

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

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas

“Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), CCT La Plata, CONICET -Dpto. de Química, Fac.

Ciencias Exactas, UNLP, 47 N° 257, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

vazquez@quimica.unlp.edu.ar

Resumen: El poder antimicrobiano de las nanopartículas de plata hace a este elemento muy atractivo para incorporarlo a diversos materiales. Asimismo, los heteropoliácidos (HPAs) poseen ventajas como catalizadores y son ambientalmente atractivos. Este trabajo tiene como objetivo incorporar en una matriz sílicea obtenida por sol-gel un heteropoliácido junto con Ag, para emplearlo como aditivo en pinturas y/o adhesivos. Se sintetizaron 6 muestras, utilizando TEOS, MTMS, ácido acético, ácido fosfomolibdico y acetato de plata. Los materiales se caracterizaron por titulación potenciométrica, DRX, SEM, SBET y FT-IR. Cuando se usa HPA reemplazando el ácido acético se produce una variación en la acidez final. El área disminuye cuando se incorpora HPA para TEOS, pero tiene un leve aumento cuando se adiciona Ag por diferente distribución del HPA en la matriz. Por SEM, el tamaño de las partículas es mayor cuando las sílices son sintetizadas con TEOS-HPA, observándose la morfología característica de la sílice másica.

Palabras Claves: Sol-gel, aditivos, heteropoliácidos, Ag, SEM.

Abstract: The antimicrobial activity of silver nanoparticles makes this chemical element attractive for their incorporation in different materials. Additionally, heteropolyacids (HPAs) have advantages as catalysts which make them environmentally attractive. The objective of this work is to incorporate in a silicium matrix obtained by sol-gel an HPA together with Ag for their use as fillers in paints or adhesives. Six samples were synthesized, using TEOS, MTMS, acetic acid, phosphomolybdic acid and silver acetate. The silicas were characterized by potentiometric titration, XRD, SEM, TEM, SBET and FT-IR. When HPA is used instead AAC, a variation on final acidity is produced. The specific surface area decreases when HPA is incorporated on TEOS-silica, noticing a slight increase when Ag is added because a different distribution of HPA on the matrix. By SEM, the particles size is bigger when the silicas are synthesized with TEOS-HPA, but it still shows the characteristic morphology of bulk silica.

.Keywords: Sol-gel, additives, heteropolyacids, Ag, SEM.

INTRODUCCIÓN

La forma de sílice más abundante es α -cuarzo y está presente en gran cantidad de rocas como el granito o la arena. Se puede encontrar de forma pura como cristal de roca o con ciertas impurezas (cuarzo rosa, amatista). Otras formas menos cristalinas son la calcedonia, el ágata o el jaspe. Modificaciones cris-

talinas de la sílice menos abundantes son la tridimita y la cristobalita, así como la tierra de diatomeas (Maciá-Agulló et al., 1993). Asimismo, existen en el mercado diferentes sílices sintéticas con una gran variedad de propiedades y aplicaciones, tales como las sílices pirogénicas, las cuales son aplicadas en adhesivos epoxi y poliuretanos como cargas. Otra sílice sintética importante es la precipitada; se utiliza

tradicionalmente como carga reforzante de caucho. En piezas técnicas de caucho, la sílice precipitada se usa a menudo para mejorar la resistencia al desgarro o reducir la generación de calor por fricción. En los últimos años se ha extendido también el uso de las sílices a los neumáticos de coches de pasajeros, gracias a la disponibilidad de grados de sílice de alta dispersión, que confieren una excelente resistencia al desgaste, baja resistencia a la rodadura y buena adhesión en húmedo o en hielo. El polvo de sílice es una sílice natural obtenida mediante molido de arena. Se emplea como carga reforzante en recubrimientos, sellantes y adhesivos.

