸⁰. Esto no sólo resulta en el cambio de la gelificación sino también altera la estructura de clusters Zr-OH . En el presente trabajo, se decidió emplear el ácido acético como catalizador de reacción para la síntesis de los óxidos de circonio ya que permitiría controlar las velocidades de reacción de las síntesis.

²⁷⁷ Chávez Granados, M., Métodos de síntesis de óxido de circonio. Reporte final de Proyecto, Universidad Autónoma de Iztapalapa, 2005.

²⁷⁸ Zhao, J., Fan, W., Wu, D., Sun, Y., Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261 (2000) 15-20.

²⁷⁹ Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

²⁸⁰ Wu, K. T., Spencer, H. G., Sol formation rates in acid catalyzed titanium isopropoxide water reaction in isopropanol. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226 (1998) 249-255.

3.III. Caracterización de óxidos de circonio por el método sol-gel usando *n*-propóxido de circonio como precursor

El óxido de circonio, ZrO_2 , preparado por el método sol-gel, a partir de *n*-propóxido de circonio, $Zr(C_3H_7O)_4$, se caracterizó por varios métodos. En primer lugar, se muestran fotografías digitales de las muestras de óxido de circonio ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5}, secadas a temperatura ambiente (Figura 3.III.2). Aquí se evidencia la diferencia que implica el uso de agua en la síntesis, ya que la muestra ZA-sa se obtuvo como un polvo de grano fino, en cambio las otras dos muestras se presentaron como geles vitrificados, muy similares a los obtenidos en el caso de la sílice obtenida con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador. El $Zr(C_3H_7O)_4$ es altamente reactivo y la adición en agua en la cantidad previamente establecida en las síntesis ($R_h = 3,7$) debe producir una hidrólisis prácticamente instantánea y una precipitación no controlada de la solución del *n*-propóxido de circonio, dando como resultado un sólido opaco.

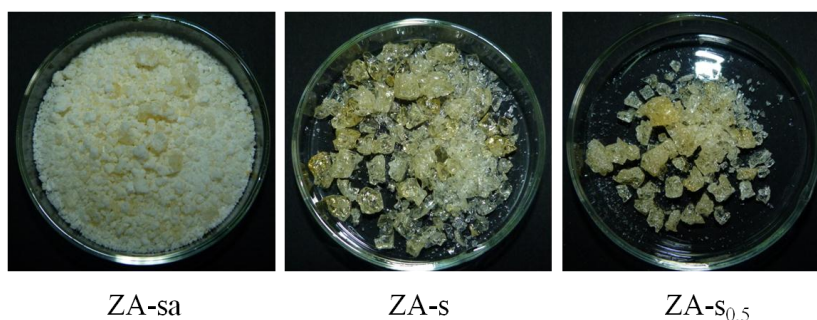


Figura 3.III.2. Fotografías digitales de las muestras de óxido de circonio sintetizadas utilizando *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador.

La disminución en la concentración de $Zr(OC_3H_7)$, en la muestra ZA-s_{0,5} respecto a la muestra ZA-s, no produjo diferencias en las propiedades físicas del sólido, observándose sólo una reducción de la masa seca obtenida.

Por otra parte, se obtuvieron diagramas de difracción de rayos X de los polvos de ZrO_2 que, luego de ser secados a temperatura ambiente, se calcinaron durante 1 h a 150 °C. En la Figura 3.III.3 se presentan los diagramas de las muestras ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5}, en los cuales se observa que el óxido de circonio preparado por el método sol-gel, en las condiciones descritas a partir de *n*-propóxido de circonio, es amorfo, con una banda ancha centrada en $2\theta = 30^\circ$. Dichos resultados concuerdan con los encontrados por Aguilar y

colaboradores²⁸¹, quienes observaron que los óxidos evolucionan hacia fases cristalinas a medida que la temperatura aumenta por encima de 200 °C, primero a la fase tetragonal metaestable, luego a temperaturas de 900 °C tanto la fase tetragonal como monoclinica se encuentran presentes y a temperaturas superiores a 1100 °C predomina la monoclinica, tetragonal estable o cúbica según el rango que se considere.

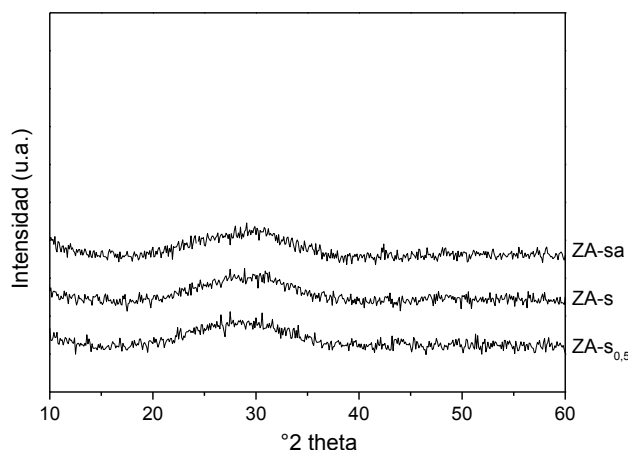


Figura 3.III.3. Diagramas de XRD de los óxidos de circonio obtenidos.

En la Tabla 3.III.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales de las curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina, que permiten estimar la fuerza ácida máxima (E_i) de las muestras de óxido de circonio obtenidas ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5} y en la Figura 3.III.4 se muestran las curvas obtenidas para las muestras ZA-s y ZA-s_{0,5}, a modo de ejemplo.

Tabla 3.III.1. Valores iniciales de potencial (E_i) de las muestras de circonia sintetizadas.

Muestra*	E_i (mV)
ZA-sa	-58,2
ZA-s	-56,4
ZA-s _{0,5}	-45,9

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte III

²⁸¹ Aguilar, D.H., Torres-Gonzalez, L.C., Torres-Martinez, L.M., Lopez, T., Quintana, P., *A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol-Gel System: ZrO₂-SiO₂*, *Journal of Solid State Chemistry*, 158 (2000) 349-357.

Es relevante que no existan grupos hidrofílicos en la superficie del óxido de circonio ya que los valores de E_i son negativos y las curvas no presentan plateau, hecho indicativo de la presencia de sitios ácidos débiles o prácticamente no existencia de sitios ácidos en las muestras presentadas. Debe destacarse que la síntesis realizada con agua no mostró ningún cambio en relación a los grupos superficiales que se titularon.

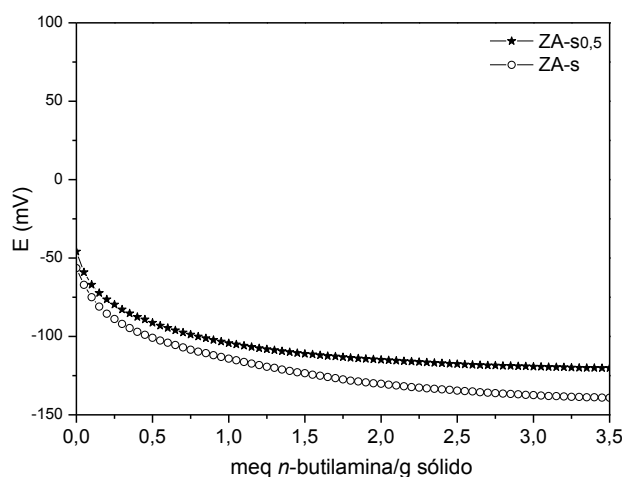


Figura 3.III.4. Curvas de titulación potenciométrica de los óxidos de circonio ZA-s y ZA-s_{0,5} sintetizados.

Los gráficos de TGA y DrTGA obtenidos para los óxidos de circonio sintetizados exhiben un comportamiento similar. En la Figura 3.III.5 se presenta la curva obtenida para la muestra ZA-s, pero todas las muestras presentaron una pérdida de peso total entre 20 y 30 % cuando se calientan hasta 450 °C. Se observan dos zonas de pérdida de peso, reflejadas en los dos picos que aparecen en la DrTGA con máximos en 50 °C y 320 °C, la primera de ellas se puede atribuir a la pérdida de agua adsorbida y restos de solvente presentes que se encuentran ocluidos en los geles^{282,283} y, la segunda podría asignarse a deshidroxilación resultando en conversión del óxido altamente hidratado en $ZrO_2 \cdot H_2O$.

²⁸²Wang, S., Tan, Z., Li, Y., Sun, L., Zhang, T., *Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. Thermochim. Acta*, 441 (2006) 191-194.

²⁸³Aguilar, D.H., Torres-González, L.C., Torres-Martínez, L.M., López, T., Quintana, P., *A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol-Gel System: ZrO₂-SiO₂. J. Solid State Chem.*, 158 (2000) 349-357.

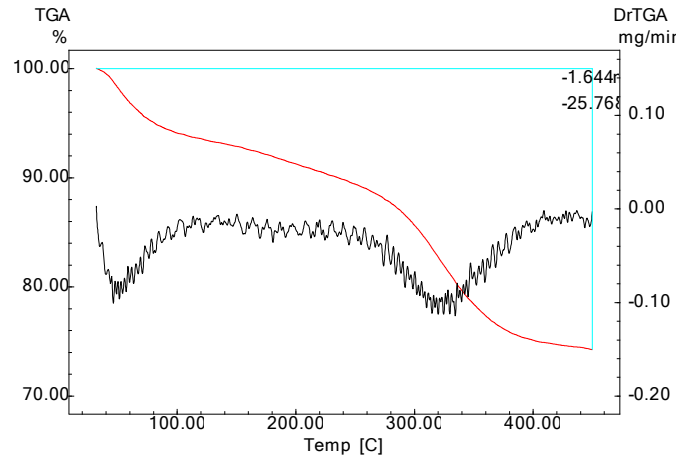


Figura 3.III.5. Curvas termogravimétricas de la muestra ZA-s.

En la Figura 3.III.6 se observan los espectros FTIR entre valores de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} de las muestras ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5}, obtenidas con *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador y, en la Tabla 3.III.2 se presentan las bandas de absorción características que mostraron las muestras sintetizadas.

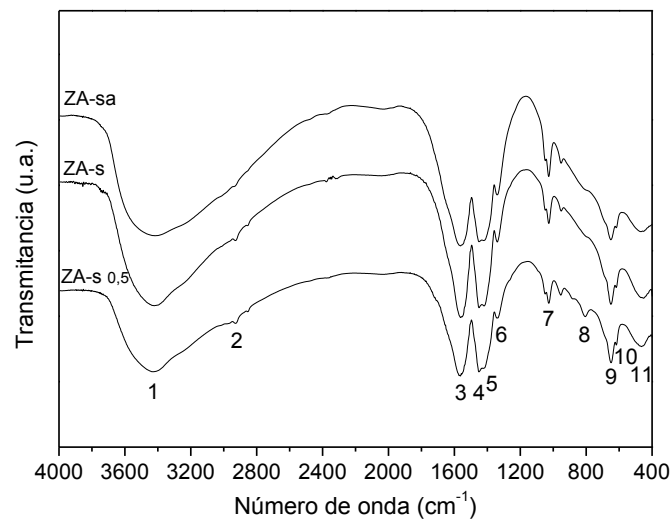


Figura 3.III.6. Espectros FT-IR de los óxidos de circonio obtenidos empleando ácido acético como catalizador, a valores de número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} .

Tabla 3.III.2. Bandas de absorción presentadas por los óxidos de circonio sintetizados.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
1	3700-3000	v OH
2	2920	v C-H
3	1560	δ _s (OH)/ CO ₂
4	1450-1445	Zr-O-C
5	1420-1418	CO ₂
6	1342-1334	δ C-H
7	1027	v C-O
8	812	v _s y v _{as} (O-Zr-O)
9	648	Zr-O-Zr
10	618	Zr-OH ₂
11	465	τ (O-Zr-O).

δ_s: vibración de deformación simétrica v: vibración de estiramiento, v_{as}: vibración de estiramiento asimétrica, v_s: vibración de estiramiento simétrica, τ: vibración de torsión (bending) asimétrica.

En los espectros de infrarrojo del ZrO₂ sintetizado se observa una banda ancha de absorción entre 3700-3000 cm⁻¹ (Banda 1), que corresponde a la vibración de estiramiento (stretching) v(OH) relacionada con agua libre (agua superficial absorbida y agua capilar)^{284,285}, y una banda a 1560 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tijereteo (scissoring) en el plano, δ_s(OH). La señal perteneciente a enlaces C–H, alrededor de 1340 cm⁻¹ (Banda 6), identifica materia orgánica retenida en el sólido aún después de la calcinación y, la banda a 1027 cm⁻¹ (Banda 7) se atribuye a la presencia de grupos propóxido del precursor utilizado (v C-O)²⁸⁶. Las bandas características de las vibraciones de estiramiento simétrica v_s(O-Zr-O) y asimétrica v_{as}(O-Zr-O) del ZrO₂ se presentan en la región de 800-850 cm⁻¹ (Banda 8). Por otra parte, las señales ubicadas entre 800 y 500 cm⁻¹

²⁸⁴ Barrera Salgado, M., Chávez Granados, M., Soto Estrada, A.M., Velásquez Ordoñez, C., García Sánchez, M.A., Olvera Tenorio, L., Rivera Montalvo, T., Síntesis de óxido de circonio amorfo con características luminiscentes. Memorias de la VII Conferencia Internacional. XVII Congreso Nacional Sobre Dosimetría de Estado Sólido, Puebla, Pue., Septiembre, 1 (2004) 51-60.

²⁸⁵ Agoudjil, N., Kermadi, S., Larbot, A., Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. Desalination, 223 (2008) 417-424.

²⁸⁶ Sorek, Y., Zevin, M., Reisfeld, R., Zirconia and Zirconia-ORMOSIL Planar Waveguides Prepared at Room Temperature. Chem. Mater., 9 (1997) 670-676.

corresponden a estiramientos Zr-O^{287} que indican la formación del óxido de circonio. Cabrera y colaboradores²⁸⁸ atribuyen las bandas ubicadas entre 600 y 1000 cm^{-1} a vibraciones de enlaces Zr-OH_2 . La señal ancha con máximo en 465 cm^{-1} (Banda 11) corresponde a la vibración de torsión (bending) asimétrica $\tau(\text{O-Zr-O})$ y, finalmente, las bandas a 1560 and 1416 cm^{-1} podrían ser atribuidas al CO_2 adsorbido sobre la superficie de la circonia cuando las muestras son preparadas como pastillas en KBr^{289} .

Las propiedades texturales de las muestras ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5} obtenidas con *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador se presentan en la Tabla 3.III.3. Por otra parte, en la Figura 3.III.7 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra ZA-s. Puede observarse que los óxidos de circonio sintetizados no presentan áreas superficiales específicas importantes, reflejo de los bajos valores medidos de nitrógeno adsorbidos. Los valores de S_{BET} caen dentro o están cerca del error experimental del equipo. Si bien las isotermas de adsorción obtenidas no permiten efectuar un análisis estricto, los valores estimados de tamaño medio de poros se encuentran el extremo inferior del rango establecido por IUPAC para los mesoporos, por lo que se podría presuponer que puede existir una contribución de microporosidad.

Tabla 3.III.3. Propiedades texturales de las muestras de óxido de circonio obtenido con ácido acético como catalizador

Muestra*	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm^3/g) (t-plot)
ZA-sa	11,2**	-	34,8	184,8	-
ZA-s	21,9	-	26,6		-
ZA-s _{0,5}	2,1**	-	56,1	179,6	-

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte III

** Valores que se encuentran dentro del error experimental de la técnica.

²⁸⁷ Hernández Enríquez, J.M., Cortez Lajas, L.A., García Alamilla, R., Castillo Mares, A., Sandoval Robles, G., y col., *Synthesis and characterization of mesoporous and nano-crystalline phosphate zirconium oxides*. *J. Alloys Compd.*, 483 (2009) 425-428.

²⁸⁸ Cabrera López, J.J., Narváez, J.L., Rodríguez Páez, J.E., *Synthesis of ZrO_2 nanometric using controlled precipitation*. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 47 (2009) 20-28.

²⁸⁹ Phillippi, C.M., Mazdiyasi, K.S., *Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (1971) 254-256.

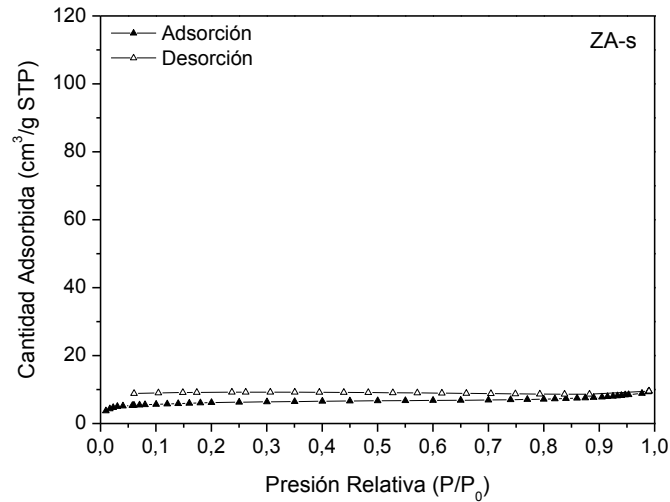
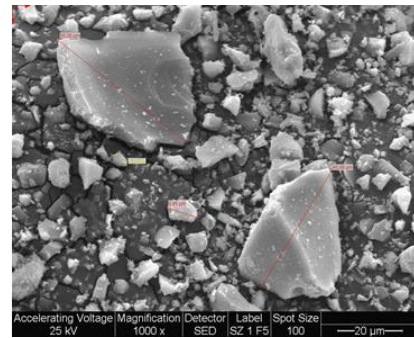
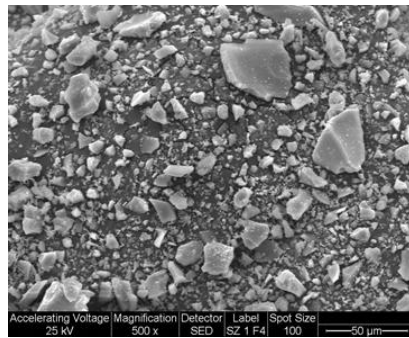


Figura 3.III.7. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas para las muestras ZA-s sintetizada con ácido acético como catalizador.

La Figura 3.III.8 muestra las imágenes de las superficies de los sólidos obtenidos a partir de las reacciones de hidrólisis-condensación del $Zr(C_3H_7O)_4$ y secados a $150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h. Las imágenes SEM indican que las muestras de ZrO_2 sintetizadas están formadas por partículas de tamaño heterogéneo, como se denota con las marcaciones realizadas sobre las diferentes partículas de las distintas muestras. Dichos tamaños se encuentran entre 3 y $70\text{ }\mu\text{m}$.

ZA-sa



ZA-s

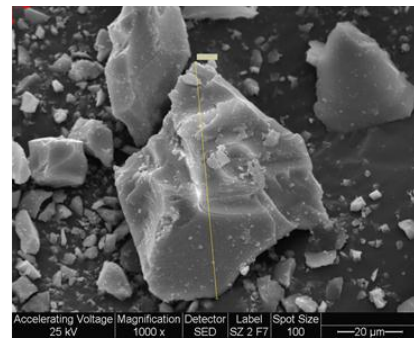
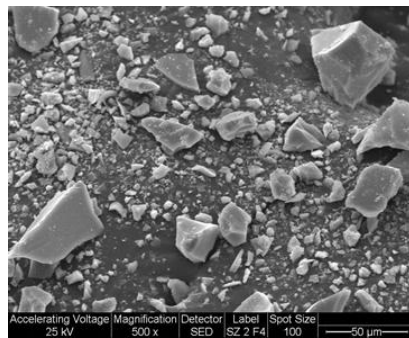


Figura 3.III.8. Micrografías SEM de las muestras ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5} obtenidas con ácido acético como catalizador (Magnificaciones: 500x y 1000x).

ZA-s_{0,5}

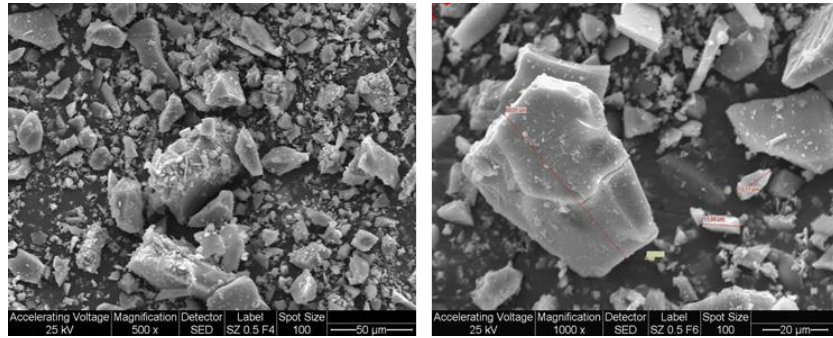


Figura 3.III.8 (Continuación). Micrografías SEM de las muestras ZA-sa, ZA-s y ZA-s_{0,5} obtenidas con ácido acético como catalizador (Magnificaciones: 500x y 1000x).

En la Figura 3.III.9 se presenta, a modo de ejemplo, la micrografía TEM de la muestra ZA-s. Puede observarse un tamaño muy pequeño de las partículas que conforman las partículas finales. Las mismas tienden a ser de forma oval o redondeada, como se visualiza en las micrografías con escala de 10 nm.

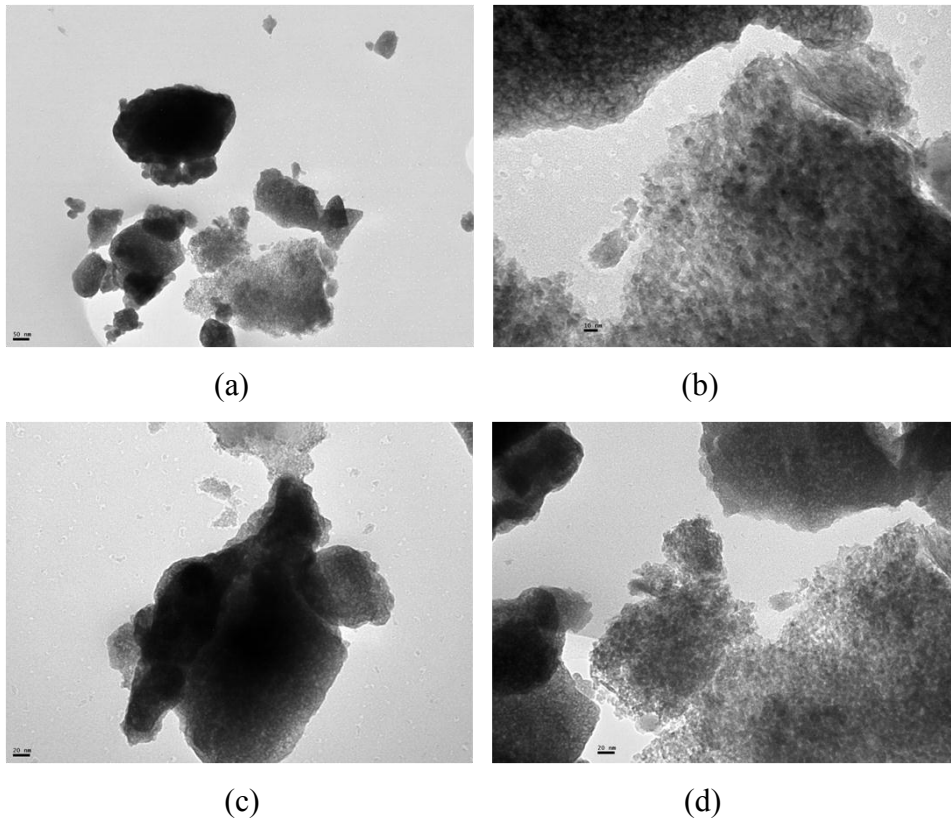


Figura 3.III.9. Micrografías obtenidas mediante TEM de la muestra ZA-s con escalas (a) 50 nm, (b) 10 nm, (c) y (d) 20 nm.

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los óxidos de circonio obtenidos, puede decirse:

- Se sintetizaron óxidos de circonio con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- La hidrólisis del alcóxido $Zr(OC_3H_7)$ es instantánea cuando la síntesis se realiza con un $R_h = 3,7$, conduciendo a una precipitación no controlada.
- La disminución en la concentración de $Zr(OC_3H_7)$, en la muestra ZA-s_{0,5} respecto a la muestra ZA-s no produce diferencias en las propiedades físico-químicas y estructurales del sólido obtenido, observándose solo una reducción de la masa seca obtenida.
- A través de FTIR se observaron las bandas de absorción características del ZrO_2 , dejando en evidencia la formación del óxido.
- Por medio de la titulación potenciométrica se determinó que las muestras poseen sitios ácidos débiles o prácticamente no están presentes sitios ácidos, debido a que los valores iniciales de potencial (E_i) se encuentran entre -40 y -60 mV. Asimismo, las variables de síntesis empleadas no condujeron a diferencias en las propiedades ácidas de los sólidos.
- Los materiales obtenidos poseen baja área superficial específica cuando se sintetizan con un catalizador como el ácido acético y son calcinados a 150 °C.
- Las imágenes adquiridas mediante SEM indican que las muestras de ZrO_2 sintetizadas están formadas por partículas de tamaño heterogéneo, entre 3 y 70 μm .
- A través de las imágenes obtenidas por TEM se observa que el tamaño de las partículas primarias que conforman las partículas finales es del orden de los nanómetros.

PARTE IV

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener sólidos sílice/circonia, cada uno de los cuales determinará las propiedades finales del óxido mixto. La metodología de cada una de las síntesis es muy parecida, por lo que al realizar una de las síntesis debe tenerse cuidado en obtener el producto requerido. El método sol-gel permite obtener sólidos a partir de soluciones homogéneas de alta pureza, tal es el caso de los óxidos mixtos que presentan efectos sinérgicos según la teoría de Tanabe y col.²⁹⁰.

Ha habido una extensa investigación del método de síntesis sol-gel para la preparación de óxidos mixtos con propiedades específicas que no pueden ser obtenidas por preparaciones de co-precipitación convencionales^{291,292}. En general, los alcóxidos de metales son sometidos a una hidrólisis y posteriormente a una condensación, en un disolvente que puede ser alcohol, formando una red de óxido macro-polimérica, que recibe el nombre alcogel. Luego del secado y la calcinación, se obtiene el óxido sintetizado por sol-gel. Cuando se varían las condiciones de síntesis de los óxidos mixtos, como la concentración de los precursores alcóxido, el pH, la presencia de agentes complejantes, entre otras, las propiedades estructurales, químicas y eléctricas que se pueden obtener son muy variadas^{293,294,295}.

El estudio de los óxidos mixtos involucra el conocimiento de los óxidos puros y, por consiguiente, es necesario averiguar si estos óxidos presentan transición de fases o cuál será su posible comportamiento una vez que se mezclen químicamente. En todos los casos, se trata de aprovechar las propiedades que pueden proporcionar los dos óxidos.

²⁹⁰ Tanabe, K., Sumiyoshi, T., Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa, J., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47 (1974) 1064-1066.

²⁹¹ Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

²⁹² Jones, R.W., *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, Londres, 1989.

²⁹³ Stoia, M., Barvinschi, P., Barvinschi, F., *Structural and morphologic characterization of zirconia-silica nanocomposites prepared by a modified sol-gel method*. *Journal of Crystal Growth*, 401 (2014) 462-468.

²⁹⁴ Freiman, G., Barboux, P., Perrière, J., Giannakopoulos, K., *Layer by layer deposition of zirconium oxide onto silicon*. *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2670-2674.

²⁹⁵ Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., Soucek, M.D., *Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides*. *European Polymer Journal*, 37 (2001) 381-398.

3.IV. Caracterización de óxidos mixtos sílice/circonia obtenidos por el método sol-gel

Los óxidos mixtos de silicio/circonio, preparados por el método sol-gel, a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) para obtener SiO_2 y de *n*-propóxido de circonio ($\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$) para obtener ZrO_2 , empleando ácido acético como catalizador, se caracterizaron por distintos métodos.

Las fotografías digitales de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s, secadas a temperatura ambiente, se presentan en la Figura 3.IV.1. El principal problema en la síntesis de óxidos mixtos binarios es la diferencia que existe en las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos (por ejemplo, los de Si o Zr)²⁹⁶. Puede observarse que, a medida que aumenta la cantidad del precursor de sílice en la síntesis, aparecen una fase translúcida y una fase blanca opaca (muestras ZSA-3s y ZSA-4s), lo cual podría ser atribuido a las velocidades respectivas de gelificación.

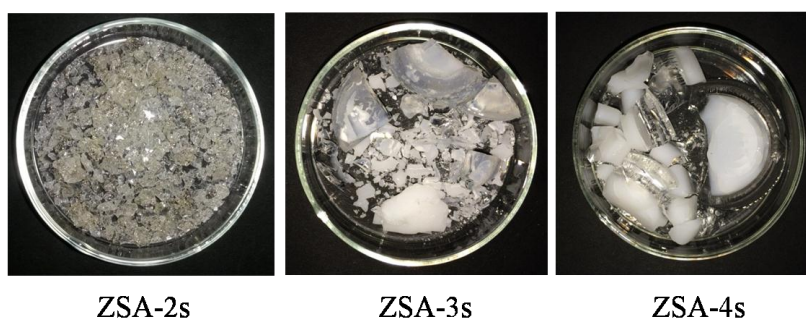


Figura 3.IV.1. Fotografías digitales de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s sintetizadas por el método sol-gel.

En la Figura 3.IV.2 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras ZTA-2s, ZTA-3s y ZTA-4s secadas y, posteriormente, calcinadas durante 1 h a 150 °C. En el patrón de difracción se puede observar una banda ancha entre 15 y 35° 2θ, con máximo a 25°, lo cual establece una estructura amorfa de los óxidos mixtos. Aguilar y col.²⁹⁷, observaron que la cristalización de la fase tetragonal Z(t), en ZrO_2 obtenido por sol-gel, se alcanza cerca de 300 °C. En los diagramas de fase se ve la formación de la fase tetragonal Z(t) a etapas tempranas de tratamiento térmico (150 °C), cuando el tamaño de cristal es

²⁹⁶ Livage, J., *Sol-Gel Chemistry and Molecular Sieve Synthesis*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 1-42.

²⁹⁷ Aguilar, D.H., Torres-González, L.C., Torres-Martínez, L.M., López, T., Quintana, P., *Estudio de la cristalización de ZrO_2 en el sistema sol-gel: $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$* . *Ciencia UANL*, 6 (2003) 53-63.

menor a 30 nm, pero el comportamiento de la cristalización de la circonia se modifica por la adición de óxido de silicio.

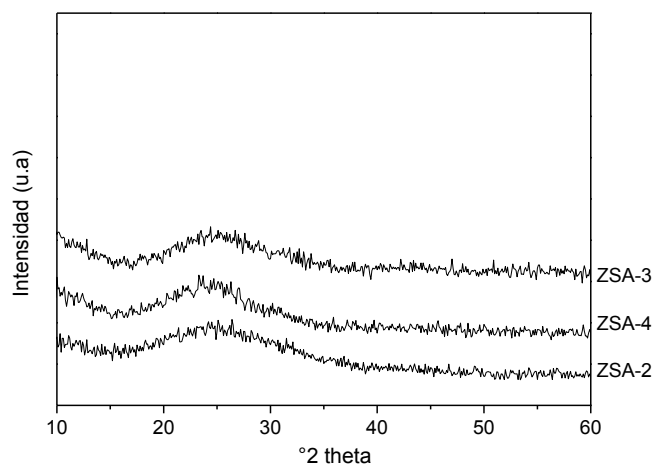


Figura 3.IV.2. Diagramas de XRD de los óxidos mixtos ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s obtenidos.

Esta técnica proporciona un resultado preliminar de un óxido mixto de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ homogéneo, en el cual no existe segregación de fases. Los diagramas de difracción son equivalentes a los obtenidos para los óxidos puros (Parte I y III, Capítulo 3), y parecen indicar que la temperatura de tratamiento térmico aplicada ($150\text{ }^\circ\text{C}$) permite a los óxidos conservar su estructura amorfa.

Las condiciones de síntesis y los tratamientos posteriores conducen a la generación y modificación de sitios ácidos y básicos. Los modelos como el de Tanabe y col.²⁹⁸ asocian sitios ácidos con unidades de estructuras "hetero" (Si-O-M) en óxidos mixtos. El modelo consiste en cambios locales en una matriz del óxido, el cual ocurre sobre la introducción de un segundo óxido. Los cationes del óxido dopante mantienen su coordinación original, pero los aniones (oxígenos) adoptan el número de coordinación del óxido anfitrión, esto puede conducir a un desbalance de cargas lo cual lleva a definir: acidez tipo Lewis cuando el exceso de carga es positiva y acidez tipo Brønsted cuando el exceso de carga es

²⁹⁸ Tanabe, K., Sumiyoshi, T., Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa, J., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47 (1974) 1064-1066.

negativa. En un óxido mixto, los sitios ácidos en la superficie se forman debido a la diferencia de la electronegatividad entre los dos cationes²⁹⁹.

En la Tabla 3.IV.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales obtenidos para los óxidos mixtos de sílice y circonia sintetizados y en la Figura 3.IV.3 se muestran las curvas potenciométricas obtenidas. Para el caso de SiO₂/ZrO₂, la acidez tipo Brønsted es predicha cuando los óxidos mixtos contienen en su mayoría SiO₂, y acidez tipo Lewis cuando los óxidos mixtos contienen más circonia. La aparición de sitios Brønsted en estos óxidos mixtos, está relacionada con la existencia de silanos en vecindad del circonio, es decir que los sitios ácidos tipo Brønsted están vinculados a un enlace más o menos covalente de Si-O, debido a la presencia de un Zr vecino, por lo que se tiene entonces Si-OH-Zr. El incremento de la carga del catión de Zr es determinante de la acidez total de los óxidos mixtos.

Se puede observar que la fuerza ácida máxima va disminuyendo a medida que el contenido de sílice en las muestras es mayor (Tabla 3.IV.1). Por otra parte, comparando con los valores de E_i obtenidos para las muestras STA-s (Parte I, Capítulo 3) y ZA-s (Parte III, Capítulo 3), cuyos valores fueron 77,1 y -56,4, respectivamente, se visualiza un aumento importante para la muestra con mayor contenido de circonia (ZSA-2s), mientras que el valor de E_i estimado para los materiales que contienen mayor cantidad de sílice tiende al correspondiente a la de sílice pura.

Tabla 3.IV.1. Valores de potencial inicial (E_i) de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s.

Muestra*	E _i (mV)
ZSA-2s	101,1
ZSA-3s	75,2
ZSA-4s	73,6

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte IV

²⁹⁹ Miller, J.B., Ko, E.I., *Control of Mixed Oxide Textural and Acidic Properties by the Sol-Gel Method. Catal. Today*, 35 (1997) 269-292.

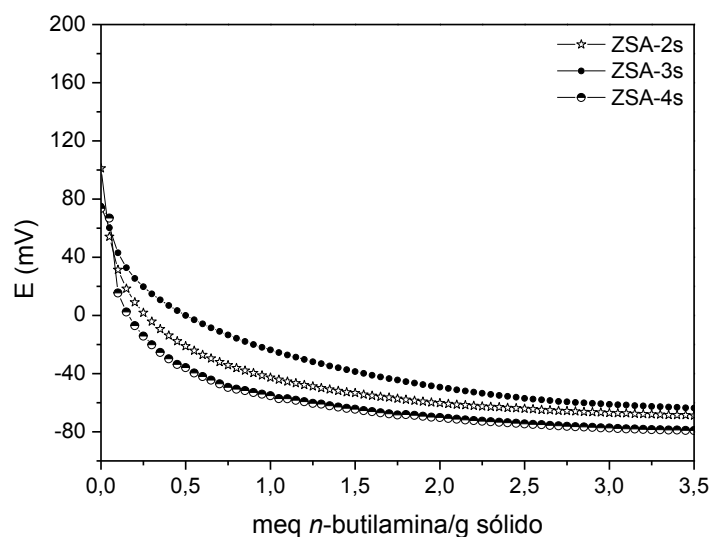


Figura 3.IV.3. Curvas de titulación potenciométrica de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s.

En el caso de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, la acidez resultante es una mezcla química que depende únicamente de las diferencias en ionicidad o covalencia de los óxidos puros. En este caso, el ZrO_2 es más iónico, entonces se espera acidez tipo Lewis cuando un catión de Zr es incorporado en una matriz más covalente, en este caso la matriz del SiO_2 . El comportamiento de la acidez como función del contenido de circonia sugiere que los sitios ácidos son creados por la incorporación de circonio en la estructura de la sílice, formando, probablemente, enlaces Si-O-Zr.

García Sancho y col.³⁰⁰ han evaluado la concentración superficial de sitios ácidos por medio de la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) y obtuvieron la acidez intrínseca o densidad de sitios ácidos de los óxidos mixtos ($\mu\text{moles de NH}_3/\text{m}^2$). En general se toma como criterio de análisis que la fuerza ácida depende de la temperatura de desorción del amoníaco: débil (100-200 °C), media (de 200-400 °C) y fuerte (> 400 °C)³⁰¹. Obtuvieron curvas amplias y no se logró desorción de amoníaco completa, incluso a 550 °C, evidenciando una distribución heterogénea de fuerza ácida, aunque fueron predominantes los sitios ácidos débiles ya que la mayoría del amoníaco se

³⁰⁰ García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., y col., Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glicerol to high added-value products. *Applied Catalysis A: General*, 433-434 (2012) 179-187.

³⁰¹ Berteau, P., Delmon, B., Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD. *Catalysis Today*, 5 (1989) 121-137.

desorbió entre 100 y 400 °C. El óxido mixto ZSA-2s mostró una acidez total más alta que la sílice mesoporosa pura, siendo notable el aumento de la acidez en el caso de este óxido con mayor contenido de Zr. En base a lo informado en la literatura³⁰², se puede concluir que los sitios ácidos se deben principalmente a la presencia de Zr en la red mesoporosa de sílice donde existen especies superficiales Zr(IV) deficientemente coordinadas.

En la Figura 3.IV.4 se presenta, a modo de ejemplo, la curva termogravimétrica obtenida para el óxido mixto ZSA-4s, donde el contenido de SiO₂/ZrO₂ es 3:1. En las curvas obtenidas para los tres óxidos mixtos sintetizados se observa una pérdida de peso entre 0 y 400 °C de 23,8%, 25,1% y 26,2% para los óxidos ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s, respectivamente. Esta pérdida está ligada a la evolución de agua fisisorbida y, a partir de ese momento, se observa una pérdida de masa mayor debida a la eliminación de productos orgánicos. Las curvas obtenidas son similares a aquellas que mostraron los óxidos puros sintetizados por separado

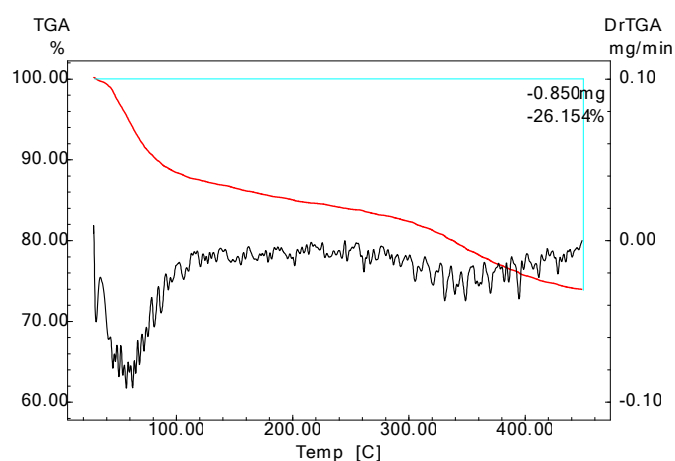


Figura 3.IV.4. Curva termogravimétrica (TGA-DTA) de la muestra ZSA-4s.

En las Figuras 3.IV.5 y 3.IV.6 se muestran los espectros FT-IR a altos valores (entre 4000 y 2000 cm⁻¹) y a bajos valores (2000 a 400 cm⁻¹) de número de onda, respectivamente, de los óxidos mixtos obtenidos, y en la Tabla 3.IV.2 se presentan las bandas de absorción características que mostraron las muestras sintetizadas.

³⁰² García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J.M., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., y col., Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production. *Appl. Catal. B*, 108-109 (2011) 161-167.

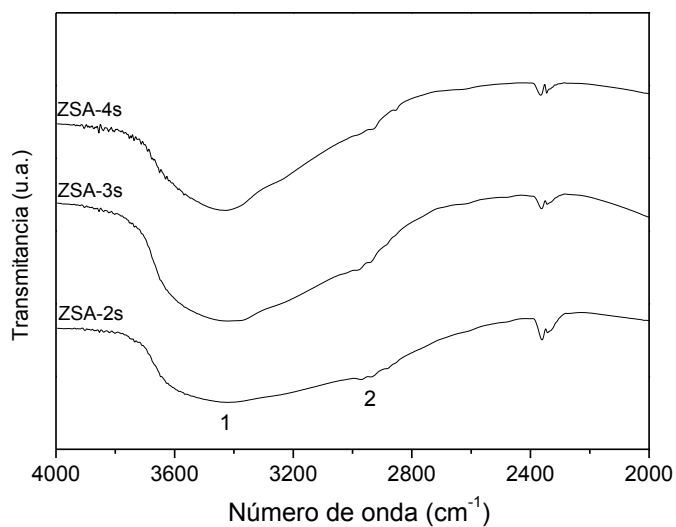


Figura 3.IV.5. Espectros FT-IR de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s a altos valores de número de onda.

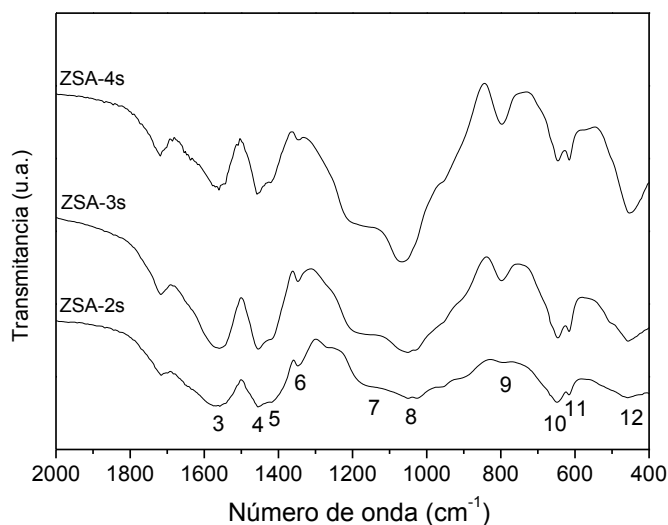


Figura 3.IV.6. Espectros FT-IR de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s, a bajos valores de número de onda.

Se puede observar en los espectros FT-IR de los óxidos mixtos SiO₂/ZrO₂, las bandas de absorción características que presentaron los óxidos puros sintetizados y que fueron analizados en las Parte I y III de este Capítulo, por lo cual sólo se analizarán las bandas más sobresalientes relacionadas a la formación de los óxidos de silicio/circonio.

Los tres sólidos preparados muestran una banda ancha de absorción en el rango de 3000-3700 cm^{-1} , que puede ser atribuida a los grupos O-H aislados en la superficie, debilitada en el caso del sólido con mayor contenido de zirconia (ZSA-2s). Esta banda sugiere la presencia de grupos hidrolizados de los precursores organometálicos, es decir, los grupos silanol (Si-OH) en superficie (Tabla 3.I.3, Capítulo 3). Solapadas dentro de esta banda se encontrarían aquellas características de la vibración de estiramiento $\nu(\text{OH})$ relacionada con agua libre en el ZrO_2 puro³⁰³ (grupos Zr-OH).

Tabla 3.IV.2. Bandas de absorción presentadas por las muestras sintetizadas.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
1	3700 – 3000	ν OH
2	2930	ν C-H
3	1640 – 1559	$\delta_s(\text{OH})/\text{CO}_2/\delta$ H-O-H
4	1456 – 1452	Zr-O-C
5	1422 – 1407	CO_2
6	1350 – 1346	δ C-H
7	1167 – 1132	ν_{as} Si-O-Si
8	1064 – 1033	ν_{as} Si-O-Si
9	800	ν_s Si-O-Si/ ν_s y ν_{as} (O-Zr-O)
10	652 – 644	Zr-O-Zr
11	618 – 610	Zr-OH ₂
12	454 – 446	δ Si-O-Si/ τ (O-Zr-O).

δ : vibración de deformación, δ_s : vibración de deformación simétrica, ν : vibración de estiramiento, ν_{as} : vibración de estiramiento asimétrica, ν_s : vibración de estiramiento simétrica, τ : vibración de torsión (bending) asimétrica.

Se observa que la intensidad de la banda observada a 1064-1033 cm^{-1} (Banda 8, Tabla 3.IV.2) correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de uniones Si-O-Si aumenta gradualmente a medida que el contenido de Zr en el óxido mixto disminuye. La banda alrededor de 800 cm^{-1} (Banda 9, Tabla 3.IV.2) está asociada al estiramiento

³⁰³ Flego, C., Carluccio, L., Rizzo, C., Perego, C., *Synthesis of mesoporous SiO_2 - ZrO_2 mixed oxides by sol-gel method. Catalysis Communications*, 2 (2001) 43-48.

simétrico Si-O-Si³⁰⁴ y también se observa que su intensidad aumenta a medida que aumenta el contenido de Si en el óxido mixto.

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos sintetizados (ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s) se presentan en la Tabla 3.IV.3. El valor obtenido para la muestra ZSA-2s sintetizada con una relación molar Si/Zr de 1:1 se encuentra dentro del error experimental de la técnica usada, por lo cual no se pudo analizar la isoterma obtenida para dicha muestra. En la Figura 3.IV.7 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N₂ de los óxidos mixtos de sílice/circonia sintetizados con ácido acético como catalizador y una relación molar Si/Zr de 2:1 y 3:1 (muestras ZSA-3s y ZSA-4s, respectivamente).

Tabla 3.IV.3. Propiedades texturales de las muestras ZTA-2s, ZTA-3s y ZTA-4s obtenidas con ácido acético como catalizador

Muestra*	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm ³ /g) t-plot
ZSA-2s	2,15**	-	-	-	-
ZSA-3s	141,20	0,07	21,07	33,42	0,04
ZSA-4s	332,40	0,16	19,51	26,93	0,10

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte IV

** Valor que se encuentra dentro del error experimental de la técnica.

El SiO₂ tiene el potencial de formar estructuras altamente porosas, dando valores de área superficial y volumen de poros altos, pero el ZrO₂ generalmente no presenta esas propiedades dando, comúnmente, valores de bajos de área superficial. Cuando se preparan materiales conteniendo ambos óxidos, SiO₂ y ZrO₂, las propiedades texturales del óxido binario pueden cambiar debido a la interacción entre ellos³⁰⁵. En la Figura 3.IV.7 se observan isothermas prácticamente de tipo I, características de materiales microporosos y dichos resultados concuerdan con los encontrados por Rodríguez Avendaño y col.³⁰⁶ para óxidos mixtos secados a temperatura ambiente. Las isothermas no presentan lazos de

³⁰⁴ Jiang, T.S., Zhou, X.P., Li, Y.H., Zhao, Q., Yin, H.B., Characterization of Zr-based MCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation or hydrothermal method. *Inorg. Mater.*, 47 (2011) 296-302.

³⁰⁵ Zhuang, Q., Miller, J.M., ZrO₂/SiO₂ mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration, *Applied Catalysis A: General*, 209 (2001) L1-L6.

³⁰⁶ Rodríguez Avendaño, R.G., de los Reyes, J.A., Montoya, J.A., Viveros, T., Preparation and characterization of mesoporous Titanium-silica and zirconia-silica mixed oxides. *Superficies y Vacío*, 19 (2006) 1-6.

histéresis, por lo que pueden ser representadas ya sea por la rama de adsorción o bien por la rama de desorción, ya que las dos se dan de la misma manera. Esto da como resultado que, en los poros de estos óxidos mixtos, las moléculas de nitrógeno se adsorben de la misma manera con que se desorben, por lo que se puede considerar que mayoritariamente tienen poros regulares cilíndricos, cerrados por un solo extremo.

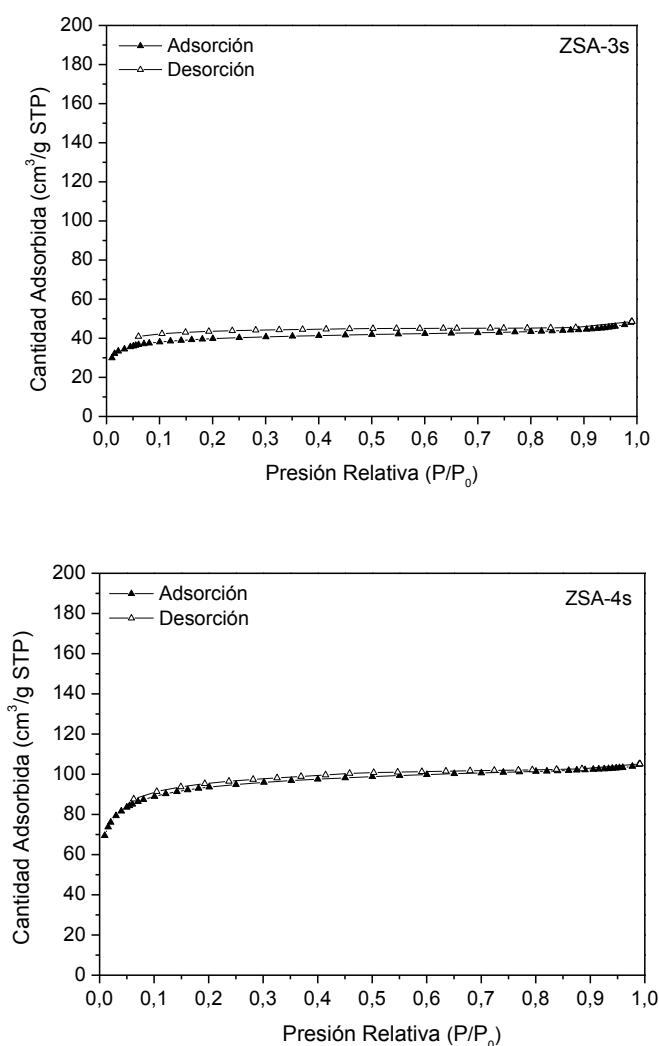


Figura 3.IV.7. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras ZSA-3s y ZSA-4s.

Debe aclararse que de acuerdo a la literatura de esta temática^{307,308}, el origen de la estructura textural del sistema SiO₂/ZrO₂ se localiza en la etapa de polimerización de los alcóxidos de metales durante la hidrólisis y gelificación, formando una red específica a escala molecular. Con el subsiguiente secado y calcinación, el gel se somete a una serie de

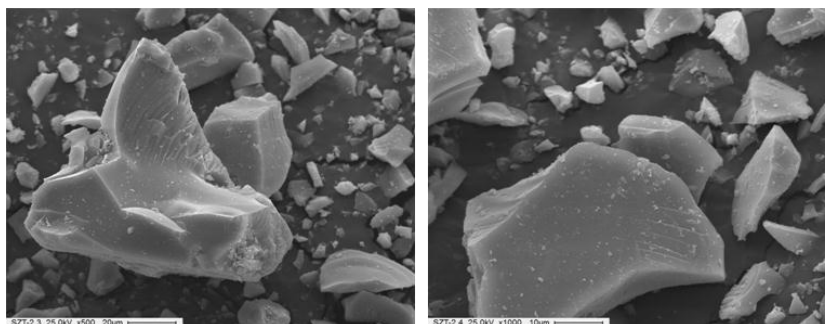
³⁰⁷ Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

³⁰⁸ Jones, R.W., *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, Londres, 1989.

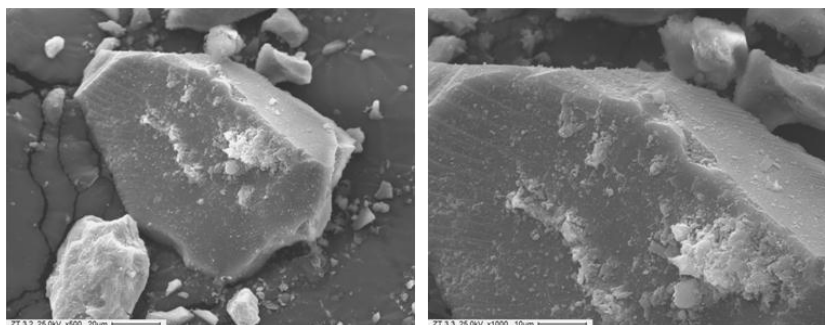
cambios químicos y físicos que conducen finalmente a un material altamente mesoporoso. En el caso de los sólidos sintetizados en este trabajo de Tesis esto no ocurrió, debido a que la temperatura de calcinación utilizada fue muy baja como para que se produzcan cambios estructurales en los óxidos.

Por su parte, la Figura 3.IV.8 muestra las micrografías SEM de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s.

ZSA-2s



ZSA-3s



ZSA-4s

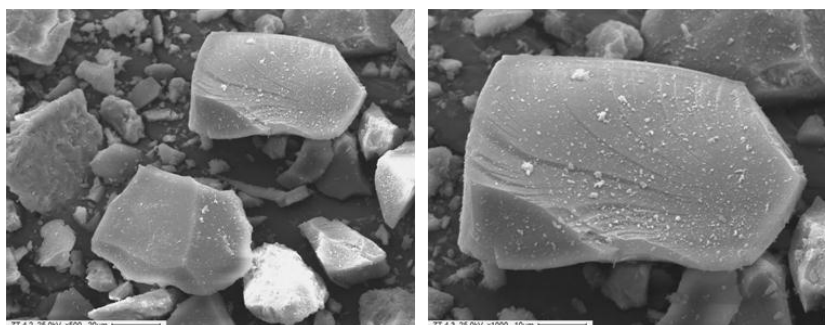


Figura 3.IV.8. Micrografías SEM de las muestras ZSA-2s, ZSA-3s y ZSA-4s (Magnificaciones: 500x y 1000x).

Para la mezcla de óxidos, la morfología observada está fuertemente relacionada a la fase detectada. Las muestras amorfas exhiben una distribución de partículas heterogénea, con partículas grandes (70-10 μm) rodeadas por pequeñas (1-2 μm). Las partículas tienen

superficies suaves sin porosidad y muestran el plano de fractura típico de los materiales vítreos³⁰⁹.

Por último, en la Figura 3.IV.9 se presenta la micrografía obtenida por TEM de la muestra ZSA-2s, óxido mixto de silicio/circonio obtenido usando ácido acético como catalizador. En esta micrografía se puede observar que no se presentan partículas segregadas de gran tamaño, es decir no existe evidencia de que estén presentes fases segregadas de sílice y circonia (micrografía Escala izquierda 50 nm, Figura 3.IV.9).

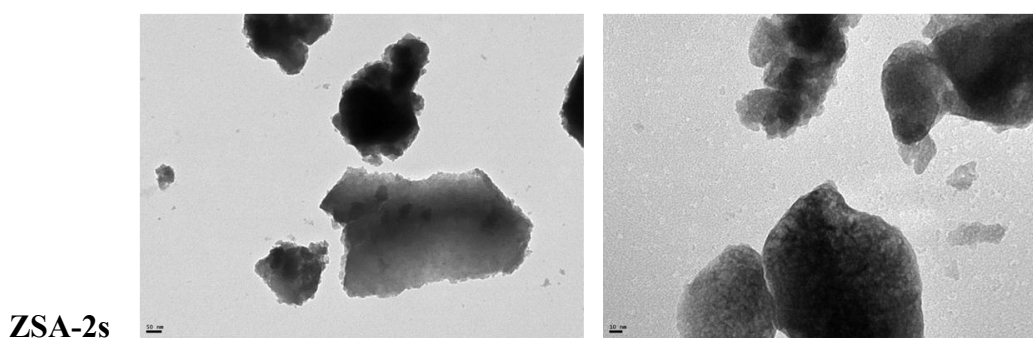


Figura 3.IV.9. Micrografía TEM de la muestra ZSA-2s (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm).

Otra región amorfa es visualizada en la micrografía (Escala derecha 10 nm, Figura 3.IV.9), en la cual se aprecia que el contraste se debe a la diferencia en espesor. El resultado de obtener estas micrografías del óxido mixto de silicio/circonio demuestra que estas zonas amorfas están presentes y sugiere que no existe segregación de fases.

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los óxidos de silicio/circonio obtenidos, puede decirse:

- Se sintetizaron óxidos mixtos de silicio/circonio con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando TEOS y *n*-propóxido de circonio como precursores y ácido acético como catalizador, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- Cuando se usan iguales cantidades de los precursores (1SiO₂:1ZrO₂) se obtiene un gel homogéneo y translúcido pero, a medida que aumenta la cantidad del precursor

³⁰⁹ Aguilar, D.H., Torres-González, L.C., Torres-Martínez, L.M., López, T., Quintana, P., Estudio de la cristalización de ZrO₂ en el sistema sol-gel: ZrO₂-SiO₂. Ciencia UANL, 6 (2003) 53-63.

de sílice en la síntesis ($2\text{SiO}_2:1\text{ZrO}_2$ y $3\text{SiO}_2:1\text{ZrO}_2$), aparecen una fase translúcida y una fase blanca opaca, lo cual podría ser atribuido a las diferentes velocidades de reacción durante la preparación.

