

Síntesis de Materiales Mesoporosos para uso como reservorios en procesos de liberación controlada de especies biocidas.

Ing. Lucas Emanuel Mardones

**SÍNTESIS DE MATERIALES
MESOPOROSOS PARA SU USO COMO
RESERVORIOS EN PROCESOS DE
LIBERACIÓN CONTROLADA DE
ESPECIES BIOCIDAS.**

Ing. Lucas Emanuel Mardones

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA,

MENCIÓN MATERIALES

2018

Directora:

Dra. Elena Isabel **Basaldella**

Co-directora:

Dra. María Soledad **Legnoverde**

Agradecimientos

En el tiempo transcurrido durante el trabajo realizado para esta tesis muchas fueron las personas de las que recibí ayuda, consejos, palabras de aliento y colaboración profesional. A todas ellas quisiera agradecerles.

En particular quiero agradecer a la Dra. Elena Basaldella y a la Dra. Soledad Legnoverde por la dirección de este trabajo.

A la Dra. Andrea Pereyra, a la Dra. Natalia Bellotti y a la Dra. Sandra Simonetti por su colaboración en el trabajo de esta tesis.

A mis compañeros de trabajo Dr. Maximiliano Gonzalez y al Dr. Juan Tara por el apoyo diario.

A la Lic. Mariela Theiller por la realización de los estudios SEM y a la Ing. María Julia Yáñez por la realización de los estudios TEM.

A las autoridades del CINDECA por el apoyo institucional para la ejecución de esta tesis.

Al Dr. Edgardo Donati por facilitar las instalaciones del CINDEFI para la realización de parte del trabajo de la tesis.

A la Agencia Nacional de Promociones Científicas y Tecnológicas, al CONICET y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata por su ayuda financiera.

Especialmente quiero agradecer a mi madre por su apoyo incondicional.

*Porous materials are like music:
the gaps are as important
as the filled-in bits
(G.Q. Lu and X.S. Zhao)*

Mardones, Lucas Emanuel

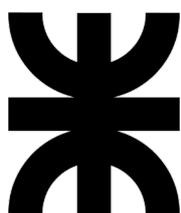
Síntesis de materiales mesoporosos para su uso como reservorios en procesos de liberación controlada de especies biocidas / Lucas Emanuel Mardones. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2019.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-4998-08-8

1. Tecnología. 2. Materiales. 3. Manejo de Materiales. I. Título.
CDD 632.9



Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Hector Eduardo Aiassa

Vicerrector: Ing. Haroldo Avetta

Secretaria Académica: Ing. Liliana Raquel Cuenca Pletsch

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata

Decano: Ing. Fantini, Carlos

Vicedecano: Ing. Cocha, Guillermo Ricardo



edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Coordinador General a cargo: Fernando H. Cejas

Área de edición y publicación: Carlos Busqued

Director Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía,

Ambiente: Dr. Jaime Moragues.

CiN REUN

Red de Editoriales
de Universidades Nacionales
de la Argentina

<http://www.edutecne.utn.edu.ar>

edutecne@utn.edu.ar

Queda hecho el depósito que marca la Ley N° 11.723

© edUTecNe, 2019

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina

ISBN 978-987-4998-08-8



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

Objetivo general

En esta tesis doctoral se estudia detalladamente el proceso de obtención hidrotermal de materiales silíceos mesoporosos, con el objetivo de determinar las variables de síntesis que modifican las características texturales y morfológicas de los productos obtenidos. Este conocimiento es necesario para sintetizar sílices con diferente ordenamiento estructural, morfología controlada, poseedoras de gran área específica, que actualmente constituyen un grupo potencialmente útil para su empleo como matrices inertes, contenedoras de compuestos activos, en procesos de adsorción y liberación controlada. La aplicación tecnológica específica que se analiza, es el comportamiento de los diferentes materiales sintetizados como soportes para lograr la estabilización y liberación controlada de biocidas orgánicos en formulaciones de pinturas de base acuosa.

Objetivos Específicos.

- Estudio de la síntesis de materiales silíceos mesoporosos tipo SBA-15 y MCF.
- Elucidación de los mecanismos de síntesis que conduzcan a diferentes geometrías porosas de diámetros y ordenamientos variables hasta la obtención de esponjas silíceas desordenadas de alta superficie.
- Caracterización de la estructura, morfología y porosidad de los sólidos obtenidos.
- Evaluación del comportamiento de los materiales sintetizados en el proceso de adsorción de especies biocidas. Correlación de las experiencias con modelos para los equilibrios y cinéticas de adsorción/desorción. Modelado molecular.
- Empleo de estos sólidos como matrices contenedoras y estabilizadoras de las especies biocidas, usándolos como constituyentes en formulaciones de pinturas al agua.
- Obtención de un sistema altamente reproducible que garantice la estabilidad de los adsorbatos elegidos durante su inmovilización en las matrices y que permita, cuando se requiera, su liberación controlada.

Resumen

En esta tesis se estudia la síntesis de materiales silíceos mesoporosos con el objetivo de lograr las propiedades óptimas para la adsorción, estabilización y liberación controlada de un biocida comercial. La finalidad de este trabajo es la utilización de las matrices mesoporosas como reservorios del biocida en la formulación de pinturas al agua, para impedir el ataque de agentes microbiológicos.

En espacios húmedos abiertos, los recubrimientos aplicados son vulnerables a la colonización microbiana y como consecuencia a la biodegradación tanto del recubrimiento como del sustrato. Las industrias poseen un costo elevado en mantenimiento e higiene de las instalaciones debido a la descomposición generada por acción microbiana, el valor de los desinfectantes y químicos antimicrobianos. Dado que los biocidas son sustancias químicas sintéticas peligrosas o sustancias orgánicas volátiles que poseen un alto impacto ambiental y pueden ser tóxicos en los niveles inadecuados para los seres humanos, se torna atractivo el estudio de las sílices mesoporosas como matrices en sistemas de liberación controlada de utilidad en la fabricación de pinturas.

Las sílices mesoporosas presentan características únicas tales como tamaño de poro uniforme, gran superficie específica, alta resistencia mecánica y buena estabilidad térmica en amplios rangos de temperatura, entre otras. Debido a esto despertaron en los últimos años un gran interés en la comunidad científica pues le proporciona una gran versatilidad de uso en diferentes aplicaciones tecnológicas, como ser adsorción o inmovilización de sustancias. Los tipos de materiales sintetizados fueron SBA-15 y MCF.

La SBA-15 se sintetizó mediante el uso del copolímero en bloque pluronic P123 denotado como $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ utilizado como template (agente director de estructura) disuelto en solución de agua y ácido clorhídrico, usando el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio. Se estudió el efecto de la modificación de los siguientes parámetros durante la síntesis: diferentes velocidades de agitación (400 y 120rpm) y diferentes tiempos de cristalización (24 a 48h).

La MCF se sintetizó utilizando el copolímero pluronic P123, mesitileno como agente de hinchamiento y TEOS como fuente de silicio. Se estudió el efecto de la modificación de los siguientes parámetros durante la síntesis: diferentes

velocidades de agitación (570, 400 y 300rpm) y diferentes cantidades de mesitileno incorporado.

Para determinar las modificaciones sobre los materiales luego de las variaciones de las condiciones de síntesis se caracterizaron por adsorción/desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

Para la SBA-15 el tiempo más largo de cristalización conlleva a un aumento en el área superficial, volumen y tamaño de poro, y una disminución en el espesor de pared. La menor velocidad de agitación disminuye significativamente las dimensiones de las partículas.

Para la MCF el aumento de la velocidad de agitación durante la síntesis benefició la formación de grandes partículas sin forma definida, mientras que las bajas velocidades (sistemas con poca energía) condujeron a partículas esféricas. De la variación de la cantidad mesitileno agregado, se observó que el aumento de la cantidad del agente de hinchamiento acarrea un aumento en las propiedades texturales. La morfología y arreglo de los poros varía al aumentar la cantidad de mesitileno desde una geometría cilíndrica y arreglo hexagonal hasta alcanzar grades poros en forma de óvalos interconectados sin ordenamiento.

En todos los casos se obtuvieron isothermas de adsorción de N₂ del tipo IV, característico de materiales mesoporosos. Los lazos de histéresis obtenidos fueron H1 y H2 para la SBA-15 y MCF respectivamente, indicativos de canales de poro cilíndricos bien definidos para la SBA-15 y de poros tipo tintero "ink bottle" para la MCF.

Se aplicaron dos métodos de adsorción del biocida comercial (solución acuosa al 1,5% p/p en una relación 3:1 de clorometil isotiazolinona (CMIT) y metil isotiazolinona (MIT)) con los sólidos obtenidos: equilibrio en solución e impregnación a llenado de poro. En ambos casos la MCF demostró una mayor capacidad de adsorción que la SBA-15, atribuible al mayor volumen de poro y diámetro de poro de la MCF y a una longitud de canal más corta que facilita el acceso del biocida dentro del poro de la matriz. Los materiales con el biocida adsorbido mostraron propiedades texturales más bajas que los materiales sin

biocida, indicando la presencia del biocida dentro de los poros. Mediante FTIR se comprobó que el biocida conserva su estructura química.

Se dilucidó mediante simulación computacional las interacciones más probables de las moléculas del biocida con la superficie de las sílices. Varias geometrías de adsorción pueden ser adoptadas por el biocida. Las moléculas pueden adsorberse verticalmente en la superficie de la sílice (a través de los diferentes grupos polares de las moléculas) o planares a la superficie (a través del anillo de la molécula).

Se efectuaron liberaciones con los materiales con el biocida incorporado en medio acuoso. Los perfiles de liberación de la mezcla CMIT/MIT desde la SBA15/bio y la MCF/bio a diferentes valores de pH tienen dos pasos, el primero es rápido y es seguido del segundo que es más lento. Comparado con la MCF, la estructura de la SBA-15 mostró una velocidad de liberación más lenta tanto en tiempos de liberación cortos como largos. Por esto la MCF/bio sería útil en el primer paso de la fabricación del recubrimiento, donde se requiere la eliminación rápida de microorganismos, y la SBA-15/bio podría ser útil para la administración controlada durante largos períodos. Las propiedades texturales, la geometría de la superficie y la porosidad de las matrices silíceas son factores que afectan y controlan la liberación del biocida. La liberación de CMIT/MIT de la MCF/bio fue mayor en comparación con la de la SBA/bio, debido a las características de los poros de la estructura de la MCF_{100/400}. El ligero estrechamiento de los poros de la SBA_{24/400} podría retrasar significativamente la administración de biocidas y también disminuir la cantidad liberada. Luego de las liberaciones los materiales no sufrieron daño en su estructura externa.

Se realizaron ensayos microbiológicos sobre los sólidos con el biocida encapsulado. Se determinó la concentración inhibitoria mínima (CIM) para el *Aspergillus niger* (AN) y la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (PA). La MCF tiene una capacidad de liberación mayor que la SBA-15. El método de incorporación del biocida en los materiales que posee una liberación más rápida es el de impregnación a llenado de poro.

Se realizó la formulación de la pintura al agua tipo látex, posteriormente se separaron distintos lotes de la misma pintura. A cada lote se le agregaron separadamente distintas cantidades del biocida líquido; los sólidos sin biocida y los

sólidos con biocida adsorbido por equilibrio y por impregnación. Las pinturas experimentales fueron evaluadas asignándoles una calificación siguiendo un procedimiento similar al de la norma ASTM 5590, utilizando el hongo *Alternaria alternata* (AA). Al aumentar la concentración del biocida puro y encapsulado (SBA/bio, MCF/bio, SBAimpreg y MCFimpreg) se observa en general un aumento de la actividad inhibitoria en las películas de pintura y un desarrollo del micelio fúngico considerado como moderado. Las pinturas con la MCF/bio y MCFimpreg al 2% p/p presentaron una mayor eficiencia, obteniendo un crecimiento nulo del hongo. Se corroboró la inhibición del hongo mediante microscopía electrónica de barrido. El material silíceo MCF posee una capacidad de liberación adecuada para la inhibición de la AA, siendo indistinto el método empleado para la incorporación del biocida.

Las pinturas que inhibieron al hongo AA fueron sometidas a un ensayo de deterioro y prueba de inhibición en una cámara ambiental con humedad relativa controlada, durante 6 meses, siguiendo una metodología similar a la de la norma BS 3900. Se inocularon esporas de *Aspergillus fumigatus*, *Alternaria alternata* y *Chaetomium globosum*.

Las pinturas con la MCF con biocida incorporado mostraron una eficiencia óptima, con un nulo desarrollo de las cepas inoculadas. La pintura control sin la inclusión de biocida en su formulación, mostró crecimiento abundante a partir del segundo mes revelando así la capacidad de la MCF con biocida encapsulado (MCF/bio y MCFimpreg) de liberar en forma controlada el biocida y proteger la película seca de la pintura. Este comportamiento puede deberse a la forma y tamaño de poro de la MCF que permite una liberación mayor que la SBA-15 y también a la densidad de las partículas de la MCF, que le permite quedar más cerca de la superficie de la pintura seca. De esta forma el biocida liberado llega a la superficie de la pintura en cantidades adecuadas para inhibir a los microorganismos que allí se encuentran, con menor dificultad que la SBA-15. Además debido a la liberación controlada la MCF logra mantener la concentración inhibitoria mínima a lo largo del tiempo y en condiciones de humedad en las que el biocida sufre lixiviación.

Índice

Capítulo I. Introducción	1
1.1 Aspectos generales	2
1.2 Reseña de los materiales porosos	3
1.3 SBA-15	6
1.3.1 Naturaleza del esqueleto inorgánico	7
1.3.2 Mecanismos de formación	8
1.3.3 Principales factores que influyen en la síntesis de SBA-15	10
1.3.4 Estabilidad hidrotérmica	14
1.4 Espuma sílicea mesocelular (MCF)	15
1.5 Técnicas de caracterización de materiales:	18
1.5.1 Caracterización textural de sólidos mediante adsorción/desorción de nitrógeno	18
1.5.1.1 Clasificación de las isotermas de adsorción	19
1.5.1.2 Condensación capilar	22
1.5.1.3 Clasificación de los ciclos de histéresis.	22
1.5.1.4 Distribución de tamaño de poro	24
1.5.1.5 Determinación del área superficial	25
1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	29
1.5.4 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	29
1.5.4.1 Tipos de vibraciones moleculares	32
1.5.5 Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)	33
1.5.6 Espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible	35
1.6 Referencias	37
Capítulo II. Aplicaciones durante la tesis	41
2.1 Adsorción	42
2.1.1 Equilibrio de adsorción.	44
2.2 Liberación controlada	48
2.3 Elaboración de pinturas	49
2.3.1 Aspectos generales	49
2.3.2 Componentes de las pinturas	51
2.3.3 Formación de la película.	52
2.3.4 Prevención del desarrollo microbiano en pinturas	52

2.3.4.1 Propiedades de los biocidas.	53
2.3.4.2 Las isotiazolinonas	55
2.4. Evaluación antimicrobiana	57
2.4.1. Aspectos generales	57
2.4.1.1 Microorganismos de interés para el desarrollo de esta tesis.	59
2.4.2 Determinación de actividad antimicrobiana	60
2.5 Referencias	62
Capítulo III. Metodología experimental	67
3.1 Materiales	68
3.2 Síntesis de sílices mesoporosas SBA-15 y MCF	68
3.2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de SBA-15	69
3.2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de MCF	70
3.3 Técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales	72
3.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	72
3.3.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	72
3.3.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	72
3.3.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	73
3.3.5 Difracción de Rayos X	73
3.4 Medidas de adsorción del biocida comercial	73
3.5 Medidas de desorción del biocida en medio acuoso	74
3.6 Ensayos microbiológicos	74
3.6.1 Determinación de la actividad antibacteriana/antifúngica de las matrices silíceas con y sin biocida.	74
3.6.2 Evaluación de las propiedades antimicrobianas de la película seca	77
3.6.2.1 Formulación y elaboración de pinturas	77
3.6.2.2 Obtención y acondicionamiento de películas de pinturas.	78
3.6.2.3 Determinación de la actividad antibacteriana/antifúngica de los sólidos con y sin biocida adsorbido en la película seca	78
3.7 Referencias	80
Capítulo IV. Caracterización de los materiales sintetizados	81
4.1 Microscopía electrónica de barrido	82
4.2 Microscopía electrónica de transmisión	87
4.3 Adsorción/desorción de nitrógeno	94
4.4 SAXS	100
4.5 Espectroscopia infrarroja	103

4.6 Referencias	105
Capítulo V. Adsorción y liberación del biocida	106
5.1 Adsorción de biocida	107
5.1.1 Adsorción de biocida por equilibrio	107
5.1.2 Adsorción de biocida por impregnación	115
5.2 Análisis e interpretación de los datos de la adsorción por equilibrio	117
5.2.1 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de la	118
CMIT/MIT en los materiales mesoporosos	
5.3 Método computacional para el modelado molecular	122
5.4 Liberación controlada	130
5.5 Referencias	144
Capítulo VI. Ensayos microbiológicos y prueba en pinturas	146
6.1 Ensayos microbiológicos	147
6.2 Pruebas en pinturas	149
6.3 Referencias	162
Capítulo VII. Conclusiones	163

Capítulo I

Introducción

Capítulo I. Introducción

1.1 Aspectos generales

Los materiales porosos se encuentran presentes tanto en la vida cotidiana como en las diferentes ramas de la ciencia y tecnología, su característica fundamental como materiales es su particular estructura, la cual presenta poros o huecos generalmente interconectados a manera de red dentro de una matriz sólida. Se los encuentra en disciplinas tan variadas como: la agricultura, la química, la medicina, la ciencia de materiales, la ingeniería del petróleo, etc.

Los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros constituyentes presenten una variedad de formas y tamaños. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un determinado poro, es de especial interés su dimensión transversal w , es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos.

Idealmente un material poroso debe tener una distribución de tamaño de poros estrecha, debido a que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño.

De acuerdo al diámetro del poro, la IUPAC clasifica a los materiales porosos en tres grupos [1]:

- Materiales microporosos: diámetro de poro inferior a 2nm
- Materiales mesoporosos: diámetro de poro entre 2 y 50nm
- Materiales macroporosos: diámetro de poro mayor a 50nm

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión w en los procesos adsorptivos y que se manifiestan en las isotermas de adsorción, como será explicado más adelante. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son sólo aproximados ya que las propiedades que presentan en el proceso de adsorción son dependientes de su geometría y de las características de la molécula que se adsorbe.

1.2 Reseña de los materiales porosos

Aunque hoy en día los materiales porosos están perfectamente integrados en nuestra sociedad en multitud de aplicaciones, nos debemos remontar muchos años atrás para conocer el papel tan importante que han desempeñado a lo largo de la historia. De hecho, uno de los materiales porosos más ampliamente estudiados es el “carbón vegetal”. Éste, obtenido a partir de varias fuentes naturales como es la madera, cáscara de coco, etc., representa uno de los carbonos porosos más usados a lo largo de la historia. El carbón vegetal poroso fue utilizado como remedio casero medicinal por los egipcios. Es en esa época, en el año 1550 A.C., cuando se describe por primera vez el uso de este material poroso tanto como adsorbente de vapores olorosos de heridas putrefactas, como en la purificación de aguas. Sin embargo, recién en la última década del siglo XVIII se tuvo constancia científica de las propiedades del carbón vegetal como adsorbente, estudiándose la posibilidad de prepararlo en estado puro, fundamentalmente con vistas a ser utilizado como antídoto frente al envenenamiento.

Aunque la naturaleza adsorptiva de los materiales porosos es ampliamente estudiada a lo largo del siglo XVIII, no es hasta el siglo XIX cuando el término “adsorción” comienza a tener un papel relevante. Desde entonces hasta la actualidad, los sólidos porosos se han convertido en materiales de gran interés e importancia. En este campo, los científicos aspiran como objetivo principal al control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos, así como de los átomos o moléculas que los constituyen. El control y el ajuste preciso de estas propiedades permiten que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una función deseada en una aplicación particular.

Dentro de los sólidos porosos de mayor relevancia se encuentran las zeolitas. El término zeolita fue adoptado en 1756 por el mineralogista Axel Fredrik Cronstedt, quien tras calentar rápidamente el mineral estibita en una llama, observó que las piedras comenzaban a eliminar vapor de agua. Por tal motivo, utilizó para denominarlas la conjunción de dos palabras griegas: zein-hirviendo, lithos-piedra, o sea “piedras que hierven” [2]. De una manera amplia y tradicional, se denomina zeolita a un grupo de aluminosilicatos cristalinos con poros de menos de 2nm de diámetro, de origen natural o sintético. Estructuralmente, las zeolitas son complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros (T) de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos entre sí a través de los

oxígenos de los vértices. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Además, como consecuencia de la sustitución isomórfica de una proporción de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} , se introduce una cierta carga negativa en la estructura que es compensada por protones (sitios ácidos de Brönsted) u otro tipo de cationes (sitios ácidos de Lewis) que se sitúan en el interior de los poros [3].

La estructura microporosa de las zeolitas causa frecuentemente limitaciones a la difusión de moléculas a lo largo de la estructura cristalina, debido a su pequeño tamaño de poro, por lo que se ve dificultado el transporte de los reactantes o adsorbatos a los sitios activos en los canales, o a la salida de los productos generados.

La necesidad de disponer de nuevos materiales con mayor tamaño de poro y mejor accesibilidad hacia sus centros activos por parte de moléculas más grandes, ha promovido una intensa labor de investigación. En los años 80 se sintetizaron materiales con mayor tamaño de poro que las zeolitas pero térmicamente inestables, ya que perdían su estructura cristalina a temperaturas menores a 200°C . En la década de los noventa surgieron una serie de materiales mesoporosos que despertaron un gran interés en la comunidad científica.

Particularmente, en el año 1992 la Mobil Research and Development Corporation dio a conocer la invención de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados denominados M41S [4, 5] a través de patentes [6-8] y sus posteriores publicaciones [4, 9].

Estos materiales poseen arreglos regulares de canales uniformes, cuyas dimensiones se pueden modificar (en el rango de 1.6nm a 10nm o más) mediante una adecuada elección del agente tensioactivo utilizado en su síntesis, los productos químicos auxiliares y las condiciones de reacción. Otra particularidad es la formación de una pared inorgánica de tetraedros de sílice entre las micelas ordenadas de tensioactivo [4].

Las características de estos materiales mesoestructurados permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan las zeolitas y, de esta forma, proporcionar nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas y procesos de adsorción. Mediante el control de las condiciones de síntesis es posible preparar sólidos con mesoporos ordenados de diferentes maneras, siendo las más

conocidas las estructuras hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50) (Figura 1.1).

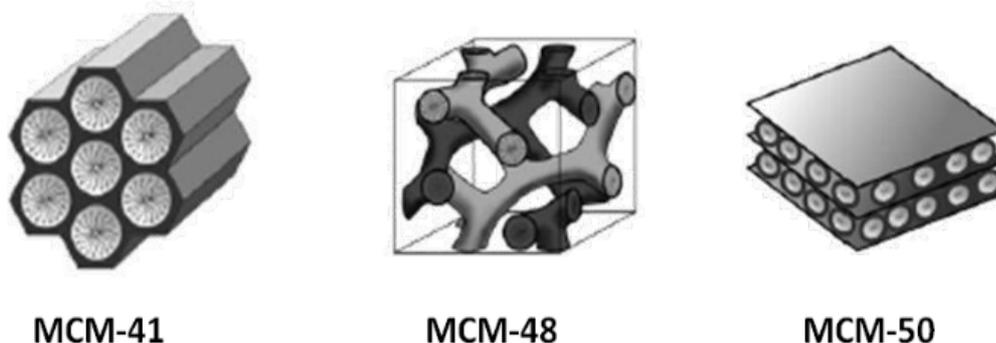


Figura 1.1. Ordenamiento de poros de los sólidos MCM. Izq.: Hexagonal, centro: Cúbico, der.: Laminar.

Asimismo, se han desarrollado nuevos procedimientos y condiciones de síntesis idóneas para la preparación de otros materiales mesoporosos, tanto silíceos como no silíceos. De esta manera, se han obtenido con éxito estructuras bidimensionales y tridimensionales, es decir, formadas por canales unidireccionales o bien por sistemas de cavidades interconectadas, dando lugar a numerosos materiales mesoporosos con ordenamiento mesoscópico (escala en la que se puede analizar las propiedades de un material, sin tener que analizar el comportamiento de los átomos individuales), en mayor o menor grado [10-13].

Otro material mesoestructurado de gran importancia en el campo de la nanotecnología es la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de Santa Bárbara en California, por los profesores D. Zhao y G. Stucky [14]. Estos materiales poseen una pared inorgánica de espesor mayor que el de las M41S (3.1-6.4nm), lo que les confiere mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. El ordenamiento de sus poros es hexagonal variando el diámetro de los mismos entre 4.5 y 30nm dependiendo de las condiciones de síntesis [11]. Además poseen una estrecha distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa, y elevada superficie específica (500-1000 m²/g).

1.3 SBA-15

La SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos, que conecta entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material (Figura 1.2)



Figura 1.2. Esquema del sistema poroso en la SBA-15

Estas sílices mesoporosas ordenadas poseen características únicas, tales como [10, 15, 16]

- Alta estabilidad química, térmica y mecánica
- Elevada área superficial
- Gran volumen de poros
- Son químicamente inertes
- Fácil síntesis
- Alta biocompatibilidad
- Tamaño de poro uniforme

1.3.1 Naturaleza del esqueleto inorgánico

El esqueleto de los materiales mesoporosos, basados en silicio, está formado por una red de tetraedros SiO_4 conectados entre sí, mediante los átomos de oxígeno de los vértices. En estos materiales no existe un ordenamiento a larga distancia de los tetraedros SiO_4 que conforman el esqueleto, es decir, no tienen estructura cristalina. Además dentro de la red tetraédrica existe un número muy elevado de defectos de conectividad, es decir, no todos y cada uno de los tetraedros está conectado a otros cuatro, compartiendo átomos de oxígeno. En el caso en que un átomo de oxígeno de un vértice de un tetraedro no esté compartido con otro vecino, se forma un grupo silanol, Si-OH . La presencia de una elevada concentración de defectos de conectividad en los materiales mesoporosos, es una consecuencia directa de su mecanismo de formación.

En la superficie de los mesoporos podemos encontrar diferentes grupos silanoles (Figura 1.3): Pueden ser silanoles aislados (o silanoles libres), donde el átomo de silicio superficial tiene tres enlaces en la estructura global y el cuarto enlace unido a un solo grupo OH, silanoles vecinales (silanoles puenteados), donde dos grupos silanoles individuales están unidos a diferentes átomos de silicio pero por estar lo suficientemente cerca se establece un enlace de hidrógeno entre ellos y silanoles gemíales, que constan de dos grupos oxhidrilos, que están unidos a un átomo de silicio.

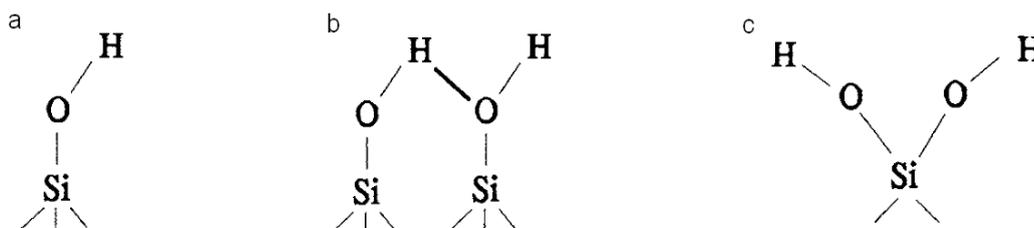


Figura 1.3. Grupos silanoles, (a) aislados, (b) vecinales, (c) gemíales

Los grupos Si-OH influyen marcadamente en las propiedades del material. En general, su afinidad por las moléculas polares, aumenta con la concentración de silanoles, y, por otra parte, estos grupos son capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos químicos, formando enlaces covalentes del tipo Si-O-R . Esto permite fijar o anclar en la superficie del material diferentes especies químicas [17].

1.3.2 Mecanismos de formación

El mecanismo propuesto para la formación de materiales mesoporosos precipitados a partir de soluciones consta de tres etapas, en las cuales se considera tanto la formación de mesoestructura como la de macroestructura [18].

La primera etapa es el ensamblaje cooperativo a nivel molecular para formar agregados de surfactante/sílice. La densidad de carga entre las cabezas hidrofílicas del tensioactivo y los oligómeros inorgánicos hidrolizados es relevante en esta etapa.

La segunda etapa es la interacción coloidal de los agregados de surfactante/sílice. La condensación adicional de las especies de sílice conduce a la interconexión de los agregados para dar una nueva fase similar a un cristal líquido constituida por los agregados del bloque copolímero/sílice. A medida que las especies de sílice continúan condensando, la nueva fase líquida se vuelve más densa con el tiempo y finalmente se separa de la fase acuosa. El momento en que ocurre esta separación de fase líquido/líquido puede asignarse a cuando se observa por primera vez el precipitado en la solución. La fase líquida separada tomará la forma de esferas para minimizar la energía libre de superficie; y para ello, además, tales esferas con diámetros pequeños deberían agrandarse.

La tercera etapa es la competencia de energía multifásica después de la separación de fases. En esta etapa, el ensamblaje de la mesoestructura todavía está en curso, y la fase separada de cristal líquido está creciendo en la mesoestructura sólida final. La competencia entre la energía libre de la formación de mesofase y la energía libre de superficie de esta fase de cristal líquido determina la morfología de los materiales mesoporosos finales. La formación de mesoestructuras implica el ensamblaje de agregados de surfactante/compuesto inorgánico (en soluciones diluidas) en estructuras reticuladas inorgánicas/orgánicas con estructuras de cristal líquido en los productos sólidos finales.

Cuando la separación de fases ocurre al inicio de la reacción, la energía libre de la formación de la mesofase es dominante en el sistema de síntesis, de modo que la morfología de las partículas se desarrolla junto con la formación de mesoestructuras ordenadas. La morfología final de la partícula refleja la estructura intrínseca del cristal líquido. Por otro lado, si la separación de fases ocurre más lentamente, la energía libre de superficie tendrá una influencia considerable sobre

la macroestructura debido a que la morfología se desarrolla por los efectos de energía de superficie durante la transformación de la fase cristal líquido a la fase sólida. De esta manera se generará una morfología con gran curvatura para minimizar la energía superficial.

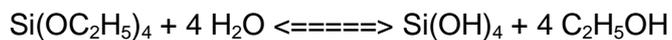
Adicionalmente, otras fuerzas en solución, como la fuerza inducida por la agitación, deben considerarse para la formación de macroestructuras. Debido a que la morfología se desarrolla después de la separación de fase de la fase cristal líquido del agua, tales gotitas de líquido separadas por fase se alinean fácilmente a lo largo de la dirección de la fuerza inducida por agitación y en consecuencia se genera el crecimiento de materiales SBA-15 en forma de fibras [19].

La síntesis de estas sílices mesoporosas ordenadas también es llamada “sol-gel”. Este proceso se refiere a la transición de un sistema coloidal llamado “sol” a una fase sólida llamada “gel”. Esta última fase es una red sólida inorgánica o híbrida que contiene un líquido que comúnmente es el solvente utilizado. La fase intermedia durante la transición es un fluido newtoniano que presenta la ventaja de ser moldeado o estructurado.

En un proceso típico sol-gel, el precursor es sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y poli-condensación para formar una suspensión coloidal (sol) y posterior formación de la red tridimensional (gel).

En el caso de la preparación de sílices, el precursor más comúnmente empleado es el tetraetiltriatoxisilano (TEOS), cuyas reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes [20]:

a) Hidrólisis



b) Condensación



La solubilización de los copolímeros en bloque poli (óxido de alqueno) en medio ácido, se debe a la asociación de los iones hidronios, que en vez de moléculas de agua son asociados con los átomos de oxígeno de los poli (óxido de alqueno), añadiendo por lo tanto interacciones coulómbicas de largo alcance para el proceso de co-ensamblaje. Si la síntesis se lleva a cabo con la sílice catiónica bajo el punto isoeléctrico (pH ~ 2) esta especie inorgánica podría ser presentada como el precursor, y el ensamblaje podría ocurrir a través de un intermediario de la forma $(S^0 H^+)(X^- I^+)$, donde S^0 es el surfactante no iónico, H^+ es el ión hidronio, I^+ es el Si-OH protonado $[SiO H_2]^+$, X^- es el anión que puede ser coordinado directamente por el átomo de silicio a través de la esfera de coordinación de los átomos de silicios, lo cual provee suficiente protección electrostática y efectivos puentes de hidrógeno para formar la estructura de sílice mesoporosa [11].

1.3.3 Principales factores que influyen en la síntesis de SBA-15

Surfactantes:

La SBA-15 fue sintetizada bajo condiciones fuertemente ácidas usando el copolímero comercial Pluronic P123 (EO20PO70EO20) como agente director de la estructura. Otro material tipo SBA de gran interés es la SBA-16, con estructura cúbica ($Im3m$) [11]. En este caso se sintetiza con el copolímero F127 (EO106PO70EO106).

Otras, menos estudiadas, son la SBA-11 (cúbica, $Pm3m$) y SBA-12 (hexagonal 3D, $P63mmc$), sintetizados con los surfactantes Brij56 (C16EO10) y Brij76 (C18EO10), respectivamente. La tabla 1.1 reúne algunos de los surfactantes no iónicos comerciales más usados. De todos ellos, los copolímeros de tres bloques EOnPOmEOn son considerados los surfactantes no iónicos más importantes para la formación de las mesoestructuras.

La naturaleza del surfactante polimérico no iónico servirá como orientación para lograr la mesoestructura deseada en un material. Con el fin de explicar la formación de las diferentes mesofases en los surfactantes no iónicos se define la relación de volumen hidrofílico y el hidrofóbico (VH/VL) [21]. Tomando como ejemplo el copolímero de tres bloques PEO-PPO-PEO, los grupos PEO son

hidrofílicos y los grupos PPO hidrofóbicos, por lo tanto el aumento en el número de unidades de óxido de etileno (PEO) frente al número de unidades de óxido de propileno (PPO), corresponde a un incremento en la curvatura de la capa de surfactante hacia el agua. En consecuencia, el número de grupos de óxido de etileno en un surfactante PEO-PPO-PEO es esencial a la hora de determinar la mesofase que puede ser obtenida. Los surfactantes anfifílicos con elevada relación VH/VL, tales como el Pluronic F127, favorecen la formación de mesoestructuras cúbicas en forma de caja cuyas curvaturas topológicas son bastante altas. Por otra parte, los copolímeros de bloque con relaciones VH/VL media, tales como el Pluronic P123, favorece la formación de mesoestructuras con curvaturas medias tales como las estructuras hexagonales 2D.

Otro parámetro de influencia en la mesoestructura del material es la concentración de los copolímeros [22]. Normalmente, concentraciones más altas conducen a estructuras con curvaturas de la mesofase más pequeñas.

Adicionalmente, se ha reportado que el uso de la concentración del copolímero mayor que el 6% en peso produce solamente gel de sílice o el gel de sílice no precipita. La concentración de copolímero por debajo del 0.5% peso da como resultado sílice amorfa [11].

El uso de copolímero en bloques PEO-POP-POE con diferentes proporciones de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) en su composición afecta la formación de la SBA-15, una baja proporción de EO:PO en la composición favorece una morfología hexagonal de simetría $p6mm$. Por ejemplo, el uso del pluronic L121 (EO5PO70EO5) a bajas concentraciones (0.5 a 1% peso) en la ausencia de cosolventes conduce a la SBA-15 hexagonal, mientras que a altas concentraciones (2 a 5% en peso) se obtiene un producto de estructura laminar estable. Para altas proporciones de EO:PO en el copolímero, tales como (EO106PO70EO106), (EO100PO39EO100) ó (EO80PO30EO80) se produce un mesoporoso cúbico de sílice [11].

Tabla 1.1: Surfactantes no iónicos comerciales.

Tipo de polímero	Estructura
copolímeros en bloque anfílicos	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ <p>PEO-PPO-PEO</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{H}$ <p>PPO-PEO-PPO</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ <p>PEO-PBO-PEO</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ <p>PBO-PEO</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>TETRONIC</p> </div>
óxidos de etileno oligoméricos de cadena alquílica	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ <p>BRIJ</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{H}$ <p>TERGITOL</p> </div> </div>
óxidos de etileno oligoméricos de alquilfenol	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ <p>TRITON</p>
ésteres de sorbitan	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_w-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HC}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ <p>TWEEN</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ <p>SPAN</p> </div> </div>

Concentración de H⁺ (pH).

Las interacciones sílice-surfactante son de gran importancia dado que pueden conducir a materiales mesoestructurados ordenados o desordenados. En particular, el pH puede tener un efecto decisivo en el tipo de interacción surfactante-sílice

La SBA-15 ha sido obtenida en medio ácido a ($\text{pH} < 1$) con HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ ó H₃PO₄ [11]. En estas condiciones, la especie de sílice protonada y cargada positivamente interacciona, preferentemente, con el copolímero más hidrofílico, para promover el autoensamblaje cooperativo entre sílice y el copolímero.

A pH entre valores 2-6, por encima del punto isoeléctrico de sílice ($\text{pH} \sim 2$), no se produce la precipitación o la formación del gel de sílice [11].

A pH ~ 7 solo se obtiene sílice desordenada o amorfas. Debido a que las interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno son menores [11].

Stucky y col [13] mostraron que por encima de un pH ~ 4 se pueden obtener especies de sílice que se encuentran parcialmente ionizadas y se obtienen estructuras desordenadas con canales de tipo gusano (worm-like) [13, 23]. Un método para mejorar la interacción surfactante-sílice a un pH por encima de 4 es mediante la formación de un complejo entre el surfactante no iónico e iones metálicos. Este procedimiento dio lugar a los materiales silícicos mesoporosos denominados MSU (Michigan State University) [24, 25].

Temperatura de reacción:

La síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 se ha reportado entre 35 y 100°C. A temperatura ambiente, se obtienen solo sílice amorfa y productos mal ordenados. Mientras que a temperaturas mayores que 100°C se produce gel de sílice [11].

Variando la temperatura y el tiempo de envejecimiento y de cristalización se pueden ajustar el tamaño de poro y el espesor de la pared de sílice. Altas temperaturas y tiempos de reacción largos dan como resultado tamaño de poro grandes y menor espesor de pared [11].

Fuentes de silicio:

Los alcóxidos de silicio son buenos precursores para la síntesis de los materiales mesoporosos debido a su pureza, rendimiento y alta selectividad durante la reacción. Además se obtiene un buen control sobre la hidrólisis, la condensación y la posibilidad de agregar grupos funcionales. Las fuentes de silicio más apropiadas para la preparación de la SBA-15 son: tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), y tetrapropoxisilano (TPOS). La capacidad de hidrólisis en medio ácido disminuye al aumentar la cantidad de carbonos de la moléculas del alcóxido (TMOS > TEOS > TPOS) [26]

Eliminación del Template

Una vez que se sintetiza el sólido mesoporoso, el template debe retirarse sin originar daño en la estructura porosa. El proceso de calcinación es uno de métodos utilizados con mayor frecuencia, el cual consiste en calentar el material sintetizado a una temperatura cercana a 500°C en flujo de N₂, aire u oxígeno, para quemar las moléculas orgánicas del estructurante dejando intacta la estructura inorgánica. Alternativo al proceso de calcinación se han reportado procedimientos de extracción del template [11].

1.3.4 Estabilidad hidrotérmica

Los materiales mesoporosos de sílice, desde su descubrimiento en 1992, han atraído el interés de científicos por las amplias aplicaciones potenciales en catálisis y adsorción. Sin embargo, los materiales mesoporosos de sílice no han sido ampliamente usados como catalizadores o catalizadores soporte en la industria. Esto se debe principalmente a su poca estabilidad hidrotérmica, bajo condiciones críticas que se emplean en la industria, donde los materiales son frecuentemente expuestos a vapor de agua a 600-800°C, como en el craqueo catalítico.

Cuando la síntesis de la sílice mesoporosa de arreglo hexagonal se realiza en condiciones básicas utilizando tensoactivos catiónicos (M41S), generalmente se obtienen paredes delgadas, por lo que son fácilmente destruidos en vapor de agua como resultado de la rápida hidrólisis de la pared amorfa.

Como se mencionó anteriormente, las sílices mesoporosas ordenadas SBA-15 son sintetizadas con copolímeros tribloque (EOxPOyEOx). Éstos conducen a poros más grandes, bien definidos y organizados, con paredes más gruesas, y, por lo tanto, con una mejor estabilidad térmica.

Se ha demostrado que en vapor de agua a 600°C, los materiales SBA-15 muestran buena estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, a temperaturas más altas estos materiales son fácilmente destruidos, por lo que varios métodos se han desarrollado para mejorar la estabilidad hidrotérmica [27].

Se han realizado varios estudios para mejorar la estabilidad de los materiales ya sea modificando el procedimiento de síntesis o etapas posteriores [27]. Durante la síntesis se pueden agregar sales inorgánicas [28] que puedan mejorar la estabilidad, por ejemplo NaCl.