La incorporación de nanopartículas de Ag en diversos materiales está siendo estudiada ampliamente por su efectivo poder antimicrobiano (Sharma et al., 2009). Por otra parte, las propiedades catalíticas de los compuestos heteropoliácidos, en particular aquellos con estructura Keggin, permitieron captar gran atención en las últimas décadas. Los heteropoliácidos (HPAs) poseen diversas ventajas como catalizadores, además de ser económica y ambientalmente atractivos.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis y caracterización de materiales por el método sol-gel a partir de distintos precursores alcóxidos, como lo son el tetraetil ortosilicato (TEOS) y el metil trimetoxisilano (MTMS), y el agregado de un heteropoliácido (HPA) junto con Ag para otorgarle propiedades antimicrobianas a los sólidos que posteriormente se utilizarán como aditivos en pinturas higiénicas y/o adhesivos. Se caracterizaron los materiales obtenidos por diferentes técnicas físico-químicas, como estudios texturales, estimación de las propiedades ácidas y caracterización morfológica y estructural. La selección de los diferentes compuestos se realizó siempre intentando obtener una tecnología no agresiva con el medioambiente. Asimismo, es una síntesis "one pot" que cumple con los principios de la Química Verde.

EXPERIMENTAL

Se utilizó el método de síntesis sol-gel bajo atmósfera de nitrógeno para la obtención de los sólidos a base de sílice. Se sintetizaron 6 muestras empleando como precursores etiltetraetoxisilano (TEOS - $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) y metiltrimetoxisilano (MTMS - $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), con la finalidad de obtener distintas estructuras en los geles silíceos. Como catalizadores del proceso se utilizaron ácido acético (AcH) y ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y en todas las síntesis el solvente utilizado fue etanol absoluto ($\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ - 99,9%) (EtOH) y agua destilada. Las relaciones molares de los reactivos en las síntesis fueron 1:1,17:5:3,73 (precursor:catalizador:solvente:agua). En el caso de las muestras que poseen HPA, el mismo se adicionó de manera de tener una concentración final del mismo del 11%. La relación de hidrólisis R (agua/precursor) en todas las muestras sintetizadas fue de 3,7.

Se realizó el siguiente procedimiento experimental, en un vaso de precipitado se colocó una porción de solvente y el catalizador correspondiente, se incorporó luego el precursor y se procedió al agregado de la cantidad restante de etanol. En dos de las muestras sintetizadas se adicionó acetato de Ag (AgAc) en cantidad necesaria para ocupar la mitad de los sitios ácidos del HPA (H1,5Ag1,5). Posteriormente se llevó a cabo la adición lenta de H_2O y una agitación continua durante 2 horas. Finalmente las partículas de gel húmedas se secaron a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta la completa solidificación. Las relaciones volumétricas de los reactivos se presentan en la Tabla 1.

La estimación de las propiedades ácidas de los materiales se realizó por medio de titulación potenciométrica con n-butilamina. Se llevó a cabo en un medidor de pH/mV/°C basado en un microprocesador Hanna Instruments pH 211, mediante un electrodo de pH combinado. Se calibró con soluciones tampones de pH 7,01 y 4,01. Se agregaron 0,025 ml/min de

| | ST | ST-H | ST-HAG | SM | SM-H | SM-HAG |
|-----------|------|------|--------|------|------|--------|
| TEOS (ml) | 34 | 34 | 34 | - | - | - |
| MTMS (ml) | - | - | - | 22 | 22 | 22 |
| EtOH (ml) | 43,5 | 43,5 | 43,5 | 43,5 | 43,5 | 43,5 |
| AcH (ml) | 10 | - | - | 10 | - | - |
| HPA (gr) | - | 1,5 | 1,5 | - | 1,5 | 1,5 |
| AgAc (gr) | - | - | 0,2 | - | - | 0,2 |

TABLA 1 - RELACIONES DE SÍNTESIS DE LAS SÍLICES OBTENIDAS.

solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,025 N) a una cantidad conocida (0,025 g) del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (45 ml) y agitado por un período de 3 h. Las propiedades texturales, como el área superficial de los sólidos (SBET), se determinaron mediante un equipo Micromeritics Accusorb 2100, utilizando N₂ como gas adsorbible. Los diagramas de rayos X (DRX) se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1390 (control de canal) y PW-1394 (control de motor) con registrador gráfico de barrido incorporado. Se usó radiación Cu K_α (α=1,5417 Å), 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 minuto y amplitud de la escala vertical 2000 cuentas por segundo. Se realizó Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la obtención de micrografías de los sólidos, empleando 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 adquirente ADDAI, con Soft Imaging System. Los espectros FT-IR fueron obtenidos empleando un equipo FT-IR Bruker IFS 66 y pastillas de la muestra en BrK. Las medidas se realizaron en un rango comprendido entre 400 y 4000 cm⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan fotografías digitales de los distintos sólidos sintetizados por el método sol-gel, una vez secos. A simple vista,

se puede visualizar el cambio de coloración que sufren las muestras cuando el heteropolíácido (HPA) es incorporado en las síntesis. Si se comparan los diferentes precursores puede observarse que la reacción redox interna del HPA de Mo es diferente en los dos casos, el Mo (VI) de color amarillo pasa a Mo (V) de color azul, dando en la mezcla un color verde. Cuando se usa TEOS, el verde es más intenso con la posibilidad de la presencia de la estructura primaria Keggin sin modificar. Sin embargo, en el caso del MTMS el color es más amarillento indicando la presencia de una porción de estructura Keggin lacunar.

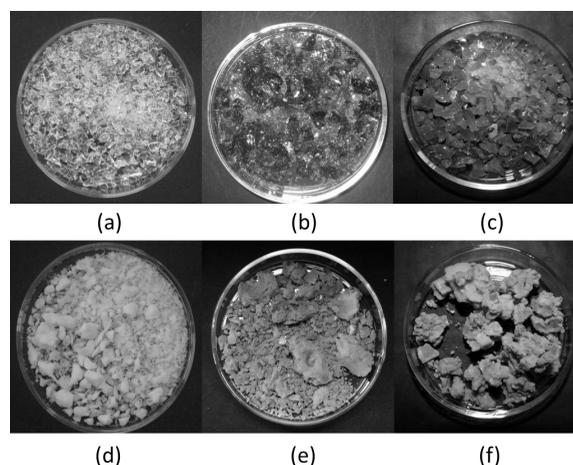


FIG. 1 - FOTOGRAFÍAS DIGITALES DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS ST (A), ST-H (B), ST-HAG (C), SM (D), SM-H (E) Y SM-HAG (F).

En cuanto a la estimación de las propiedades ácidas de los materiales, en la Figura 2 se observan las curvas potenciométricas de las distintas muestras y del heteropolíácido comer-

cial (HPA). El método utilizado se basa en la diferencia de potencial del electrodo (E) la cual es determinada principalmente por el ambiente ácido alrededor de la membrana del mismo, por lo tanto, el potencial del electrodo medido es un indicador de las propiedades ácidas de la dispersión de partículas sólidas. Para interpretar los resultados, se sabe que el potencial de electrodo inicial (Ei) indica la fuerza máxima ácida de los sitios superficiales, y los valores (meq/g sólido), donde se alcanza el plateau, indica el número total de sitios ácidos.