- A través de los espectros FT-IR de los óxidos mixtos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ se observaron las bandas de absorción características que presentaron los óxidos puros sintetizados y, a medida que aumentó la cantidad de SiO_2 en la síntesis, se intensificaron las bandas características de este óxido.
- Por medio de la titulación potenciométrica se determinó que los óxidos mixtos poseen sitios ácidos fuertes, debido a que los valores de E_i se encuentran entre 70 y 100 mV.
- Los materiales obtenidos poseen baja área superficial cuando se sintetizan con una relación molar Si/Zr de 1:1, pero aumenta a medida que se agrega mayor cantidad de Si en la síntesis. Las isotermas son similares a las obtenidas para la sílice pura y prácticamente corresponden a isotermas Tipo I, características de sólidos microporosos.
- Las imágenes SEM indican que los óxidos mixtos sintetizados están formados por partículas de tamaño heterogéneo, de tamaño entre 2 y 70 μm .
- A través de las imágenes obtenidas por TEM se observa que, en los óxidos mixtos de silicio/circonio obtenidos usando ácido acético como catalizador, no se presentan partículas segregadas, por lo tanto no existe evidencia de que estén presentes fases segregadas de sílice y circonia.

PARTE V

Los polioxometalatos (POMs) son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que, a su vez, está constituido por oxígeno y un metal de transición. Presentan una gran variedad de tamaño, composición y forma, y pueden clasificarse en dos categorías: iso-polioxometalatos (también denominados homopolioxometalatos), constituidos por oxígeno y un solo metal, como los de estructura Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$; y hetero-polioxometalatos, como aquellos basados en la estructura primaria de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, que contienen un átomo diferente. Debe destacarse que en la bibliografía los términos polioxometalato o polioxoanión se usan indistintamente³¹⁰.

En lo referente a los POMs con estructura Keggin, el primer heteropolianión fue preparado por Berzelius en 1826³¹¹, quien obtuvo un precipitado cristalino amarillo, mediante acidificación de una solución de molibdato y fosfato y, un siglo más tarde, en 1933, Keggin³¹² determinó mediante difracción de rayos X la estructura de un compuesto similar al reportado por Berzelius, el anión politungstato de fórmula $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. De este modo se denominan como Keggin a los compuestos de fórmula general $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{m-}$, que son los POMs de mayor aplicación. En la fórmula general del heteropolianión Keggin, X representa al heteroátomo, generalmente un elemento de un grupo principal (como P^{5+} , As^{5+} , Ge^{5+} , Si^{4+} , B^{3+}) o un metal de transición (Cu, Fe, Co, entre otros, con diferentes estados de oxidación) y M son los átomos periféricos, donde principalmente son usados Mo^{6+} y W^{6+} . El factor corresponde a $m=8-n$, siendo n la valencia de X.

La forma de los aniones Keggin (Figura 3.V.1) les permite unirse levemente, porque entre otras propiedades, la distancia entre los centros de los aniones en el ácido $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ es de aproximadamente 10,10 Å, menos que dos veces la mayor distancia P-O en el anión (5,36 Å). Los espacios vacíos que quedan en el arreglo de aniones y los canales que penetran los cristales hexagonales, contienen agua de cristalización y cationes. Si el anión está altamente cargado o el catión es grande, el empaquetamiento preferido puede no dejar suficiente espacio para los cationes.

³¹⁰ Jeannin, Y.P., *The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure*. *Chemical Reviews*, 98 (1998) 51-76.

³¹¹ Gouzerh, P., M. Che, *From Scheele and Berzelius to Müller –Polyoxometalates (PMOs) revisited and the —missing link” between the bottom up and top down approaches*. *L'Actualité Chimique* 298 (2006) 1-14.

³¹² Keggin, J.F., *The structure and formula of 12-phosphotungstic acid*. *Proceedings of The Royal Society of London Series*, 144 (1934) 75-100.

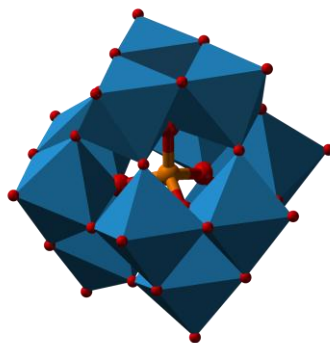


Figura 3.V.1. Estructura de un heteropoliácido (HPA) con estructura Keggin.

Estructuralmente, el poli-anión Keggin consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por una red compacta de doce octaedros MO_6 que, a su vez, están organizados en cuatro grupos M_3O_{13} , formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central³¹³. En la serie más lábil $[XM_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ existen los isómeros α y β , siendo el primero más estable en solución acuosa y el segundo estabilizado por mezclas de solventes orgánicos. Ambos isómeros pueden ser separados por cristalización fraccionada, o preparados separadamente variando las condiciones de acidificación de la mezcla de los oxoaniones simples. Los dos compuestos obtenidos en cada caso son similares en sus espectros y propiedades químicas, y pueden ser recristalizados sin cambios.

En cuanto a la nomenclatura pueden usarse diferentes formas, por ejemplo, el compuesto $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ puede llamarse ácido dodecamolibdofosfórico, ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de trihidrógeno, o dodecamolibdofosfato para el anión³¹⁴. El isómero α -Keggin, de simetría tetraédrica total T_d , contiene todos los metales periféricos equivalentes. Este isómero es el que posee la geometría más favorable para minimizar la repulsión coulombiana entre las tríadas de M_3O_{13} que forman cada grupo, pudiendo ser reducido sin variar su estructura³¹⁵.

³¹³ Török, B., Molnár, Á., Balogh, N., Kiricsi, I., Pálinkó, I., y col., *Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ in electrophilic reactions. Applied Catalysis A: General*, 158 (1997) L17-L25.

³¹⁴ Jeannin, Y.P., *The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure. Chemical Reviews*, 98 (1998) 51-76.

³¹⁵ López, X., Maestre, J.M., Bo, C., Poblet, J.M., *Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ relative stability ($M=W, Mo$ and X a main group element). J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 9571-9576.*

La estructura de los POMs está organizada de manera diferenciada³¹⁶, la estructura primaria está constituida por la estructura del heteropolianión; la estructura secundaria es el arreglo tridimensional de estos polianiones, los contraiones y moléculas adicionales y la estructura terciaria representa la forma en que las estructuras secundarias se acomodan formando partículas sólidas (incluyendo las moléculas de agua de hidratación) y está relacionada con propiedades estructurales como área superficial y tamaño de poros. Los POMs sólidos tienen una estructura iónica discreta, que incluye los iones relativamente móviles y sus protones o contra-cationes, como H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$ y agua de hidratación, a diferencia de las estructuras empaquetadas como zeolitas u óxidos³¹⁷.

Nomiya y Miwa³¹⁸ desarrollaron la idea de un índice de estabilidad estructural basada en una cadena $-O-M-O-M-O-$ alrededor del polioxometalato y sugirieron la analogía a una cadena (circuito) cerrada del tipo de sistemas π macrocíclicos, teniendo así algún tipo de propiedades aromáticas. Entonces, la facilidad de reducirse ($1 e^-$) y el pasar del color amarillo de los polioxomolibdatos (o tungstos) a la forma multivalencia de los *heteropolyblue* (*heteropolybrown*) puede considerarse análoga a la reducción de $1 e^-$ de los bencenoides como naftaleno o antraceno para el anión-radical coloreado correspondiente³¹⁹. Por otro lado, Pope³²⁰ demostró que la facilidad de reducción requiere la presencia de un octaedro MO_6 en donde uno solo de los seis oxígenos sea terminal.

Los HPA presentan una fuerza ácida alta, comparable con los superácidos, tanto en estado sólido como en solución. Esta fuerza ácida se incrementa por eliminación del agua de hidratación, provocada por la deshidratación de los protones, influyendo no sólo en la actividad catalítica, sino también en la selectividad de reacción cuando el HPA actúa como catalizador ácido³²¹. Este proceso es reversible y está acompañado por un cambio en el volumen de la celda Keggin.

³¹⁶ Li, G., Ding, Y., Wang, J., Wang, X., Suo, J., *New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 262 (2007) 67-76.

³¹⁷ Tsigdinos, G., *Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. Topics in Current Chemistry. Springer Berlin-Heidelberg*, (1978) 1-64.

³¹⁸ Nomiya, K., Miwa, M., *Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions. Polyhedron*, 3 (1984) 341-346.

³¹⁹ King, R.B., *Chemical applications of topology and group theory. Electron delocalization in early-transition-metal heteropoly- and isopolyoxometalates. Inorganic Chemistry*, 30 (1991) 4437-4440.

³²⁰ Pope, M.T., *Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues. Inorganic Chemistry*, 11 (1972) 1973-1974.

³²¹ Micek-Ilnicka, A., *The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308 (2009) 1-14.

3.V. Caracterización de sílice, circonia y sílice/circonia obtenidos utilizando ácido fosfomolibdico como catalizador

En este apartado del Capítulo 3 se presentan las muestras de los óxidos de sílice, de circonia y mixtos de sílice/circonia, preparadas usando un heteropoliácido (HPA), el ácido fosfomolibdico (HPM) como catalizador. Los detalles de su síntesis se indicaron en el Capítulo 2.

Las muestras STH y SMH corresponden a la síntesis de sílice utilizando TEOS (T) y MTMS (M) como precursores y HPM como catalizador (la caracterización de las muestras similares obtenidas con ácido acético, ácido clorhídrico o hidróxido de amonio como catalizador se presentó en la Parte I y la Parte II de este Capítulo); la muestra ZH corresponde al óxido de circonio obtenido empleando *n*-propóxido de circonio (*n*-PZ) como precursor y HPM como catalizador (la caracterización de la muestra similar pero preparada con ácido acético como catalizador se encuentra en la Parte III de este Capítulo) y, finalmente, la muestra ZSH, corresponde al óxido mixto obtenido a partir de TEOS y *n*-PZ como precursores de sílice y circonia, empleando HPM como catalizador, cuya síntesis se presentó en el Capítulo 2, y la caracterización de la muestra similar, pero obtenida con ácido acético como catalizador, se describió en la Parte IV del presente Capítulo.

En la Figura 3.V.2 se presentan las fotografías digitales de las muestras STH y SMH correspondientes a la sílice; la muestra ZH que corresponde a la circonia y la muestra ZSH representativa de los sólidos sintetizados a base de sílice/circonia (Capítulo 2, Parte IV), preparadas usando el ácido fosfomolibdico como catalizador. Lo primero que puede observarse en estas muestras, como distintivo, es el color verde esmeralda brillante que presenta la muestra STH, donde el color proviene del HPM. Es decir que el HPM en su combinación rédox, a luz ambiente, pasa de Mo(VI) (amarillo) a Mo(V) (azul), dando ese color verde en partículas vítreas. En la segunda muestra, la SMH, el precursor usado para la obtención de sílice fue el MTMS, a diferencia de la muestra STH donde el precursor fue TEOS. Aquí el verde brillante se convierte en un verde más claro y opaco que, si bien puede atribuirse a la rédox interna del HPM (como se mencionó anteriormente), los grupos $-CH_3$ del MTMS podrían interaccionar y contribuir a la presencia desigual de los Mo(VI) y Mo(V), obteniéndose este resultado.

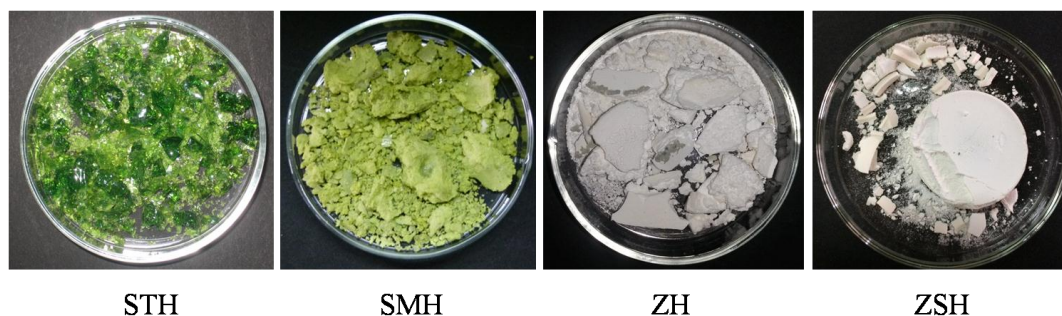


Figura 3.V.2. Fotografías digitales de muestras sintetizadas por el método sol-gel usando ácido fosfomolibdico como catalizador.

Para las muestras en las cuales el precursor es el *n*-propóxido de circonio y se usa el HPM como catalizador, las mismas presentan un color grisáceo en el caso de la ZH y más blanquecino para la ZSH (mixta sílice/circonia). Es importante recalcar que aquí la morfología es distinta y el color de las muestras podría hacer presuponer que la estructura primaria del HPM, en su mayoría, se ha desestabilizado. Los heteropolianiones Keggin pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, pudiéndose aislar el compuesto reducido en algunos casos. Las reducciones reversibles con uno y dos electrones producen los *heteropolyblue*. Estos productos de color azulado conservan su estructura original y los electrones adicionales se encuentran deslocalizados en ciertos átomos o uniones de la estructura Keggin³²².

Cálculos realizados para sistemas totalmente oxidados como $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ indican que el proceso de añadir un electrón es altamente endotérmico (de más de 3 eV cuando el anión está aislado), dada la elevada carga que soportan estos iones. Sin embargo, los orbitales del anión se estabilizan mediante las moléculas de disolvente, si la reacción ocurre en solución; o por los contraiones, si se encuentra en estado sólido. Así, su afinidad electrónica se convierte en positiva generando compuestos fuertemente oxidantes, y las reducciones multielectrónicas son irreversibles, provocando la descomposición del heteropolianión³²³, perdiendo así la coloración por la ausencia de las reacciones rédox.

Se obtuvieron diagramas de difracción de rayos X de las muestras secadas a temperatura ambiente (Figura 3.V.3). Los heteropoliácidos Keggin HPM presentan grupos de señales

³²² Buckley, R.I., Clark, R.J.H., *Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues*. *Coordination Chemistry Reviews*, 65 (1985) 167-218.

³²³ Mattes, R., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Von M. T. Pope. Springer-Verlag, Berlin 1983. XIII, 180 S, *Angewandte Chemie*, 96 (1984) 730.

características en los intervalos de 2θ comprendidos entre $7-10^\circ$, $17-23^\circ$ y $26-30^\circ$ ³²⁴. Para las muestras sintetizadas se puede observar la ausencia de estos picos, y la aparición de una banda ancha en $2\theta = 15-35^\circ$, atribuida a la sílice y/o la circonia amorfas. Además de esta banda ancha, otra banda aparece entre $2\theta = 5-12^\circ$, más pronunciada en las muestras silíceas. Esto indicaría que la fase activa del HPM estaría presente como clusters muy pequeños que no son detectables por XRD en forma de picos agudos y estrechos. Se podría decir que el HPM se encuentra altamente dispersado en las matrices de sílice y/o circonia sintetizadas y no existe segregación de fases.

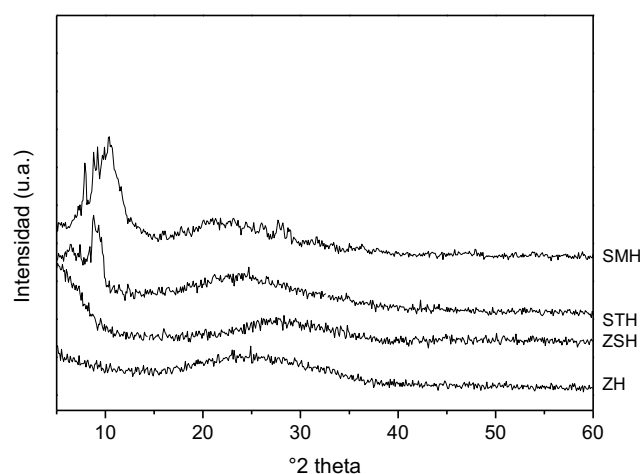


Figura 3.V.3. Diagramas de XRD de las muestras sintetizadas.

Para continuar con las caracterizaciones, en este caso las propiedades ácidas de las muestras sintetizadas, es importante conocer la manera en que influye el agua de hidratación en los HPA. Los HPA hidratados, que usualmente contienen entre 11 y 28 moléculas de agua por unidad Keggin a temperatura ambiente, son moderadamente solubles en solventes orgánicos polares tales como etanol, éter, acetona, ácidos carboxílicos y ésteres, en los cuales el HPA anhidro es escasamente soluble. El grado de hidratación en los compuestos con estructura Keggin cumple una función muy importante, tanto en sus propiedades estructurales como ácidas.

Para la determinación de las propiedades ácidas fue utilizada la titulación potenciométrica con *n*-butilamina. En este método potenciométrico, la diferencia de potencial medido se alcanzaría a partir de la contribución de distintos potenciales, dependiendo de los

³²⁴ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Bokorov, M.T., y col., *Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method. Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 465-470.

electrodos usados. Pero podría decirse que la diferencia de potencial medida está determinada principalmente por el entorno ácido dado fuera de la membrana del electrodo de vidrio (Capítulo Apéndices, Apéndice VII). El electrodo está inmerso en el medio dado por la fina dispersión de partículas de sólido, que poseen una determinada acidez superficial³²⁵. En la Tabla 3.V.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales medidos para las muestras sintetizadas y en la Figura 3.V.4 se muestran las curvas potenciométricas obtenidas.

Tabla 3.V.1. Valores de potencial inicial (E_i) de las muestras preparadas usando HPM como catalizador.

Muestra*	E_i (mV)
HPM	800,1
STH	463,6
SMH	781,0
ZH	19,2
ZSH	177,2

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte V

El HPM presenta tres tipos de sitios, muy fuertemente ácidos (Apéndice VII), a 800, 700, 200 mV y, por último, fuertes a 75 mV (Figura 3.V.4). Sin embargo, como los HPA son altamente solubles en medios polares, es importante destacar que en la síntesis de las muestras presentadas, el HPM fue disuelto en etanol anhidro para realizar la síntesis. Los valores de E_i obtenidos indican que las muestras que contienen precursores de sílice poseen sitios fuertemente ácidos y sus curvas potenciométricas indican que tienen menor cantidad de sitios ácidos disponibles que el HPM másico, ya que el plateau comienza alrededor de 0,75 mEq *n*-butilamina/g de sólido. En las muestras STH, SMH y ZSH se observa que el empleo del HPM como catalizador en las síntesis aumenta notablemente la acidez de los sólidos finales obtenidos comparando con las preparadas con otros catalizadores ácidos. Las muestras mencionadas presentan sitios ácidos muy fuertes y, en el caso de la muestra ZH, la curva presenta un número de sitios ácidos extremadamente bajo, que son además sitios débiles, aunque levemente mayor que el de la circonia obtenida usando ácido acético como catalizador.

³²⁵ Pecchi, G., Tesis, Universidad de Concepción, Chile, 1980.

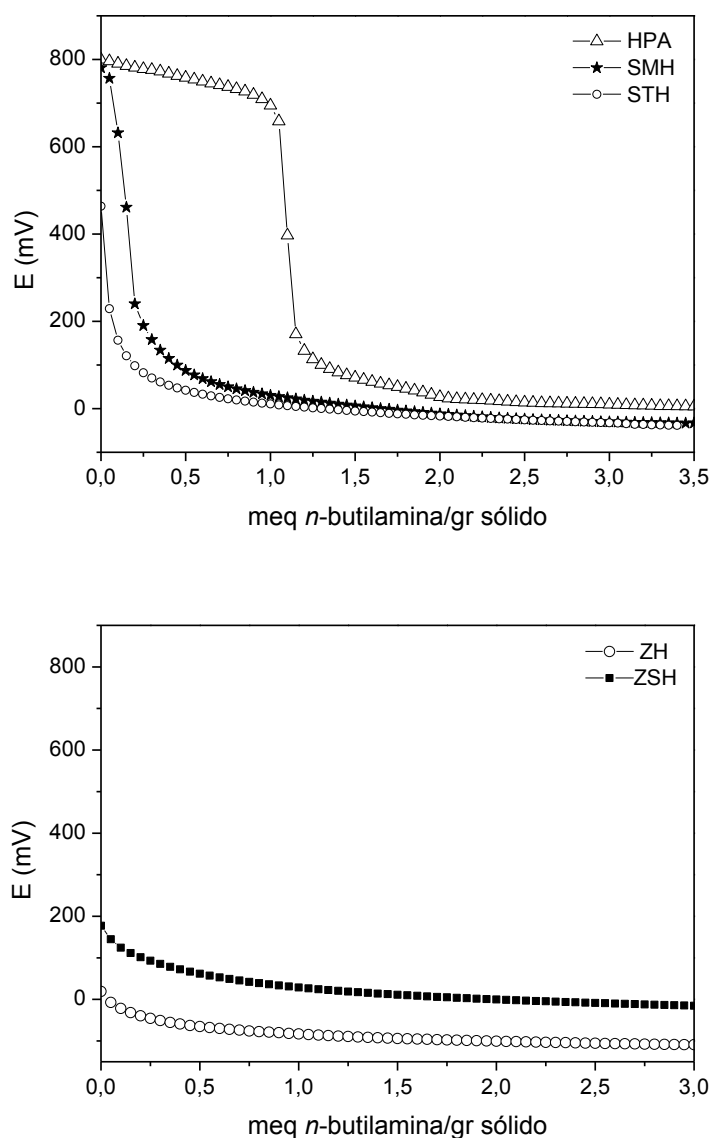


Figura 3.V.4. Curvas de titulación potenciométrica de las muestras sintetizadas utilizando ácido fosfomolibdico como catalizador y la curva correspondiente al HPM másico.

Los heteropoliácidos son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Los HPA presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen. De esta manera, la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión, debido a la presencia de los dobles enlaces $M=O$, que polarizan la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos del interior de la estructura. A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez Brönsted relativamente alta, cien veces

mayor que el ácido sulfúrico cuando se aplica en forma sólida o en medio no acuoso y mayor que la de los sólidos ácidos clásicos, como alúminas, sílices y zeolitas³²⁶. Por otro lado, los HPA tienen una alta conductividad protónica a temperatura ambiente, comparable a la de los ácidos minerales comunes, ya sea cuando se encuentra en solución o en estado cristalino (esta conductividad protónica depende del número de moléculas de agua de la estructura). En solución acuosa los HPA están completamente disociados presentando una fuerza ácida que depende débilmente de su composición. De este modo, el ácido más fuerte en la serie de Keggin resulta ser el ácido dodecatungstofosfórico. Las constantes de disociación (pK1) para $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ son 1,6 y 2,0, respectivamente³²⁷. Estudios mediante ^{17}O NMR permitieron establecer que la distribución protónica de los HPA en solución tiene lugar principalmente sobre los átomos de oxígeno puente entre dos átomos metálicos³²⁸. En cambio, en estado sólido los protones forman parte de la estructura cristalina, quedando protonados solamente los átomos de oxígeno más accesibles³²⁹.

En las Figuras 3.V.5, 3.V.6 y 3.V.7 se presentan las curvas termogravimétricas obtenidas para las muestras STH, ZH y ZSH. En las curvas obtenidas para las cuatro muestras sintetizadas con HPM como catalizador existe una pérdida de peso de 14,5%, 15,3%, 29,5% y 24,8% para los óxidos STH, SMH, ZH y ZSH, respectivamente, en el rango de temperaturas estudiado (20-450 °C). Popa y col.³³⁰ analizaron las curvas termogravimétricas del ácido fosfomolibdico puro (HPM), y observaron que se produce una gran pérdida de masa hasta 120 °C asignada al agua unida al cristal hidratado con diferentes números de moléculas de agua y entre 150 y 350 °C no se observan cambios de peso o efectos térmicos. En adición, Hodnett y col.³³¹ establecieron que recién a temperaturas de 400 °C se produciría la pérdida de agua constitutiva (1,5 moléculas de agua por unidad Keggin) y después de esta pérdida de peso, los picos exotérmicos a 439 y 508 °C fueron asignados al colapso de la estructura Keggin y a la cristalización de los

³²⁶ Romanelli, G.P., Autino, J.C., Blanco, M.N., Pizzio, L.R., *Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranlation and depyranlation. Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 209-215.

³²⁷ Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. Chemical Reviews*, 98 (1998) 171-198.

³²⁸ Kozhevnikov, I.V., *Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 37 (1995) 311-352.

³²⁹ Ruiz, D.M., *Síntesis sustentable de fenilpropanoides: cinamatos de arilo, 4-fenilcumarinas, dihidrocumarinas y dihidroangelicinas. Tesis Doctoral, UNLP, 2009, La Plata, Argentina.*

³³⁰ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Holclajtner-Antunovic', I., *Mesoporous silica directly modified by incorporation or impregnation of some heteropolyacids: Synthesis and structural characterization. Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 19-25.

³³¹ Hodnett, B.K., Moffat, J.B., *Application of temperature-programmed desorption to the study of heteropoly compounds: Desorption of water and pyridine. J. Catal*, 88 (1984) 253-263.

óxidos resultantes. Analizando las muestras síliceas sintetizadas, puede decirse la pérdida de masa producida entre 20 y 450 °C se debe tanto al agua fisisorbida de la superficie de la sílice y a la pérdida de agua de cristalización del HPM. Sin embargo, para el óxido de circonio y el óxido mixto sintetizados, la pérdida de peso estaría ligada principalmente al agua fisisorbida en la superficie del óxido, ya que el HPM posiblemente se encontraría en gran parte desestabilizado

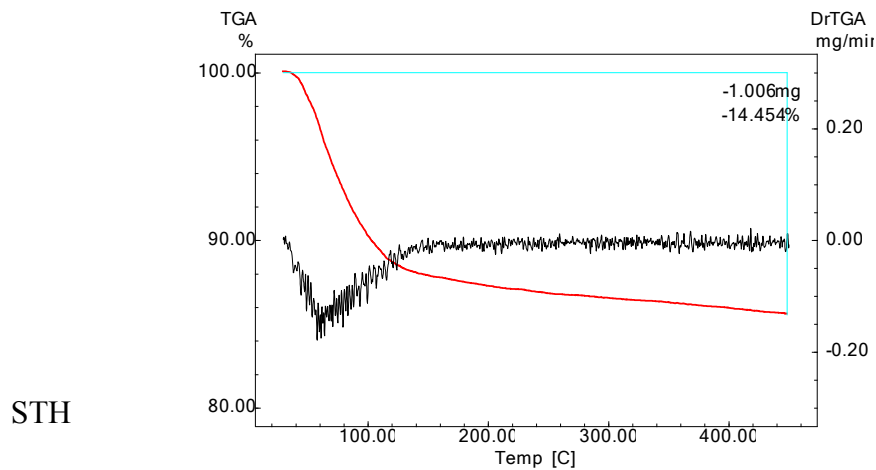


Figura 3.V.5. Curva termogravimétrica (TGA-DrTGA) de la muestra STH.

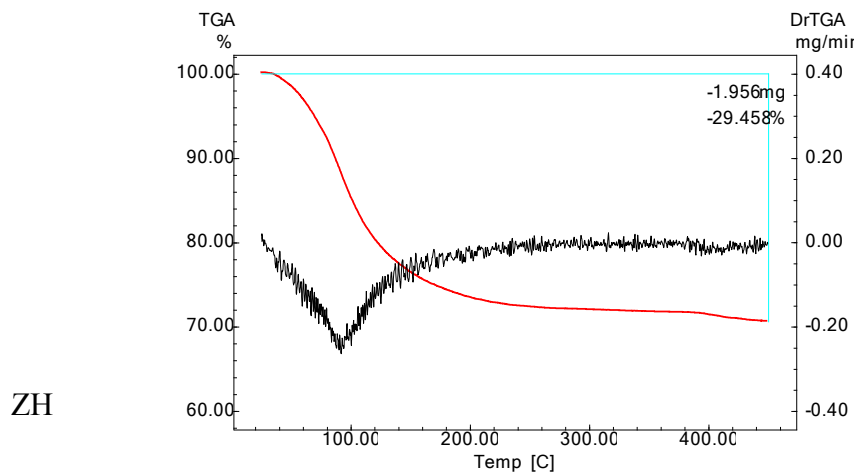


Figura 3.V.6. Curva termogravimétrica (TGA-DrTGA) de la muestra ZH.

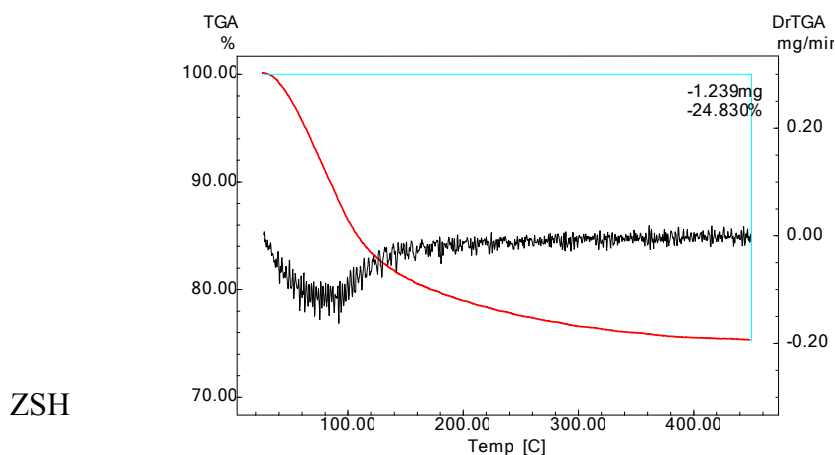


Figura 3.V.7. Curva termogravimétrica (TGA-DrTGA) de la muestra ZSH.

En relación a lo mencionado previamente, antes del análisis mediante FT-IR, se analizará el entorno electrónico de un HPA. El reemplazo o la eliminación de un átomo de Mo^{+6} tiene efecto en la estructura de Keggin base, hay un debilitamiento de la interacción P-O_a y los protones se encuentran principalmente en los puentes de agua formando H_5O_2^+ . Los átomos de oxígeno que constituyen la estructura primaria Keggin pueden clasificarse en cuatro clases, y poseen simetría equivalente (Figura 3.V.8):

O_a internos unidos al tetraedro central con las cuatro tríadas de octaedros MO_6 ;

O_b que conectan los grupos M_3O_{13} a través de los vértices;

O_c que unen los octaedros a través de las aristas para formar las tríadas;

O_d terminales.

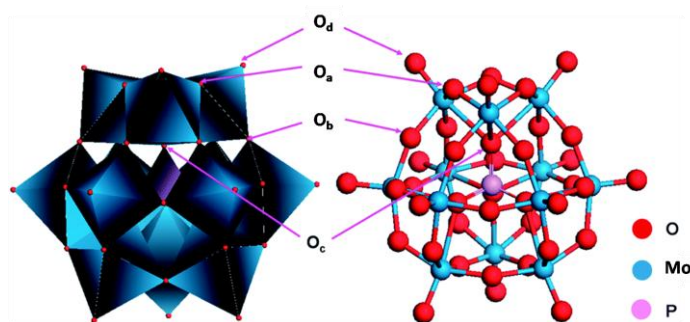


Figura 3.V.8. Posición de los oxígenos en la estructura primaria Keggin³³².

³³² Jiang, S.P., Functionalized mesoporous structured inorganic materials as high temperature proton exchange membranes for fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 7637-7655.

Estas modificaciones cambian las cargas de los diferentes átomos de oxígeno de la estructura primaria de Keggin, principalmente los O_b y esto puede estar relacionado con una mayor fuerza ácida³³³. El entorno electrónico del P en los heteropoliácidos con estructura Keggin es complejo, localmente debe considerarse la unión $P-O_a$, recordando que dicho átomo de oxígeno interno resulta enlazado a tres átomos metálicos M. Se debe tener presente, además, que todo efecto de interacción sobre los O_d (repulsiones anión-anión, interacción catión-anión, uniones hidrógeno) afectarán a los átomos de oxígenos internos O_a y, por lo tanto, al desplazamiento químico del átomo de P. Las moléculas de agua de hidratación que acompañan al HPM tendrán efecto sobre el desplazamiento químico debido a la formación de agua protonada, la que se conecta con los oxígenos terminales mediante puentes hidrógeno y a algunos protones del HPM que están directamente unidos a los oxígenos de la red.

En las Figuras 3.V.9 y 3.V.10 se observan los espectros FT-IR a bajos valores (2000 a 400 cm^{-1}) de número de onda de las distintas muestras estudiadas, y en la Tabla 3.V.2 se presentan las bandas de absorción características del HPM. El espectro FT-IR del ácido fosfomolibdico ha sido estudiado previamente³³⁴, y las principales señales que lo caracterizan se observan a 1064 cm^{-1} para ($P-O_a$), 964 cm^{-1} para ($Mo=O_d$), 871 cm^{-1} para ($Mo-O_b-Mo$) y 784 cm^{-1} para ($Mo-O_c-Mo$)^{335,336}.

El espectro vibracional del ácido másico, con estructura Keggin, como el ácido fosfomolibdico, se ve modificado de acuerdo a la naturaleza de los elementos que lo rodean. En la Figura 3.V.9, puede observarse que las bandas del HPM se preservan en las muestras silíceas sintetizadas (STH y SMH), aunque son más anchas y están parcialmente solapadas con las intensas bandas de absorción que presentan los óxidos de silicio. En las muestras ZH y ZSH (Figura 3.V.10), las bandas características del HPM másico no se observan, hecho que puede atribuirse a una desestabilización estructural producida en el

³³³ Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., *Catalysis by polyoxometalates. Part 3, Influence of Vanadium (V) on the thermal stability of 12-metallophosphoric acids from in situ infrared studies.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3913-3920.

³³⁴ Vázquez, P., Blanco, M., Cáceres, C., *Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid.* *Catalysis Letters*, 60 (1999) 205-215.

³³⁵ Bridgeman A.J. *Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions.* *Chem. Phys.*, 287 (2003) 55-69.

³³⁶ Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Frank, R., Thouvenot, R., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure.* *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207-216.

heteropoliácido presente en las muestras, en concordancia con lo dicho anteriormente, si bien se encuentran también superpuestas a las bandas correspondientes a los óxidos.

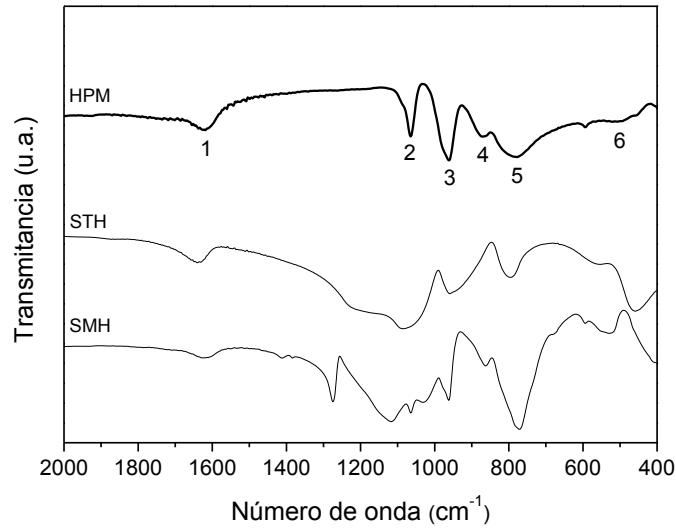


Figura 3.V.9. Espectros FT-IR de las muestras silíceas sintetizadas usando ácido fosfomolibdico como catalizador, a bajos valores de número de onda.

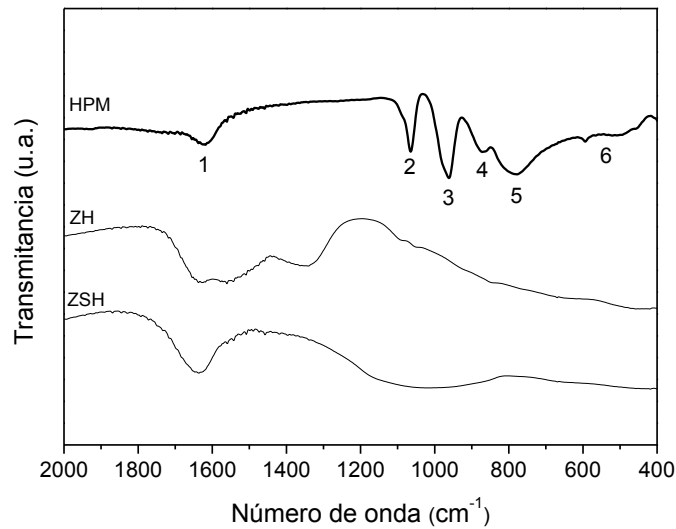


Figura 3.V.10. Espectros FT-IR de las muestras de circonio y sílice/circonio sintetizadas usando ácido fosfomolibdico como catalizador, a bajos valores de número de onda.

Tabla 3.V.2. Bandas de absorción del ácido fosfomolibdico.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
1	1620	δ H-O-H
2	1064	ν_{as} P-O _a
3	964	ν_{as} Mo=O _d
4	871	ν_{as} Mo-O _b -Mo
5	782	ν_{as} Mo-O _c -Mo
6	600-500	ν_{as} M-O _b -M y ν_{as} M-O _c -M

δ : vibración de deformación, ν : vibración de estiramiento, ν_{as} : vibración de estiramiento asimétrica.

Considerando las bandas de FT-IR del HPM incorporado en las síntesis de las muestras STH, SMH, ZH y ZSH, se hará un análisis de la conservación de la estructura dentro de las matrices obtenidas. En el rango de la región espectral 880-860 y 810-770 cm^{-1} , las bandas son habitualmente atribuidas a vibraciones de los puentes "inter" (Mo-O_b-Mo) e "intra" (Mo-O_c-Mo) de los grupos (Mo₃O₁₃). Estos últimos son particularmente fuertes y largos.

Cálculos teóricos³³⁷ muestran que las cargas portadas por los átomos O_b y O_c son cercanas y que la longitud de los enlaces Mo-O es similar. Las constantes de fuerza de los enlaces Mo-O_b y Mo-O_c son por consiguiente muy próximas y existen, en dicha zona, bandas que a su vez se presentan en la sílice y la circonia puras, pudiendo superponerse en los espectros de las muestras presentadas en las Figuras 3.V.9 y 3.V.10. En este caso, las dos vibraciones Mo-O_b-Mo y Mo-O_c-Mo son cuplas que conducen a dos componentes en el espacio que dependen de la fuerza de acoplamiento. Por lo tanto, la atribución de cada una de las bandas a dos vibraciones de puente hará razonable considerar estos dos grupos como el ensamble de pares de vibraciones de puente. De todos modos, con el fin de simplificar, se puede considerar a las dos frecuencias como correspondientes a una vibración de puente aislado, aunque esto no sea del todo correcto. Además, en la Figura 3.V.9 se observaron bandas a 1062 y 1081 cm^{-1} correspondientes a un enlace (P-O_a) modificado; entre 900 y 1000 cm^{-1} se encuentra la banda atribuida al enlace (M-O_d); y en la zona entre 600 y 500 cm^{-1} se observan bandas relacionadas a los enlaces (M-O_b-M) y (M-O_c-M),

³³⁷ Paul, J.F., Fournier, M., *First principles study of the activation of methane on defects of heteropolyanion structures: A simple way to model oxide surfaces*. Eds. D.G. Truhlar & K. Morokuma, ACS Symposium, 721, Cap. 26, (1999) 333-345.

respectivamente. Cabe aclarar que estas bandas se encuentran en la misma región en que los óxidos de silicio y de circonio presentan bandas, por lo que es muy difícil definir la superposición entre las bandas respecto a las correspondientes de los óxidos.

En relación a las bandas en la zona de agua de hidratación y diversos grupos OH, éstas se observan en la región de 3600 a 3000 cm^{-1} (no mostradas). La banda ancha y más intensa corresponde a la sílice hidrofílica, que tiende a asemejarse a la que presentan el HPA y la muestra ZH, mientras que la banda en esa región correspondiente a la muestra preparada usando MTMS como precursor es mucho más plana por sus características hidrofóbicas.

Las propiedades texturales de las muestras STH, SMH, ZH y ZSH, se presentan en la Tabla 3.V.3. El área superficial específica BET de los HPA se encuentra en un valor entre 3 y 10 m^2/g ³³⁸ y la inclusión de los mismos dentro de la matriz de sílice o circonia da valores de área superficial mayores.

Tabla 3.V.3. Propiedades texturales de las muestras obtenidas con ácido fosfomolibdico como catalizador.

Muestra*	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm^3/g) t-plot
STH	220,5	0,1	22,7	24,1	-
SMH**	-	-	-	-	-
ZH	50,3	-	25,6	44,6	-
ZSH	188,6	-	19,8	45,9	-

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte V

** Valor por debajo del error de la técnica usada.

Se observa que la presencia de HPM condujo a una disminución del valor de área superficial específica de la muestra silicea STH frente al que presentó la muestra sintetizada con ácido acético como catalizador en las mismas condiciones de síntesis (464,0 m^2/g para la muestra STA-sa frente a 220,5 m^2/g para la muestra STH. Véase Parte

³³⁸ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Bokorov, M.T., Halasz, J., Structure and texture of some keggin type heteropolyacids supported on silica and titania. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7 (2005) 3169-3177.

I, Capítulo 3). Dicho resultado es equivalente al informado por Popa y col.³³⁹ en su trabajo sobre HPM soportado sobre sílice mesoporosa. En cuanto a la S_{BET} de la muestra sintetizada con MTMS como precursor, se observa que se obtiene un valor que cae dentro del error experimental de la técnica, al igual que cuando la muestra se sintetiza con ácido acético como catalizador, por lo tanto la utilización del HPM no afecta las propiedades texturales del sólido obtenido. Sin embargo, las muestras de circonio y sílice/circonio presentan un aumento en el área superficial específica cuando se emplea HPM como catalizador en la síntesis. Mientras que el óxido de circonio ZA-s (Parte III, Capítulo 3) y el óxido mixto ZTA-2s (Parte IV, Capítulo 3), obtenidos con ácido acético como catalizador, no presentaron áreas superficiales específicas altas, cuando se utiliza el HPM como catalizador el valor asciende a $50,3 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra ZH y un valor mayor aún de $188,6 \text{ m}^2/\text{g}$ presenta la muestra ZSH.

En la Figura 3.V.11 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras STH, ZH y ZSH preparadas con ácido fosfomolibdico como catalizador. Se observa que la isoterma obtenida para la sílice es de Tipo I, correspondiente a sólidos microporosos, al igual que la obtenida con ácido acético como catalizador. En cuanto a las isotermas obtenidas para el óxido de circonio y el óxido mixto sílice/circonia las mismas se asemejan a las de Tipo II, correspondiente a sólidos poco porosos, que presentan meso y macroporosidad.

Por otra parte, la Figura 3.V.12 muestra las micrografías SEM de las muestras STH, SMH, ZH y ZSH, obtenidas mediante síntesis sol-gel usando ácido fosfomolibdico como catalizador. Puede apreciarse que el tamaño de partícula disminuye cuando se pasa de las sílices a las muestras que contienen circonia, presentando estas últimas aglomeraciones de partículas pequeñas. Asimismo, en todas las muestras sintetizadas se observan partículas con forma y tamaño heterogéneos.

³³⁹ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Bokorov, M.T., y col., *Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method. Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 465-470.

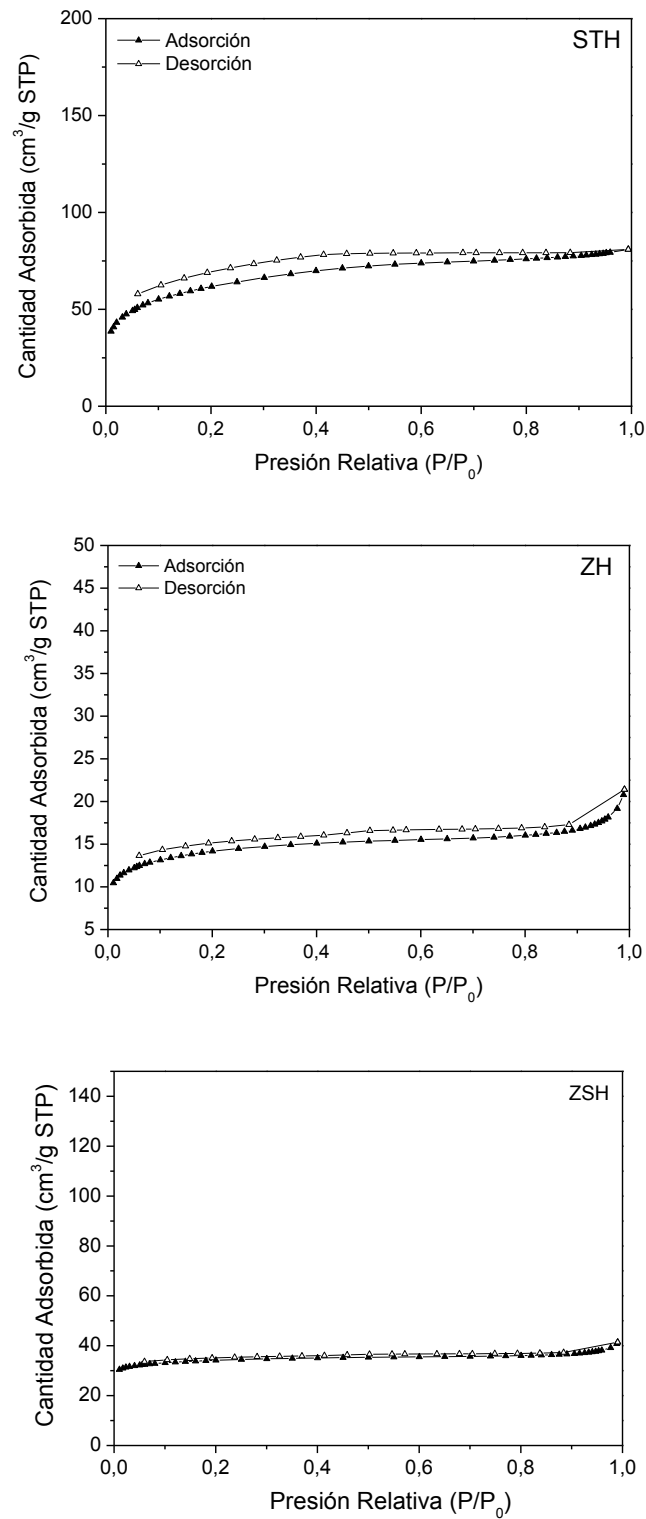


Figura 3.V.11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para las muestras STH, ZH y ZSH, obtenidas usando ácido fosfomolibdico como catalizador.

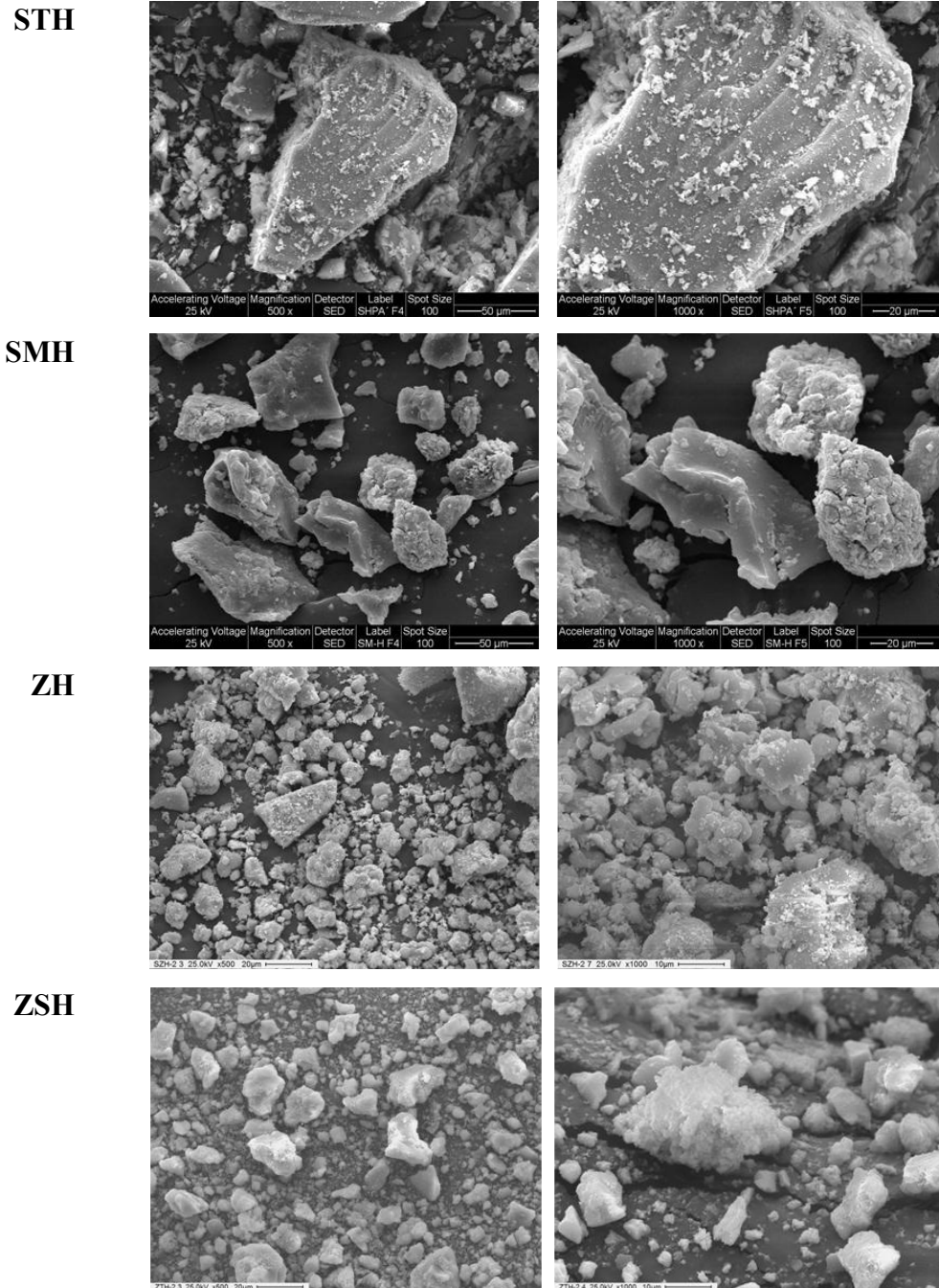


Figura 3.V.12. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas con ácido fosfomolíbldico como catalizador (Magnificaciones: 500x y 1000x).

La Figura 3.V.13 muestra las micrografías TEM de las muestras STH, SMH, ZH y ZSH, obtenidas usando ácido fosfomolíbldico como catalizador en la síntesis sol-gel. Puede observarse la presencia de aglomeraciones en las muestras silíceas, las cuales pueden ser atribuidas a la presencia del HPM en los poros de las mismas. Sin embargo, cuando se observan las muestras ZH y ZSH, las mismas presentan zonas oscuras de partículas

pequeñas aglomeradas en forma separada (Figura 3.V.13, escala izquierda 50 nm para la muestra ZH y 20 nm para la muestra ZSH), mientras que con una escala de 10 nm se visualiza que presentan la misma morfología, pudiéndose observar partículas con forma esférica en algunos sectores.

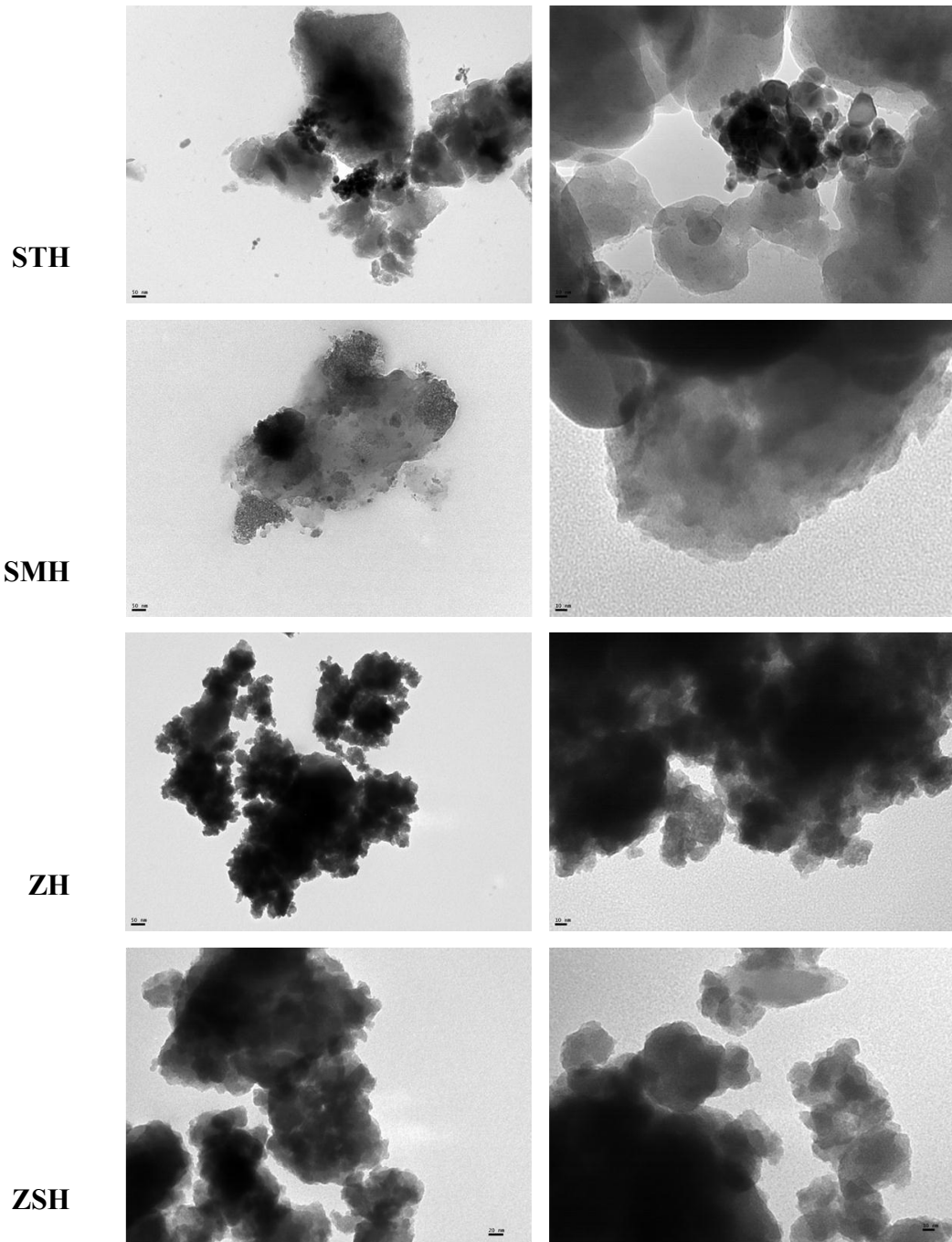


Figura 3.V.13. Micrografías TEM de las muestras STH, SMH, ZH (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm) y ZSH (Escala izquierda 20 nm, escala derecha 10 nm).

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras sintetizadas con ácido fosfomolibdico como catalizador, puede decirse:

- Se sintetizaron, mediante el método sol-gel con ácido fosfomolibdico como catalizador, óxidos de silicio, óxido de circonio y óxidos mixtos sílice/circonia con estructura amorfa, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- La incorporación del HPM se visualiza claramente en las muestras síliceas sintetizadas, generando un color verde esmeralda brillante en la muestra STH, y un color verde claro y opaco en la muestra SMH. Para las muestras en las cuales el precursor es el *n*-propóxido de circonio, las mismas presentan un color grisáceo en el caso del óxido ZH y más blanquecino en el caso del sólido ZSH (óxido mixto sílice/circonia), lo cual puede hacer presuponer que la estructura primaria del HPM, en su mayoría, se ha desestabilizado.
- Los sitios fuertemente ácidos del HPM másico influyen notablemente en la acidez de los óxidos de silicio y el óxido mixto sintetizados, aumentando en gran medida la acidez en comparación con los sólidos obtenidos con ácido acético como catalizador. En el caso de la muestra ZH, la curva presenta un número de sitios ácidos extremadamente bajo, que son además sitios débiles.
- A través del análisis de las curvas termogravimétricas de las sílices sintetizadas, puede establecerse que la pérdida de masa producida entre 20 y 450 °C se debe tanto a la evolución del agua fisisorbida en la superficie de la sílice y a la pérdida de agua de cristalización del HPM. Sin embargo, para los óxidos de circonio y óxidos mixtos sintetizados, la pérdida de peso estaría ligada principalmente al agua fisisorbida en la superficie del óxido, ya que el HPM se encontraría desestabilizado en gran parte.
- Mediante análisis por FT-IR se observó que las bandas del HPM se preservan en las muestras síliceas sintetizadas (STH y SMH), pero son más anchas y parcialmente solapadas debido a las intensas bandas de absorción que presentan los óxidos de silicio. En las muestras ZH y ZSH las bandas características del HPM no se observan, probablemente debido a la desestabilización estructural del heteropoliácido en estas muestras.