1.4 Espuma sílicea mesocelular (MCF)

Para sintetizar materiales mesoporosos con mayores diámetros de poro que la SBA-15 se han estudiado diferentes estrategias, tales como [29]:

- Variación de la longitud de cadena del surfactante, principalmente aumentando el tamaño de la parte hidrofóbica del copolímero de tres bloques [5, 11, 14, 30];
- Modificación de la temperatura y tiempo de síntesis (de la hidrólisis, condensación y tratamiento hidrotermal) [31-34];
- Agregado de cosolventes orgánicos, co-surfactantes [35] y/o agentes expansores de micela;
- Agregado de sales al medio de síntesis [34, 36];
- Sustitución o mezcla del precursor síliceo TEOS con metasilicato de sodio [37].

Los procedimientos mencionados solo dan SBA-15 con poros más grandes sin llevar a formar otro tipo de material. Las espumas síliceas mesocelulares (MCF) se obtienen por agregado de agentes expansores (o de hinchamiento) de micelas en una etapa determinada del proceso de síntesis, siendo ésta la única diferencia respecto del procedimiento usado para obtener una SBA-15. Por esto, pueden ser interpretadas como derivados de la SBA-15 sólo que no conservan la estructura ordenada y tamaño de poro y por lo tanto, conforman otra clase de materiales.

Un agente expansor es un reactivo orgánico no polar que se solubiliza en el núcleo hidrofóbico de las micelas de surfactante y las expande, aumentando así el tamaño de poro del material final [38]. Estos compuestos se añaden en el medio de síntesis a la disolución micelar antes de la adición del precursor de sílice, como puede observarse esquemáticamente en la Figura 1.4:

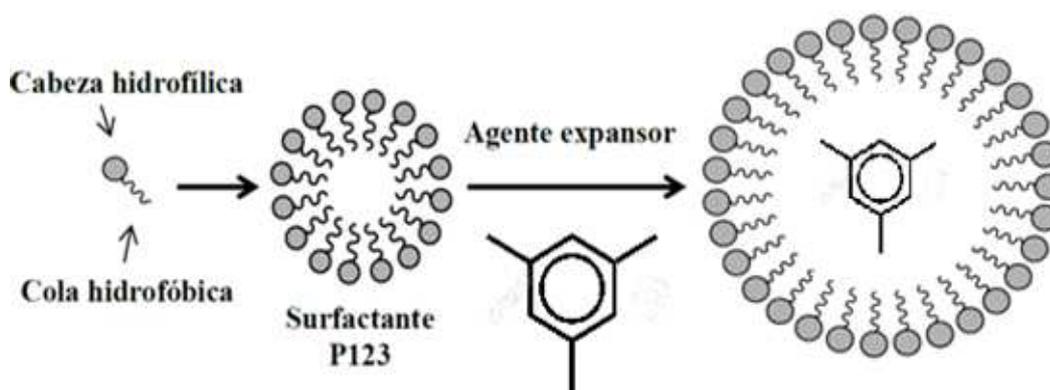


Figura 1.4. Interacción de un agente expansor (1,3,5-trimetilbenceno) con las micelas del surfactante P123.

Cuando Zhao y col., [14] reportaron la síntesis de SBA-15 indicaron que el uso de 1,3,5-trimetilbenceno (TMB), también llamado mesitileno, como agente expansor de micelas, podría incrementar el diámetro de poro entre 5 y 30nm. El grupo de Schmidt-Winkel y col. [39] adicionó al medio de síntesis de la SBA-15 cantidades suficientemente grandes de TMB, lo que derivó en la formación de estructuras mesoporosas tridimensionales ultra-grandes, amorfas, formadas por grandes cavidades esféricas interconectadas por ventanas (Figura 1.5).

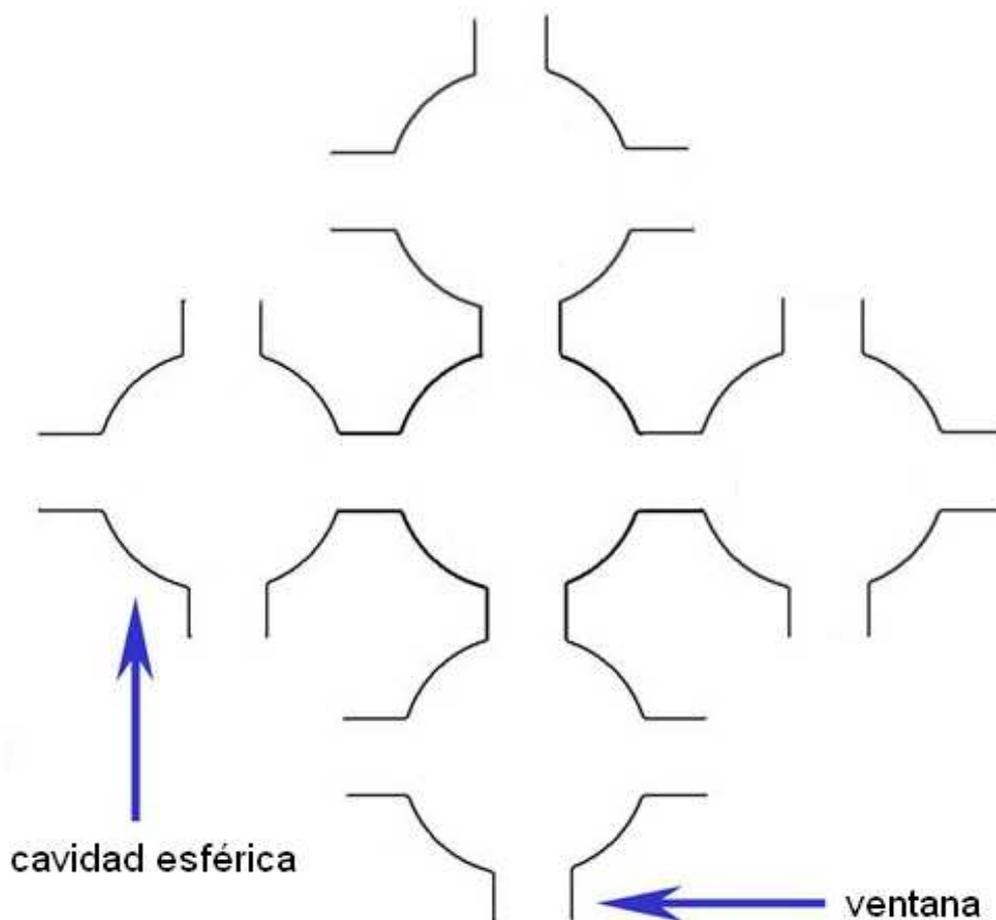


Figura 1.5. Poro de la MCF.

Mediante estudios se observó que el TMB inducía una transformación de la fase altamente ordenada de la mesoestructura tipo SBA-15 a espumas mesocelulares silíceas que se denominaron MCFs [40]. Además, se ha demostrado que cuando la relación másica TMB/P123 es superior a $\sim 0,2$, las micelas cambian su disposición de cilindros a la forma esféricas [41]. El tamaño de las cavidades esféricas se encuentra entre 22 y 42nm y el diámetro de las ventanas se encuentra alrededor de 10nm [41]. El diámetro de cavidad y tamaño de la ventana de las MCF se pueden controlar cambiando la cantidad del agente expansor y la temperatura de síntesis.

También se han utilizado alcanos y benceno sustituido por grupos metil o isopropil como agentes expansores. En el caso de los alcanos, se obtienen estructuras de tipo MCF utilizando octano y nonano, pero con alcanos de 10 o más

átomos de carbono se pueden obtener estructuras con ordenamiento hexagonal (SBA-15) [42].

1.5 Técnicas de caracterización de materiales:

1.5.1 Caracterización textural de sólidos mediante adsorción/desorción de nitrógeno

La adsorción es un fenómeno superficial que se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción.

En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación. En la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos, lo que da lugar a entalpías de adsorción de alrededor de -200kJ/mol.

La fisisorción de nitrógeno es una técnica muy usada para la caracterización de sólidos porosos, debido a la posibilidad de determinar propiedades texturales, tales como:

- a) Superficie específica (m^2/g): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros, V_p (ml/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro, d_p (Å).
- d) Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/ddp = f(d_p)$.

El nitrógeno (N_2 a 77K) es considerado como el mejor adsorbente para el desarrollo de esta técnica debido a que presenta las siguientes ventajas:

- Es económicamente accesible.

- Tiene baja interacción con la mayoría de los sólidos, por lo tanto no presenta adsorción específica (versatilidad).
- Tiene un tamaño lo suficientemente pequeño (0,35nm) que le permite ingresar en la mayoría de los poros.
- Presenta un momento cuadrupolar permanente, responsable de formar una monocapa bien definida en la mayoría de los sólidos
- El experimento se puede realizar desde bajas presiones, hasta la presión atmosférica donde ya el nitrógeno, a la temperatura de trabajo (77K), condensa.

Previo al inicio del análisis por medio de la adsorción de nitrógeno, todas las especies adsorbidas deben ser retiradas de la superficie del adsorbente a través de un proceso de desgasificación. Para ello se expone el sólido poroso a alto vacío a una temperatura determinada.

Luego, la cantidad de gas que adsorba la muestra será proporcional a la masa del sólido sometido al ensayo y será función de la temperatura (T), la presión del vapor (p) y la naturaleza del sólido y del gas.

Conociendo el gas adsorbido y manteniendo la temperatura constante, la cantidad de gas adsorbida será función sólo de la presión del vapor. Si la temperatura de trabajo se mantiene por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, se tiene:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{ gas, sólido}}$$

Siendo n la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido y p_0 la presión de saturación del vapor del gas.

De esta manera se puede definir una isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0) en el intervalo $0 < p/p_0 \leq 1$ [43].

1.5.1.1 Clasificación de las isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de una amplia variedad de sólidos porosos pueden agruparse en seis clases según la clasificación de la IUPAC

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming y E. Teller [44] 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, es una clase poco común pero interesante desde el punto de vista teórico. Cada una de estas isotermas corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido.

Isoterma tipo I: (Figura 1.6.I) La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos hace que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Isoterma tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la 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. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B de la Figura 1.6.II (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la monocapa y comienza la adsorción en multicapas. La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Isoterma tipo III: Son isotermas reversibles, característica de sólidos no porosos o macroporosos. Es convexa respecto al eje p/p_0 y por lo tanto, no exhibe

punto B (Figura.1.6.III). Estas isothermas indican interacciones débiles adsorbato-adsorbente.

Isoterma tipo IV: A bajas presiones se comporta como la isoterma Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. 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 (Figura.1.6.IV).

Isoterma tipo V: Es similar a la isoterma Tipo III, indicando interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencian en que el tramo final no es asintótico y presenta ciclo de histéresis (Figura.1.6.V).

Isoterma tipo VI: O isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Estas representan procesos de adsorción por capas, es decir adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie homogénea respecto del adsorbato (Figura 1.6.VI). La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

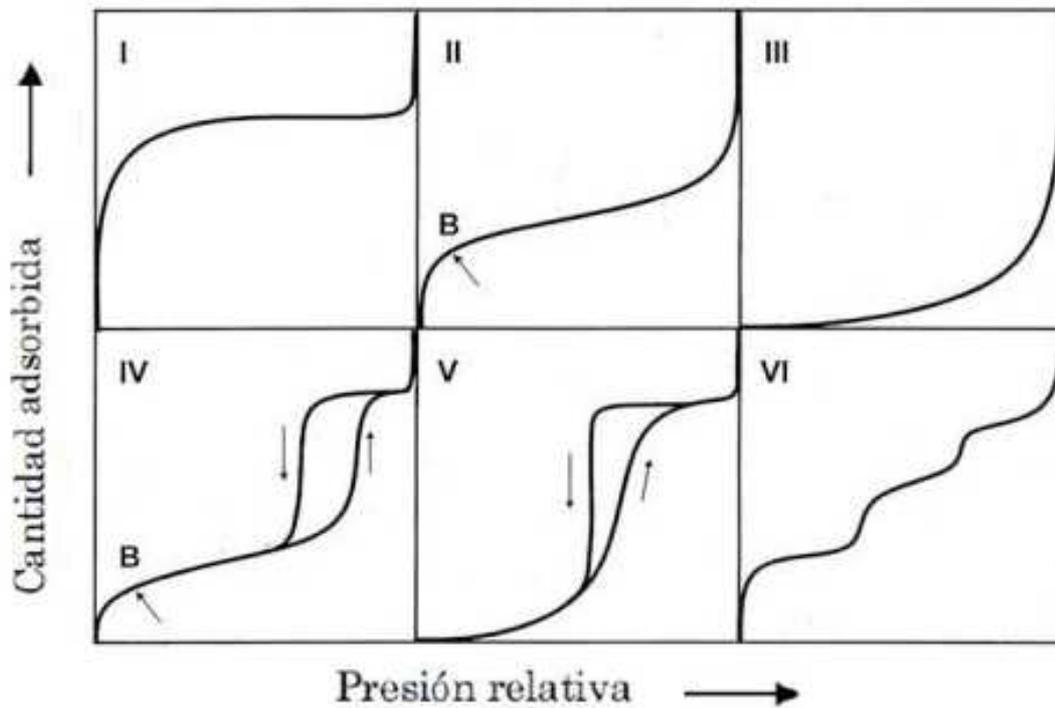


Figura 1.6. Clasificación de las isothermas de adsorción.

1.5.1.2 Condensación capilar

La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y depende de la forma y tamaño de los poros en el adsorbente considerado. A través de este fenómeno es posible determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos debido al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor.

Si la condensación capilar se produce a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, se genera un ciclo de histeresis en la isoterma de adsorción-desorción.

1.5.1.3 Clasificación de los ciclos de histeresis.

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histeresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 1.7) [1]. Las isothermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B respectivamente.

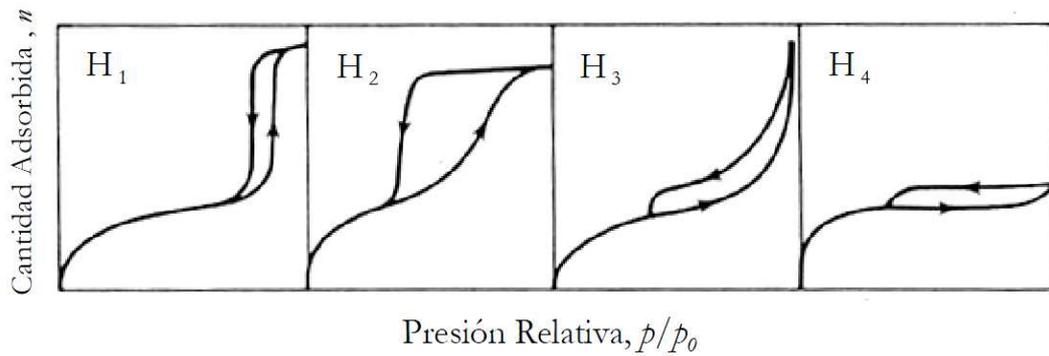


Figura 1.7. Clasificación de los ciclos de histéresis.

Tipo H1: Presenta un ciclo de histéresis angosto, con la rama de adsorción y desorción casi verticales y paralelas entre sí. Es característico de materiales porosos con distribución de tamaño de poro muy estrecha, como por ejemplo las sílices SBA-15 (poros cilíndricos) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

Tipo H2: Se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo, geles de óxido inorgánico y vidrios porosos) tienden a dar lazos de tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida. De hecho, el bucle de H2 es especialmente difícil de interpretar: en el pasado se atribuía a una diferencia en el mecanismo entre los procesos de condensación y evaporación en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (a menudo denominados poros de "botella de tinta"), pero ahora se reconoce que esto proporciona una imagen demasiado simplificada y el rol de los efectos de red debe tenerse en cuenta.

Tipo H3: No presenta un plateau a presiones altas. Es característico de materiales porosos que consisten de aglomerados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas. La distribución de tamaño de poros no es uniforme.

Tipo H4: No presenta un plateau a presiones altas. Este ciclo a menudo se asocia con poros estrechos con forma de hendidura, pero en este caso el carácter de isoterma de Tipo I es indicativo de microporosidad. La distribución de tamaño de poros en este caso es uniforme.

1.5.1.4 Distribución de tamaño de poro

El método más utilizado para el cálculo de la distribución de tamaño de poro es el desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda [45]. En este método se supone que el desprendimiento del adsorbato condensado se realiza paso a paso desde el interior de los mesoporos, conforme se reduce la presión relativa. Debido a que la curvatura del menisco del condensado dentro de los poros depende del tamaño y forma de los mismos, ocurre primero el vaciado de los poros más anchos. La isoterma es seguida desde la presión relativa más alta ($p/p_0 \sim 0,95$) hacia la más baja.

Durante muchos años fue habitual el uso de la rama de desorción para el cálculo de la distribución de tamaños, pero hoy se sabe que dependiendo del sólido, esto puede llevar a una distribución alejada de la realidad. Para determinar qué rama usar hay que tener presente tres problemas relacionados entre sí:

- Efectos de red (bloqueo de poros).
- Condensación demorada.
- Inestabilidad del condensado por debajo de una cierta presión crítica p/p_0

Todos los métodos convencionales para el cálculo de la distribución de tamaño de poro asumen que los procesos fisicoquímicos que ocurren en el llenado-vaciado de un poro son completamente independientes de aquellos que ocurren en los poros vecinos. Se ha llegado a la conclusión de que, por el contrario, durante la etapa de desorción, para que un determinado adsorbato en un poro pueda evaporarse a una cierta presión debe contar con un camino libre de fluido condensado de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos. La probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de bloqueo de poro. Esta idea, junto con la teoría de la percolación, ha sido utilizada por diversos investigadores.

Debido a lo mencionado, el método BJH sobreestimaría la condensación capilar /presión de evaporación y, posteriormente, el tamaño de poro se estaría subestimando.

Por ello, se ha desarrollado un nuevo método (método Villarroel-Barrera-Sapag -VBS) para el análisis de la distribución de tamaño de poro para materiales mesoporos [46]. Éste es un método mejorado en comparación con el método tradicional BJH. El radio de poro (r_p) se calcula por la suma del radio de Kelvin (r_K) [46] y el espesor de película estadístico de nitrógeno adsorbido (t). Teniendo en cuenta que el valor t se obtiene a partir de datos experimentales, la subestimación está dada por el r_K mismo (obtenido por Kelvin sin modificar/original) ecuación 1.1. Para evitar esta subestimación, el método VBS agrega un término de corrección, fc , a la ecuación de Kelvin original, ecuación 1.2. Además, a diferencia del método BJH, el método VBS considera mecanismos apropiados de condensación y evaporación capilar en los mesoporos (para poros cilíndricos y esféricos) e introduce una ecuación adicional para materiales con poros de geometría esférica. Por último, también tiene en cuenta la presencia de microporos en algunos materiales mesoporosos ordenados.

$$\ln (p/p_0) = -(2\gamma V_{liq} \cos\theta)/r_K RT \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$r_K = [-(\gamma V_{liq})/ RT \ln (p/p_0)] + fc \quad \text{Ec. 1.2}$$

Dónde: V_{liq} es el volumen molar del nitrógeno, γ la tensión superficial del nitrógeno líquido, θ el ángulo de contacto (cero para el nitrógeno líquido), T la temperatura absoluta (K) y R la constante de los gases.

1.5.1.5 Determinación del área superficial

El modelo desarrollado por Stephen Brunauet, Paul Emmet y Edward Teller (BET) en los años 40 [47] es el más utilizado para la determinación del área superficial de materiales mesoporosos y finamente divididos.

El modelo asume que:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme a la adsorción).
- Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse por sí solo.
- La idea central del método es que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

La estimación de la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de la monocapa (n_m), se lleva a cabo mediante la ecuación 1.3

$$\frac{p}{n(p_0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} \times \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde n es el volumen de gas adsorbido, n_m es el volumen de la monocapa, C es una constante a una temperatura dada, p_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de experimento y p es la presión de equilibrio de adsorción

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido brinda información acerca de la morfología y la superficie externa de los materiales sintetizados. El microscopio electrónico de barrido está constituido por un haz de electrones, focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. La interacción del haz de electrones acelerados sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos diversos: emisión de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc (Figura.1.8.a). La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada (Figura.1.8.b). Cuando se establece una interacción entre el electrón incidente y los electrones más periféricos de los átomos de la muestra, muchos de estos electrones de valencia son eyectados fuera de la muestra como electrones

secundarios de baja energía. En la interacción de los electrones incidentes cerca del núcleo de los átomos de la muestra, se produce una gran deflexión en la dirección del electrón. De esta manera, estos electrones son dispersados elásticamente hacia atrás y son eyectados fuera del espécimen (electrones retrodispersados o “backscattered”) [48]. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra con una pequeña capa de un metal conductor como el Au.

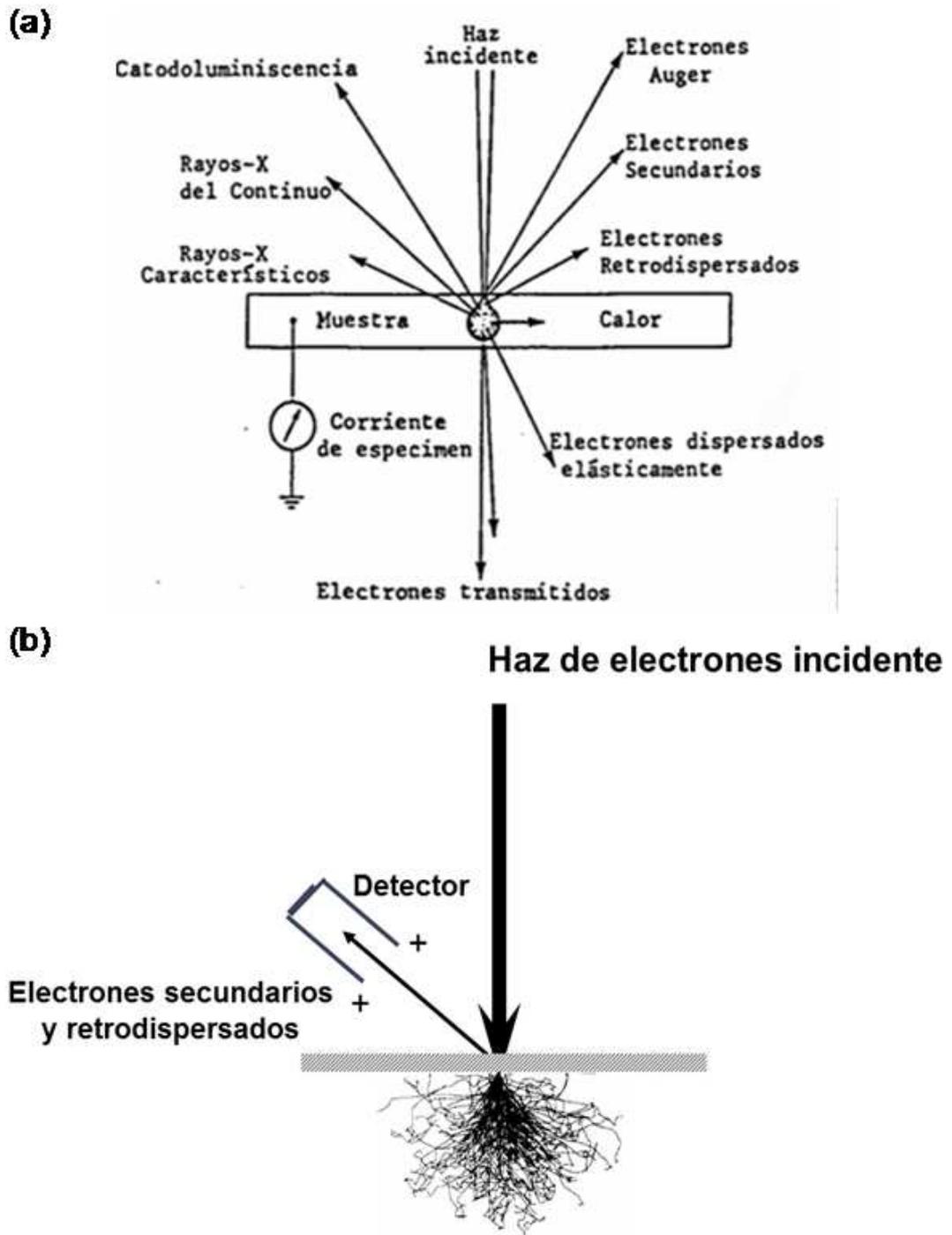


Figura 1.8. Interacción haz de electrones con la muestra (a) y generación de señal por el haz incidente (b).

1.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite determinar el ordenamiento, morfología y dimensiones de los poros de materiales nanoestructurados. Esto se debe a que la observación de la muestra se realiza sobre cortes ultrafinos.

Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores a un par de miles de ångström (Å). Se coloca una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

1.5.4 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite identificar los diferentes grupos funcionales o unidades estructurales presentes en una muestra. La determinación de la estructura molecular se genera por interacción de luz infrarroja con la materia. Esta es una técnica universal dado que se aplica en sólidos, líquidos, gases, semi-sólidos, cristales, polvos policristalinos y polímeros.

La región del infrarrojo abarca las regiones del espectro comprendidos entre los números de onda 12800 y 10cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a $1000\mu\text{m}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la tabla 1.2 y la tabla 1.3 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas y las aplicaciones, respectivamente. La región más utilizada es, con mucha diferencia, la región del infrarrojo medio.

Tabla 1.2: Regiones del espectro infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (μm)	Intervalo de número de onda (cm^{-1})	Intervalo de frecuencias (Hz)
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4.00	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6×10^{12} a 3×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2×10^{13}

Tabla 1.3: Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo.

Regiones espectrales	Tipo de medida	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo cercano	Reflectancia difusa	Cuantitativo	Materiales comerciales sólidos o líquidos
	Absorción	Cuantitativo	Mezclas gaseosas
	Absorción	Cualitativo	Compuestos sólidos, líquidos o gaseosos puros
Infrarrojo medio		Cuantitativo	Mezclas de complejas de gases, líquidos o sólidos
	Reflectancia	Cualitativo	Compuestos sólidos puros o líquidos
	Emisión	Cuantitativo	Muestras atmosféricas
Infrarrojo lejano	Absorción	Cualitativo	Especies inorgánicas puras u organometálicas

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 a otro.

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales [49].

Las vibraciones características de los grupos funcionales mantienen cierta individualidad de molécula a molécula, lo que permite la identificación de compuestos desconocidos.

1.5.4.1 Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan constantemente como consecuencia de la multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces de la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de *tensión* y de *flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre los dos enlaces y son de cuatro tipos: de *tijereteo*, de *balanceo*, de *aleteo* y de *torsión* (Figura 1.9).

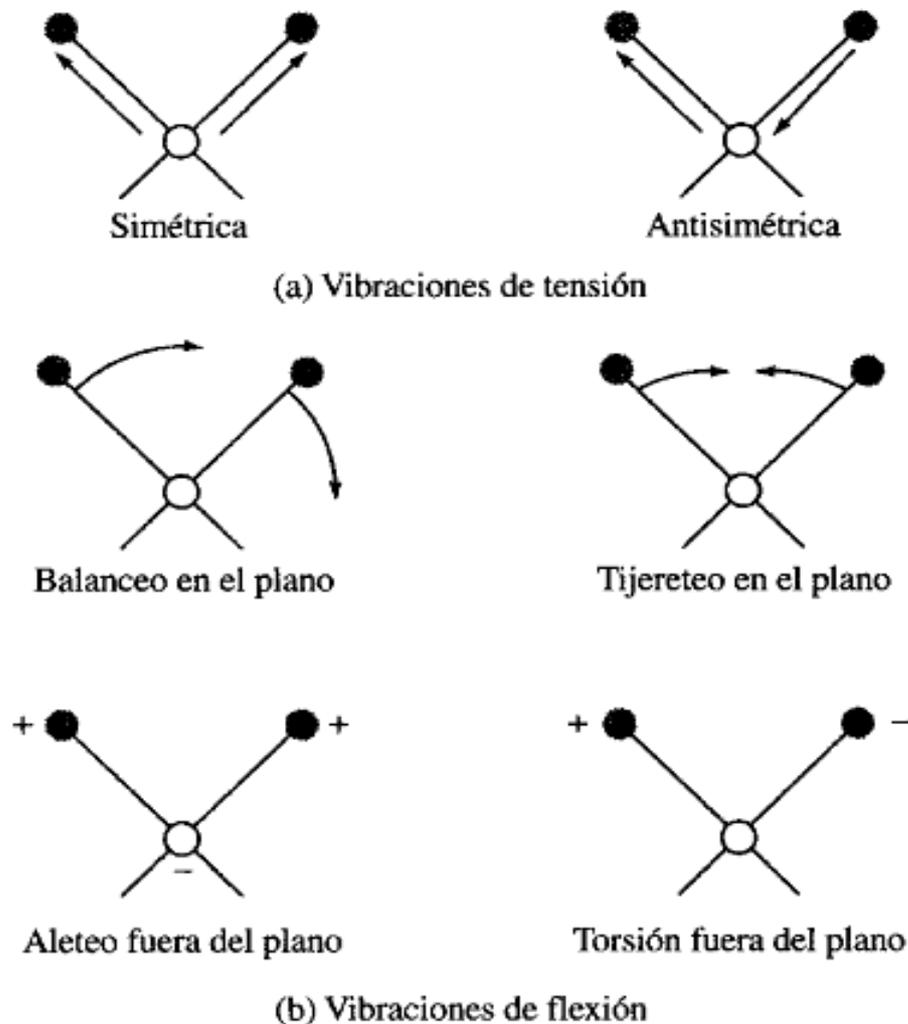


Figura 1.9. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

1.5.5 Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de RX monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre la estructura interna de los sólidos

mesoporosos, como ser el grado de ordenamiento, el tamaño y arreglo de los poros de los materiales.

En el proceso de dispersión los electrones resuenan con la frecuencia de los rayos X que pasan a través de los objetos y emiten ondas secundarias coherentes, que interfieren entre sí.

La Figura 1.10.a muestra una partícula esférica. Suponemos que las ondas dispersas desde los dos puntos indicados hasta un ángulo 2θ tienen una diferencia de trayectoria de 1λ . Si incluimos la dispersión de todos los puntos (electrones), la superposición de ondas con todas las fases posibles conducirá esencialmente a la dispersión en la dirección 2θ como resultado de la interferencia destructiva. Si consideramos ángulos de dispersión más pequeños, las diferencias de fase se vuelven más pequeñas y las ondas comenzarán a imponerse unas sobre las otras. El máximo de dispersión se observará en la dirección del ángulo de dispersión cero, donde todas las ondas están exactamente en fase. Cualitativamente, la curva de dispersión observable será como la curva 1 de la Figura 1.10.c. Si aplicamos lo anteriormente mencionado a una esfera de mayor tamaño (para la misma longitud de onda) las diferencias de ruta de 1λ ocurrirán en ángulos de dispersión más pequeños (Figura 1.10.b) dando como resultado una curva de dispersión más estrecha (curva 2, Figura 1.10.c). Finalmente, para las partículas que son de varios órdenes de magnitud mayor en comparación con la longitud de onda, se produce la dispersión de rayos X a bajos ángulos, o sea, para un objeto de tamaño mayor, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo 2θ menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor [50, 51].

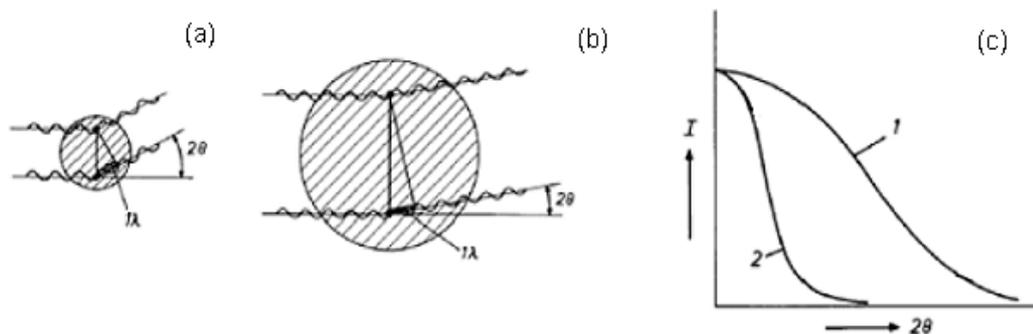


Figura 1.10. Relación entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión.

1.5.6 Espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible

Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible es una de las técnicas más amplia y frecuentemente empleadas en la determinación cuanti/cualitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas.

La base de esta espectroscopía consiste en medir la intensidad de la radiación absorbida a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para ello es utilizada la Ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración:

$$A = -\log T = \log I_0/I = \epsilon bc \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, b la longitud de ruta a través de la muestra y c la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda, ϵ es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene como unidades $1/M \cdot cm$.

Espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la

muestra (I_0). La relación I/I_0 es llamada transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = -\log (\%T) \quad \text{Ec. 1.5}$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector [52].

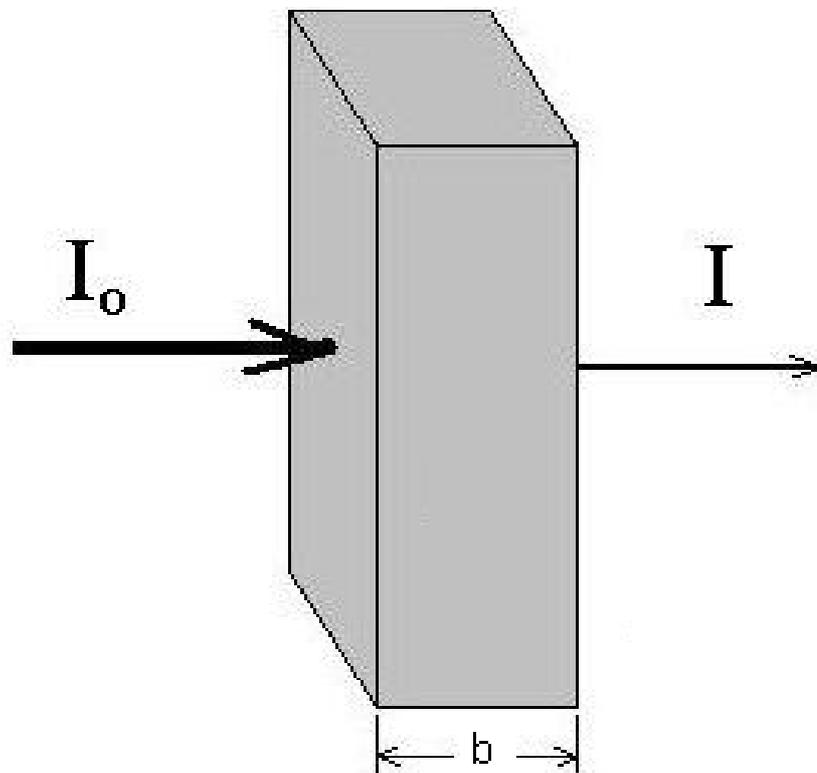


Figura 1.11. Cubeta del espectrofotómetro UV/visible.

1.6 Referencias

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierrotti, J. Rouquerlot, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
- [2] A. F. Cronstedt, *Kongliga Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm.* 1756, 17, 120-123.
- [3] A. Corma, *J. Catal.* 2003, 216, 298-312.
- [4] C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.* 1992, 359, 710-712.
- [5] J. S. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.
- [6] C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, *Synthetic mesoporous crystalline material*, U. S. Patent 5,057,296, 1992.
- [7] C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, *Synthetic mesoporous crystalline material*, U. S. Patent 5,098,684, 1992.
- [8] J. S. Beck, C. W. Chu, I. Johnson, C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, *Synthesis of mesoporous crystalline material*, U. S. Patent 5,108,725, 1992.
- [9] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992, 6, 127-149.
- [10] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3151-3168.
- [11] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024-6036.
- [12] P. D. Yang, D. Y. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 1998, 10, 2033-2036.
- [13] J. M. Kim, Y. J. Han, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 2000, 2437-2438.

- [14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548-552.
- [15] J. Lei, J. Fan, C. Yu, L. Zhang, S. Jiang, B. Tu, D. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 73, 121-128.
- [16] S.L. Hruby, B.H. Shanks, *J. Cat.* 2009, 263, 181-188.
- [17] M. V. Regí, A. L. Doadrio Villarejo. Instituto de España real academia de España, Monografía XIX, Impreso en Realigraf, Madrid, 1999.
- [18] J.M. Seddon, M. E. Raimondi, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* 2000, 347, 221-229.
- [19] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, *Chem. Mater.* 2004, 16, 889-898.
- [20] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992, 6, 127-149.
- [21] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, *Langmuir*, 2001, 17, 5398-5402
- [22] B. Z. Tian, X. Y. Liu, Z. D. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *J. Solid State Chem.*, 2002 167, 324-329.
- [23] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 516-518.
- [24] W. Z. Zhang, B. Glomski, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1999, 1803-1804.
- [25] S. A. Bagshaw, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 831-840
- [26] T.N.M. Bernards, M.J. van Bommel, A.H. Boonstra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, 134, 1-13.
- [27] F. Zhang, Y Yan, H Yang, Y. Meng, Y. Chenzhong, Bo Tu, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 8723-8732.
- [28] Bharat L. Newalkar, Sridhar Komarneni, *Chem. Mater.* 2001, 13, 4573-4579.
- [29] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2821-2860.
- [30] Q.S. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science*, 1995, 268, 1324-1327.
- [31] T. Yamada, H.S. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.* 2002, 56, 93-96.

- [32] K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M. Takemori, *Chem. Mater.* 2004, 16, 899-905.
- [33] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 93, 331-343.
- [34] Z.W. Jin, X.D. Wang, X.G. Cui, *Colloids Surf. A*, 2008, 316, 27-36.
- [35] W.H. Zhang, L. Zhang, J.H. Xiu, Z.Q. Shen, Y. Li, P.L. Ying, C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 89, 179-185.
- [36] C.V. Teixeira, H. Amenitsch, P. Linton, M. Linden, V. Alfredsson, *Langmuir*, 2011, 27, 7121-7131.
- [37] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, 5049-5053.
- [38] J.L. Ruggles, E.P. Gilbert, S.A. Holt, P.A. Reynolds, J.W. White, *Langmuir*, 2003, 19, 793-800.
- [39] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D.Y. Zhao, P.D. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 254-255.
- [40] P. Schmidt-Winkel, C.J. Glinka, G.D. Stucky, *Langmuir*, 2000, 16, 356-361.
- [41] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P.D. Yang, D.Y. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying, *Langmuir*, 2000, 16, 8291-8295.
- [42] H. Zhang, J.M. Sun, D. Ma, X.H. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D.S. Su, R. Schlogl, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7440-7441.
- [43] K. Unger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, 11, 267-278.
- [44] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723.
- [45] E. P. Barrer, L. G. Joynner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 73, 373-380.
- [46] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014, 200, 68-78.

- [47] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J.Chem. Soc. Chem., 1938, 60, 309-319.
- [48] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw and Hill Madrid, España, 2001. Cap 21.
- [49] D. Skoog, F. Holler, T Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw and Hill Madrid, España, 2001. Cap 16.
- [50] O. Glatter, O. Kratky, Small-angle X-ray Scattering. Academic Press, London, 1982.
- [51] V. G. Porod, Fortsetzung und Schlug arts Kolloid-Z, 1952, 125,1, 51
- [52] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw and Hill Madrid, España, 2001. Cap 14.

Capítulo II

Aplicaciones durante la tesis

Capítulo II. Aplicaciones durante la tesis

2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso en el que el adsorbato interactúa con la superficie del adsorbente.

Es conveniente considerar que la capa interfacial comprende dos regiones: la capa superficial del adsorbente (a menudo denominada simplemente la superficie adsorbente) y el espacio de adsorción en el que puede producirse el enriquecimiento del adsorbato. El material en el estado adsorbido se conoce como el adsorbato, a diferencia del adsorbente, es decir, la sustancia en la fase fluida que puede adsorberse. Cuando las moléculas del adsorbente penetran en la capa superficial y entran en la estructura del sólido a granel, se utiliza el término absorción. En algunas ocasiones es difícil, imposible o irrelevante distinguir entre adsorción y absorción: entonces es conveniente usar el término más amplio sorción que abarca ambos fenómenos y usar los términos derivados sorbente y sorbato. El término adsorción también se puede utilizar para denotar el proceso en el que las moléculas de adsorción se transfieren a, y se acumulan en, la capa interfacial [1].

Los tres tipos básicos de interacciones adsorbato-adsorbente que contribuyen a que se manifieste el fenómeno de adsorción son:

- De dispersión
- Electrostáticas
- Enlace químico

Considerando el caso de adsorción física, la energía de interacción o potencial adsorbato-adsorbente puede escribirse como (ecuación 2.1)

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_{Ind} + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

Φ_D = energía de dispersión

Φ_R = energía de repulsión de corto alcance

Φ_{Ind} = energía de inducción (interacción entre el campo eléctrico y un dipolo inducido)

$\Phi_{F\mu}$ = interacción entre campo eléctrico y un dipolo permanente

Φ_{FQ} = interacción entre gradiente de campo eléctrico y un cuadrupolo

Las primeras dos energías operan en todos los sistemas sorbato-sorbente y son no específicas. Las otras tres se originan a partir de las cargas que se encuentran sobre la superficie del adsorbente. La magnitud de las fuerzas de atracción que generan estas interacciones se detalla en la Figura 2.1 [2].