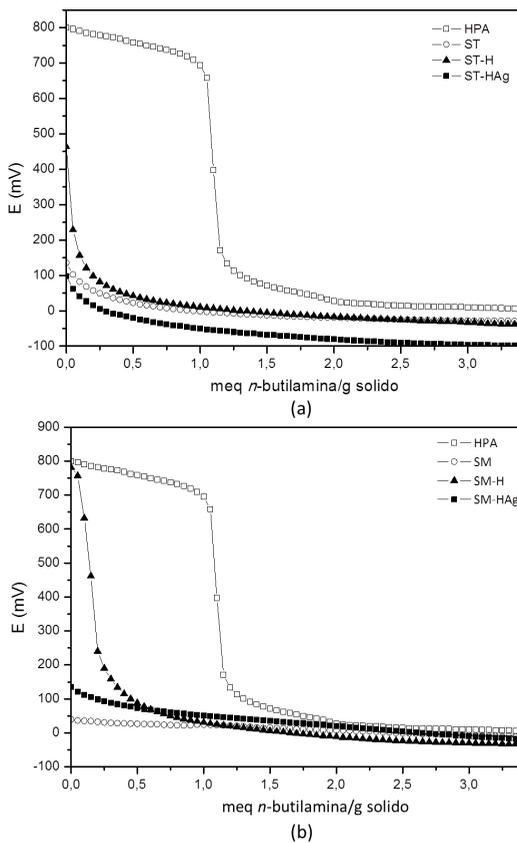


FIG. 2 - CURVAS POTENCIOMÉTRICAS DE LAS MUESTRAS CON TEOS (A) Y MTMS (B).

La fuerza ácida de los sitios superficiales puede clasificarse de acuerdo a los siguientes rangos: sitio muy fuerte, $E_i > 100$ mV; sitio fuerte, $0 < E_i < 100$ mV; sitio débil, $-100 < E_i < 0$ mV; y sitio muy débil, $E_i < -100$ mV. En las curvas poten-

ciométricas se observa que la fuerza ácida inicial del HPA es muy elevada, arrojando un E_i de 800 mV y luego de reemplazar en la sílice el ácido acético por el HPA, se observa un aumento de la acidez como es de esperar debido a las propiedades de este último. En las muestras con TEOS (Fig. 2a), cuando se realiza el agregado de Ag junto con el HPA la acidez del material disminuye notablemente (de 463 a 98 mV), lo cual significa que se ha formado la sal del del $[P(Mo_3O_{10})_4]^{-3}[Ag]^+1$, no conociendo las proporciones en las cuales el catión Ag ha reemplazado los protones en el ácido. En las sílices donde se utilizó MTMS como precursor (Fig. 2b), la incorporación de HPA aumenta notablemente la acidez inicial de la muestra, acercándose dicho valor al del HPA puro. Esto significa que el HPA no quedaría atrapado en la red silíceo, es decir, incluido, sino que queda principalmente en la superficie de la misma cuando se usa dicho precursor como formador de la red.

Finalmente, cuando se realiza la síntesis adicionando Ag junto con el HPA, la fuerza acida inicial disminuye a un valor de 134 mV. Podría suponerse que la formación de la sal se realiza en la superficie de la sílice obtenida con MTMS y en la titulación pueden compararse los valores con la sílice obtenida con TEOS. Este punto es de suma importancia ya que la Ag como agente microbiano debe tener contacto con el entorno y a su vez obtener estabilidad en la red que lo contiene.

En la Fig. 3 se observan las isoterms de adsorción de N_2 de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor. Las mismas corresponden al Tipo I de la clasificación propuesta por Brunauer y col. (Brunauer et al., 1940), y son características de sólidos microporosos. Los valores como ejemplo de SBET son para ST de 464, ST-H de 227 y ST-HAg de 316 m^2/g , respectivamente. Las

propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 2. Los valores obtenidos para MTMS no pueden reportarse ya que se encuentran dentro del error experimental y tienen la textura de una goma, lo que hace más difícil encontrar las condiciones de medida. En las muestras con TEOS, la superficie específica SBET cae cuando el HPA queda incluido en la matriz. Pero cuando se supone la formación de una sal de Ag del ácido fosfomolibdico, la superficie aumenta por efectos estéricos, al aumentar el radio del compuesto incluido, es decir, ácido en comparación a la sal y los espacios intra-moleculares son mayores.

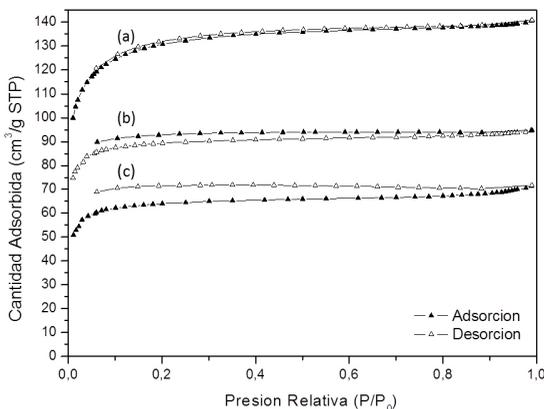


FIG. 3 - ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂ DE LAS MUESTRAS (A) ST, (B) ST-H Y (C) ST-HAg.