- El empleo de HPM como catalizador en la síntesis condujo a una disminución del valor del área superficial específica de la muestra silícea sintetizada usando TEOS como precursor, comparada con las obtenidas utilizando otros catalizadores. Sin embargo, las muestras de circonia y sílice/circonia presentaron un aumento en el área superficial respecto de las preparadas empleando ácido acético como catalizador. En cuanto a la S_{BET} de la muestra sintetizada con MTMS como precursor, el uso del HPM no afectó las propiedades texturales del sólido obtenido respecto del sintetizado con ácido acético como catalizador, cayendo dicho valor dentro del error experimental de la técnica.
- Las imágenes adquiridas mediante SEM indicaron que las muestras de circonia preparadas usando ácido fosfomolibdico como catalizador presentan una disminución de tamaño de partícula comparadas con las de los óxidos de silicio, presentando las primeras aglomeraciones de partículas pequeñas.
- A través de las imágenes obtenidas por TEM se observó para las muestras silíceas la aglomeración de partículas, que puede ser atribuida a la presencia del HPM en los poros de las mismas. Las muestras ZH y ZSH presentaron zonas oscuras de partículas pequeñas aglomeradas en forma separada, aunque tienen la misma morfología, pudiéndose observar partículas con forma esférica en algunos sectores.

PARTE VI

Como se mencionó en el Capítulo 1, las propiedades antimicrobianas de la plata (Ag) se han conocido durante muchos siglos. Se ha utilizado para reservorios de agua y de otros líquidos almacenados por los fenicios, en botellas que se recubrían con Ag para prevenir la contaminación por microorganismos. Incluso, en 1884 se convirtió en una práctica común administrar gotas de nitrato de plata acuoso a los ojos de los recién nacidos para prevenir la transmisión de *Neisseria gonorrhoeae* desde madres infectadas a los niños durante el parto³⁴⁰.

En 1893, se observó la eficacia antibacteriana de varios metales y, por ejemplo, la Ag se hizo de uso común en los tratamientos médicos, como los de los soldados heridos en la Primera Guerra Mundial, para impedir el crecimiento microbiano. Más tarde se encontró que, de todos los metales con propiedades antimicrobianas (Cu, Au, Zn, Ag), la Ag tiene la acción antibacteriana más eficaz y menos tóxica para las células animales³⁴¹. Una vez que se descubrieron los antibióticos, el uso de Ag como agente bactericida disminuyó, sin embargo, luego de un tiempo de empleo de los antibióticos sobrevino la aparición de cepas resistentes a los mismos.

Debido a la creciente resistencia a los antibióticos, y ante el conocimiento que los metales con propiedades antimicrobianas son considerados superiores en términos de seguridad, durabilidad y resistencia al calor cuando se comparan con los orgánicos convencionales³⁴², ha habido recientemente un interés renovado en el uso, sobretodo de la plata. Además, la disponibilidad de nuevas tecnologías de laboratorio, como isótopos radiactivos y microscopía electrónica, han permitido en gran medida investigar el mecanismo antibacteriano de la Ag en los últimos tiempos^{343,344}. Desde los últimos años hasta la actualidad la Ag se ha usado en múltiples aplicaciones, como en la conservación de

³⁴⁰ Silvestry-Rodriguez, N., Sicairos-Ruelas, E.E., Gerba, C.P., Bright, K.R., Silver as a disinfectant. *Rev Environ Contam Toxicol.*, 191 (2007) 23-45.

³⁴¹ Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. *Infection*, 27 (1999) 16-23.

³⁴² Top, A., Ulku, S., Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Appl. Clay. Sci.*, 27 (2004) 13-9.

³⁴³ Fox, C.L. and Modak, S.M., Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 5 (1974) 582-588.

³⁴⁴ Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N. y col., A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A.*, 52 (2000) 662-668.

alimentos^{345,346}, tratamientos de agua³⁴⁷, en aplicaciones médicas como bactericida en catéteres³⁴⁸, en tratamientos de quemaduras³⁴⁹ o materiales dentales^{350,351}, y la incorporación de zeolitas de plata y nitrato de plata en telas^{352,353}, entre otras.

La inmovilización de agentes antimicrobianos dentro de múltiples materiales obtenidos por sol-gel se ha investigado recientemente. Por ejemplo, Copello y col.³⁵⁴ estudiaron la incorporación de dodecil-di(aminoetil)glicina en una matriz de SiO₂ xerogel para su uso como antimicrobiano en vidrios, y Marini y col.³⁵⁵ incorporaron sales de amonio cuaternarias en un recubrimiento híbrido orgánico e inorgánico para plásticos preparados por sol-gel.

Esta metodología ofrece la posibilidad de obtener materiales de distinta porosidad, así como permitir la introducción de metales y otras moléculas mediante una simple impregnación, disolución o suspensión de los precursores metálicos en el gel^{356,357}. Particularmente, se encuentran en literatura varias investigaciones sobre el uso de Ag inmovilizada en materiales obtenidos por sol-gel^{358,359}. Generalmente, los materiales

³⁴⁵ Duncan, T.V., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (2011) 1-24

³⁴⁶ Quintavalla, S., Vicini, L., *Antimicrobial food packaging in meat industry. Meat Sci.* 62 (2002) 373-380.

³⁴⁷ Chou, W.L., Yu, D.G., Yang, M.C., *The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. Polym. Adv. Technol.*, 16 (2005) 600-607.

³⁴⁸ Rupp, M.E., Fitzgerald, T., Marion, N., Helget, V., Puumala, S., y col., *Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance. Am. J. Infect. Control*, 32 (2004) 445-450.

³⁴⁹ Parikh, D.V., Fink, T., Rajasekharan, K., Sachinvala, N.D., Sawhney, A.P.S., y col., *Antimicrobial silver/sodium carboxymethyl cotton dressings for burn wounds. Text. Res. J.*, 75 (2005) 134-138.

³⁵⁰ Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.H., Park, S.J. y col., *Antimicrobial affects of silver nanoparticles. Nano-medicine*, 3 (2007) 95-101.

³⁵¹ Fan, C., Chu, L., Rawls, H.R., Norling, B.K., Cardenas, H.L., y col., *Development of an antimicrobial resin-A pilot study. Dental Materials*, 27 (2011) 322-328.

³⁵² Etris S., *Plata presente en premio a telas utilizadas en el sector de la salud. Informativo. The Silver Institute, Washington. Silver News* (2009) 1-6.

³⁵³ Windler, L., Height, M., Nowack, B., *Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. Environment International*, 53 (2013) 62-73.

³⁵⁴ Copello G.J. Teves S. Degrossi J. D'Aquino M. Desimone, M.F., y col., *Antimicrobial activity on glass materials subject to disinfectant xerogel coating. J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33 (2006) 343-348.

³⁵⁵ Marini, M., Bondi, M., Iseppi, R., Toselli, M., Pilati, F., *Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process. European Polymer Journal*, 43 (2007) 3621-3628.

³⁵⁶ Streck, W., Maruszewski, K., Jasiorski, M., Lukowiak, E., Bryja, L., y col., *Spectroscopic properties of CdS nanoparticles embedded in sol-gel silica glasses. Opt. Appl.*, 29 (1999) 401-405.

³⁵⁷ Samuneva, B., Dimitriev, Y., Dimitrov, V., Kashchieva, E., Encheva, G., *Silica Gels and Gel Glasses Containing Silver and Platinum Metal Particles. J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 969-974.

³⁵⁸ Bellantone, M., Coleman, N.J., Hench, L., *Bacteriostatic action of a novel four-component bioactive glass. J. Biomed. Mater. Res.*, 51 (2000) 484-490.

³⁵⁹ Jeon, H.J., Yi, S.C., Oh, S.G., *Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. Biomaterials*, 24 (2003) 4921-4928.

cargados con Ag consisten en iones de Ag integrados en matrices inertes de cerámicas, de zeolitas o vítreas. Como se describió, el método sol-gel se convirtió en un procedimiento efectivo para enlazar moléculas orgánicas e inorgánicas en una misma matriz y ofrece una oportunidad única para incorporar componentes metálicos en una matriz pura inorgánica orgánicamente modificada a través de una variedad de métodos, como atrapamiento, interacción electrostática, adsorción y unión covalente.

3.VI. Caracterización de las muestras de sílice y/o circonia con inclusión de acetato de plata

En la Figura 3.VI.1 se presentan las fotografías digitales de las muestras obtenidas (para su síntesis véase Capítulo 2) incluyendo acetato de Ag (AgAc) en todos los casos, pero distinguiendo para la sílice: el precursor TEOS y el catalizador ácido acético (muestra STA-Ag), el precursor TEOS y el HPM (heteropoliácido) como catalizador (muestra STH-Ag) y el precursor MTMS y el HPM como catalizador (muestra SMH-Ag). Para el caso de las muestras de circonia, se usó *n*-propóxido de circonio como precursor pero diferentes catalizadores: ácido acético (muestra ZA-Ag) y HPM (muestra ZH-Ag). Por último, se sintetizaron los óxidos mixtos con ambos catalizadores (muestras ZSA-Ag y ZSH-Ag) con TEOS para obtener sílice, *n*-propóxido de circonio para la obtención de circonia, y acetato de Ag para la incorporación de este metal.

Cabe aclarar que fueron seleccionadas estas muestras, sintetizadas previamente sin Ag (Partes I, II, III, IV y V), debido al comportamiento cercano al teórico esperado que presentaron a través de la caracterización de las mismas frente a las diferentes técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, como las microscopías electrónicas con las cuales fueron evaluadas.

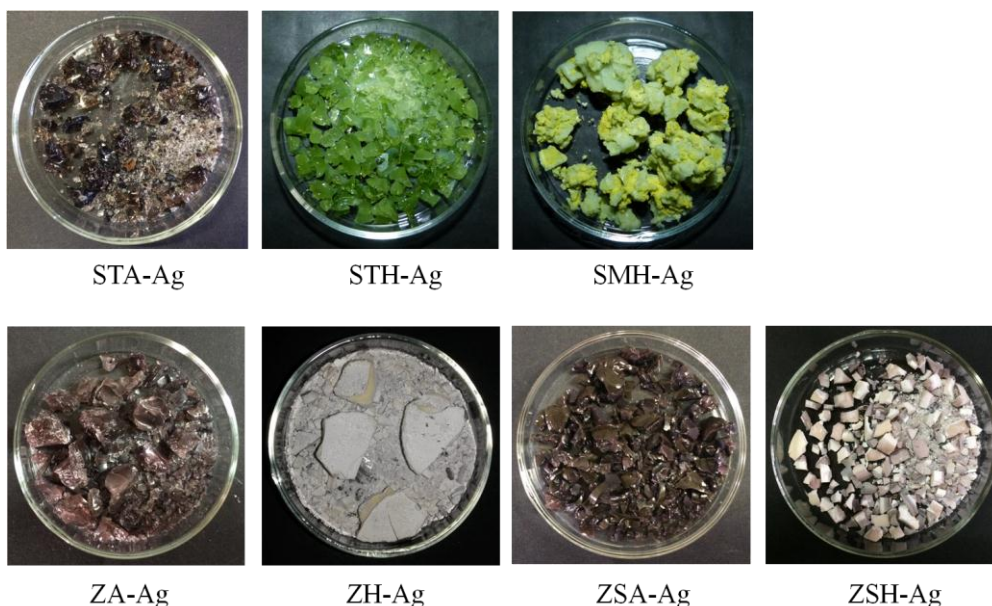


Figura 3.VI.1. Fotografías digitales de las muestras sintetizadas por el método sol-gel incorporando acetato de Ag como compuesto común a todas.

Puede observarse de forma distintiva, el color verde esmeralda que presenta la muestra STH-Ag, donde el color proviene del HPM usado como catalizador, debido a que en su combinación rédox, a luz ambiente, pasa de Mo (VI) (amarillo) a Mo (V) (azul), generando ese color en las partículas vítreas, pero menos translúcido que su equivalente sin el agregado de AgAc (muestra STH). Esta particularidad de asemejarse a vidrios se presenta en las muestras STA-Ag, ZA-Ag y ZSA-Ag, en las cuales se usa ácido acético como catalizador, pero con una coloración marrón y opaca, producto probablemente de la presencia de Ag en estado reducido (Ag^0).

Ritzer y col.³⁶⁰, estudiaron el oscurecimiento de sílice dopada con Ag obtenida por sol-gel y observaron que dicho oscurecimiento está relacionado con la agregación de partículas, donde la plata añadida se reduce a Ag^0 y se agrega, formando coloides que dan una coloración marrón- amarillenta. Este efecto, a su vez, aumenta en las muestras tratadas térmicamente hasta 200 °C.

³⁶⁰ Ritzer, B., Villegas, M.A., Fernández Navarro, J.M., Influence of temperature and time on the stability of silver in silica sol-gel glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 917-921.

Por otro lado, Adegboyega y col.³⁶¹, observaron que las sales de plata en presencia de ácidos orgánicos (fúlvico o ácido húmico) favorecen la formación de nanopartículas de plata, debido a la reducción de los iones de plata (Ag^+) por los grupos funcionales que se encuentran en la materia orgánica. Específicamente, la presencia de radicales libres y grupos carboxílicos o fenólicos serían los responsables de la formación de Ag_2O a partir de Ag^+ . En su investigación además, la exposición a la luz UV dió como resultado la formación del color amarillo característico de las nanopartículas de Ag, actuando los ácidos orgánicos como fotosensibilizadores de la formación de las nanopartículas.

Babapour y col.³⁶², estudiaron la inclusión de plata en una matriz silícea a través del método sol-gel, y analizaron los materiales por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para dilucidar el estado químico de las nanopartículas de plata en la superficie. En dicho trabajo observaron que a 100 °C las partículas de plata tienen una alta tendencia a acumularse en la superficie pero, a temperaturas más altas, se produce la difusión de las mismas desde la superficie hacia la matriz. También, encontraron que en las muestras secas (en aire a 100 °C) más de 90% de la concentración de Ag sobre la superficie está en el estado Ag^0 (metálico). Sin embargo, después de tratar los materiales térmicamente a 200 °C, las partículas de plata se oxidan, observándose un aumento de la concentración superficial de Ag^+ y Ag_2^+ , que continúa creciendo hasta 400 °C, siendo los resultados independientes de la concentración de plata en la matriz silícea.

Para las muestras restantes se observa la existencia de sólidos heterogéneos. En las sintetizadas con *n*-propóxido de circonio como precursor y usando HPM como catalizador, las muestras presentan un color grisáceo, en el caso de la muestra ZSH-Ag es más intenso que para la muestra ZH, que conserva su color blanquecino opaco. También es importante recalcar que aquí la morfología es distinta y el color de las muestras hace presuponer que la estructura primaria del HPM se ha desestabilizado en su mayoría. Finalmente, la muestra SMH-Ag, en la cual el precursor usado para la obtención de sílice fue el MTMS, a diferencia de la muestra STH-Ag en la cual el TEOS fue el precursor, el verde se convierte en un verde más claro y opaco. Si bien este hecho puede atribuirse a la rédox interna del HPM (como se mencionó anteriormente), los grupos $-\text{CH}_3$ del MTMS podrían

³⁶¹ Adegboyega, N.F., Sharma, V.K., Siskova, K., Zboril, R., Sohn, M., y col., *Interactions of aqueous Ag^+ with fulvic acids: Mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability*. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 757-764.

³⁶² Babapour, A., Akhavan, O., Azimirad, R., Moshfegh, A.Z., *Physical characteristics of heat-treated nanosilvers dispersed in sol-gel silica matrix*. *Nanotechnology*, 17 (2006) 763-771.

interaccionar y contribuir a la presencia desigual de Mo (VI) y Mo (V), también podría ser el resultado de una mezcla de fase lacunar del HPM con el precursor.

Así como, en las muestras sintetizadas con ácido acético, la mayoría de la plata se encontraría como Ag^0 , consideramos que, particularmente en las muestras síliceas sintetizadas con HPM como catalizador, la plata se encontraría mayoritariamente como iónica debido a la estabilización por la presencia del heteropolianión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ y a la coloración de los sólidos obtenidos. Por otra parte, en las muestras de circonio o en el óxido mixto obtenido con HPM como catalizador, ambas especies se encontrarían presentes, tanto plata metálica como en su forma iónica.

Continuando con la caracterización de las muestras sintetizadas, se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras STA-Ag, STH-Ag (Figura 3.VI.2), ZA-Ag, ZH-Ag, ZSA-Ag y ZSH-Ag (Figura 3.VI.3), secadas a temperatura ambiente. Como se mencionó en la Parte V de este Capítulo, el HPM presenta grupos de señales características en los intervalos de 2θ comprendidos entre $7-10^\circ$, $17-23^\circ$ y $26-30^\circ$ ³⁶³. La ausencia de estos picos en todos los sólidos sintetizados indica que el HPM se encuentra altamente disperso, combinando este comportamiento con las partículas de Ag incorporadas como acetato de Ag. Asimismo, la aparición de una banda ancha en $2\theta = 15-35^\circ$ corresponde a materiales de sílice y circonia amorfos que no están tratados a altas temperaturas, como se discutió en la Parte I y III de este Capítulo.

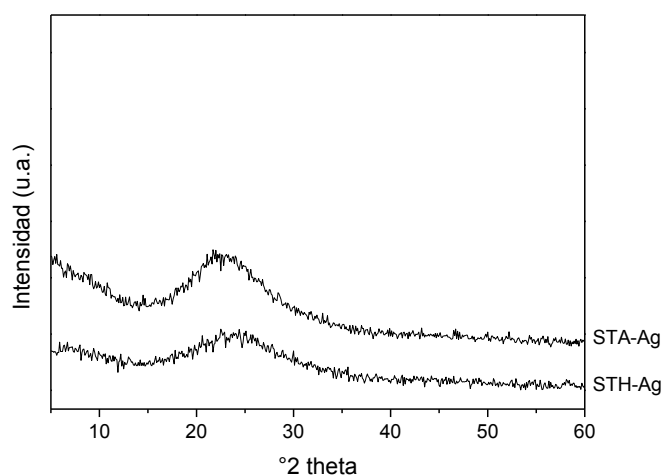


Figura 3.VI.2. Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos de silicio obtenidos con la incorporación de Ag.

³⁶³ Popa, A., Sasca, V., Kiss, E.E., Marinkovic-Neducin, R., Bokorov, M.T., y col., *Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method. Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 465-470.

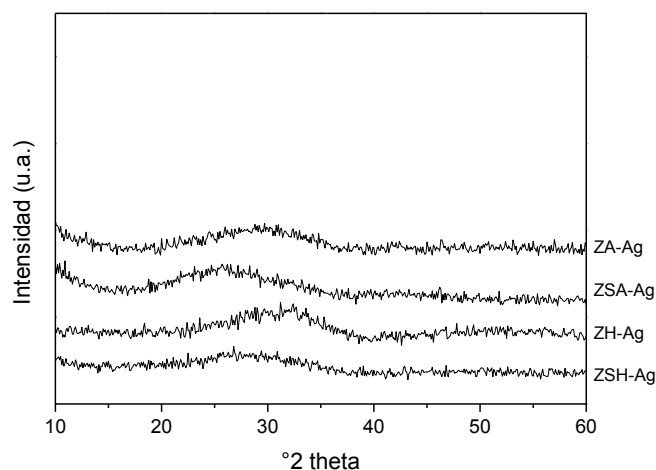


Figura 3.VI.3. Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos conteniendo circonio obtenidos con la incorporación de Ag.

Respecto al estudio de las características ácidas, en la Tabla 3.VI.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales (E_i) correspondientes a las muestras de sílice y/o circonia sintetizadas con la incorporación de Ag y en la Figura 3.VI.4 se muestran las curvas potenciométricas obtenidas de las sílices con Ag incluida. Las curvas de titulación de las muestras conteniendo circonia no se presentan debido a la baja acidez que exhiben las mismas en estas condiciones de síntesis (Capítulo 2).

Tabla 3.VI.1. Valores de potencial inicial (E_i) de las muestras sintetizadas con la incorporación de acetato de plata.

Muestra*	E_i (mV)
STA-Ag	59,5
STH-Ag	98,6
SMH-Ag	134,3
ZA-Ag	-179,2
ZH-Ag	-126,4
ZSA-Ag	97,0
ZSH-Ag	185,8

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte VI

Como se expresó en la Parte V de este Capítulo, el HPM presenta tres tipos de sitios, muy fuertemente ácidos (Apéndice VII, Capítulo Apéndices), a 800, 700, 200 mV y, por último,

a 75 mV. Sin embargo, para las muestras que contienen HPM y acetato de Ag podría ocurrir la formación de la sal, entre el anión del ácido fosfomolibdico y el catión Ag^+ y los valores de E_i para las muestras de sílice variarían, como se observa en la Tabla dando valores entre 134,3 y 98,6 mV. Dicha formación podría explicar la disminución en los valores de E_i de las muestras silíceas obtenidas con HPM como catalizador, disminuyendo desde 463,6 mV (muestra STH) a 98,6 mV para la muestra STH-Ag y desde 781,0 mV (muestra SMH) a 134,3 mV en el caso de la muestra SMH-Ag. Para la muestra sintetizada con ácido acético y en la cual se incorporó acetato de plata, se obtuvo un valor de 59,5 mV, también menor en comparación con su equivalente sin el agregado de Ag (135,5 mV, muestra STA-sa), y la disminución observada podría deberse a un efecto de ión común en la muestra. Como el acetato de plata y el ácido acético se disuelven en la misma solución, ambos se disocian y se ionizan generando iones acetato. El acetato de plata es un electrolito fuerte que se disocia completamente, mientras que el ácido acético es un ácido débil, por lo que su disociación es baja. De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, la adición de iones acetato provenientes del acetato de plata suprime la ionización del ácido acético y cambia su equilibrio hacia la forma no disociada. Así, el porcentaje de disociación del ácido acético disminuye y el pH de la solución aumenta (la acidez disminuye). En resumen, disminuye la concentración de H^+ y, por lo tanto, la solución será menos ácida que la solución que contiene solo ácido acético.

Cuando se observan los valores de E_i correspondientes a las muestras de circonia, los valores están por debajo de 0 mV, que puede deberse a la presencia de la fase lacunar del HPM, como se expresó anteriormente (Parte V, Capítulo 3), contribuyendo a este efecto la formación en forma parcial de la sal HPM-Ag. El alto valor de E_i obtenido para el óxido mixto, podría deberse a la presencia de fases heterogéneas que se observó en dicha síntesis, deduciendo que en el presente análisis se tituló una fracción de la muestra con mayor contenido de sílice y HPM que de circonia.

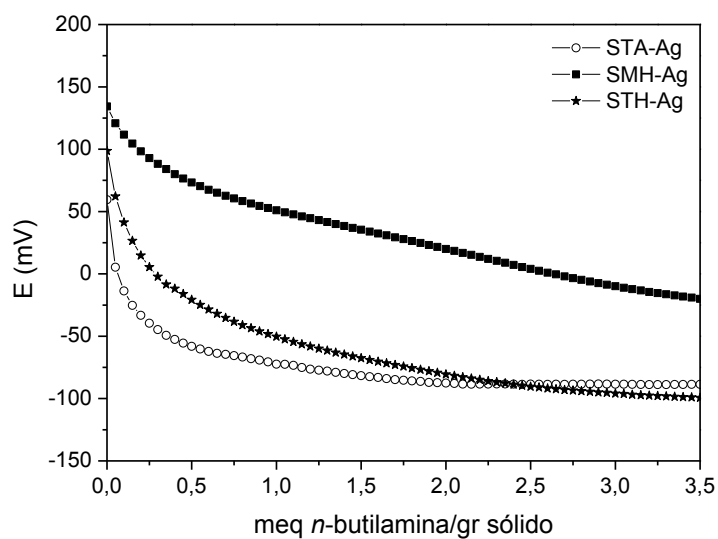


Figura 3.VI.4. Curvas de titulación potenciométrica de las sílices sintetizadas con adición de acetato de plata.

En las siguientes figuras se presentan, a modo de ejemplo, las curvas termogravimétricas obtenidas para las muestras sintetizadas STA-Ag, STH-Ag, SMH-Ag (Figura 3.VI.5), ZA-Ag, ZH-Ag y ZSH-Ag (Figura 3.VI.6). En las curvas obtenidas para las muestras silíceas se observa una pérdida de peso de 14,1%, 15,3%, 5,7% para las muestras STA-Ag, STH-Ag y SMH-Ag, respectivamente; de 29,8% y 18,0% para los óxidos de circonio ZA-Ag, ZH-Ag, respectivamente y de 26,4% y 22,5% para el óxido mixto ZSA-Ag y ZSH-Ag, respectivamente, en el rango de temperaturas estudiado (20-450 °C), no observándose cambios respecto de las curvas arrojadas por las muestras equivalentes sin la adición de la sal de plata, aunque los porcentajes de pérdida de peso en la mayoría de las muestras analizadas fueron levemente menores en las presentadas en esta parte, con la adición de Ag.

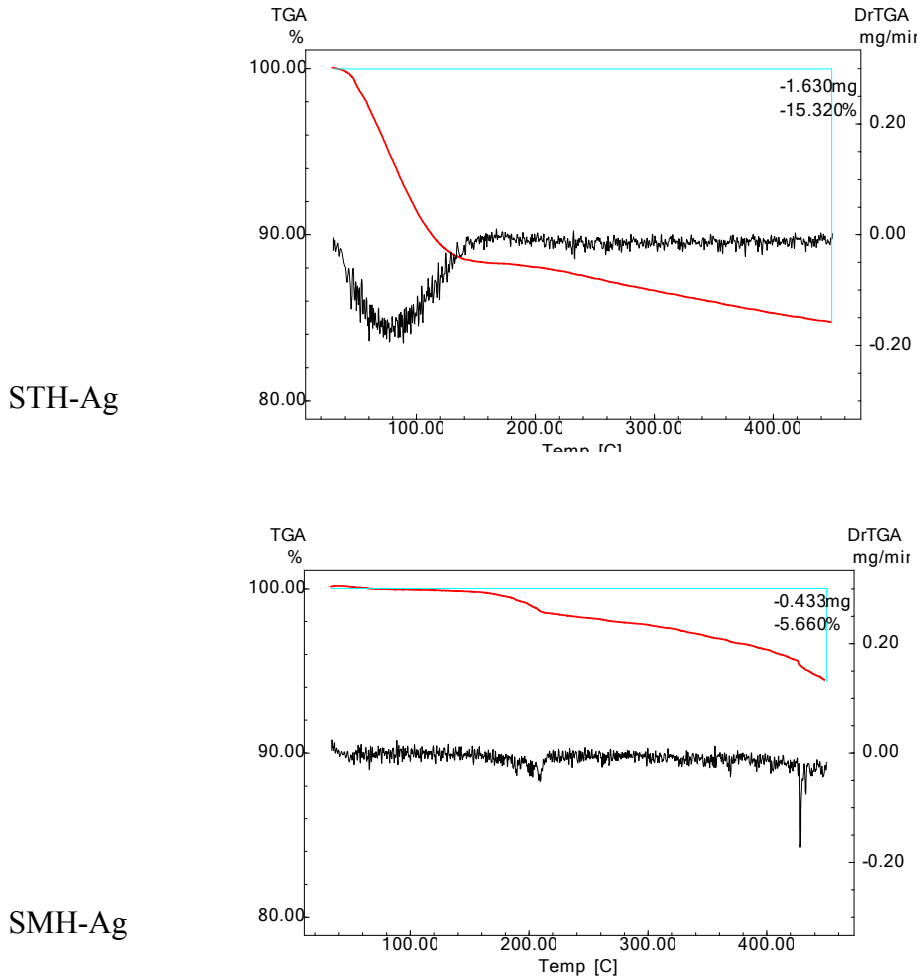


Figura 3.VI.5. Curvas termogravimétricas (TGA-DrTGA) de las muestras STH-Ag y SMH-Ag.

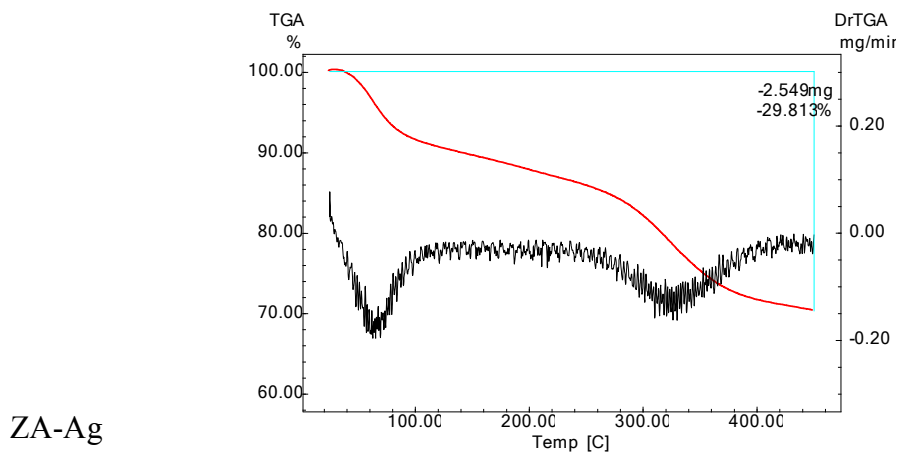
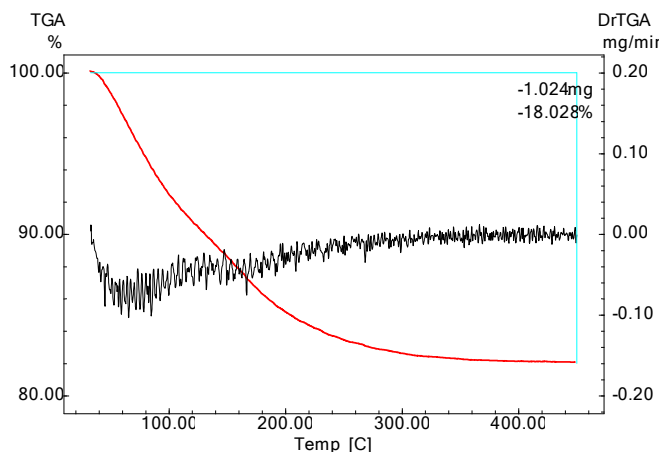


Figura 3.VI.6. Curvas termogravimétricas (TGA-DrTGA) de las muestras ZA-Ag, ZH-Ag y ZSH-Ag.

ZH-Ag



ZSH-Ag

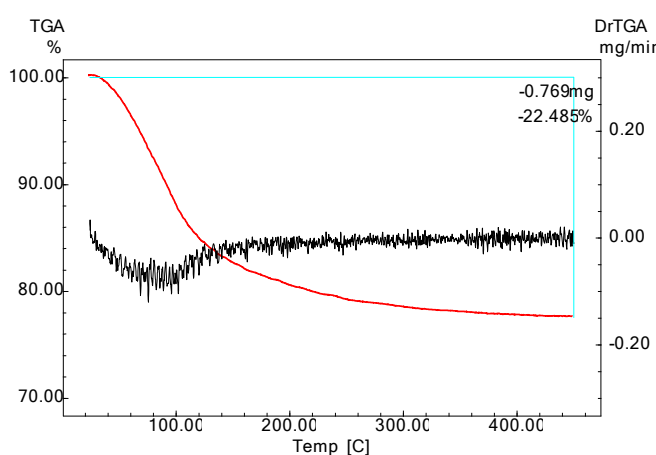


Figura 3.VI.6 (Continuación). Curvas termogravimétricas (TGA-DrTGA) de las muestras ZA-Ag, ZH-Ag y ZSH-Ag.

A continuación, en las Figuras 3.VI.7, 3.VI.8 y 3.VI.9 se presentan los espectros FT-IR entre 4000 y 400 cm^{-1} , de las sílices obtenidas con acetato de Ag (muestras STA-Ag, STH-Ag y SMH-Ag), del óxido de circonio y óxido mixto con la incorporación de Ag y ácido acético como catalizador (muestras ZA-Ag y ZSA-Ag) y del óxido de circonio y óxido mixto con la incorporación de Ag y HPM como catalizador, respectivamente. Asimismo, se presenta en todas las Figuras el espectro obtenido para la sal de Ag utilizada en las síntesis.

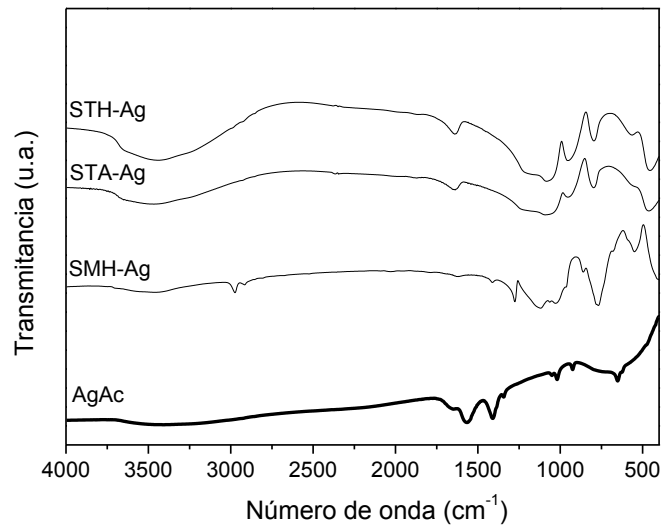


Figura 3.VI.7. Espectros de FT-IR de AgAc y de las sílices sintetizadas con acetato de plata.

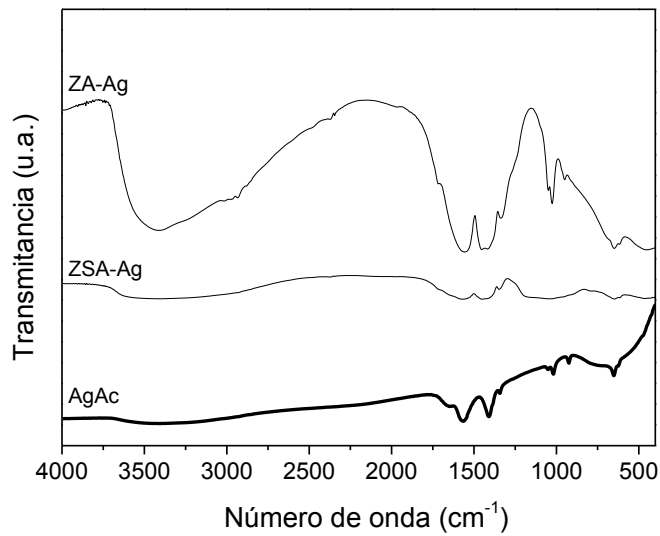


Figura 3.VI.8. Espectros de FT-IR de AgAc, de los óxidos de circonio y del óxido mixto sintetizados con acetato de plata y ácido acético como catalizador.

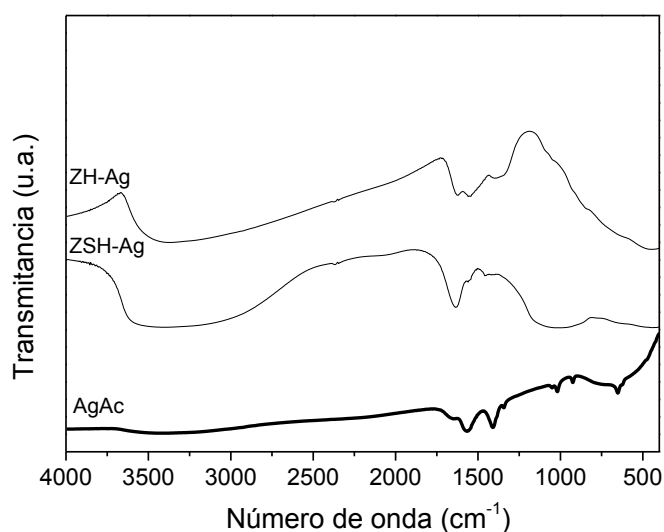


Figura 3.VI.9. Espectros de FT-IR de AgAc, de los óxidos de circonio y del óxido mixto sintetizados con acetato de plata y HPM como catalizador.

El acetato de plata presenta sólo dos bandas típicas en el espectro de absorción IR, a 1560 cm^{-1} y a 1410 cm^{-1} ^{364,365}. Aquí no existe una variación notoria en los espectros de FT-IR respecto a los mostrados en la Parte V de este Capítulo, donde se incorporó HPM como catalizador. Debido a la pequeña cantidad que fue adicionada en las síntesis, es probable que las bandas de absorción de la sal no se presenten en forma marcada en las muestras donde fue adicionada e incluso pueden encontrarse solapadas con las bandas de absorción de los óxidos puros (Véase Tablas 3.I.2 y 3.IV.2) y el óxido mixto (Véase Tabla 3.V.2). La adición del acetato de Ag sólo influye en la formación de la sal del HPA, como se indica en la síntesis de la misma (Capítulo 2), y eso no influye en los enlaces antes descritos.

Por otra parte, en la Tabla 3.VI.2 se presentan las propiedades texturales de las muestras (para su síntesis ver Capítulo 2), preparadas usando acetato de Ag en todos los casos, pero distinguiendo que para la sílice se empleó el precursor TEOS y el catalizador ácido acético (STA-Ag), el precursor TEOS y HPM como catalizador (STH-Ag) y el precursor MTMS y HPM como catalizador (SMH-Ag), y para el caso de las muestras de circonia, el precursor

³⁶⁴ Blinova, N.V., Bober, P., Hromadkova, J., Trchova, M., Stejskal, J., y col., *Polyaniline-silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in acetic acid solutions*. *Polym. Int.*, 59 (2010) 437-446.

³⁶⁵ Barakat, N.A.M., Farrag, T.E., Kanjwal, M.A., Park, S., Sheikh, F.A., y col., *Silver Nanofibres by a Novel Electrospinning Process: Nanofibres with Plasmon Resonance in the IR Region and Thermal Hysteresis Electrical Conductivity Features*. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 1481-1488.

n-propóxido de circonio pero diferentes catalizadores, ácido acético (ZA-Ag) y HPM para la muestra ZH-Ag, y la muestra ZSH-Ag, correspondiente al óxido mixto, fue sintetizada con TEOS para obtener sílice, *n*-propóxido de circonio para la obtención de circonia y HPM como catalizador.

La muestra STA-Ag presentó un valor de área superficial específica del mismo orden que su equivalente sin el agregado de Ag. Sin embargo, en la mayoría de las muestras sintetizadas se observó que la adición de la sal de plata permite obtener valores de área superficial específica mayores en comparación con las equivalentes sin su agregado, como es el caso de la muestra STH-Ag que presentó un valor de 316,3 m²/g (frente a 220,5 m²/g de la muestra STH); 201,0 m²/g para la muestra ZA-Ag (frente a 11,2 de la muestra ZA-sa); 203,6 m²/g para ZH-Ag (frente a 50,3 m²/g para la muestra ZH) y 250,2 m²/g para el óxido mixto ZSH-Ag (frente a 188,6 m²/g para la muestra ZSH). El valor de la muestra sílice preparada con MTMS como precursor (SMH-Ag) presentó, al igual que la muestra SMH, un valor que cae dentro del error experimental de la técnica.

Tabla 3.VI.2. Propiedades texturales de los óxidos obtenidos con incorporación de acetato de Ag en su composición

Muestra*	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm ³ /g) t-plot
STA-Ag	451,8	0,2	19,6	23,6	0,1
STH-Ag	316,3	0,2	18,5	23,9	0,1
SMH-Ag	2,6**	-	-	-	-
ZA-Ag	201,0	0,1	19,6	29,9	0,1
ZH-Ag	203,6	0,1	19,9	36,8	0,1
ZSA-Ag	260,8	0,1	20,0	30,4	0,1
ZSH-Ag	250,2	0,1	18,9	32,3	0,1

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte VI

** El valor se encuentra dentro del error experimental de la técnica.

En la Figura 3.VI.10 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N₂ de los óxidos de silicio sintetizados con adición de la sal de Ag (muestras STA-Ag y STH-Ag, la muestra SMH-Ag no se presenta debido al bajo valor arrojado), y en la Figura 3.VI.11 se muestran las curvas obtenidas para la muestras de circonia con Ag en su composición (muestras ZA-

Ag y ZH-Ag). Puede observarse en las figuras la presencia de isothermas Tipo I, correspondientes a sólidos microporosos, al igual que las obtenidas con ácido acético o HPM como catalizador para las muestras silíceas preparadas con TEOS, sin adición de Ag. En cuanto a las presentadas por el óxido de circonio con el agregado de Ag, las isothermas se asemejan a las de Tipo II, correspondiente a sólidos poco porosos, que presentan meso y macroporosidad, al igual que las obtenidas para sus equivalentes sin el agregado de la sal.

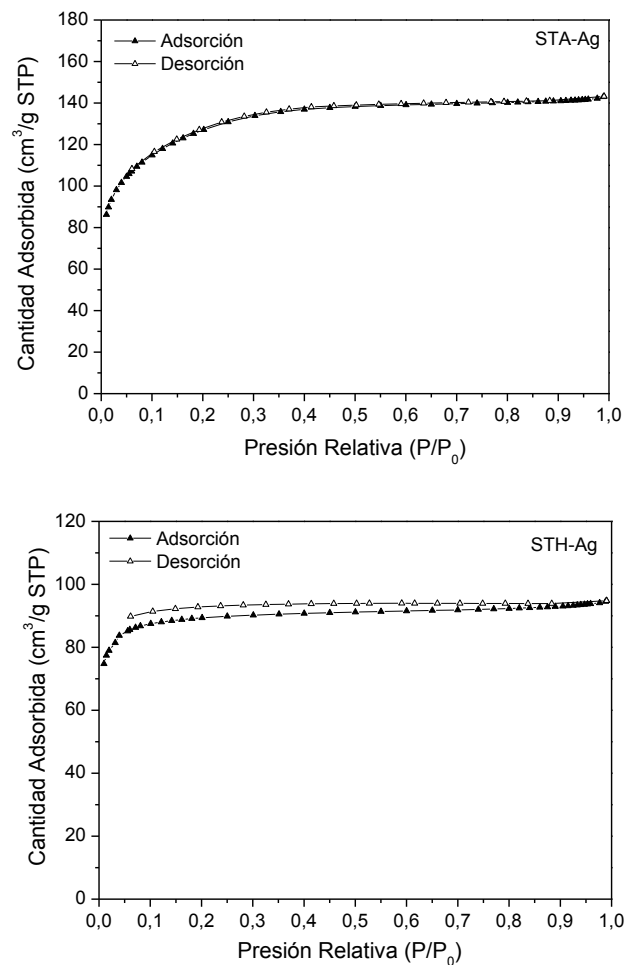


Figura 3.VI.10. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para los óxidos de silicio sintetizados con incorporación de acetato de plata.

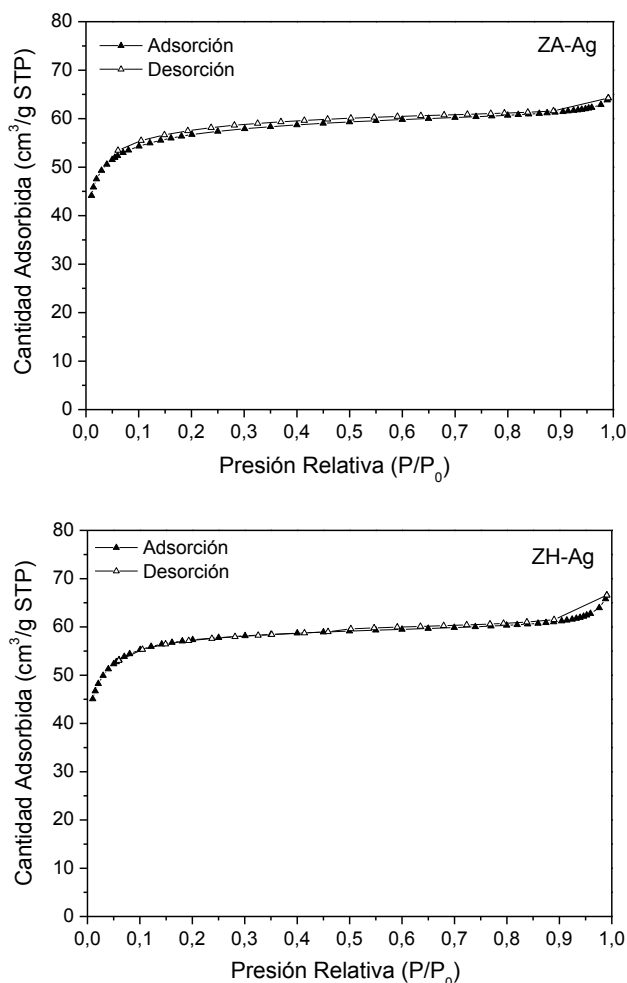


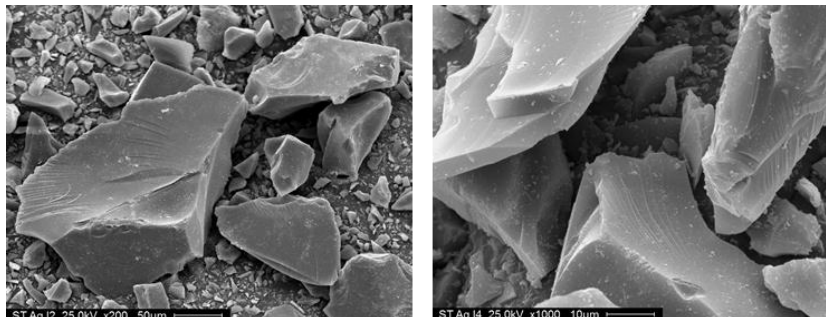
Figura 3.VI.11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para los óxidos de circonio sintetizados con incorporación de acetato de plata.

Respecto a la morfología de los sólidos aquí estudiados, la Figura 3.VI.12 muestra las micrografías adquiridas mediante SEM de los óxidos de silicio obtenidos luego de la inclusión de acetato de Ag en las síntesis, en la Figura 3.VI.13 las micrografías de los óxidos de circonio con Ag y en la Figura 3.VI.14 las micrografías de los óxidos mixtos con Ag en su composición. Las micrografías de SEM para las muestras presentadas son muy semejantes a las previamente discutidas sin adición de Ag, pudiendo observarse que el acetato de plata se incorpora en la estructura sin cambios de morfología.

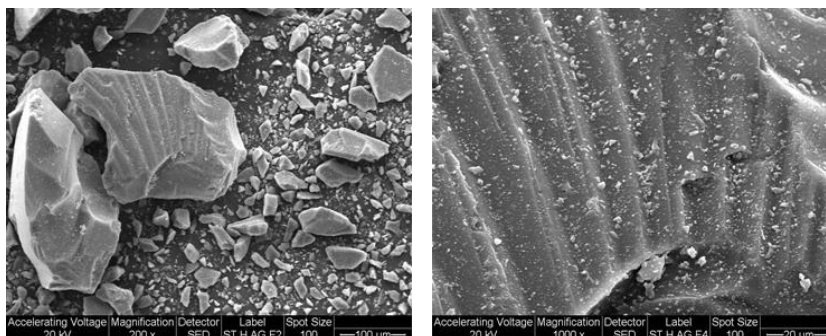
Finalmente, en las Figuras 3.VI.15 y 3.VI.16 se muestran las micrografías TEM de los óxidos de silicio y circonio luego de la inclusión de acetato de Ag, respectivamente. En base a las micrografías TEM, puede decirse que se visualiza la presencia de partículas de Ag dentro de la matriz de los óxidos sintetizados, siendo su tamaño heterogéneo y

encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. Se aprecia que la distribución de las partículas de plata es más uniforme en el caso de los sólidos de sílice, y en los óxidos de circonio puede observarse una mayor aglomeración de las mismas.

STA-Ag



STH-Ag



SMH-Ag

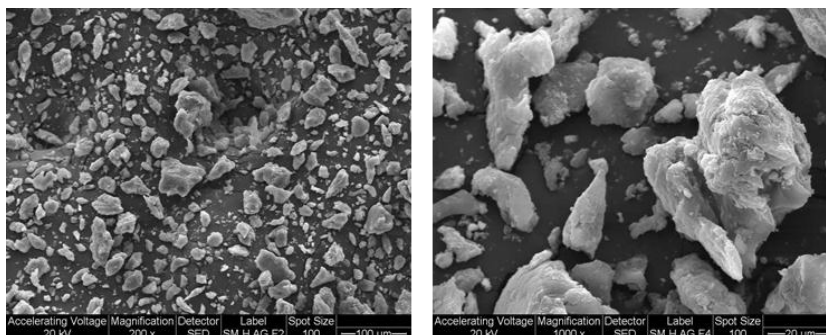


Figura 3.VI.12. Micrografías SEM de las sílices sintetizadas con adición de acetato de plata (Magnificaciones: 200x y 1000x).

ZA-Ag

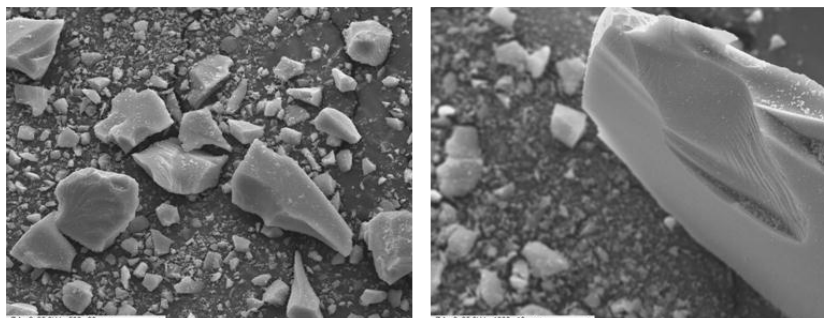


Figura 3.VI.13. Micrografías SEM de los óxidos de circonio sintetizados con incorporación de acetato de plata (Magnificaciones: 500x y 1000x).

ZH-Ag

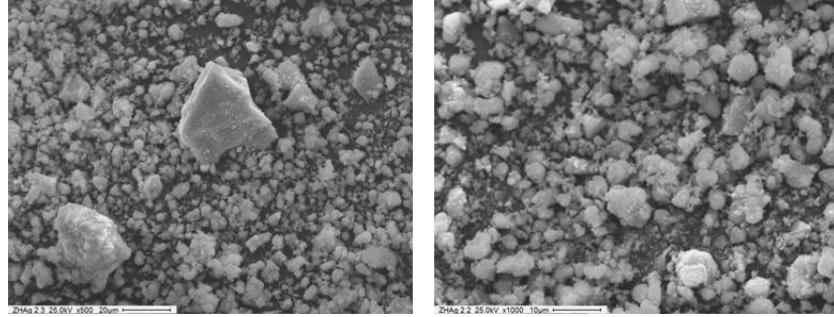
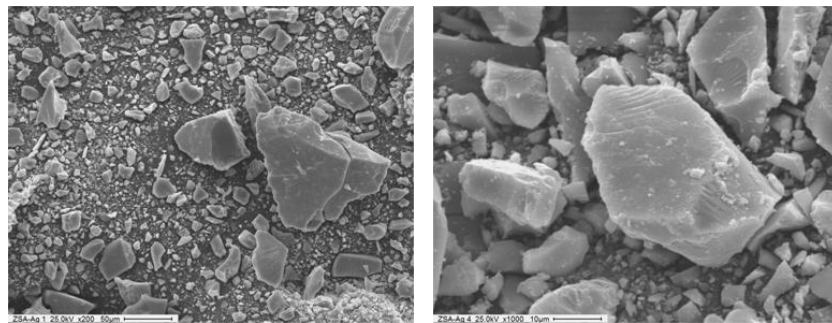


Figura 3.VI.13 (Continuación). Micrografías SEM de los óxidos de circonio sintetizados con incorporación de acetato de plata (Magnificaciones: 500x y 1000x).

ZSA-Ag



ZSH-Ag

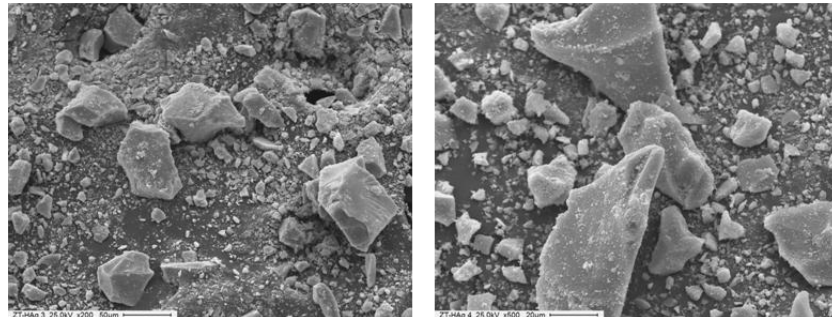


Figura 3.VI.14. Micrografías SEM de los óxidos mixtos de silicio/circonio sintetizados con incorporación de acetato de plata (Magnificaciones: 200x, 500x y 1000x).

STA-Ag

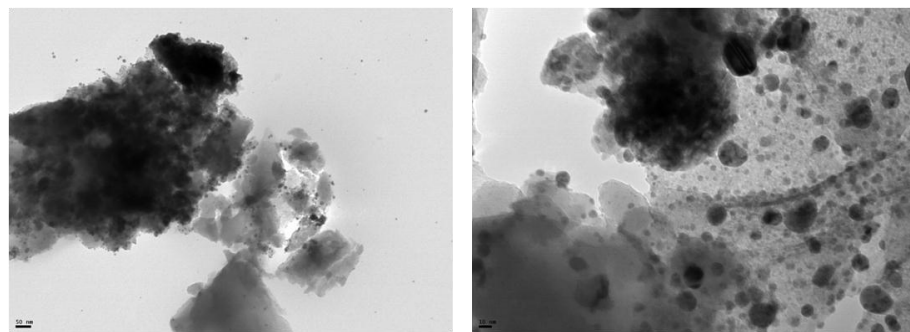


Figura 3.VI.15. Micrografías TEM de las sílices con incorporación de Ag, muestras STA-Ag, STH-Ag y SMH-Ag (Esc. izquierda 50 nm, esc. derecha 10 nm).

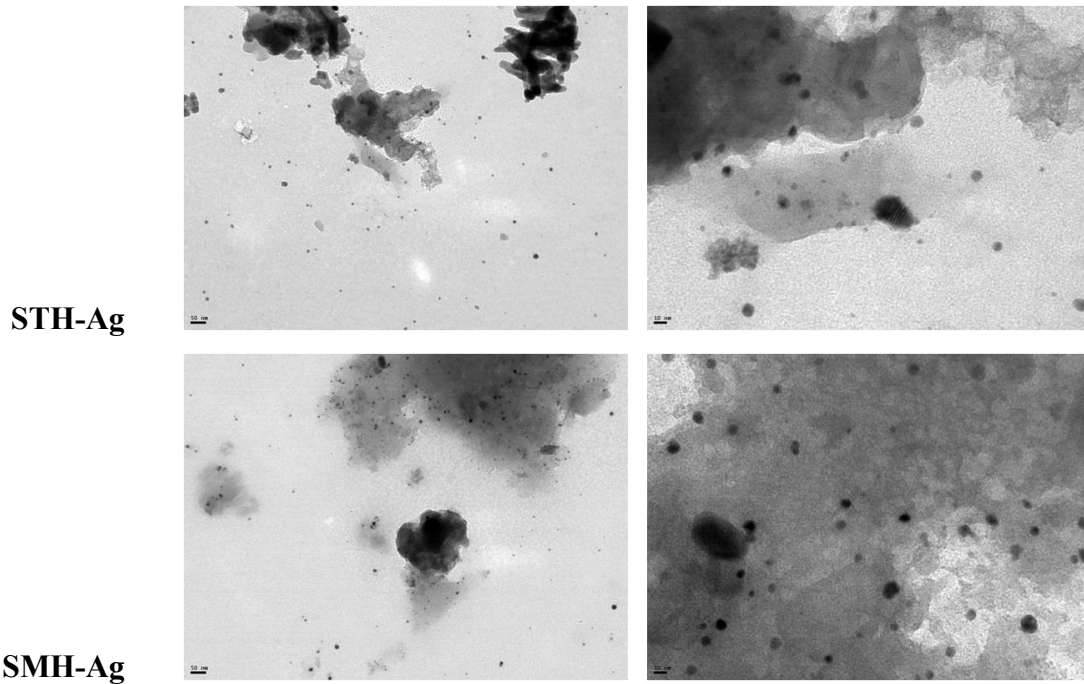


Figura 3.VI.15. (Continuación). Micrografías TEM de las sílices con incorporación de Ag, muestras STA-Ag, STH-Ag y SMH-Ag (Esc. izquierda 50 nm, esc. derecha 10 nm).

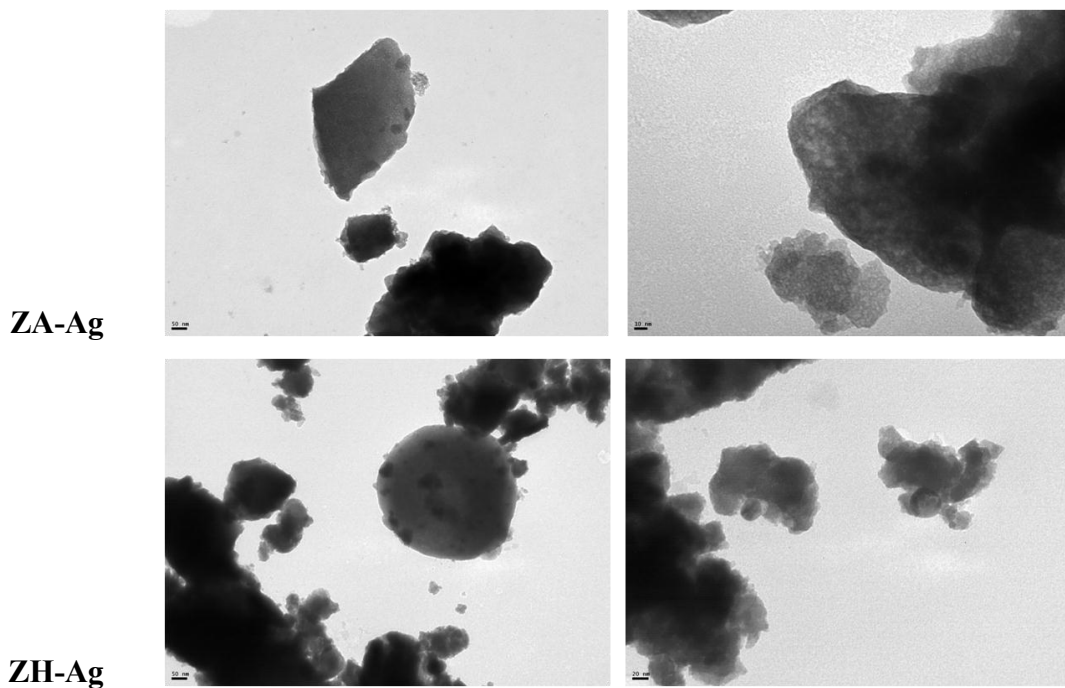


Figura 3.VI.16. Micrografías TEM de las circonias ZA-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 10 nm), ZH-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 20 nm) y de las muestras de sílice/circonia, con incorporación de Ag, ZSA-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 20 nm) y ZSH-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 10 nm).