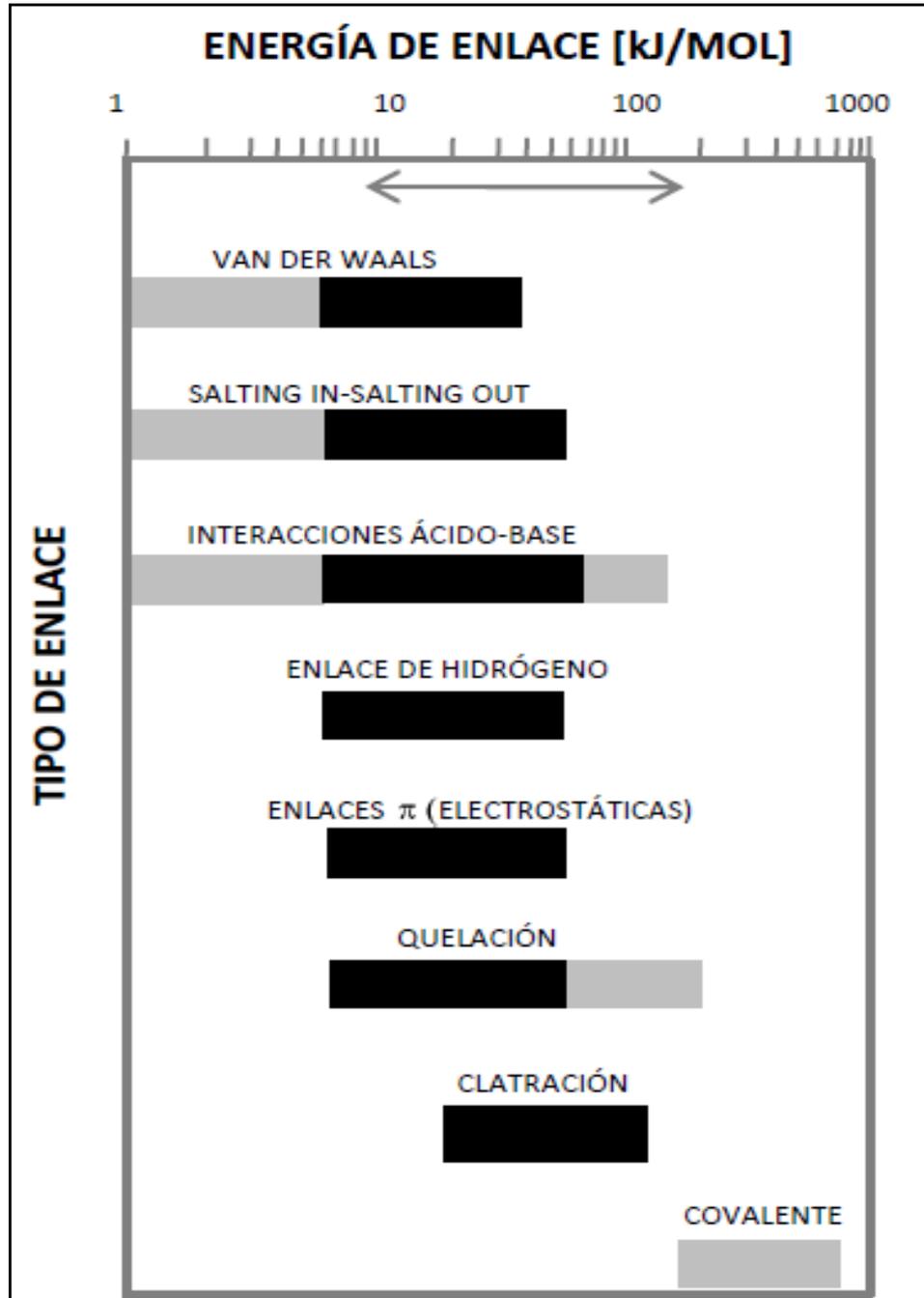


Figura 2.1. Energía de enlace para distintos tipos de interacciones.

2.1.1 Equilibrio de adsorción.

Cuando se ponen en contacto un adsorbente sólido con un fluido que contiene un soluto, el sistema evoluciona de tal forma que el soluto se transfiere hacia la superficie del sólido, quedando retenido en él. Este proceso ocurre hasta que se alcanza el equilibrio dinámico entre las dos fases. En este momento la fase fluida

posee una concentración de soluto C, mientras que en la fase sólida la cantidad de soluto por unidad de masa de adsorbente es m. Los valores de C y m en el equilibrio dependen de la temperatura y la función que expresa la variación de la cantidad de soluto retenida por el adsorbente (m) con la concentración del mismo en fase fluida (c), recibe el nombre de isoterma de adsorción. Este tipo de isotermas pueden tener diferentes formas, en la Figura 2.2 se representan isotermas típicas, que se pueden presentar en distintos tipos de sistemas soluto-adsorbente.

La obtención teórica de la isoterma de adsorción puede basarse en consideraciones cinéticas o termodinámicas, siendo más intuitiva la primera de ellas. Además depende de si se considera que el soluto es retenido por el adsorbente en una o en varias capas moleculares.

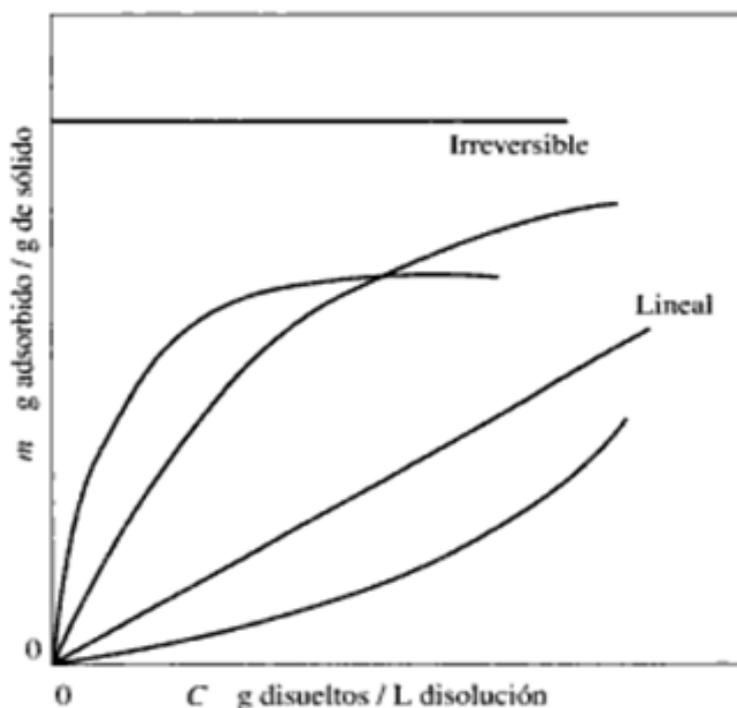
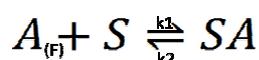


Figura 2.2. Tipos de isotermas de adsorción.

Uno de los casos más sencillos e intuitivos es la adsorción de un único adsorbato en una sola capa molecular. Así, se supone que el soluto A en fase fluida es adsorbido por el sólido S, según el mecanismo cinético:



La velocidad de adsorción de A vendrá expresada por la ecuación 2.2:

$$r_A = k_1 C_A (m_0 - m_A) - k_2 m_A \dots \text{Ec. 2.2}$$

Siendo r_A = Velocidad de adsorción de A.

C_A = Concentración de A en la fase fluida.

m_0 = Concentración máxima de A retenido por el adsorbente.

m_A = Concentración de A retenido por el adsorbente.

En el equilibrio de adsorción $r_A = 0$, por lo que se obtiene la ecuación 2.3:

$$k_1 C_A (m_0 - m_A) = k_2 m_A \dots \text{Ec. 2.3}$$

Pudiendo definir la constante de equilibrio de adsorción como (ecuación 2.4)

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{m_A}{C_A (m_0 - m_A)} \dots \text{Ec. 2.4}$$

De la que se obtiene la ecuación 2.5:

$$\frac{m_A}{m_0} = \frac{K C_A}{1 + K C_A} \dots \text{Ec. 2.5}$$

Ecuación denominada isoterma de Langmuir, y a la que se ajustan bastante bien muchos datos experimentales de diferentes sistemas.

La isoterma de Langmuir es válida para la adsorción en monocapa de un soluto a partir de una solución líquida y sin interacción entre los iones adsorbidos. Describe la adsorción sobre la superficie a través de energía uniforme, y sin adsorción en el plano de superficie de la transmigración. El modelo de adsorción de Langmuir supone que las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente con la distancia. La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente [3].

Sin embargo, una de las ecuaciones más utilizadas (ecuación 2.6) es la isoterma de Freundlich, que es una ecuación empírica de la forma:

$$m_A = K (C_A)^n \dots \text{Ec. 2.6}$$

En la que K y n son parámetros cuyos valores son función del tipo de sistema adsorbato-adsorbente y de la temperatura. La determinación de estos parámetros debe realizarse experimentalmente [4].

La ecuación de la isoterma de equilibrio de Freundlich es utilizada para la descripción de la adsorción multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo es aplicable a la adsorción en superficies heterogéneas mediante una distribución de energía uniforme y adsorción reversible. La inversa del parámetro n da una indicación de la intensidad de la adsorción o heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero. Si $1/n < 1$, la adsorción es un proceso físico favorable [5].

Los procesos de adsorción tienen una gran dependencia con la temperatura. Para lograr una mejor comprensión del fenómeno de adsorción en función de la temperatura es necesario realizar un análisis termodinámico del proceso, donde se evalúen la espontaneidad, la cantidad de energía intercambiada y la irreversibilidad del mismo.

El cambio de energía libre de Gibbs ΔG^0 indica el grado de espontaneidad del proceso de adsorción. Para que ocurra una adsorción significativa, los cambios de adsorción de energía libre, ΔG^0 , deben ser negativos. La ecuación 2.7 representa el cambio de energía libre de Gibbs del proceso de adsorción

$$-\Delta G^{\text{ads}} = -RT \ln K \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura expresada en grados Kelvin. El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio se determina con la ecuación 2.8:

$$\ln K = \Delta S^{\text{ads}}/R - \Delta H^{\text{ads}}/RT \dots \dots \dots \text{Ec. 2.8}$$

De donde se pueden extraer los valores de la pendiente $-\Delta H^{\text{ads}}/R$ y la intersección $\Delta S^{\text{ads}}/R$ obteniéndose las entalpía estándar (ΔH^{ads}) y entropía (ΔS^{ads}) para el fenómeno de adsorción. Valores positivos y pequeños del cambio de entalpía estándar (ΔH^0) indican que:

- El proceso es endotérmico.
- La adsorción es de naturaleza física.
- Las fuerzas de atracción son débiles.

Los valores positivos de ΔS^{ads} indican un aumento irregular de la aleatoriedad en la interfaz sólido-solución durante la adsorción [1, 6, 7].

2.2 Liberación controlada

Existen diferentes tipos de liberación controlada en función del método de preparación y del mecanismo que regule dicha liberación [8]. Se puede mencionar diversos mecanismos de liberación, encontrándose entre ellos los denominados sistemas químicos, que se caracterizan por la inmovilización de una sustancia que se aloja en la superficie o en el volumen de una matriz contenedora, y que luego se libera por un proceso de degradación de dicha matriz (de la superficie o del *bulk*, unido a difusión) [9]. Merecen mencionarse también los mecanismos basados en sistemas inteligentes, donde la liberación se regula mediante estímulos externos tales como campos magnéticos, ultrasonido, pH, luz, etc. [10], o el mecanismo de los sistemas físicos. En estos últimos el control de la liberación más comúnmente utilizado se basa en un proceso de difusión de la sustancia de interés desde reservorios sólidos no degradables en los que la sustancia se encuentra previamente adsorbida o dispersada [11]. En este último caso citado, la eficacia de cada sistema matriz-sustancia para controlar la cantidad liberada depende no sólo de la cantidad máxima de sustancia que la matriz es capaz de albergar en sus poros, relacionada con su volumen de poros, sino también de la cinética de su liberación. Esta cinética depende a su vez del tamaño y forma de poro de esta matriz, factores muy importantes que junto a la naturaleza de la superficie de los poros generalmente definen la velocidad del proceso de liberación controlada [12].

La liberación de sustancias encapsuladas en matrices mesoporosas es un proceso difusional cuya fuerza impulsora es la diferencia de concentración entre el medio y el interior del poro. Según el modelo propuesto por T. Roseman y W. Higuchi [13] la cantidad de sustancia liberada es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo y la velocidad de liberación disminuye gradualmente. La cinética de liberación de la sustancia está gobernada por sus propiedades físicas, particularmente por su peso molecular y su solubilidad en el fluido del medio; por las propiedades físicas de la matriz; por su geometría; y por la cantidad de

sustancia incorporada. La velocidad de difusión depende del área superficial y del coeficiente de difusión de la sustancia adsorbida.

2.3 Elaboración de pinturas

2.3.1 Aspectos generales

Desde un punto de vista fisicoquímico una pintura líquida es un sistema disperso, constituida generalmente por sólidos finamente particulados dispersados en un medio fluido (vehículo). El ligante o formador de película (sustancias filmógenas o aglutinantes) es la base del vehículo que está dispuesto en un solvente o mezcla solvente al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes [14-18].

Desde un punto de vista técnico-económico la selección de un esquema de pintado debe contemplar el empleo de materiales de bajo costo con repintado frecuente o bien la especificación de productos más costosos con una mayor vida útil en servicio. La evaluación de costos debe considerar las dimensiones de la estructura a pintar, las condiciones operativas, la preparación de la superficie, las pinturas, la mano de obra, el recambio de áreas corroídas, intervalos de repintado, seguros e impuestos. Considerando también las tareas de mantenimiento requeridas a lo largo de toda la vida útil de la estructura, cuando se selecciona el tipo de sistema de pinturas, resulta generalmente conveniente optar por pinturas altamente eficientes a pesar de presentar un costo ligeramente más elevado [15].

En general, las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación del solvente y, en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película. Finalizado el proceso de secado/curado se puede lograr una película brillante, semibrillante o mate con el fin de proteger y mejorar además el aspecto general del sustrato [14-18].

Las pinturas que se utilizan con mayor frecuencia debido a su excelente adhesión y retención de propiedades decorativas y protectoras al estar expuestas a la intemperie, son las de base acuosa, llamadas Látex.

Las pinturas Látex se emplean para la protección de mamposterías, pisos, para mantenimiento industrial y hasta sobre metales desnudos. Están compuestas, principalmente, por partículas poliméricas dispersas en agua, estabilizadas mediante agentes emulsificantes y espesantes, formando así suspensiones concentradas de partículas sólidas discretas y esféricas, relativamente pegajosas de un material resinoso en agua.

Las propiedades de las películas de pintura frecuentemente consideradas son la adecuada retención de brillo (fenómeno superficial) y de color (propiedad inherente a todos los componentes del sistema), nulo o reducido tizado (degradación del material polimérico por la acción de la fracción UV de la luz solar) y dureza compatibilizada con la flexibilidad requerida (satisfactoria eficiencia plastificante durante el envejecimiento). Otras propiedades destacables son su elevada resistencia tanto a la abrasión húmeda como a la generación de grietas [17]. La principal desventaja de los látices es su susceptibilidad ante el ataque microbiano, por ser pinturas en base acuosa. Las bacterias desarrollan su ciclo biológico esencialmente en el envase, tomando como nutrientes algunos componentes orgánicos. Los hongos, por su parte, se desarrollan fundamentalmente en películas seca. Por estos motivos es relevante el estudio y las posibles mejoras en la incorporación de biocidas a la formulación de los látices [15].

El secado de un látex conduce a que las partículas resinosas se adhieran fuertemente entre sí debido a la creciente tensión superficial ocasionada por la disminución de las distancias entre partículas del copolímero. La pérdida de agua puede suceder ya sea por su evaporación a la atmósfera y/o por la absorción de un sustrato poroso. La contracción de la película involucrada en esta etapa genera la coalescencia (fusión en frío de las partículas resinosas) alrededor de las partículas del pigmento/carga, lo cual conduce a una disposición más o menos densamente empaquetada. La compactación del pigmento para alcanzar un alto valor en la película seca es lograda principalmente por deformación plástica de las partículas del copolímero, generalmente asistida por un agente coalescente [14, 15, 17].

2.3.2 Componentes de las pinturas

Entre los principales componentes utilizados para elaborar pinturas se encuentran los disolventes, aglutinantes, pigmentos y aditivos. Se conocen en la industria de las pinturas como materias primas, aunque estén lejos de serlo en un sentido estricto. El proceso de fabricación de una pintura consiste en una premezcla del pigmento con una parte del disolvente en la dispersión o molienda de esta mezcla, completado de la misma forma con los restantes componentes de la fórmula, el ajuste de color, de viscosidad y demás características de control, y finalmente el filtrado o centrifugado. [19].

Los disolventes volátiles utilizados para lograr la viscosidad adecuada de aplicación son el tercer grupo fundamental de componentes de pinturas. Aunque no permanecen en las películas una vez secas son necesarios para el proceso de aplicación de las mismas, las cuales finalmente secarán con el debido brillo además de exhibir una uniformidad del espesor de la película y carencia de irregularidades en su superficie [20, 21].

Los aglutinantes o ligantes se elaboran a base de resinas, aceites y plastificantes. Ofrecen características como color, dureza o flexibilidad, adherencia, resistencia al calor, a la luz, a la humedad, agentes químicos y atmosféricos entre otros, por lo que, para llevar a cabo una formulación acertada de sus componentes se requiere conocer las características de su comportamiento [16, 22, 23].

El pigmento proporciona color, consistencia, duración, brillo, efecto sobre la viscosidad del vehículo. Una pintura sin pigmento, solo con disolvente, recibe el nombre de barniz o laca, no tiene carácter de inhibidor, ni ejerce ningún tipo de protección catódica, su acción protectora se limita al efecto barrera [20, 21].

Los aditivos se emplean por regla general en pequeñas proporciones para modificar las características generales de diferentes maneras. Se nombran de acuerdo con su modo de acción [24].

La formulación de una pintura eficiente requiere conocer las propiedades intrínsecas de los diferentes componentes involucrados y además establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos tanto durante la elaboración y almacenamiento del producto como en servicio luego de la aplicación sobre una superficie.

2.3.3 Formación de la película.

El mecanismo de formación de la película puede ser de naturaleza física (secado) y/o química (curado).

- Secado: Es el pasaje de la película de pintura líquida, en forma de capa delgada aplicada sobre un sustrato, al estado sólido por la evaporación de la mezcla solvente. Las propiedades fisicomecánicas de la película (flexibilidad, dureza, adhesión, etc.) dependen fundamentalmente del componente resinoso que conforma el ligante. A las composiciones que forman película exclusivamente por cambios físicos (evaporación de los disolventes y diluyentes) se las denomina termoplásticas. Estas películas se caracterizan por la imposibilidad de re-disolverse al estar en contacto con solventes similares a los empleados en su elaboración. Las pinturas de naturaleza termoplástica exhiben en general un rápido secado.

- Curado: Se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito). A las pinturas que completan la formación de película a través de reacciones químicas (mecanismo combinado de secado/curado) se las denomina pinturas convertibles. Las reacciones químicas pueden darse con elementos del medio ambiente o con agentes que se incorporan a la formulación. Otros métodos de curado incluyen radiación infrarroja, UV o de electrones [25, 26].

2.3.4 Prevención del desarrollo microbiano en pinturas

Los sustratos absorbentes tales como madera, mampostería, yeso, etc. son usualmente atacados por microorganismos; como consecuencia de ello, sus propiedades físico-mecánicas pueden ser sensiblemente modificadas. Previo a la aplicación de la pintura, las superficies deben ser adecuadamente desinfectadas; la eficiencia del tratamiento previo incide significativamente sobre el desempeño de la película formada en el sustrato [27].

Por su parte, las pinturas presentan cambios deteriorantes en el envase (pérdida de viscosidad, descenso de pH, presencia del olor característico de la putrefacción, eliminación de gases, etc.) [28] así como en la película seca

(ablandamiento, formación de puntos oscuros que generan una pobre apariencia; etc.) como consecuencia de la acción biológica. Los microorganismos atacan los componentes biodegradables incluidos en la formulación, los que se comportan como nutrientes para sus funciones vitales [15, 18].

La pintura en base acuosa resulta un medio de cultivo adecuado para la formación de bacterias, pues está formada en gran parte por agua y materia orgánica. Si además esta pintura debe permanecer almacenada por un tiempo prolongado, concurren las condiciones ideales para que se formen colonias bacterianas que contaminarán el producto provocando su pudrición. Así pues, son necesarios los agentes biocidas.

Un biocida es una sustancia que inhibe el crecimiento microbiano y que se utiliza en las pinturas para proteger al recubrimiento en envase y también para evitar el ataque microbiano cuando el recubrimiento ya está aplicado en un sustrato. El desarrollo microbiano incluye bacterias aerobias y anaerobias, hongos y algas que se adaptan a vivir en estos ambientes y generan graves daños en el producto final, en el envase y/o en los equipos e instalaciones [18].

Las políticas de protección del medio ambiente, llevaron a que los ingredientes activos de los biocidas fueran cambiando con el tiempo. Desde los años 60, los biocidas han ido reemplazándose cuando se ha descubierto o sospechado de efectos dañinos. En las últimas décadas han sido aplicados los biocidas de bajo peso molecular, tales como el clorhidrato de fenol, derivados de isotiazolinonas, así como las sales y complejos de metales (normalmente Zn, Ag y Cu) [29] que son estables bajo condiciones de proceso exigentes (pH extremos, elevadas o muy bajas temperaturas, altas concentraciones de solutos, etc.) [30].

2.3.4.1 Propiedades de los biocidas.

En general el término biocida se refiere colectivamente a fungicidas, alguicidas y bactericidas. La selección del biocida adecuado para la formulación de una determinada pintura, se basa en considerar las siguientes propiedades:

- Amplio espectro de actividad.

- Adecuada permanencia y estabilidad.
- Baja o nula toxicidad para el ser humano.
- Baja presión de vapor.

Es de destacar que la potencia de los biocidas puede estar influenciada por las condiciones ambientales y, particularmente, por la habilidad de los microorganismos para oxidarlos o modificarlos en conjunción posiblemente con la fracción ultravioleta de la luz solar. Finalmente, cabe mencionar que existe aún hoy una clara necesidad de coordinar esfuerzos de investigación para evaluar la susceptibilidad de un amplio rango de materiales al deterioro microbiano y para seleccionar los biocidas adecuados en cada caso particular [15, 31].

Se distinguen tres grandes clases de materiales con actividad biológica: bactericidas y bacteriostáticos, fungicidas y fungistáticos y aquellos que son biológicamente activos para casi todos los microorganismos. Los bactericidas, son aquellos que producen la muerte de bacterias y generalmente tienen un efecto moderado sobre hongos y esporas mientras que los bacteriostáticos inhiben el crecimiento de las colonias. Los fungicidas actúan sobre los hongos pero tienen un efecto moderado sobre las bacterias; los fungistáticos evitan el crecimiento de las colonias de hongos. La tercera clase de biocidas, como ya se mencionó, es efectiva tanto contra bacterias como contra hongos [15, 31].

Para la selección de los biocidas, resulta importante diferenciar entre la preservación en el envase, la protección de la película y la conservación del sustrato.

Protección en el envase: Las bacterias involucradas en la contaminación de pinturas son generalmente del tipo Gram negativas; éstas tienen células con múltiples membranas de pared fina, lo que las hace menos permeables que las Gram positivas y en consecuencia más resistentes a la acción de los biocidas.

Los bactericidas y/o bacteriostáticos idealmente deben ser adicionados, al menos en forma parcial, en la primera etapa en la preparación de un látex con el fin de asegurar su presencia desde el inicio del proceso. Estos biocidas deben ser

solubles en agua ya que las bacterias tienen una intensa actividad preferentemente durante la producción, el transporte y el almacenamiento [15, 27, 28, 31].

Los productos organomercuriales, organoestánnicos y clorofenoles son muy efectivos; sin embargo, debido a su toxicidad son actualmente reemplazados por biocidas orgánicos libres de cationes pesados.

Actualmente se emplea un gran conjunto de sustancias emergentes de la reacción del formaldehído con alcoholes, amidas y aminas; también se emplea frecuentemente clorometil isotiazolinona, metil isotiazolinona, metilcloroacetamida y tetrametilolacetilina diurea.

Protección de la película: Los biocidas utilizados deben ser insolubles en agua con el fin de permanecer en el interior de la película durante su exposición en servicio. Los biocidas que se utilizan actualmente incluyen compuestos orgánicos con S y N en su estructura, frecuentemente cíclicos, tales como los ditiocarbamatos, derivados de la tioftalimida, derivados de la benzimidazol y compuestos de trialkil estaño. Recientes desarrollos incluyen modernos biocidas que contienen iones metálicos esterilizantes insertados en soportes cristalinos; su mecanismo de acción consiste en un proceso de intercambio de iones, lo cual permite una lixiviación controlada que no resulta peligrosa para la salud del hombre. Un ejemplo exitoso está dado por un producto que contiene iones plata en el interior de la estructura de zeolitas [32, 33]. Otra línea de trabajo está dada por el desarrollo de polímeros microbiológicamente activos, insolubles en agua, que tienen un efecto basado en una interacción electrostática con la superficie de la celda microbiana, sin penetrar en ella. Estos polímeros biocidas, ecológicamente aceptables, ofrecerían una prolongada protección.

2.3.4.2 Las isotiazolinonas

Las isotiazolinonas se utilizan para controlar el crecimiento de microorganismos tales como bacterias, hongos y levaduras. Generalmente son compatibles con la mayoría de componentes de formulaciones industriales. Estos biocidas han demostrado elevada eficacia y rendimiento en el control microbiano para diversas aplicaciones industriales, tales como sistemas de agua de enfriamiento, tanques de almacenamiento de combustible, sistemas de agua de pulpa y papel, sistemas de

extracción de petróleo, conservación de la madera, agentes antiincrustantes, industria cosmética y en la industria de pinturas [34-38]. Sin embargo, estos biocidas son propensos a la lixiviación bajo condiciones húmedas debido a su alta solubilidad en agua, lo que resulta en un aumento de las concentraciones requeridas durante el procesamiento inicial. En la etapa de elaboración se requiere de la acción rápida del biocida para la protección temprana de la pintura debido a la gran cantidad de microorganismos que se encuentran en los componentes de la misma (materias primas). Durante el almacenaje y transporte debe continuar la acción biocida debido a que los productos metabólicos de los microorganismos pueden modificar el pH así como otras propiedades deteriorando la pintura.

La formulación de isotiazolinonas más comúnmente utilizada en la industria de las pinturas es la mezcla al 1.5% P/P de cloro metil isotiazolinona (CMIT) y metil isotiazolinona (MIT) (Figura. 2.3) en relación 3:1 [39].

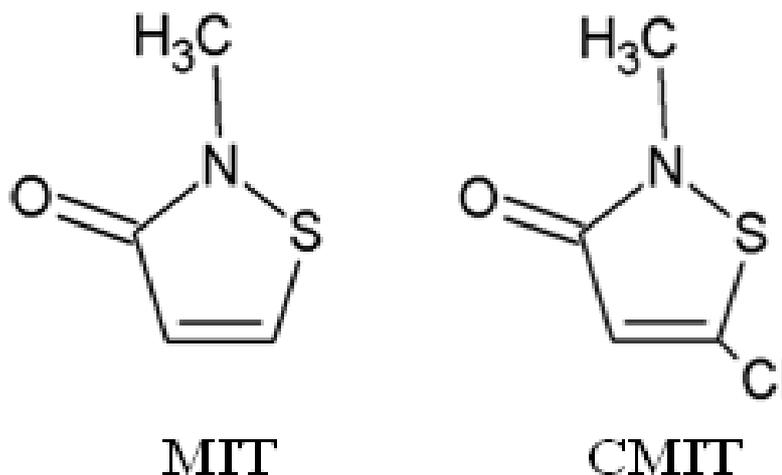


Figura 2.3. Estructura química de metil isotiazolinona y cloro metil isotiazolinona.

El mecanismo de acción de la mezcla CMIT/MIT se basa en sus características electrofílicas, las que le permiten reaccionar con ciertas enzimas, inhibiendo el crecimiento y afectando el metabolismo microbiano, que luego de varias horas producen un daño celular irreversible. La CMIT/MIT actúa tanto sobre bacterias aerobias como anaerobias debido a que las enzimas que ataca están presentes en ambos tipos de microorganismos [40].

A pesar de su gran efectividad como preservante, la mezcla CMIT/MIT puede producir alergias e irritaciones cutáneas en los seres humanos [41-43], así como también posee efectos ecotoxicológicos [35]. Como consecuencia su uso fue restringido por la legislación de EU, limitando las concentraciones aplicables en los productos [44, 45].

Por otra parte, la efectividad de este preservante debe ser verificada al incluirse en un producto, dado que a altas temperaturas (40°C) y medios fuertemente alcalinos (pH≥8) la mezcla biocida puede sufrir deterioro y perder sus propiedades de protección [46]. Se ha estudiado la degradación en medio acuoso de las isotiazolinonas en función de la temperatura y del pH determinándose que la vida media de las isotiazolinonas es de 4.6 días a 40°C y de 0.48 días a 60°C. En función del pH, a 24°C las vidas medias es de 46 días a pH = 8.5 y 3.41 días a pH = 9.62. La pérdida de las propiedades biocidas de la mezcla se debe a la hidrólisis de cloro metil isotiazolinona en medio básico [46, 47].

2.4. Evaluación antimicrobiana

2.4.1. Aspectos generales

El desarrollo de microorganismos se produce en mayor o menor extensión sobre superficies naturales o construidas por el hombre, en exteriores o interiores y en regiones tropicales o templadas. Los agentes causantes del problema son fundamentalmente líquenes, algas, hongos y bacterias.

Los hongos son organismos unicelulares sin cloroplastos por lo que no realizan fotosíntesis (son heterótrofos), es decir que son incapaces de fijar carbono a través de la fotosíntesis, pero usan el carbono fijado por otros organismos para su metabolismo. Sus requerimientos de nutrientes son extremadamente pequeños, sólo requieren agua, materia orgánica y trazas de compuestos de fósforo, azufre, potasio, hierro y magnesio, que pueden obtener a partir de gran cantidad de sustancias [15, 48]. Se reproducen mediante esporas en estado latente, las que son fácilmente esparcidas por corrientes de aire y que germinan cuando las condiciones de humedad, temperatura, aireación y características del sustrato son las adecuadas; soportan temperaturas de algunos grados bajo cero y hasta aproximadamente 50°C. Las esporas se forman a partir de hifas aéreas de modos

diferentes, según la especie. Pueden ser asexuales o sexuales, siendo que las esporas asexuales se forman a partir de las hifas de un organismo. Cuando estas esporas germinan se convierten en organismos genéticamente idénticos al parental. Las esporas sexuales se producen por la fusión de los núcleos de dos cepas de sexo opuesto de la misma especie de hongo [15, 48].

Los hongos también generan deterioro por acción química y mecánica; por ejemplo, muchas especies son capaces de solubilizar los componentes de las materias primas de las pinturas y complejar cationes en un medio rico en glucosa debido a la producción de ácidos orgánicos tales como glucónico, cítrico y oxálico; muchas sales de cationes provenientes del sustrato son las responsables de la eflorescencia registrada en superficies de materiales deterioradas por hongos. La penetración de las esporas en un material absorbente puede contribuir al deterioro por una acción puramente mecánica. Sin embargo, el mayor perjuicio se obtiene de los hongos microscópicos, sobresaliendo los mohos que pueden atacar y degradar [15].

La presencia de bacterias en materiales diversos conduce generalmente a una pérdida de muchas propiedades esenciales. Algunas bacterias generan energía metabólicamente a partir de la oxidación de compuestos con azufre reducido (sulfuro, tiosulfato y azufre elemental) a sulfato, el cual en la forma de ácido sulfúrico causa generalmente severo deterioro por disolución a un material de tipo inorgánico. Por su parte, las bacterias que oxidan compuestos de nitrógeno inorgánico para la obtención de energía conducen a la formación final de productos con características fuertemente ácidas; en una primera etapa, algunas bacterias oxidan el amoníaco a ácido nitroso mientras que otro grupo posteriormente lo transforma en ácido nítrico [15, 48]. Las bacterias presentan la capacidad de anclarse a determinadas superficies y formar un agregado celular en forma de capa denominado biopelícula o "biofilm". Estas biopelículas pueden congregarse diversas especies bacterianas y se caracterizan por formar un conglomerado de células y componentes extracelulares, alcanzando así un nivel mayor de organización o estructura secundaria denominada microcolonia, a través de la cual existen multitud de canales que facilitan la difusión de nutrientes. En ambientes naturales, tales como el suelo o la superficie de las plantas y madera, la mayor parte de las bacterias se encuentran ancladas a las superficies en forma de biopelículas [15].

2.4.1.1 Microorganismos de interés para el desarrollo de esta tesis.

- *Alternaria alternata*: es un hongo filamentoso, saprófito, perteneciente al filo Ascomycota y al grupo de los dematiáceos, caracterizado por presentar una coloración oscura. Cuando se lo observa microscópicamente, se encuentran conidióforos simples, tabicados, de forma alargada u ovoide. Las colonias son de crecimiento rápido (tres o cuatro días) y macroscópicamente presentan un aspecto veloso, al principio de color gris, después adquieren tonos negros oliváceos tanto en el centro como en el reverso y con un borde gris blanquecino que rodea la colonia [49]. Los principales reservorios de este hongo son el suelo, vegetales (madera enmohecida o vegetales en descomposición), alimentos (fruta fresca, cereales, frutos secos, hortalizas), fómites. Los posibles huéspedes son los humanos y animales. Para crecer necesita una humedad relativa entorno al 25%-30%, siendo mayor su proliferación a humedades relativas más altas (superiores al 90%). También puede crecer en un amplio rango de temperaturas de 2°C a 33°C, y amplio rango de pH entre 2-8 [50-52]. Las esporas se encuentran en forma de bioaerosol en el aire, alcanzando concentraciones pico a finales del verano y en otoño. Es un contaminante habitual en los edificios o en los lugares de trabajo, encontrándose en los sistemas de aire acondicionado y en las humedades generadas por condensación. Las esporas resisten la radiación ultravioleta y la desecación [52]. La inhalación de las esporas o de los fragmentos del micelio, presentes en forma de bioaerosol en los ambientes laborales, conduce a procesos de sensibilización o alergia. Su presencia en ambientes laborales se ha relacionado con el Síndrome del Edificio Enfermo (SEE) y con el síndrome tóxico por polvo orgánico (ODTS, fiebre del grano, micotoxicosis pulmonar). Además, la ingesta de alimentos contaminados puede provocar intoxicaciones. [52-54].

- *Aspergillus niger*: es un hongo filamentoso hialino, saprófito perteneciente al filo Ascomycota. Se encuentra formado por hifas hialinas septadas y puede tener reproducción sexual (con formación de ascosporas en el interior de ascas) y asexual (con formación de conidios). Es uno de los principales hongos productores de micotoxinas (metabolitos secundarios producidos y secretados por el hongo durante el proceso de degradación de la materia orgánica, como mecanismo de defensa frente a otros microorganismos) [48]. Crece en cualquier tipo de sustrato, especialmente en suelos y materiales en descomposición. Es un contaminante habitual de los conductos de climatización-ventilación. Es termotolerante, puede

vivir entre los 12°C y los 57°C. Las esporas pueden sobrevivir a 70°C. Los reservorios son el suelo y vegetales en descomposición [48, 51]. Los hospedadores pueden ser humanos y diversos animales. La transmisión se produce principalmente por medio de las esporas o conidios que se encuentran presentes en el ambiente de trabajo en forma de bioaerosoles y penetran en el organismo por vía respiratoria [55, 56]. También es posible la transmisión por contaminación de heridas o mucosas y la aparición de efectos tóxicos por ingestión de alimentos contaminados. Es un patógeno que causa infecciones locales y superficiales como las micosis (otomicosis, onicomicosis, queratitis) y el aspergiloma o bola fúngica que se desarrolla en una cavidad como en una lesión pulmonar, producida por una enfermedad pulmonar previa o en un seno nasal [57, 58].

- *Pseudomonas aeruginosa*: es una bacteria flagelada con forma de bastoncillo (bacilo gramnegativo aerobio) que habita comúnmente en el suelo y otros ambientes como en el agua o en animales y plantas. Produce pigmentos solubles fluorescentes de colores que pueden variar desde el rojo hasta el negro aunque frecuentemente produce también pigmentos color azul verdoso [48]. Estas bacterias contribuyen de manera significativa a la descomposición de sustancias químicas poco frecuentes, como pesticidas, que se agregan al suelo. Las enfermedades que produce están asociadas a su preferencia por los medios húmedos. En los seres humanos puede encontrarse en las zonas más húmedas del cuerpo. Es muy poco frecuente que la *Pseudomonas aeruginosa* produzca trastornos en personas sanas. La enfermedad se origina como resultado de alteraciones en las defensas normales del huésped, suele afectar el tracto urinario, heridas y/o quemaduras [59-61].

2.4.2 Determinación de actividad antimicrobiana

Diferentes métodos de laboratorio pueden ser usados para determinar *in vitro* la susceptibilidad de microorganismos ante agentes biocidas pero estos no son igualmente sensibles o no se basan en los mismos principios, permitiendo que los resultados sean influenciados por el método seleccionado, los microorganismos seleccionados y/o el grado de solubilidad de cada compuesto evaluado.

De los diversos métodos para evaluar la actividad antimicrobiana, dos son destacables, el métodos de difusión y el métodos de dilución.

- Método de difusión: El fundamento de esta determinación, es establecer en forma cuantitativa el efecto de una sustancia con actividad biocida sobre cepas de bacterias u hongos. Se basa en la relación entre la concentración de la sustancia necesaria para inhibir un microorganismo y el halo de inhibición de crecimiento en la superficie de una placa de agar con un medio de cultivo adecuado y sembrado homogéneamente con la bacteria u hongo a ensayar y sobre la cual se deposita un disco de papel de filtro impregnado con una cantidad conocida de la sustancia biocida. Es necesario señalar que el tamaño del halo de inhibición es influenciado por varios factores, como ser medio de cultivo, capacidad de difusión del compuesto biocida, cantidad de inóculo, tiempo de generación del microorganismo, sensibilidad a la sustancia biocida y período de incubación [62].
- Método de dilución: Este método es utilizado para determinar la concentración inhibitoria mínima (CIM) de un agente biocida, la cual se define como la concentración más baja del agente que inhibe una bacteria u hongo determinado, impidiendo su multiplicación y su crecimiento visible en el sistema de prueba. La CIM se determina en el laboratorio incubando una cantidad conocida de bacterias u hongos con diluciones especificadas del agente biocida en un medio adecuado. Los resultados se interpretan como susceptibles, intermedios o resistentes, dependiendo del crecimiento del microorganismo. Las determinaciones de la CIM se pueden realizar utilizando caldo o medios de agar en capsulas de Petri, tubos o discos [63]. El agar se prepara a partir de una base deshidratada. El pH debe estar entre 7.2 y 7.4 a temperatura ambiente. Por otra parte, no deben agregarse cationes suplementarios. La ventaja de este tipo de ensayos es que brinda resultados altamente reproducibles [64].

2.5 Referencias

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, 1999.
- [2] J.L. Humphrey, G.E Keller, II. Separation Process Technology; McGraw-Hill: New York, 1997.
- [3] D. Nityanandi, C.V. Subbhuraam, J. Hazard. Mater. 2009, 170, 876–882.
- [4] A. Ibarz, G.V Barbosa-cánovas “operaciones unitarias en ingeniería de alimentos” Mundi. Prensa 2005.
- [5] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, J. Hazard Mater. 2009, 162, 616–645.
- [6] G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica, Chem. Eng. J. 2009, 152, 339–346.
- [7] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press, 1982.
- [8] C.J. Kim. Controlled release dosage form design. CRC Press. 2000.
- [9] J. Siepmann, A. Göpferich. Adv. Drug Deliver, 2001, 48, 229-247.
- [10] J. Kost, R. Langer, Adv. Drug Deliver, 2001, 46, 125-148.
- [11] P. Costa, J.M.S. Lobo, Eur. J. Pharm. Sci. 2001, 13, 123-133.
- [12] M. Vallet-Regí, Chem. Eur. J. 2006, 12, 5934-5943.
- [13] T. Roseman, W. Higuchi, Journal of Pharmaceutical Sciences, 1970, 59, 3, 353-357.
- [14] V. Rascio, W. Bruzzoni, R. Bastida, E. Rozados, Propiedades generales de las pinturas, en Protección de superficies metálicas, Serie III-Manuales Científicos-Nº 1, LEMIT, La Plata, 1978.
- [15] C. Giudice, A. Pereyra, Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad, 1a ed. Buenos Aires, Edutecne, 2009. ISBN 978-987-25360-2-2

- [16] J. Calvo, Pinturas y Recubrimientos. Introducción a su tecnología. Madrid, Díaz de Santos, 2009.
- [17] V. Rascio, Pinturas: definiciones y clasificación en Propiedades y control de calidad de recubrimientos, OEA, Programa Latinoamericano de lucha contra la corrosión, Vol. 2, Buenos Aires, 15, 1989.
- [18] E. Schweigger, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. Madrid, Díaz de Santos, 2005.
- [19] A. Forsgren, Corrosion control through organic coatings, CRC Press, EUA 2006.
- [20] D. Parker, Enciclopedia de la Química Industrial Tecnología de los recubrimientos de superficies, España, Grumo, 1978.
- [21] D. Stoye, Paints, Coatings and Solvents, 2da. ed. Wiley-VCH, Alemania 1998.
- [22] Z. Wicks, Organic Coatings: Science and Technology, Wiley-Interscience, EUA 2007.
- [23] J. Bentley, G.P.A. Turner, Química y Tecnología de Pinturas y Revestimientos. Madrid, A. M. Vicente, 1999.
- [24] P. Schweitzer, Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance, Taylor and Francis, EUA, 2006.
- [25] R. Bongiovanni, F. Montefusco, A. Priola, N. Macchioni, S. Lazzeri, L. Sozzi, B. Ameduri. Progress in Organic Coatings, 2002, 45, 359–363.
- [26] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, Progress in Organic Coatings, 1999, 36, 70-78.
- [27] K. Winkowski, Paint & Coatings Industry, 2002, 7, 60-66.
- [28] J. Gillatt, Surface coatings international: JOCCA. Journal of the Oil and Colour Chemists, 1992, 10, 387-392.
- [29] K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, O. Kozák, Applied Clay Science, 2011, 53, 642-645.