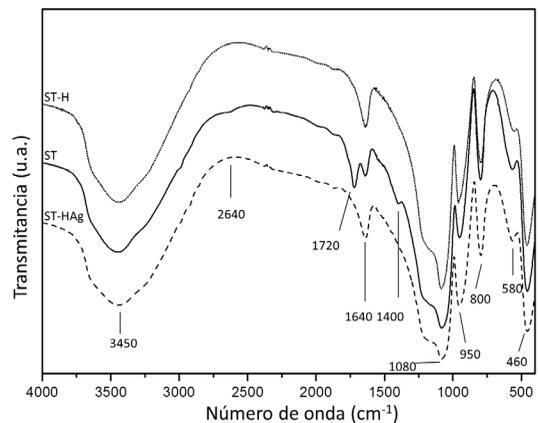
En las siguientes Figuras (4a y 4b) se observan los espectros de absorción infrarroja de 4000 a 400 cm⁻¹ y de 1500 a 400 cm⁻¹ de las muestras preparadas con el precursor TEOS y es posible apreciar bandas de absorción bien definidas. Tres bandas localizadas en 460, 800 y 1080 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno, y son características del SiO₂ (Martínez and Ruiz, 2002). Asimismo, se observan tres bandas adicionales características de la sílica xerogel.

Una banda ancha entre 3460 y 3540 cm⁻¹ asociada con las vibraciones de estiramiento de

grupos hidroxilos, una banda a 1600-1640 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de moléculas de agua no protonadas y una banda alrededor de 950 cm⁻¹ asignada a la vibración de enlaces Si-OH.

Por otro lado, para confirmar la presencia del anión Keggin en las sílices compuestas, se analizó el espectro FT-IR a bajas frecuencias obtenido con TEOS (Fig. 4b) y MTMS (no mostrado). El espectro del HPA muestra las bandas características a 1063 cm⁻¹, 962, 865 y 787 cm⁻¹ (Fig. 4b). Los oxígenos en los aniones Keggin se denotan como Oi (internos), Ot (terminales), Oc (esquina compartida) y Oe (borde compartido). Dichas bandas son asignadas a vibraciones de estiramiento de P-Oi, Mo=Ot, Mo-Oc-Mo o Mo-Oe-Mo. Se puede observar que las bandas de adsorción características del HPA se preservan en las muestras donde este se incorporó, pero son más anchas y parcialmente solapadas debido a la fuerte absorción de las bandas de la sílica (1080, 950, 800, 570, 460 cm⁻¹).

Por lo tanto, la introducción del HPA dentro de la matriz de sílica afectaría muy poco la estructura del sólido resultante. En las síntesis con MTMS, dos bandas de absorción distintivas se desarrollan a 1410 y a 1280 cm⁻¹ debido a los grupos CH₃ provistos por el precursor modificado orgánicamente (uniones Si-CH₃).



(A)

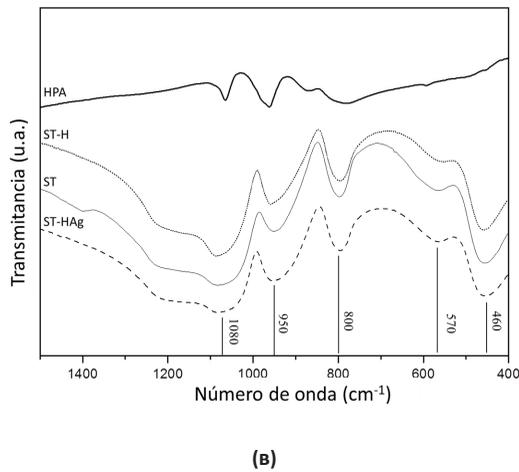


FIG. 4 - ESPECTRO FT-IR DE LAS MUESTRAS CON TEOS EN SU COMPOSICIÓN, (A) DE 400 A 4000 cm^{-1} Y (B) DE 1500 A 400 cm^{-1} .