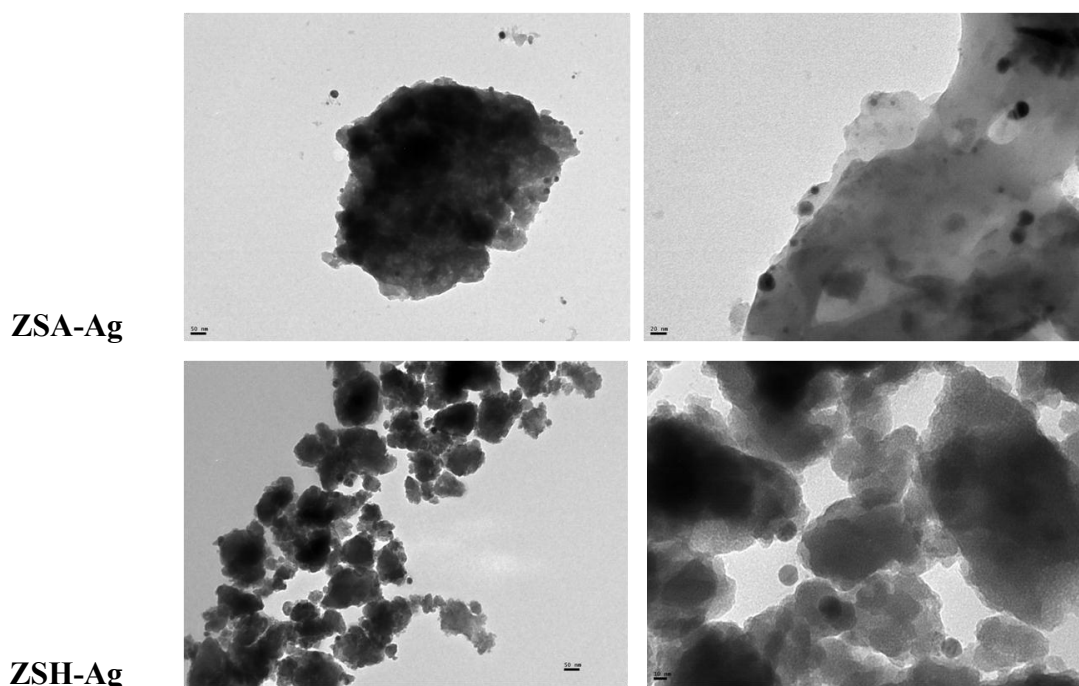


Figura 3.VI.16 (Continuación). Micrografías TEM de las circonias ZA-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 10 nm), ZH-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 20 nm) y de las muestras de sílice/circonia, con incorporación de Ag, ZSA-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 20 nm) y ZSH-Ag (Esc. Izq. 50 nm, esc. Der. 10 nm).

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras sintetizadas con la adición de acetato de plata, puede decirse:

- Se sintetizaron óxidos de silicio, óxidos de circonio y óxidos mixtos sílice/circonia por el método sol-gel con plata en su composición de características amorfas, lo cual fue determinado por difracción de rayos X.
- La adición de la sal de plata se hace evidente en las muestras sintetizadas con ácido acético por la aparición de una coloración amarronada de forma distintiva, este oscurecimiento de sílice dopada con Ag obtenida por sol-gel puede estar relacionado con la agregación de partículas, donde la plata añadida se reduce a Ag^0 y se agrega, formando coloides que dan una coloración marrón-amarillenta, mientras que las muestras sintetizadas con HPM como catalizador presentaron el color verdoso por la presencia del heteropoliácido, pero menos translúcido que sus equivalentes sin el agregado de AgAc.

- Para las muestras que contienen óxido de circonio y HPM se observa la existencia de sólidos heterogéneos y un color grisáceo, que hace presuponer que la estructura primaria del HPM se ha desestabilizado en su mayoría.
- En cuanto a las propiedades ácidas, se obtienen valores menores de E_i para las muestras silíceas preparadas con HPM como catalizador, en comparación con las muestras que no poseen acetato de plata, debido a que podría ocurrir la formación de la sal, entre el anión del ácido fosfomolibdico y el catión Ag^+ . Por otra parte, en las muestras obtenidas con ácido acético podría ocurrir un efecto de ión común, por el ión acetato, y esto genera una disminución en la acidez de las muestras. Cuando se observan los valores de E_i correspondientes a las muestras de circonia, los valores están por debajo de 0 mV, que puede deberse a la presencia de la fase lacunar del HPM y contribuyendo a este efecto la formación en cierta medida de la sal HPM-Ag.
- A través del análisis de las curvas termogravimétricas de las sílices sintetizadas, puede decirse que no se observan cambios respecto de las curvas arrojadas por las muestras equivalentes sin la adición de la sal de plata, aunque los porcentajes de pérdida de peso en todas las muestras analizadas fueron menores en las muestras presentadas en esta parte, con la adición de Ag, en el rango de temperaturas estudiado (20-450 °C).
- A través de FT-IR se observó que no existe una variación notoria en los espectros respecto a los mostrados por las muestras sin acetato de plata, debido probablemente a la pequeña cantidad de sal que fue adicionada en las síntesis e incluso a que las bandas características de la misma pueden encontrarse solapadas con las bandas de absorción de los óxidos puros o el óxido mixto. Por lo tanto, la adición del acetato de Ag sólo influye en la formación de la sal del HPA, y no influye en los enlaces antes descriptos.
- En cuanto a las propiedades texturales, en la mayoría de las muestras sintetizadas se observó que la adición de la sal de plata permite obtener valores de área superficial específica mayores en comparación con sus equivalentes sin el agregado de Ag. El valor de la muestra silícea preparada con MTMS como precursor (SMH-Ag) presentó, al igual que la muestra SMH, un valor que cae dentro del error

experimental de la técnica. Las isothermas obtenidas son del mismo tipo que las mostradas por los sólidos sin el agregado de la sal de Ag, obteniéndose isothermas Tipo I para las sílices, correspondiente a sólidos microporosos, y Tipo II, para los óxidos de circonio con el agregado de Ag, correspondiente a sólidos poco porosos, que presentan meso y macroporosidad.

- Las micrografías obtenidas mediante SEM para las muestras preparadas fueron muy semejantes a las previamente discutidas sin adición de Ag, pudiendo observarse que el acetato de plata se incorpora en la estructura sin cambios de morfología.
- Por TEM se visualizó la presencia de partículas de Ag en todos los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. Se aprecia que la distribución de las partículas es más uniforme en el caso de los sólidos de sílice, y en los óxidos de circonio puede observarse mayor aglomeración de las partículas.

PARTE VII

Las dispersiones de nanopartículas son termodinámicamente metaestables, debido a su muy alta área superficial, lo que representa una contribución positiva a la entalpía libre del sistema. Si las energías de activación no son lo suficientemente altas, se produce una evolución de la dispersión de nanopartículas causando un aumento en el tamaño de las nanopartículas por un proceso de maduración de Ostwald. Por lo tanto, las nanopartículas altamente dispersas están estabilizadas sólo cinéticamente y no pueden producirse en condiciones que superen un cierto umbral, por lo que se prefieren los métodos de la llamada "química suave". Un método que se utiliza comúnmente para estabilizar las nanopartículas es depositarlas en un soporte, generalmente un óxido metálico, para impedir su sinterización, re-cristalización y agregación³⁶⁶.

La impregnación consiste en el llenado de los poros del soporte con una solución del precursor metálico en el que el volumen es el necesario para llenar el volumen de poros que luego de un determinado tiempo el solvente es removido por evaporación, de tal forma que el precursor metálico y su contraion permanecen sobre la superficie del soporte. Éste es un método sencillo y barato, por lo tanto, es el método clásico de preparación de catalizadores, sin embargo, con la desventaja de que se tiene muy poco control de la manera en que interacciona el precursor metálico con el soporte, además de que no se logra una eliminación eficiente del contraion del precursor metálico.

3.VII. Caracterización de las muestras de sílice y circonia impregnadas

Siendo esta la última Parte del Capítulo 3, ya se ha discutido en las Partes previas el modo de obtención de los óxidos de silicio y de circonio puros, por el método sol-gel, usando tanto catalizadores ácidos como básicos (Parte I, II y III) y, a su vez, el uso de diferentes precursores: TEOS (Parte I) y MTMS (Parte II) para obtener óxidos de silicio. Cabe destacar que, a modo comparativo, se sintetizaron los óxidos mixtos con las mismas variables que en los casos anteriores (Parte IV). En la Parte V se usó el ácido fosfomolibdico como catalizador y en la Parte VI se realizó la inclusión de una solución de acetato de Ag durante la síntesis, usando el método de sol-gel en todos los casos.

³⁶⁶ Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. Revista mundo nano, 5 (2012) 69-81.

Es así que, en este apartado, se buscará obtener un método diferente para la fijación de Ag en los óxidos sintetizados. Se usaron muestras de sílice y de circonia, llevando a cabo la impregnación mediante el método de humedad incipiente mediante una solución de HPM, de acetato de plata (AgAc) o de la combinación de HPM-AgAc. En cuanto a la preparación de este tipo de muestras (Capítulo 2) se recuerda que las impregnaciones se realizaron adicionando a 1 g de SiO₂, 1 ml de solución etanólica impregnante (HPM, AgAc o HPM-AgAc) con la misma concentración de ácido fosfomolibdico H₃[PMo₁₂O₄₀], y/o la cantidad de Ag⁺ necesaria para ocupar la mitad de los protones del HPM (H_{1,5}). Se mantuvo con agitación magnética durante 15 min y, posteriormente, se evaporó el solvente y se secó a temperatura ambiente.

En las Figuras 3.VII.1, 3.VII.2 y 3.VII.3 se presentan las fotografías digitales de las muestras impregnadas con la solución alcohólica de HPM (H/STA-sa y H/SMA-sa), con la solución de AgAc (Ag/STA-sa, Ag/STH, Ag/SMA-sa y Ag/SMH) y con la solución de HPM-Ag (HAg/STA-sa y HAg/ZA), respectivamente.

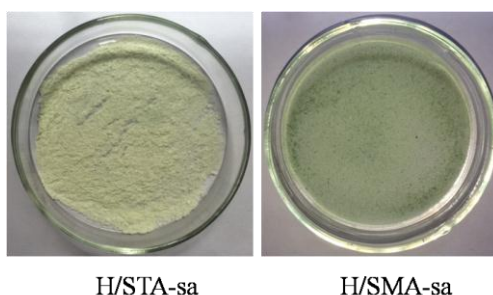


Figura 3.VII.1. Fotografías digitales de las muestras impregnadas con solución de HPM.

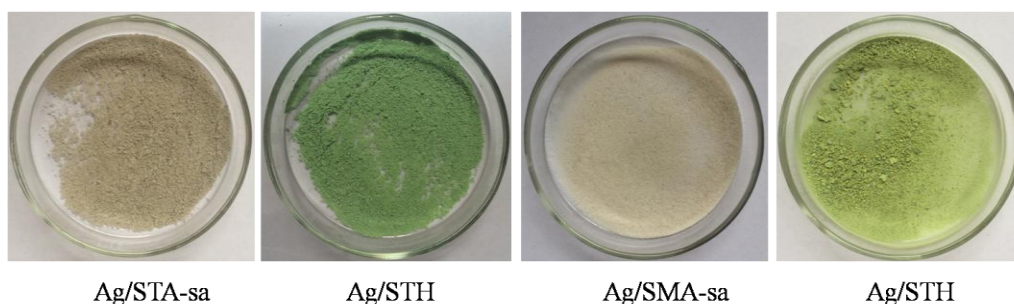


Figura 3.VII.2. Fotografías digitales de las muestras impregnadas con solución de AgAc.

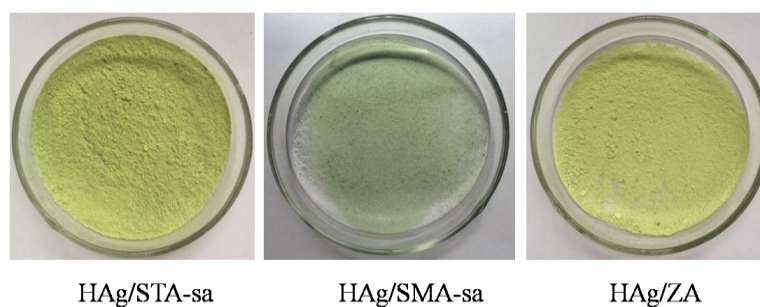


Figura 3.VII.3. Fotografías digitales de las muestras impregnadas con solución de HPM-Ag.

En las dos primeras muestras correspondientes a la sílice obtenida con TEOS y MTMS, ambas con ácido acético como catalizador, puede observarse el cambio de coloración con el agregado del HPM, respecto de la sílice pura molida de color blanco, tornándose verdosas las muestras. En cuanto a las muestras impregnadas con solución etanólica de acetato de plata, su incorporación se evidencia en la coloración marrón-grisácea de las muestras preparadas con ácido acético como catalizador y en las muestras preparadas con HPM, el color se vuelve más opaco. Cuando las muestras STA-sa, SMA-sa y ZA se impregnan con solución de HPM y Ag, se observa el cambio de coloración desde blanco a verde claro, coincidente con el color producido por las reacciones rédox del molibdeno.

A continuación se presenta en la Figura 3.VII.4, a modo de ejemplo, el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra de circonia impregnada con HPM y acetato de plata. Es importante aclarar que los diagramas de difracción de las muestras restantes fueron semejantes a los obtenidos para las muestras sin impregnar.

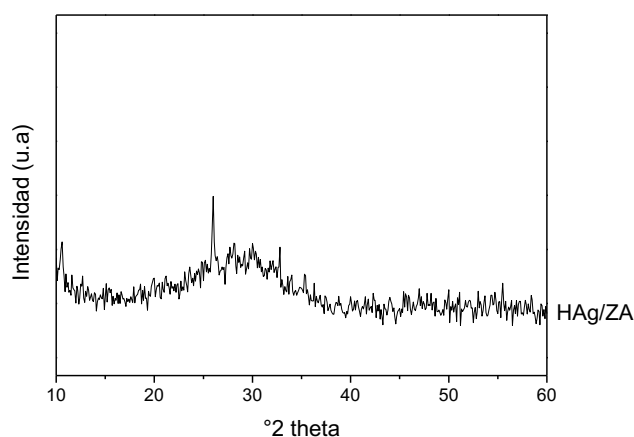


Figura 3.VII.4. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra de óxido de circonio impregnada con HPM-Ag.

En la Tabla 3.VII.1 se presentan los valores de los potenciales iniciales (E_i) de las muestras impregnadas con HPM, AgAc o HPM-Ag (síntesis Capítulo 2).

Tabla 3.VII.1. Valores de potencial inicial (E_i) de las muestras impregnadas.

Muestra*	E_i (mV)
H/STA-sa	663,6
H/SMA-sa	796,0
Ag/STA-sa	88,6
Ag/STH	98,9
Ag/SMA-sa	6,6
Ag/SMH	594,0
HAg/STA-sa	70,9
HAg/SMA-sa	665,7
HAg/ZA	93,8

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte VII

Por otra parte, en las Figuras 3.VII.5, 3.VII.6 y 3.VII.7 se presentan las curvas de titulación potenciométrica obtenidas con dichos sólidos.

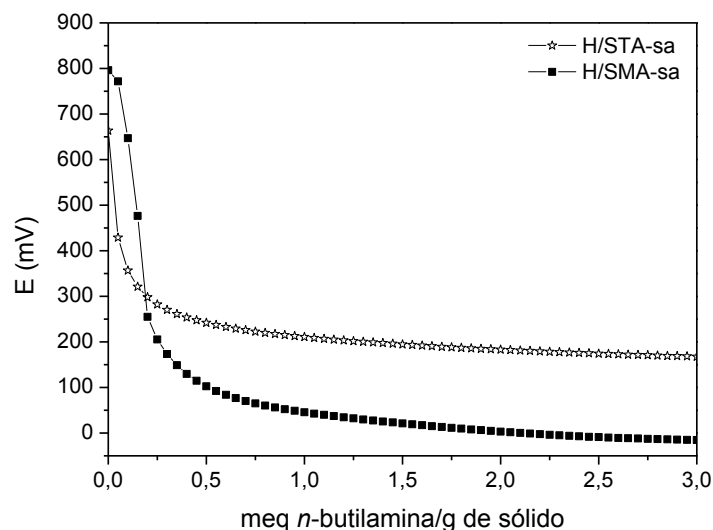


Figura 3.VII.5. Curvas de titulación potenciométrica de sílices luego de ser impregnadas con solución de HPM.

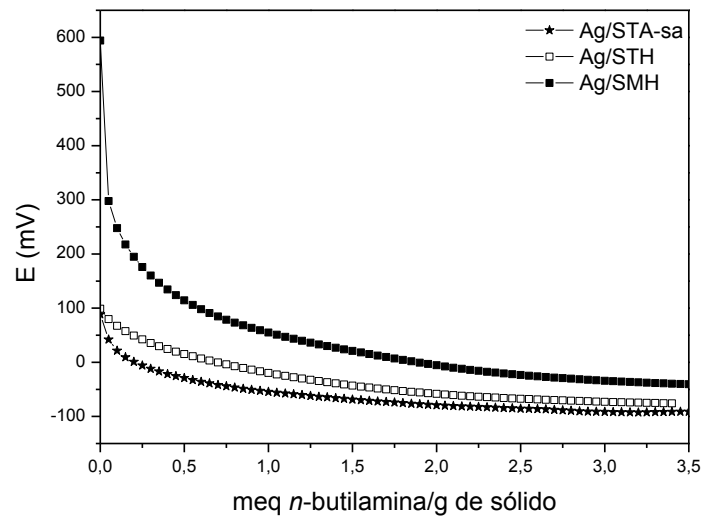


Figura 3.VII.6. Curvas de titulación potenciométrica de las sílices luego de ser impregnadas con solución de AgAc.

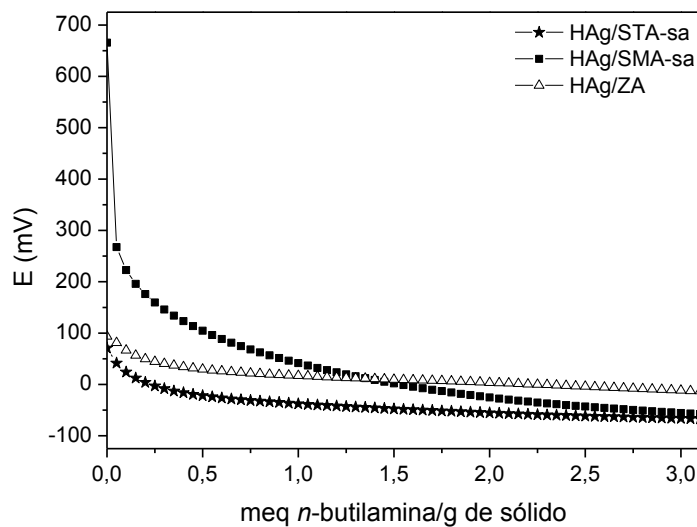


Figura 3.VII.7. Curvas de titulación potenciométrica de las sílices y de circonia luego de ser impregnadas con solución de HPM-Ag.

De acuerdo a las curvas de titulación obtenidas (Figura 3.VII.5), se observa que el agregado de HPM por impregnación (muestras H/STA-sa y H/SMA-sa) produce un aumento en la fuerza ácida máxima de las muestras, tanto si se comparan con las muestras sin impregnar (STA-sa y SMA-sa) o con las muestras sintetizadas con HPM como catalizador (STH y SMH). Por otra parte, la adición de Ag por impregnación, muestras Ag/STA-sa, Ag/STH, Ag/SMA-sa y Ag/SMH (Figura 3.VII.6), genera una disminución de

la acidez cuando las muestras se impregnan, la cual es más marcada en las muestras sintetizadas con HPM como catalizador (muestras STH y SMH) y, cuando se compara la adición de Ag por impregnación frente a las muestras en las cuales se agregó durante la síntesis, se observa que, en el primer caso, se obtienen sólidos con mayor acidez.

Adicionalmente, cuando la muestra sintetizada con TEOS y ácido acético se impregnó con solución de HPM-Ag (Figura 3.VII.7), el valor de E_i disminuyó desde 135,5 mV (muestra STA-sa) a 70,9 mV (muestra HAg/STA-sa), pero no existe una diferencia tan marcada cuando se compara con la muestra STH-Ag, donde tanto el HPM como la Ag se adicionaron en la síntesis (98,6 mV). Si se analiza el valor de E_i obtenido cuando se impregna la muestra sintetizada con MTMS como precursor (HAg/SMA-sa), se observa un gran aumento de la fuerza ácida máxima (665,7 mV) comparando con las muestras SMA-sa y SMH-Ag que dieron valores de 39,2 mV y 134,3 mV, respectivamente. Un efecto similar se observa en la muestra ZA-s, cuyo E_i aumentó cuando se impregnó con solución de HPM-Ag desde un valor de -56,4 mV (muestra ZA-s) a 93,8 mV (muestra HAg/ZA) y, si se compara la muestra impregnada con la sintetizada empleando HPM y Ag desde el comienzo de la reacción (muestra ZHAg), se observa que esta última dió un valor de E_i menor (-126,4 mV).

Conviene tener presente que, al contactar un soporte oxidico como sílice con una solución impregnante ácida, los hidroxilos presentes en la superficie del soporte se protonan generando iones hidronio superficiales, con los que pueden interaccionar los aniones presentes en la solución impregnante. En la Figura 3.VII.8 se presenta esquemáticamente la superficie de la sílice desde el punto de vista de la impregnación.

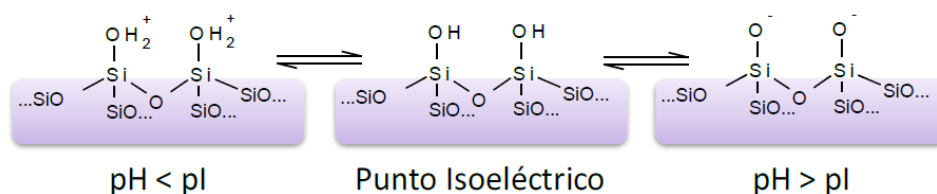


Figura 3.VII.8. Esquema de la superficie de la sílice a distintos pH ³⁶⁷.

³⁶⁷ Soler-Illia, G.J. A.A., Sanchez, C., Lebeau, B. and Patarin J., *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. Chemical Reviews* 102, 4093-4138 (2002).

De modo que la fuerza ácida máxima obtenida para las muestras preparadas mediante el agregado de la solución impregnante puede estar relacionada al área superficial de las muestras, valores que se verán en la caracterización textural.

Continuando con las caracterizaciones, en la Figura 3.VII.9 se presentan, a modo de ejemplo, las curvas termogravimétricas obtenidas para las muestras impregnadas con solución de HPM-Ag. Se observa que se obtienen curvas similares, pero pérdidas de peso algo menores cuando se comparan con las muestras sin impregnar. En el rango de temperaturas estudiado (20-450 °C), la muestra sílicea HAg/STA-sa presentó una pérdida de peso de 15,9% mientras que para la muestra sin impregnar (STA-sa) fue de 19,3%. Lo mismo se observó con las muestras HAg/SMA-sa y HAg/ZA, presentando una pérdida de peso de 3,5% y 19,6%, respectivamente, siendo los valores correspondientes a las muestras sin impregnar (SMA-sa y ZA-s) de 5,8% y 25,8%, respectivamente. Asimismo, se observa que las pérdidas de peso fueron similares a las muestras en las cuales el HPM y la Ag se adicionaron durante su preparación (muestras STH-Ag, SMH-Ag y ZH-Ag, véase Parte VI, Capítulo 3).

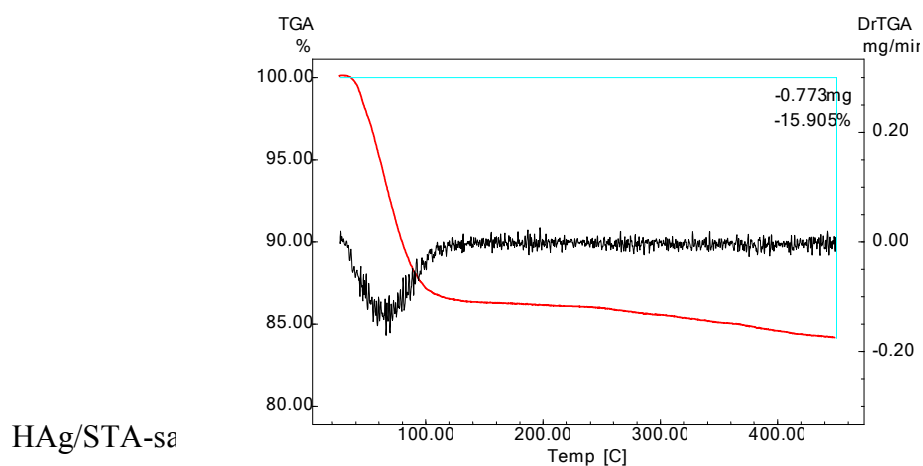
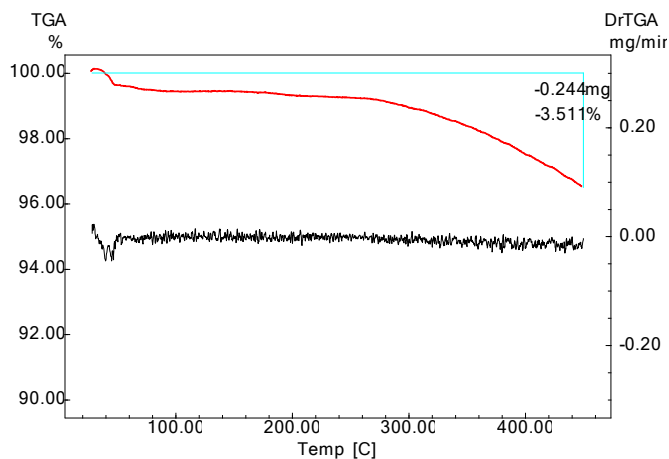


Figura 3.VII.9. Curvas termogravimétricas (TGA-DrTGA) de las muestras impregnadas con solución de HPM-Ag.

HAg/SMA-s α



HAg/z

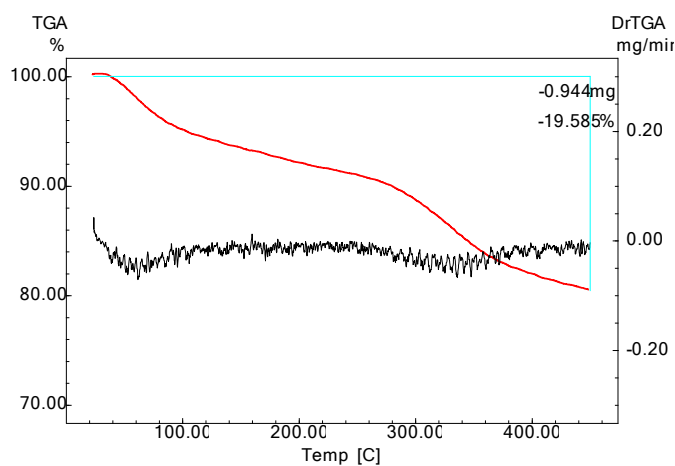


Figura 3.VII.9 (Continuación). Curvas termogravimétricas (TGA-DrTGA) de las muestras impregnadas con solución de HPM-Ag.

A continuación, en las Figuras 3.VII.10 y 3.VII.11 se observan, a modo de ejemplo, los espectros FT-IR a bajos valores de número de onda (entre 2000 y 400 cm^{-1}) para las muestras de sílice impregnadas con solución de HPM y Ag, y la muestra de óxido de circonio, obtenida con ácido acético como catalizador e impregnada con la solución del HPM y Ag, respectivamente.

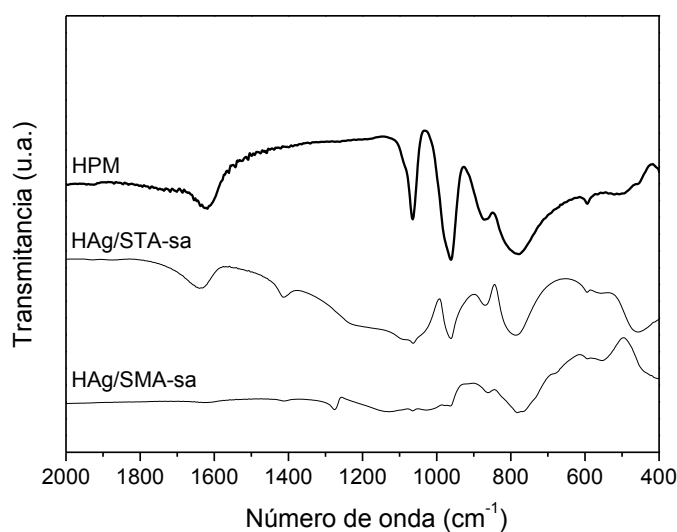


Figura 3.VII.10. Espectros FT-IR de las muestras síliceas impregnadas con solución HPM-Ag y del HPM puro, a bajos valores de número de onda.

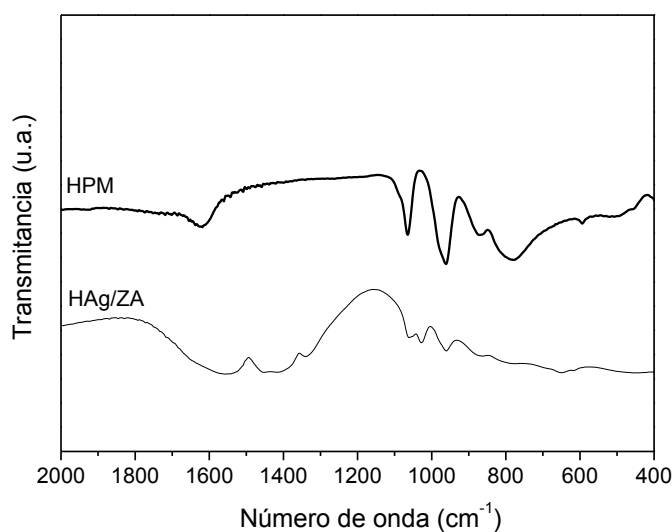


Figura 3.VII.11. Espectros FT-IR de la muestra de circonio impregnada con solución HPM-Ag y del HPM puro, a bajos valores de número de onda.

Analizando los espectros obtenidos, se observa que la muestra preparada impregnando sílice sintetizada usando TEOS como precursor (HAg/STA-sa) presenta un espectro de absorción similar al exhibido por las muestras STA-sa y STH-Ag, pero se observa, de forma distintiva, un aumento de absorbancia de la banda a 964 cm⁻¹ y la aparición de otras bandas a 871 cm⁻¹ y 1064 cm⁻¹, debidas a la presencia del HPM en la sílice luego de la impregnación (Véase Parte V, Capítulo 3), además de una banda a 1400 cm⁻¹ que, como se

dijo en la Parte VI del presente Capítulo, correspondería a la presencia de acetato de plata en la muestra impregnada. Es importante aclarar que la mayor parte de las bandas del HPM se encuentran solapadas con las bandas que presenta el óxido de silicio en la región estudiada.

En cuanto a la muestra impregnada obtenida usando sílice preparada con MTMS como precursor (HAg/SMA-sa), tampoco existe una variación notoria en los espectros de FT-IR respecto a los mostrados por las muestras SMA-sa y SMH-Ag, debido al solapamiento de bandas del HPM con las del óxido de silicio y, también, debido a la pequeña cantidad de sal de plata que fue adicionada en las impregnaciones, pero se observa la aparición de tres bandas características del HPM en comparación con la muestra sin impregnar, a 1064, 964 y 587 cm^{-1} (Véase Tabla 3.V.2 de la Parte V del presente Capítulo), lo cual confirmaría la presencia del HPM en las muestras impregnadas.

Por último, en el caso de la muestra de circonio impregnada con HPM y Ag (Figura 3.VII.11), se observan bandas características del HPM a 1064, 961, 871 y 782 cm^{-1} que no estaban presentes en la muestra en la cual la solución de HPM y de Ag se adicionó en la mezcla de reacción durante la preparación (muestra ZH-Ag), lo cual permitiría establecer que la adición del HPM por este método no produciría la pérdida de su estructura primaria. Las bandas de la sal de plata (1560 cm^{-1} y 1410 cm^{-1}) son difíciles de identificar por el solapamiento que existe con las bandas del óxido de circonio.

Las propiedades texturales de las muestras impregnadas como se describió en el Capítulo 2 se presentan en la Tabla 3.VII.2 y, en la Figura 3.VII.12 se presenta, a modo de ejemplo, la curva de adsorción-desorción de N_2 de la sílice sintetizada usando TEOS como precursor impregnada con solución de HPM-Ag (muestra HAg/STA-sa). Las isothermas correspondientes a las muestras obtenidas por impregnación de la sílice preparada con MTMS como precursor y del óxido de circonio no se presentan debido a los bajos valores de área superficial que mostraron, los cuales se encuentran dentro del error experimental de la técnica usada.

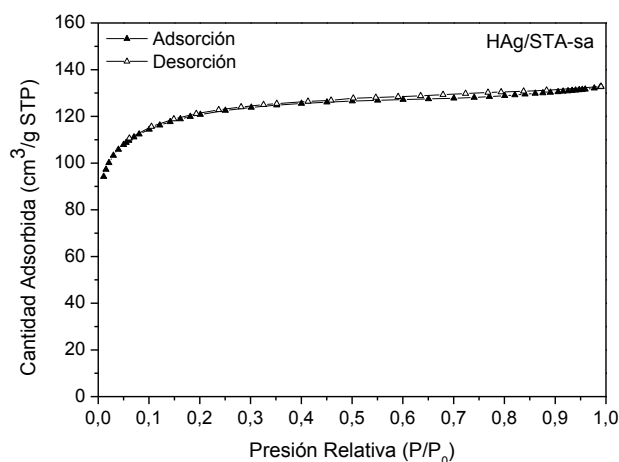
Tabla 3.VII.2. Propiedades texturales de las muestras impregnadas.

Muestra*	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm^3/g) t-plot
H/STA-sa	460,0	0,2	15,2	20,7	0,1
H/SMA-sa**	-	-	-	-	-
Ag/STA-sa	459,0	0,2	16,5	22,6	0,1
Ag/STH	219,2	0,1	19,5	27,9	0,1
Ag/SMA-sa	3,0**	-	-	-	-
Ag/SMH	3,1**	-	49,6	41,6	-
HAg/STA-sa	427,9	0,2	19,2	25,8	0,1
HAg/SMA-sa	3,5**	-	43,0	66,7	-
HAg/ZA	15,5	-	-	-	-

* Las variables de síntesis se encuentran en el Capítulo 2 – Parte VII

**Valor por debajo del error de la técnica usada.

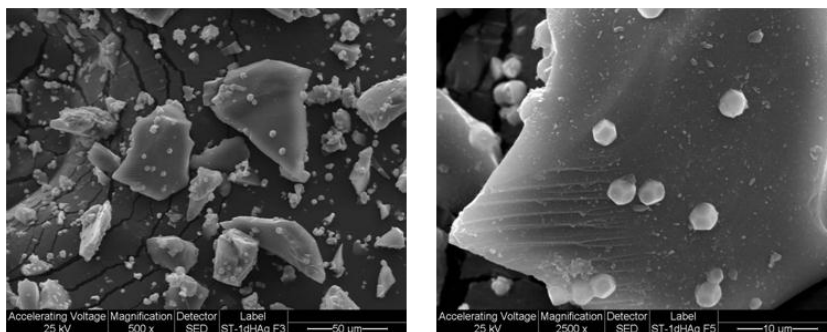
Se observa que la impregnación de las muestras no produce cambios en las propiedades texturales de los sólidos obtenidos, probablemente debido a la baja concentración de la solución impregnante.


Figura 3.VII.12. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ obtenida para la sílice STA-sa impregnada con solución de HPM-Ag.

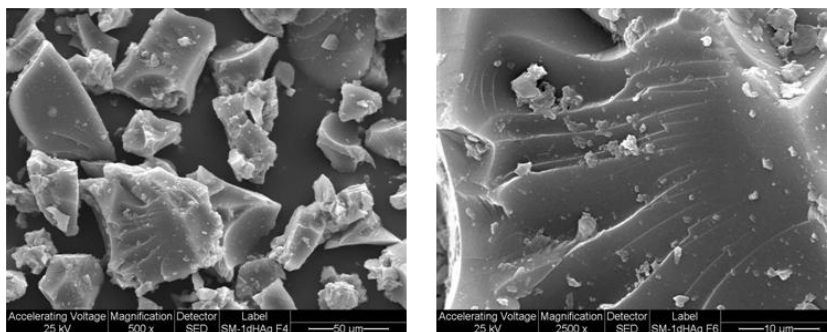
En la Figura 3.VII.13 se muestran, a modo de ejemplo, las micrografías SEM de los óxidos de silicio, sintetizados con TEOS o MTMS como precursores, y del óxido de circonio, luego de ser impregnados con solución de HPM-Ag (muestras HAg/STA-sa, HAg/SMA-sa

y HAg/ZA). En dichas muestras se observa la aparición de partículas esféricas en la superficie de los óxidos, que corresponderían a partículas de Ag, y que no fueron observadas en las micrografías SEM de las muestras sintetizadas con HPM y Ag desde el comienzo de la síntesis (Véase Parte VI, Capítulo 3).

HAg/STA-sa



HAg/SMA-sa



HAg/ZA

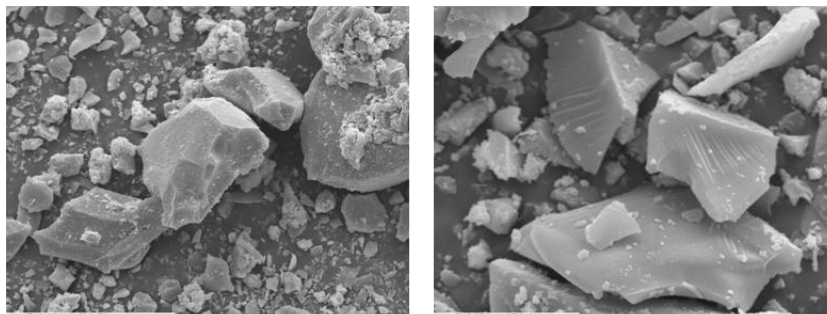


Figura 3.VII.13. Micrografías SEM de los sólidos obtenidos impregnando los óxidos de silicio sintetizados con TEOS o MTMS (HAg/SMA-sa y HAg/SMA-sa respectivamente), y el óxido de circonio (HAg/ZA) (Mag: 500x y 2500x).

Finalmente, en la Figura 3.VII.14, se presentan las micrografías TEM de los óxidos de silicio y el óxido de circonio, impregnados con solución de HPM-Ag, donde se observa que la distribución de partículas de Ag es netamente uniforme, en mayor medida en las muestras silíceas impregnadas, obteniéndose tamaños de partícula menores a 10 nm en la muestra HAg/STA-sa, y entre 10 y 20 nm en las muestras HAg/SMA-sa y HAg/ZA.

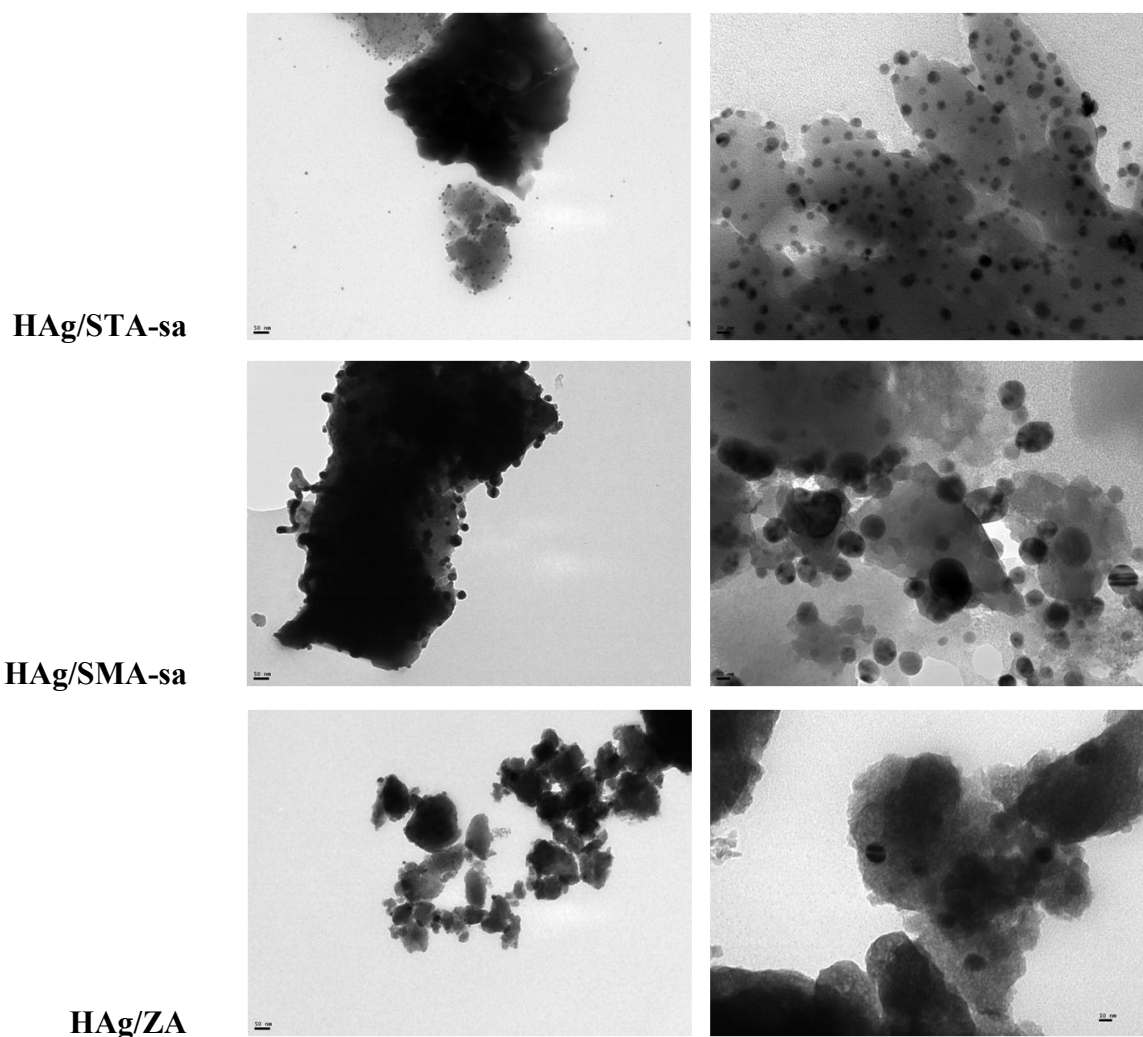


Figura 3.VII.14. Micrografías TEM de las muestras preparadas impregnando, con solución de HPM-Ag, sílices (muestras HAg/STA-sa y HAg/SMA-sa) y circonia (muestra HAg/ZA) (Escala izquierda 50 nm, escala derecha 10 nm).

Es difícil dilucidar, pero se intentará al menos con las herramientas que tenemos a nuestro alcance, el estado en que se encuentra la plata en los sistemas preparados, tanto en los presentados en esta Parte como en la Parte VI del presente Capítulo y, particularmente, no se encuentran en la literatura hasta el momento trabajos que discutan la formación de nanopartículas de plata por métodos que no sean el de reducción electroquímica³⁶⁸, irradiación³⁶⁹, reducción utilizando sustancias naturales^{370,371}, entre otros. Lo remarcable es

³⁶⁸ Gray, J.E., Norton, P.R., Alnouno, R., Marolda, C.L., Valvano, M.A., Griffiths, K., *Biological efficacy of electroless-deposited silver on plasma activated polyurethane. Biomaterials*, 24 (2003) 2759-2765.

³⁶⁹ Li, Y., Kim, Y.N., Lee, E.J., Cai, W.P., Cho, S.O., *Synthesis of silver nanoparticles by electron irradiation of silver acetate. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 251 (2006) 425-428.

que, en general, se orientan los trabajos hacia la formación de partículas de tamaño nanométrico (5-100 nm), ya que esta forma tiene una mayor área superficial activa^{372,373}, y presentan propiedades físicas, químicas y biológicas únicas.

En lo referido a este metal, tanto en el medioambiente como en los organismos vivos, la plata puede presentarse en diferentes formas. Las más comunes son, en forma de plata metálica, sales de plata (plata iónica), complejos de plata y plata coloidal. La plata metálica, cuando se disuelve en ácidos, forma sales como el nitrato de plata o acetato de plata. Por otra parte, una solución acuosa de sal de plata soluble contiene plata en forma de cationes hidratados $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ que es la conocida "plata iónica". Sin embargo, el catión plata puede formar complejos con varios ligandos orgánicos e incluso, si el catión plata está todavía presente en la molécula, la carga total del complejo puede ser neutra. Además, se sabe que existen complejos altamente estables y que no se disocian completamente en solución o líquidos biológicos³⁷⁴.

Por su parte, la plata coloidal es un estado coloidal de partículas en solución que contienen plata con tamaños de 1 nm a 1 micrón, donde la plata puede estar en forma metálica muy fina o en forma de compuestos de plata insolubles, finalmente dispersa en la solución la cual muestra una turbidez pequeña o alta. También, los átomos de plata pueden formar, bajo varias condiciones, los llamados clusters, que pueden agregarse formando nanopartículas de plata.

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras impregnadas, puede decirse:

- Se obtuvieron óxidos de silicio y circonio impregnados con soluciones de ácido fosfomolibdico (HPM), acetato de plata (AgAc) o en combinación HPM-AgAc, mediante el método de humedad incipiente a temperatura ambiente.

³⁷⁰ Kumar, R., Roopan, S.M., Prabhakarn, A., Khanna, V.G., Chakroborty, S., *Agricultural waste Annona squamosa peel extract: Biosynthesis of silver nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A*, 90 (2012) 173-176.

³⁷¹ Edison, T.J.I., Sethuraman, M.G., *Instant green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula fruit extract and evaluation of their catalytic activity on reduction of methylene blue. Process Biochemistry*, 47 (2012) 1351-1357.

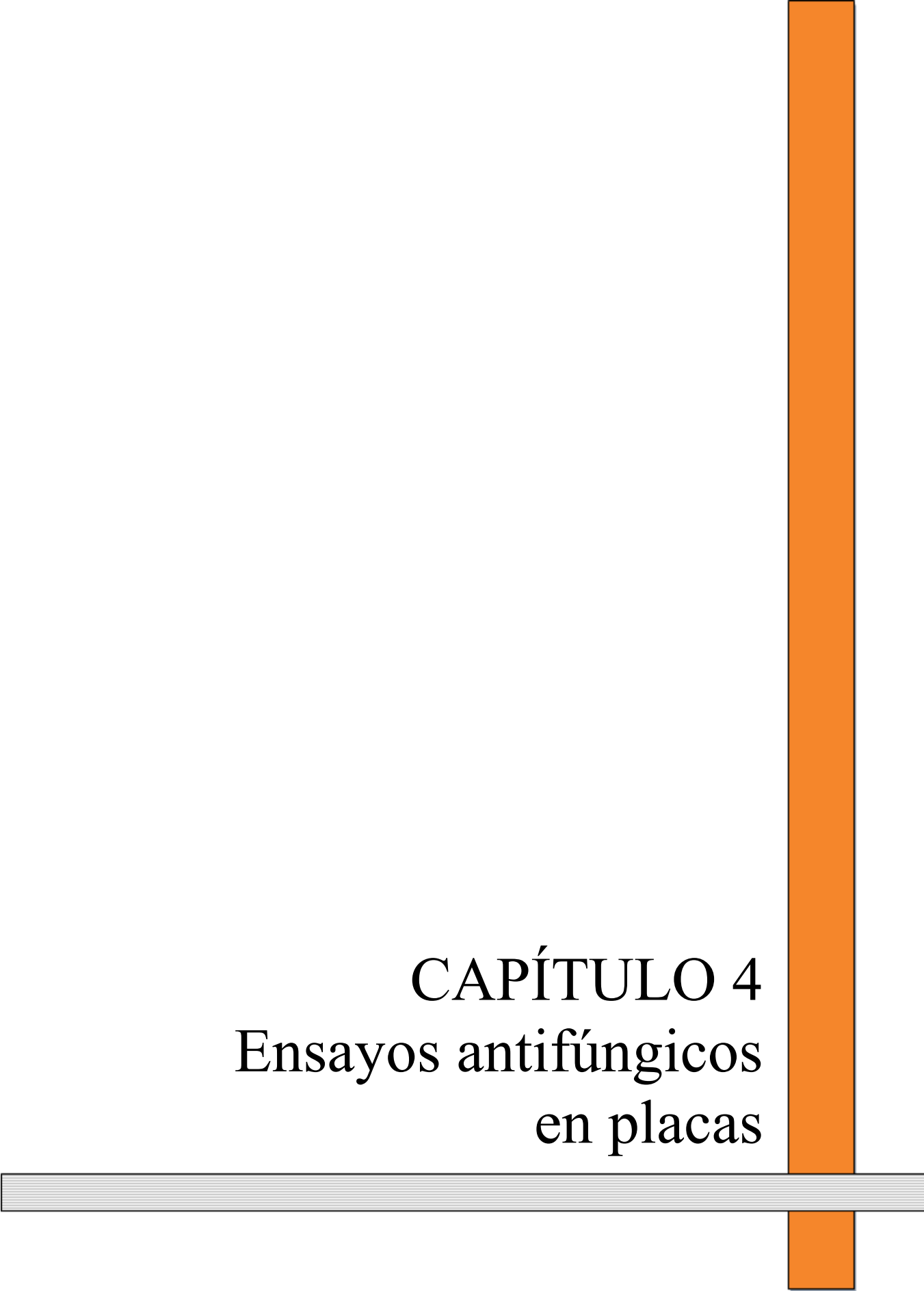
³⁷² Parka, M.V., Neigh, A.M., Vermeulen, J.P., de la Fonteyne, L.J.J., Verharen, H.W. y col., *The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles. Biomaterials*, 32 (2011) 9810-9817.

³⁷³ Ajithaa, B., Ashok, Y., Reddy, K., Reddy, P.S., *Enhanced antimicrobial activity of silver nanoparticles with controlled particle size by pH variation. Powder Technology*, 269 (2015) 110-117.

³⁷⁴ Panyala, N.R., Peña-Mendez, E.M., Havel, J., *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health? J. Appl. Biomed.*, 6 (2008) 117-129.

- La incorporación del HPM se hace evidente en las muestras por el cambio de coloración, de blanco (sílice pura) a verdoso, la incorporación de la sal de plata por la aparición de una coloración marrón-grisácea en las muestras preparadas con ácido acético como catalizador y un color verdoso más opaco en las muestras preparadas con HPM como catalizador. Cuando las muestras STA-sa, SMA-sa y ZA se impregnan con solución de HPM y Ag, se observa el cambio de coloración desde blanco a verde claro, coincidente con el color producido por las reacciones redox del molibdeno.
- En cuanto a las propiedades ácidas, se observa que el agregado de HPM por impregnación produce un aumento de la acidez inicial cuando se comparan con las muestras sin impregnar y cuando se impregnan con solución de AgAc, se produce una disminución en la acidez. Cuando la muestra sintetizada con TEOS y ácido acético es impregnada con solución de HPM-Ag la acidez disminuye, pero la impregnación de la muestra sintetizada con MTMS produce un aumento de la acidez, observándose un efecto similar en la muestra de circonia, cuya acidez aumentó cuando se impregnó con solución de HPM-Ag, lo cual podría estar relacionado con la baja área superficial de dichas muestras.
- A través del análisis de las curvas termogravimétricas, puede decirse que no se observan cambios respecto de las curvas registradas para las muestras equivalentes sin impregnar, aunque los porcentajes de pérdida de peso en todas las muestras analizadas fueron algo menores en las muestras impregnadas, en el rango de temperaturas estudiado (20-450 °C).
- A través de FT-IR se observó que no existe una variación notoria en los espectros respecto a los mostrados por las muestras sin impregnar, debido probablemente al solapamiento de las bandas de los óxidos puros con las bandas del HPM, y por la pequeña cantidad de sal de plata que fue adicionada por impregnación, a pesar de que en todas las muestras se observa la aparición de bandas características del heteropoliácido que no se observaban antes de la impregnación, lo cual permitiría establecer que la inclusión del HPM por este método no produciría la pérdida de su estructura primaria.

- Las micrografías obtenidas mediante SEM muestran la aparición de partículas esféricas en la superficie de los óxidos, que corresponderían a partículas de Ag, y que no fueron observadas en las muestras sintetizadas con HPM y Ag desde el comienzo de la síntesis.
- Finalmente, por TEM se visualiza la presencia de partículas de Ag en todos los materiales obtenidos, siendo su tamaño heterogéneo y su distribución uniforme, en mayor medida en las muestras síliceas impregnadas, obteniéndose tamaños de partícula entre 10 y 20 nm en todos los casos.



CAPÍTULO 4
Ensayos antifúngicos
en placas

4. Introducción

Luego de finalizada la caracterización de los sólidos sintetizados y el posterior análisis de los resultados (Partes I a VII, Capítulo 3), se continuó el trabajo realizando la evaluación de la actividad antifúngica de los mismos, utilizando el método de inhibición en placa, que permite determinar el porcentaje de inhibición del crecimiento fúngico, a partir de la medición del diámetro de crecimiento de los hongos. Suhr y col.³⁷⁵ emplearon este método para estudiar las propiedades antifúngicas de aceites esenciales, mientras que Ozcan y col.³⁷⁶ lo emplearon para determinar la inhibición producida por extractos de especias frente a varios hongos. Esta metodología se basa en el tipo de crecimiento radial que presentan los hongos, lo cual hace posible, mediante la medición del diámetro del cultivo, la evaluación del efecto de la composición del sustrato sobre el que crecen.

Los hongos utilizados para este ensayo se seleccionaron por su capacidad de crecer y deteriorar distintos materiales, en especial películas de pintura, además del efecto negativo que tienen sobre la salud humana^{377,378}. Como se describió en el marco general, los hongos del género *Alternaria* son capaces de producir una variedad de compuestos, entre los que se encuentran las micotoxinas que son tóxicas para los mamíferos y las aves, y en el caso de los del género *Chaetomium*, los mismos son conocidos por producir compuestos celulolíticos que originan la degradación, especialmente, de las pinturas de base acuosa que contienen espesantes celulósicos.

Una vez realizado dicho análisis y en base a los resultados obtenidos de los sólidos ensayados se seleccionarán aquellos más eficientes para ser incorporados en la preparación de pinturas acrílicas de base acuosa.

4.1. Evaluación de la actividad antifúngica en placa

Se realizó una selección entre las muestras sintetizadas para llevar a cabo los ensayos en placa frente a los hongos ya mencionados, *Alternaria alternata* y *Chaetomium globosum*,

³⁷⁵ Suhr, K.I., Nielsen, P.V., *Antifungal activity of essential oils evaluated by two different application techniques against rye bread spoilage fungi*, *Journal of Applied Microbiology*, 94 (2003) 665-674.

³⁷⁶ Özcan, M., Boyraz, N., *Antifungal properties of some herb decoctions*. *Eur. Food Res. Technol.*, 212 (2000) 86-88.

³⁷⁷ Pitt, J.I., Hocking, A.D., *Fungi and food Spoilage*. 3^{ed}, Springer, New York, 2009.

³⁷⁸ Constantine, A., Charles, M., *Introducción a la micología*, 1 ed., OMEGA, Barcelona, 1985.

los cuales se aislaron previamente a partir de sustratos biodeteriorados³⁷⁹ y utilizados como bioindicadores para determinar la actividad antifúngica de las muestras. En la Tabla 4.1 se presentan las muestras que fueron ensayadas, dividiéndose éstas en cuatro grupos.

Tabla 4.1. Nomenclatura y principales características de la composición de las muestras seleccionadas para realizar los ensayos en placa.