- [30] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, *Journal of Nanoparticles Research*, 2007, 9, 479-489.
- [31] A. Tracton, *Coatings Material and Surface Coatings*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2007.
- [32] A. Pereyra, M. Gonzalez, T. Rodrigues, M. Soares Lutterbach, E. Basaldella, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 270, 284–289.
- [33] A. Pereyra, M. Gonzalez, V. Rosato, E. Basaldella, *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77, 213–218.
- [34] L. Coulthwaite, K. Bayley, C. Liauw, G. Craig, J. Verran, *Int. Biodeter. Biodegr.* 2005, 56, 86–93.
- [35] A. Rafoth, S. Gabriel, F. Sacher, H. Brauch, *J. Chromatogr. A*, 2007, 1164, 74–81.
- [36] G. Alvarez-Rivera, T. Dagnac, M. Lores, C. Garcia-Jares, L. Sanchez-Prado, J. Lamas, M. Llompарт, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1270, 41– 50.
- [37] M. Moradi, J. Duan, X. Du, *Corros. Sci.* 2013, 69, 338–345.
- [38] R. Nagorka, C. Gleue, C. Scheller, H. Moriske, W. Straff, *Indoor Air*, 2015, 25, 68–78.
- [39] N. Hunziker, *Dermatology*, 1992, 184, 85-86.
- [40] T. Williams, *PowerPlant Chemistry*, 2007, 9, 14-22.
- [41] M. Tokunaga, H. Fujii, K. Okada, Y. Kagemoto, T. Nomura, M. Tanioka, Y. Matsumura, Y. Miyachi, *Allergology International*, 2013, 62, 395-397.
- [42] A. De Groot, A. Herxheimer, *The Lancet*, 1989, 333, 314-316.
- [43] J. Garcia-Gavin, S. Vansina, S. Kerre, A. Naert, A. Goossens, *Contact Dermatitis*, 2010, 63, 96-101.
- [44] *Cosmetics: Regulation (EC) No. 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products (recast)*, *Off.J.Eur. Union L342*, 2009, 59.

- [45] G. Davison, B. Lane, *Paints: Additives in water-borne coatings*, The Royal Society of Chemistry, London, 2003.
- [46] S. Kazeminski, C. Brackett, J. Fisher, *J. Agric. Food Chem.* 1975, 23, 1060–1068.
- [47] S. Kazeminski, C. Brackett, J. Fisher, J. F. Spinnler, *J. Agric. Food Chem.* 1975, 23, 1068–1075.
- [48] G. Tortora, B. Funke, C. Case, *Introducción a la Microbiología*, 9a edición, editorial medica panamericana, USA, 2007.
- [49] D. Sullivan, G. Moran, D. Coleman, K. Kavanagh, *Fungi, Biology and Applications*, John Wiley & Sons, England, 2005.
- [50] M. Pavón Moreno, I. González Alonso, R. Martín de Santos, T. García Lacarra, *Nutrición Hospitalaria*, Madrid, 2012, 27, 6.
- [51] Pontón, J.; Moragues, MD.; Gené, J.; Guarro, J.; Quindós, G. Hongos y actinomicetos alergénicos. *Revista Iberoamericana de Micología*, Bilbao, 2002.
- [52] Asociación Española de Micológia, *Micosis más frecuentes en nuestro medio*, *Revista Iberoamericana de micología*, 2001.
- [53] European Food Safety Authority (EFSA). *Scientific Opinion on the risks for animal and public health related to the presence of Alternaria toxins in feed and food*, *EFSA Journal* 2011, 9, 10.
- [54] U.S. Department of Health and Human Services. Centers for Disease Control and Prevention. National Institute of Health. *Biosafety in Microbiological and Biomedical Laboratories*, fifth edition, 2009.
- [55] Public Health Agency of Canada. *Pathogen Safety Data Sheets and Risk Assessment*.
- [56] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). *Base d'Observation des Agents Biologiques*.
- [57] L. Alcalá, P. Muñoz, T. Peláez, E. Bouza. *Aspergillus y aspergilosis*. Servicio de Microbiología Clínica. Hospital General Universitario Gregorio Marañón. Madrid.

- [58] L. Abarca, Rev Iberoam Micol, 2000, 17, S79-S84.
- [59] R. Wilson, R. Dowling, Thorax, 1998, 53, 213–219.
- [60] K.G. Kerr, A.M. Snelling, Journal of Hospital Infection, 2009, 73, 338-344.
- [61] T. Strateva, D. Yordanov, Journal of Medical Microbiology, 2009, 58, 1133–1148.
- [62] L. Ramirez, D. Castaño, Metodologías para evaluar *in vitro* la actividad antibacteriana de compuestos de origen vegetal. Scientia et Technica, Año XV, Universidad Tecnológica de Pereira, 2009, 42, 263-268.
- [63] F. Reyes-Jurado, E. Palou, A López-Malo, Temas selectos de ingeniería de alimentos. 2014, 8-1, 68-78.
- [64] S. J. Cavalieri, Manual of Antimicrobial Susceptibility Testing. American society for microbiology, 2005.

Capítulo III

Metodología experimental

Capítulo III. Metodología experimental

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en esta tesis fueron: Copolímero tribloque (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno) (Pluronic P123, MW: 5800, Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, 37%, Anedra), mesitileno (MES, 98%, Aldrich), biocida comercial en solución acuosa para la preservación de látex consistente en una mezcla de 5-cloro-2-metil-2H-isothiazol-3-ona y 2-metil-2H-isothiazol-3-ona (CMIT/MIT) (Rohm and Haas), Hidróxido de Sodio (Anedra), triptona (IBI Scientific), cloruro de sodio (AnalQuim), extracto de levadura (IBI Scientific), agar/dextrosa/papa (MCDLab), aditivo reológico (Delanta); amoníaco (Ladco); antiespumante (Miscela), hexametafosfato (Marpaq); dispersante (Spech Chem); surfactante (marpaq); dióxido de titanio (Marpaq); carbonato de calcio precipitado (Marpaq); emulsión acrílica (Spech Chem); etileno (Ladco).

3.2 Síntesis de sílices mesoporosas SBA-15 y MCF

A continuación se detallan las metodologías realizadas para la síntesis de los materiales mesoporosos. Partiendo de los métodos descritos en las referencias citadas [1, 2], se realizaron variaciones de los mismos con el objetivo de determinar la influencia de diferentes parámetros operativos sobre las propiedades y características deseadas en el producto, y de esta manera optimizar el proceso de obtención de los sólidos que posteriormente se utilizarán como matrices para el proceso de liberación controlada.

Para este estudio, se seleccionaron los siguientes parámetros:

1. Relación de los reactivos en la mezcla de síntesis;
2. Tiempo de prehidrólisis y cristalización;
3. Temperatura de cristalización;
4. Velocidad de agitación

3.2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de SBA-15

La síntesis de la sílice SBA-15 se llevó a cabo por síntesis hidrotérmica acorde a la metodología descrita por Zhao [1]. La composición molar del gel inicial fue: 1TEOS:5HCl:0.018PEO:184H₂O. El procedimiento típico de la síntesis de SBA-15 consiste en:

- Disolución del copolímero en agua a temperatura ambiente
- Agregado de HCl 2M bajo agitación en baño termostático a 35°C.
- Agregado de TEOS a la solución anterior, observándose visualmente la formación de un gel.
- Envejecimiento durante 20h a 35°C, con agitación a 400rpm.
- Cristalización en régimen estático durante 24h a 80°C.
- Separación del sólido obtenido por filtración, lavado con agua destilada y secado en estufa a 80°C por 24h.
- Calcinación del sólido a 540°C durante 6h a 1°C/min.
- La muestra así obtenida se denominó SBA_{24/400}.

Con el objetivo de analizar la influencia del tiempo de cristalización sobre las características del sólido, se prolongó el mismo a 48h. La muestra se denominó SBA_{48/400}.

Adicionalmente, se realizó el mismo procedimiento de síntesis de la SBA_{24/400} pero envejeciendo la mezcla de reacción a una velocidad de 120rpm. La muestra se denominó SBA_{24/120}.

3.2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de MCF

La obtención de MCF se llevó a cabo por síntesis hidrotérmica siguiendo la metodología descrita por Schmidt Winkel [2]. La composición molar del gel fue: 1TEOS: 0.724MES: 3.1HCl: 0.0111PEO: 111,4H₂O. Una síntesis típica consiste en:

- Disolución del copolímero en agua a temperatura ambiente
- Agregado de HCl 2M bajo agitación en baño termostático a 35°C.
- Agregado de mesitileno
- Agregado de TEOS para formar el gel inicial.
- Envejecimiento durante 20h a 35°C, con agitación (400rpm).
- Cristalización en régimen estático durante 24h a 80°C.
- Separación del sólido obtenido por filtración, lavado con agua destilada y secado en estufa a 80°C por 24h.
- Calcinación del sólido a 540°C durante 6h a 1°C/min.

La muestra se denominó MCF_{100/400}, donde el valor 100 hace referencia a la totalidad del mesitileno que se indica en la relación molar utilizada.

Es decir que, tomando como referencia las síntesis tradicionalmente utilizadas para estos materiales, se realizaron diferentes modificaciones con el objetivo de obtener distintos grados de ordenamiento, variación en el tamaño de partícula, variación en la superficie específica y el volumen de poro. En la tabla 3.1 se presentan los sólidos sintetizados con un resumen de las características del procedimiento de síntesis.

Tabla 3.1: Resumen de los sólidos sintetizados

Nombre de la muestra	Características de la síntesis
SBA_{24/400}	Cristalización durante 24h, agitación a 400rpm
SBA_{48/400}	Cristalización durante 48h, agitación a 400rpm
SBA_{24/120}	Cristalización durante 24h, agitación a 120rpm
MCF_{100/400}	Síntesis típica MCF. 100% de mesitileno, 400rpm 1TEOS: 0.724MES: 3.1HCl: 0.0111PEO: 111,4H ₂ O
MCF_{75/400}	Reducción de la cantidad de mesitileno al 75% de lo utilizado en una síntesis típica, 400rpm 1TEOS: 0.543MES: 3.1HCl: 0.0111PEO: 111,4H ₂ O
MCF_{50/400}	Reducción de la cantidad de mesitileno, al 50% de lo utilizado en una síntesis típica, 400rpm. 1TEOS: 0.362MES: 3.1HCl: 0.0111PEO: 111,4H ₂ O
MCF_{25/400}	Reducción de la cantidad de mesitileno al 25% de lo utilizado en una síntesis típica, 400rpm. 1TEOS: 0.181MES: 3.1HCl: 0.0111PEO: 111,4H ₂ O
MCF_{100/300}	Velocidad de agitación: 300rpm
MCF_{100/570}	Velocidad de agitación: 570rpm

3.3 Técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales

3.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron en un sortómetro ASAP 2020 (Micromeritics, Atlanta, Georgia) a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) usando un intervalo de presión relativa de 0,01-0,99. Antes de la adsorción, las muestras se desgasificaron mediante calentamiento a temperatura ambiente en vacío, con una presión inferior a 3×10^{-2} mmHg durante 12h. El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [3]. Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) de las sílices SBA-15 fueron obtenidas mediante el método BJH, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda [4] mientras que para las sílices MCF se utilizó el método macroscópico VBS [5] utilizando los datos de la rama de adsorción. El volumen de poro se tomó en $p/p_0 = 0,998$.

3.3.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Philips 505. Las muestras fueron recubiertas con oro por el método de sputtering, en un metalizador Balzers SCD 030. El espesor de la capa de oro depositada oscila entre 150 y 200Å.

3.3.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión TEM JEOL 100CX II, usando un voltaje de aceleración de 100kV.

Previo al análisis, las muestras se molieron en un mortero de ágata y posteriormente se suspendieron en agua bidestilada. Luego se colocaron sobre una grilla de cobre de 200 mesh con film de Formwar. Por último se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.3.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros FTIR se obtuvieron en un equipo Shimadzu IRAffinity-1 en un rango de medición entre 400 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico al 1% en peso. La mezcla fue sometida a alta presión en un portamuestras adecuado con la finalidad de formar una pastilla lo más fina posible. Por cada espectro se realizaron 48 escaneos.

3.3.5 Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X fueron llevadas a cabo en un difractómetro Rigaku Ultima IV, con radiación $\text{CuK}\alpha$, en la región de bajo ángulo (de 0.5° a 10° en la escala 2θ). Se utilizó una velocidad de $0.2^\circ/\text{min}$ a 40kV y 44mA.

3.4 Medidas de adsorción del biocida comercial

Se utilizaron dos métodos para la incorporación del biocida comercial (CMIT/MIT) en las matrices porosas:

- Método por equilibrio en solución: Se sumerge un gramo (1g) de las muestras en forma de polvo fino en 100ml de solución acuosa de concentración conocida del biocida. Las concentraciones ensayadas fueron 10; 50; 100; 150; 200 y 300mg de biocida/ml solución. Estas suspensiones se mantienen a temperatura constante con agitación hasta alcanzar el equilibrio.
- Método por impregnación a llenado de poro: A un gramo (1g) de sólido esparcido homogéneamente sobre una cápsula de Petri, se le colocó gota a gota el biocida comercial puro, permitiendo que la gota colocada logre el mayor mojado posible. Repitiendo esta acción hasta el mojado total del sólido.

En todos los casos de adsorción por equilibrio, la concentración de cada solución se determinó mediante espectroscopia UV-visible a 274nm (UV-1800 Shimadzu, Japón).

3.5 Medidas de desorción del biocida en medio acuoso

Las medidas de liberación se realizaron en medio acuoso a 25°C. Para ello 0.2g del sólido con el biocida encapsulado fueron sumergidos en 100ml de agua destilada, bajo agitación magnética.

Con el objetivo de determinar la influencia del pH sobre la degradación de CMIT/MIT luego de ser incorporado en las matrices silíceas, se llevaron a cabo estudios de liberación introduciendo 0.2g de la correspondiente muestra con el biocida adsorbido en 100ml de una solución acuosa de pH controlado, a temperatura ambiente y bajo agitación. Se utilizaron soluciones acuosas a valores de pH de 8, 8.5 y 9. Dichos valores se seleccionaron basándose en el hecho de que en la actualidad, en intentos de mejorar las propiedades reológicas, algunos recubrimientos se formulan a un pH superior a 8, lo que probablemente induce la hidrólisis de CMIT. El pH de las soluciones se ajustó añadiendo un volumen apropiado de una solución de NaOH 0.1N. La toma de muestras se efectuó a intervalos de tiempo definidos y la concentración del biocida en la fase líquida se determinó usando espectroscopía UV-visible. La prueba de liberación a pH = 7 se llevó a cabo como referencia.

Adicionalmente se realizó un ensayo de liberación en condiciones muy agresivas (pH = 9 y T = 55°C, bajo agitación).

Por último, la presencia de CMIT remanente en el sólido después de 20 días de liberación a 45, 50 y 55°C, a pH 7, fue corroborada mediante FTIR.

3.6 Ensayos microbiológicos

3.6.1 Determinación de la actividad antibacteriana/antifúngica de las matrices silíceas con y sin biocida.

Se realizaron ensayos microbiológicos sobre el material poroso con el biocida incorporado en su estructura. Se seleccionó el hongo *Aspergillus niger* (AN) y la bacteria *Pseudonoma aeruginosa* (PA). Para ello se determinó la concentración inhibitoria mínima (CIM) de cada una de las especies biológicas utilizando el método de dilución en agar papa dextrosa. A continuación se detallan los procedimientos realizados:

Determinación de la CIM de AN

- Fundir el medio agarizado.
- Dejar enfriar hasta 50-60°C.

Dentro del banco de flujo laminar:

- Agregar diferentes cantidades de los materiales con el biocida incorporado.
- Homogeneizar.
- Volcar en placas de Petri.
- Dejar solidificar.
- Sembrar cada placa con 50µl de dilución de inóculo de recuento $6-8 \times 10^3$ esporas/ml esparciendo por la superficie con espátula (se realizó por duplicado).
- Sembrar dos placas sin inhibidor (control positivo de crecimiento).
- Dejar dos placas sin inhibidor sin inocular (control negativo de crecimiento).
- Llevar a cámara de cultivo a 30°C, controlar la presencia de crecimiento a las 24 y 48h.

Se realizó el mismo procedimiento para determinar la CIM del biocida líquido para este hongo, así como también de los sólidos sin biocida encapsulado para verificar la ausencia de actividad biocida del material.

Determinación de la CIM de PA

Se realizó la dilución en un medio lábil (LB) de extracto de levadura, triptona y se lo solidificó con agar. Se hizo crecer un cultivo de PA a 37°C con agitación vigorosa (190-200rpm) en medio LB hasta alcanzar saturación (overnight). Se inculó el cultivo anterior al 1% en medio LB, se dejó crecer a 37°C con agitación vigorosa (190-200 rpm) hasta alcanzar una densidad óptica (DO) de 0,8 a 1, que fue medida a una longitud de onda de 625 con espectrofotómetro (fase logarítmica

tardía). Se realizó el recuento en cámara de dilución 1:100 del cultivo anterior en LB. Se preparó la dilución de manera de tener $6-8 \times 10^3$ bacterias/ml. Se homogeneizó el sistema mediante agitación.

Luego de 24h se procedió a:

- Calentar el medio agarizado hasta la temperatura de fusión.
- Enfriar a 50-60°C.
- Agregar diferentes cantidades de los sólidos sintetizados con el biocida incorporado.
- Homogeneizar.
- Volcar en placas de Petri
- Dejar solidificar.
- Sembrar cada placa con 50µL de dilución de inóculo de recuento $6-8 \times 10^3$ bacterias/ml (se realizó por duplicado).
- Sembrar dos placas sin inhibidor (control positivo de crecimiento).
- Dejar dos placas sin inhibidor sin inocular (control negativo de crecimiento).
- Llevar a cámara de cultivo a 37°C.
- Controlar la presencia de crecimiento a las 24 y 48h.

Se realizó el mismo procedimiento para determinar la CIM del biocida líquido para la PA y con los materiales sólidos sin biocida incorporado para verificar la ausencia de actividad biocida.

3.6.2 Evaluación de las propiedades antimicrobianas de la película seca

3.6.2.1 Formulación y elaboración de pinturas

La elaboración se realizó en un equipo discontinuo de alta velocidad de agitación provisto de una camisa para el control termostático del sistema durante la dispersión del pigmento. Se seleccionó formular pinturas de base acuosa (exentas de solvente orgánico) con el fin de minimizar el impacto generado al medio ambiente. La elaboración de la pintura se llevó a cabo utilizando la siguiente formulación expresada en porcentaje en peso:

- 45% agua destilada;
- 1.5% aditivo reológico;
- 0.1% amoniaco;
- 0.1% antiespumante,
- 0.4% hexametafosfato;
- 0.5% dispersante;
- 0.1% surfactante;
- 13.2% dióxido de titanio;
- 26% carbonato de calcio precipitado;
- 13% emulsión acrílica;
- 0.1% etileno.

Procedimiento de elaboración:

- Incorporación del agua, el aditivo reológico, el antiespumante, el hexametafosfato, el dispersante, el surfactante y las cargas o extendedores a una velocidad de 800rpm.

- Dispersión a una velocidad constante de 2100rpm durante media hora.
- Incorporación del amoníaco al 50% y la resina a 800rpm de velocidad.

El modificador reológico se incorporó en húmedo junto con el agua y se lo dejó actuar durante 20 minutos.

Por último se utilizaron los materiales mesoporosos sintetizados con el biocida adsorbido, en la formulación de pinturas teniendo en consideración la concentración mínima inhibitoria hallada para cada especie. También se formularon pinturas con el biocida comercial puro con el fin de comparar la performance frente a las formulaciones que contienen al biocida encapsulado en su composición.

3.6.2.2 Obtención y acondicionamiento de películas de pinturas.

Para la realización de los ensayos microbiológicos los recubrimientos fueron aplicados sobre sustratos de vidrio. El espesor de película fue controlado y homogéneo en toda el área recubierta ya que el recubrimiento se aplicó mediante extendedores de película normalizados.

Adicionalmente se realizó el acondicionamiento en ambiente de laboratorio durante 96h para favorecer la coalescencia.

3.6.2.3 Determinación de la actividad antibacteriana/antifúngica de los sólidos con y sin biocida adsorbido en la película seca

Las pinturas elaboradas fueron evaluadas siguiendo un procedimiento similar al de la norma ASTM 5590 basándose en el método de difusión [6]. Este ensayo de cuatro semanas permite una evaluación rápida de las formulaciones en relación a su resistencia frente al crecimiento fúngico. Los sustratos pintados fueron colocados en cajas de Petri que contenían medio de cultivo agarizado y luego inoculadas con un mismo volumen de una suspensión de esporas (10⁵ esporas/ml). La concentración del inóculo fue ajustada mediante el uso de una cámara de Neubauer

y las placas se incubaron por cuatro semanas a 28°C. El hongo utilizado fue *Alternaria alternata*.

La calificación según la norma se realizó empleando una escala de referencia que considera el crecimiento superficial: 0 nulo (0%), 1 escaso (<10%), 2 leve (10–30%), 3 moderado (30–60%) y 4 abundante (60–100%). Al concluir el ensayo se realizaron observaciones en forma directa, mediante lupa y se tomaron registros fotográficos.

Adicionalmente se utilizaron sustratos de yeso. Éstos fueron colocados en una cámara ambiental con humedad relativa controlada siguiendo una metodología similar a la de la norma BS 3900 [7]. La humedad relativa y la temperatura fueron reguladas en el interior de la cámara en 99% y 21±1°C, respectivamente. Se hicieron triplicados por cada pintura ensayada. Se inocularon las placas con un mismo volumen de una suspensión de espora cuya concentración original fue de 10⁵/ml de las cepas seleccionadas: *Aspergillus fumigatus*, *Alternaria alternata* y *Chaetomium globosum*. Al concluir el ensayo se realizaron observaciones en forma directa, mediante lupa y se tomaron registros fotográficos.

3.7 Referencias

- [1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548–552.
- [2] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 254–255.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309–319.
- [4] E. P. Barrer, L. G. Joiyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 73, 373-380.
- [5] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014, 200, 68–78.
- [6] Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay (ASTM 5590).
- [7] British Standard Methods of Test for Paints, Assessment of Resistance to Fungal Growth (BS 3900).

Capítulo IV

Caracterización de los materiales sintetizados.

Capítulo IV. Caracterización de los materiales sintetizados.

4.1 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.1 muestra las imágenes SEM de la muestra SBA_{24/400}. Puede observarse que la morfología de las partículas consiste en cilindros dispuestos en forma de varillas (tipo espigas) de tamaño relativamente uniforme (1µm de diámetro y 16–18µm de longitud) [1]. Cuando se incrementa el tiempo de reacción en la etapa de cristalización de 24 a 48h, la morfología de los sólidos no se modifica (Figura 4.2). Sin embargo, para tiempos iguales de reacción (24h), el descenso en la velocidad de agitación durante la síntesis (SBA_{24/120}) disminuye significativamente las dimensiones de las partículas a ~ 2µm (Figura 4.3) [2, 3]. De acuerdo con Zhao et al. [3], la preparación de materiales con una morfología particular se controla mediante la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. En el caso de la SBA-15, las interfaces orgánico-inorgánicas altamente energéticas favorecen la formación de fibras, mientras que los sistemas con poca energía facilitan la formación de partículas con morfologías curvas y tamaños menores.

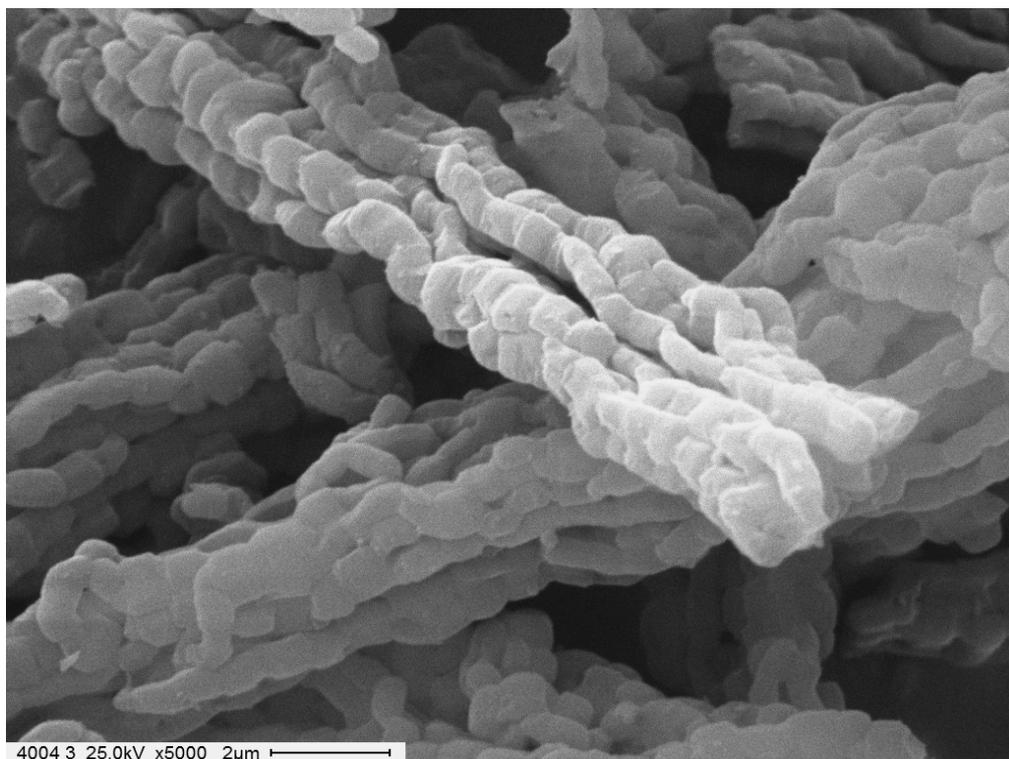


Figura 4.1. Imagen SEM de la SBA_{24/400}.

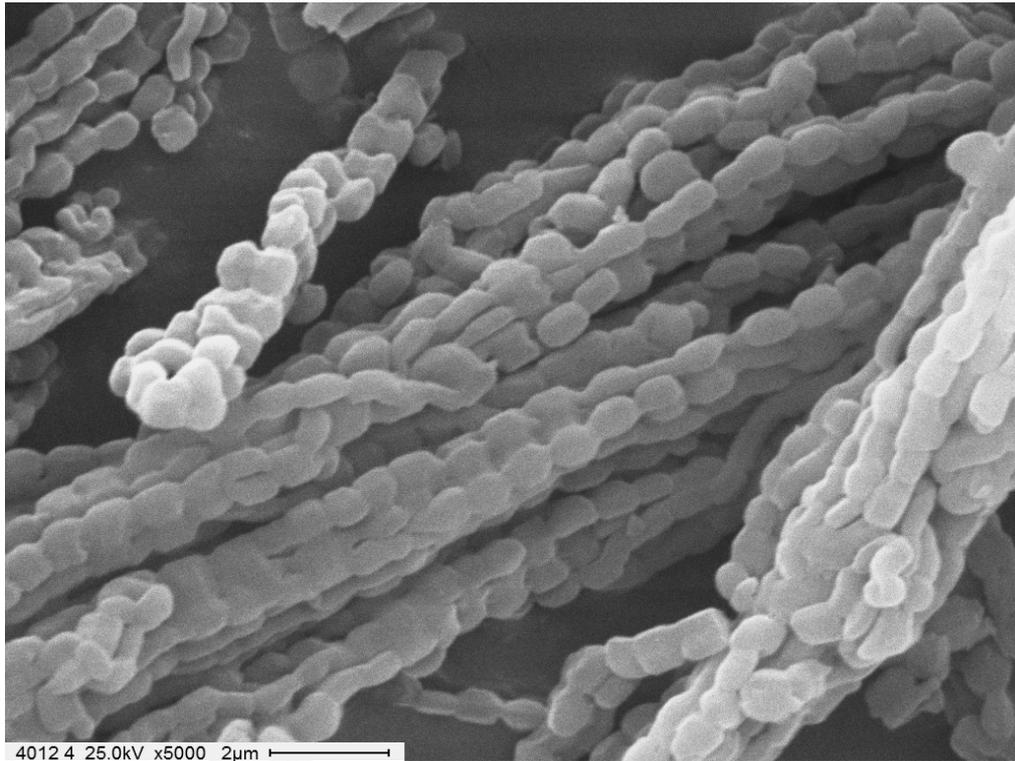


Figura 4.2. Imagen SEM de la SBA_{48/400}

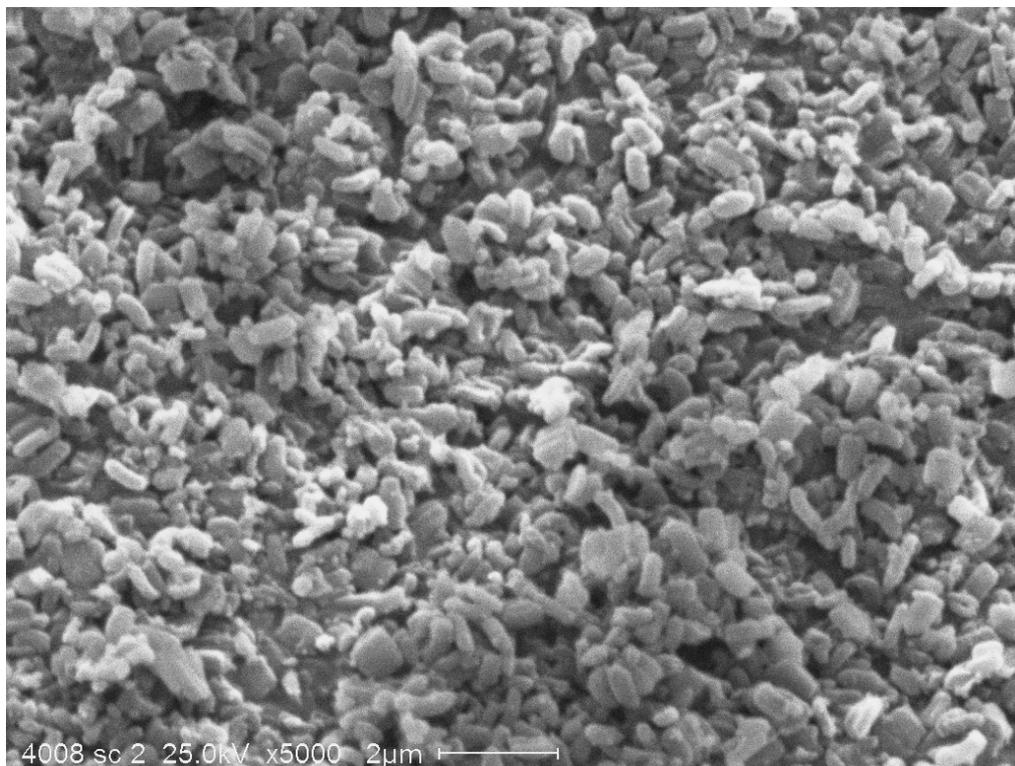


Figura 4.3. Imagen SEM de la SBA_{24/120}.

Por otro lado, la adición de mesitileno a la mezcla de síntesis produce la modificación de la morfología de las partículas. La $MCF_{100/400}$ está conformada por agregados esféricos que consisten en partículas redondeadas de aproximadamente 2-6 μm de tamaño (Figura 4.4). En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran las imágenes SEM de las MCFs sintetizadas a 300 y 570rpm, respectivamente. Puede verse que la disminución de la velocidad produce partículas de menor tamaño pero constituyendo aglomerados de alrededor de 50 μm de longitud y 25 μm de ancho. El aumento de la velocidad de agitación durante la síntesis a 570rpm (Figura 4.6) produce partículas amorfas de gran tamaño (25-45 μm) [3].

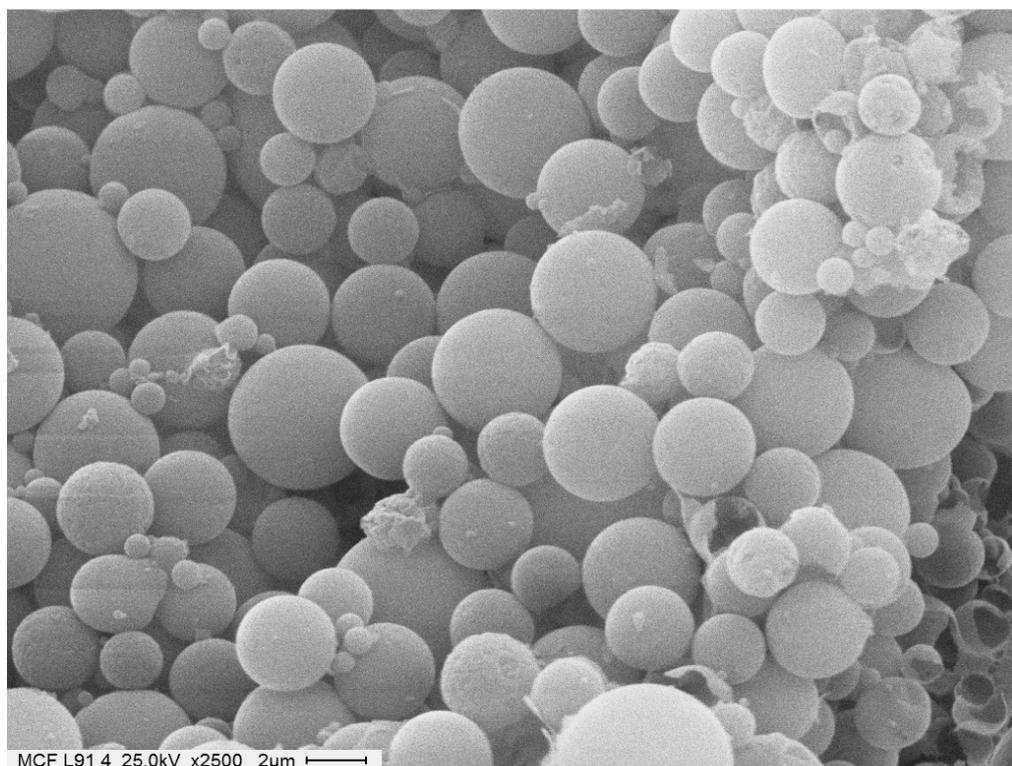


Figura 4.4. Imagen SEM de la $MCF_{100/400}$.

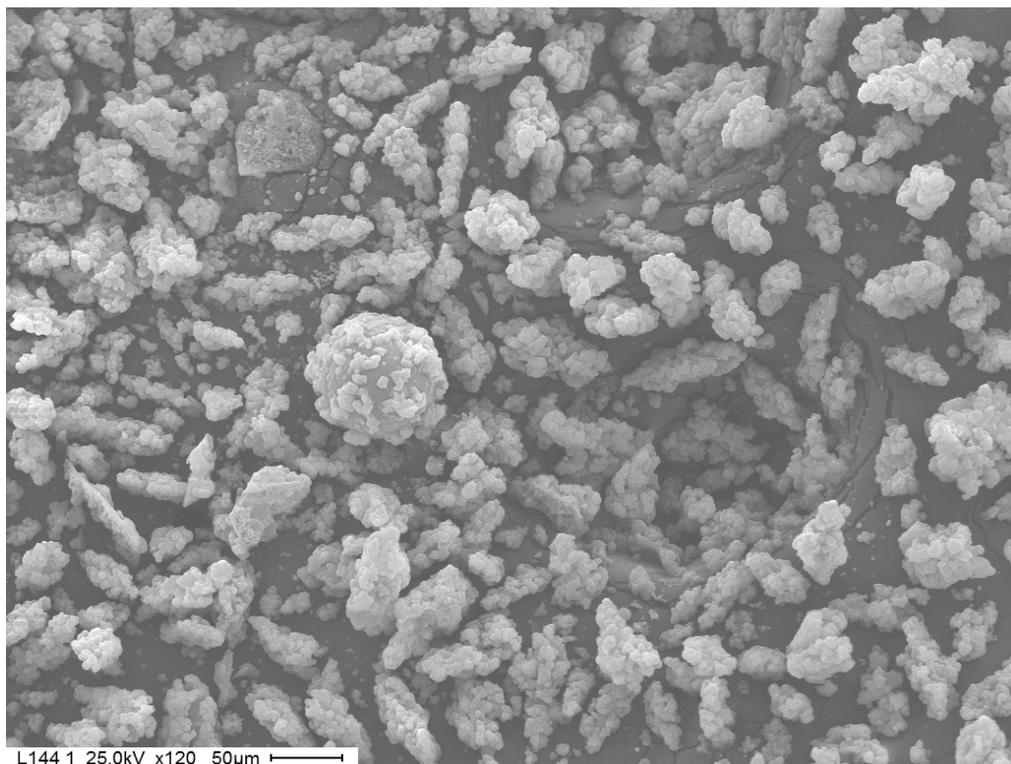


Figura 4.5. Imagen SEM de la MCF_{100/300}.

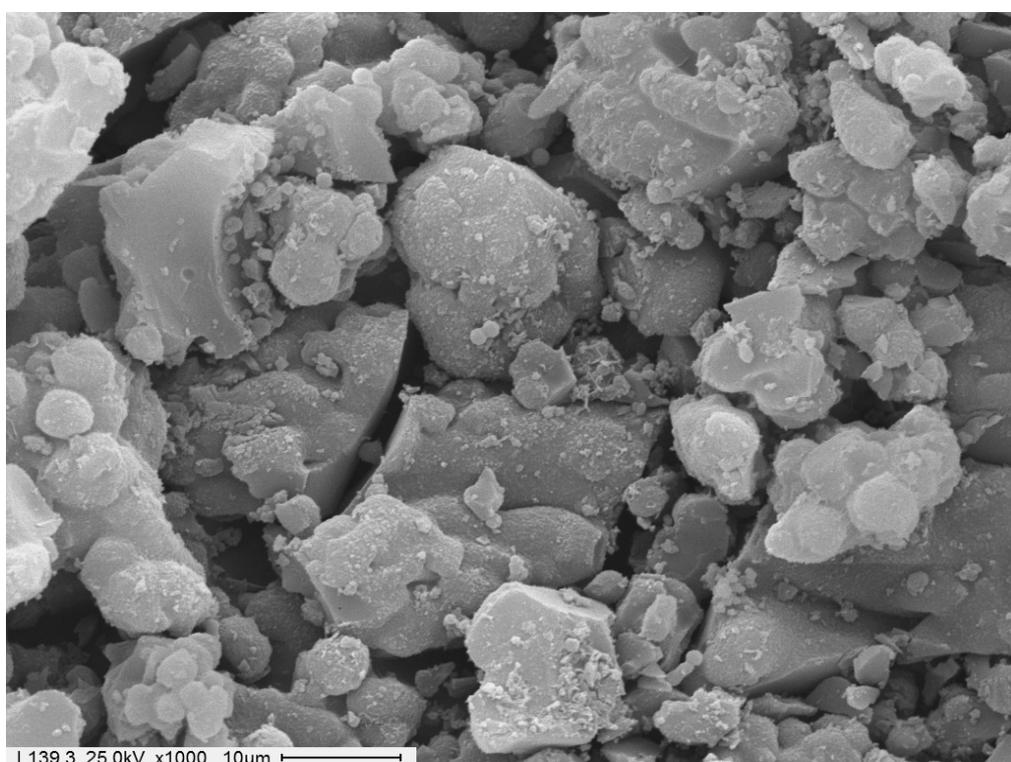


Figura 4.6. Imagen SEM de la MCF_{100/570}.

Con respecto a las síntesis de las MCFs en las que se varió la cantidad de mesitileno agregado, tomando como referencia la MCF_{100/400}, se distingue mediante el análisis de las imágenes SEM que para la MCF_{25/400} y la MCF_{50/400} (Figura 4.7.a y Figura 4.8.a respectivamente) la cantidad de material amorfo presente es mayor y menor la cantidad de partículas esféricas. Además, se observa en las Figuras 4.7.b y 4.8.b que el tamaño de los agregados amorfos disminuye al aumentar la cantidad de mesitileno incorporado durante la síntesis.