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras corresponden a materiales con morfología de tipo amorfa (Fig. 5). El pico ubicado alrededor de 23° es la difracción típica de este tipo de sílice (Pakizeh et al., 2007). Es importante destacar que se presentan a modo de ejemplo las sílices obtenidas con TEOS como precursor. Se observa la aparición grupos de señales características de los compuestos de estructura Keggin, en los intervalos comprendidos entre $6,5\text{-}10^\circ 2\theta$ (Popa et al., 2010), cuando se realiza la incorporación del mismo a la sílice.

Siguiendo con las caracterizaciones, en la figura 6 se muestran las micrografías SEM obtenidas. Se puede observar que las sílices con TEOS conservan la morfología de láminas característica de la sílice amorfa, mientras que con MTMS como precursor se observa la presencia de aglomeraciones.

Es importante destacar que se han realizado ensayos antimicrobianos con los hongos *Chaetomium globosum* y *Alternaria alternata*, aislados a partir de pinturas contaminadas. Se realizó el crecimiento de ambos hongos en medio de cultivo sólido (CM-agar) manteniendo constantes diferentes concentraciones de plata dentro de las cápsulas de Petri (0.001%, 0.01%

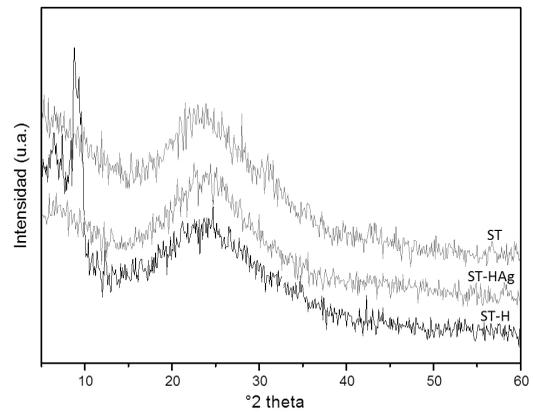


FIG. 5 - DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

and 0.05% p/v). Al mismo tiempo se realizó un control de crecimiento de los hongos en medio de cultivo CM-agar sin el agregado de sólido. Todas las placas de Petri fueron incubadas a 25°C y luego de 10 días se midieron los diámetros de crecimiento radial de los hongos. En la figura 8 se

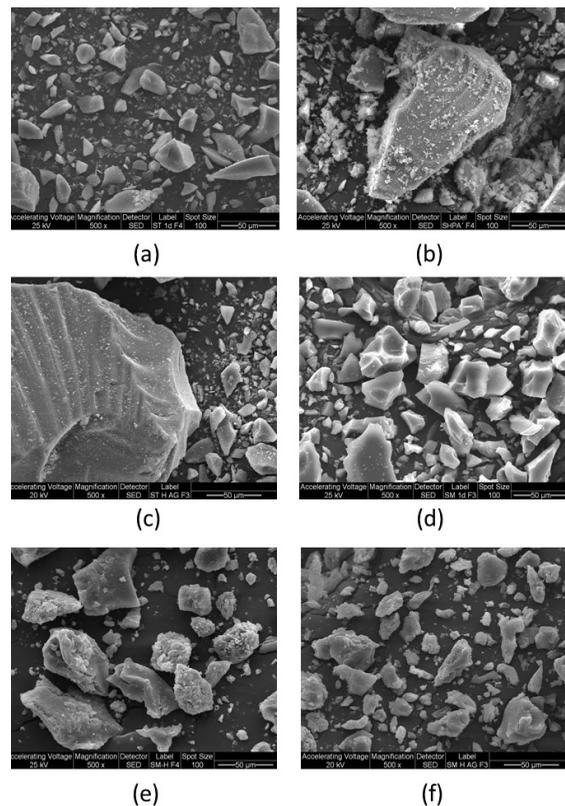


FIG. 6 - MICROGRAFÍAS SEM DE LAS MUESTRAS (A) ST, (B) ST-H, (C) ST-HAG, (D) SM, (E) SM-H Y (F) SM-HAG. MAGNIFICACIÓN 500X.