Muestra	Precursor	Catalizador
STA-sa	TEOS	Ácido acético
STA-Ag	TEOS	Ácido acético
STH	TEOS	HPA
STH-Ag	TEOS	HPA
HAg/STA-sa	TEOS	Ácido acético
SMA-sa	MTMS	Ácido acético
SMH	MTMS	HPA
SMH-Ag	MTMS	HPA
HAg/SMA-sa	MTMS	Ácido acético
ZA-s	Zr(OPr) ₄	Ácido acético
ZA-Ag	Zr(OPr) ₄	Ácido acético
ZH	Zr(OPr) ₄	HPA
ZH-Ag	Zr(OPr) ₄	HPA
HAg/ZA	Zr(OPr) ₄	Ácido acético
ZSA-2s	Zr(OPr) ₄ /TEOS	Ácido acético
ZSA-Ag	Zr(OPr) ₄ /TEOS	Ácido acético
ZSH	Zr(OPr) ₄ /TEOS	HPA
ZSH-Ag	Zr(OPr) ₄ /TEOS	HPA

En primer lugar, se seleccionaron todas las muestras sintetizadas con Ag en su composición (cuya síntesis y caracterización se presentaron en la Parte VI del Capítulo 2 y del Capítulo 3, respectivamente) y luego se eligieron las muestras equivalentes pero sin Ag, para comparar el comportamiento de los óxidos en cuya composición no se encontraba la misma. Asimismo, en cuanto a las muestras impregnadas, se optó por los sistemas considerados más complejos, impregnados con solución de HPM-Ag, tanto de las sílices preparadas con TEOS o MTMS, como de circonia.

³⁷⁹ Bellotti, N., Salvatore, L., Deyá, C., Del Panno, M.T., Del Amo, B., Romagnoli, R., *The application of bioactive compounds from the food industry to control mold growth in indoor waterborne coatings*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104 (2013) 140-144.

En resumen, se seleccionaron muestras relacionadas al óxido de silicio: STA-sa, STA-Ag, STH, STH-Ag, HA_g/STA-sa para el precursor TEOS; SMA-sa, SMH, SMH-Ag, HA_g/SMA-sa para el precursor MTMS; muestras relacionadas al óxido de circonio, usando como precursor *n*-propóxido de circonio: ZA-s, ZA-Ag, ZH, ZH-Ag, HA_g/ZA y, finalmente, las muestras de los óxidos mixtos de sílice y circonia, usando como precursores TEOS y *n*-propóxido de circonio de manera simultánea: ZSA-2s, ZSA-Ag, ZSH y ZSH-Ag, respectivamente (Véase Capítulo 2 para recordar la metodología de síntesis y nomenclatura de las muestras). Para establecer la cantidad de sólido a ensayar, se decidió trabajar con concentraciones de 0,001% Ag (p/v) (concentración baja), 0,01% Ag (p/v) (concentración intermedia) y 0,05 % Ag (p/v) (concentración alta) en el medio de cultivo, teniendo en cuenta datos bibliográficos³⁸⁰, realizando los cálculos con las muestras que la contenían según la concentración de Ag en cada una (muestras STA-Ag, STH-Ag, HA_g/STA-sa, SMH-Ag, HA_g/SMA-sa, ZA-Ag, ZH-Ag, HA_g/ZA, ZSA-Ag y ZSH-Ag). Al mismo tiempo, para ensayar las muestras equivalentes pero sin Ag (muestras STA-sa, STH, SMA-sa, SMH, ZA-s, ZH, ZSA-2s y ZSH) se agregaron cantidades de estos sólidos iguales a las utilizadas con las muestras conteniendo Ag.

4.1.1. Preparación de medio de cultivo

Se preparó la cantidad necesaria de medio de cultivo (MC), teniendo en cuenta la composición que se presenta en la Tabla 4.2. Se pesaron los distintos componentes sólidos para luego llevar a volumen con agua destilada, se homogeneizó la mezcla en microondas y, luego, se fraccionó en volúmenes iguales en frascos para su posterior esterilización en autoclave.

Tabla 4.2. Composición del medio de cultivo agarizado.

Compuesto	Cantidad
Agar	4,0 g
Glucosa	2,5 g
Peptona	1,25 g
KH ₂ PO ₄	0,25 g
MgSO ₄	0,12g
H ₂ O destilada	250 ml

³⁸⁰ Moritz, M., Geszke-Moritz, M., *The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles*, Rev. Chem.Eng. J., 228 (2013) 596-613.

4.1.2. Preparación de los cultivos fúngicos

Se prepararon cultivos en placas de las cepas de interés, a partir del repique de cultivos conservados a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, provenientes del cepario del CIDEPINT³⁸¹. El repique consiste en extraer del micelio una porción para transferirla a una placa de Petri con MC (Tabla 4.2). Posteriormente, se incubaron las placas a $26 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante el tiempo necesario para el crecimiento adecuado para la obtención posterior del inóculo. Por lo tanto, a partir cultivos conservados en heladera, se realizó el repique en placas con CM fresco, trabajando dentro de una cabina de flujo laminar como la mostrada en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Cabina de flujo laminar para el trabajo en condiciones estériles³⁸².

4.1.3. Preparación del inóculo

El inóculo consiste en una suspensión de esporas de concentración conocida obtenido a partir de un cultivo fúngico determinado. Para la obtención de los inóculos se tomaron 10 ml de una solución que contenía 0,85% (p/v) de NaCl y 0,005% (p/v) de Tween 20, se depositaron sobre los cultivos correspondientes y con la ayuda de un ansa se removieron suavemente las esporas para que se mezclen con la solución. Con una pipeta automática se tomaron 5 ml de la suspensión obtenida y se llevó a un tubo estéril. Se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un vortex (Thorbell VR-1) y se tomó una alícuota para determinar la concentración de las esporas presentes. La concentración de esporas en los inóculos se ajustó mediante una cámara de Neubauer y la ayuda de un microscopio óptico (MO), con el cual fue posible cuantificar las esporas en forma directa (Figura 4.2).

³⁸¹ CIDEPINT – Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

³⁸² <http://www.labequim.com.mx>

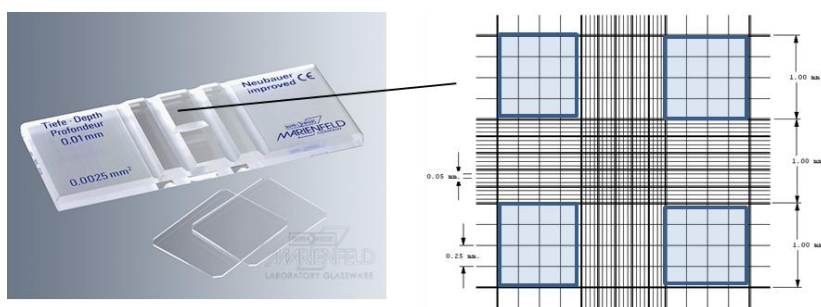


Figura 4.2. Cámara de Neubauer.

Luego de sembrada la cámara de recuento, se contaron las esporas presentes en cada recuadro (celdas sombreadas de color celeste en la Figura 4.2), se sacó un promedio entre los 4 y se multiplicó este valor por el volumen de la celda ($0,001 \text{ cm}^3$).

4.1.4. Determinación del porcentaje de inhibición en placa

Se prepararon placas con 15 ml de medio de cultivo conteniendo las cantidades necesarias de las muestras en estudio para obtener concentraciones de 0,001; 0,01 y 0,05 % Ag (p/v), o bien las cantidades correspondientes de los sólidos sin Ag y, también, se prepararon los controles sin el agregado de ningún sólido (únicamente la composición del MC, Véase Tabla 4.2).

Las placas se inocularon en el centro con un volumen de 20 μl de la suspensión de esporas obtenida previamente, se dejaron secar y luego se incubaron en estufa a $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez transcurrido un período de tiempo de 9 y 10 días para los hongos estudiados *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*, respectivamente, se calculó el diámetro promedio del crecimiento fúngico en cada caso mediante la medición del diámetro de su crecimiento radial a partir de seis medidas independientes. Con los resultados obtenidos se calculó el porcentaje de inhibición (I) según la siguiente ecuación³⁸³:

$$I \% = [(C-E)/C] \times 100$$

Donde:

³⁸³ Vagui, E., Simándi, B., Suhajda, Á., Héthelyi, É., Essential oils composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extract obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *Food research international*, 38 (2005) 51-57.

C y E corresponden a los diámetros promedio de crecimiento radial de cada hongo en las placas de control y en las placas con los productos evaluados, respectivamente. Además, se determinó la desviación estándar entre medidas.

4.2. Resultados de la evaluación de la actividad antifúngica en placa

Antes de presentar los datos obtenidos en los ensayos en placas, se hará una introducción a las propiedades de los hongos utilizados y sus características principales.

Las especies fúngicas seleccionadas para realizar el presente trabajo son comunes en espacios interiores y sus estructuras son de rápida identificación. Los conidios³⁸⁴ de *Alternaria* son relativamente característicos debido a su tamaño, forma y septación o tabicación. Sus conidios son grandes, de color marrón a marrón claro, lisos o rugosos, múltiples celulados con septación transversal y frecuentemente longitudinal (con bases planas y puntas alargadas), y varían sus tamaños hasta aproximadamente 300 µm de largo. Muchas especies desarrollan conidios en cadenas. Los conidióforos (estructuras microscópicas especializadas en la producción asexual de miles de esporas o conidios, que se localizan en el extremo de hifas, las cuales levantan la conidiófora en el aire con el fin de esparcir las esporas con más eficiencia), son de color marrón o marrón claro, simples o ramificados y tienen múltiples células, desarrollando los conidios en forma simpodial y los micelios son de incoloros a marrones. Dentro de las especies comunes en los interiores edilicios se encuentran *Alternaria alternata* (Figura 4.3) y *Alternaria tenuissima*.

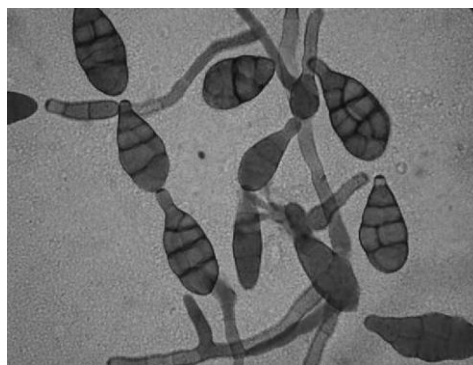


Figura 4.3. Micrografía de *Alternaria alternata*.

³⁸⁴ Un conidio es una spora asexual inmóvil formada directamente a partir de una hifa o célula conidiógena o esporógena. Los conidios sirven para dispersar al hongo hacia nuevos hábitats.

Este género comprende un gran número de especies, la mayoría de las cuales son saprobios (obtienen sus nutrientes a partir de materiales orgánicos inertes como restos vegetales y animales) y patógenos de plantas.

Las especies *Chaetomiium* producen ascosporas, que son características y relativamente fáciles de identificar. Tienen ascos (células sexuales productoras de esporas de los hongos ascomicetos) esféricos a piriformes (forma de pera), cubiertos de pelos característicos, los cuales pueden estar ramificados o no, ondulados o enrollados en espiral. Los ascos producen típicamente ocho ascosporas, cilíndricas o con forma de basto. Las ascosporas son aseptadas, lisas, oscuras, con variaciones en forma y tamaño, pero limoniformes en la mayoría de las especies de interiores, y liberadas en una masa oscura. Una de las especies más comunes en interiores es el *Chaetomiium globosum*, un especie hidrofílica, que a menudo crece dentro de ambientes dañados por agua a largo plazo; crecen sobre productos de madera o papel, afines a la humedad o con alta actividad acuosa. Son comunes en paneles de yeso dañados por el agua, madera o materiales con alto contenido de celulosa (Figura 4.4). Las esporas de *Chaetomiium* detectadas en interiores son excelentes indicadores de daños por humedad³⁸⁵.

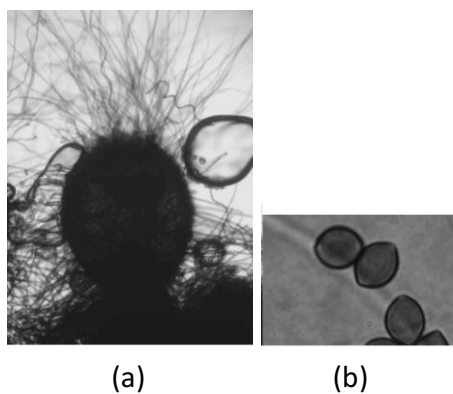


Figura 4.4. Micrografías de (a) *Chaetomiium globosum* y (b) sus ascosporas.

Las esporas de *Alternaria alternata* son a menudo citadas como prueba de la sensibilización a los hongos³⁸⁶ y están unidas a la presencia, persistencia y gravedad del

³⁸⁵ Yang, C.S., Heinsohn, P.A., *Sampling and analysis of Indoor Microorganisms*. Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication (2007).

³⁸⁶ Anderson, M., S. Downs, T. Mitakakis, J. Leuppi, and G. Marks, *Natural exposure to Alternaria spores induces allergic rhinitis symptoms in sensitized children*. *Pediatr. Allergy Immunol.*, 14 (2003) 100-105.

asma^{387,388}. Fue el único alérgeno de hongos incluido en la Encuesta Nacional de Examen de Salud y Nutrición (National Health and Nutrition Examination Surveys - NHANES) II y III reportada por Arbes y col.³⁸⁹. El informe indicó que el 54,3 % de la población de Estados Unidos es sensible a uno o más alérgenos a través de pruebas cutáneas con los 10 alérgenos más comunes. Entre la población, un 12,9 % es alérgica a *A. alternata*, se considera que sus esporas están ampliamente diseminadas. El tamaño promedio de las esporas es de 13 x 37 μm de acuerdo con Ellis³⁹⁰, estos tamaños son inhalables pero no respirables y, por lo tanto, es poco probable que penetren profundamente dentro del sistema respiratorio y los pulmones. Debido a que es posible medir sus alérgenos en el polvo y están siempre presentes, han sido ampliamente medidos en interiores edificios³⁹¹, junto con otras esporas fúngicas. La Figura 4.5 muestra una serie de tres imágenes de ascosporas de *Chaetomiium globosum* capturadas con luz transmitida y bajo diferentes métodos de contraste: campo claro, contraste de fase y contraste de interferencia diferencial (DIC).

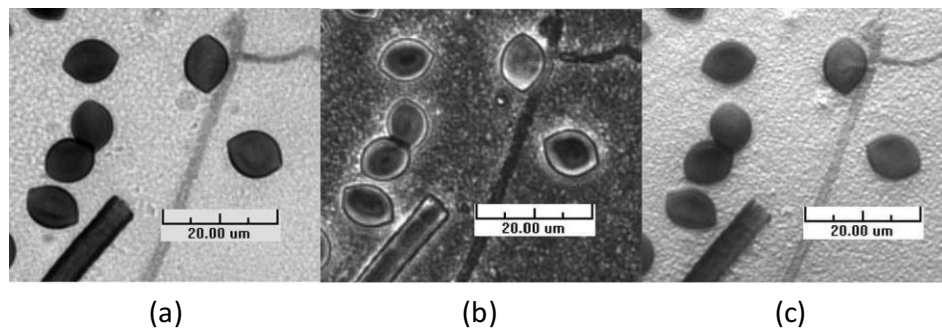


Figura 4.5. Ascosporas de *Chaetomiium globosum* capturadas con distintos modos de iluminación: (a) campo claro, (b) contraste de fases y (c) contraste de interferencia diferencial (DIC)³⁹².

³⁸⁷ Bush, R.K., Portnoy, J.M., Saxton, A., Terr, A.I., Wood, R.A., *The medical effects of mold exposure. J. Allergy Clin. Immunol.*, 117 (2006) 326-333.

³⁸⁸ Bush, R.K., Prochnau, J.J., *Alternaria-induced asthma, J. Allergy Clin. Immunol.*, 113 (2004) 227-234.

³⁸⁹ Arbes, S.J., Gergen, P.J., Elliott, L., Zeldin, D.C. *Prevalences of positive skin test responses to 10 common allergens in the US population: Results from the Third National Health and Nutrition Examination Survey, J. Allergy Clin. Immunol.*, 116 (2005) 377-383.

³⁹⁰ Ellis, M.B., *Dematiaceous Hyphomycetes*, CAB International, Commonwealth Mycological Institute, Kew, Surrey, UK, (1971) 608.

³⁹¹ Gergen, P.J., Turkeltaub, P.C., *The association of individual allergen reactivity with respiratory disease in a national sample: Data from the second National Health and Nutrition Examination Survey, 1976-1980 (NHANES II), J. Allergy Clin. Immunol.* 90 (1992) 579-588.

³⁹² Yang, C.S., Heinsohn, P.A., *Sampling and analysis of Indoor Microorganisms. Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication* (2007).

Chaetomium es un género ascomiceto e incluye más de 80 especies^{393,394}. Son celulolíticos y degradan la madera. *Chaetomium globosum* es la especie más comúnmente encontrada en productos de madera y papel o materiales conteniendo celulosa en edificios deteriorados^{395,396}, sin embargo, no sería sorprendente encontrar otras especies de *Chaetomium* en edificios crónicamente dañados por el agua. *Chaetomium globosum* y otras especies de *Chaetomium* son consideradas como colonizadores terciarios debido a su naturaleza celulolítica³⁹⁷ y sus altos requerimientos de agua³⁹⁸.

Los hongos crecen y se reproducen a través de la producción de esporas. En su ciclo de vida, los hongos también producen subproductos químicos, muchos de los cuales están asociados a sus esporas. Las esporas de los hongos están diseñadas biológicamente para que se dispersen fácilmente de distintas maneras, como por movimientos del aire o el viento, agua, insectos y pequeños roedores. La dispersión aérea es la ruta de diseminación primaria para la mayoría de las esporas fúngicas. La presencia de un activo crecimiento fúngico en espacios interiores es correlacionada con la exposición humana, aunque los niveles de exposición o cantidades son difíciles de medir debido a la dificultad del muestreo y testeo, la complejidad biológica de los hongos y variaciones espaciales y temporales.

A continuación se presentan los resultados en placa de las muestras ensayadas. En primer lugar se muestran en la Figura 4.6 las placas correspondientes a los controles de *A. alternata* y *C. globosum*.

³⁹³ Kirk, P.M., Cannon, P.F., David, J.C., Stalpers, J.A. *Ainsworth & Bisby's Dictionary of the Fungi*, 9th ed., CAB International, Egham, Surrey, UK, (2001).

³⁹⁴ Von Arx, J.A., Guarro, J., Figueras, M.J., *Ascomycete genus Chaetomium*, *Beihefte zur Nova Hedwigia*, 84 (1986) 1-162.

³⁹⁵ Nielsen, K.F., *Mould Growth on Building Materials, Secondary Metabolites, Mycotoxins and Biomarkers*, Ph.D. thesis, BioCentrum-DTU Technical Univ. Denmark, (2002).

³⁹⁶ Samson, R.A., *Ecology, detection and identification problems of moulds in indoor environments*, in *Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Health Effects, Assessment, Prevention and Control*, E. Johanning, ed., Eastern New York Occupational & Environmental Health Center, Albany, NY and Mount Sinai School of Medicine, New York, (1999) 33-37.

³⁹⁷ Singh, J., *Nature and extent of deterioration in buildings due to fungi*, in *Building Mycology*, J. Singh, ed., Chapman and Hall, London, (1994) 34-53.

³⁹⁸ Grant, C., Hunter, C.A., Flannigan, B., Bravery, A.F., *The moisture requirements of moulds isolated from domestic dwellings*. *Internat. Biodeter. Biodegrad.*, 25 (1989) 259-284.

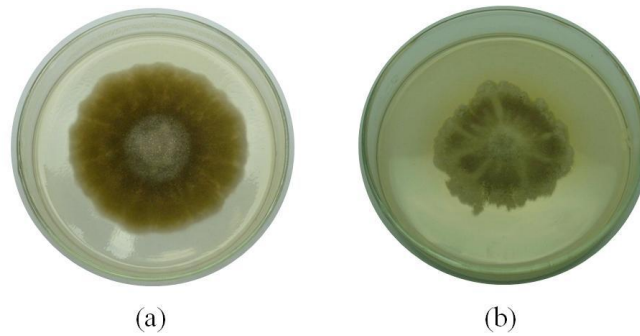


Figura 4.6. Placas control con (a) *A. alternata* y (b) *C. globosum*, crecidos en MC a 26 ± 2 °C.

En las siguientes figuras se presentan los resultados obtenidos de la evaluación antifúngica en placa correspondientes a los óxidos de silicio sintetizados con TEOS como precursor, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata* (Figura 4.7) y frente a *Chaetomium globosum* (Figura 4.8) a la concentración intermedia ensayada. En la Tabla 4.3 se indican los diámetros de crecimiento promedio que se midieron luego de finalizados los ensayos con las muestras basadas en las sílices preparadas con TEOS, para todas las concentraciones, frente a *A. alternata* y a *C. globosum*. Los resultados se expresan como el valor promedio \pm la desviación estándar de seis medidas paralelas.

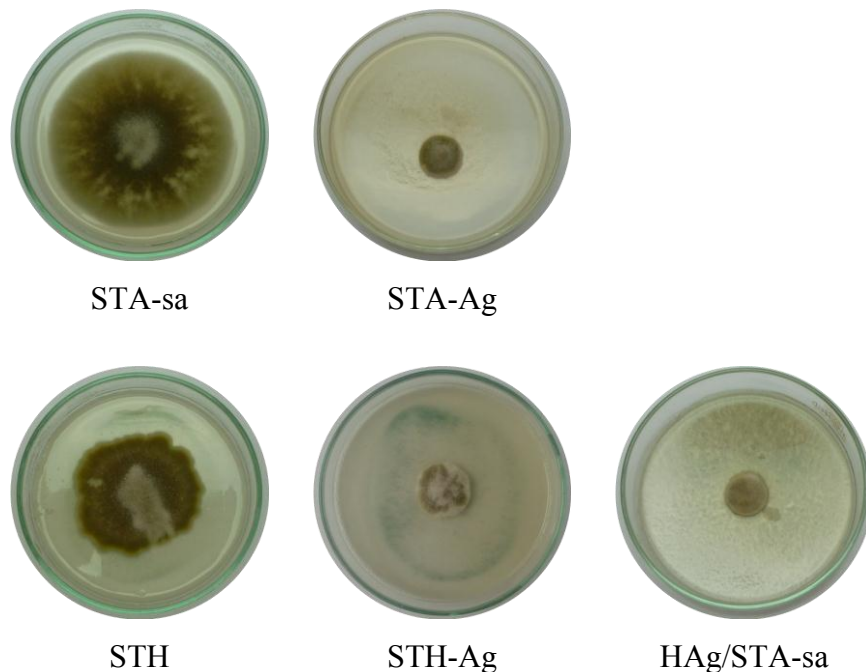


Figura 4.7. Ensayos en placa con las sílices sintetizadas con TEOS, sin y con Ag, a la concentración intermedia, frente a *Alternaria alternata*.

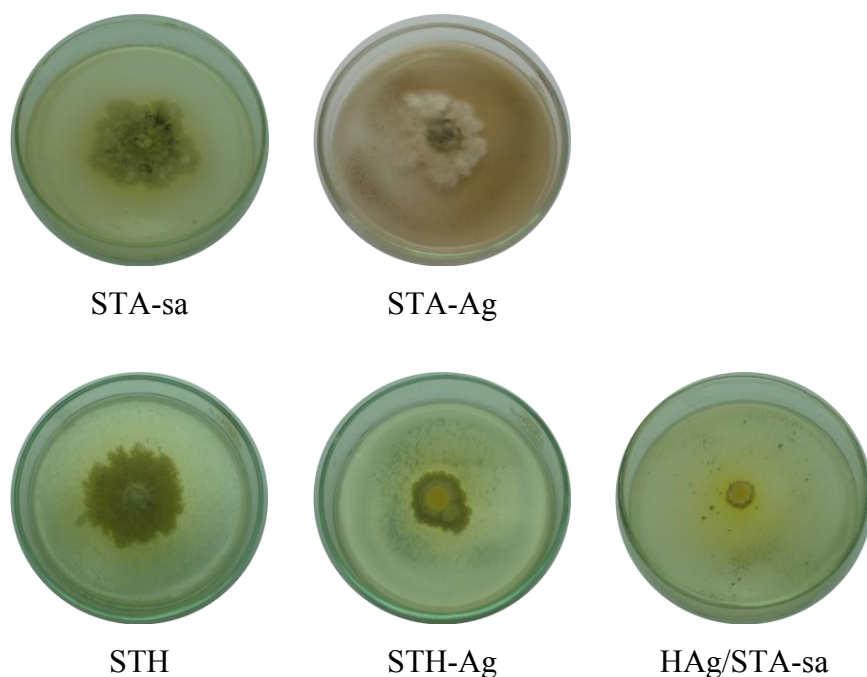


Figura 4.8. Ensayos en placa con las sílices sintetizadas con TEOS, sin y con Ag, a la concentración intermedia, frente a *Chaetomiun globosum*.

Tabla 4.3. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice sintetizadas con TEOS, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Diámetro promedio (cm)					
	<i>Alternaria alternata</i>			<i>Chaetomiun globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %	0,001 %	0,01 %	0,05 %
STA-sa	7,3 ± 0,4	7,4 ± 0,2	0	5,2 ± 0,4	4,3 ± 0,4	0
STA-Ag	6,8 ± 0,2	2,0 ± 0,0	0	6,6 ± 0,3	3,0 ± 0,2	0
STH	7,1 ± 0,4	5,4 ± 0,3	1,1 ± 0,2	5,6 ± 0,7	4,6 ± 0,3	0
STH-Ag	7,0 ± 0,3	2,0 ± 0,0	0	4,9 ± 0,4	2,4 ± 0,4	0
HAg/STA-sa	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,0	0	5,4 ± 0,4	1,3 ± 0,1	0

Los porcentajes de inhibición calculados para las muestras sintetizadas con TEOS se presentan a continuación en la Tabla 4.4 para las muestras ensayadas frente a *A. alternata*, y en la Tabla 4.5 para las ensayadas frente a *C. globosum*. En general, se observó que, a medida que aumenta la cantidad de sólido agregado en el medio de cultivo, la inhibición es cada vez mayor, estando o no la Ag presente en los sólidos ensayados, provocando en muchos casos una inhibición total del crecimiento cuando la concentración es máxima.

Tabla 4.4. Porcentaje de inhibición de las muestras preparadas con TEOS, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>A. alternata</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
STA-sa	1,3 %	0,5 %	100 %
STA-Ag	8,7 %	77,1 %	100 %
STH	4,8 %	28,0 %	85,3 %
STH-Ag	18,8 %	77,1 %	100 %
HAg/STA-sa	70,2 %	79,5 %	100 %

Tabla 4.5. Porcentaje de inhibición de las muestras preparadas con TEOS, sin y con Ag, frente al hongo *Chaetomiium globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>C. globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
STA-sa	NI	17,7 %	100 %
STA-Ag	NI	35,1 %	100 %
STH	NI	4,5 %	100 %
ST-HAg	NI	50,5 %	100 %
HAg/STA-sa	NI	74,5 %	100 %

NI: No inhibe

En las muestras STA-sa y STA-Ag (sintetizadas con ácido acético como catalizador), se observó un aumento del porcentaje de inhibición cuando está presente Ag en el sólido, pasando de 0,5% a 77,1% cuando se trabaja con una concentración intermedia frente a *A. alternata* y de 17,7 % a 35,1 % frente a *C. globosum*. De la misma manera, cuando las muestras fueron sintetizadas con HPM como catalizador (muestras STH y STH-Ag) se visualizó un aumento del porcentaje de inhibición cuando está presente Ag en el sólido, pasando de 28,0 % a 77,1 % frente a *A. alternata* y de 4,5 % a 50,5 % frente a *C. globosum*, haciéndose similar la inhibición entre ambas muestras a la mayor concentración ensayada. Las muestras sin Ag (STA-sa y STH) presentaron una tendencia de inhibición similar, aumentando la misma con el aumento de concentración en el medio de cultivo, aunque frente a *A. alternata* la muestra con HPM inhibió en mayor medida a concentraciones bajas e intermedias, debido probablemente a la acidez del mismo.

Cuando la muestra STA-sa se impregnó con solución de HPM-Ag (muestra HAg/STA-sa) se observó un aumento del porcentaje de inhibición, incluso a bajas concentraciones frente a *A. alternata*, haciéndose total a la concentración máxima en ambas muestras. Analizando los resultados para todas las muestras que contienen Ag, los mejores resultados se obtuvieron para la muestra impregnada con HPA-Ag, ya que a bajas concentraciones presentó una alta inhibición, más allá de que con las concentraciones intermedias y altas los resultados fueron similares con todas las muestras. En general, el hongo *C. globosum* resultó ser más resistente que *A. alternata* para bajas concentraciones, ya que en todas las muestras en contacto con él no mostraron inhibición a la menor concentración.

En la Figura 4.9 se presentan, a modo de ejemplo, los resultados de la evaluación antifúngica en placa obtenidos con los óxidos de silicio sintetizados con MTMS como precursor, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*, para todas las concentraciones ensayadas, y en la Tabla 4.6 se indican los diámetros de crecimiento promedio que se midieron luego de finalizados los ensayos de las muestras frente a los dos hongos. Los resultados se expresan como el valor promedio \pm la desviación estándar de 6 medidas paralelas.

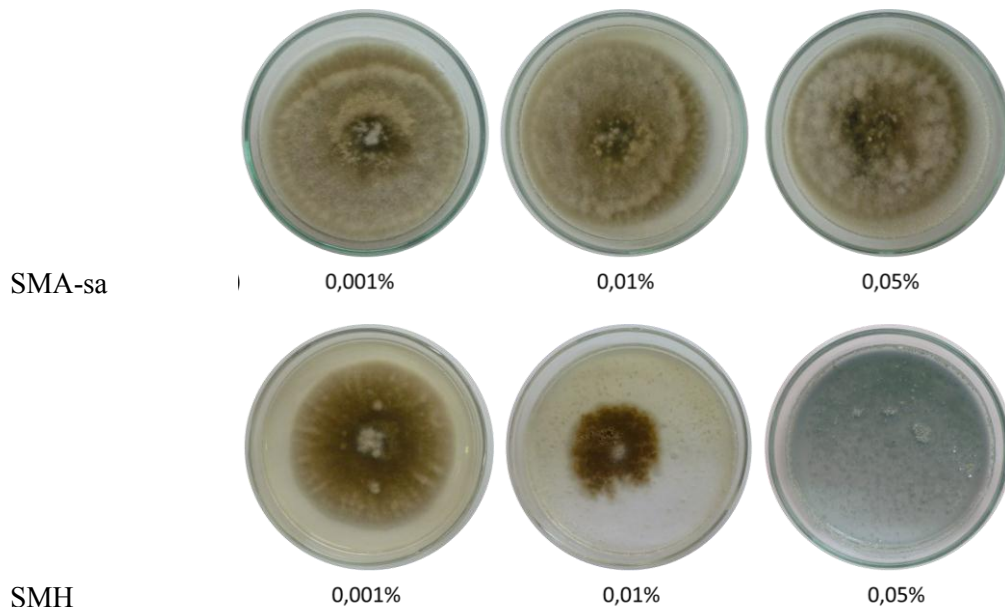


Figura 4.9. Ensayos en placa con las sílices sintetizadas con MTMS, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Alternaria alternata*.

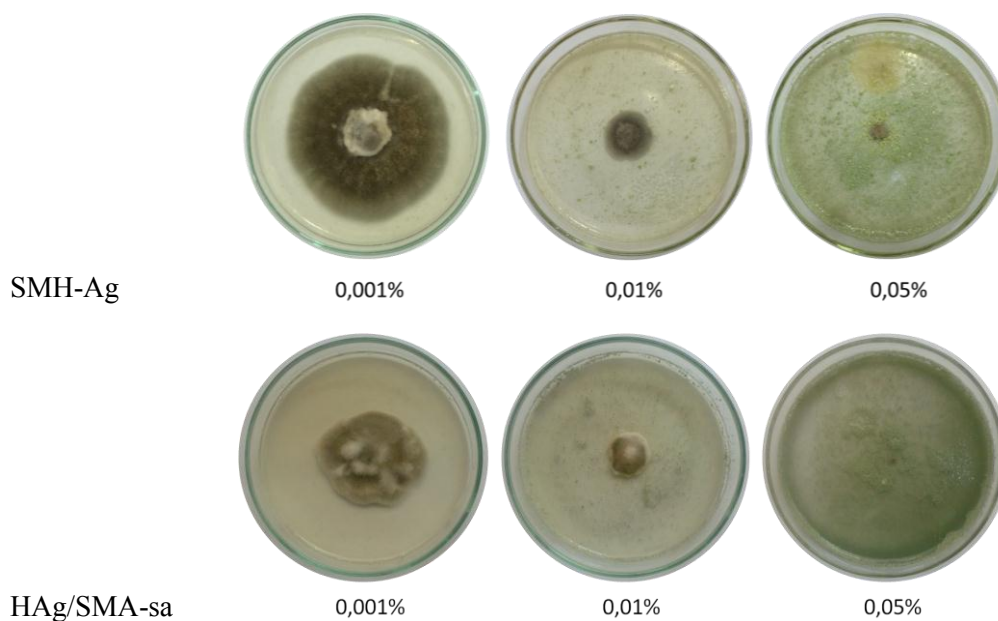


Figura 4.9 (Continuación). Ensayos en placa con las sílices sintetizadas con MTMS, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Alternaria alternata*.

Tabla 4.6. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice sintetizadas con MTMS, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Diámetro promedio (cm)					
	<i>Alternaria alternata</i>			<i>Chaetomiun globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %	0,001 %	0,01 %	0,05 %
SMA-sa	8,5 ± 0,1	7,8 ± 0,5	6,9 ± 0,2	5,1 ± 0,2	6,4 ± 0,5	6,2 ± 0,8
SMH	7,9 ± 0,3	5,3 ± 0,5	0	5,1 ± 0,3	0	0
SMH-Ag	7,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,98 ± 0,1	4,9 ± 0,1	0	0
HAg/SMA-sa	4,7 ± 0,5	1,8 ± 0,1	0	5,3 ± 0,5	0	0

Los porcentajes de inhibición calculados para las muestras sintetizadas con MTMS se presentan a continuación, en la Tabla 4.7 para las muestras ensayadas frente a *A. alternata*, y en la Tabla 4.8 para las ensayadas frente a *C. globosum*.

Tabla 4.7. Porcentaje de inhibición de las muestras preparadas con MTMS, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>A. alternata</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
SMA-sa	1,1 %	9,8 %	20,5 %
SMH	13,0 %	41,8 %	100 %
SMH-Ag	8,5 %	75,3 %	87,9 %
HAg/SMA-sa	47,8 %	79,7 %	100 %

Tabla 4.8. Porcentaje de inhibición de las muestras preparadas con MTMS, sin y con Ag, frente al hongo *Chaetomiun globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>C. globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
SMA-sa	2,1 %	NI	NI
SMH	NI	100 %	100 %
SMH-Ag	NI	100 %	100 %
HAg/SMA-sa	NI	100 %	100 %

NI: No inhibe

Analizando los resultados alcanzados se observó que, al igual que los correspondientes a las muestras sintetizadas con TEOS, a mayor cantidad de sólido se produce una mayor inhibición, esté o no Ag presente. Como se observa en los resultados de inhibición obtenidos, si se comparan las muestras sin plata (SMA-sa y SMH), la muestra con HPM como catalizador presentó mayor inhibición a todas las concentraciones ensayadas, lo que se hace más evidente en los resultados logrados frente a *A. alternata*, mientras que la muestra SMA-sa presentó una inhibición muy baja frente a ambos hongos.

Si se consideran las muestras sintetizadas con HPM (SMH y SMH-Ag) a la concentración intermedia ensayada, se notó que la muestra con Ag presenta un mayor porcentaje de inhibición frente a *A. alternata*, mientras que frente a *C. globosum* ambos sólidos se comportaron de igual manera, a las concentraciones ensayadas. Finalmente, las dos muestras que poseen Ag en su composición (SMH-Ag y HAg/SMA-sa) presentaron buen comportamiento inhibitorio frente a ambos hongos, pero analizando los resultados frente a *A. alternata* se visualizó que la muestra impregnada con solución de HPM-Ag aumenta el poder inhibitorio del sólido en una gran medida.

A continuación, se muestran los resultados para los óxidos de circonio, sin y con Ag, en contacto con los hongos de estudio a las tres concentraciones mencionadas anteriormente (Figuras 4.10 y 4.11).

En la Tabla 4.9 se presentan los diámetros de crecimiento promedio que se midieron luego de finalizados los ensayos con las muestras de circonia, sin y con Ag, frente a los dos hongos y, como se dijo anteriormente, los resultados se expresan como el valor promedio \pm la desviación estándar de seis medidas paralelas. Los porcentajes de inhibición calculados para dichas muestras se presentan en la Tabla 4.10 para las muestras ensayadas frente a *A. alternata*, y en la Tabla 4.11 para las ensayadas frente a *C. globosum*.

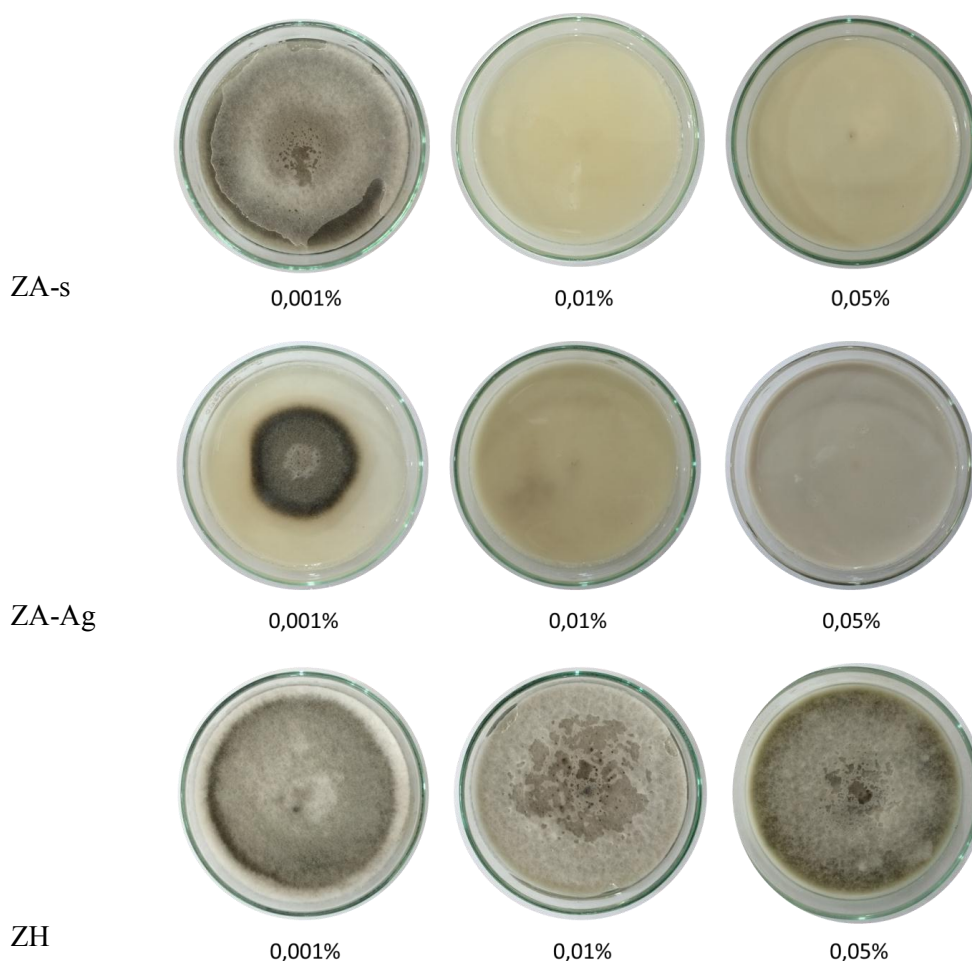


Figura 4.10. Ensayos en placa con las circonias sintetizadas, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Alternaria alternata*.

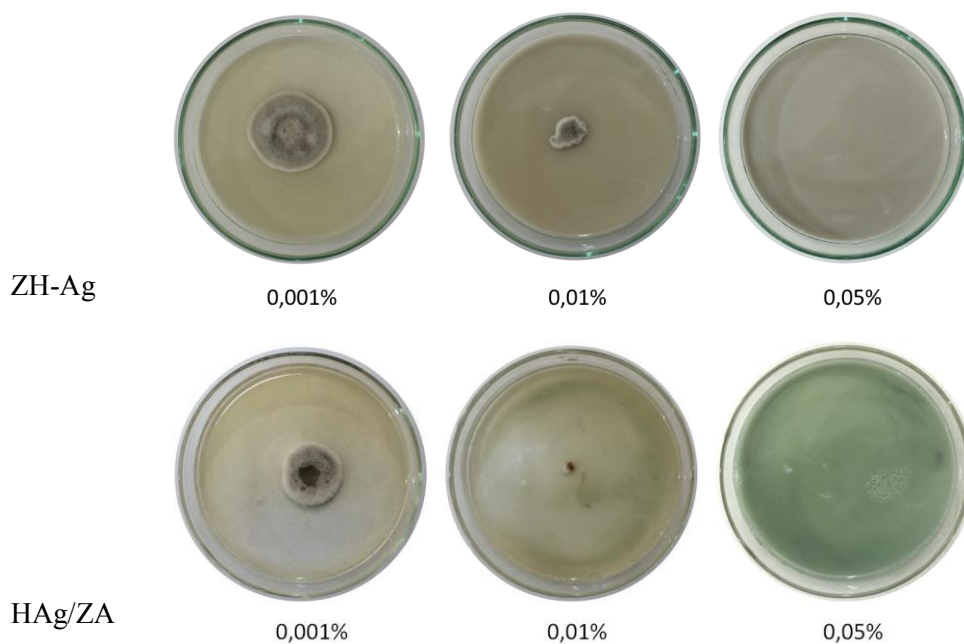


Figura 4.10 (Continuación). Ensayos en placa con las circonias sintetizadas, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Alternaria alternata*.

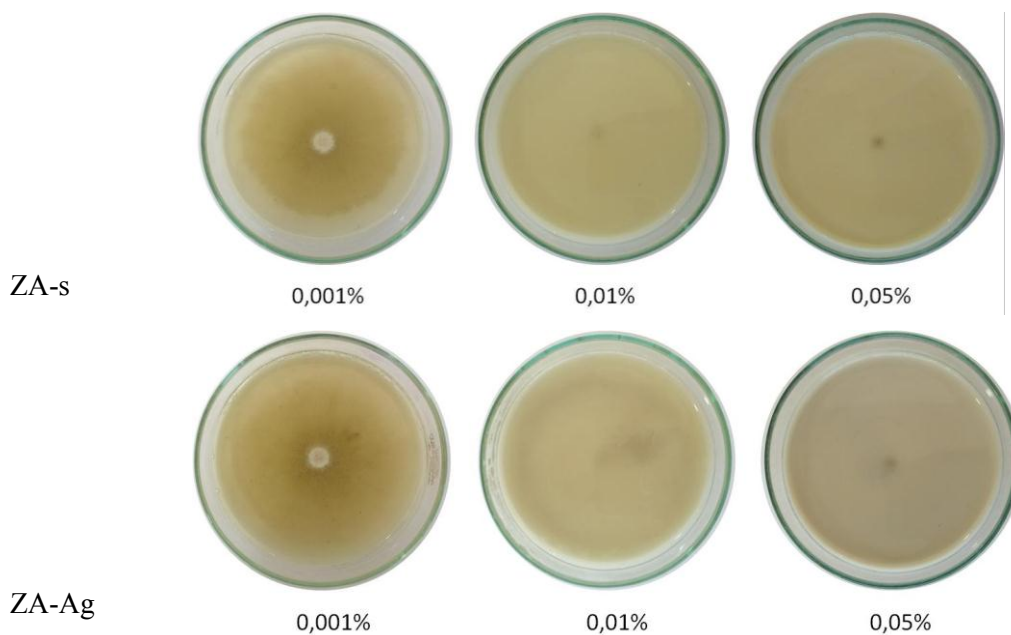


Figura 4.11. Ensayos en placa con las circonias sintetizadas, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Chaetomiium globosum*.

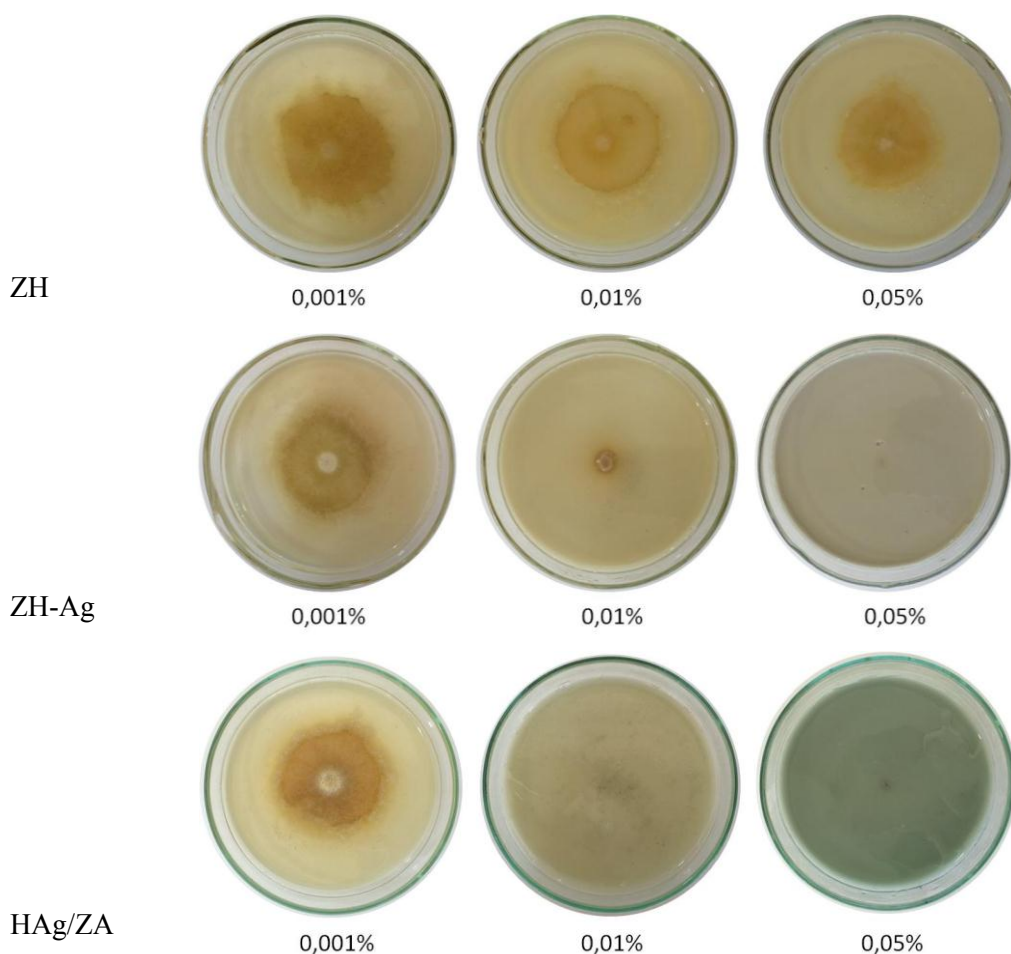


Figura 4.11 (Continuación). Ensayos en placa con las circonias sintetizadas, sin y con Ag, a todas las concentraciones ensayadas, frente a *Chaetomiium globosum*.

Tabla 4.9. Diámetro promedio obtenido con las muestras de circonia, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata* y *Chaetomiium globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Diámetro promedio (cm)					
	<i>Alternaria alternata</i>			<i>Chaetomiium globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZA-s	9,0 ± 0,0	0	0	7,4 ± 0,2	0	0
ZA-Ag	6,2 ± 0,2	0	0	8,6 ± 0,1	0	0
ZH	9,0 ± 0,0	9,0 ± 0,2	9,0 ± 0,2	5,5 ± 0,7	5,7 ± 0,5	4,4 ± 0,2
ZH-Ag	3,7 ± 0,1	1,1 ± 0,5	0	7,1 ± 1,4	0,9 ± 0,1	0
HAg/ZA	2,9 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0	5,8 ± 0,5	0	0

Tabla 4.10. Porcentaje de inhibición de las muestras de circonia, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>A. alternata</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZA-s	NI	100 %	100 %
ZA-Ag	31,33 %	100 %	100 %
ZH	NI	NI	NI
ZH-Ag	58,7 %	88,1 %	100 %
HAg/ZA	67,6 %	94,4 %	100 %

NI: No Inhibe

Tabla 4.11. Porcentaje de inhibición de las muestras de circonia sin y con Ag, frente a *Chaetomium globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>C. globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZA-s	NI	100 %	100 %
ZA-Ag	NI	100 %	100 %
ZH	NI	NI	10,7 %
ZH-Ag	NI	82,5 %	100 %
HAg/ZA	NI	100 %	100 %

NI: No Inhibe

Los resultados obtenidos para los sólidos con circonia mostraron, en general, que el agregado de Ag mejora el grado de inhibición frente a *Alternaria alternata* en forma significativa. Frente a ambos hongos se observó que, a medida que aumenta la cantidad de sólido en el medio de cultivo, el porcentaje de inhibición también aumenta, presentándose el mismo comportamiento que para los sólidos estudiados anteriormente.

Cuando se analizan los resultados alcanzados con los sólidos ZA-s y ZA-Ag frente a *A. alternata*, se advierte que ambos inhiben, pero la muestra que contiene Ag inhibió aún a bajas concentraciones. Frente a *C. globosum*, ambos sólidos presentan el mismo comportamiento a todas las concentraciones que se ensayaron. La muestra ZH, sintetizada con HPM como catalizador, prácticamente no inhibe a ninguna de las concentraciones ensayadas, observándose un pequeño porcentaje de inhibición frente a *C. globosum* sólo a la mayor concentración, pudiéndose atribuir a la baja acidez de estas muestras la causa de

dicho comportamiento. Cuando se agrega plata a esta muestra (ZH-Ag) se observó que el poder inhibitorio del sólido mejora mucho frente a ambos hongos, y frente a *A. alternata* se presenta una inhibición considerable incluso a la menor concentración ensayada.

Para finalizar el análisis de las muestras basadas en circonia, se notó que todas las que poseen Ag en su composición (ZA-Ag, ZH-Ag y HAg/ZA) presentan buenos resultados de inhibición frente a ambos hongos, siendo la muestra impregnada la que presenta los mejores resultados. Dichos sólidos inhibieron aún a la menor concentración ensayada frente a *A. alternata*.

Por último, se presentan los resultados obtenidos con los óxidos mixtos de sílice/circonia, sin y con Ag, en las Figuras 4.12 y 4.13, frente a *A. alternata* y a *C. globosum*, respectivamente, para la menor concentración. En la Tabla 4.12 se exhiben los diámetros de crecimiento promedio que se midieron luego de finalizados los ensayos con dichas muestras de óxidos mixtos sílice/circonia frente a los dos hongos, y en las Tablas 4.13 y 4.14, los porcentajes de inhibición calculados para las mismas frente a *A. alternata* y a *C. globosum*, respectivamente.

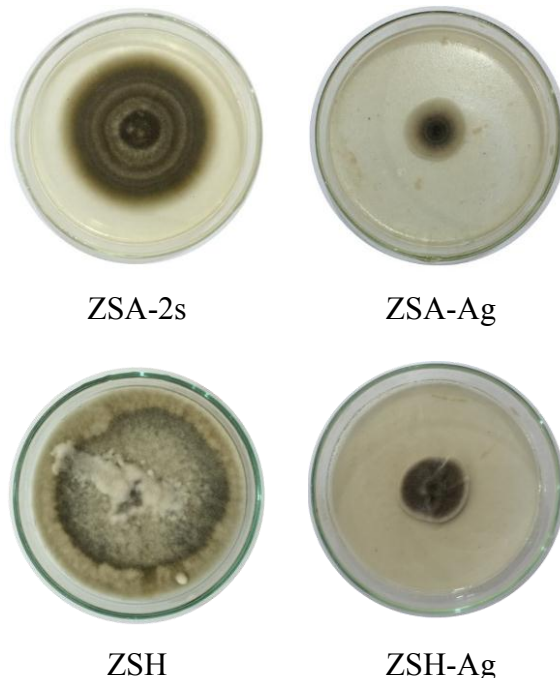


Figura 4.12. Ensayos en placa con los óxidos mixtos sílice/circonia sintetizados, sin y con Ag, a la menor concentración, frente a *Alternaria alternata*.

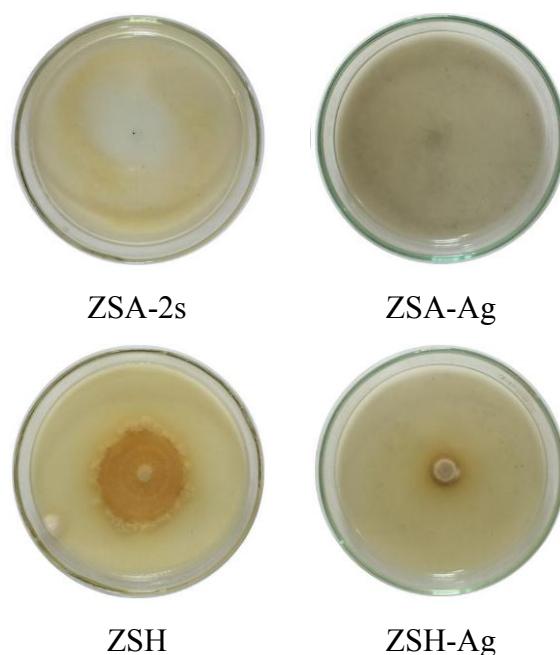


Figura 4.13. Ensayos en placa con los óxidos mixtos sílice/circonia sintetizados, sin y con Ag, a la concentración intermedia, frente a *Chaetomiun globosum*.

Tabla 4.12. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice/circonia, sin y con Ag, frente a *A. y C. globosum*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Diámetro promedio (cm)					
	<i>Alternaria alternata</i>			<i>Chaetomiun globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZSA-2s	7,4 ± 0,1	0	0	5,3 ± 0,3	0	0
ZSA-Ag	2,6 ± 0,1	0	0	6,1 ± 0,4	0	0
ZSH	9,0 ± 0,0	8,3 ± 0,8	7,6 ± 0,2	5,8 ± 0,8	5,2 ± 0,3	5,0 ± 0,2
ZSH-Ag	2,0 ± 1,1	0	0	6,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1

Tabla 4.13. Porcentaje de inhibición de las muestras de sílice/circonia, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata* a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>A. alternata</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZSA-2s	8,5 %	100 %	100 %
ZSA-Ag	67,0 %	100 %	100 %
ZSH	NI	7,8 %	15,3 %
ZSH-Ag	78,1 %	100 %	100 %

NI: No inhibe

Tabla 4.14. Porcentaje de inhibición de las muestras de sílice/circonia, sin y con Ag, frente a *Chaetomium globosum* a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestra	Porcentaje de inhibición frente a <i>C. globosum</i>		
	0,001 %	0,01 %	0,05 %
ZSA-2s	NI	100 %	100 %
ZSA-Ag	NI	100 %	100 %
ZSH	NI	NI	NI
ZSH-Ag	NI	72,4 %	77,1 %

NI: No inhibe

Con los óxidos mixtos ensayados, al igual que con las muestras presentadas anteriormente, se notó que el porcentaje de inhibición aumenta con el contenido de sólido en el medio de cultivo. Analizando los resultados obtenidos para las menores concentraciones ensayadas frente a *A. alternata*, se observó que el agregado de Ag, tanto en las muestras ZSA-Ag frente a ZSA-2s y las muestras ZSH-Ag frente a ZSH, mejora la inhibición. En el caso del hongo *C. globosum*, las concentraciones ensayadas no permitieron diferenciar, en general, qué muestra presenta mejor comportamiento, ya que no se observan diferencias entre los sólidos sin y con Ag, pero sí se advierte que la muestra con HPM fue la que condujo a la más baja inhibición.

A continuación, para clarificar los resultados y finalizar con las conclusiones del presente Capítulo, en las Figuras 4.16 y 4.17 se presentan, en un gráfico de barras, los porcentajes de inhibición alcanzados con las muestras ensayadas frente a *A. alternata* (correspondientes a los valores presentados en las Tablas 4.4, 4.7, 4.10 y 4.13), y en las Figuras 4.18 y 4.19 se presentan los porcentajes de inhibición obtenidos frente a *C. globosum* (correspondientes a los valores presentados en las Tablas 4.5, 4.8, 4.11 y 4.14).