Por último, al analizar las imágenes SEM de la síntesis de la MCF_{75/400} (Figura 4.9) se observó que este producto está formado en su totalidad por partículas esféricas de tamaño uniforme. La influencia de las diferentes variables de síntesis sobre la morfología de las partículas resultante en el producto sólido fue ampliamente estudiada en [4]. En nuestro caso, la mayor cantidad de mesitileno agregado en la mezcla de síntesis provoca un hinchamiento de las micelas del surfactante, generando una disminución de la relación superficie/volumen de las micelas y un retardo en el tiempo necesario para que se produzca la separación de estas micelas de la fase acuosa, siendo la evolución de la morfología controlada por las fuerzas superficiales que tienden a disminuir la superficie expuesta y generando de esta forma partículas esféricas.

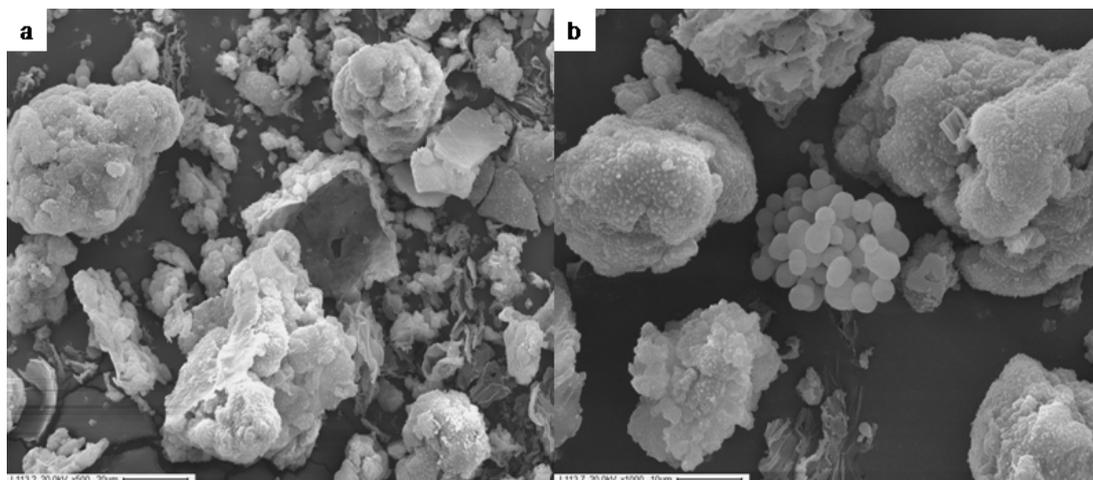


Figura 4.7. Imagen SEM de la MCF_{25/400} (a) barra=20µm; (b) barra=10µm.

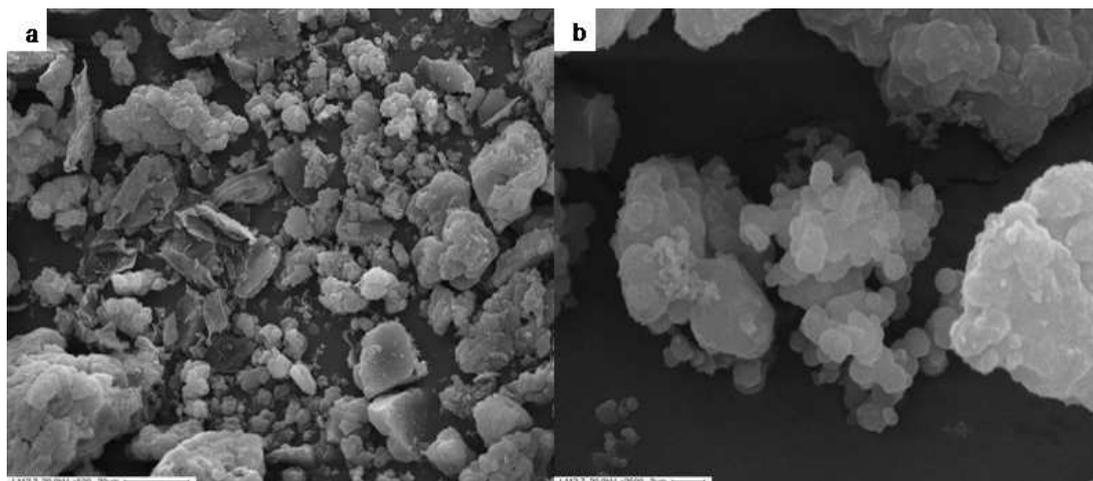


Figura 4.8. Imagen SEM de la MCF_{50/400} (a) barra=20µm; (b) barra=2µm.

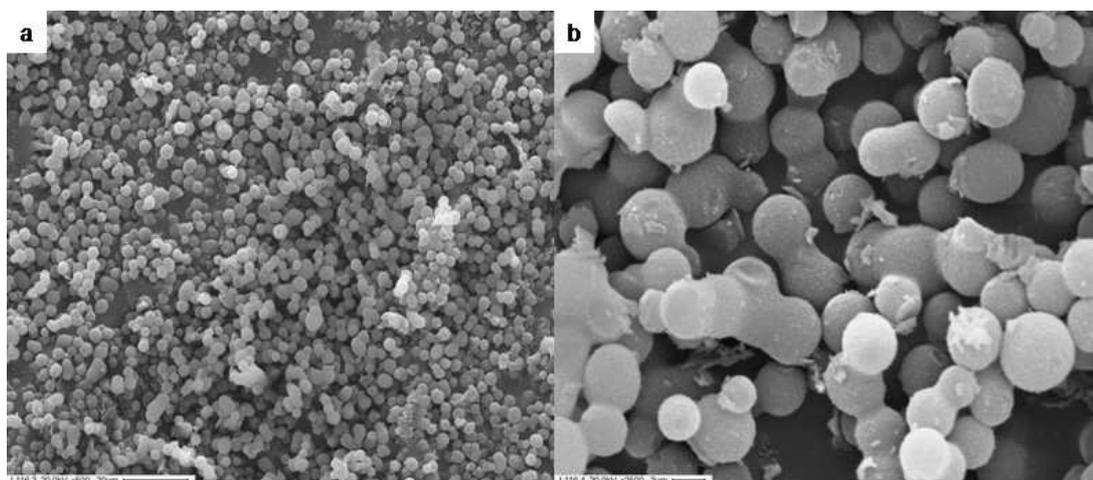


Figura 4.9. Imagen SEM de la MCF_{75/400} (a) barra=20µm; (b) barra=2µm.

4.2 Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes TEM de las muestras SBA-15 (Figuras 4.10, 4.11 y 4.12) confirman la estructura hexagonal de dos dimensiones (p6mm) y muestran un arreglo de poro cilíndrico. La forma de los poros puede observarse transversal y longitudinalmente, pudiendo distinguir entre la abertura (conformando circunferencias casi perfectas) y la pared (formando canales o surcos), dependiendo de cómo incida el haz de electrones en la muestra. Los diámetros de

mesoporo estimados a partir de estas imágenes TEM de SBA_{24/400}, SBA_{48/400} y SBA_{24/120} son de 4.9, 6.1 y 5.1nm, respectivamente.

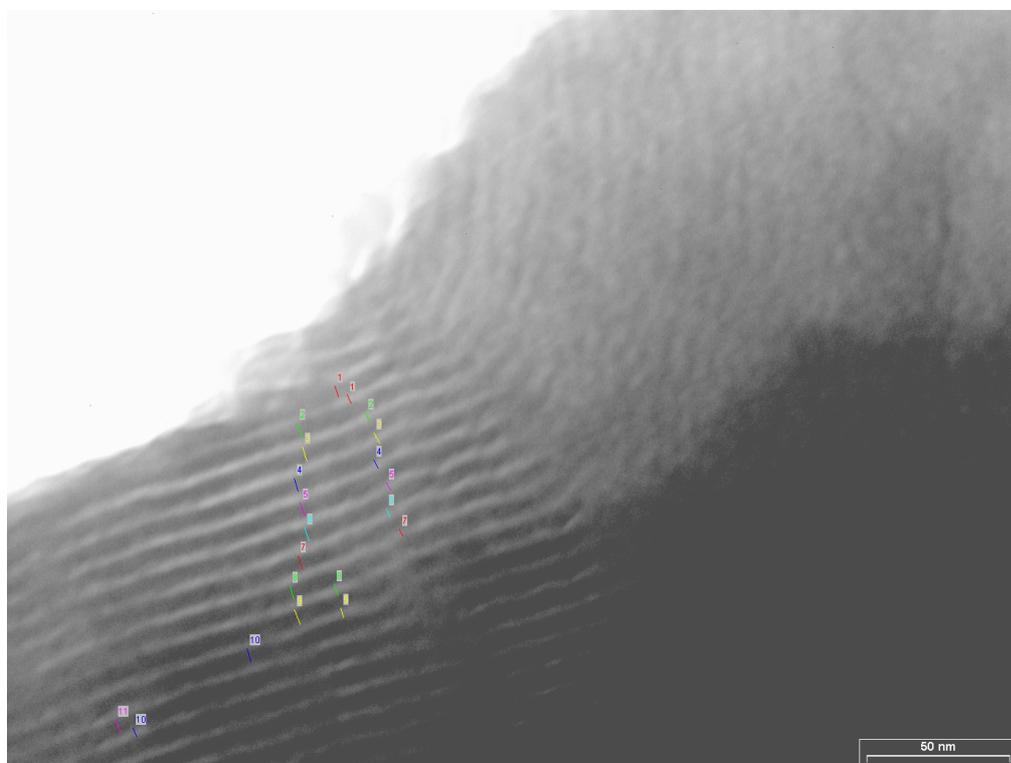


Figura 4.10. Imagen TEM de la SBA_{24/400}.

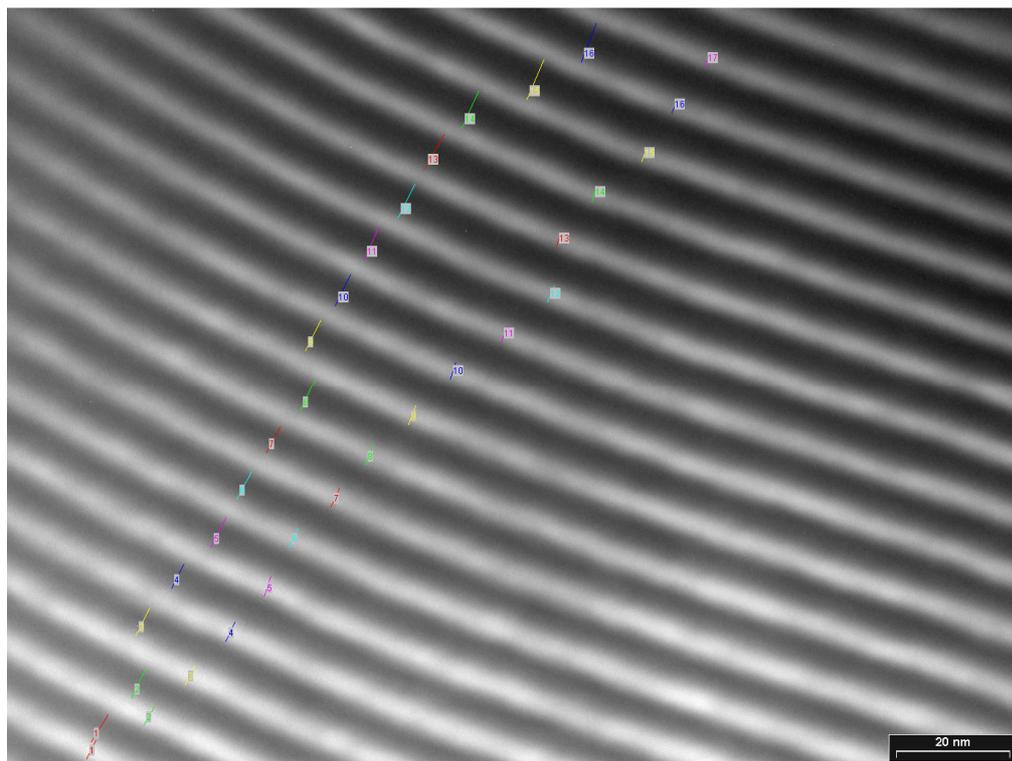


Figura 4.11. Imagen TEM de la SBA₄₈/400.

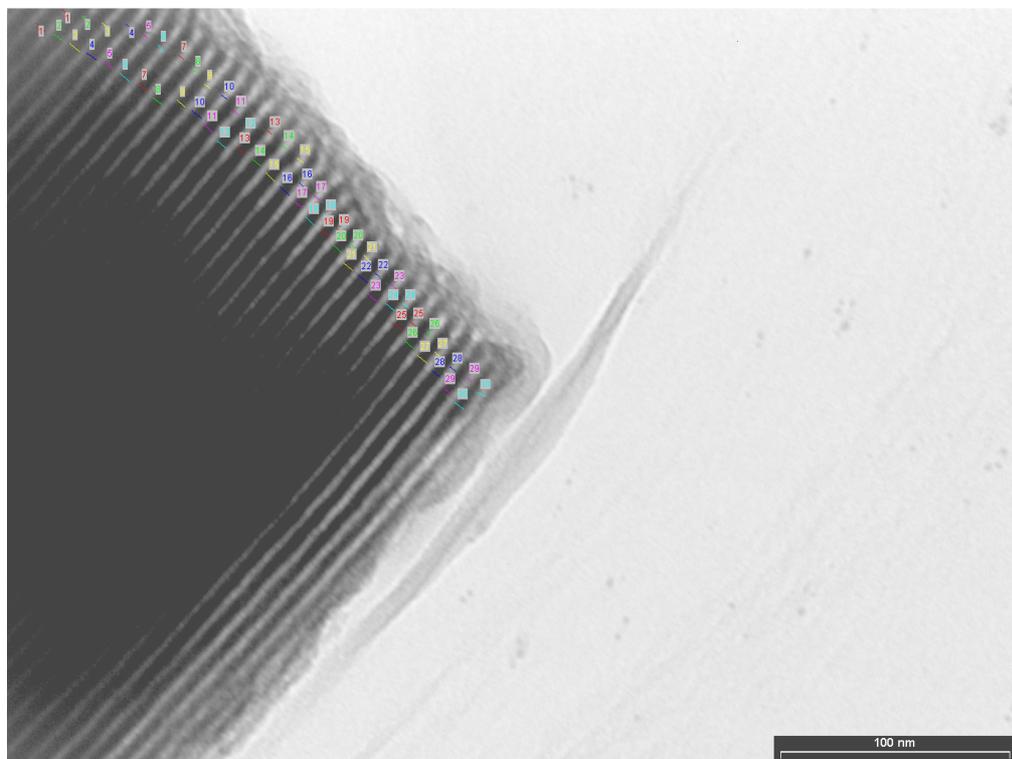


Figura 4.12. Imagen TEM de la SBA₂₄/120.

Para la $MCF_{100/400}$ (Figura 4.13) se observan poros en forma de óvalos interconectados y de mayor tamaño que los poros de la SBA-15. Además la MCF carece de ordenamiento entre sus poros [5]. La Figura 4.14 y la Figura 4.15 muestran las imágenes TEM de la $MCF_{100/300}$ y la $MCF_{100/570}$ respectivamente, donde se distingue que ambos materiales conservan la forma tradicional de los poros de las MCFs, notándose un significativo aumento de las dimensiones de los poros al incrementar la velocidad de agitación [6]. El mayor tamaño de los poros podría deberse a que a mayor velocidad las micelas formadas o en formación tienen mayor probabilidad de choque y fusión formando así micelas de mayor tamaño, que dan origen a poros más grandes.

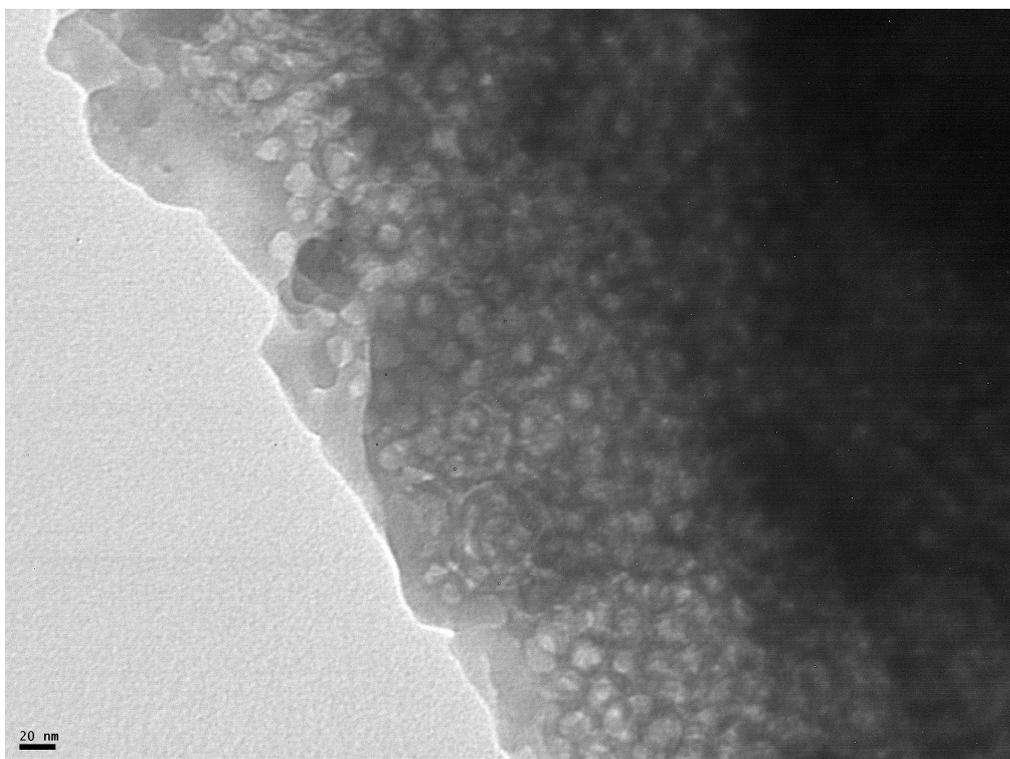


Figura 4.13. Imagen TEM de la $MCF_{100/400}$.

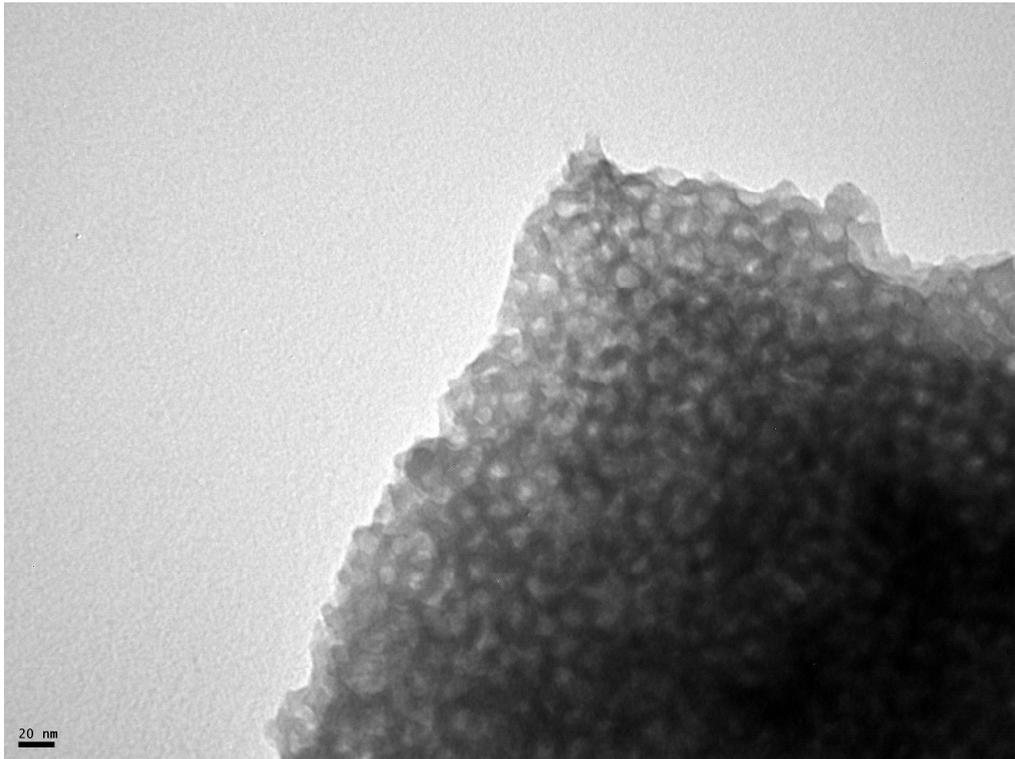


Figura 4.14. Imagen TEM de la MCF_{100/300}.

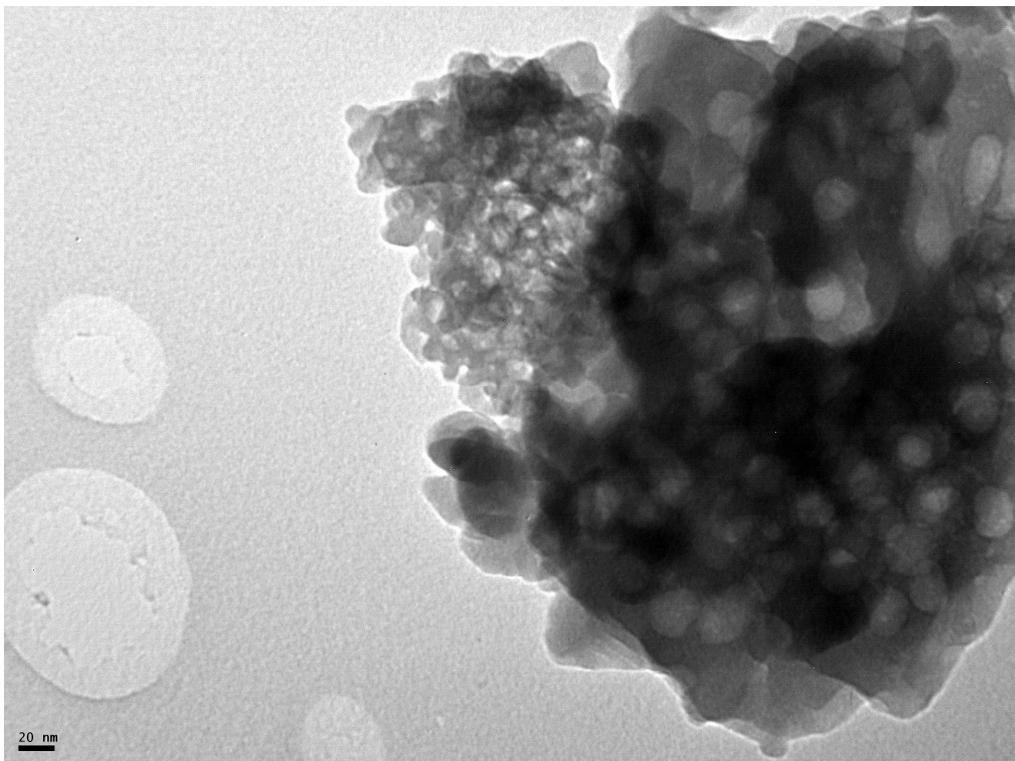


Figura 4.15. Imagen TEM de la MCF_{100/570}.

La MCF_{25/400} (Figura 4.16), posee a lo largo de su estructura, zonas con poros de geometría cilíndrica y arreglo hexagonal similares a los que posee la SBA-15 (Figura 4.10). En la Figura 4.17 se pueden ver las imágenes TEM de la MCF_{50/400}. En ellas se distingue una estructura desordenada en comparación a la SBA-15. Los poros, de gran tamaño, no poseen una geometría definida ni un arreglo entre los mismos, aunque existe una interconexión entre ellos. Una observación longitudinal de los poros de este material devela una serie de canales o surcos más anchos que los de la SBA-15. Finalmente, la MCF_{75/400} (Figura 4.18) muestra en sus imágenes TEM sus poros en forma de grandes óvalos conectados entre sí en algunos casos. Adicionalmente, en la vista longitudinal de los poros, se distinguen canales anchos. No se observa ningún tipo de ordenamiento. El orden de la estructura porosa de la MCF aumenta a medida que disminuye la cantidad de mesitileno agregada, tendiendo a formarse la estructura de la SBA-15 en ausencia de mesitileno [7].

La presencia de pequeñas cantidades de mesitileno en la mezcla de síntesis puede dar lugar a ondulaciones periódicas en las micelas cilíndricas que forma el polímero con el agua en medio ácido y con el agregado de TEOS, que dan lugar a sílices hexagonales. El aumento de la cantidad de mesitileno mejora las ondulaciones en los cilindros y ensancha los canales. Al continuar aumentando la cantidad de mesitileno se obtienen estructuras totalmente desordenadas con poros ovalados [5].

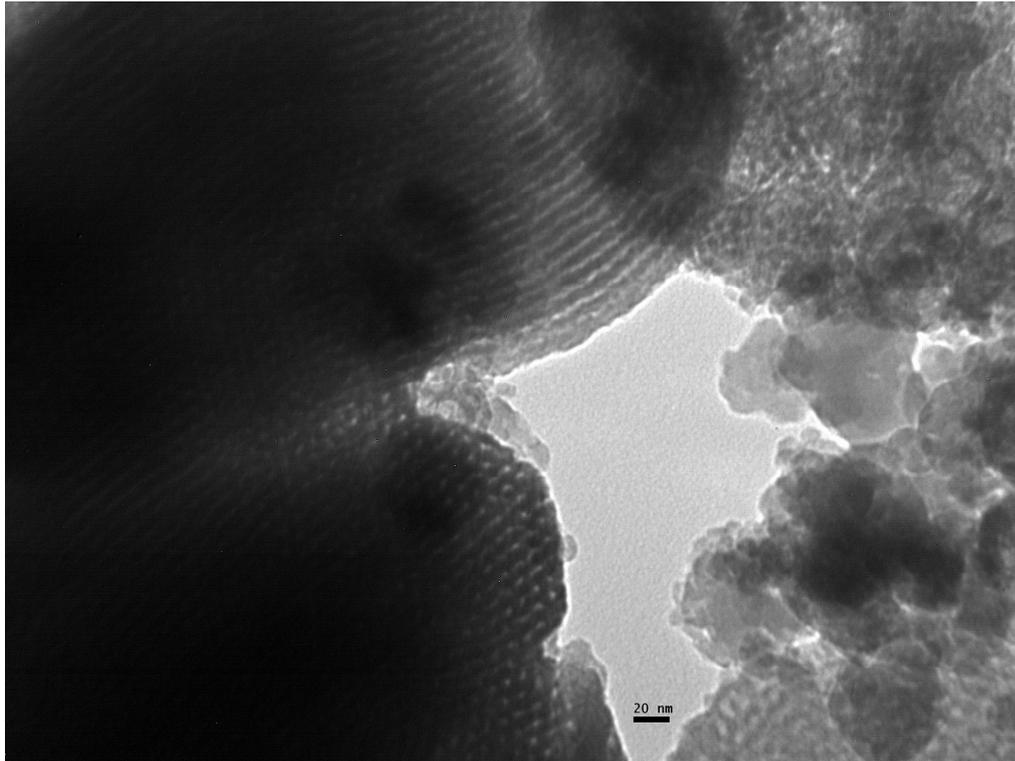


Figura 4.16. Imagen TEM de la MCF_{25/400}.

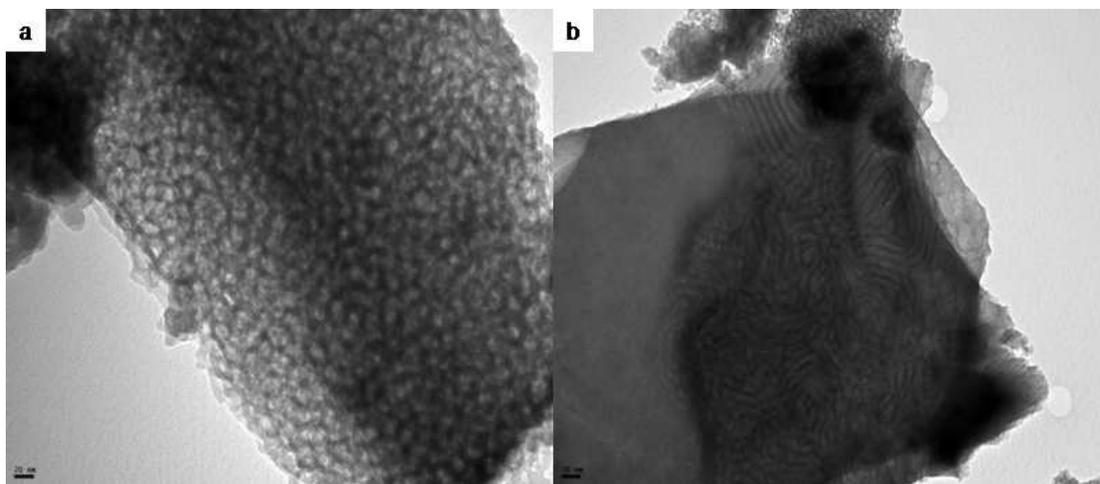


Figura 4.17. Imágenes TEM de la MCF_{50/400}: (a) corte transversal, (b) corte longitudinal.

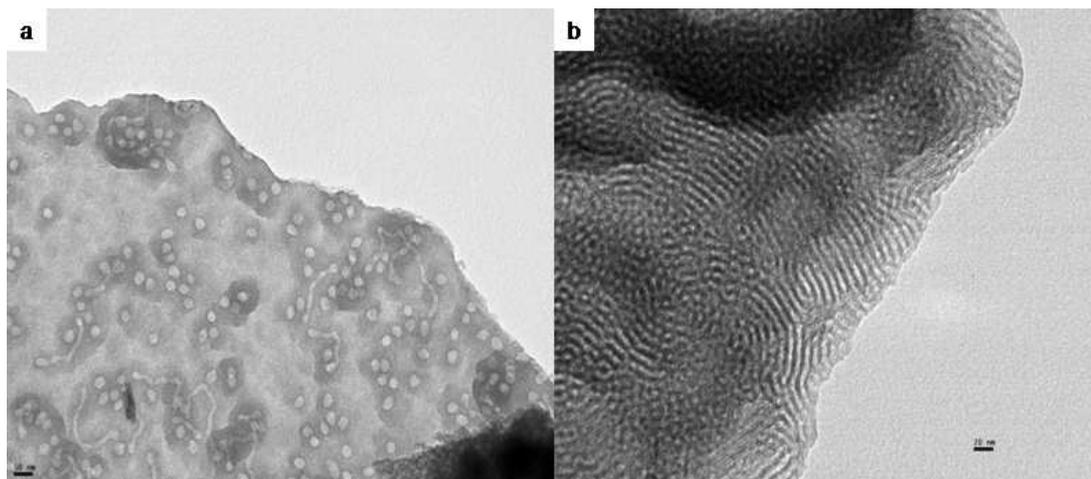


Figura 4.18. Imágenes TEM de la MCF_{75/400}: (a) corte transversal, (b) corte longitudinal.

4.3 Adsorción/desorción de nitrógeno

En la Figura 4.19 se muestran las isothermas de adsorción para las distintas SBAs, se observa que son tipo IV según la clasificación IUPAC [8], con un ciclo de histéresis tipo H1 asociado con materiales mesoporosos que consisten en canales de poro cilíndricos bien definidos. El envejecimiento de la mezcla de reacción para la obtención de SBA-15 a tiempos de 24 y 48h dio como resultado sólidos con diferentes tamaños de poro (5.1 y 6.4nm) y diferentes espesores de pared sílicea (4.9 y 3.9nm). Como se esperaba, el aumento del tiempo de envejecimiento provocó un aumento del tamaño de los poros y una disminución del grosor de la pared del poro [1]. Se observa que no se produjeron cambios significativos en las propiedades texturales (superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro) con la disminución de las velocidades de agitación. La Figura 4.20 muestra la curva de distribución de tamaño de poro (PSD) para las tres SBAs, aplicando el método BJH y utilizando los datos de la rama de adsorción de las isothermas. Las propiedades texturales obtenidas se resumen en la Tabla 4.1.

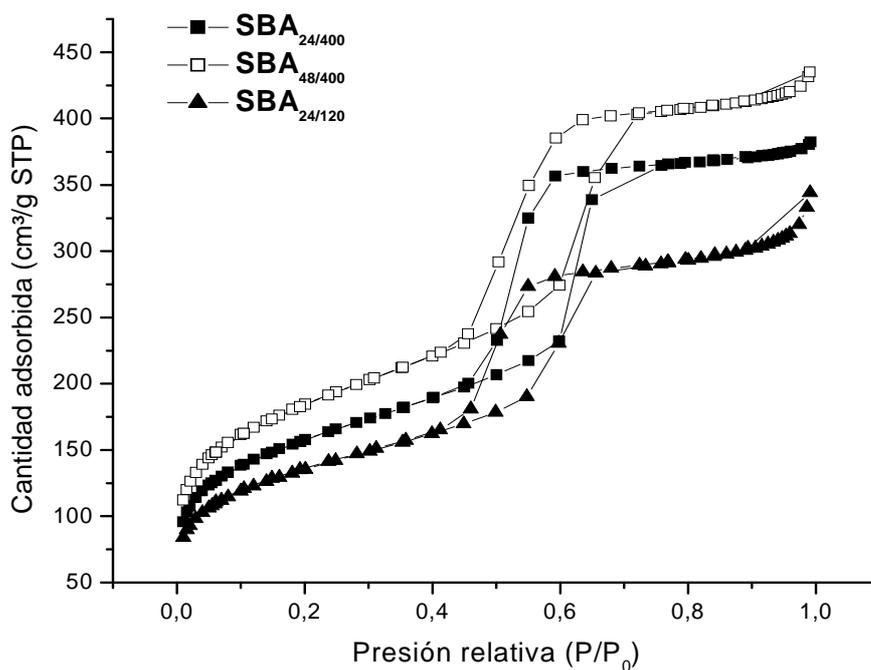


Figura 4.19. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las $SBA_{24/400}$, $SBA_{48/400}$ y $SBA_{24/120}$.

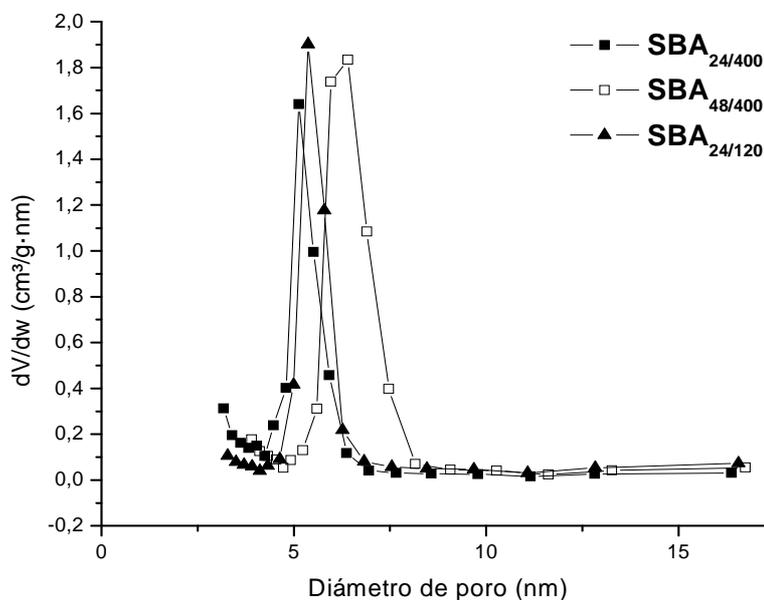


Figura 4.20. Distribución del tamaño de poro (PSD) de las $SBA_{48/400}$, $SBA_{24/120}$ y $SBA_{24/400}$.

Todas las MCF sintetizadas exhiben isothermas tipo IV típica de materiales mesoporosos que presentan condensación capilar y tienen tamaños de poro grandes con distribuciones de tamaño estrecho, con lazos de histéresis tipo H2, indicativo de poros tipo tintero “ink bottle”, en los cuales grandes celdas esféricas (cuerpo del tintero) están interconectadas por ventanas de diámetro más estrecho (cuello del tintero) [5].

La Figura 4.21 muestra las isothermas de las MCFs obtenidas utilizando diferentes velocidades de agitación en la síntesis. Puede observarse que para los sólidos sintetizados a menor velocidad de agitación disminuye la cantidad de nitrógeno adsorbido, lo que indicaría una disminución de las propiedades texturales (superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro).

La Figura 4.22 muestra la curva de distribución de tamaño de poro (PSD) para la MCF_{100/570}, la MCF_{100/400} y la MCF_{100/300}, calculada aplicando el método macroscópico VBS utilizando los datos de la rama de adsorción de las isothermas. Las propiedades texturales obtenidas se resumen en la Tabla 4.1, donde se observa que el aumento la velocidad de agitación de 400rpm a 570rpm durante la síntesis de la MCF, produce un incremento del diámetro de poro de 13 a 23nm y del volumen de poro de 0.71 a 1.18cm³/g. Cuando la velocidad de agitación se disminuye a 300rpm, la superficie específica, el diámetro de poro y el volumen de poro del sólido resultante (579m²/g, 12nm, 0.94cm³/g) disminuyen respecto de la MCF_{100/400} (713m²/g, 13nm, 0.71cm³/g).

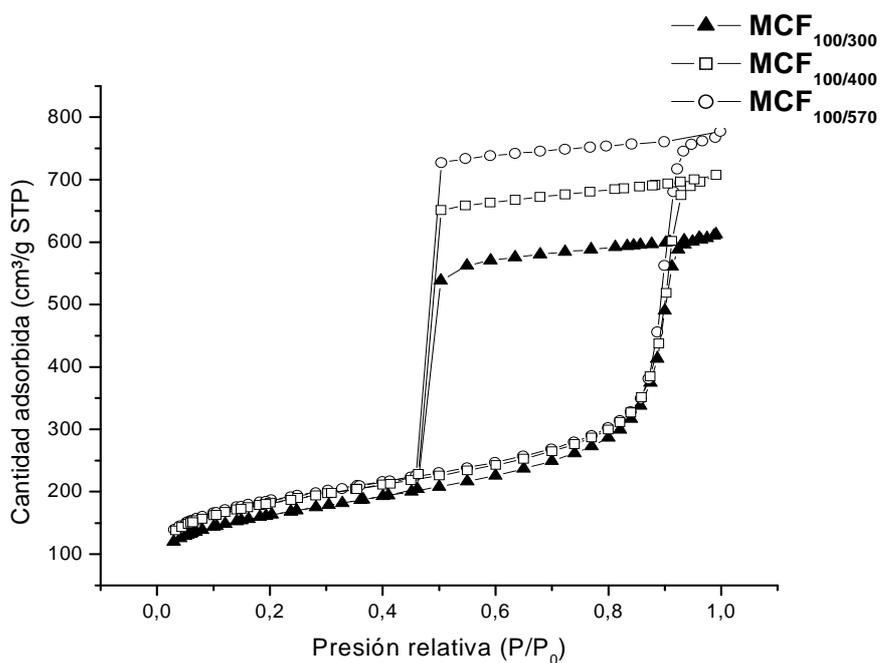


Figura 4.21. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las MCFs sintetizadas a distinta velocidad de agitación.

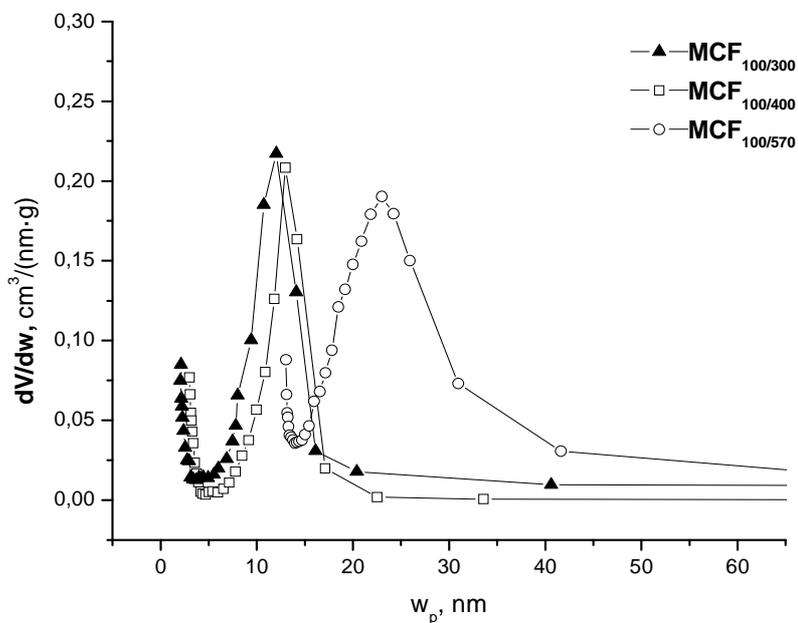


Figura 4.22. Distribución del tamaño de poro (PSD) de las sílices MCFs sintetizadas a distinta velocidad de agitación.

La Figura 4.23 muestra las isothermas de las MCFs sintetizadas variando la cantidad de mesitileno agregado. Se observa una gran disminución de la superficie específica al disminuir la cantidad de mesitileno durante la síntesis [5], aunque no tiene un comportamiento lineal. La Figura 4.24 muestra la curva de distribución de tamaño de poro (PSD) para las MCFs sintetizadas variando la cantidad de mesitileno, calculada aplicando el método macroscópico VBS utilizando los datos de la rama de desorción de las isothermas. Las propiedades texturales obtenidas se resumen en la Tabla 4.1. El incremento de la cantidad de mesitileno agregado durante la síntesis de las MCFs produjo un aumento en el diámetro de poro de los materiales, siendo 6, 8, 11, 13nm para la MCF_{25/400}, MCF_{50/400}, MCF_{75/400} y MCF_{100/400}, respectivamente.