muestran los resultados obtenidos para las muestras ST-HAg y SM-HAg a las tres concentraciones distintas de plata en el medio de cultivo (0,001%, 0,01% y 0,05% p/v) después de 10 días incubadas a 25 °C y los resultados obtenidos son alentadores para continuar con el desarrollo de los materiales.

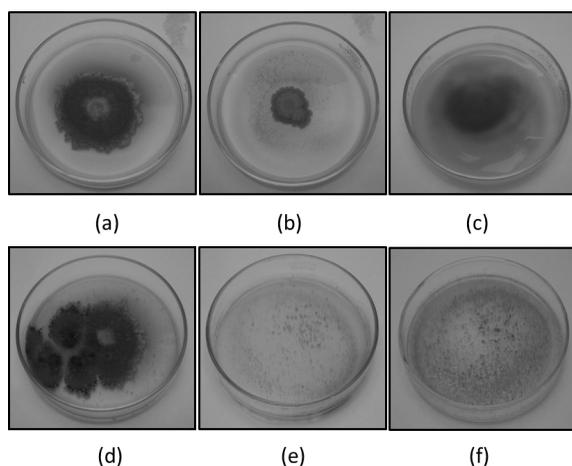


FIG. 8 – CRECIMIENTO DEL HONGO CHAETOMIUM GLOBOSUM EN PLACAS DE CM-AGAR DESPUÉS DE 10 DÍAS A 25 °C, CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE LA MUESTRA ST-HAG (A) 0,001%, (B) 0,01% (C) 0,05% Y SM-HAG, (D) 0,001%, (E) 0,01% Y (F) 0,05%.

CONCLUSIONES

Se observa una incorporación homogénea del heteropoliácido en la matriz de sílice cuando es adicionado en las síntesis. Cuando el ácido acético es reemplazado por el HPA se produce un aumento en la acidez debido a las propiedades del mismo. En el caso del agregado de Ag, se obtienen materiales con una acidez menor. Se observa que la superficie específica disminuye cuando se incorpora HPA para TEOS, pero tiene un leve aumento cuando se adiciona Ag por una diferente distribución del HPA en la matriz silícea. Para el MTMS, los valores no pudieron obtenerse

por la textura “gomosa” del sólido final. Por SEM, el tamaño de las partículas es mayor cuando las sílices son sintetizadas con TEOS-HPA, pero sigue observándose la morfología característica de la sílice mástica. En las muestras que poseen MTMS, se observa la presencia de aglomeraciones.

Los resultados parciales proporcionan buenos resultados para el uso futuro de dichos sólidos como aditivo en pinturas higiénicas y/o adhesivos.

REFERENCIAS

- T.G. Maciá-Agulló, J.C. Fernández-García, A. Torró-Palau, A.C. Orgilés-Barceló, J.M. Martín-Martínez, “Hydrophobic or hydrophilic fumed silica as filler of polyurethane adhesives”; *The Journal of Adhesion*, Vol. 50 (1993), p. 265-277.
- V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, “Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities”; *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145 (2009), p. 83-96.
- J. R. Martínez, F. Ruiz, “Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja”, *Revista Mexicana de Física*, Vol. 48 (2002), p. 142-149.
- S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”; *Jornal of the American Chemical Society*, Vol. 62 (1940), p. 1723-1732.
- M. Pakizeh, M.R. Omidkhah, A. Zarringhalam, “Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology”; *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32 (2007), p. 1825- 1836.
- A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov and I. Holclajtner-Antunović, “Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method”; *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 119 (2010), p. 465-470.