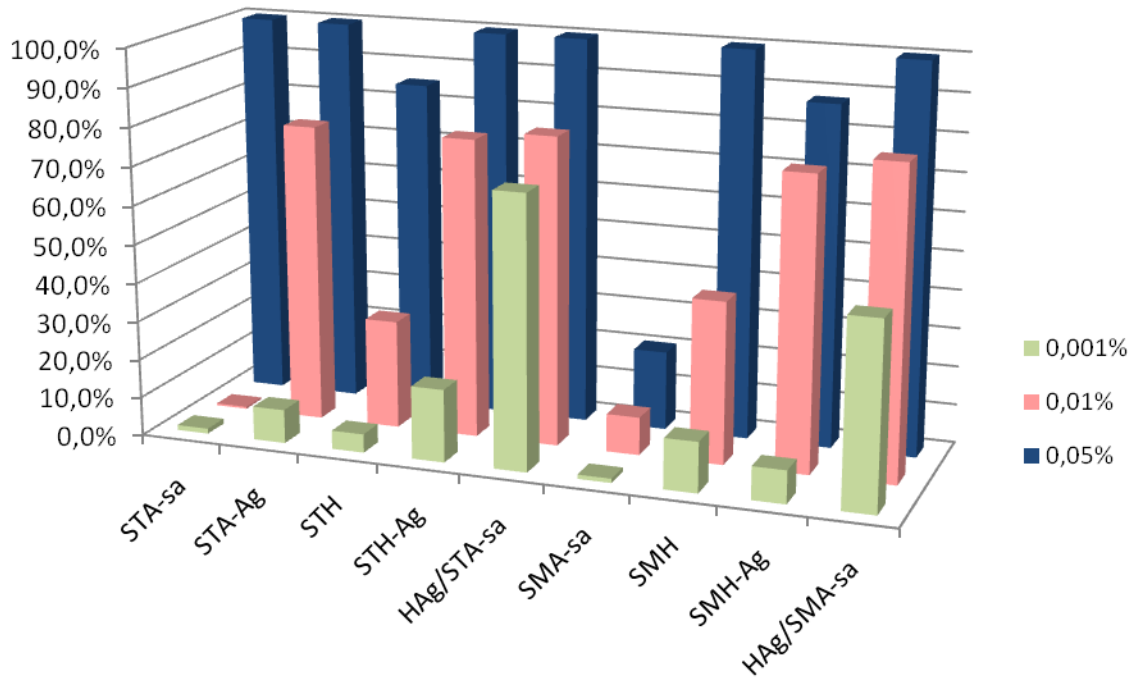


Figura 4.16. Barras de porcentaje de inhibición obtenidas para las muestras de sílice, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*.

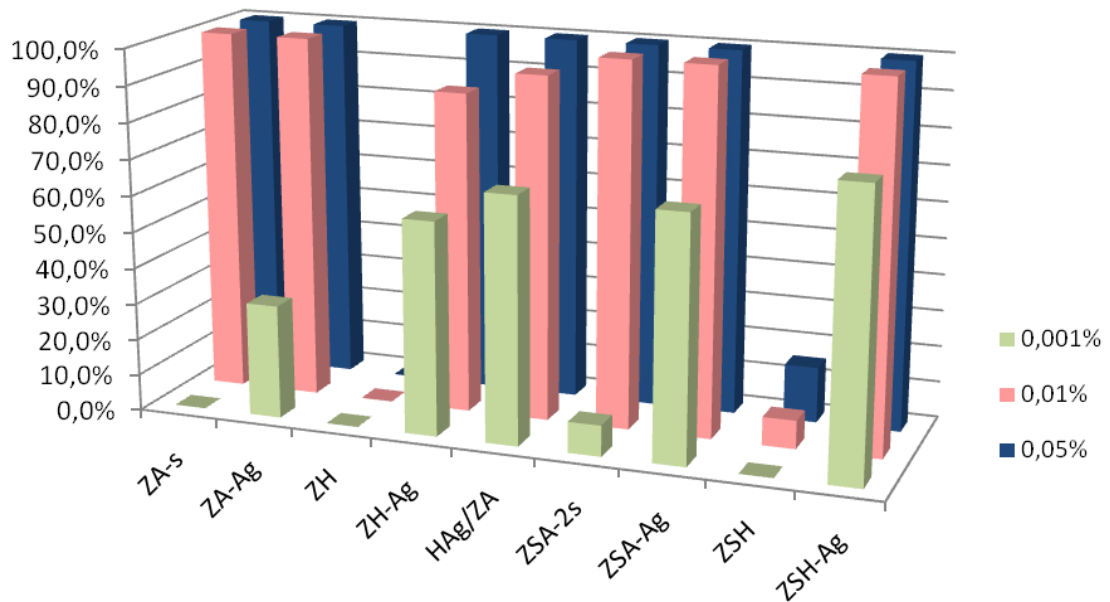


Figura 4.17. Barras de porcentaje de inhibición obtenidas para las muestras de circonia y sílice/circonia, sin y con Ag, frente a *Alternaria alternata*.

Acerca de las muestras ensayadas frente a *A. alternata* se puede decir que no fue posible encontrar una relación entre el comportamiento de las muestras de circonia y las muestras de sílice pero, dentro del grupo de las muestras síliceas sin Ag (muestras STA-sa, STH, SMA-sa y SMH), se observó que cuanto más ácidas son las muestras, mejores son los resultados de inhibición obtenidos, no advirtiendo dependencia directa con el área superficial de las mismas.

Entre las muestras de circonia sin Ag se notó lo mismo, pero analizando las muestras preparadas con ácido acético (muestras ZA-s, ZSA-2s) y separadamente las sintetizadas con HPM como catalizador (muestras ZH, ZSH), ya que dentro de ambos grupos la inhibición fue mayor a medida que aumentó la acidez de las muestras.

Cuando se analizan todas las muestras de circonia conteniendo Ag en su composición (muestras ZSH-Ag, ZSA-Ag, HAg/ZA, ZHAg, ZA-Ag), se observó que a mayor acidez, el poder de inhibición es mayor. En cambio, no se encontró correlación con la superficie específica que presentan las muestras.

Entre las sílices sintetizadas con TEOS como precursor conteniendo Ag, los mejores resultados se obtuvieron con las muestras HAg/STA-sa, STH-Ag y STA-Ag, siguiendo en orden de inhibición las muestras STH y STA-sa. Las primeras tres inhibieron en mayor medida probablemente por la presencia de plata en la composición y, además, posiblemente el poder inhibitorio esté relacionado con la disponibilidad de plata en las muestras, siendo la que condujo a mayor porcentaje de inhibición la muestra obtenida por impregnación, en la cual la plata se encontraría en la superficie, mientras que en las otras (STH-Ag y STA-Ag), está ocluida dentro del óxido. Entre las otras dos muestras sin Ag, como se dijo anteriormente, la inhibición dependería de la acidez de las mismas, ya que la muestra STH es más ácida que la muestra STA-sa.

Si ahora se consideran las sílices sintetizadas con MTMS como precursor, los mayores porcentajes de inhibición los presentaron las muestras HAg/SMA-sa, SMH-Ag, SMH y SMA-sa (en orden de mayor a menor porcentaje de inhibición). Entre las primeras dos (HAg/SMA-sa y SMH-Ag) el poder inhibitorio estaría relacionado con la disponibilidad de Ag en las muestras, adicionalmente a su acidez. Entre la segunda y la tercera, la presencia de plata en la matriz aumentaría el poder de inhibición y entre las últimas dos, la acidez de las muestras es el factor influyente.

Analizando todas las muestras sintetizadas con HPM como catalizador (muestras SMH, STH, ZSH y ZH) se observó la fuerte influencia de la acidez con el poder inhibitorio de las muestras, siendo la más ácida la muestra SMH y la menos ácida la muestra ZH. El área superficial parecería no tener efecto en la actividad antifúngica de las muestras.

Por último, si se comparan todas las muestras impregnadas, los mejores resultados se obtuvieron con la muestra HAg/ZA, luego con la muestra HAg/STA-sa y la HAg/SMA-sa. Entre las muestras síliceas impregnadas no existió una marcada diferencia, ya que la muestra HAg/STA-sa inhibe en mayor medida a bajas concentraciones pero la muestra HAg/SMA-sa inhibe más a la concentración intermedia. Por su parte, la muestra HAg/ZA no presenta alta acidez, ni alta área, pero la presencia de Ag sumada al efecto de la circonia pura que, como se observa, presenta buenos resultados, mejoran las propiedades de inhibición de este sólido.

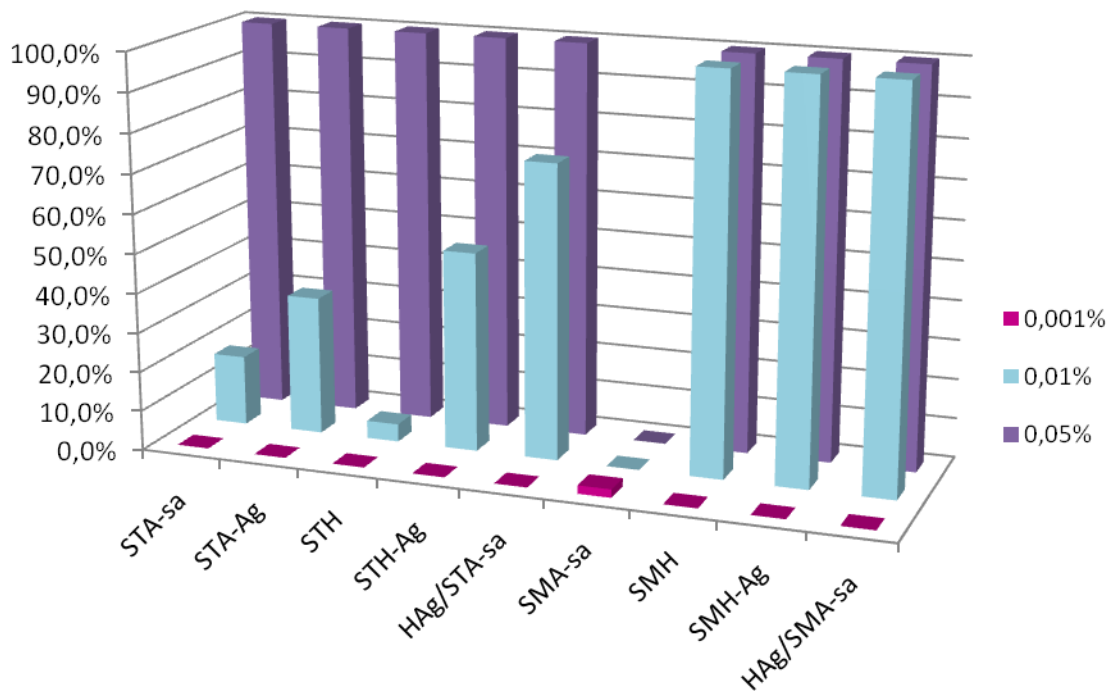


Figura 4.18. Barras de porcentaje de inhibición obtenidas para las muestras de sílice, sin y con Ag, frente a *Chaetomium globosum*.

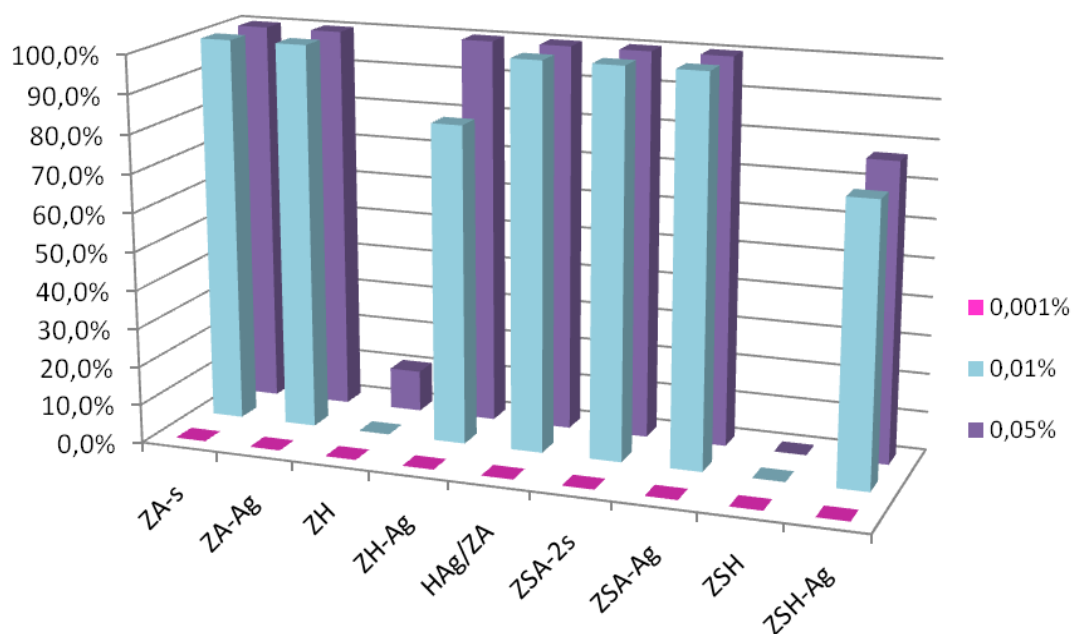


Figura 4.19. Barras de porcentaje de inhibición obtenidas para las muestras de circonia y sílice/circonia, sin y con Ag, frente a *Chaetomium globosum*.

Continuando con el análisis, ahora para las muestras ensayadas frente a *C. globosum*, también se observó que, comparando las muestras silíceas sintetizadas con ácido acético (muestras STA-sa, SMA-sa) y aquellas sintetizadas con HPM como catalizador (STH y SMH), a medida que aumenta la acidez de las muestras, el poder inhibitorio es mayor, no encontrándose una relación entre el área superficial y las propiedades inhibitorias.

Entre las circonias sin Ag y sintetizadas con ácido acético (muestras ZA-s, ZSA-2s), a las concentraciones ensayadas frente a este hongo, no se observaron diferencias en el comportamiento de inhibición de las muestras y, de la misma manera, cuando se analizan todas las muestras de circonia con Ag en su composición (muestras ZSH-Ag, ZSA-Ag, HAg/ZA, ZH-Ag, ZA-Ag), se notó que las muestras ZSA-Ag, ZA-Ag y HAg/ZA presentaron los mismos porcentajes a las concentraciones ensayadas, no pudiendo en estos casos establecer una relación específica entre la inhibición y las propiedades de los sólidos. La muestra ZH-Ag presentó mayor inhibición que la muestra ZSH-Ag, lo cual debe estar relacionado con la disponibilidad de la Ag en las muestras. Al igual que frente al otro hongo, aquí tampoco se pudo establecer una correlación directa entre la superficie específica que presentan las muestras y el porcentaje de inhibición obtenido.

Entre las sílices sintetizadas con TEOS como precursor frente a *C. globosum*, se observaron comportamientos equivalentes a los que mostraron frente a *A. alternata*, donde los mejores resultados se obtuvieron con las muestras HAg/STA-sa, STH-Ag y STA-Ag, factiblemente por la presencia de Ag y por la disponibilidad de Ag en estas muestras, siendo la muestra obtenida por impregnación la que presentó mayor inhibición, obteniéndose para las demás muestras (STA-sa y STH) un porcentaje de inhibición similar.

Si se consideran los resultados obtenidos con las sílices sintetizadas con MTMS como precursor, en las muestras HAg/SMA-sa, SMH-Ag y SMH no se pudieron ver diferencias de comportamiento a las concentraciones ensayadas, pero entre las muestras que no tienen Ag (SMH y SMA-sa), se observó que la acidez de las muestras influye en el porcentaje de inhibición, obteniéndose para la muestra más ácida (SMH) una inhibición mayor.

Al igual que frente a *A. alternata*, todas las muestras sintetizadas con HPM como catalizador (muestras SMH, STH, ZSH y ZH) presentaron una fuerte influencia de la acidez en el poder inhibitorio, siendo la más ácida la muestra SMH y la menos ácida la muestra ZH. Los valores de área superficial no indican tener efecto en la actividad antifúngica de las muestras.

Por último, si se comparan las muestras impregnadas frente a *C. globosum*, todas las muestras presentaron buenos resultados, observándose el mismo efecto con las muestras HAg/ZA y HAg/SMA-sa y un poco menor con la muestra HAg/STA-sa, pero tampoco existe entre estas muestras síliceas impregnadas una marcada diferencia de inhibición. A las concentraciones ensayadas, no se pudo establecer una correlación entre el efecto inhibitorio y las propiedades de las muestras.

Como se dijo anteriormente, aunque las propiedades antimicrobianas de la plata se conocen desde hace muchos años, recientemente se han comenzado a comprender los mecanismos por los que la plata inhibe el crecimiento de microorganismos, aunque todavía queda mucho por investigar.

Varios mecanismos posibles se han propuesto, que implican la interacción de plata con macromoléculas biológicas tales como enzimas y ADN^{399,400}. Algunas investigaciones

³⁹⁹ Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y., *Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. Adv. Colloid Interface Sci.*, 145 (2009) 83-96.

suponen que los átomos de plata se unen a grupos tiol (-SH) en las enzimas y, posteriormente, causan la desactivación de las mismas por desnaturalización. Se generarían uniones estables S-Ag con compuestos que contienen tiol en la membrana celular y que estarían involucrados en la generación de energía trans-membrana y en el transporte de iones⁴⁰¹. El resultado sería una pérdida de líquidos y electrolitos de los microorganismos, los cuales se secan y se encogen. Imágenes TEM han demostrado que el tratamiento de células microbianas con plata conduce a la contracción celular y la deshidratación (Figura 4.14). Guggenbichler y col.⁴⁰² mostraron que las células sufrieron grandes daños al ser contactadas con Ag, tratamiento que finalmente destruyó la pared celular y la membrana celular. El daño a la membrana celular podría dar lugar a la filtración de citoplasma de la célula, lo que resultaría en células deshidratadas y encogidas.

También se intuye que la plata puede formar parte en las reacciones de oxidación catalítica que resultan en la formación de enlaces di-sulfuro. El rol de la plata es catalizar la reacción entre las moléculas de oxígeno en los átomos de células y de hidrógeno de los grupos tiol, entonces se libera agua como un producto y dos grupos tiol llegan a estar covalentemente unidos, uno a otro, a través de un enlace disulfuro⁴⁰³. La formación de enlaces disulfuro catalizada por plata podría cambiar la forma de enzimas celulares y posteriormente afectar su función. También se propuso que los iones de plata bloquearían la cadena respiratoria de las bacterias en la región de la citocromo oxidasa y NADH-succinato-deshidrogenasa⁴⁰⁴, o que entrarían en la célula y se unirían al ADN bacteriano y esta unión reversible a bases de nucleótidos, a través de los grupos fosfatos, provoca la desnaturalización, reemplazando enlaces de hidrógeno entre átomos de nitrógeno adyacentes de purinas y pirimidinas, y evitando de este modo la replicación^{405,406}.

⁴⁰⁰ Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O., *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 52 (2000) 662-668.

⁴⁰¹ Klueh, U., Wagner, V., Kelly, S., Johnson, A., Bryers, J.D. *Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 53 (2000) 621-631.

⁴⁰² Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., *A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. Infection*, 27 (1999) 16-23.

⁴⁰³ Davies, R.L. and Etris S.F., *The Development and functions of silver in water purification and disease control. Catalysis Today*, 36 (1997) 107-114.

⁴⁰⁴ Jansen, B., Rinck, M., Wolbring, P., Strohmeier, A., Jahns, T., *In vitro evaluation of the antimicrobial efficacy and biocompatibility of silver-coated central venous catheters. J Biomater Appl*, 9 (1994) 55-70.

⁴⁰⁵ Rahn, R.O., Landry, R.C., *Ultraviolet irradiation of nucleic acids complexed with heavy atoms. Phosphorescence and photodimerization of DNA complexed with Ag. Photochem. Photobiol.*, 18 (1973) 29-38.

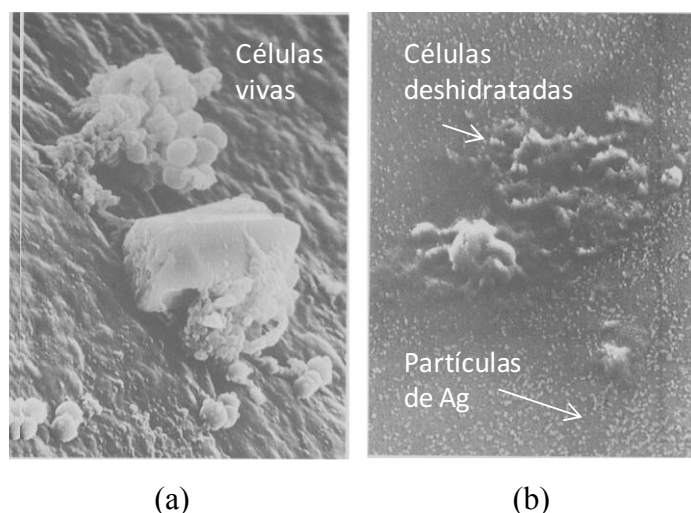


Figura 4.14. Efecto de plata sobre células microbianas, (a) *Staphylococcus aureus* adherida a un catéter sin tratamiento con plata y, (b) Células de *Staphylococcus aureus* deshidratadas sobre un material que contiene partículas de plata dispersas.

Como se estableció, existen varias investigaciones acerca del efecto biocida y modo de acción de iones de plata contra bacterias, especialmente frente a *E. coli*, sin embargo, los efectos antifúngicos y el modo de acción de nano-Ag contra hongos todavía no se ha estudiado en profundidad y continúa siendo desconocido.

Kim y col.⁴⁰⁷ intentaron dilucidar los mecanismos de acción de nanopartículas de plata frente al hongo *Candida albicans* utilizando un análisis por citometría de flujo, pruebas de liberación de glucosa y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Observaron que las partículas de plata ejercen una actividad antifúngica mediante la interrupción de la estructura de la membrana celular y la inhibición de los procesos normales debido a la destrucción de la integridad de la membrana. Concluyeron que posiblemente las nanopartículas de Ag perturban las bicapas lipídicas de las membranas, causando la fuga de iones y otros materiales, así como la formación de poros y disipación del potencial eléctrico de la membrana. En el mismo trabajo, demostraron que la nano-plata no presentó ningún efecto o un efecto débilmente citotóxico contra eritrocitos humanos, lo cual es muy importante para la toxicidad.

⁴⁰⁶ Rahn, R.O., Setlow, J.K., Landry, L.C., Ultraviolet irradiation of nucleic acid complexed with heavy atoms. Influence of Ag and Hg on the sensitivity of phage and of transforming DNA to ultraviolet radiation. *Photochem. Photobiol.*, 18 (1973) 39-47.

⁴⁰⁷ Kim, K.J., Sung, W.S., Suh, B.K., Moon, S.K., Choi, J.S., y col., Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. *Biometals*, 22 (2009) 235-242.

Según investigaciones recientes, las propiedades antibacterianas de las nanopartículas de plata serían el resultado de la liberación de iones de plata y no son generadas por las nanopartículas mismas⁴⁰⁸. Xiu y col.⁴⁰⁹ estudiaron la liberación de los iones de plata poniéndolos en una cámara en presencia y en ausencia de oxígeno y evaluando su toxicidad contra la bacteria *E. coli*. Sugirieron que las nanopartículas de plata no eliminan las células por contacto directo, sino que los iones solubles, cuando se activan por oxidación en las cercanías de bacterias, eliminan los microorganismos. Asimismo, establecieron que las nanopartículas de plata podrían servir de vehículo efectivo para la liberación de iones Ag^+ dentro del citoplasma bacteriano, siendo menos susceptibles a unirse a ligandos naturales y reduciendo así su biodisponibilidad (Figura 4.15), atravesando la membrana celular a través de una fuerza impulsora de protones, disminuyendo el pH de la célula y favoreciendo la liberación de Ag^+ .

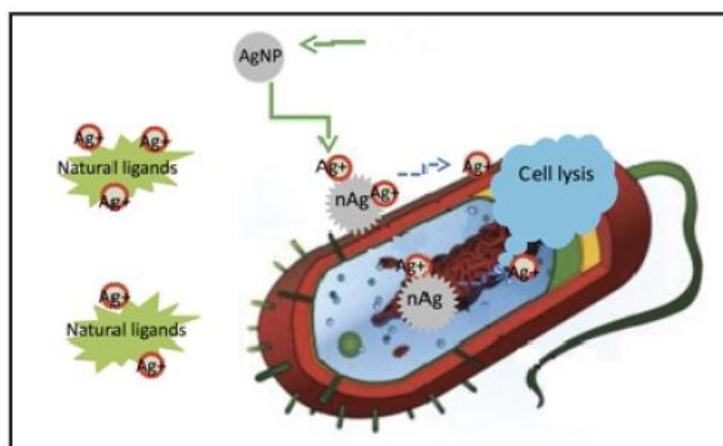


Figura 4.15. Interacción entre las nanopartículas de plata, iones Ag^+ y la célula, propuesta por Xiu y col.⁴⁰⁹.

Con el cada vez mayor número de cepas de bacterias resistentes a los antibióticos y la baja toxicidad de Ag para los seres humanos, el uso de Ag como agente antifúngico y antibacteriano es un tema apasionante, con una gran cantidad de aplicaciones y relevancia para muchos campos de estudio y de la industria.

⁴⁰⁸ Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., y col., Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12 (2007) 527-534.

⁴⁰⁹ Xiu, Z., Zhang, Q., Puppala, H.L., Colvin, V.L., Alvarez, P.J.J., Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano Letters*, 12 (2012) 4271-4275.

Como se concluyó en la discusión de los resultados, las muestras impregnadas se encuentran dentro de aquellas que mejores resultados de inhibición presentaron frente a los dos hongos ensayados. Este comportamiento se podría relacionar con la forma en que fueron preparadas dichas muestras, donde la plata estaría ubicada en los poros de la matriz, pero con más disponibilidad para entrar en contacto con los hongos, si se comparan con las otras muestras que contienen Ag.

Asimismo, la baja área superficial de las muestras antes de impregnar (muestras ZA-s y SMA-sa) provocaría la permanencia de la Ag en la superficie, y un mayor contacto con los microorganismos ensayados. La muestra HAg/ZA no presenta alta acidez, ni alta área, pero la presencia de Ag sumada al soporte de circonia pura mejoraría las propiedades de inhibición de este sólido. En recientes trabajos se ha estudiado la actividad antimicrobiana del dióxido de circonio^{410,411}, debido a su aplicación en implantes médicos y en telas, ya que posee buenas propiedades mecánicas y de biocompatibilidad. Pradhaban y col.⁴¹² estudiaron recubrimientos de ZrO₂, y observaron que los mismos presentaron actividad antibacteriana frente a *E. coli*, mientras que revestimientos compuestos Ag-ZrO₂ mostraron una actividad superior frente a esta bacteria y también frente a *S. aureus*. Por otro lado, Jangra y col.⁴¹³ informaron que la actividad antimicrobiana de nanopartículas de óxido de circonio y de complejos de Zr(IV) con aminoácidos, frente a cepas bacterianas de *E. coli*, *S. aureus* y cepas fúngicas de *A. niger*, estaría relacionada con la carga superficial de las partículas. Una mayor relación superficie/volumen en las nanopartículas de tamaño más pequeño juega un papel crucial en la contribución a la energía superficial, por lo tanto, la forma esférica y un tamaño más pequeño de los nano-complejos formados podrían ser responsables de la elevada actividad antimicrobiana. Sin embargo, no pudieron dar una explicación directa en su trabajo acerca de la manera en que el área superficial y los planos cristalinos influyen en la actividad antimicrobiana del ZrO₂.

Por otra parte, el similar comportamiento de las muestras HAg/SMA-sa y HAg/STA-sa se debería, por un lado a la baja área superficial del sólido SMA-sa que dejaría más expuesta

⁴¹⁰ Gouda, M., Nano-zirconium oxide and nano-silver oxide/cotton gauze fabrics for antimicrobial and wound healing acceleration. *Journal of Industrial Textiles*, 41 (2012) 222-240.

⁴¹¹ Gowri, S., Gandhi, R.R., Sundrarajan, M., *Structural, Optical, Antibacterial and Antifungal Properties of Zirconia Nanoparticles by Biobased Protocol*. *J. Mater. Sci. Technol.*, 30 (2014) 782-790.

⁴¹² Pradhaban, G., Kaliaraj, G.S., Vishwakarma, V., *Antibacterial effects of silver-zirconia composite coatings using pulsed laser deposition onto 316L SS for bio implants*. *Prog Biomater*, 3 (2014) 123-130.

⁴¹³ Jangra, S.L., Stalin, K., Dilbaghi, N., Kumar, S., Tawale, J., y col., *Antimicrobial Activity of Zirconia (ZrO₂) Nanoparticles and Zirconium Complexes*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12 (2012) 7105-7112.

a la plata para actuar como se dijo anteriormente, pero por otro lado, observando las micrografías TEM obtenidas, la muestra HAg/STA-sa presenta el menor tamaño de nanopartículas de Ag y posee una distribución homogénea de las mismas (Véase Figura 3.VII.11, Parte VII, Capítulo 3), lo que mejoraría su actividad inhibitoria.

Aunque es difícil efectuar un estudio comparativo entre el comportamiento de las muestras basadas en sílice y/o circonia como se dijo, se puede observar que existe una relación entre el tamaño de las nanopartículas de Ag y la actividad antifúngica alcanzada con estos sólidos. Entre las muestras silíceas, los sólidos SMH-Ag y STH-Ag presentaron el tamaño más pequeño de nanopartículas, entre 2 y 10 nm (Véase Figura 3.VI.14, Parte VI, Capítulo 3), y los mejores resultados de inhibición en comparación con la muestra STA-Ag, que presentó tamaños entre 5 y 20 nm. Por último, entre los óxidos de circonio y óxidos mixtos sílice/circonio, la muestra ZSH-Ag presentó tamaño de nanopartículas del orden de 10 nm, la muestra ZSA-Ag entre 10 y 20 nm, y las muestras ZH-Ag y ZA-Ag nanopartículas aproximadamente de 20 nm (Véase Figura 3.VI.15, Parte VI, Capítulo 3), siendo éste el orden de mayor a menor inhibición.

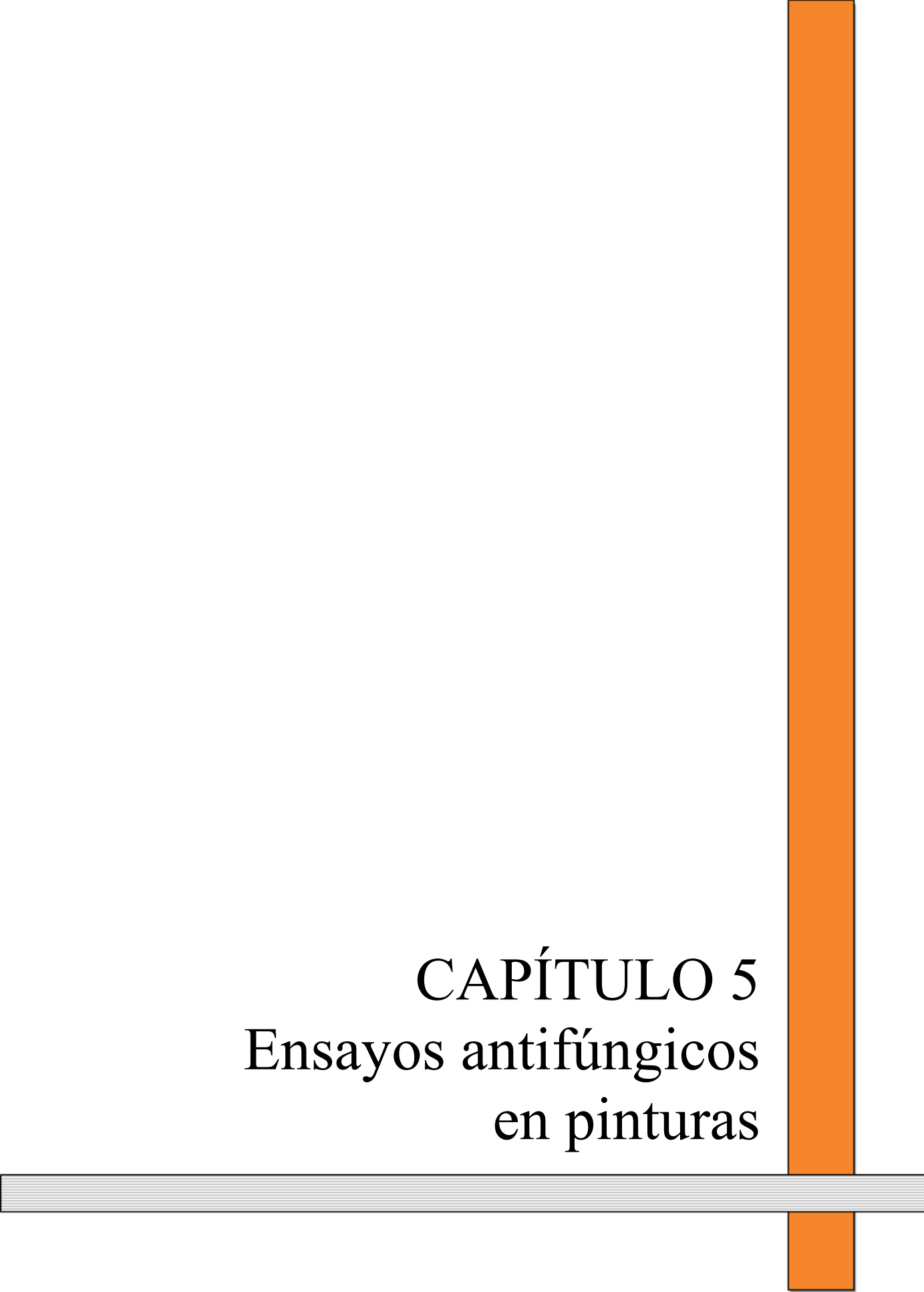
Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de los ensayos antifúngicos en placa, puede decirse:

- En general, se observó que, a medida que aumenta la cantidad de sólido agregado en el medio de cultivo, la inhibición es cada vez mayor, estando o no la plata presente en los sólidos ensayados, provocando la mayoría de las muestras una inhibición total del crecimiento cuando la concentración es la máxima ensayada.
- Frente a los dos hongos estudiados, se observó que la presencia de Ag aumenta el porcentaje de inhibición en la mayoría de las muestras, cuando se comparan con las equivalentes sin plata.
- Las muestras sin Ag ensayadas frente a *Alternaria alternata* presentaron una tendencia de inhibición similar, aumentando la misma con el aumento de concentración en el medio de cultivo, aunque frente a *A. alternata* la muestra con HPM inhibió en mayor medida a bajas concentraciones, atribuyéndose esto a la acidez del mismo. Dicho resultado no se observó en las muestras de circonia y

sílice/circonia con HPM, produciendo estas muestras los menores valores de inhibición, incluso a la mayor concentración ensayada.

- Frente a *Chaetomiun globosum*, si se comparan las muestras sin plata, también se observó que las muestras con HPM como catalizador presentaron mayor inhibición, aunque este comportamiento fue más evidente en los resultados de *A. alternata*.
- La muestra SMA-sa presentó una inhibición muy baja frente a ambos hongos.
- La muestra ZH, sintetizada con HPM como catalizador, prácticamente no inhibió a ninguna de las concentraciones ensayadas, observándose un pequeño porcentaje de inhibición frente a *C. globosum* sólo a la mayor concentración, siendo la baja acidez de esta muestra posiblemente la causa de dicho comportamiento. Cuando se agregó plata a esta muestra (ZH-Ag), se advirtió que el poder inhibitorio del sólido mejora mucho frente a ambos hongos, y frente a *A. alternata* se presenta una inhibición considerable, incluso a la menor concentración ensayada.
- En general, el análisis de los resultados obtenidos con las muestras ensayadas frente a *C. globosum* mostraron que, a las concentraciones de trabajo, la mayoría de los sólidos se comportan de igual manera.
- Los sólidos sintetizados a partir del precursor MTMS (SMH, SMH-Ag y HAg/SMA-sa) mostraron un alto porcentaje de inhibición frente a *C. globosum* a una concentración menor que frente a *A. alternata*. La actividad inhibitoria del sólido SM-H, que no contiene Ag, debe ser atribuida a sus propiedades ácidas.
- El óxido de circonio y el óxido mixto de sílice/circonia, sintetizados con ácido acético, presentaron buenos resultados de inhibición en ausencia de Ag.
- Todas las muestras de circonia que poseen Ag en su composición (ZA-Ag, ZH-Ag y HAg/ZA) exhibieron buenos resultados de inhibición frente a ambos hongos, inhibiendo notablemente a la menor concentración ensayada, siendo la muestra impregnada la que presentó los mejores resultados.
- La muestra de óxido mixto sílice/circonia sintetizada con HPM fue la que condujo a peores resultados frente a *C. globosum*, pero el agregado de Ag mejoró mucho su poder inhibitorio.

- En general, el hongo *C. globosum* resultó ser más resistente que el *A. alternata* para bajas concentraciones ya que, con prácticamente todas las muestras en contacto con él, no mostró inhibición a la concentración mínima.
- Las muestras impregnadas se encuentran dentro de aquellas que mejores resultados de inhibición presentaron frente a los dos hongos ensayados, e incluso se obtuvieron buenos resultados frente a *A. alternata* a bajas concentraciones. Este comportamiento se puede relacionar con la forma en que fueron preparadas dichas muestras, en las cuales la plata debe estar mayoritariamente ubicada en los poros de la matriz, con más disponibilidad para entrar en contacto con los hongos, si se comparan con las otras muestras que contienen Ag ocluida en la matriz, y adicionalmente la baja área superficial de las muestras antes de impregnar favorece el efecto de inhibición.
- Asimismo, cuanto más ácidas son las muestras mejores fueron los resultados de inhibición obtenidos, no encontrándose una dependencia directa con el área superficial de las mismas.
- El menor tamaño de las nanopartículas de Ag y una distribución homogénea de las mismas dentro de los óxidos condujo a una mejora de la actividad inhibitoria.
- Finalmente, el efecto inhibitorio de las muestras estaría relacionado, en primer lugar, con la presencia de Ag y, a su vez, la disponibilidad de la misma para interactuar con los microorganismos y, en segundo lugar, con la acidez que presentan los aditivos sintetizados.



CAPÍTULO 5
Ensayos antifúngicos
en pinturas

5. Introducción

El concepto de "recubrimientos higiénicos" se utiliza para describir sistemas que sirven para mejorar la limpieza, incluyendo en esta definición no sólo a las pinturas líquidas, sino a todo recubrimiento que pueda aplicarse a pisos, paredes o techos⁴¹⁴. El desarrollo de este tipo de productos en los últimos años es muy significativo, y distintas empresas alrededor del mundo ofrecen sus productos, orientando el mercado principalmente hacia espacios que requieren una alta higiene, como hospitales, industrias y laboratorios, pero también hacia hogares y pequeños establecimientos^{415,416,417}. Los recubrimientos higiénicos pueden ser formulados para generar superficies de fácil limpieza y, a la vez, incorporar ingredientes activos que ayuden a prevenir o remover la bio-contaminación. En general, se busca desarrollar métodos selectivos e integrales para minimizar los riesgos biológicos, contribuyendo positivamente al cuidado de la salud humana⁴¹⁸.

La colonización microbiana sobre paredes pintadas de edificios genera problemas estéticos y también puede conducir a la degradación del revestimiento y al descascamiento⁴¹⁹. Los hongos son organismos heterótrofos que comúnmente colonizan superficies orgánicas, como los recubrimientos usados en la construcción, los cuales pueden ser metabolizados por ellos. Esto no sólo genera problemas decorativos, como se mencionó en el Capítulo 1, también el crecimiento fúngico dentro de los edificios puede afectar la salud humana por la producción de alérgenos, irritantes y micotoxinas.

Por todo ello, los recubrimientos antimicrobianos necesitan ser efectivos en el control de crecimiento de los microorganismos pero, también, es muy importante el uso de sustancias químicas seguras y *verdes* en su elaboración. Los fungicidas normalmente usados para este tipo de control, como sales de amonio cuaternario, no son a menudo apropiados para aplicaciones en interiores, por lo cual se deben buscar alternativas ecológicamente más amigables y menos tóxicas para los humanos en la fabricación de pinturas antimicrobianas.

⁴¹⁴ Johns, K., *Hygienic coatings: The next generation. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 86 (2003) 91-168.

⁴¹⁵ <http://www.newguardcoatings.com/uk/product/bespoke/hygiene-coatings>

⁴¹⁶ <http://www.tor-coatings.com/products/internal-building-protection-products/hygiene-flooring-range>

⁴¹⁷ http://gbr.sika.com/en/solutions_products/02/Protective-Coatings/Hygiene-Coatings.html

⁴¹⁸ Johns, K., *Hygienic coatings: The next generation. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 86 (2003) p.107.

⁴¹⁹ Bellotti, N., Salvatore, L., Deyá, C., Del Panno, M.T., del Amo, B. y col., *The application of bioactive compounds from the food industry to control mold growth in indoor waterborne coatings. Colloids Surf B*, 104 (2013) 140-144.

La isotiazolinona junto con el carbendazin son los biocidas más ampliamente utilizados para la protección de la pintura, pero cambios legales introducidos recientemente restringen la aplicación de éste y otros productos⁴²⁰. En trabajos encontrados en bibliografía, se han incorporado compuestos bio-activos en pinturas para interiores de base acuosa para controlar el deterioro, como el salicilato de zinc, el benzoato de zinc o calcio y el sorbato de potasio⁴²¹ usados, generalmente, como preservantes en la industria alimentaria, aceites naturales esenciales⁴²² y, también, nanopartículas de plata, cobre y óxido de zinc⁴²³, observándose resultados eficientes frente a distintas especies evaluadas. Por lo tanto, el uso de partículas metálicas como una protección microbiológica en recubrimientos puede ser una alternativa a la utilización de biocidas.

Por otra parte, la sílice en polvo se utiliza como carga o aditivo reforzante en recubrimientos⁴²⁴, sellantes⁴²⁵ y en adhesivos⁴²⁶, y es por ello que se decidió incorporar algunos de los sólidos sintetizados en pinturas acrílicas de base acuosa, con el objetivo de evaluar su comportamiento antifúngico, realizando los ensayos frente a los hongos *Chaetomiun globosum* y *Alternaria alternata*, previamente utilizados para los ensayos en placa, teniendo en cuenta que las pinturas de base acuosa son más susceptibles al crecimiento fúngico cuando se comparan con productos fabricados con solventes orgánicos. Una vez incorporados los sólidos sintetizados en la preparación de las pinturas, se llevó a cabo el Standard Test Method 5590 y, de esta manera, se determinó la bio-resistencia de las pinturas a la degradación fúngica a través de un ensayo en placa de cuatro semanas.

⁴²⁰ Gaylarde, C.C., Morton, L.H.G., Loh, K., Shirakawa, M.A., *Biodeterioration of external architectural paint films - A review. Int Biodeterior* 65 (2011) 1189-1198.

⁴²¹ Bellotti, N., Salvatore, L., Deyá, C., Del Panno, M.T., del Amo, B., Romagnoli, R., *The application of bioactive compounds from the food industry to control mold growth in indoor waterborne coatings. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104 (2013) 140-144.

⁴²² Salem, M.Z.M., Zidan, Y.E., Mansour, M.M.A., El Hadidi, N.M.N., Abo Elgat, W.A.A., *Antifungal activities of two essential oils used in the treatment of three commercial woods deteriorated by five common mold fungi. International Biodeterioration and Biodegradation*, 106 (2016) 88-96.

⁴²³ Bellotti, N., Romagnoli, R., Quintero, C., Domínguez-Wong, C., Ruiz, F. y Deyá, C., *Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints. Progress in Organic Coatings*, 86 (2015) 33-40.

⁴²⁴ Belleville, P.F., Floch, H.G., *Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings. Sol-Gel Optics III*, 2288 (1994) 25-32.

⁴²⁵ Bauer, F., Gläsel, H.J., Hartmann, E., Langguth, H., Hinterwaldner, R., *Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants. International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24 (2004) 519-522.

⁴²⁶ Pocius, A.V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction. 2nd Edition. Ed. Hanser (2002) p. 153.*

5.1. Ensayos de bio-resistencia de las pinturas

5.1.1. Preparación de las pinturas

Se seleccionaron ocho muestras entre los materiales sintetizados para ser adicionadas a la formulación de las pinturas, en base a los resultados obtenidos en la etapa previa (Capítulo 4), que resultaron a nuestro criterio los aditivos más interesantes para ser incorporados en pinturas. Del grupo de sólidos basados en sílice, se decidió emplear las muestras STA-sa, STH-Ag y HAg/STA-sa; entre los basados en circonia se eligieron las muestras ZA-s, ZH-Ag y HAg/ZA, y de los óxidos mixtos sílice/circonia los sólidos ZSA-2s y ZSH-Ag. La síntesis, composición y nomenclatura de las muestras seleccionadas se encuentra en el Capítulo 2. Se llevó a cabo la preparación de nueve pinturas para su posterior evaluación y comparación frente al crecimiento fúngico: una pintura para cielo raso de base acuosa blanca y ocho pinturas con formulación similar, pero adicionando una concentración de 5 g del aditivo en estudio por 100 g de pintura, mediante una dispersora de alta velocidad. En la Tabla 5.1 se presenta la composición porcentual de las pinturas preparadas, que contienen los aditivos basados en sílice, circonia, u óxidos mixtos sílice/circonia sintetizados en este trabajo de Tesis.

Tabla 5.1. Composición porcentual de las pinturas preparadas.

		PINTURA CONTROL	PINTURA CON ADITIVO
	FUNCIÓN	CANTIDAD (g)	CANTIDAD (g)
Agua	Solvente	26,80	26,80
Q₂₀₂	Antiespuma	0,27	0,27
Cellosize S2000	Espesante celulósico	0,55	0,55
D40	Dispersante	0,25	0,25
AMP-95	Dispersante	0,07	0,07
Tritón CF 10	Humectante	0,05	0,05
Hexametafosfato de Na	Dispersante	0,15	0,15
TiO₂	Pigmento opacante	19,80	19,80
CaCO₃ natural	Pigmento carga	38,20	33,20
CaCO₃ precipitado	Pigmento carga	3,90	3,90
Tyosil	Resina	7,20	7,20
BP-15	Conservante	0,25	0,25
Aceite de pino	Desodorizante	0,63	0,63
Aguarrás	Coalescente insoluble	1,25	1,25
Butilglicol	Coslescente soluble	0,63	0,63
Aditivo sintetizado		-	5,00

En la Figura 5.1 se presentan las fotografías digitales de las pinturas preparadas con los aditivos sintetizados. En primer término, se muestran aquellas en las cuales se incorporó el sólido STA-sa o el sólido STH-Ag conteniendo Ag, que corresponden a muestras de sílices sintetizadas usando TEOS como precursor y catálisis ácida para ambas muestras, consistiendo la diferencia en la presencia de un ácido débil (ácido acético) sin adición de Ag (STA-sa) en contraste a un superácido (HPM) con adición de Ag en su síntesis primaria (STH-Ag).



Figura 5.1. Fotografías digitales de la pintura control y las pinturas preparadas con los aditivos sintetizados.

Por otro lado, se incorporaron en las pinturas los aditivos basados en circonia obtenida catalizando la reacción sol-gel con ácido acético (ZA-s) o en la sintetizada con HPM y adición de Ag (ZH-Ag). Se ensayaron, también, dos óxidos mixtos de sílice/circonia, el obtenido empleando ácido acético como catalizador (ZSA-2s) y el preparado con HPM y

adición de Ag (ZSH-Ag). Finalmente, se incorporaron las dos muestras impregnadas seleccionadas, el óxido de silicio STA-sa impregnado con solución de HPM-Ag (HAg/STA-sa) y el obtenido por impregnación del óxido de circonio ZA-s (HAg/ZA).

Con estas preparaciones, se pintaron portaobjetos de vidrio de 7,5 x 2,5 cm, con pincel, realizando una primera cobertura en el sentido de mayor longitud y al día siguiente en el sentido menor longitud; luego se dejaron secar durante 15 días bajo oscuridad antes de realizar el ensayo de bio-resistencia con los hongos *C. globosum* y *A. alternata*. A modo de ejemplo, en la Figura 5.2 se muestran los portaobjetos pintados con las pinturas control, y las pinturas que contienen los aditivos STA-sa, STH-Ag y HAg/STA-sa.

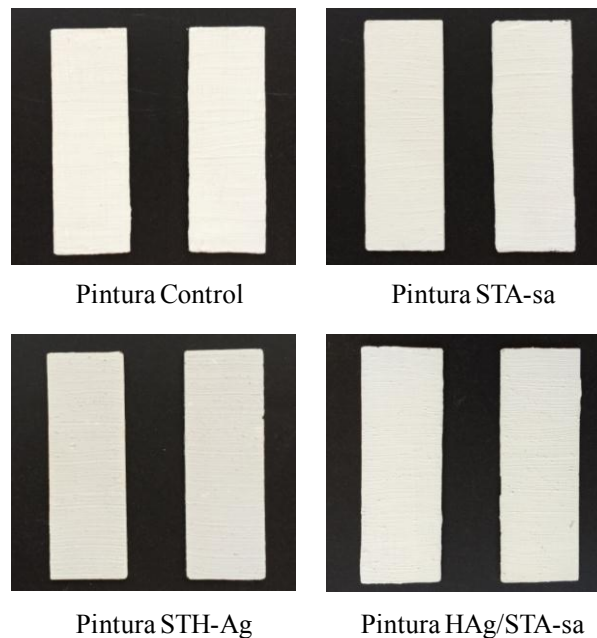


Figura 5.2. Fotografías de los portaobjetos pintados, previas al ensayo de bio-resistencia.

Una vez transcurrido el tiempo de curado (o punto final del secado), un grupo de los portaobjetos pintados con cada una de las muestras, se colocó en un soporte para su exposición a la radiación solar a través de una ventana (envejecimiento natural), simulando las condiciones naturales de servicio en un espacio interno una vez aplicada la pintura (Figura 5.3), con el objetivo de repetir el ensayo de bio-resistencia luego de seis meses de exposición.



Figura 5.3. Portaobjetos pintados y expuestos a la luz solar a través de un vidrio.

Otro grupo de portaobjetos se cortó en fracciones de 2,5 x 2,5 cm y luego se irradió con una lámpara germicida UV Philips de 20 Watts, durante 40 min de cada lado, antes del ensayo en placa para descontaminar a nivel superficial y evitar el crecimiento de otros microorganismos. Las piezas de vidrio pintadas se colocaron en placas con medio mineral mínimo agarizado antes de la solidificación, con la parte pintada hacia arriba, y luego se inocularon con los hongos seleccionados para realizar el ensayo de bio-resistencia. La composición del medio utilizado se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición de medio mínimo agarizado.

Compuesto	Cantidad
NaCl	5g
HK ₂ PO ₄	1g
(NH ₄)H ₂ PO ₄	1g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1g
MgSO ₄	0,2g
KNO ₃	3g
Agar	15g
Agua destilada hasta	1000 ml

5.1.2. Evaluación de las pinturas experimentales

Antes de continuar, se presentan las micrografías SEM de las pinturas preparadas antes de ser inoculadas. En la Figura 5.4 se muestran las micrografías de la pintura control y las pinturas con los aditivos silíceos sintetizados y en la Figura 5.5 se presentan, además de la del control, las micrografías de las pinturas con los óxidos de circonio y los óxidos mixtos.

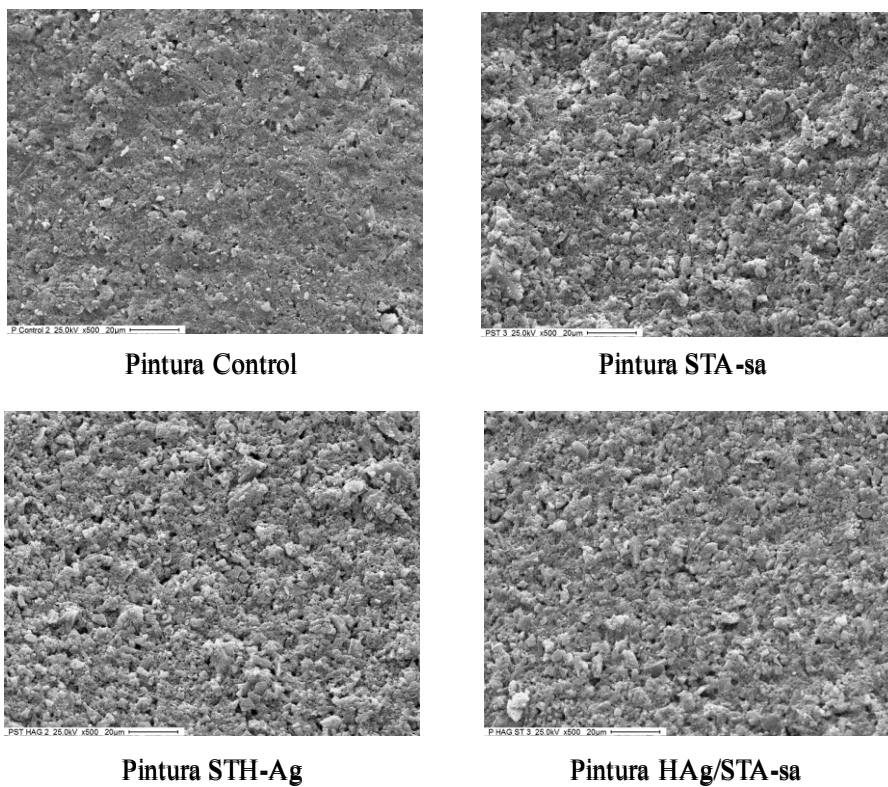


Figura 5.4. Micrografías SEM de la pintura control y las que contienen las muestras STA-sa, STH-Ag y HAg/STA-sa. Magnificación: 500x.

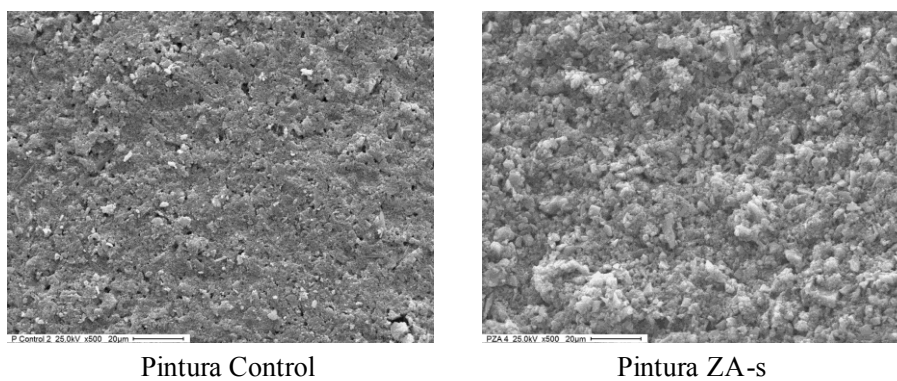


Figura 5.5. Micrografías SEM de la pintura control y las que contienen las muestras ZA-s, ZH-Ag, HAg/ZA, ZSA-2s y ZSH-Ag. Magnificación: 500x.

Pintura ZH-Ag

Pintura HAg/ZA

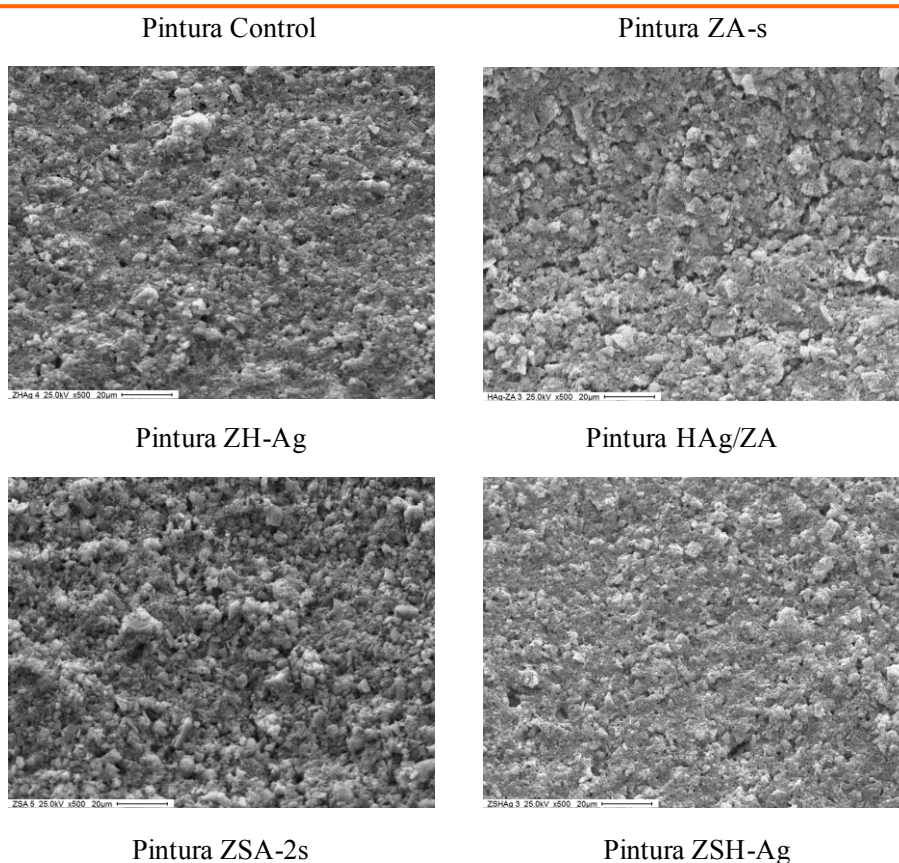


Figura 5.5 (Continuación). Micrografías SEM de la pintura control y las que contienen las muestras ZA-s, ZH-Ag, HAg/ZA, ZSA-2s y ZSH-Ag. Magnificación: 500x.

A partir de las micrografías SEM, se puede observar que el agregado de los sólidos sintetizados a la composición de la pintura genera mayor rugosidad en la superficie de las mismas, independientemente del aditivo que se incorpore en la formulación de la pintura.