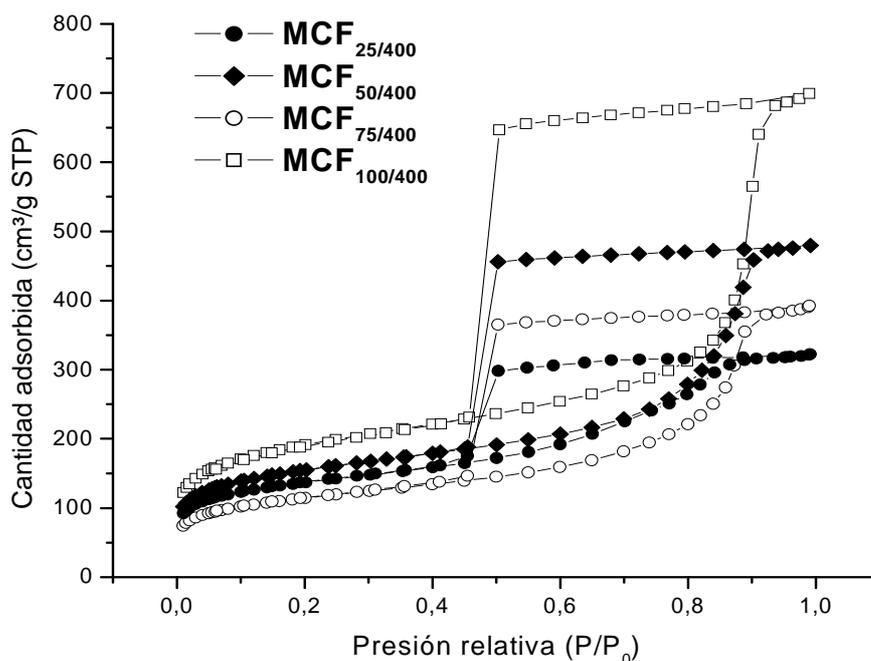


Figura 4.23. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las MCFs sintetizadas variando la cantidad de mesitileno.

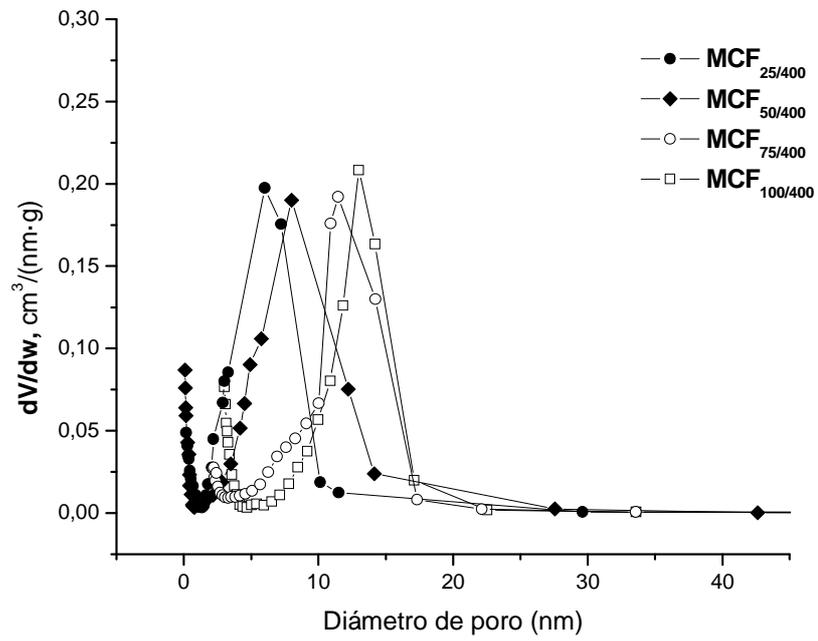


Figura 4.24. Distribución del tamaño de poro (PSD) de las sílices MCFs sintetizadas variando la cantidad de mesitileno.

En la Tabla 4.1 se resumen las propiedades texturales de todas las sílices sintetizadas

Tabla 4.1: Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

Sólido	S BET (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Diam. Poro (nm)
SBA_{24/400}	578	0.48	5.1
SBA_{48/400}	658	0.66	6.4
SBA_{24/120}	539	0.51	5.3
MCF_{100/400}	713	0.71	13
MCF_{100/300}	579	0.94	12
MCF_{100/570}	664	1.18	23
MCF_{25/400}	485	0.49	6
MCF_{50/400}	550	0.54	8
MCF_{75/400}	406	0.60	11

4.4 SAXS

Los patrones SAXS para las sílices mesoporosas SBA-15 muestran la reflexión característica al plano (100) asociado con la estructura hexagonal 2D, perteneciente al grupo espacial p6mm (Figura 4.25). Adicionalmente, las señales de baja intensidad se pueden asignar a las direcciones (110) y (200), indicativas de un orden hexagonal de alto alcance. Estos resultados son consistentes con los resultados TEM relacionados.

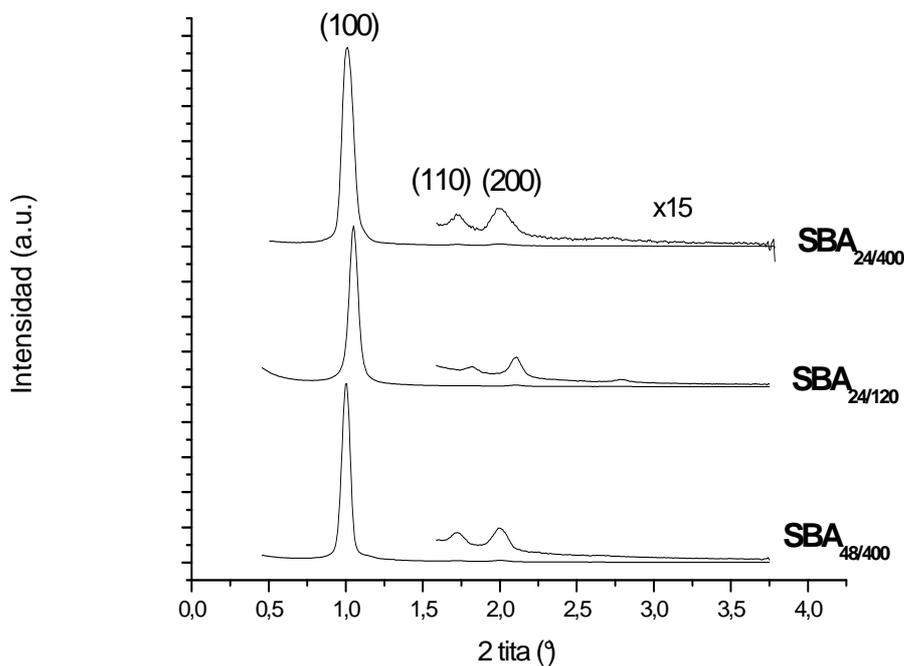


Figura 4.25. Patrones SAXS de las sílices mesoporosas SBA-15.

La distancia entre los centros de cilindros contiguos puede calcularse a partir de la ecuación 4.1

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde el espaciamento d_{100} se evalúa por la ley de Bragg.

Para los tres sólidos se obtiene un difractograma que demuestra un arreglo de poros bien definido y por consiguiente, de la ley de Bragg para la reflexión (100), se encuentra que la distancia entre los centros de los cilindros adyacentes para las muestras $SBA_{24/400}$, $SBA_{48/400}$ y $SBA_{24/120}$ es de 8.7nm, 8.9nm y 8.4nm, respectivamente. Adicionalmente en la Tabla 4.2, pueden observarse el parámetro de red y el espesor de pared obtenidos para cada sólido.

Tabla 4.2: Espaciamiento d_{100} y parámetro de red obtenidos por DRX.

Muestra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	W^* (nm)
SBA_{24/400}	8.7	10.046	4.9
SBA_{48/400}	8.9	10.277	3.9
SBA_{24/120}	8.4	9.699	4.4

(*) Espesor de pared

Tiempos de reacción más largos conllevan a la obtención de diámetros de poro más grandes y paredes de sílice más delgadas, lo cual puede ser causado por la protonación de la sílice. En solución ácida el bloque PEO hidrofílico interacciona con la sílice protonada y se asocia estrechamente con la pared inorgánica. A tiempos de reacción prolongados se beneficia la interacción del bloque PEO y la sílice protonada. Esto tiende a incrementar el volumen hidrofóbico de los agregados del surfactante, resultando un incremento en el tamaño de poro [1].

En cuanto a la variación de la velocidad de agitación durante la síntesis, se observa que las señales correspondientes a los planos (110) y (200) son más débiles al disminuir la velocidad de agitación, lo que confirma que el orden mesoscópico es más pequeño. Adicionalmente, el pico correspondiente al plano (100) se desplaza a valores superiores de 2θ . Esto probablemente esté relacionado con la baja homogeneización lograda durante la disposición de la estructura dentro de la mezcla, lo que conduce a una interacción más pobre entre las fases orgánica e inorgánica, por lo tanto, se obtiene paredes más delgadas, lo que implica menor espaciado en el plano (100) y por la ley de Bragg, un ángulo de difracción más alto [3].

Los patrones SAXS de la MCF_{100/400} muestran un pico poco pronunciado a 0.76° de 2θ (Figura 4.26), lo que indica la existencia de poros muy grandes y sin arreglo definido. Las MCFs sintetizadas a distintas velocidades de agitación presentan el mismo pico que la MCF_{100/400} (datos no incluidos). Para las MCFs en las que se varió la cantidad de mesitileno incorporado durante la síntesis (Figura 4.26) puede notarse que el incremento del diámetro de poro, causado por el aumento de la cantidad de agente de hinchamiento utilizado, desplaza la posición del pico

asociado al plano (100) a valores de 2θ más bajos. Siendo éstos 0.88, 0.84 y 0.80 de 2θ para la $MCF_{25/400}$, $MCF_{50/400}$ y $MCF_{75/400}$, respectivamente. También se observa que hay un pequeño incremento en la intensidad del pico para las $MCF_{25/400}$ y $MCF_{50/400}$, esto puede deberse a que estas sílices presentan un ligero ordenamiento a lo largo de su estructura porosa. Esto es concordante con lo obtenido en las imágenes TEM.

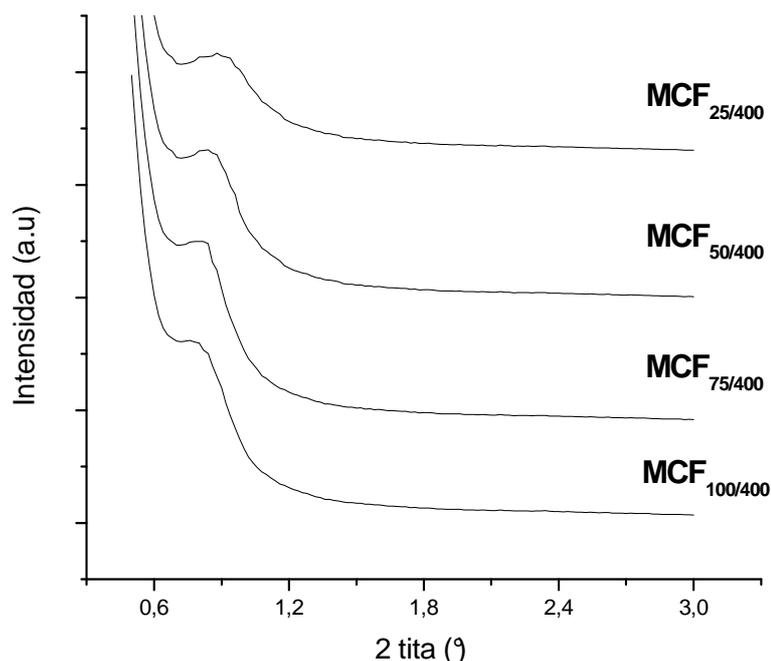


Figura 4.26. Difractograma de las MCFs sintetizadas variando la cantidad de mesitileno.

4.5 Espectroscopia infrarroja

Para todos los sólidos sintetizados se obtuvo el espectro FTIR típico de una sílice. Como referencia se muestran los espectros de las muestras $SBA_{24/400}$ y $MCF_{100/400}$ (Figura 4.27). Se pueden observar claramente los picos característicos de los enlaces Si-O-Si. Las bandas alrededor de 1220cm^{-1} y 1070cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétricos, mientras que los estiramientos simétricos pueden observarse a 800cm^{-1} . La banda correspondiente al balanceo de los enlaces Si-O-Si de la red de sílice condensada se encuentra a 471cm^{-1} y la banda a 960cm^{-1} corresponde a los grupos silanoles no condensados (SiOH) [9]. La

banda alrededor de 3400cm^{-1} y el fuerte pico a 1630cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de flexión y estiramiento del agua absorbida en estos sólidos, respectivamente (ver Tabla 4.3).

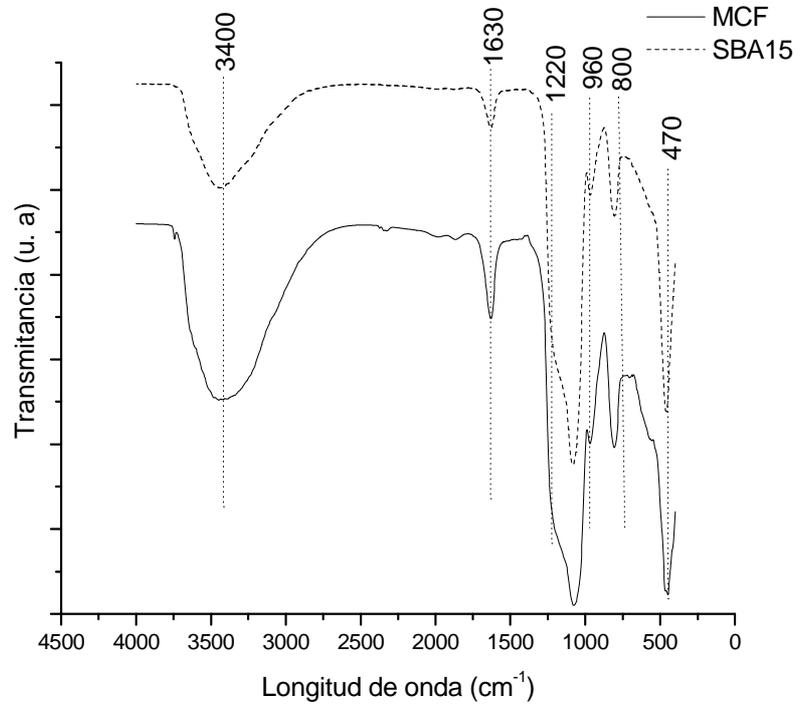


Figura 4.27. Espectros FTIR de las muestras SBA_{24/400} y MCF_{100/400}.

4.6 Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548-552.
- [2] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 2000, 12, 275–279.
- [3] J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero, J. Moreno, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131, 294-302.
- [4] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, *Chem. Mater.* 2004, 16, 889-898.
- [5] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, Jr., P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 2000, 12, 686-696.
- [6] K. El-Tahlawy, R. Venditti, J. Pawlak, *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67, 319-331.
- [7] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying, *Langmuir*, 2000, 16, 8291-8295.
- [8] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
- [9] L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Appl. Cat. A: Gen.* 2006, 309, 144-154.

Capítulo V

Adsorción y liberación del biocida

Capítulo V. Adsorción y liberación del biocida

5.1 Adsorción de biocida

5.1.1 Adsorción de biocida por equilibrio.

Las adsorciones por equilibrio se llevaron a cabo con el biocida comercial en solución acuosa. Se ensayaron soluciones de distintas concentraciones de biocida con el fin de obtener la concentración inicial que conduzca a la mayor capacidad de adsorción de la SBA-15 y la MCF obtenidas a través de una síntesis tradicional.

Las mediciones de la cantidad de biocida adsorbido se realizaron mediante un espectrofotómetro UV-Visible a 274nm, midiendo la solución antes y después de la incorporación del sólido. Previamente se realizó una curva de calibración del equipo para relacionar la concentración de las soluciones con la absorbancia medida.

La Figura 5.1 muestra la capacidad de adsorción de los sólidos SBA_{24/400} y MCF_{100/400} para cada concentración de biocida utilizada. Se puede observar que en ambos casos se alcanza un máximo de adsorción utilizando una concentración inicial de 200 mg/ml. En todos los casos el porcentaje de adsorción fue mayor para la MCF_{100/400} que para la SBA_{24/400}. Los sólidos con el biocida adsorbido fueron denominados SBA/bio para la SBA_{24/400} y MCF/bio para la MCF_{100/400}.

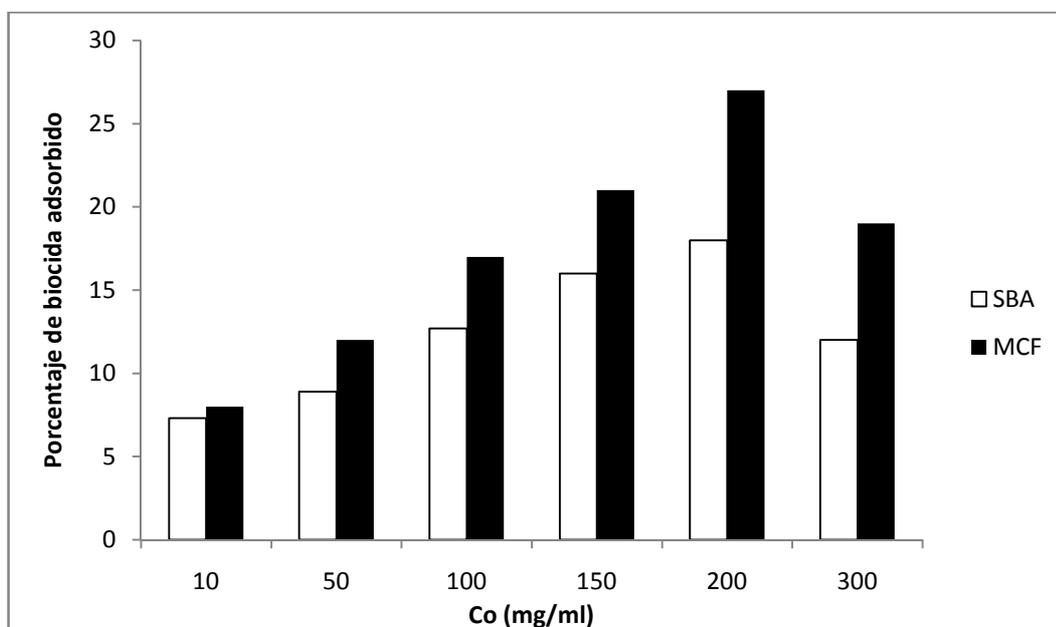


Figura 5.1. Porcentajes de biocida adsorbido vs concentración de la solución para la SBA_{24/400} y la MCF_{100/400}.

Las muestras fueron analizadas por FTIR antes y después de la adsorción del biocida (Figura 5.2 para la SBA/bio y Figura 5.3 para la MCF/bio). Puede verse que las bandas características de las isotiazolinonas se encuentran en los materiales con el biocida. La banda de vibración del estiramiento del C-H a 2940, 2890 y 886 cm^{-1} , y bandas de flexión de C-H observadas en el rango de 1450-1390 cm^{-1} . La banda alrededor de 600 cm^{-1} se debe al estiramiento de C-Cl [1]. De esta forma se comprueba que el biocida conserva su identidad química al estar adsorbido en el material.

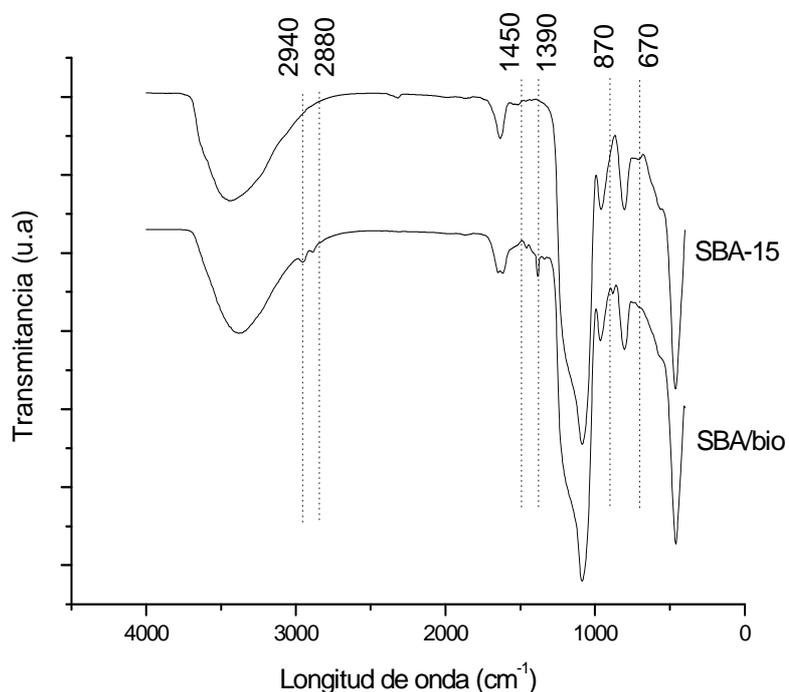


Figura 5.2. FTIR de la SBA_{24/400} y la SBA/bio

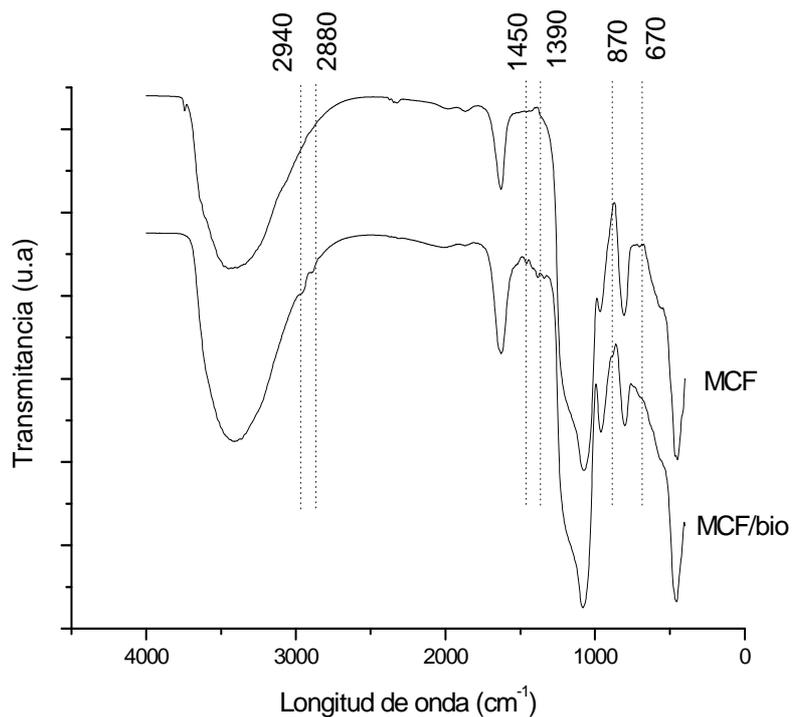


Figura 5.3. FTIR de la MCF_{100/400} y la MCF/bio

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los materiales luego de la adsorción del biocida fueron de tipo IV para SBA/bio y la MCF/bio, presentando lazos de histéresis H1 y H2, respectivamente (Figura 5.4 y Figura 5.5). Adicionalmente, en las Figura 5.6 y 5.7 se muestran las distribuciones de tamaño de poro para ambos materiales antes y después de la adsorción. La carga del biocida en las matrices síliceas se puede evidenciar por la disminución significativa de los diámetros y volúmenes de poro, y las áreas superficiales después de la adsorción de la mezcla CMIT/MIT. La Tabla 5.1 muestra las propiedades texturales de las matrices con y sin biocida y el porcentaje de biocida adsorbido por ambos materiales.

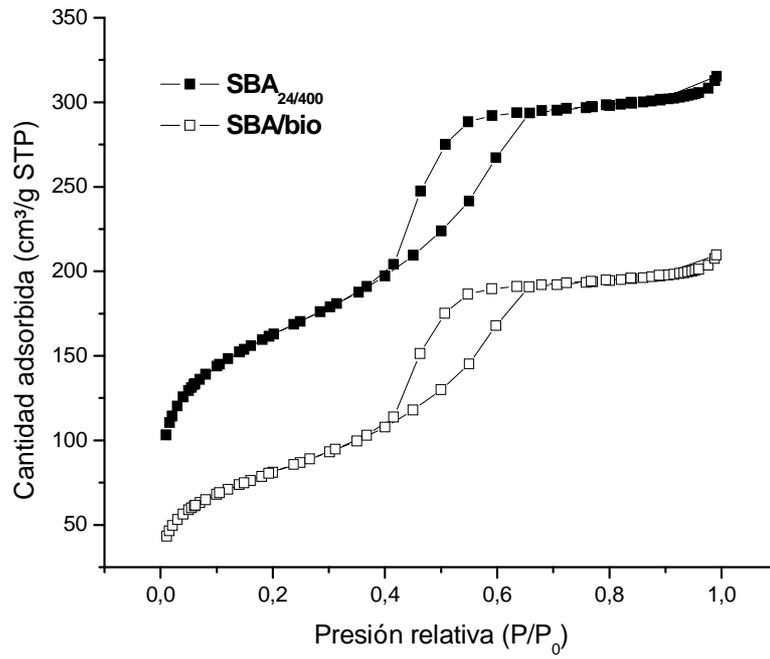


Figura 5.4. Isothermas de adsorción de nitrógeno de la SBA/bio y la SBA_{24/400}.

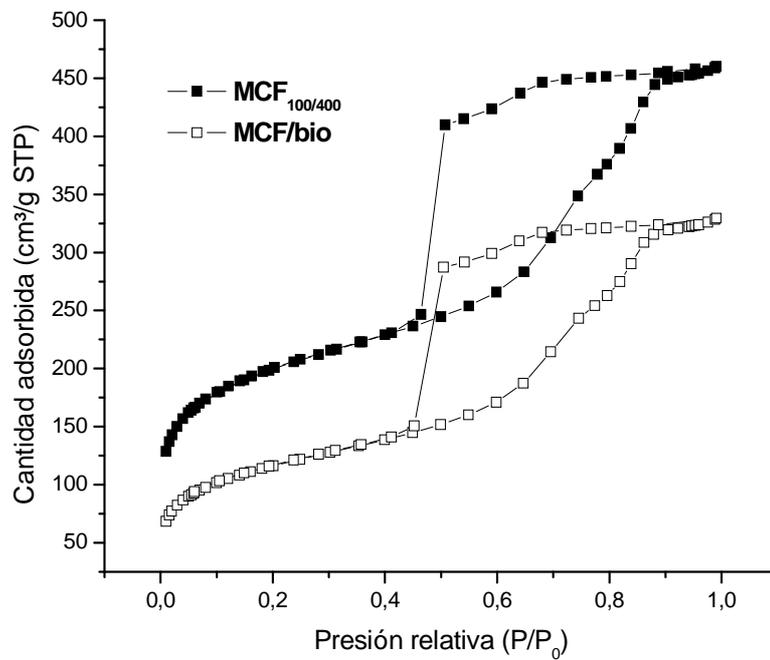


Figura 5.5. Isothermas de adsorción de nitrógeno de la MCF/bio y la MCF_{100/400}.

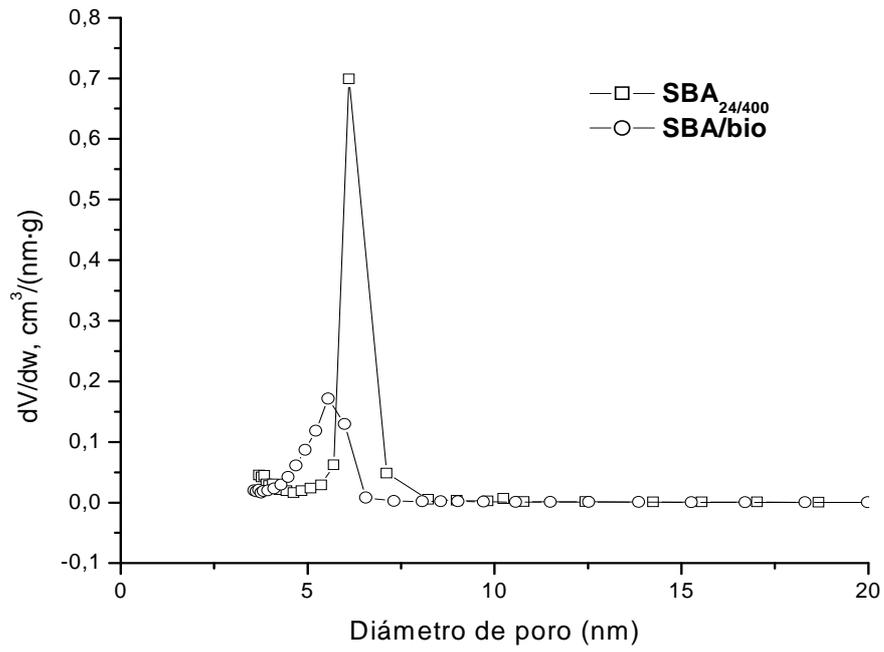


Figura 5.6. Distribución de diámetro de poro antes y después de la adsorción del biocida para la SBA.

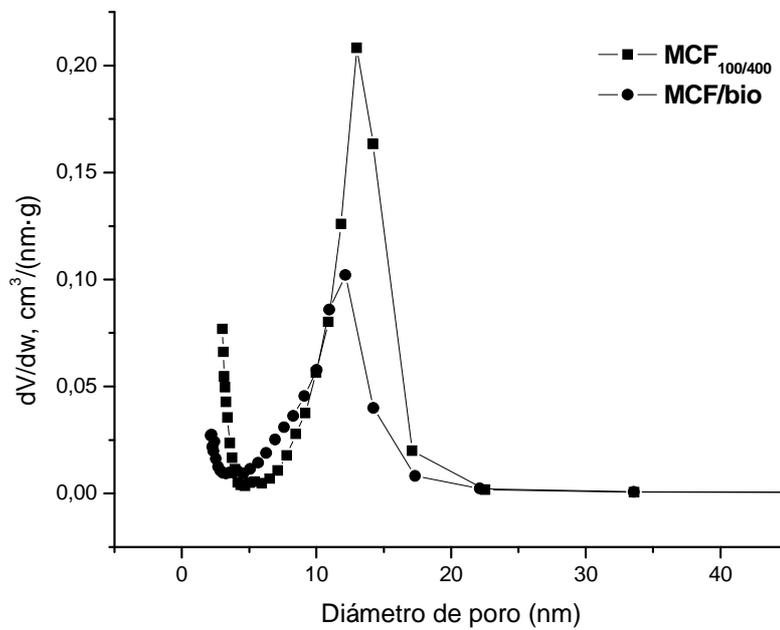


Figura 5.7. Distribución de diámetro de poro antes y después de la adsorción del biocida para la MCF.

Tabla 5.1: Propiedades texturales de las sílices mesoporosas antes y después de la adsorción del biocida.

Sólido	S BET (m²/g)	Vol. Poro (cm³/g)	Diam. Poro (nm)	%. ads
SBA_{24/400}	578	0.48	5.1	-
MCF_{100/400}	713	0.71	13	-
SBA/bio	247	0.34	5.05	18
MCF/bio	261	0.63	12.14	27

La SBA_{24/400} exhibe una menor capacidad de adsorción de moléculas del biocida que la MCF_{100/400}, lo que puede atribuirse tanto al mayor volumen de poro como al diámetro de poro de la MCF_{100/400} (Tabla 5.1). Por su parte, la MCF_{100/400} tiene un menor impedimento difusional causado por un canal de poro más corto, lo que facilita el acceso del biocida dentro de la matriz. El poro largo de SBA-15 dificulta la difusión de la mezcla biocida CMIT/MIT. Es posible que el ingreso de las moléculas del biocida en ciertas posiciones de los canales de poro obstruya la adsorción posterior. Los resultados muestran que las morfologías y los tamaños de poro de la sílice mesoporosa afectan la carga de las moléculas ingresantes [2, 3]. La disminución del área superficial, el volumen de poro y diámetro de poro indican también que el biocida se encuentra en el interior de los poros del material.

Siendo la solución de 200mg/ml la concentración con la cual se obtiene el porcentaje de adsorción óptimo para la SBA_{24/400} y la MCF_{100/400}, se realizaron con esta concentración las adsorciones de los demás sólidos. Las Figuras 5.8 y 5.9 muestran la capacidad de adsorción de biocida de las SBA-15 y MCFs sintetizadas, respectivamente. Puede observarse que la SBA_{24/120} presenta una capacidad de adsorción más elevada que la SBA_{24/400} y la SBA_{48/400}. De esto puede deducirse que tamaños de partículas pequeños facilitan el ingreso del biocida en el poro [4], mientras que partículas más grandes conllevan una adsorción más lenta justificada en una mayor probabilidad de bloqueo de poro por la adsorción multicapa en la

entrada del poro y el incremento en la tortuosidad. La $SBA_{24/400}$ y la $SBA_{48/400}$ tienen una morfología de partícula similar, mientras que la superficie BET, volumen de poro y diámetro de poro son menores para la $SBA_{24/400}$, obteniendo como resultado un ligero incremento de la capacidad de adsorción del biocida de la $SBA_{48/400}$ frente a la $SBA_{24/400}$. Queda evidenciado que el principal factor que influye en la capacidad de adsorción para las SBAs es el tamaño de partícula.

En el caso de las MCFs se ve que al incrementar la cantidad de mesitileno utilizado durante la síntesis, aumenta la capacidad de adsorción del biocida, estando en concordancia con el incremento del tamaño de poro del material, así como también con su morfología. La aparición o el incremento de la cantidad de partículas esféricas bien definidas mejoraría la capacidad de adsorción. La cantidad adsorbida por la $MCF_{100/400}$ fue 27%, mientras que para la $MCF_{100/570}$ y la $MCF_{100/300}$ fue 20% y 14%, respectivamente. Anteriormente se analizó que al incrementar la velocidad de agitación durante la síntesis las propiedades texturales, el tamaño de partícula y el desorden del material aumentan considerablemente. Podría esperarse que estos parámetros incrementaran la capacidad de adsorción respecto de la $MCF_{100/400}$. Sin embargo, la cantidad de biocida retenido es menor. La $MCF_{100/570}$ posee un tamaño de poro de dimensiones considerablemente superiores al resto de las sílices sintetizadas, esto permitiría el ingreso del biocida con facilidad. Por el mismo motivo, las moléculas del biocida no tendrían ningún impedimento para regresar al seno de la solución, disminuyendo el tiempo de retención dentro del poro, parámetro necesario para lograr una mayor interacción biocida-sílice. La $MCF_{100/300}$ fue la matriz que menor cantidad de biocida adsorbió, esto resulta concordante con la disminución de las propiedades texturales y el desorden del material.

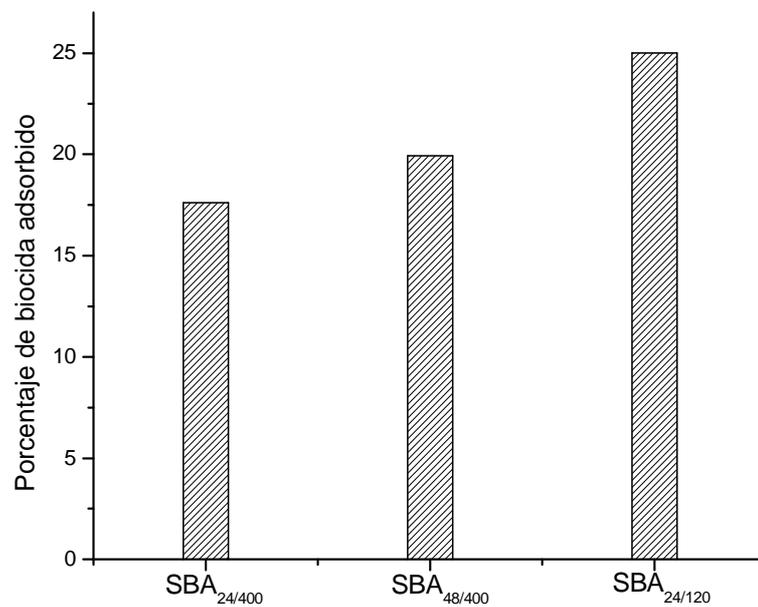


Figura 5.8. Porcentajes de biocida adsorbido por las SBAs sintetizadas

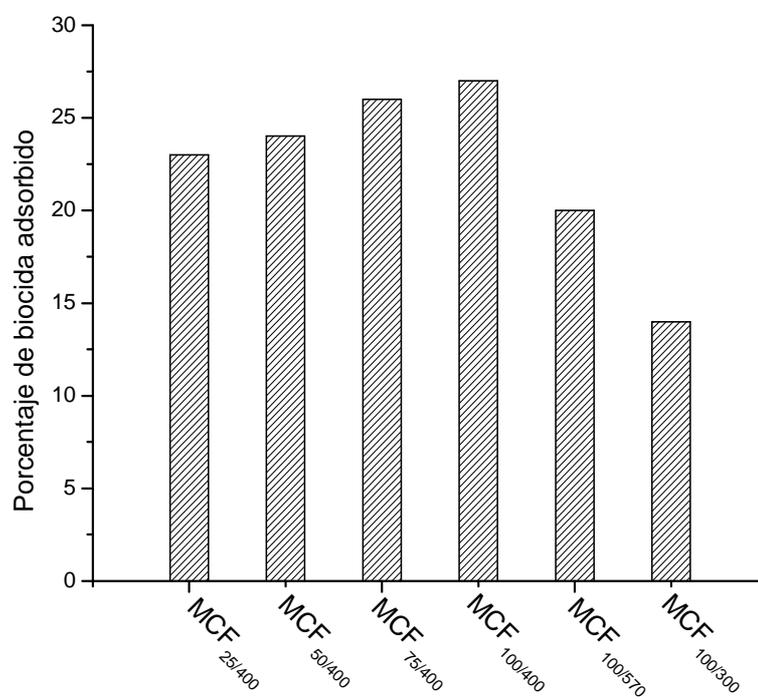


Figura 5.9. Porcentajes de biocida adsorbido para las distintas MCFs.

Con el objetivo de analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos y continuar con los ensayos de liberación y su posterior aplicación en la formulación de pinturas, se escogieron los sólidos $SBA_{24/400}$ y $MCF_{100/400}$ debido a la gran diferencia que presentan en sus propiedades texturales y la morfología de sus partículas.

5.1.2 Adsorción de biocida por impregnación.

En el método por impregnación se busca el llenado de poro del material con el biocida. Al sólido esparcido homogéneamente sobre una cápsula de Petri, se le colocó gota a gota el biocida comercial puro, permitiendo que la gota colocada logre el mayor mojado posible. Esta acción se repite hasta el mojado total del sólido. Las muestras utilizadas para este ensayo fueron la $SBA_{24/400}$ y la $MCF_{100/400}$. Luego del procedimiento de impregnación se denominaron SBA_{impreg} y MCF_{impreg} , siendo las cantidades adsorbidas 2.8g de biocida/g de sólido y 3.6g de biocida/g de sólido para la $SBA_{24/400}$ y la $MCF_{100/400}$ respectivamente. Los sólidos impregnados se caracterizaron por FTIR y se los comparó con los materiales sin impregnar, obteniéndose las bandas características de las isotiazolinonas que se observan en la Figura 5.10 y la Figura 5.11 (ya descriptas para la SBA/bio y la MCF/bio).

Por este método de incorporación del biocida a las matrices porosas, se observa que la cantidad de CMIT/MIT impregnada en la $MCF_{100/400}$ es mayor que en la $SBA_{24/400}$, debido al gran tamaño y volumen de poro que presentan los sólidos MCF.

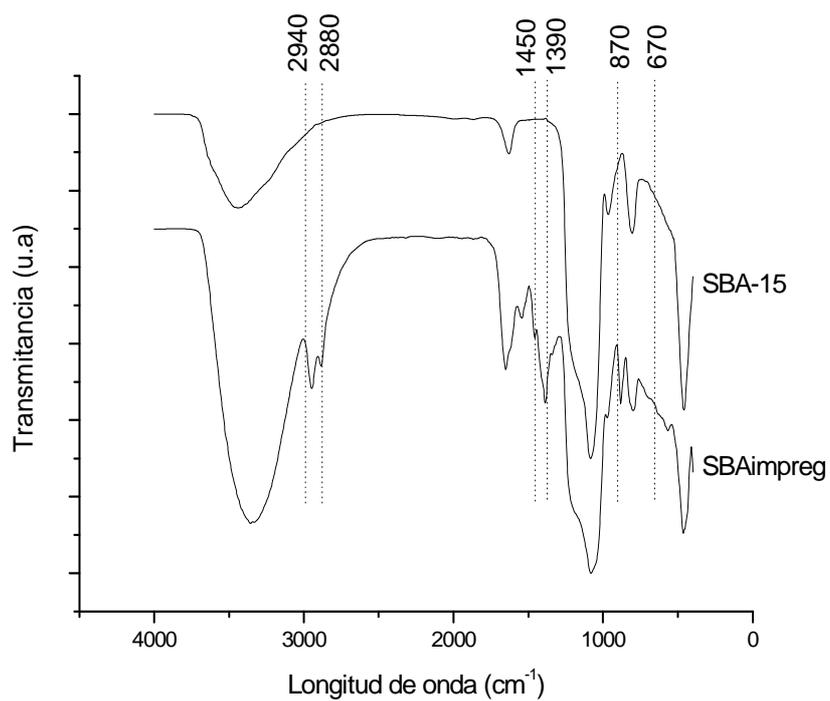


Figura 5.10. FTIR de la $\text{SBA}_{24/400}$ y la $\text{SBA}_{\text{impreg}}$.

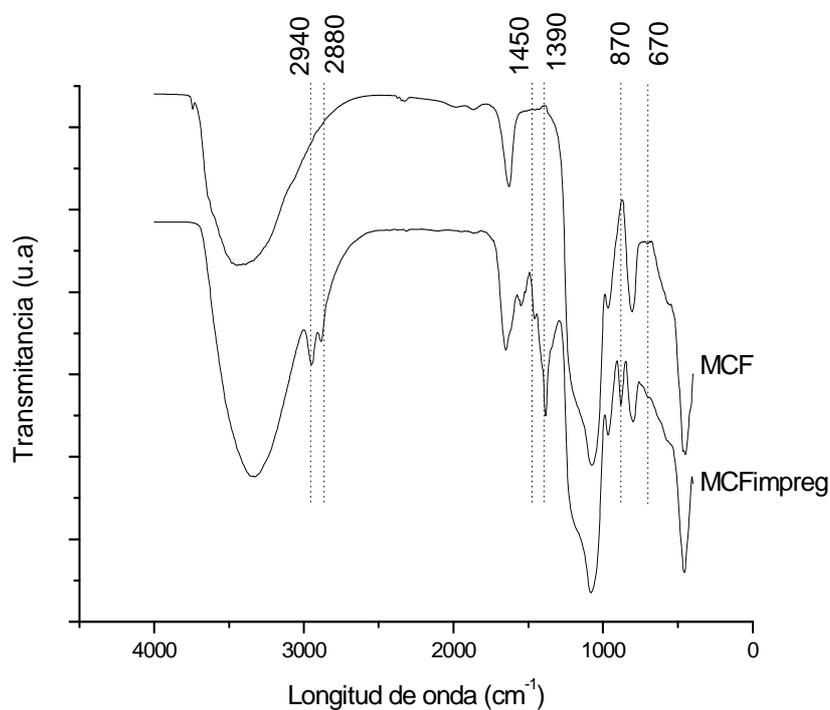


Figura 5.11. FTIR de la $\text{MCF}_{100/400}$ y la $\text{MCF}_{\text{impreg}}$.

5.2 Análisis e interpretación de los datos de la adsorción por equilibrio.

La isoterma de equilibrio de adsorción está basada en la relación matemática entre la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) y la concentración de la solución en equilibrio (C_e) a una temperatura dada [5].

Se analizaron los datos de equilibrio de adsorción de la CMIT/MIT sobre los sólidos SBA_{24/400} y MCF_{100/400}, aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich en sus formas lineales (Tabla 5.2).

La isoterma de Langmuir es válida para la adsorción en monocapa de soluto a partir de la solución líquida y sin interacción entre los iones adsorbidos. Describe la adsorción sobre la superficie a través de una energía uniforme, y sin adsorción en el plano de superficie de transmigración. La adsorción descrita por el modelo de Langmuir se basa la suposición de que las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente con la distancia. La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente [6]. Por el contrario, la ecuación de la isoterma de equilibrio de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para la descripción de la adsorción en multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo es aplicable a la adsorción en superficies heterogéneas mediante una distribución de energía uniforme y adsorción reversible. La aplicabilidad de la isoterma de adsorción de Freundlich se evaluó graficando $\ln q_e$ frente a $\ln C_e$. La magnitud del exponente $1/n$ indica la intensidad de la adsorción o heterogeneidad de la superficie, siendo más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero. Si $1/n < 1$, la adsorción es un proceso físico favorable [7].

Tabla 5.2: Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich en sus formas lineales.

Modelos	Ecuaciones	Parámetros	Referencias
Langmuir	$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/k_l q_m$	q_m, k_l	6
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$	$K_f, 1/n$	7

Siendo K_l , la constante de Langmuir (ml/mg), K_f la constante de Freundlich (mg/g (ml/mg)^{1/n}, q_m la capacidad de adsorción máxima cuando el adsorbato completa la monocapa sobre la superficie del adsorbente (mg/g).

5.2.1 Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de la CMIT/MIT en los materiales mesoporosos.

Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran las isothermas de adsorción del biocida con los diferentes modelos. Las constantes y los coeficientes de correlación obtenidos a partir de los modelos de las isothermas se resumen en la Tabla 5.3. El modelo de Freundlich arrojó valores R^2 más altos para los dos adsorbentes. Por lo tanto, este modelo es el que mejor se adapta para describir los datos experimentales. Los valores $1/n$ son inferiores a 1 lo que sugiere que el biocida es adsorbido favorablemente por los dos adsorbentes y que el fenómeno es conducido por las fuerzas de van der Waals [8].

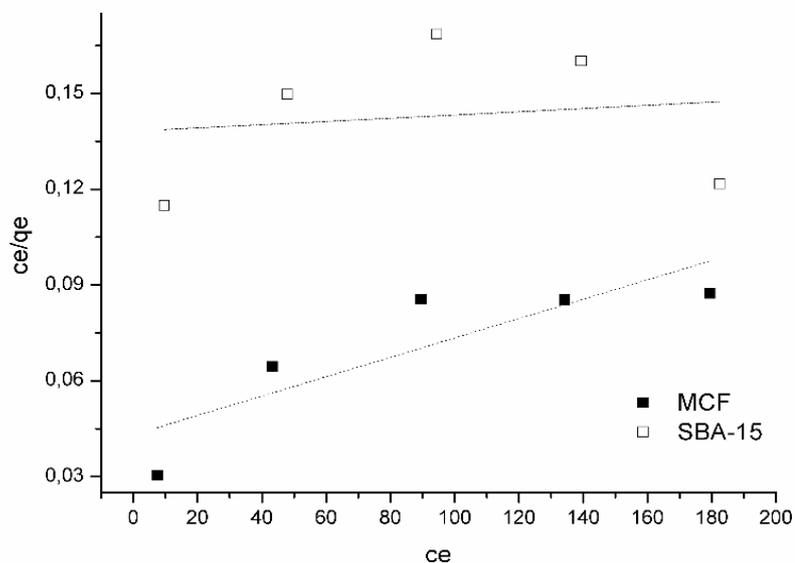


Figura 5.12. Isothermas de equilibrio de adsorción del modelo de Langmuir de la CMIT/MIT en la $SBA_{24/400}$ y la $MCF_{100/400}$.

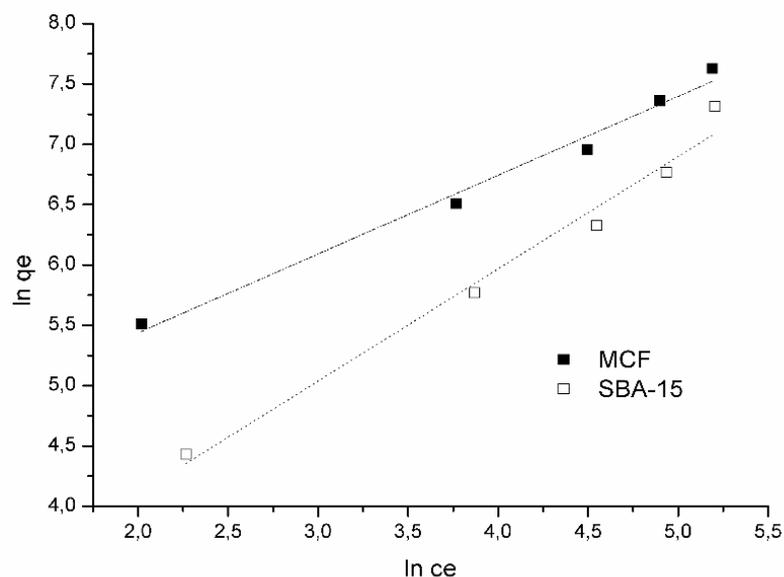


Figura 5.13. Isothermas de equilibrio de adsorción del modelo de Freundlich de la CMIT/MIT en la SBA_{24/400} y la MCF_{100/400}.

Tabla 5.3: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Adsorbentes	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_l (L/mg)	R^2	K_f (mg/g(L/mg) ^{1/n})	1/n	R^2
SBA _{24/400}	20000	3.61x10 ⁻⁴	0.021	9.45	0.93	0.9818
MCF _{100/400}	3333	0.007	0.735	62.33	0.65	0.9873

El cambio de energía libre de Gibbs ΔG^0 indica el grado de espontaneidad del proceso de adsorción. Para que ocurra una adsorción significativa, los cambios de energía libre del proceso de adsorción, ΔG^0 , deben ser negativos. El cambio de energía libre de Gibbs del proceso de adsorción se calculó usando las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta G^0_{ads} = -RT \ln K_C$$

La constante de equilibrio para el proceso de adsorción, K_C , fue calculada con la ecuación $K_C = C_e / (C_0 - C_e)$ [9], se evaluó a 25, 35 y 45°C (298, 308 y 318K). El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio se determinó de la siguiente manera:

$$\ln K_C = \Delta S_{ads}^{\circ} / R - \Delta H_{ads}^{\circ} / RT$$

Los valores de la pendiente $-\Delta H_{ads}^{\circ}/R$ y la intersección $\Delta S_{ads}^{\circ}/R$ de la Figura 5.14 dan la entalpia estándar (ΔH_{ads}°) y la entropía (ΔS_{ads}°) para la adsorción de la mezcla CMIT/MIT en las sílices mesoporosas. Los valores de los parámetros termodinámicos (K_C , ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° y ΔS_{ads}°) se enumeran en la Tabla 5.4

Tabla 5.4: Parámetros termodinámicos para la adsorción de la CMIT/MIT en la SBA_{24/400} y la MCF_{100/400}.

Adsorbentes	T (K)	SBA _{24/400}	MCF _{100/400}
Kc	298	5.76	2.07
	308	8.45	2.32
	318	11.01	2.9
- ΔG°ads (KJ/mol)	298	4.34	1.8
	308	5.46	2.16
	318	6.02	2.67
ΔH°ads (KJ/mol)		25.6	13.2
ΔS°ads (J/mol K)		100.56	50.3
R²		0.9925	0.9627

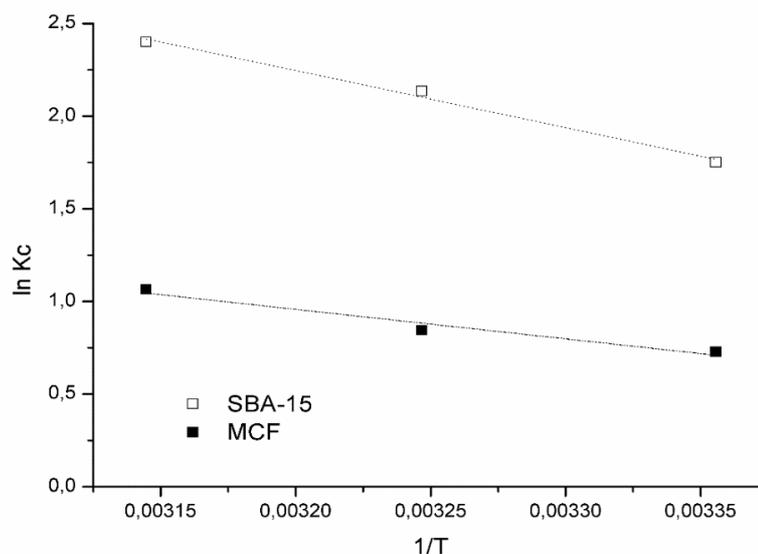


Figura 5.14. Gráfica de $\ln K_C$ como función de $(1/T)$ para la adsorción de la CMIT/MIT en las sílices $SBA_{24/400}$ y $MCF_{100/400}$.

El valor negativo del cambio de energía libre (ΔG^0) confirma la viabilidad del proceso de adsorción y también indica que la adsorción de la mezcla CMIT/MIT en la $SBA_{24/400}$ y la $MCF_{100/400}$ en el rango de temperatura estudiado es espontánea. En todos los casos, los pequeños valores positivos del cambio de entalpía estándar (ΔH^0) indican que la adsorción es de naturaleza física y que implica fuerzas de atracción débiles y también es un proceso endotérmico. Los valores positivos de ΔS^0_{ads} muestran un aumento irregular de la aleatoriedad en la interfaz sólido/solución durante la adsorción.

5.3 Método computacional para el modelado molecular

Los cálculos se realizaron con el método de modelado computacional DFT (Density functional theory) utilizando una Combinación Lineal de Orbitales Atómicos y teniendo en cuenta los pseudopotenciales para los electrones implementados en el código SIESTA [10-13]. El análisis de la población de carga se obtuvo siguiendo la metodología Bader [14, 15]. Se estudió la interacción entre el biocida (CMIT/MIT) y la superficie de la sílice utilizando una base bidimensional de 168 átomos (56 átomos de Si, 104 de O y 8 de H), para una mejor simulación de la naturaleza semi-infinita de la superficie sólida. Se realizó una optimización de la geometría aplicando cálculos de relajación. Durante los cálculos, las estructuras tanto del biocida como del sustrato se optimizaron en una convergencia energética de 0,01eV.

Se llevó a cabo el modelado molecular de la metilisotiazolinona y la clorometilisotiazolinona empleando el editor molecular avanzado Avogadro 1.0.0, obteniendo la configuración energética más baja (Figura 5.15).

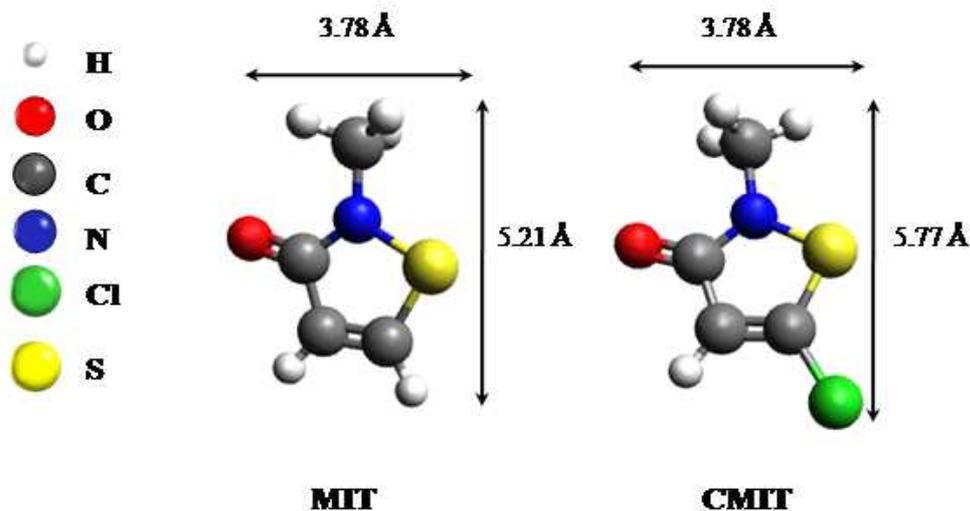


Figura 5.15. Moléculas 3D de metil isotiazolinona (MIT) y clorometil isotiazolinona (CMIT)

Se analizaron las interacciones superficiales biocida-sílice utilizando un enfoque teórico. Los cálculos confirmaron que la mezcla CMIT/MIT está adsorbida en la superficie de la sílice con niveles de fuerza comparables (ver Tabla 5.5). Las energías mínimas de adsorción son similares; por lo tanto, varias geometrías de adsorción pueden ser adoptadas por el biocida; las moléculas pueden adsorberse verticalmente en la superficie de la sílice (a través de los diferentes grupos polares de las moléculas) o planares a la superficie (a través del anillo de la molécula). La

Tabla 5.5 muestra las principales interacciones molécula-superficie de acuerdo con las diferentes geometrías adoptadas por las moléculas durante la adsorción y la correspondiente energía de los sistemas. Las geometrías más favorables se obtienen cuando el anillo de la molécula del biocida se adsorbe en forma plana en la superficie de la sílice (ver Figura 5.16 G2 y Figura 5.17 G4) y, por otro lado, cuando la CMIT/MIT se adsorbe verticalmente sobre la sílice (la interacción se realiza entre el átomo de O de las moléculas y el átomo de H de los silanoles) (ver Figura 5.16 G1 y Figura 5.17 G3). Teniendo en cuenta estas geometrías de energía mínima, la molécula de la CMIT se adsorbe un poco más cerca de la superficie que la molécula de la MIT; las distancias de enlace se pueden ver en la Figura 5.16 y 5.17. Por otro lado, el anillo de la CMIT se adsorbe sobre la sílice formando un ángulo con el plano de la superficie ($\theta = 11^\circ$); la inclinación de la molécula no se observa durante la adsorción plana de la MIT ($\theta = 0^\circ$) (compárese Figura 5.16 G2 con Figura 5.17 G4). Considerando el mismo sitio de interacción superficie-molécula, la termodinámica favorece la adsorción de la CMIT en lugar de la adsorción de la MIT, la energía difiere entre 0.12 y 0.19eV (ver Tabla 5.5).

Tabla 5.5: Energías de adsorción según las geometrías adoptadas para CMIT y MIT en sílice.

Principales interacciones molécula-superficie	ΔE (eV)
CMIT	
S – OH	-0.04
CH ₃ – OH	-0.03
N – OH	-0.16
O – OH	-0.36 ¹
Cl – OH	-0.04
Ring – OH	-0.42 ²
MIT	
S – OH	-0.05
CH ₃ – OH	-0.09
N – OH	-0.08
O – OH	-0.24 ³
Ring – OH	-0.23 ⁴

¹ Geometría G1 de la Figura 5.16.

² Geometría G2 de la Figura 5.16.

³ Geometría G3 de la Figura 5.17.

⁴ Geometría G4 de la Figura 5.17.

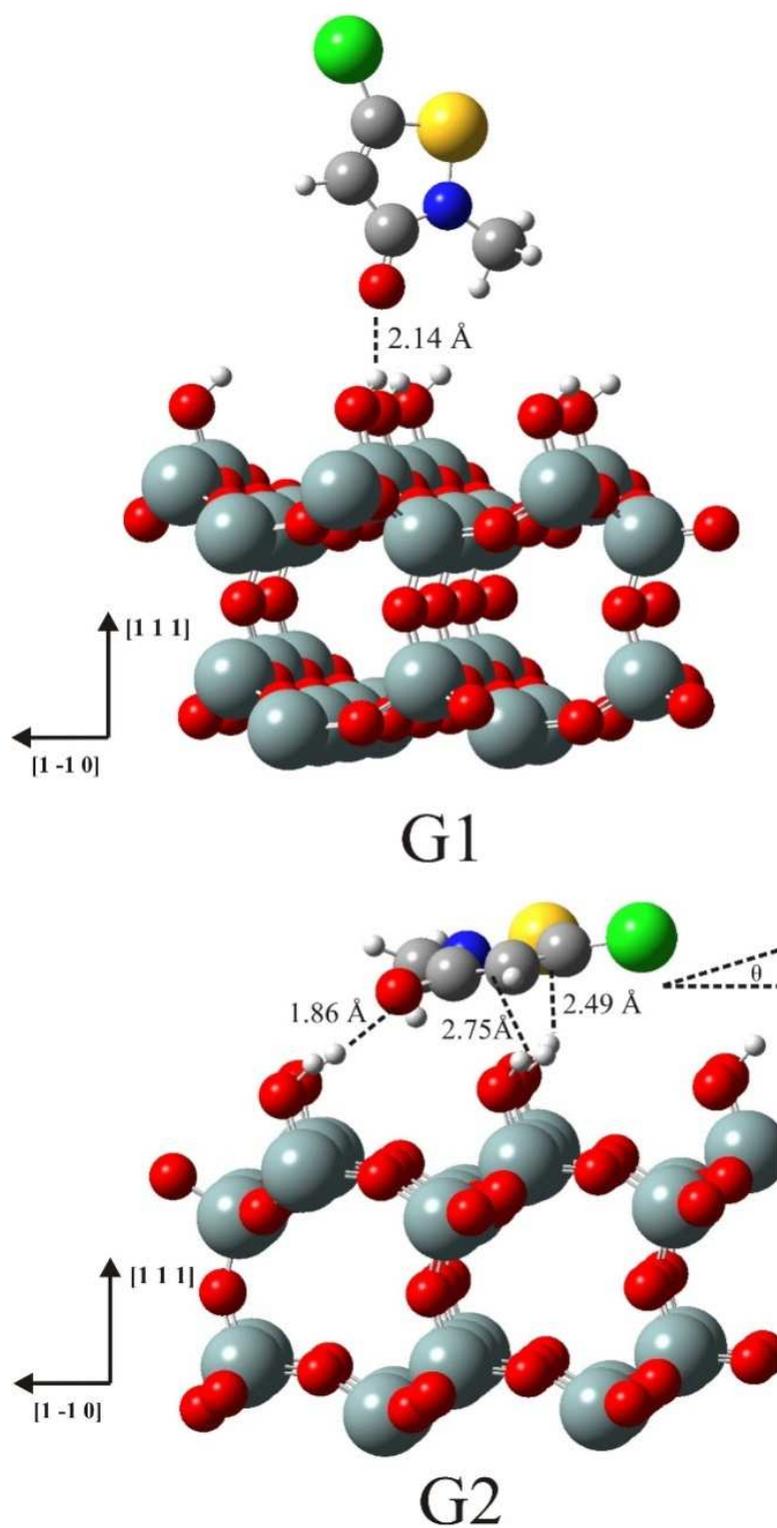


Figura 5.16. Geometrías más estables de la CMIT.

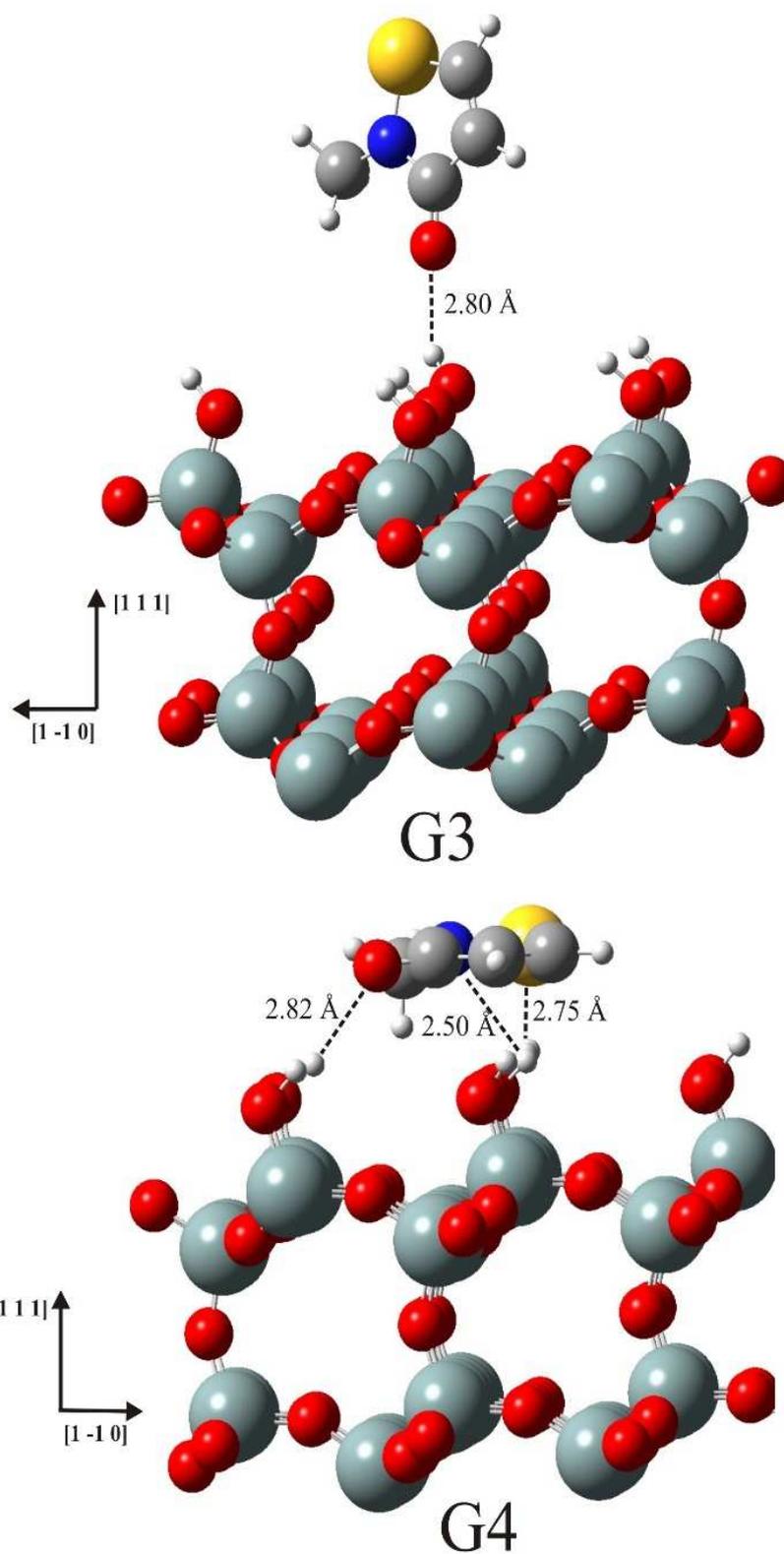


Figura 5.17. Geometrías más estables de la MIT.

La densidad de estados (DOS) proporciona datos adicionales sobre la interacción molécula-superficie y su efecto sobre la energía del sistema. La Figura 5.18 (a) muestra el DOS para la mezcla CMIT/MIT absorbido en la superficie de la sílice. Para comparación, también se calcularon las densidades de los estados de la sílice libre de biocida (Figura 5.18 (b)) y las moléculas de la CMIT (Figura 5.18 (c)) y la MIT (Figura 5.18 (d)). En general, las interacciones más importantes surgen entre los orbitales externos de las moléculas y los orbitales superficiales de la superficie de la sílice. La energía de enlace es pequeña; se puede esperar que las bandas de superficie se perturben un poco debido a la interacción débil entre los estados superficiales y los orbitales moleculares. Los picos atribuidos a la superficie de la sílice libre de biocida y los biocidas se reconocen en las curvas DOS, lo que indica la presencia de sílice y moléculas de CMIT/MIT, respectivamente. Los estados de los orbitales 2s del O y los estados orbitales 3s y 3p del Si están ubicados en la banda entre -23.5eV y -21eV, mientras que los orbitales 2p del O combinados con los estados 3s y 3p del Si están presentes entre -13.5eV y -8.7eV. El pico correspondiente a los grupos OH de la superficie de la sílice aparece a 5eV. Por otro lado, la densidad de picos de estado que aparecen en la región de energía por debajo de -16eV se asocian en gran medida con los orbitales 3s del azufre, mientras que los picos a -10 y -13eV se asocian con 3p del S. El estado 2p del N contribuye principalmente alrededor del nivel de Fermi; la parte inferior de la banda de valencia está dominada por los niveles 2s del N a -14eV, mientras que los orbitales 2p del N contribuyen en el rango entre -2 y -1eV. Los picos alrededor de -12eV y -10eV se pueden atribuir principalmente a los orbitales s del C, mientras que la banda entre -6 y -4eV se asocia con la banda p del C. Los picos alrededor del nivel de Fermi se atribuyen principalmente a la banda orbital s del H. Los niveles de s y p del cloro son considerablemente más bajos en energía que los niveles de la sílice. Hay bandas asociadas con la interacción entre el biocida y los orbitales de la sílice. La superposición tiene lugar dentro de -21 y -23eV y entre -4 y -13eV. El biocida contribuye con nuevos estados principalmente en el rango de -3.7 a -2.0eV, de -8.5 a -7.3eV, y de -13.4 a -20.4eV.

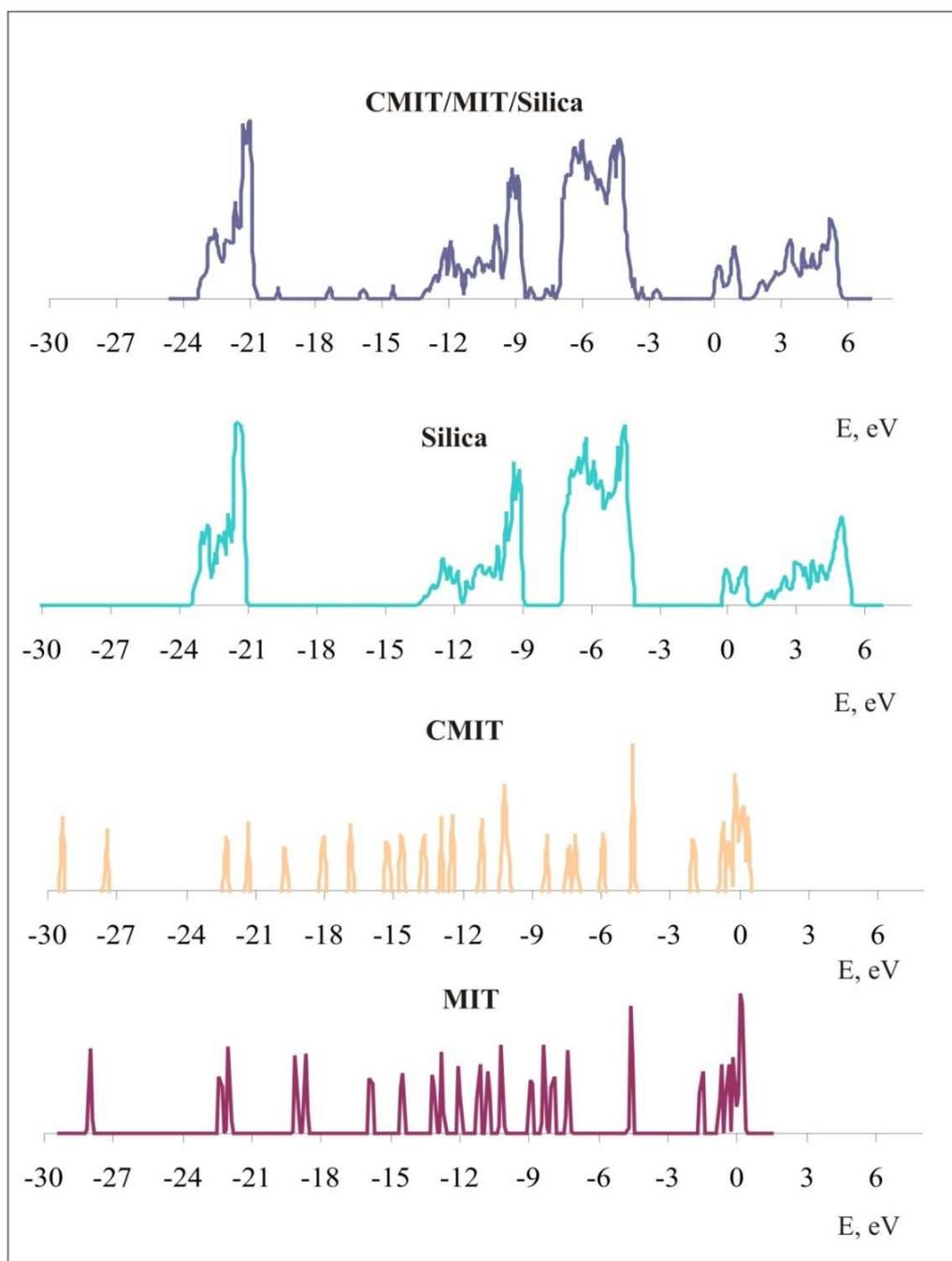


Figura 5.18. Densidad de estados (DOS) para: (a) CMIT/MIT/silíce; (b) sílice libre de biocida; (c) molécula aislada de la CMIT y (d) molécula aislada de la MIT.

Se cree que los enlaces existentes entre los biocidas y la superficie surgen como resultado de las fuerzas de van der Waals y las interacciones electrostáticas. El análisis de carga de Bader muestra que el principal intercambio de electrones ocurre en los átomos O, S y N del biocida. Los potenciales electrostáticos de los átomos de O, S y N son esencialmente negativos. Por su parte, la matriz de sílice tiene un potencial electrostático esencialmente positivo. Por esta razón, las moléculas de CMIT y MIT pueden interactuar con la superficie a través de átomos de H de los grupos silanoles de la sílice. Cuando las moléculas de biocidas son adsorbidas, los enlaces de hidrógeno se forman con los silanoles de la superficie y los átomos de O del biocida; mientras que el anillo y el grupo metilo del biocida contribuyen a estabilizar la carga negativa de los grupos Si-O-Si de la superficie de la sílice. Esto podría deberse a la orientación de las moléculas del biocida cuando se adsorben en la sílice, los grupos más positivos de las mismas interactúan mediante interacciones dispersivas, y los átomos cargados negativamente de CMIT/MIT participan en el proceso de adsorción a través de las interacciones de los enlaces del H.

5.4 Liberación controlada

Los perfiles de liberación correspondientes a la SBA/bio, MCF/bio, SBAimpreg y MCFimpreg en medio acuoso se muestran en las Figura 5.19 y 5.20.

La liberación del biocida desde las distintas matrices se produce por el mecanismo de difusión en los poros y desde la superficie. Esto queda evidenciado en los perfiles de liberación (Figura 5.19) donde se muestran dos pendientes bien diferenciadas. La primera, indica una disolución rápida del biocida durante las primeras horas, lo que sugiere que dicho biocida estaba adsorbido en la superficie externa de la matriz, mientras que en la segunda, la velocidad de es mucho menor llegando a cero durante las horas posteriores.

En todos los casos se observa que la mezcla CMIT/MIT no se desorbe completamente de ninguna de las matrices. La sílice SBA/bio muestra mayor cantidad de biocida retenido en comparación con la MCF/bio. Las sílices impregnadas, SBAimpreg y MCFimpreg muestran un comportamiento similar en el ensayo de desorción.

Una vez finalizados los ensayos de liberación se recuperaron los sólidos por filtración y se secaron a temperatura ambiente. Luego fueron sometidos a un segundo y tercer ensayo de liberación con la misma técnica denominándolos ensayos de lixiviación y de 2° lixiviación, respectivamente, para verificar la capacidad para continuar liberando el biocida en una solución fresca. Se denominó SBAlix, MCFlix, SBA2lix y MCF2lix a los sólidos de los ensayos de lixiviación y 2° lixiviación de la SBA/bio y MCF/bio respectivamente. De igual forma para los sólidos impregnados (SBAimpreg y MCFimpreg) luego de la lixiviación y 2° lixiviación se los denominó SBAimpreg lix, MCFimpreg lix, SBAimpreg2lix y MCFimpreg2lix.

Las Figuras 5.21 y 5.22 muestran los perfiles de liberación en el primer ensayo de lixiviación. Se distinguen las dos etapas mencionadas anteriormente y puede observarse en todos los casos que se desorbe una nueva cantidad de biocida al colocar los sólidos en solución fresca. La MCF/bio para ambos ensayos tuvo una cantidad de biocida liberado mayor que la SBA/bio.

Por último, las segundas lixivitaciones (Figura 5.23 y Figura 5.24) dan porcentajes de liberación muy bajos (menor al 2,5%), las irregularidades de los

perfiles es mayor que para la primer lixiviación, aunque se continúa distinguiendo las dos etapas características ya mencionadas.

Estos ensayos permitieron ver el comportamiento que tendrían los materiales a cortos tiempos y cómo continuaría desorbiendo el biocida remanente cuando en el seno del fluido el biocida ya fue consumido, degradado y/o evaporado. Los resultados mostraron que la incorporación de CMIT/MIT en las matrices síliceas sintetizadas podría ser ventajosa debido a que la encapsulación del biocida permitiría mantener una liberación controlada.

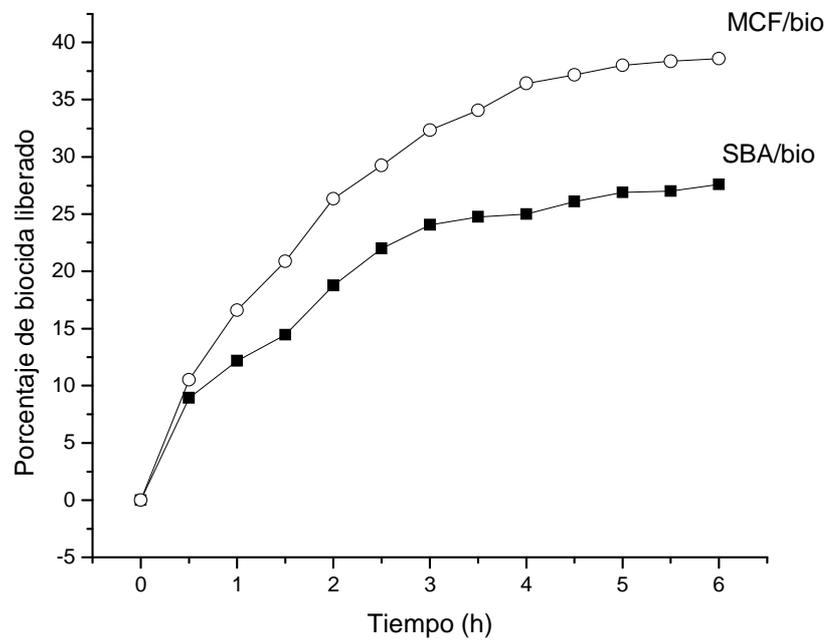


Figura 5.19. Perfiles de liberación del biocida desde MCF/bio y SBA/bio.

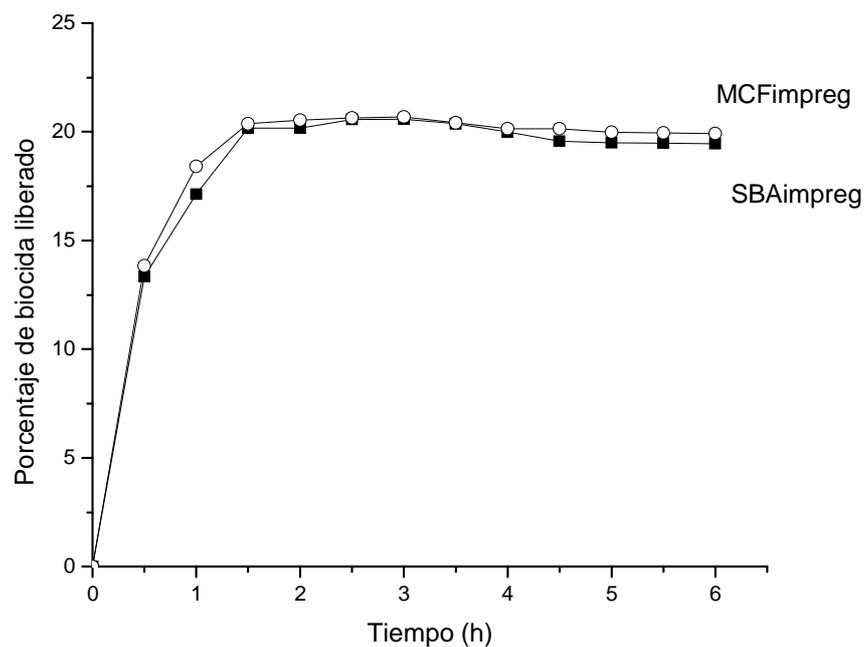


Figura 5.20. Perfiles de liberación del biocida desde MCFimpreg y SBAimpreg.

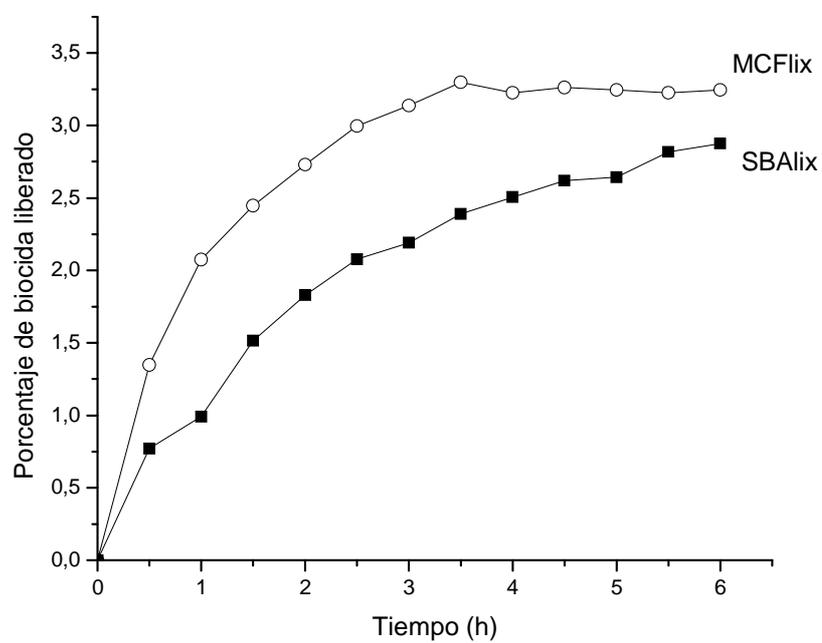


Figura 5.21. Primera Lixiviación: MCFlix y SBAlix.