5.1.3. American Standard Test Method (ASTM)

Se utilizó como base para la evaluación de las pinturas experimentales el American Standard Test Method (ASTM) que evalúa la bio-resistencia de pinturas al desarrollo fúngico a través de un ensayo en placa de cuatro semanas⁴²⁷. Como organismos de prueba se usaron dos cepas aisladas de películas de pintura biodeterioradas y conservadas en el cepario del CIDEPINT, *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*.

El método empleado está registrado bajo la designación D5590 por las normas ASTM e intenta proporcionar un medio para evaluar comparativamente la resistencia relativa de dos

⁴²⁷ ASTM D5590-00, Standard Test Method for determining the Resistance of paint films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay, 2010.

o más pinturas, con diferentes formulaciones, al crecimiento fúngico bajo un conjunto dado de condiciones. En resumen, este método de evaluación, de manera esquematizada, brinda un procedimiento para:

- (1) Preparar las muestras adecuadas para testear;
- (2) Inocular las muestras con las especies fúngicas adecuadas;
- (3) Exponer las muestras inoculadas bajo condiciones apropiadas de crecimiento y
- (4) Evaluar los resultados a través de una tabla y pautas visuales para calificaciones de crecimiento.

Los inóculos fúngicos utilizados para realizar el ensayo se prepararon siguiendo el mismo procedimiento que se detalla en el Capítulo anterior (Véase Capítulo 4, ítems 4.1.2 y 4.1.3). Una alícuota de 50 µl de cada suspensión de esporas se distribuyó homogéneamente sobre toda la superficie pintada y las muestras se incubaron a 28 °C durante 4 semanas.

Se evaluó el grado de crecimiento de los hongos sobre las películas de pintura utilizando la escala de referencia de la norma ASTM D5590, mostrada en la Tabla 5.3, a partir de la observación de las muestras una vez concluido el período de incubación de los hongos de interés.

Tabla 5.3. Escala de referencia para el crecimiento fúngico superficial (ASTM D5590)

Crecimiento	Escala
Nulo	0
Escaso (<10%)	1
Leve (10-30%)	2
Moderado (30-60%)	3
Abundante (60-100%)	4

Los resultados del ensayo de resistencia al crecimiento fúngico con las pinturas aplicadas, frente a *Alternaria alternata* se presentan en las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8, para las muestras silíceas, para las muestras de circonio y para los óxidos mixtos, respectivamente.

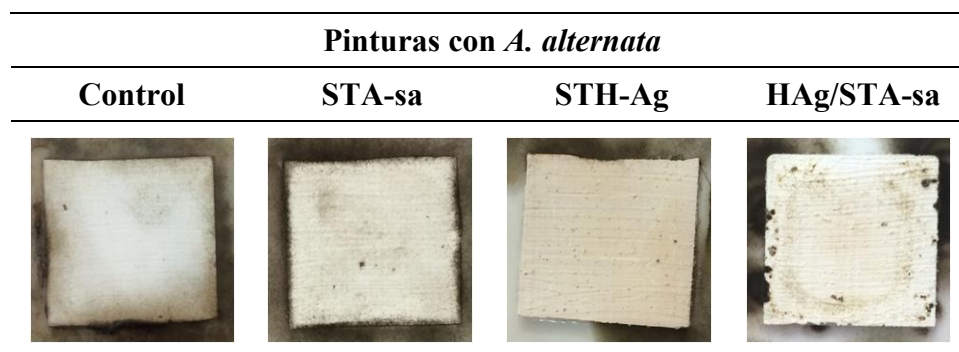


Figura 5.6. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos silíceos frente a *A. alternata*, luego de 4 semanas.



Figura 5.7. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia frente a *A. alternata*, luego de 4 semanas.

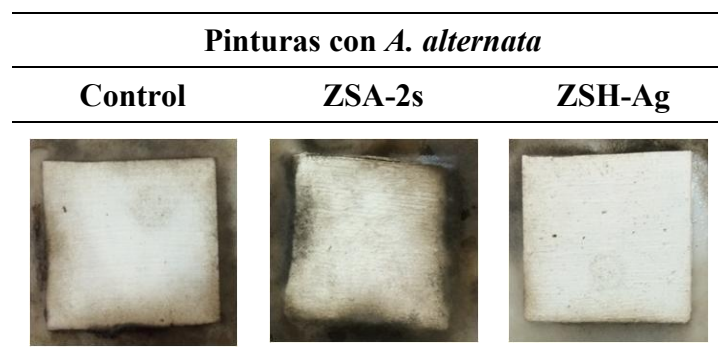


Figura 5.8. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos basados en óxidos mixtos sílice/circonia frente a *A. alternata*, luego de 4 semanas.

En las figuras siguientes se presentan, con el objetivo de visualizar mejor los resultados, las observaciones con lupa que se realizaron de todas las pinturas preparadas con los aditivos sintetizados, en los ensayos frente a *A. alternata*. La Figura 5.9 corresponde a las placas de pintura preparadas con los aditivos silíceos (presentadas en la Figura 5.6). Por otro lado, en la Figura 5.10 se presentan las imágenes observadas con lupa de las placas de pinturas

sintetizadas con las muestras basadas en óxidos de circonio (correspondientes a las mostradas en la Figura 5.7), y en la Figura 5.11 se pueden observar las imágenes de las pinturas sintetizadas con los sólidos basados en los óxidos mixtos (correspondientes a las placas presentadas en la Figura 5.8).

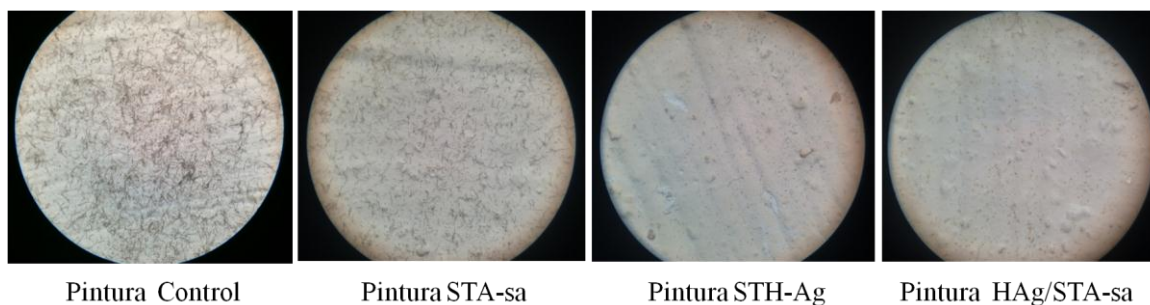


Figura 5.9. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las que contienen los aditivos silíceos, ensayadas frente a *A. alternata*.

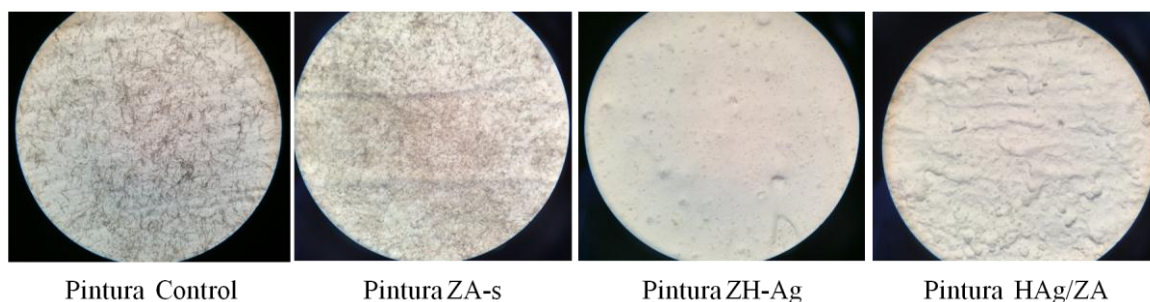


Figura 5.10. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas añadiendo los aditivos basados en circonia, ensayadas frente a *A. alternata*.

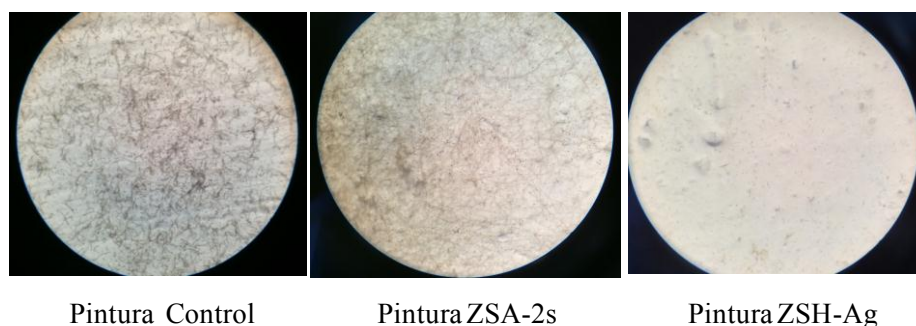
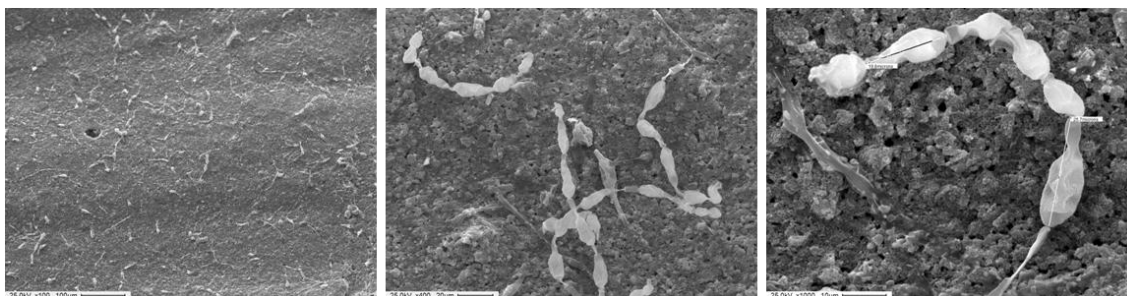


Figura 5.11. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y de las que contienen los aditivos basados en sílice/circonia, ensayadas frente a *A. alternata*.

Se puede observar, en las imágenes obtenidas ópticamente, la diferencia en el desarrollo del hongo cuando las pinturas contienen en su composición los sólidos con Ag. La pintura

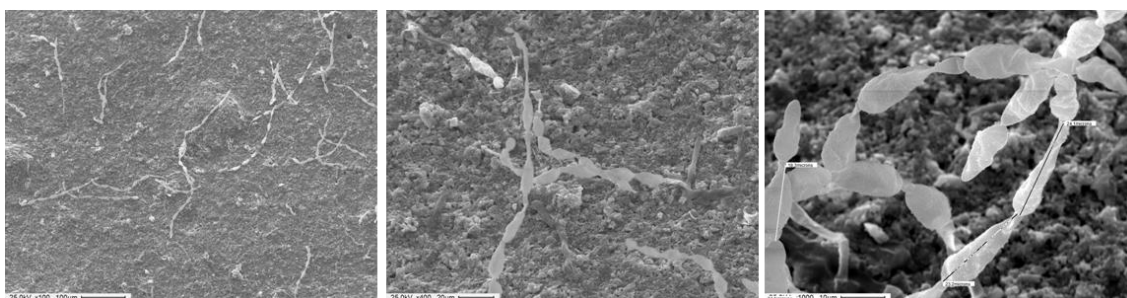
control y las que contienen los sólidos STA-sa, ZA-s o ZSA-2s mostraron un gran contraste de comportamiento con los sólidos conteniendo Ag, presentando micelios desarrollados que cubrían más del 60% de las superficies expuestas (Figuras 5.9, 5.10 y 5.11). En cambio, las pinturas conteniendo Ag en su composición no presentaron desarrollos de micelios mayores al 50%.

A continuación se presentan las micrografías SEM de las placas inoculadas con *Alternaria alternata* e incubadas a 28 °C por 4 semanas, obtenidas para todas las pinturas ensayadas. En la Figura 5.12 se presenta la micrografía de la pintura control, en la Figura 5.13 las de las pinturas preparadas con los aditivos silíceos, en la Figura 5.14 las de aquellas obtenidas con los aditivos basados en circonia y, por último, en la Figura 5.15 las de las pinturas conteniendo los aditivos basados en sílice/circonia.



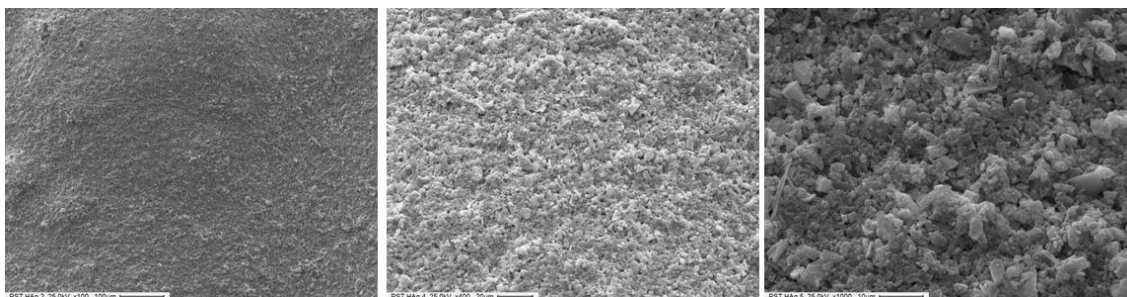
Pintura Control

Figura 5.12. Micrografías SEM de la pintura control, ensayada frente a *A. alternata* (Magnificación: 100x, 400x, 1000x).

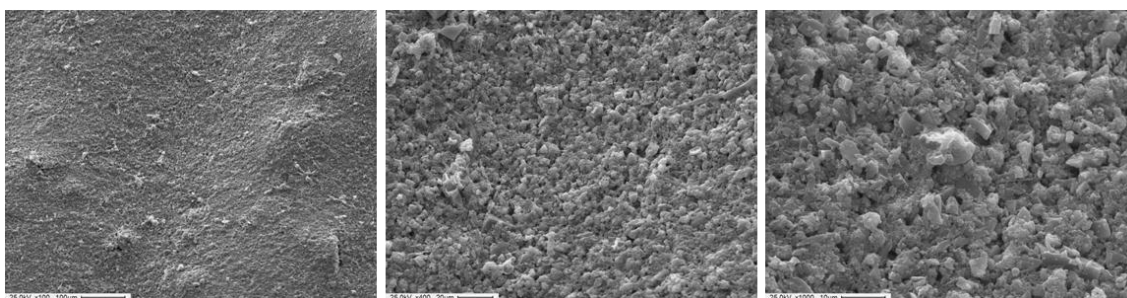


Pintura STA-sa

Figura 5.13. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos silíceos STA-sa, STH-Ag o HAg/STA-sa, ensayadas frente a *A. alternata* (Magnificación: 100x, 400x, 1000x).

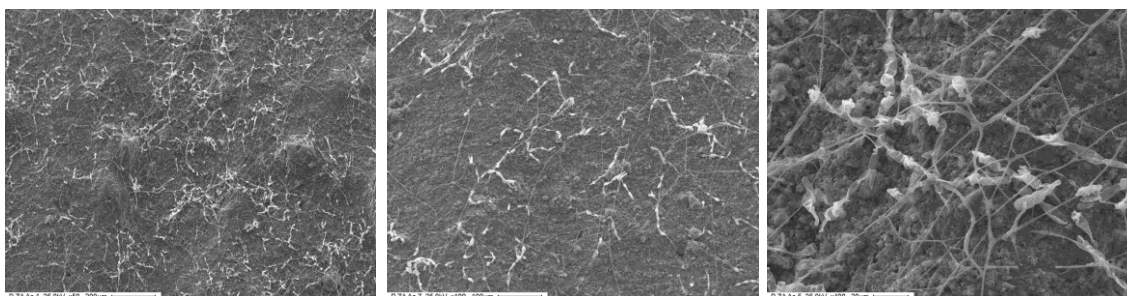


Pintura STH-Ag



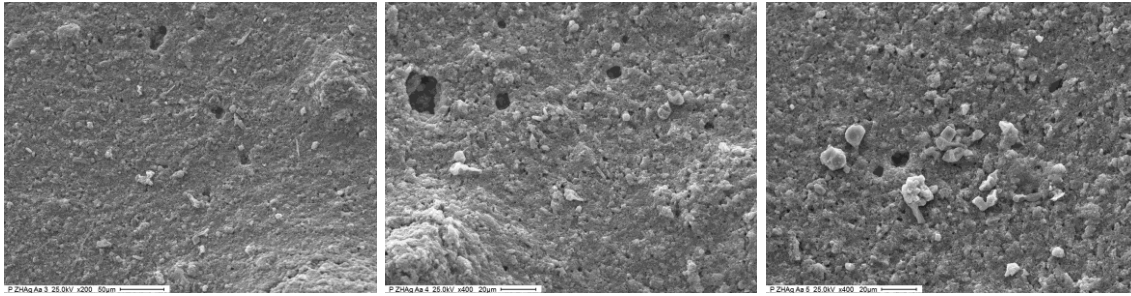
Pintura HAg/STA-sa

Figura 5.13 (Continuación). Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos silíceos STA-sa, STH-Ag o HAg/STA-sa, ensayadas frente a *A. alternata* (Magnificación: 100x, 400x, 1000x).

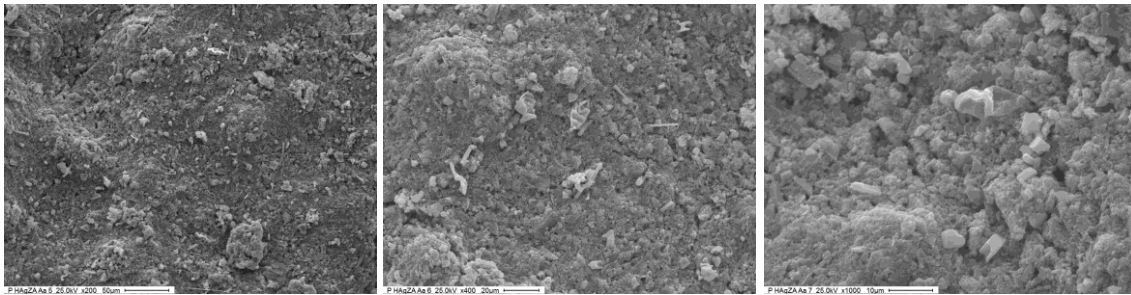


Pintura ZA-s

Figura 5.14. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia ZA-s (Magnificación: 50x, 100x, 400x), ZH-Ag (Magnificación: 200x, 400x) o HAg/ZA (Magnificación: 200x, 400x, 1000x), ensayadas frente a *A. alternata*.

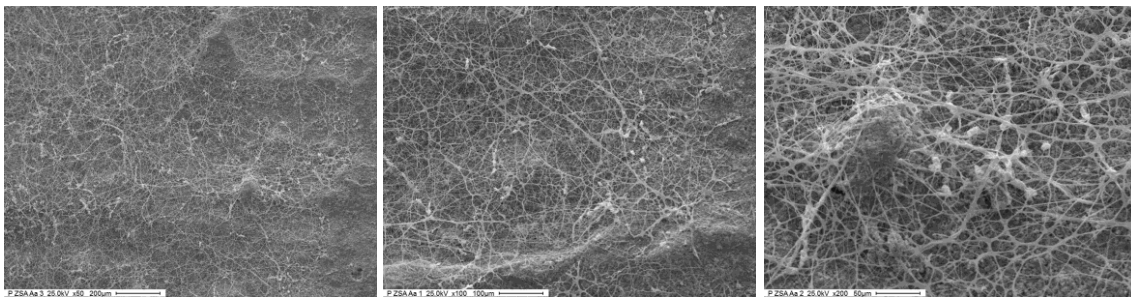


Pintura ZH-Ag

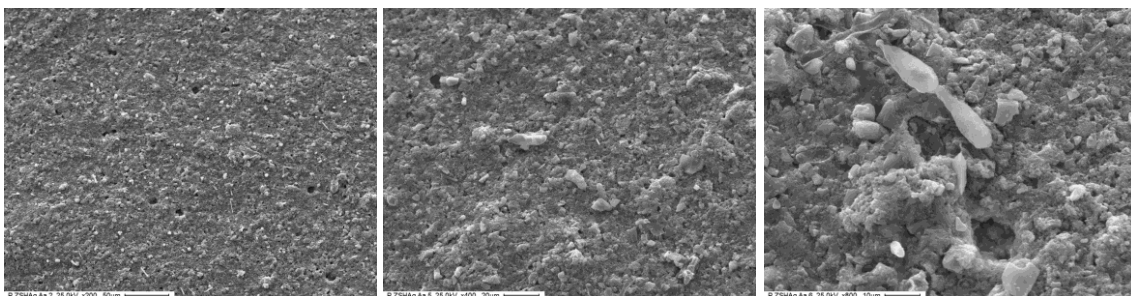


Pintura HAg/ZA

Figura 5.14 (Continuación). Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia ZA-s (Magnificación: 50x, 100x, 400x), ZH-Ag (Magnificación: 200x, 400x) o HAg/ZA (Magnificación: 200x, 400x, 1000x), ensayadas frente a *A. alternata*.



Pintura ZSA-2s



Pintura ZSH-Ag

Figura 5.15. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos basados en sílice/circonia ZSA-2s (Magnificación: 50x, 100x, 200x) o ZSH-Ag (Magnificación: 200x, 400x, 800x), ensayadas frente a *A. alternata*.

Como se observa en las micrografías de todas las pinturas preparadas, aquellas que resultaron más eficientes respecto a la inhibición del desarrollo del hongo *A. alternata*, luego de cuatro semanas de ensayo, fueron las que contenían plata en su formulación. Se hace claro el desarrollo fúngico sobre la superficie de la pintura control y la pintura con adición de la muestra STA-sa (Figuras 5.12 y 5.13, respectivamente), y más aún en las pinturas conteniendo los sólidos ZA-s o ZSA-2s, el crecimiento del hongo se hace más visible, cubriendo prácticamente la totalidad de la superficie (Figuras 5.14 y 5.15, respectivamente). Por otro lado, en la superficie de las pinturas con el agregado de los sólidos que se formularon con Ag (STH-Ag, HAg/STA-sa, ZH-Ag, HAg/ZA y ZSH-Ag), la inhibición de *A. alternata* se confirma a través de las micrografías, pudiéndose observar la presencia de las esporas fúngicas sembradas sin desarrollo.

A continuación, se presentan los resultados del ensayo de resistencia al crecimiento fúngico con las pinturas aplicadas, frente a *Chaetomiun globosum* en las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18, conteniendo las muestras síliceas, las basadas en circonia y las basadas en los óxidos mixtos, respectivamente.

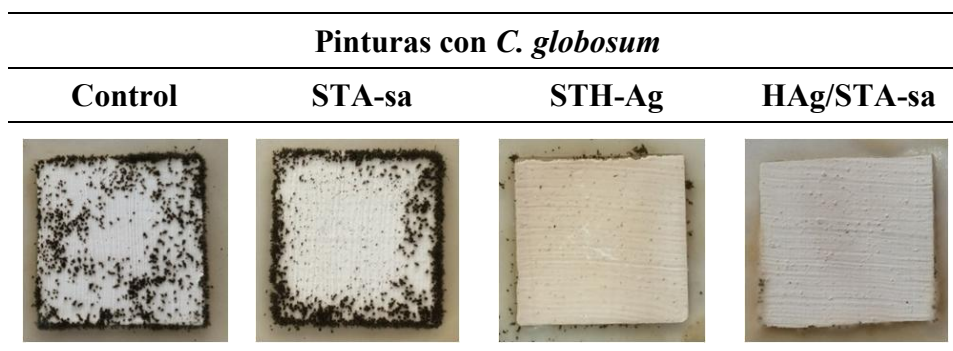


Figura 5.16. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos síliceos frente a *C. globosum*, luego de 4 semanas.

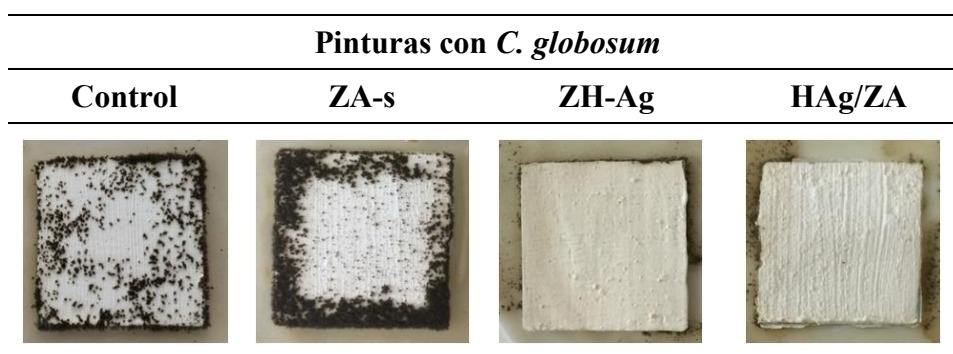


Figura 5.17. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia frente a *C. globosum*, luego de 4 semanas.



Figura 5.18. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas conteniendo los aditivos basados en los óxidos mixtos sílice/circonia frente a *C. globosum*, luego de 4 semanas.

En las siguientes figuras se muestran las observaciones con lupa que se realizaron frente a *C. globosum* de todas las pinturas preparadas con los aditivos sintetizados. La Figura 5.19 corresponde a las placas de pintura preparadas con los aditivos silíceos (presentadas en la Figura 5.16). Por otro lado, en la Figura 5.20 se presentan las imágenes correspondientes a las placas de pinturas sintetizadas con los aditivos basados en los óxidos de circonio (presentadas en la Figura 5.17) y, finalmente, en la Figura 5.21 se muestran las imágenes de las pinturas sintetizadas adicionando muestras basadas los óxidos mixtos (correspondientes a las placas presentadas en la Figura 5.18).

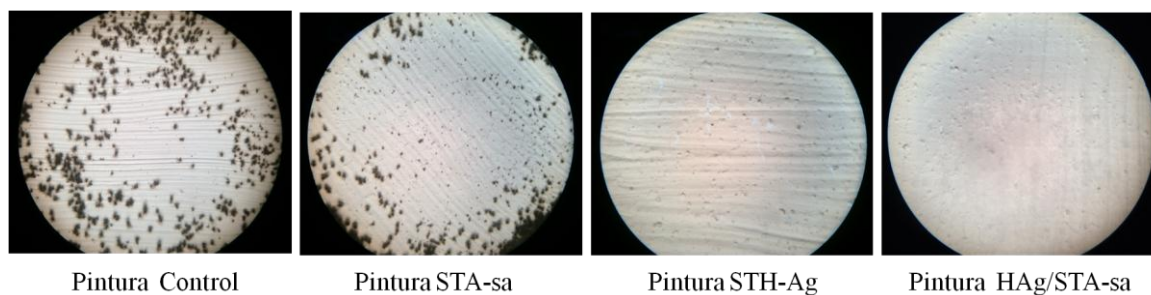


Figura 5.19. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas conteniendo los aditivos silíceos, frente *C. globosum*.

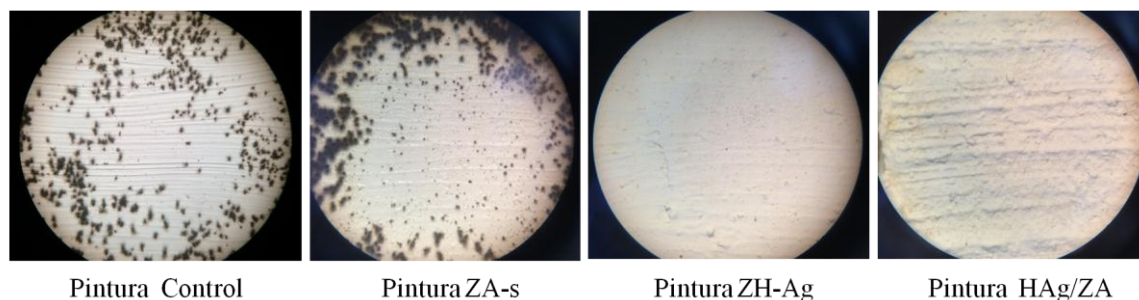


Figura 5.20. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas conteniendo los aditivos basados en circonia, frente a *C. globosum*.

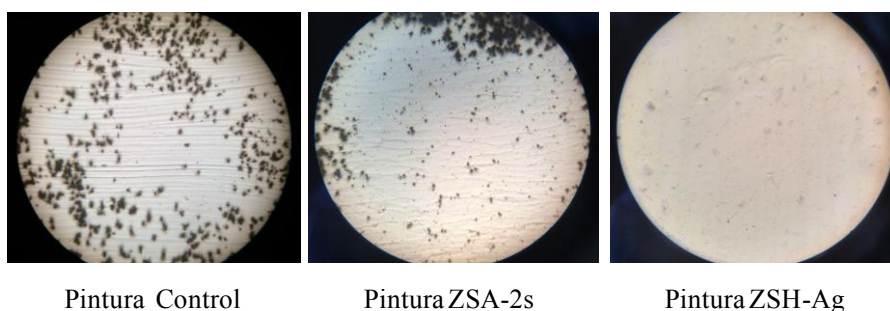


Figura 5.21. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas conteniendo los aditivos basados en sílice/circonia, frente a *C. globosum*.

Las micrografías SEM de las placas inoculadas con *Chaetomium globosum* e incubadas a 28 °C por 4 semanas, para todas las pinturas ensayadas se muestran a continuación. En la Figura 5.22 se presenta la pintura control, en la Figura 5.23 las pinturas preparadas conteniendo los aditivos silíceos, en la Figura 5.24 aquellas obtenidas conteniendo los aditivos basados en circonia y, por último, en la Figura 5.25 las pinturas conteniendo los aditivos de sílice/circonia.

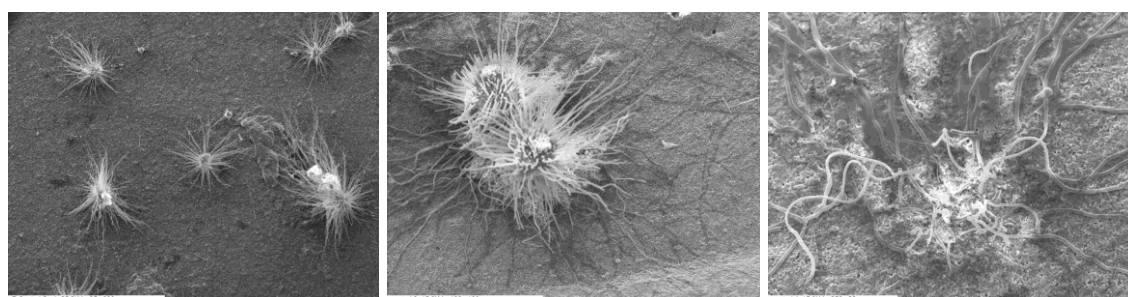
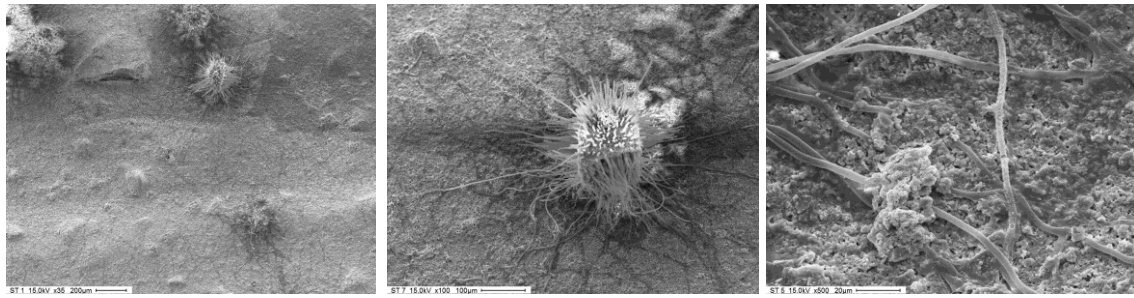
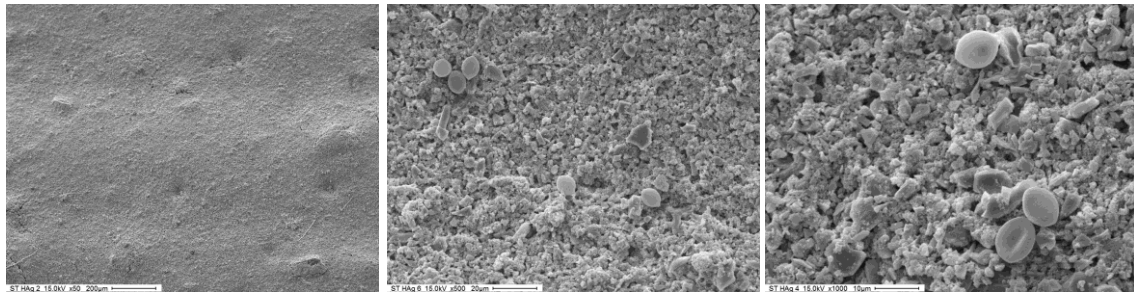


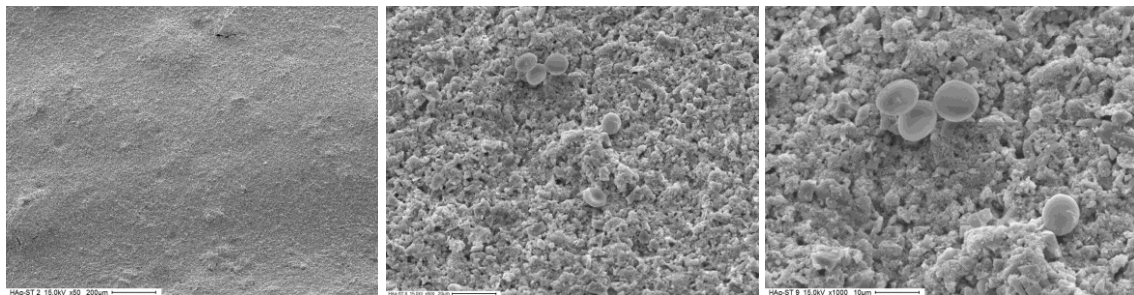
Figura 5.22. Micrografías SEM de la pintura control frente a *C. globosum* (Magnificación: 35x, 100x, 250x).



Pintura STA-sa

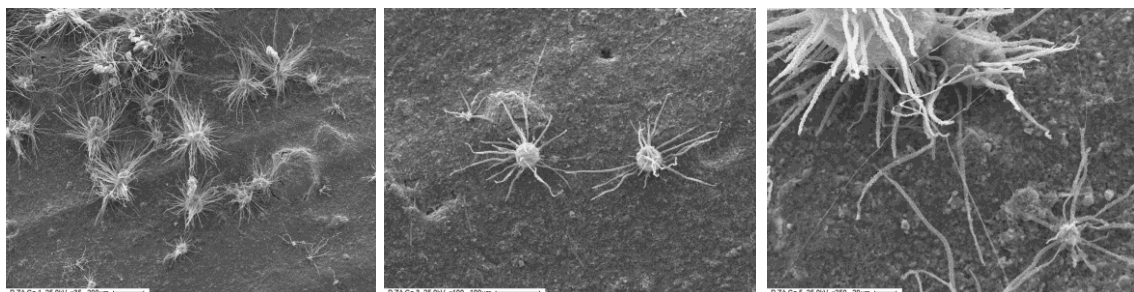


Pintura STH-Ag



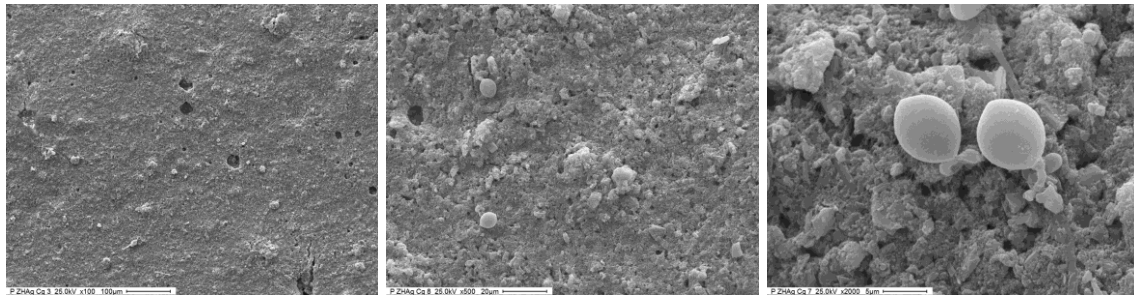
Pintura HAg/STA-sa

Figura 5.23. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos silíceos STA-sa (Magnificación: 35x, 100x, 500x), STH-Ag (Magnificación: 50x, 500x, 1000x) o HAg/STA-sa (Magnificación: 35x, 500x, 1000x), ensayadas frente a *C. globosum*.

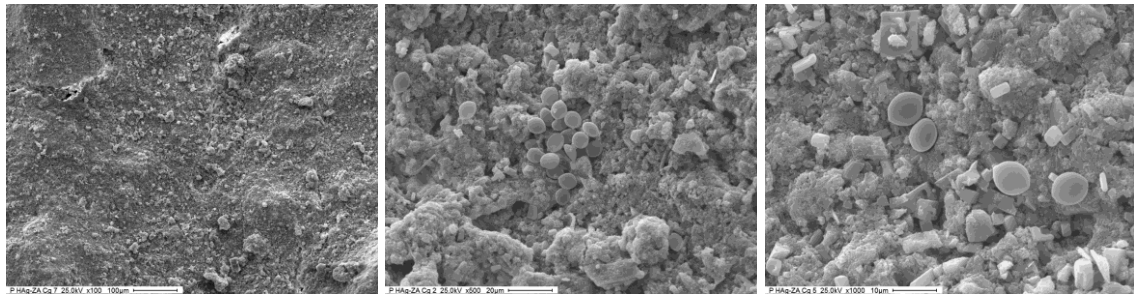


Pintura ZA-s

Figura 5.24. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia ZA-s (Magnificación: 35x, 100x, 250x), ZH-Ag (Magnificación: 100x, 500x, 2000x) o HAg/ZA (Magnificación: 100x, 500x, 1000x), ensayadas frente a *C. globosum*.

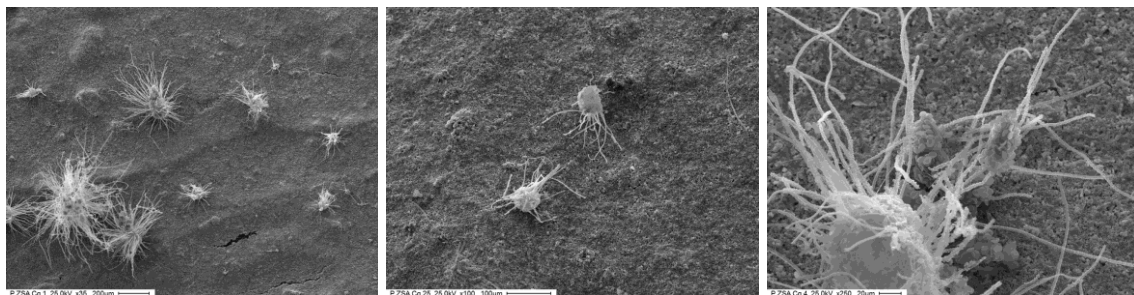


Pintura ZH-Ag



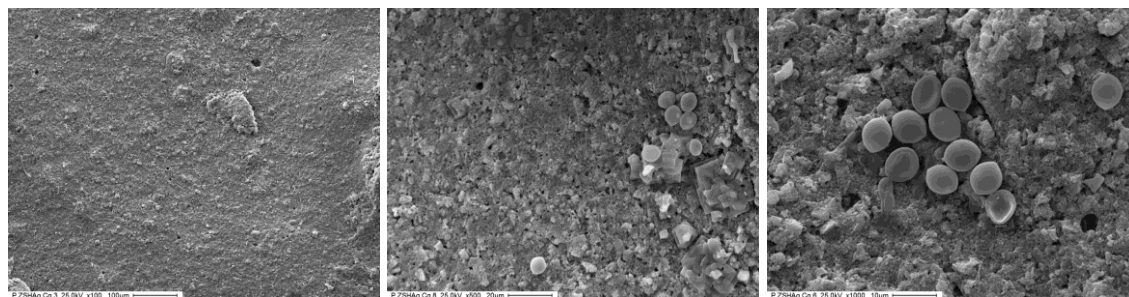
Pintura HAg/ZA

Figura 5.24 (Continuación). Micrografías SEM de las pinturas conteniendo los aditivos basados en circonia ZA-s (Magnificación: 35x, 100x, 250x), ZH-Ag (Magnificación: 100x, 500x, 2000x) o HAg/ZA (Magnificación: 100x, 500x, 1000x), ensayadas frente a *C. globosum*.



Pintura ZSA-2s

Figura 5.25. Micrografías SEM de las pinturas conteniendo aditivos basados en óxidos mixtos sílice/circonia ZSA-2s (Magnificación: 35x, 100x, 250x) y ZSH-Ag (Magnificación: 100x, 500x, 1000x), ensayadas frente a *C. globosum*.



Pintura ZSH-Ag

Figura 5.25 (Continuación). Micrografías SEM de las pinturas conteniendo aditivos basados en óxidos mixtos sílice/circonia ZSA-2s (Magnificación: 35x, 100x, 250x) y ZSH-Ag (Magnificación: 100x, 500x, 1000x), ensayadas frente a *C. globosum*.

Las micrografías de las placas de la pintura control y las que contienen los sólidos STA-sa, ZA-s o ZSA-2s, inoculadas con *C. globosum* (Figuras 5.22, 5.23, 5.24 y 5.25, respectivamente), mostraron un activo crecimiento del micelio, desarrollando una importante red de hifas que se extiende a través de toda la superficie, permitiendo observar un gran número de esporas secundarias (esporas producto del desarrollo fúngico). En las micrografías obtenidas a mayor magnificación de las pinturas control y de la que contiene el aditivo STA-sa, puede verse en detalle la interacción entre las hifas y la pintura, observándose un comportamiento invasivo, donde el micelio parece romper la integridad de la pintura y penetrar a través de ella (Figuras 5.22 y 5.23, respectivamente).

Estos resultados contrastan con los mostrados por las pinturas preparadas con Ag en su composición, en las que se observa que la germinación de las esporas y el desarrollo de las hifas están inhibidos. Las esporas que se visualizan en las superficies de las pinturas corresponden a aquellas que fueron sembradas para llevar a cabo el ensayo y no existe crecimiento fúngico.

La observación visual y microscópica de todas las pinturas ensayadas permitió calificar el grado de crecimiento empleando el Standard Test Method. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Evaluación del grado de crecimiento fúngico en las pinturas luego de cuatro semanas, empleando el Standard Test Method.

	<i>Alternaria alternata</i>	<i>Chaetomiun globosum</i>
Pintura Control	4	3-4
Pintura STA-sa	4	3
Pintura STH-Ag	3	1
Pintura HAg/STA-sa	3	1
Pintura ZA-s	4	4
Pintura ZH-Ag	1-2	0-1
Pintura HAg/ZA	1	0-1
Pintura ZSA-2s	4	4
Pintura ZSH-Ag	1-2	0-1

Los resultados, acorde a lo que se describió anteriormente, muestran que las pinturas control y la pintura que contiene la muestra STA-sa no presentan mayor impedimento frente al crecimiento fúngico, encontrándose un grado de crecimiento mayor a 3 en ambas. Cuando se observa el comportamiento de las pinturas conteniendo los sólidos STH-Ag y HAg/STA-sa, el grado de crecimiento de ambos hongos es menor y el efecto de inhibición es más marcado frente al hongo *C. globosum*. Las pinturas conteniendo como aditivos el óxido de circonio ZA-s o el óxido mixto sílice/circonia ZSA-2s presentaron crecimientos abundantes, que cubrían casi la totalidad de las placas pintadas. Por su parte, las pinturas equivalentes preparadas con materiales conteniendo Ag en su composición (ZH-Ag, HAg/ZA, ZSH-Ag) lograron inhibir ampliamente la superficie pintada, producen inhibición de crecimiento frente a los dos hongos ensayados, obteniéndose los mejores resultados para la pintura HAg/ZA y observándose un efecto de inhibición mayor frente *C. globosum*.

Como se dijo anteriormente, para observar el comportamiento de las pinturas con el tiempo de exposición, una vez transcurrido el tiempo de curado, un grupo de los portaobjetos pintados con cada una de las muestras, se colocó durante seis meses en un soporte para su exposición a la radiación solar a través de una ventana (envejecimiento natural), simulando las condiciones naturales de servicio en un espacio interno una vez aplicada la pintura (Figura 5.3), para luego repetir el ensayo de bio-resistencia. Sólo se seleccionaron para realizar dicho ensayo la pintura control y aquellas preparadas con los aditivos silíceos.

En la siguiente Figura (Figura 5.26) se presentan los resultados del ensayo de resistencia al crecimiento fúngico con las pinturas aplicadas luego de exponerse a la luz solar durante 6 meses, frente a *Alternaria alternata*.

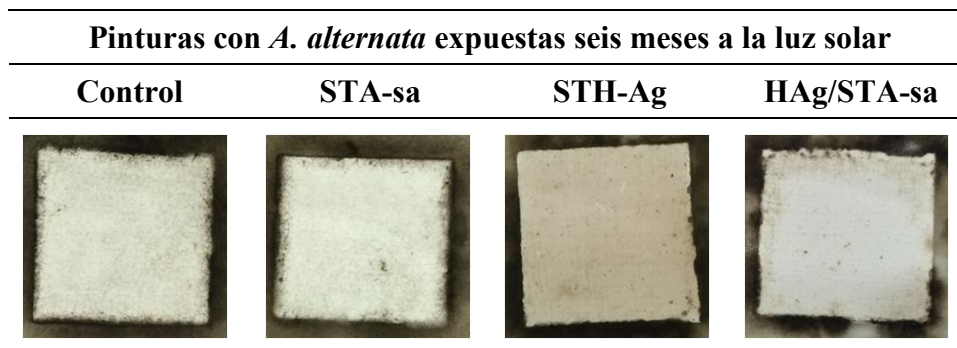


Figura 5.26. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas con los aditivos silíceos expuestas durante seis meses a la radiación solar, frente a *A. alternata* luego de cuatro semanas.

A continuación, en la Figura 5.27 se muestran las observaciones con lupa que se realizaron frente a *A. alternata* de todas las pinturas que se muestran en la Figura 5.26.

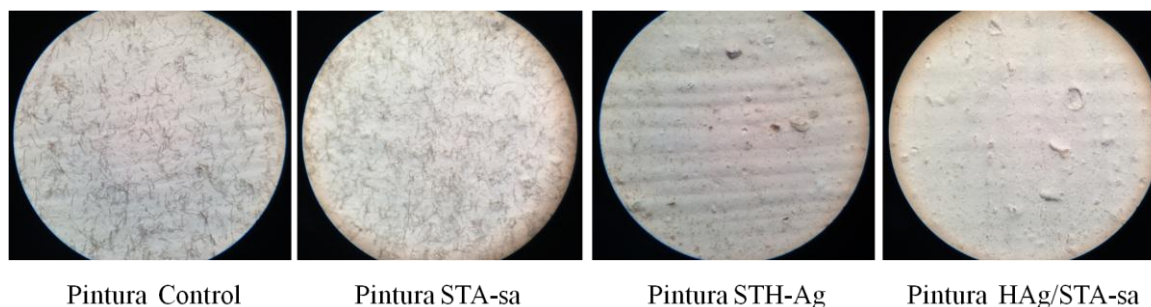


Figura 5.27. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas con los aditivos silíceos expuestas durante 6 meses a la radiación solar, frente a *A. alternata*.

Asimismo, en la Figura 5.28 se presentan los resultados del ensayo de resistencia al crecimiento fúngico con las pinturas aplicadas luego de exponerse a la luz solar durante 6 meses, frente a *Chaetomiun globosum*.

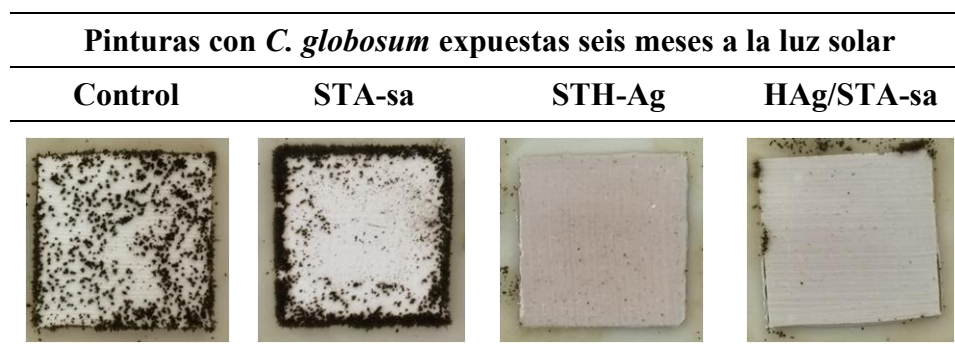


Figura 5.28. Ensayo de bio-resistencia de las pinturas con los aditivos silíceos expuestas durante seis meses a la radiación solar, frente a *C. globosum* luego de cuatro semanas.

A su vez, en la Figura 5.29 se muestran las observaciones con lupa que se realizaron frente a *C. globosum* de todas las pinturas que se muestran en la Figura 5.28.

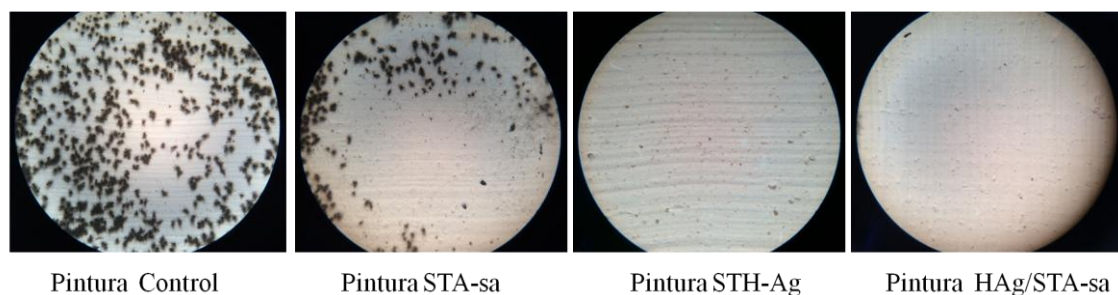


Figura 5.29. Imágenes observadas con lupa de las superficies de la pintura control y las obtenidas con los aditivos silíceos expuestas durante seis meses a la radiación solar, frente a *C. globosum*.

A modo de ejemplo, se presentan a continuación las micrografías SEM obtenidas para la pintura control y para la pintura preparada con el aditivo STA-sa (Figura 5.30), luego de ser expuestas seis meses a radiación solar e incubadas con *C. globosum*, en las cuales se observó un importante desarrollo fúngico para ambas pinturas.

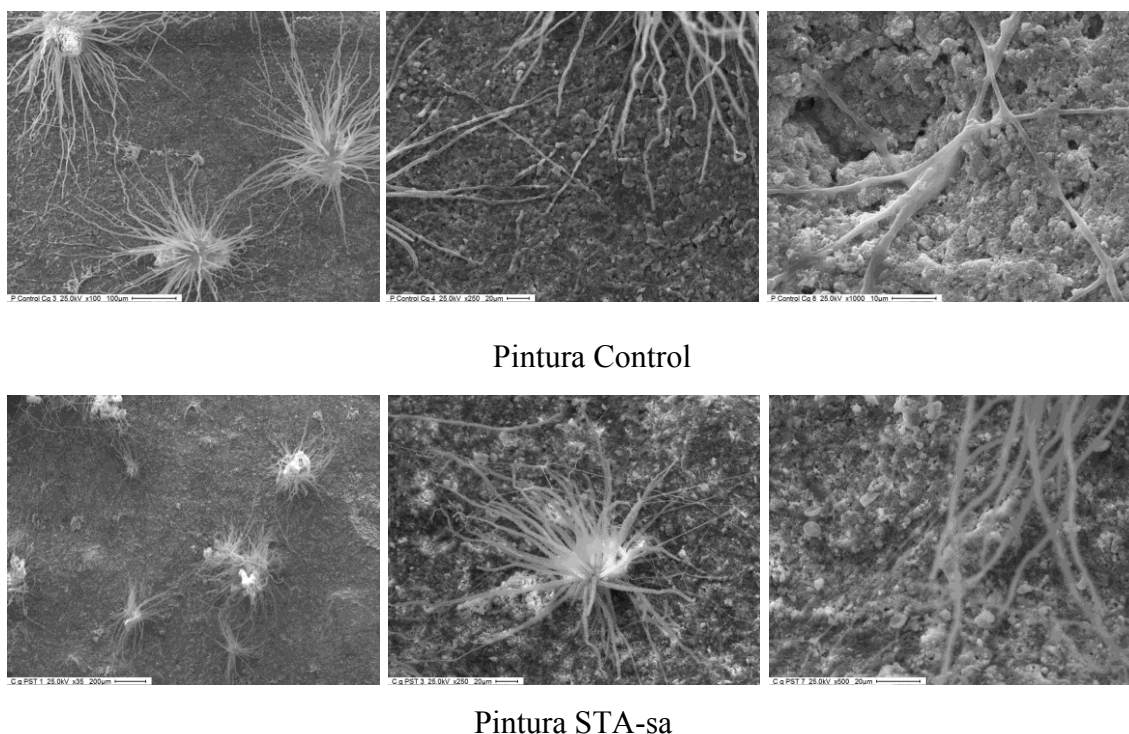


Figura 5.30. Micrografías SEM de la pintura control (Magnificación: 100x, 250x, 1000x) y de la preparada adicionando el sólido STA-sa (Magnificación: 35x, 250x, 500x), ambas expuestas seis meses a la radiación solar, frente a *C. globosum*.

Como puede verse en las micrografías, se destaca la presencia de esporas secundarias, producto de la reproducción del hongo sobre las pinturas y el efecto invasivo del mismo sobre ambas, interactuando fuertemente con la superficie.

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de la evaluación del grado de crecimiento fúngico en las pinturas empleando el Standard Test Method. A modo de comparación, se agregan los resultados presentados anteriormente.

Tabla 5.5. Evaluación del grado de crecimiento fúngico en las pinturas, empleando el Standard Test Method.

	<i>Alternaria alternata</i>		<i>Chaetomiun globosum</i>	
	Sin exposición solar	Con exposición solar	Sin exposición solar	Con exposición solar
Pintura Control	4	4	3-4	4
Pintura STA-sa	4	4	3	3-4
Pintura STH-Ag	3-4	1-2	1	1
Pintura HAg/STA-sa	3	1-2	1	1

Se observa que, frente a *A. alternata*, el grado de crecimiento se mantiene alto en la pintura control y en la obtenida agregando el sólido STA-sa, mientras que disminuye con el tiempo de aplicación en las pinturas conteniendo los aditivos STH-Ag y HAg/STA-sa. Por otro lado, frente a *C. globosum* se observa que el crecimiento aumenta en la pintura control y la preparada con la muestra STA-sa, pero la inhibición se mantiene en el tiempo con las pinturas preparadas con aditivos conteniendo plata (STH-Ag, HAg/STA-sa). Estos resultados permiten concluir que el poder inhibitorio de las pinturas preparadas con dichos sólidos no disminuye con el tiempo.

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de los resultados antifúngicos en pinturas, puede decirse:

- Se lograron incorporar los aditivos sintetizados en las formulaciones de las pinturas de una manera efectiva, observándose sólo cambios en la rugosidad de la superficie seca de las mismas.
- Las pinturas inoculadas con *A. alternata*, así como aquellas con *C. globosum*, presentaron un abundante micelio en la superficie de la pintura control y sobre aquellas que no contenían Ag, donde los micelios desarrollados cubrían más del 60% de las superficies expuestas, lo cual pudo observarse de manera más clara a través de las micrografías SEM.
- Las pinturas que contenían los sólidos con Ag presentaron desarrollos de micelios mucho más reducidos, siendo no mayores al 50%, y a través de las micrografías SEM pudieron observarse las esporas fúngicas sembradas sin desarrollo.
- El efecto de inhibición es más marcado frente al hongo *C. globosum*, con el que se obtuvieron valores bajos en la escala de referencia.
- Los ensayos realizados luego de la exposición a la luz solar durante seis meses, con las pinturas preparadas con los sólidos en estudio, mostraron que el poder inhibitorio de las pinturas con Ag se conserva en el tiempo, e incluso se ve incrementada frente a *A. alternata*, ya que el grado de crecimiento de este hongo fue menor para el ensayo realizado luego de seis meses de aplicación de la pintura.

- Se lograron formular pinturas con propiedades antifúngicas con una concentración de biocida de 0,05 % (p/p), valor sustancialmente menor al normalmente empleado ya que la concentración de biocidas en pinturas es típicamente de 0,5% en peso⁴²⁸.

Dependiendo del mecanismo de acción efectivo, hay tres tipos principales de recubrimientos: los que funcionan por liberación de biocidas poco a poco en pinturas y al medio ambiente, los que inhiben la adhesión y, de esta manera, previenen la formación de bio-películas, y los que producen la muerte de los microorganismos por contacto directo^{429,430,431}. En los recubrimientos que funcionan por liberación de biocidas en general, la carga inicial de agente antimicrobiano es alta y la actividad de la superficie se va perdiendo en el tiempo y liberándose al medioambiente. Por otro lado, los recubrimientos que son resistentes a la adherencia microbiana, no producirían la muerte de los microorganismos, sino como se dice claramente, solo evitarían la adhesión. En los materiales sintetizados se buscó un mecanismo de inhibición que incluya el último mencionado a través de la inmovilización del biocida en la matriz del óxido.

Debido a que la mayor parte de los trabajos se enfocan en el efecto inhibitorio de la plata frente a bacterias, los mecanismos de inhibición o letalidad de las superficies con compuestos antifúngicos, son poco conocidos. Pero se observa, en prácticamente todos los trabajos de esta temática, una generalización de los mecanismos de acción frente a ambos, hongos y bacterias^{432,433,434,435}.

En los últimos 15 años ha habido un esfuerzo por aumentar la investigación sobre superficies antimicrobianas, pero la gran mayoría de esas publicaciones se enfocan en

⁴²⁸ Banach M., Szczygłowska, R., Pulit, J., Bryk, M., *Building Materials with Antifungal Efficacy Enriched with Silver Nanoparticles. Chem. Sci. J.*, 5 (2014) 1-5.

⁴²⁹ McDaniel, C.S., McDaniel, J., Wales, M.E., Wild, J.R., *Enzyme-based additives for paints and coatings. Prog. Org. Coat.*, 55 (2006) 181-188.

⁴³⁰ Edge, M., Allen, N.S., Turner, D., Robinson, J., Seal, K. *The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings. Prog. Org. Coat.*, 43 (2001) 10-17.

⁴³¹ Konwar, U., Karak, N., Mandal, M., *Vegetable oil based highly branched polyester/clay silver nanocomposites as antimicrobial surface coating materials. Prog. Org. Coat.*, 68 (2010) 265-273.

⁴³² Kim, K.J., Sung, W.S., Suh, B.K., Moon, S.K., Choi, J.S., y col., *Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on Candida albicans. Biometals*, 22 (2009) 235-242.

⁴³³ Rai, M., Yadav, A., Gade, A., *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances*, 27 (2009) 76-83.

⁴³⁴ Egger, S., Lehmann, R.P., Height, M.J., Loessner, M.J., Schuppler, M., *Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material. Applied and Environmental Microbiology*, 75 (2009) 2973-2976.

⁴³⁵ Knetsch, M.L.W., Koole, L.H., *New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles. Polymers*, 3 (2011) 340-366.

investigaciones con bacterias, y sólo algunas realizan ensayos de resistencia frente a hongos. Si se revisa el número de investigaciones sobre estas superficies en general, se observa un marcado aumento con el tiempo. Sin embargo, el número de investigaciones sobre superficies antibacterianas es superior al número de investigaciones sobre superficies anti-fúngicas (Figura 5.31).

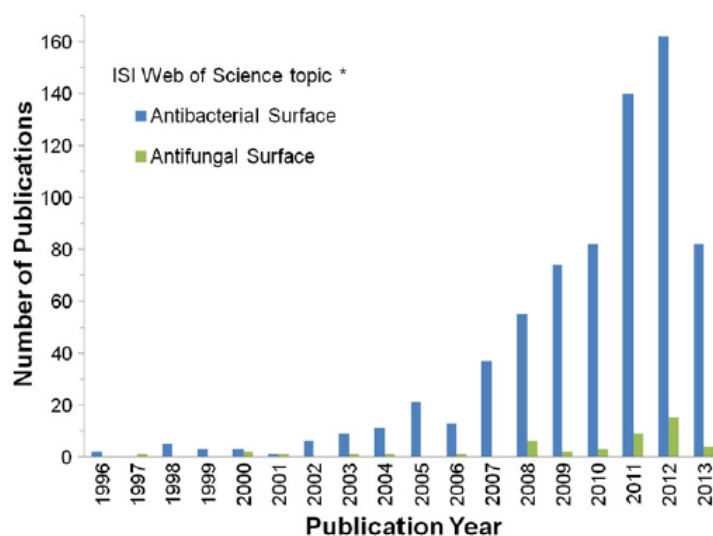


Figura 5.31. Número de publicaciones que se encuentran en la base de datos ISI Web of Science, al 29/07/2013⁴³⁶.

Sin embargo, teniendo en cuenta la importancia de las infecciones fúngicas en la salud humana, considerando que la incidencia de las infecciones fúngicas es cada vez mayor y los costos sanitarios asociados son altos, debería enfocarse también los estudios hacia este campo y el interés sobre las superficies antifúngicas debería ser cada vez mayor.

Se puede concluir, en términos generales, que se han alcanzado los objetivos propuestos, ya que se lograron sintetizar materiales antifúngicos a través de un método de obtención simple y rápido, como es el método sol-gel, el cual permitió la inclusión del biocida en matrices oxídicas. Asimismo, los sólidos sintetizados se pudieron incorporar de manera efectiva en la preparación de pinturas de base acuosa y mostraron frente a los hongos ensayados, una inhibición de crecimiento alta, que incluso se mantiene con el tiempo de aplicación de la pintura.

⁴³⁶ Coad, B.R., Kidd, S.E., Ellis, D.H., Griesser, H.J., *Biomaterials surfaces capable of resisting fungal attachment and biofilm formation. Biotechnology Advances*, 32 (2014) 296-307.

En pocas palabras, en el presente trabajo de Tesis, se lograron preparar nuevos materiales que pueden proporcionar soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas, como la de los materiales, de síntesis y procesos amigables con el medio ambiente y mejoras en la calidad de la salud, ya que el deterioro de los materiales tiene un efecto negativo sobre la salud humana.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES Y
PERSPECTIVAS
FUTURAS



6.1. Conclusiones

El presente trabajo de Tesis estuvo enfocado hacia la preparación de nuevos materiales que pudieran proporcionar soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas. Uno de los desafíos ambientales en la actualidad es el control microbiológico en ambientes cerrados, es por ello que se buscó desarrollar nuevos materiales basados en dióxido de silicio (sílice) y/o óxido de circonio (circonia) empleando diferentes precursores y catalizadores en la síntesis sol-gel y, adicionando partículas de Ag, para su empleo como aditivos antimicrobianos, estudiando específicamente su actividad antifúngica, tanto en laboratorio como en pinturas experimentales de base acuosa.

Se llevó a cabo la síntesis de sílice por el método sol-gel, usando tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrimetoxisilano (MTMS) como precursores; obteniéndose xerogeles hidrofílicos lo cual fue demostrado a través del análisis de los espectros de FTIR cuando se usó TEOS y la hidrofobicidad de los mismos aumentó cuando fueron sintetizados con MTMS, usando diferentes tipos de hidrólisis (ácida o básica). En las sílices sintetizadas con MTMS hay una disminución en el número de silanoles superficiales y una gran cantidad de grupos Si-CH₃ en la superficie. El tipo de catalizador usado en la hidrólisis-condensación (ácido acético, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio) influyó en las propiedades físicas y en la morfología de las partículas obtenidas, como se observó en las fotografías digitales, y en las micrografías SEM. A través de las imágenes obtenidas por TEM, se observó que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros.

Por otra parte, se sintetizaron óxidos de circonio con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando *n*-propóxido de circonio como precursor y ácido acético como catalizador, lo cual fue determinado por difracción de rayos X. La hidrólisis del alcóxido Zr(OC₃H₇) ocurrió instantáneamente cuando la síntesis se realizó con un Rh = 3,7, conduciendo a una precipitación no controlada. Por medio de la titulación potenciométrica se determinó que las muestras poseen sitios ácidos débiles o, prácticamente no están presentes sitios ácidos, debido a que los valores iniciales de potencial (E_i) se encontraron entre -40 y -60 mV. Asimismo, las variables de síntesis empleadas no condujeron a diferencias en las propiedades ácidas de los sólidos ni varió el área superficial específica, que continuó siendo baja.

Continuando con la síntesis de los aditivos, se llevó a cabo por el método sol-gel la síntesis de óxidos mixtos de circonio/silicio. Cuando se usaron iguales cantidades de los precursores ($1\text{SiO}_2:1\text{ZrO}_2$) se obtuvo un gel homogéneo y translúcido pero, a medida que aumentó la cantidad del precursor de sílice en la síntesis ($2\text{SiO}_2:1\text{ZrO}_2$ y $3\text{SiO}_2:1\text{ZrO}_2$), aparecieron dos fases, una translúcida y una blanca opaca, lo cual podría ser atribuido a las diferentes velocidades de reacción durante la preparación. Los materiales obtenidos mostraron baja área superficial cuando se sintetizaron con una relación molar Si/Zr de 1:1, pero aumentó a medida que se agregó mayor cantidad de Si en la síntesis. Las isotermas fueron similares a las obtenidas para la sílice pura y correspondieron a isotermas Tipo I, características de sólidos microporosos. Las imágenes SEM indicaron que los óxidos mixtos sintetizados están formados por partículas de tamaño heterogéneo, y a través de las imágenes obtenidas por TEM se observó que, en los óxidos mixtos de silicio/circonio obtenidos usando ácido acético como catalizador, no se presentan partículas segregadas.

Se sintetizaron mediante el método sol-gel, usando un heteropoliácido (ácido fosfomolibdico) como catalizador en la hidrólisis-condensación, óxidos de silicio, óxido de circonio y óxidos mixtos sílice/circonia con estructura amorfa, determinados por difracción de rayos X. La incorporación del heteropoliácido (HPM) se visualizó claramente en las muestras síliceas sintetizadas, generando un color verdoso en las mismas. Para las muestras en las cuales el precursor fue el *n*-propóxido de circonio, las mismas presentaron un color grisáceo, lo cual permitió presuponer que la estructura primaria del HPM, en su mayoría, se había desestabilizado. Los sitios fuertemente ácidos del HPM másico influyeron notablemente en la acidez de los óxidos de silicio y el óxido mixto sintetizados, aumentando en gran medida la acidez en comparación con los sólidos obtenidos con ácido acético como catalizador. En el caso del óxido de circonio, la curva presentó un número de sitios ácidos extremadamente bajo, correspondientes a sitios débiles. A través del análisis de las curvas termogravimétricas de las sílices sintetizadas, pudo establecerse que la pérdida de masa producida entre 20 y 450 °C se debió tanto a la evolución del agua fisisorbida en la superficie de la sílice y a la pérdida de agua de cristalización del HPM. Sin embargo, para los óxidos de circonio y óxidos mixtos sintetizados, la pérdida de peso estaría ligada principalmente al agua fisisorbida en la superficie del óxido, ya que el HPM se encontraría desestabilizado en gran parte. Mediante análisis por FT-IR se observó que las bandas del HPM se preservaron en las muestras síliceas sintetizadas, pero más anchas y parcialmente solapadas debido a las intensas bandas de absorción que presentan los óxidos

de silicio. En las muestras del óxido de circonio y el óxido mixto las bandas características del HPM no se observaron, probablemente debido a la desestabilización estructural del heteropoliácido en estas muestras. El empleo de HPM como catalizador en la síntesis condujo a una disminución del valor del área superficial específica de la muestra silícea sintetizada usando TEOS como precursor, comparada con las obtenidas utilizando otros catalizadores. Sin embargo, las muestras de circonia y sílice/circonia presentaron un aumento en el área superficial respecto de las preparadas empleando ácido acético como catalizador. En cuanto a la S_{BET} de la muestra sintetizada con MTMS como precursor, el uso del HPM no afectó las propiedades texturales del sólido obtenido respecto del sintetizado con ácido acético como catalizador, cayendo dicho valor dentro del error experimental de la técnica. Las imágenes adquiridas mediante SEM de las muestras de circonia preparadas usando ácido fosfomolibdico como catalizador indicaron una disminución de tamaño de partícula comparadas con las de los óxidos de silicio, presentando las primeras aglomeraciones de partículas pequeñas. A través de las imágenes obtenidas por TEM se observó para las muestras silíceas la aglomeración de partículas, que puede ser atribuida a la presencia del HPM en los poros de las mismas. Las muestras ZH y ZSH presentaron zonas oscuras de partículas pequeñas aglomeradas en forma separada, aunque tienen la misma morfología, pudiéndose observar partículas con forma esférica en algunos sectores.

Para estudiar el efecto antimicrobiano de las partículas de Ag, se sintetizaron óxidos de silicio, óxidos de circonio y óxidos mixtos sílice/circonia por el método sol-gel con plata en su composición de características amorfas. La adición de la sal de plata se hizo evidente, en las muestras sintetizadas con ácido acético, por la aparición de una coloración amarillada de forma distintiva, mientras que las muestras sintetizadas con HPM como catalizador presentaron el color verdoso por la presencia del heteropoliácido, pero menos translúcido que sus equivalentes sin el agregado de AgAc. Para las muestras que contienen óxido de circonio y HPM se observó la existencia de sólidos heterogéneos y un color grisáceo, que hace presuponer que la estructura primaria del HPM se ha desestabilizado en su mayoría. En cuanto a las propiedades ácidas, se obtuvieron valores menores de E_i para las muestras silíceas preparadas con HPM como catalizador, en comparación con las muestras que no poseen acetato de plata, debido a que podría ocurrir la formación de la sal, entre el anión del ácido fosfomolibdico y el catión Ag^+ . Por otra parte, en las muestras obtenidas con ácido acético podría ocurrir un efecto de ión común, por el ión acetato, y

esto generaría una disminución en la acidez de las muestras. En cuanto a los valores de E_i correspondientes a las muestras de circonia, se obtuvieron valores por debajo de 0 mV, lo que podría deberse a la presencia de la fase lacunar del HPM y contribuyendo a este efecto la formación en cierta medida de la sal HPM-Ag. A través del análisis de las curvas termogravimétricas de las sílices sintetizadas con acetato de Ag, no se observaron cambios respecto de las curvas arrojadas por las muestras equivalentes sin la adición de la sal de plata, aunque los porcentajes de pérdida de peso, en la mayoría de las muestras analizadas, fueron menores. Las micrografías obtenidas mediante SEM para las muestras preparadas fueron semejantes a las previamente discutidas sin adición de Ag, pudiendo observarse que el acetato de plata se incorporó en la estructura sin cambios de morfología. Por TEM se visualizó la presencia de partículas de Ag en todos los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. Se apreció que la distribución de las partículas fue más uniforme en el caso de los sólidos de sílice, y en los óxidos de circonio se observó mayor aglomeración de las partículas.

Se obtuvieron óxidos de silicio y circonio impregnados, con soluciones de ácido fosfomolibdico (HPM), acetato de Ag (AgAc) y ácido fosfomolibdico-Ag (HPM-AgAc), mediante el método de humedad incipiente a temperatura ambiente, para realizar una comparación entre éstos y los aditivos que se obtuvieron con Ag incluida desde la síntesis sol-gel. La incorporación del HPM se hizo evidente en las muestras por el cambio de coloración, de blanco (sílice pura) a verdoso, la incorporación de la sal de plata por la aparición de una coloración grisácea en las muestras preparadas con ácido acético como catalizador y un color verdoso más opaco en las muestras preparadas con HPM como catalizador. En cuanto a las propiedades ácidas, se observó que el agregado de HPM por impregnación produjo un aumento de la acidez inicial, en comparación con las muestras sin impregnar y, cuando se impregnaron con solución de AgAc, se produjo una disminución en la acidez. Cuando la muestra sintetizada con TEOS y ácido acético se impregnó con solución de HPM-Ag la acidez disminuyó, pero la impregnación de la muestra sintetizada con MTMS produjo un aumento de la acidez, observándose un efecto similar en la muestra de circonia, cuya acidez aumentó cuando se impregnó con solución de HPM-Ag lo cual podría estar relacionado con la baja área superficial de dichas muestras. No se observaron cambios en las curvas termogravimétricas, respecto de las curvas registradas para las muestras equivalentes sin impregnar, aunque los porcentajes de pérdida de peso en todas las muestras analizadas fueron algo menores en las muestras

impregnadas, en el rango de temperaturas estudiado. A través de FT-IR, no existió una variación notoria en los espectros respecto a los presentados por las muestras sin impregnar, debido probablemente al solapamiento de las bandas de los óxidos puros con las bandas del HPM, y por la pequeña cantidad de sal de plata que fue adicionada por impregnación, a pesar de que en todas las muestras se observó la aparición de bandas características del heteropoliácido que no se observaban antes de la impregnación, lo cual permitiría establecer que la inclusión del HPM por este método no produciría la pérdida de su estructura primaria. Las micrografías obtenidas mediante SEM mostraron la aparición de partículas esféricas en la superficie de los óxidos, que corresponderían a partículas de Ag, y que no fueron observadas en las muestras sintetizadas con HPM y Ag desde el comienzo de la síntesis. Finalmente, por TEM se visualizó la presencia de partículas de Ag en todos los materiales obtenidos, siendo su tamaño heterogéneo y su distribución uniforme, en mayor medida en las muestras síliceas impregnadas, obteniéndose tamaños de partícula entre 10 y 20 nm en todos los casos.

Se continuó el trabajo realizando la evaluación de la actividad antifúngica de los sólidos sintetizados, utilizando el método de inhibición en placa, que permitió determinar el porcentaje de inhibición del crecimiento fúngico. Para ello, se seleccionaron aquellos sólidos que se consideraron más eficientes para ser incorporados en la preparación de pinturas acrílicas de base acuosa. En general, se observó que, a medida que aumentó la cantidad de sólido agregado en el medio de cultivo, la inhibición se hizo cada vez mayor, estando o no la plata presente en los sólidos ensayados, y provocando la mayoría de las muestras una inhibición total del crecimiento cuando la concentración fue la máxima ensayada. Frente a los dos hongos estudiados, *Alternaria alternata* y *Chaetomiun globosum*, se observó que la presencia de Ag aumentó el porcentaje de inhibición en la mayoría de las muestras, cuando se comparan con las equivalentes sin plata. Asimismo, cuanto más ácidas fueron las muestras, mejores fueron los resultados de inhibición obtenidos, no encontrándose una dependencia directa con el área superficial de las mismas.

El análisis de los resultados obtenidos con las muestras ensayadas frente a *C. globosum* mostró que, a las concentraciones de trabajo, la mayoría de los sólidos se comportan de igual manera. Pero el hongo *C. globosum* resultó ser más resistente que el *A. alternata* para bajas concentraciones ya que, con prácticamente todas las muestras en contacto con él, no mostró inhibición a la concentración mínima. Los óxidos de circonio y el óxido mixto de

sílice/circonia, sintetizados con ácido acético, presentaron buenos resultados de inhibición en ausencia de Ag. Todas las muestras de circonia que poseen Ag en su composición exhibieron buenos resultados de inhibición frente a ambos hongos, inhibiendo notablemente a la menor concentración ensayada, y siendo la muestra impregnada la que presentó los mejores resultados. La muestra de óxido mixto sílice/circonia sintetizada con HPM fue la que condujo a peores resultados frente a *C. globosum*, pero el agregado de Ag mejoró mucho su poder inhibitorio.

Las muestras impregnadas se encuentran dentro de aquellas que mejores resultados de inhibición presentaron frente a los dos hongos ensayados. Este comportamiento se puede relacionar con la forma en que fueron preparadas dichas muestras, en las cuales la plata debe estar mayoritariamente ubicada en los poros de la matriz, con más disponibilidad para entrar en contacto con los hongos, si se comparan con las otras muestras que contienen Ag ocluida en la matriz, y adicionalmente la baja área superficial de las muestras antes de impregnar favorece el efecto de inhibición.

El menor tamaño de las nanopartículas de Ag y una distribución homogénea de las mismas dentro de los óxidos condujo a una mejora de la actividad inhibitoria. Y, finalmente, el efecto inhibitorio de las muestras estaría relacionado, en primer lugar, con la presencia de Ag y, a su vez, la disponibilidad de la misma para interactuar con los microorganismos y, en segundo lugar, con la acidez que presentan los aditivos sintetizados.

Para finalizar con los objetivos propuestos se realizaron ensayos de actividad antimicrobiana en pinturas, incorporando en forma de aditivos los sólidos a base de sílice y/o circonia sintetizados. Una vez incorporados los sólidos seleccionados en la preparación de las pinturas, se llevó a cabo el Standard Test Method 5590 y, de esta manera, se determinó la bio-resistencia de las pinturas a la degradación fúngica. Se lograron incorporar los aditivos sintetizados en las formulaciones de las pinturas de una manera efectiva, observándose sólo cambios en la rugosidad de la superficie seca de las mismas. Las pinturas inoculadas con *A. alternata*, así como aquellas con *C. globosum*, presentaron un abundante micelio en la superficie de la pintura control y sobre aquellas que no contenían Ag, donde los micelios desarrollados cubrían más del 60% de las superficies expuestas, lo cual pudo observarse de manera más clara a través de las micrografías SEM. Las pinturas que contenían los sólidos con Ag presentaron desarrollos de micelios mucho más reducidos, siendo no mayores al 50%, y a través de las micrografías SEM pudieron

observarse las esporas fúngicas sembradas sin desarrollo. El efecto de inhibición fue más marcado frente al hongo *C. globosum*, con el que se obtuvieron valores bajos en la escala de referencia.

Los ensayos realizados luego de la exposición a la luz solar durante seis meses, con las pinturas preparadas con los sólidos en estudio, mostraron que el poder inhibitorio de las pinturas con Ag se conservó en el tiempo, e incluso se incrementó frente a *A. alternata*, ya que el grado de crecimiento de este hongo fue menor para el ensayo realizado luego de seis meses de aplicación de la pintura.

Se lograron formular pinturas con propiedades antifúngicas con una concentración de biocida de 0,05 % (p/p).

Los principales mecanismos antimicrobianos que se encuentran en la literatura se resumen en la Figura 6.1. La plata puede interactuar directamente con las células microbianas, por ejemplo, interrumpiendo la transferencia de electrones transmembrana, provocando la disrupción y penetrando en la envoltura celular, oxidando componentes celulares, o produciendo productos secundarios (por ejemplo especies de oxígeno reactivas (ROS) o iones de metales pesados disueltos) que causan daños. Es así, que la mayoría de los mecanismos propuestos implican que la plata puede entrar en la célula con el fin de causar daños.

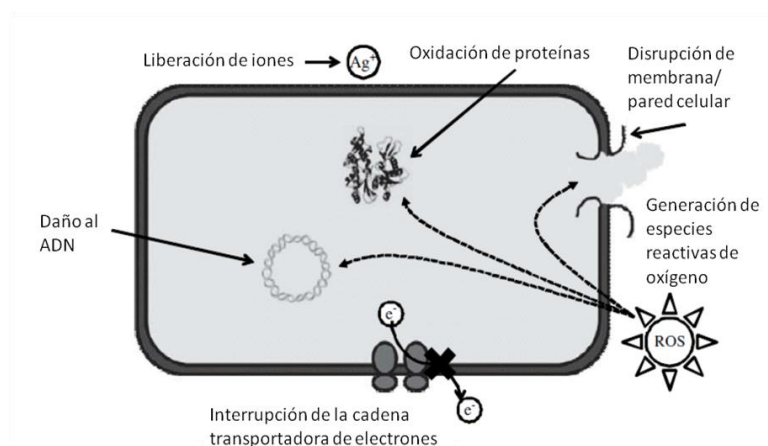


Figura 6.1. Mecanismos de actividad antimicrobiana ejercida por las partículas de plata⁴³⁷.

⁴³⁷ Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., y col., *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*. *Water research*, 42 (2008) 4591-4602.

¿Cómo podría un metal como la Ag, o su forma ionizada Ag^+ , conseguir atravesar la membrana celular hidrofóbica para acceder al citoplasma? Desde la perspectiva de una proteína trans-membrana, el ion Ag simplemente parece ser una partícula de tamaño determinado con una carga +1. Es posible que los iones de Ag consiguiesen el acceso al interior de las células a través de proteínas trans-membrana que normalmente funcionan para el transporte de distintos iones.

Como dijimos anteriormente, muchos trabajos sostienen que, para que la plata tenga propiedades antimicrobianas debe estar bajo su forma ionizada, siendo la Ag^0 considerada inerte. Pero el contacto con la humedad conduciría a la liberación de iones de Ag, por lo tanto, posiblemente todas las formas o compuestos de Ag contendrían propiedades antimicrobianas en una forma u otra (ionizada o no).

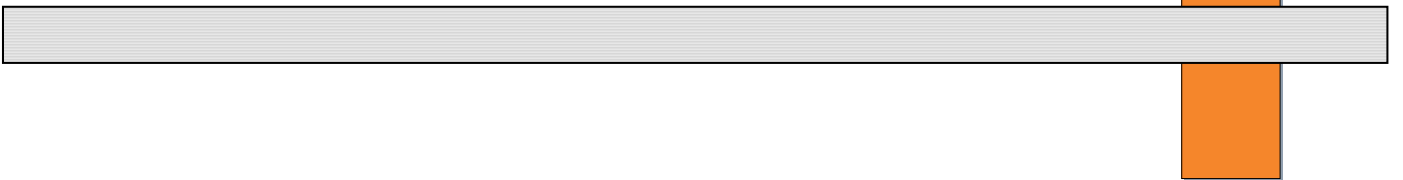
Aunque todavía hay muchos retos asociados con los materiales con propiedades antimicrobianas, es un área que vale la pena profundizar y emergente de investigación, en particular por la importancia que merece la higiene en la vida de las personas. El mecanismo del efecto bactericida o fungicida de las partículas de Ag debe ser estudiado en mayor profundidad y consensuado, algo que no se ha logrado hasta el momento. Este trabajo abre diferentes caminos hacia la síntesis de aditivos para ser incorporados en diferentes materiales, dando un fuerte estímulo para continuar este tema de investigación de manera multidisciplinaria.

6.2. Perspectivas Futuras

Se espera continuar con esta línea de investigación, y como puntos principales se buscará:

- Determinar la concentración mínima inhibitoria de los sólidos evaluados en los ensayos antifúngicos en placa.
- Realizar variaciones en las concentraciones de plata de los sólidos sintetizados, de manera de minimizar las cantidades, sin disminuir la actividad antimicrobiana.
- Comprobar la actividad antimicrobiana de la plata contra bacterias y comparar los resultados con los obtenidos en esta investigación.
- Llevar a cabo el estudio del mecanismo de acción de la plata, en un trabajo interdisciplinario.

APÉNDICES



Apéndice I. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (**SEM, Scanning Electron Microscopy**) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de características micro-estructurales de sólidos y proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de las muestras, lo que la convierte en una de las técnicas imprescindibles para distintos tipos de estudios, tanto sobre materiales biológicos como en el campo inorgánico.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde 25000-50000 nm hasta aproximadamente 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual⁴³⁸. Dicho haz electrónico producido es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, a modo de un pincel que barre la muestra con continuas idas y vueltas. Este movimiento del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional del objeto.

Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Una imagen originada por estos electrones revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. Por lo tanto, las imágenes que se obtienen con un microscopio electrónico son formadas por los registros de las distintas intensidades de los electrones que atraviesan la muestra.

⁴³⁸ Renau-Piqueras, J., Faura, M., *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. ISBN 84-88301-88-X



Figura I. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-7500F⁴³⁹.

Las imágenes pueden originarse por dos mecanismos diferentes: contraste por difusión o contraste por difracción. Ambos mecanismos son consecuencia de la difusión de los electrones incidentes a través de la muestra. El contraste por difusión se produce por la diferente interacción de los electrones con la muestra, que posee zonas con diferentes densidades. El contraste por difracción se observa en muestras cristalinas. La intensidad difractada, es decir la cantidad de electrones que son “desviados” de la dirección del haz incidente y pasan al haz difractado, está directamente relacionada con la estructura de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Como el tamaño de la pantalla es fijo, una mayor magnificación puede conseguirse reduciendo el área barrida sobre la muestra. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200000x, con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear: el menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

En el caso en que la muestra no sea buena conductora, cuando el haz de electrones incide sobre su superficie se produce una acumulación de electrones generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen. Por lo tanto, para evitar esto, se suele recubrir la muestra con una película de material conductor como oro, cobre, oro-paladio, carbono, entre otros.

⁴³⁹ www.jeolusa.com

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) permite obtener información química de los elementos presentes en el seno de la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica, realizar un mapeo de los distintos elementos⁴⁴⁰. El bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía dispersiva en energía, **EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy)** o **EDX**. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultánea de la misma área. Para realizar el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra se deben medir precisamente sus longitudes de onda, o energías, y las correspondientes intensidades.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados en análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones⁴⁴¹. Un espectro EDX consiste sólo en una representación de la frecuencia con la que se reciben los rayos X para cada nivel de energía. En dicho espectro, normalmente, aparecen una serie de picos correspondientes a los niveles de energía para los cuales se han recibido la mayoría de los rayos X. Cada uno de estos picos es único para cada átomo en particular, pudiendo establecerse, de este modo, la correspondencia con un determinado elemento. La información obtenida de esta forma se denomina análisis EDX cualitativo. De este modo, pueden detectarse elementos cuyo número atómico se encuentra entre el del berilio y el del uranio.

En los análisis cuantitativos de muestras planas y bien pulidas, las intensidades de las líneas de rayos X medidas en una muestra se comparan con aquellas originadas en estándares (patrones) de composición conocida. Cuanto mayor sea el pico en el espectro, mayor será la concentración de dicho elemento en la muestra. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del espectro continuo y fotones emitidos por electrones desacelerados en las colisiones con átomos. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades, corregidas por

⁴⁴⁰ Howie, A., *Characterization of catalysts*. Eds. J.M. Thomas, R.M. Lambert. John Wiley, New York (1980).

⁴⁴¹ Wells, O.C., *Scanning Electron Microscopy*. McGraw-Hill, New York (1974).

la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que comúnmente se conoce con el nombre de correcciones ZAF. Dichos factores de corrección son individuales y dependen del número atómico (Z), de la absorción (A) y de la fluorescencia (F). La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor de $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de 100 ppm (mg/l) en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm (mg/l) en circunstancias excepcionales⁴⁴².

Finalmente, también es posible obtener mapas elementales. La intensidad de los rayos X característicos se mide en relación con la posición lateral sobre la superficie de la muestra. Por lo tanto, variaciones en la intensidad de los rayos X indican concentraciones elementales relativas a lo largo de dicha superficie. Los mapas se elaboran utilizando la intensidad de brillo de la imagen como una función directa de la concentración local del(los) elemento(s) presente(s). La resolución lateral puede alcanzar hasta un máximo de 1 μm .

En resumen, la información que puede obtenerse a partir de esta técnica puede ser muy diversa:

- Topográfica: características superficiales de los sólidos, su apariencia y su textura a escala nanométrica,
- Morfológica: la forma, el tamaño y la disposición de las partículas constituyentes del sólido,
- Composicional: los elementos y compuestos que forman parte del objeto y la cantidad relativa de los mismos,
- Cristalográfica: la disposición de los átomos en el sólido.

⁴⁴² Aguilera Cubillana, L., *Tesis Doctoral: Caracterización Estructural y Electroquímica de Materiales Sonogel-Carbono modificados y su empleo como sensores electroquímicos selectivos (2007)*. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Universidad de Cádiz.

Apéndice II. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una técnica muy utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, pudiéndose obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica permite asimismo el análisis cuantitativo, estudios estructurales por microscopía de alta resolución y análisis espectroscópicos por pérdida de energía de electrones. Por otra parte, resulta adecuada para observar estructuras de ensamblados macromoleculares de gran tamaño y presenta exigencias experimentales menores que otras técnicas como la difracción de rayos X o la resonancia magnética nuclear, ya que no es necesario obtener cristales ni disponer de muestras muy concentradas o marcadas con isótopos no naturales.

La microscopía electrónica de transmisión (**TEM, Transmission Electron Microscopy**) es una técnica que tiene la ventaja de ser directa y que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas. Para realizar los análisis se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente de condensador. Los rayos paralelos, así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial. Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) también es posible.

Las partes principales de un microscopio electrónico son⁴⁴³:

- 1) Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el material, creando una imagen aumentada.
- 2) Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales, utilizadas en los microscopios ópticos, no funcionan con los electrones.
- 3) El sistema de vacío, necesario debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.

⁴⁴³ López Goerne, T.M., Capítulo 5: Microscopía electrónica de nanopartículas inorgánicas. *Nanotecnología y Nanomedicina: la ciencia del futuro...hoy*. Arkhé Ediciones, 131-150.

- 4) Placa fotográfica o pantalla fluorescente, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- 5) Sistema de registro, que muestra la imagen que producen los electrones en una computadora; una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas.



Figura II. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo 2100F⁴⁴⁴.

Las diferencias con SEM se mencionan a continuación:

- Máxima resolución alcanzable. Mayor para TEM ($\sim 0,1$ nm) que para SEM (~ 1 nm).
- Versatilidad. La técnica de TEM requiere que los electrones atraviesen la muestra. Por ello, una variante más versátil, SEM, resulta de recubrir la muestra con una capa metálica y barrer su superficie con electrones enviados desde un cañón. De este modo, un detector podría dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida podría realizarse un “mapa” de la superficie en cuestión.
- Profundidad de campo. La porción de la imagen observable de forma nítida resulta mayor para un microscopio SEM.

⁴⁴⁴ www.jeolusa.com

Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X (**XRD, X-Ray Diffraction**) ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Este método no destructivo es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y composición química⁴⁴⁵.

Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que es posible extraer depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad) y de la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico).

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica.

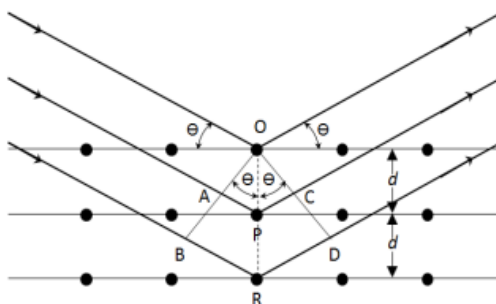


Figura III. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

⁴⁴⁵ Skoog, D.A., West, D.M., *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2001).

El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando ocurre simultáneamente que la distancia entre las capas de átomos es coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente, y los centros que provocan las reflexiones están uniformemente distribuidos, se tiene como resultado la difracción del haz incidente. A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg⁴⁴⁶ permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d \quad \text{Ecuación de Bragg}$$

Donde:

θ : ángulo de incidencia

n: número entero

λ : longitud de onda de la radiación

d: distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva.

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un diagrama que es característico de la muestra. Cuando una mezcla de diferentes fases está presente, el difractograma está formado por la suma de los diagramas individuales.

Así, una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de las fases presentes en una muestra sólida en polvo, tradicionalmente basada en la comparación de los datos observados (difractogramas-diagramas de difracción de rayos X) con espaciados interplanares e intensidades relativas compiladas para materiales cristalinos. Asimismo, existe una base de datos reconocida internacionalmente, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA)⁴⁴⁷.

⁴⁴⁶ Sands, D.E., *Introduction to Crystallography*. Dover Publications, 1^{era} edición, New York (1994).

⁴⁴⁷ <http://www.icdd.com/>

Apéndice IV. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La región del espectro electromagnético infrarrojo (IR) abarca radiaciones con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , pero la región más usada, donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Mientras que los modos vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes de la estructura del resto de la molécula.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de un estado de energía vibracional/rotacional a otro.



Figura IV. Equipo de FT-IR, modelo Bruker IFS 66s⁴⁴⁸.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la

⁴⁴⁸ <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Bruker-Optics/IFS-66vS-Vacuum-FTIR-;i650>

frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados y, para la mayoría de las moléculas, las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son⁴⁴⁹:

- Las radiaciones penetran el sólido másico.
- Permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.
- Sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos.
- Permite trabajar *in situ* (alta temperatura, baja presión).

Entre sus limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los óxidos absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} interfiriendo con las señales superficiales.
- No puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación IR.

Para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, el método de identificación por similitud de bandas permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones que se realizaron.

⁴⁴⁹ Wachs, I E., *Curso: Heterogenous Catalysis and Surface Characterization*, (2005).

Apéndice V. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, **Thermogravimetric Analysis**) es el estudio de la variación de la masa de una muestra en función del aumento de temperatura, en una atmósfera controlada⁴⁵⁰. Es una técnica cuantitativa ya que los cambios que se producen en la muestra derivan en variaciones de peso que son registradas directamente, y la variación de masa puede ser relacionada a una pérdida de masa (desorción, secado o descomposición) o a una ganancia de masa (reacción de oxidación). La curva termogravimétrica presenta el peso (absoluto o porcentual) como función de la temperatura o el tiempo, y provee información sobre la estabilidad térmica de la muestra, como así también su pureza y grado de hidratación.

La temperatura a la que ocurre una transformación térmica se define de manera más clara al representar la primera derivada de la curva termogravimétrica (DrTGA). Permite, además, distinguir la presencia de procesos solapados e identificar claramente las temperaturas a las cuales ocurre la máxima pérdida de peso.



Figura V. Equipo para el análisis termogravimétrico (TGA) Shimadzu, modelo TGA-50⁴⁵¹.

⁴⁵⁰ Brown, M.E., *Introduction to Thermal analysis: Techniques and Applications*. 2th ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers (2001).

⁴⁵¹ <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/thermal/c160-e012.pdf>

Apéndice VI. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N₂

El método más común para la caracterización textural se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido, permitiendo determinar a través de esta técnica valores de superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros. La adsorción es un fenómeno superficial y se define como el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes de un fluido (gas o líquido) que se denomina adsorbato, en la región de interfase.

El nitrógeno es el gas adsorbible más utilizado en caracterización, pero también se emplean argón, otros gases inertes e hidrocarburos⁴⁵².

Cuando se estudia a temperatura constante la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa p/p_0 en el intervalo $0 < p/p_0 < 1$, donde p = presión parcial del adsorbato y p_0 = presión de vapor del adsorbato, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

Este método, el cual utiliza los datos de presión relativa (p/p_0) y el volumen adsorbido, aplica la ecuación de Kelvin para el radio de poro (r_k) y la ecuación de Halsey para el espesor de la capa adsorbida (t); y tiene en consideración que en los poros de diferentes tamaños vuelve a fase gaseosa a diferentes presiones relativas. Por lo tanto, midiendo el volumen de gas inyectado o evacuado (rama de adsorción o desorción, respectivamente), a varias presiones relativas, se llega a una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño. Para determinar el tamaño y el volumen de los microporos existen varios métodos, es conveniente trabajar con métodos que estén basados en la comparación con isotermas de referencia, como t-plot de Boer y colaboradores⁴⁵³, o α -plot de Sing y colaboradores⁴⁵⁴.

Las isotermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (Figura VI). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por

⁴⁵² Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W., *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications*. Academic Press, San Diego (1999).

⁴⁵³ Lippens, B.C., de Boer, J.H., *Studies on pore systems in catalysts. V. The t method*. *Journal of Catalysis*, 4 (1965) 319-323.

⁴⁵⁴ Sing, K.S.W., *Empirical method for analysis of adsorption isotherms*. *Chem. & Ind.*, p.196.

Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada.

Tipos de Isotermas de Adsorción física de gases

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau desaturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).

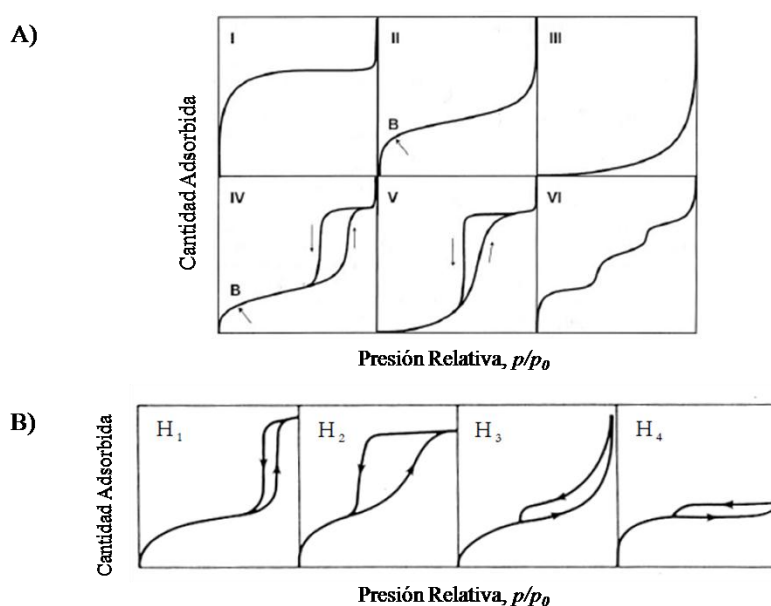


Figura VI. A) Tipos de isotermas de adsorción física según la clasificación de IUPAC. B) Tipos de histéresis⁴⁵⁵.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto B indica el cubrimiento completo de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros > 50 nm).

Tipo III: Es convexa respecto al eje de presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

⁴⁵⁵ Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and porosity*. 2nd ed, Academic Press, 1982.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de sólidos mesoporosos (diámetro medio de poros entre 2 y 50 nm). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido, por lo tanto, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isothermas.

Tipo VI: Denominada también isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isothermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más utilizado y aceptado como procedimiento standard para la determinación de áreas superficiales de un amplio rango de polvos finos y materiales porosos. A través de este método se determina la cantidad de N₂ gaseoso adsorbido sobre la superficie de adsorbato, en equilibrio al punto de ebullición normal (-195,8° C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Para medir el área superficial y la distribución de poros se recurre al método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller⁴⁵⁶, que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida

⁴⁵⁶ Brunauer, S., Emmet, P.H, Teller, E., *Journal American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula del mismo, volumen de monocapa (V_m). El área superficial es igual al V_m multiplicado por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 \times V_m (\text{cm}^3 (\text{CNTP})/\text{g})$$

Donde: 4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 y CNTP son condiciones normales de temperatura y presión.

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a -196°C . Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0,05-0,35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término área aparente.

Clasificación de los ciclos de histéresis.

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales que hemos presentado se verifican en la práctica. Este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento. Sin embargo, la mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura VI, B). Las isothermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B respectivamente. La H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipo H3 y H4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción. Cada una de esta isothermas está

asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit- shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos⁴⁵⁷.

⁴⁵⁷ Lopez, R.H., *Tesis: Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*. Universidad Nacional de San Luis, 2004.

Apéndice VII. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una determinación rápida y comparativa de acidez de sólidos, especialmente si éstos son coloreados o de baja acidez, que no pueden evaluarse bien usando indicadores de Hammett. Se utiliza acetonitrilo como solvente polar para eliminar el problema de la adsorción irreversible desde un solvente inerte.

En este método potenciométrico, la medida del potencial de electrodo puede surgir de varias fuentes. Por ejemplo, si los electrodos usados son de vidrio y calomel, la medida de potencial puede deberse a:

- a) el potencial de electrodo estándar del electrodo de referencia.
- b) el potencial de junta líquida entre la solución acuosa de KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en acetonitrilo afuera del electrodo.
- c) la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio separando la dispersión en acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo.
- d) el potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag-AgCl.

Si *a)* y *d)* permanecen sin cambio durante la titulación, el efecto *b)*, si está presente en la misma, parece no influir apreciablemente durante una titulación. Por lo tanto, el potencial de electrodo queda determinado primariamente por el efecto *c)*, es decir por el entorno ácido impuesto en las afueras de la membrana del electrodo de vidrio por inmersión en la suspensión de partículas⁴⁵⁸.

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una base orgánica (amina) en el mismo solvente. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo, registrando la diferencia de potencial en función de la base agregada mediante electrodos sumergidos en la dispersión⁴⁵⁹.

⁴⁵⁸ D. Skoog, D. West. *Química Analítica*. McGraw Hill. México, 1995.

⁴⁵⁹ Cid, R., Pecchi, G., *Applied Catalysis* 14 (1985) 15-21.



Figura VI. Titulador potenciométrico Metrohm modelo 794 Basic Titrino⁴⁶⁰.

La base utilizada para la titulación potenciométrica es la *n*-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden de 10^{-6} , por lo que se espera su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir entre tipo de acidez (Brönsted o Lewis), titulando así la acidez total del sólido⁴⁶¹.

La masa del sólido y la cantidad de base usada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido utilizado. La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los miliequivalentes de base agregados por gramo de sólido. Como criterio para interpretar los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con *n*-butilamina de los materiales sintetizados se sugiere que

- La fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo (E_i).
- El número total de sitios ácidos está dado por el valor (mequiv/g sólido) en que se alcanza el *plateau*.

⁴⁶⁰ <http://www.metrohm.com>

⁴⁶¹ Deeba, M., Hall, W.K., *Journal of Catalysis* 60 (1979) 417-429.

La fuerza ácida de los sitios superficiales ha sido clasificada⁴⁶² de acuerdo al valor de E_i como:

sitio muy fuerte, $E_i > 100$ mV;

sitio fuerte, $0 < E_i < 100$ mV;

sitio débil, $-100 < E_i < 0$ mV;

sitio muy débil, $E_i < -100$ mV.

⁴⁶² Pecchi, G., Tesis, Universidad de Concepción, Chile (1980).

Apéndice VIII. Fotografías Digitales

Los registros fotográficos se realizaron con una cámara digital Marca Lumix (Panasonic), modelo DMC-FZ100.

PUBLICACIONES
Y CURSOS
REALIZADOS



Publicaciones y cursos realizados

PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Use of new silica fillers as additives for polymers used in packaging of fruits

Romina Arreche, Mirta Blanco, Patricia Vázquez, José M. Martín Martínez.

Química Nova, Revista da Sociedade Brasileira de Química, 35 (2012) 1907-1911.

Structural synthesis of hydrophilic and hydrophobic silica for its use in food packaging films

Romina A. Arreche, Mirta N. Blanco, José M. Martín Martínez, Patricia G. Vázquez.

Procedia Materials Science 1, (2012) 572-579.

Improved antibacterial activity of Cu using heteropolyacid with different precursors by sol-gel: synthesis and characterization

Romina Arreche, Natalia Bellotti, Mirta Blanco, Patricia Vázquez

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 75 (2015) 374-382.

DOI 10.1007/s10971-015-3710-8.

Additive synthesis by sol-gel method for its use as antimicrobial

Arreche Romina, Florencia Hernández, Mirta Blanco, Patricia Vázquez

Procedia Materials Science, 8 (2015) 397-405.

Synthesis and Characterization of Zirconium Oxides for use as Antimicrobial Additives in Paints

Romina Arreche, Natalia Bellotti, Mirta Blanco, Patricia Vázquez

Procedia Materials Science, 9 (2015) 627-634. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.05.039

Microbiological prevention using functionalized materials as ecological additives in hygienic paints

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Procedia Materials Science, 9 (2015) 635-642. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.05.040

Síntesis verde y caracterización de sólidos de matriz silícea con cobre y plata obtenidos a partir de dos precursores para su aplicación como aditivos antifúngicos

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Revista Materia, 20 (2015) 612-620.

Combustion synthesis of Co-Cu-Mn oxides deploying different fuels

M. Celeste Gardey Merino, Romina Arreche, M.Silvina Lassa, Gustavo E. Lascalea,
Alfredo Estrella, Mariana Rodríguez

Revista Materia, 20 (2015) 779-786.

Síntesis de Sílice Mediante el Método Sol-Gel y su Aplicación como Aditivos Antimicrobianos en Pinturas Higiénicas

Romina A. Arreche, Mirta N. Blanco, Patricia G. Vázquez

Revista Tecnología y Ciencia. ISSN: 1666 – 6933.

TRABAJOS PUBLICADOS EN ACTAS DE CONGRESOS INTERNACIONALES

Use of new silica fillers as additives for polymers used in packaging of fruits

Romina Arreche, Mirta Blanco, Patricia Vázquez, José Miguel Martín-Martínez.

Book of abstracts, Eurofillers 2011, pág. 191.

“Green” solids obtained by sol-gel technique

Romina Arreche, Mirta Blanco, Patricia Vazquez.

Program and Book Abstracts, 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry,
pág. 227 (2012). ISSN 2304-3733.

Feasibility study for utilization of recoverable and recyclable materials for the design of heteropolycatalysts

Romina Arreche, Lilian Osiglio, Nancy Quaranta, Patricia Vazquez.

Program and Book Abstracts, 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry,
pág. 346 (2012). ISSN 2304-3733.

Obtención de aditivos antimicrobianos mediante una síntesis sol-gel

Romina Arreche, Florencia Hernandez, Mirta Blanco y Patricia Vázquez.

ICA 2013. Jornadas de Innovaciones Científicas en Adhesión. Libro de trabajos, ICA-
2013. Innovaciones Científicas en Adhesión. ISBN: 978-84-940379-3-1.

Synthesis of CoCuMnOx pigments for selective enamels for solar collectors

M.C Gardey Merino, M. Rodriguez, A. Estrella, Alonso, J.A, S. Lassa, R. Arreche, P. Vázquez G. Lascalea, R. Romagnoli and R. Echazú.

Book of Abstracts. The Energy & Materials Research Conference – EMR 2015, pág. 110.

Estudio de la resistencia al crecimiento fúngico en pinturas base acuosa. Adición de aditivos sintetizados mediante sol-gel: Ag-heteropoliácidos

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Cecilia Deyá, Patricia Vázquez

CONAMET/SAM 2015. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.

Síntesis y caracterización de matrices síliceas Modificadas con carbón extraído del reciclado de Pilas

Katerine Igal, Romina Arreche, Jorge Sambeth, Patricia Vázquez

CONAMET/SAM 2015. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.

TRABAJOS PUBLICADOS EN ACTAS DE CONGRESOS NACIONALES

Estudios de sílice obtenida por sol-gel adicionando un biopolímero durante su síntesis

Andrés Elia, Pablo Martín Aispuro, Romina Arreche, Mirta Blanco, Patricia Vázquez.

Publicado en CD-ROM del congreso SAM/CONAMET, 2011. ISBN: 987-27308-0-2 (T14, 252-632).

Síntesis estructural de sílices hidrofílicas e hidrofóbicas para su uso en films alimenticios

Romina Arreche, Mirta Blanco, José Martin Martinez, Patricia Vázquez

Publicado en CD-ROM del congreso SAM/CONAMET, 2011. ISBN: 987-27308-0-2 (T14, 244-869).

Síntesis de aditivos por el método sol-gel para su aplicación como antimicrobianos

Romina Arreche, Florencia Hernandez, Mirta Blanco, Patricia Vázquez

Publicado Memorias del 13er SAM-CONAMET - 1^{ra} ed (2013). ISBN: 978-950-579-276-4

La problemática de los residuos sólidos: un enfoque desde la química verde

Palermo Valeria; Arreche Romina; Vázquez Patricia; Sambeth Jorge

Congreso Iberoamericano de Ciencia, Tecnología, Innovación y Educación. Buenos Aires, Memorias del Congreso con el ISBN 978-84-7666-210-6 Documento 556 (2014)

Matriz sílice antimicrobiana obtenida mediante una síntesis “verde” usando polioxometalatos con Cu para su aplicación en pinturas higiénicas

Romina Arreche, Florencia Hernandez, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 - XIII SIMPOSIO MATERIA

Prevención microbiológica usando materiales funcionalizados como aditivos ecológicos en pinturas

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 - XIII SIMPOSIO MATERIA

Síntesis y caracterización de óxidos de zirconio para su aplicación como aditivos antimicrobianos en pinturas

Romina Arreche, Natalia Bellotti, Mirta Blanco, Patricia Vázquez

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 - XIII SIMPOSIO MATERIA

Estudio y diseño de materiales aprovechables y reciclables a partir de residuos de la construcción

Katerine Igal, Romina Arreche, Xavier Kriscautzky, Patricia Vázquez

VI Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de vida. 7° Congreso de Ambiente y Calidad de vida, Catamarca, Argentina. Noviembre 2014

Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de CoCuMnOx para pinturas absorbentes solares

M.C. Gardey Merino, A. Estrella, M. Rodríguez, A. Benito, S. Lassa, R. Echazú, M. Páez, R. Arreche, G.E. Lascalea

ASADES 2015 - XXXVIII Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente. San Rafael, Mendoza, Argentina, Noviembre 2015. Vol. 3, pp. 03.67-03.75, 2015. ISBN 978-987-29873-0-5

La inclusión social mediante el estudio y diseño de materiales reciclables, a partir de residuos de la construcción, para suelos de plantas aromáticas.

Arreche Romina Andrea; Igal Katherine; Kriscautzky Xavier, Vázquez Patricia Graciela
XXIII Jornadas Jóvenes Investigadores Grupo Montevideo, La Plata, Agosto 2015.

CAPÍTULOS DE LIBROS ESCRITOS

Capítulo de Libro: Aprendizaje vs. enseñanza: la química verde como mediadora entre las ciencias naturales y las artes.

Libro: Química Ambiental. Editor: Luis Salas.

Autores: Valeria Palermo, Romina Arreche y Patricia Vázquez.

Editorial: Universidad Nacional de Rosario. Año: 2012.

Capítulo de Libro: Aprendizaje en la química verde

Libro: Química Verde. La catálisis como principio fundamental.

Editor: Patricia Vázquez.

Autores: Romina Arreche y Patricia Vázquez.

Editorial: CONICET. Año: 2013.

CURSOS DE POSGRADO REALIZADOS

GESTIÓN DE LA CALIDAD EN INVESTIGACIÓN

Fecha de realización: los días 24, 25 y 26 de agosto de 2011. Duración: 20 horas.

Institución: Organizado por la Dirección de Vinculación Tecnológica (DVT) del Conicet y la Fundación Innova-T. Realizado en el Centro Científico Tecnológico – La Plata.

QUINTA ESCUELA DE SINTESIS DE MATERIALES: Procesos Sol-Gel, Aspectos teóricos

Fecha de realización: del 26 de Septiembre al 7 de Octubre de 2011. Duración: 57 horas.

Institución: Realizado en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Dictado por la Dra. Sara Aldabe Bilmes y colaboradores.

Short-Course: "Green Chemistry and Transformative Molecular Design"

Fecha de realización: 25 de Agosto de 2012.

Institución: Dictado por Paul T. Anastas, de la Universidad de Yale, USA; dentro de la 4^{ta} Conferencia Internacional de la IUPAC en Química Verde (4th ICGC). Centro de Congreso y Exposición de Mabu Thermas and Resort, Foz de Iguazú, Brasil.

Short-Course: "Nano-catalysis in Organic Synthesis"

Fecha de realización: 25 de Agosto de 2012.

Institución: Dictado por Rajender S. Varma, miembro de la EPA (Environmental Protection Agency), Cincinnati, USA; dentro de la 4^{ta} Conferencia Internacional de la IUPAC en Química Verde (4th ICGC). Centro de Congreso y Exposición de Mabu Thermas and Resort, Foz de Iguazú, Brasil.

Short-Course: "Solvents, Separations, and Renewables"

Fecha de realización: 25 de Agosto de 2012.

Institución: Dictado por Robin D. Rogers, University of Alabama, USA; dentro de la 4^{ta} Conferencia Internacional de la IUPAC en Química Verde (4th ICGC). Centro de Congreso y Exposición de Mabu Thermas and Resort, Foz de Iguazú, Brasil.

Short-Course: "Green Chemistry: Principles and Practice"

Fecha de realización: 25 de Agosto de 2012.

Institución: Dictado por Mary Kirchoff, Education Division ACS, USA; dentro de la 4^{ta} Conferencia Internacional de la IUPAC en Química Verde (4th ICGC). Centro de Congreso y Exposición de Mabu Thermas and Resort, Foz de Iguazú, Brasil.

QUÍMICA VERDE. "El gran desafío para un desarrollo sostenible"

Fecha de realización: del 2 de Julio al 2 de Octubre de 2012. Duración: 70 horas.

Institución: CINDECA, UNLP. Dictado por la Dra. Patricia Vázquez y Dr. Gustavo Romanelli.

FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE PINTURAS

Fecha de realización: del 9 de Agosto al 11 de Septiembre de 2012. Duración: 45 horas.

Institución: CIDEPINT - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, UNLP. Dictado por el Dr. Roberto Romagnoli.

QUÍMICA VERDE. "Retos para un desarrollo sostenible"

Fecha de realización: del 18 al 22 de Febrero de 2013. Duración: 30 horas.

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Económicas, UNLP, dictado en el marco de la 2^{da} Escuela de Verano de la UNLP. Dictado por la Dra. Patricia Vázquez y Dr. Gustavo Romanelli.

CARACTERIZACION TEXTURAL DE SOLIDOS POROSOS MEDIANTE ADSORCION DE GASES

Fecha de realización: del 11 al 15 de Marzo de 2013. Duración: 40 horas.

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Dictado por el Dr. Karim Sapag y Jhonny Villaroel Rocha.

Seminario: "Physical methods for the characterization of inorganic materials". 1° Parte: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). 2° Parte: Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy (AFM)

Fecha de realización: 19 y 24 de Abril de 2013. Duración: 5 horas.

Institución: realizado en la Facultad de Ingeniería, Sede Central, UNLP.

Dictado por la Profesora Dra. Delia Gazzoli (Departamento de Química, Universidad de Roma La Sapienza e Instituto para el estudio de Materiales Nanoestructurados (ISMN-CNR) Italia).

INTRODUCCIÓN A LA EPISTEMOLOGÍA Y A LA FILOSOFÍA DE LA CIENCIA

Fecha de realización: 20 de Agosto al 8 de Octubre de 2014. Duración: 45 horas.

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Dictado por el Profesor Ramiro Tau

INTRODUCCIÓN A LAS NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Fecha de realización: del 22 de Septiembre al 24 de Octubre de 2014. Modalidad Online

Dictado por la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN)

REDACCIÓN DE PAPERS CIENTÍFICOS EN INGLÉS - MÓDULOS I Y II

Fecha de realización: del 18 al 25 de Agosto de 2015. Duración: 30 horas.

Dictado por María Victoria Gonzalez Eusevi.

MATERIALES BIO-INSPIRADOS

Fecha de realización: del 15 al 16 de Noviembre de 2015. Duración: 12 horas.

Dictado por la Universidad de Concepción en el marco del congreso Conamet/SAM 2015