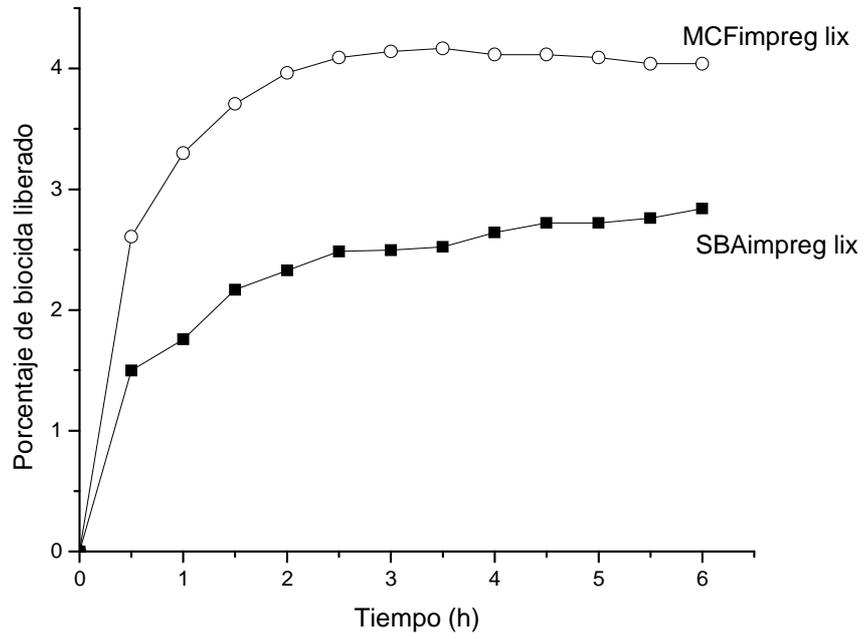


Figura 5.22. Primera Lixiviación: MCFimpreg lix y SBAimpreg lix.

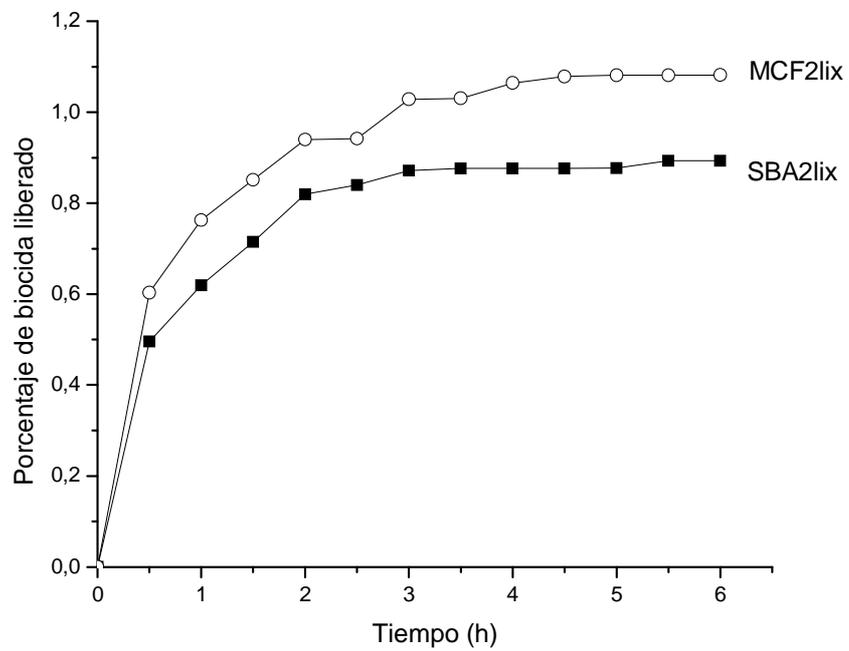


Figura 5.23. Segunda Lixiviación: MCF2lix y SBA2lix.

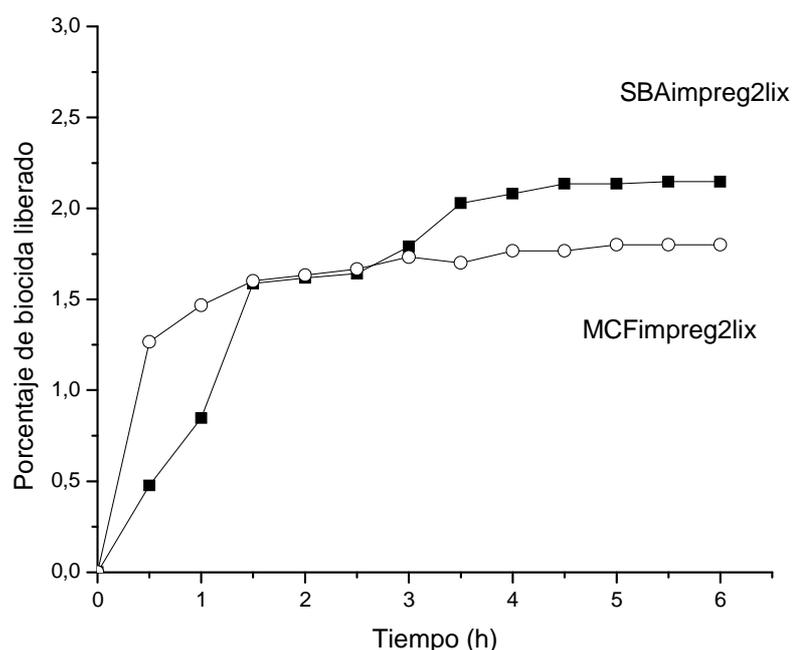


Figura 5.24. Segunda Lixiviación: MCFimpreg2lix y SBAimpreg2lix.

Adicionalmente se realizaron ensayos de liberación de la mezcla CMIT/MIT desde la SBA15/bio y la MCF/bio a diferentes valores de pH a temperatura ambiente. La influencia del pH y el comportamiento respecto del tipo de material se puede ver en las Figuras 5.25 y 5.26. Para ambos materiales la velocidad de liberación tiene dos etapas, la primera es rápida, seguida de la segunda que es más lenta.

También se observa que la concentración de CMIT/MIT en la solución lixiviada depende del tipo de matriz. La MCF/bio mostró una liberación rápida de la CMIT/MIT de 21-32% en peso sólo a las 3h para la etapa de liberación rápida (Figura 5.25 a) pero con actividad residual, ya que el porcentaje liberado de biocida alcanzó 55-65% en peso a los 14 días, dependiendo del pH del medio durante el ensayo (Figura 5.25 b). Comparado con la MCF/bio, la estructura de la SBA/bio mostró una velocidad de liberación más lenta tanto en tiempos de liberación cortos como largos (20-24% en peso a las 3h, alcanzando 42-52% en peso a los 14 días, Figura 5.26 a y Figura 5.26 b, respectivamente). Teniendo en cuenta que el objetivo principal de encapsular el biocida en las sílices sintetizadas es la aplicación en la industria de las pinturas, se puede considerar que la MCF/bio sería útil en la primera etapa de la fabricación del recubrimiento, donde se requiere la eliminación

rápida de microorganismos, y la SBA-15/bio podría ser útil para la administración controlada durante largos períodos, es decir, en las etapas de transporte o almacenamiento del producto. Las propiedades texturales, la geometría de la superficie y la porosidad de las matrices silíceas son factores que afectan y controlan la liberación del biocida. La liberación de CMIT/MIT de la MCF/bio fue mayor en comparación con la de la SBA/bio, debido a las características de los poros de la estructura de la MCF_{100/400}. El estrechamiento de los poros de la SBA_{24/400} podría retrasar significativamente la administración de biocidas y también disminuir la cantidad liberada.

Con respecto a la influencia del pH, del análisis de las curvas presentadas en la Figura 5.25, se observa que para tiempos cortos (24h, Figura 5.25 a), la liberación de la CMIT/MIT desde la MCF/bio alcanzó el 45% en peso a pH = 7, el 39% en peso a pH = 8, el 35% en peso a pH = 8,5 y el 34% en peso a pH = 9. A los 14 días de la prueba, los valores de liberación de la CMIT/MIT alcanzaron 65, 62, 59, 54% en peso para valores de pH crecientes, respectivamente. Para SBA/bio (Figura 5.26 a) a las 24h de la prueba, los porcentajes de CMIT/MIT liberados fueron 36% en peso a pH = 7, 31% en peso a pH = 8, 28% en peso a pH = 8.5 y 27% en peso a pH = 9. Al final de la prueba (14 días, Figura 5.26 b), la liberación de la CMIT/MIT al aumentar los valores de pH fue de 52, 49, 44 y 42% en peso. Por lo tanto, se ve claramente que los dos materiales silíceos son capaces de liberar el biocida preferentemente a un pH inferior del medio. La liberación retardada observada a medida que aumenta el pH podría explicarse sobre la base de fuertes interacciones entre los sólidos mesoporosos y la CMIT/MIT como resultado de las fuerzas de van der Waals y las interacciones electrostáticas. Teniendo en cuenta que el punto de cero carga de ambas matrices se evidencia a valores de pH muy bajos (aproximadamente 4.3 [16]), los valores de pH más altos del lixiviado favorecerían un equilibrio de cargas negativas en la superficie de los materiales silíceos. Luego, a medida que aumenta la alcalinidad del medio, habría una mayor disponibilidad de grupos silanoles que pueden interactuar con el anillo positivo y el grupo metilo de ambas moléculas biocidas (CMIT y MIT). El anillo y el grupo metilo del biocida contribuyen a estabilizar la carga negativa de la superficie de la sílice [3].

La Figura 5.27 muestra los espectros infrarrojos de la SBA15/bio y la MCF/bio a 45, 50 y 55 °C después de 20 días de prueba de liberación a pH = 7. Para las dos muestras, independientemente de la temperatura utilizada, se observan claramente

vibraciones de estiramiento asimétricas de Si-O-Si a 1100cm^{-1} , vibraciones de estiramiento simétricas de enlaces Si-O a 800cm^{-1} y vibraciones de flexión de Si-O-Si a 456cm^{-1} . Los picos alrededor de 960cm^{-1} corresponden a grupos de OH no condensados [17, 18]. La banda ancha alrededor de 3400cm^{-1} y el pico alrededor de 1630cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento y flexión del H_2O adsorbido.

La carga de biocida se reflejó en los espectros de IR por la presencia de las bandas de vibración de estiramiento de C-H a 2940 , 2890 y 886cm^{-1} , y bandas de flexión de C-H observadas en el rango de 1450 - 1390cm^{-1} . La banda alrededor de 600cm^{-1} se debe al estiramiento de C-Cl [1].

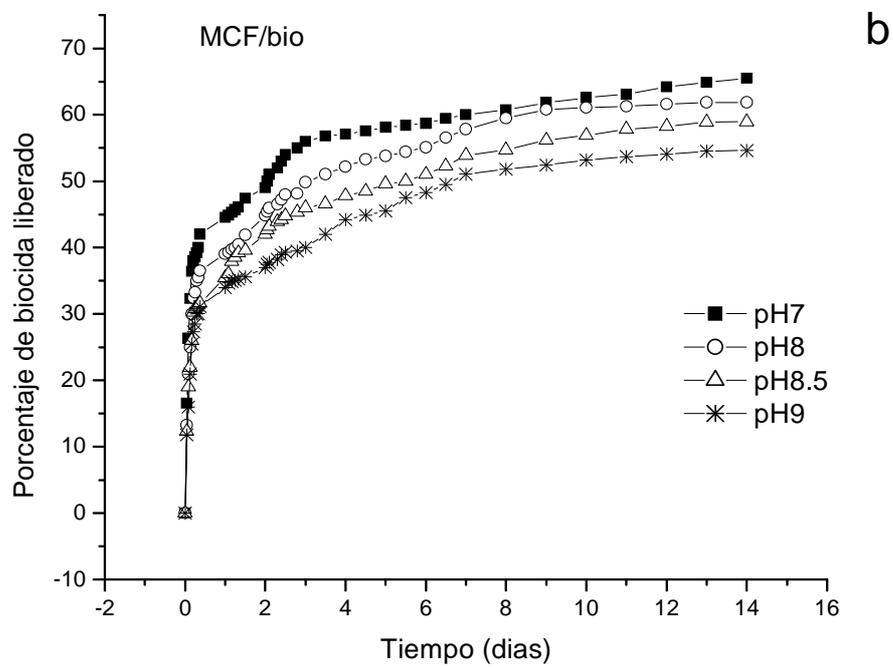
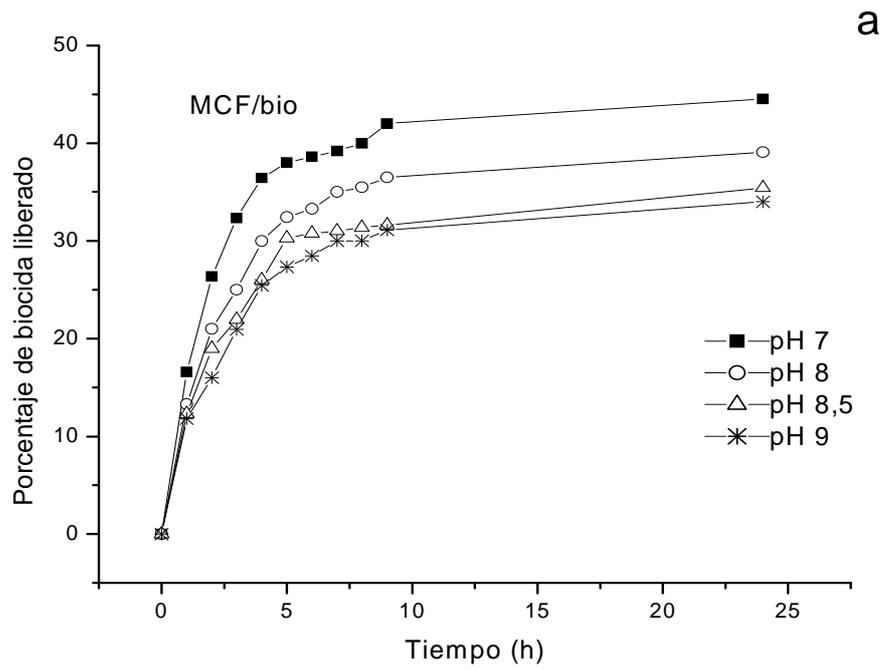


Figura 5.25. Perfiles de liberación del biocida a distintos pH para la MCF/bio (a) 24h, (b) 14 días.

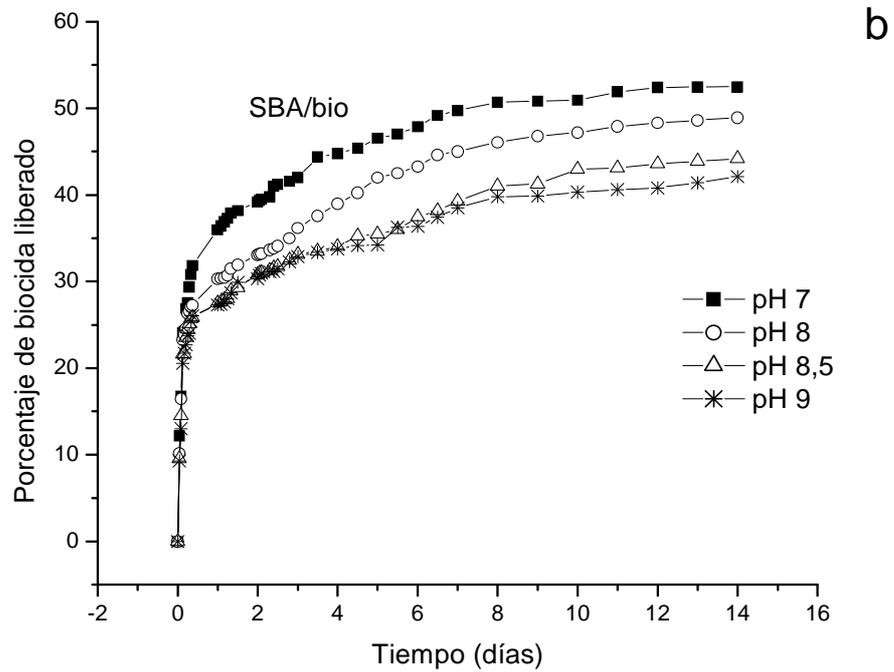
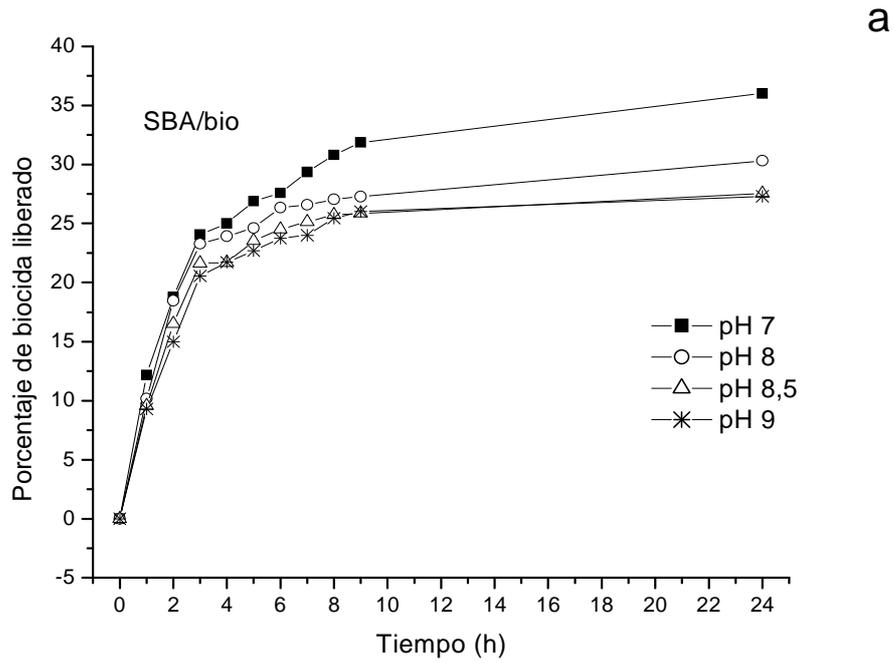


Figura 5.26. Perfiles de liberación del biocida a distintos pH para la SBA/bio (a) 24h, (b) 14 días.

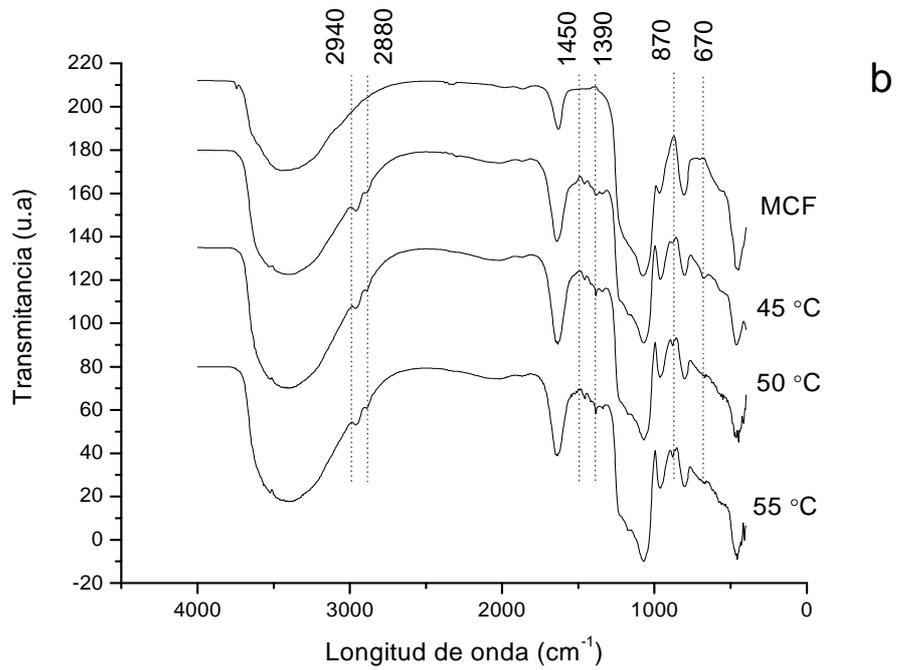
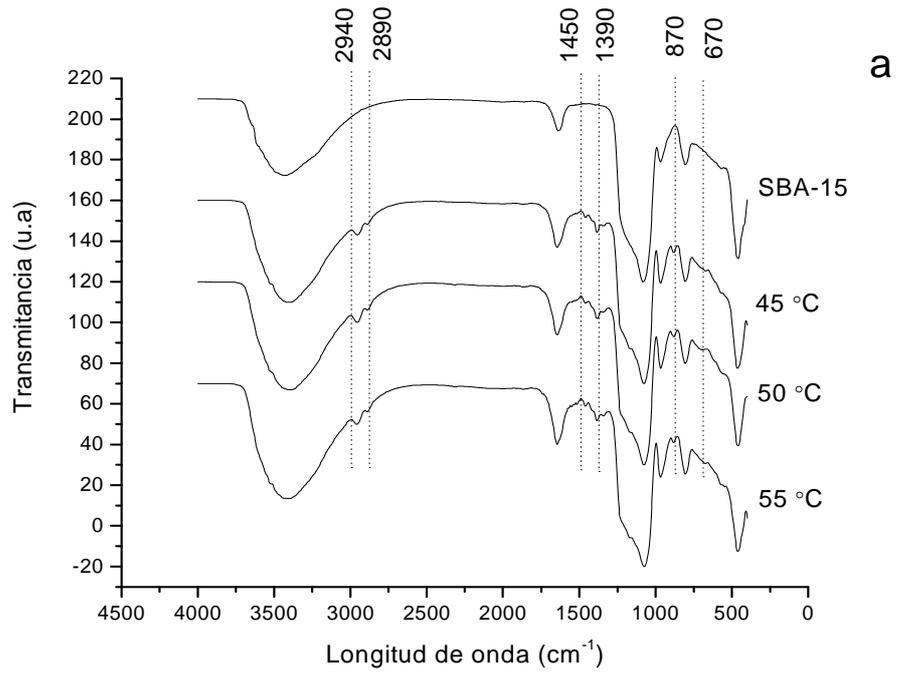


Figura 5.27. FTIR de la SBA/bio (a) y MCF/bio (b) después de 20 días de liberación a 45, 50 y 55°C (pH 7).

La Figura 5.27 corroboró la presencia de biocida en la SBA/bio y la MCF/bio. En todos los casos, la señal alrededor de 670cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-Cl aparece en los espectros FTIR. Este hecho confirma la presencia de la CMIT en el material silíceo aún a temperaturas superiores a las correspondientes a su descomposición térmica. Luego, la encapsulación biocida permite retardar la rápida descomposición térmica por encima de 40°C .

Por otra parte, la misma señal alrededor de 670cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-Cl también aparece después de 20 días de la prueba de liberación a $\text{pH} = 9$ para ambos materiales silíceos en el análisis FTIR (Figura 5.28). Este hecho confirma la presencia de la CMIT en la SBA/bio y la MCF/bio más allá de 14 días (tiempo al que ocurriría la hidrólisis de la CMIT) [19]. También se observó, aunque los resultados no se incluyeron en esta tesis, que las condiciones de prueba muy agresivas ($\text{pH} = 9$ y $T = 55^{\circ}\text{C}$) causaron dificultades en el control de la liberación de la mezcla CMIT/MIT para los dos materiales. La velocidad de liberación comenzó a acelerarse desde los 12 días debido a la degradación estructural de la matriz y, como se esperaba, el porcentaje de liberación alcanzó inmediatamente el 100%.

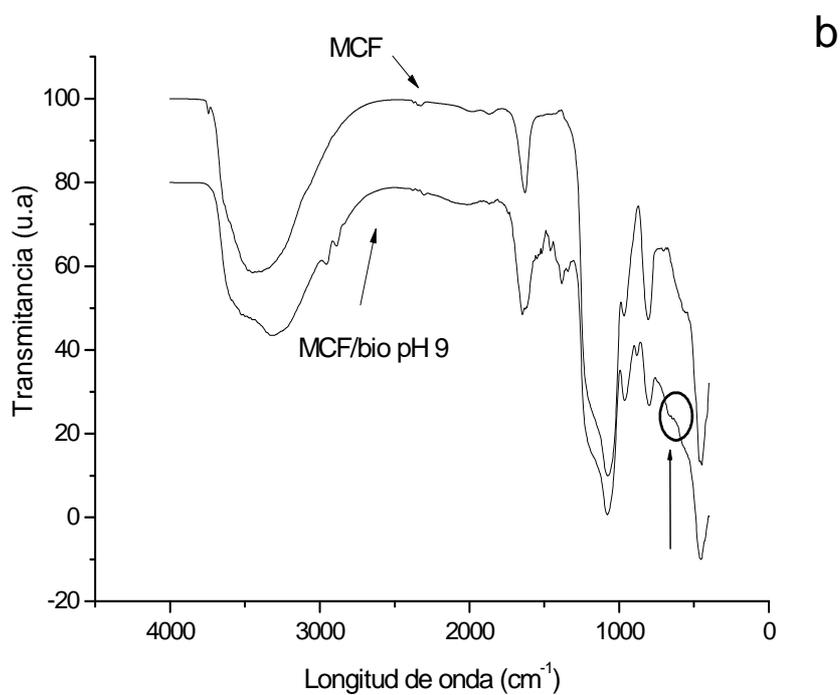
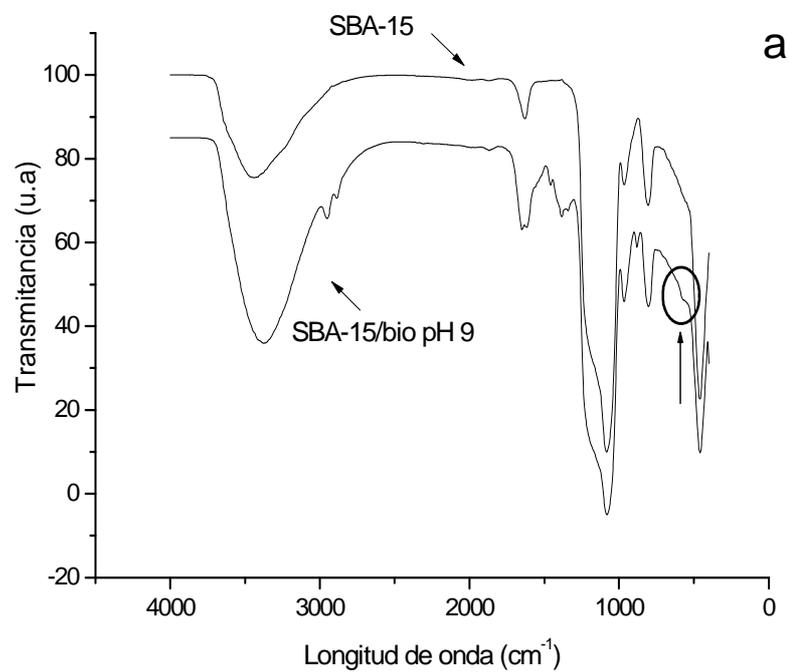


Figura 5.28. FTIR de la SBA/bio (a) y la MCF/bio (b) después de 20 días de liberación a pH 9 y temperatura ambiente.

Las Figuras 5.29 y 5.30 muestran las micrografías SEM de la SBA/bio y la MCF/bio post liberación a pH=9 después de 20 días respectivamente. En las mismas se corrobora que la morfología de los materiales no sufrió ningún tipo de daño.

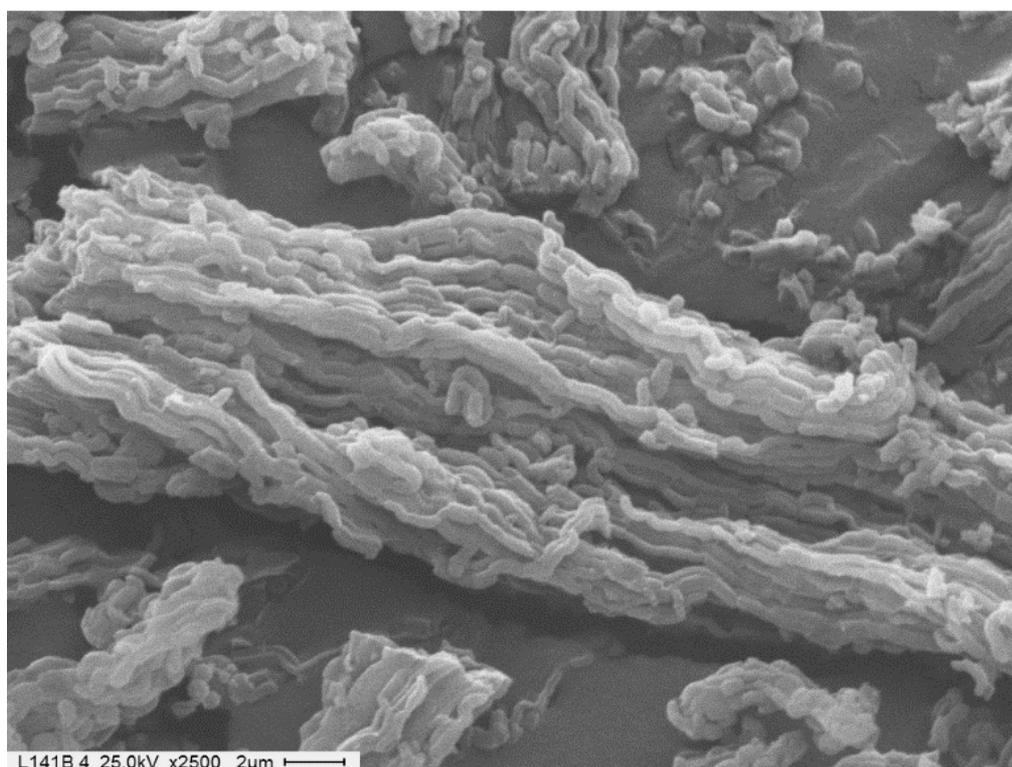


Figura 5.29. SBA/bio post liberación pH=9.

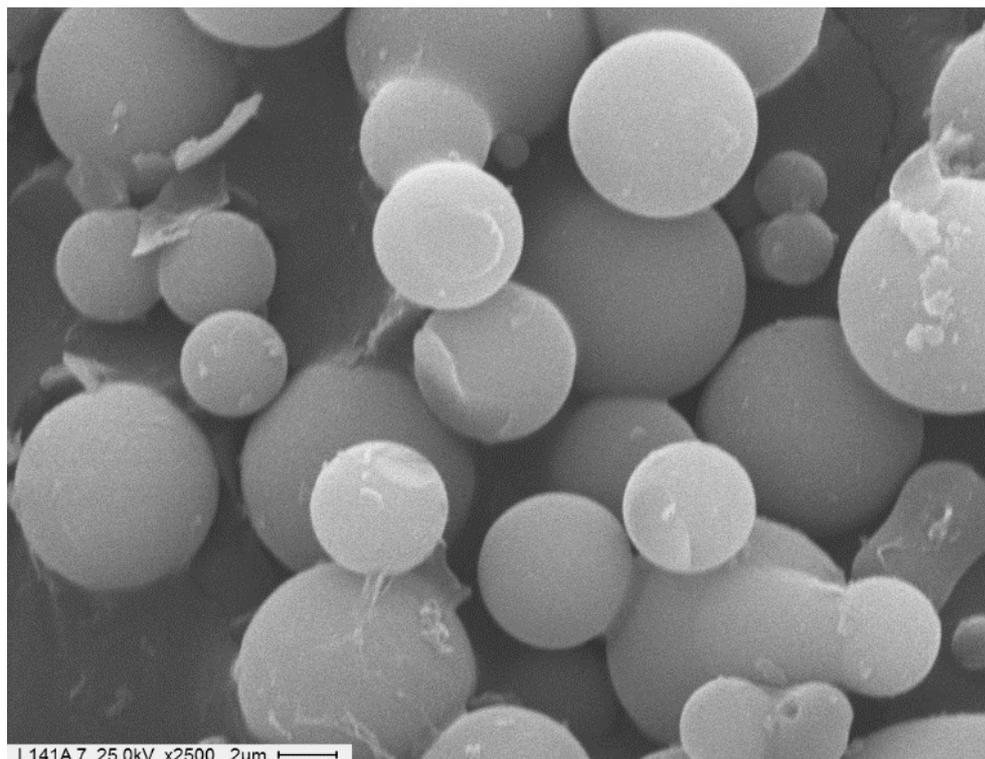


Figura 5.30. MCF post liberación pH=9.

5.5 Referencias

- [1] G. Mille, J.L. Meyer, J. Chouteau, *J. Mol. Struct.*, 1978, 50, 247-257.
- [2] M.S. Legnoverde, E.I. Basaldella, *Materials Letters*, 2016, 181, 331-334.
- [3] L.E. Mardones, M.S. Legnoverde, S. Simonetti, E.I. Basaldella, *Appl. Surf. Sci.*, 389, 2016, 389, 790–796.
- [4] J. Lei, J. Fan, C. Yu, L. Zhang, S. Jiang, B. Tu, D. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73, 121–128.
- [5] M. Ghaedi, A. Ansari, R. Sahraei, *Spectrochim. Acta A*, 2013, 114, 687–694.
- [6] D. Nityanandi, C.V. Subbhuraam, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170, 876–882.
- [7] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard Mater.*, 2009, 162, 616–645.
- [8] S. Tunali, A.S. Ozcan, A. Ozcan, T. Gedikbey, *J. Hazard. Mater.*, 2006, B135, 141–148.
- [9] G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica, *Chem. Eng. J.*, 2009, 152, 339–346.
- [10] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J Phys Condens Matter*, 2002, 14, 2745-2779.
- [11] D. Sánchez-Portal, P. Ordejon, E. Canadell, *Struct Bond*, 2004, 113, 103-170.
- [12] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys Rev B*, 1991, 43, 1993-2006.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys Rev B*, 1976, 13, 5188-5192.
- [14] R. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*. New York: Oxford University Press, 1990.
- [15] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput Mater Sci*, 2006, 36, 354-360.
- [16] S.M.L. Santos, J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, I.J. Silva Junior, E. Rodríguez-Castellón, D.C.S. Azevedo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, 232, 53-64.

- [17] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2010, 56, 191-196.
- [18] I. Izquierdo-Barba, M. Colilla, M. Manzano, M. Vallet-Regí, Micropor. Mesopor. Mater., 2010, 132, 442–452.
- [19] S.K. Park, J.H. Kwon, Chemosphere, 2016, 144, 2270-2276.

Capítulo VI

Ensayos microbiológicos y prueba en pinturas

Capítulo VI. Ensayos microbiológicos y prueba en pinturas

6.1 Ensayos microbiológicos

Los ensayos microbiológicos se llevaron a cabo utilizando el hongo *Aspergillus niger* CEPA 557 CEPAVE (AN) y la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 (PA), empleando el método de la concentración inhibitoria mínima (CIM) en medio agarizado [1], con biocida líquido, con los sólidos sin biocida para verificar la ausencia de capacidad inhibitoria de los mismos y con los sólidos con biocida encapsulado, para observar si luego de la encapsulación se conservaba su poder inhibitor. En todos los casos se realizaron los ensayos por duplicado y con controles positivos (con el hongo o bacteria) para verificar su crecimiento y controles negativos (medio de cultivo sin microorganismo) para verificar la no contaminación.

Para este ensayo se utilizaron los siguientes sólidos:

- SBA_{24/400}
- MCF_{100/400}
- SBA/bio
- MCF/bio
- SBAimpreg
- MCFimpreg

Las lecturas CIM se tomaron cuando apareció crecimiento en las placas de control positivo, siendo 24h para AN y 48h para PA.

Los resultados de las CIMs se muestran en la Tabla 6.1. Los sólidos sin biocida incorporado no presentan actividad inhibitoria frente a la PA y el AN en todas las concentraciones probadas.

Tabla 6.1: CIMs para el biocida puro y los materiales con el biocida encapsulado.

	AN	PA
Biocida puro	30	27
SBA/bio	120	60
MCF/bio	105	60
SBAimpreg	105	53
MCFimpreg	90	45

CIM mg biocida o material/l de medio de agar.

Se observa que todos los valores de la CIM obtenidos para los sólidos son más elevados que para el biocida puro. Esto es debido a que el biocida encapsulado no puede actuar hasta no ser liberado. Teniendo en cuenta la cantidad de biocida adsorbido por los materiales se puede calcular la cantidad máxima que podrían liberar. De esta manera, utilizando los valores de la CIM para el AN se calcula que las cantidades máximas de biocida que podrían liberar los materiales son 70.6mg/l de medio de agar para la MCF/bio y 76mg/l de medio de agar, para la SBA/bio. Mientras que para la MCFimpreg y SBAimpreg las cantidades máximas que podrían liberar para el AN son 70.4 y 90mg/l de medio agar, respectivamente. Realizando el mismo análisis con los valores de la CIM obtenidos para la PA, se determinaron las siguientes cantidades máximas de biocida que podrían liberar los materiales: 40mg/l medio de agar para la MCF/bio y 38mg/l de medio de agar para la SBA/bio. Para la MCFimpreg y SBAimpreg los valores fueron 35 y 45mg/l de medio de agar, respectivamente. Esto muestra que en el medio agarizado se produce, al igual que en el medio acuoso, una liberación progresiva del biocida. También se observa que en estas condiciones la MCF tiene una capacidad de liberación mayor que la SBA-15. Adicionalmente, el método de incorporación del biocida en los materiales que posee una liberación más rápida es el de impregnación a llenado de poro, coincidente con los resultados obtenidos en las liberaciones en medio acuoso.

Durante los ensayos se observó una disminución del área cubierta por las colonias de estos microorganismos al acercarse a valores próximos e inferiores a la

CIM tanto para el hongo como para la bacteria, en comparación al control positivo y a los ensayos utilizando valores muy inferiores a la CIM (Figura 6.1).

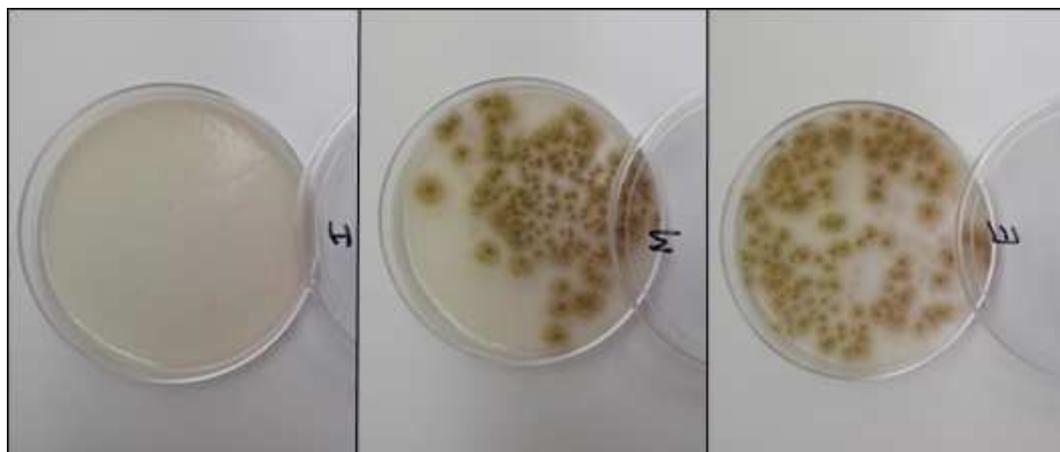


Figura 6.1. Ensayos de *Aspergillus niger* con distintas cantidades SBA/bio. CIM (der.); valor próximo e inferior a la CIM (cen.); valor muy inferior a la CIM (izq.).

6.2 Pruebas en pinturas

Se realizó la formulación de la pintura al agua tipo látex, posteriormente se separaron distintos lotes de la misma pintura. A cada lote se le agregaron separadamente distintas cantidades del biocida líquido; los sólidos sin biocida y los sólidos con biocida adsorbido por equilibrio y por impregnación. También se dejó un lote sin ningún tipo de protección biocida. Se realizó el mismo ensayo sobre una pintura comercial, con fines comparativos. La denominación de los distintos lotes de pinturas se puede ver en la Tabla 6.2. La incorporación de los sólidos a la pintura se realizó bajo agitación para lograr una buena dispersión del material.

La película de pintura seca fue caracterizada mediante microscopía SEM. Las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4 muestran las imágenes SEM de la pintura formulada sin agregado de las sílices, y con el agregado de la MCF y de la SBA-15, respectivamente.

Tabla 6.2: Lotes de pinturas a ensayar.

Nombre del lote de pintura	Material o biocida utilizado	Porcentaje p/p de biocida en la pintura
A0	SBA-15	0
A1	SBA/bio	0.4
A2	SBA/bio	1.1
A3	SBA/bio	2
A4	SBAimpreg	2
B0	MCF	0
B1	MCF/bio	0.4
B2	MCF/bio	1.1
B3	MCF/bio	2
B4	MCFimpreg	1.3
B5	MCFimpreg	1.5
B6	MCFimpreg	2
C	Sin material ni biocida	0
C1	Biocida puro	0.4
C2	Biocida puro	1.1
C3	Biocida puro	2
C4	Biocida puro	1.3
C5	Biocida puro	1.5
D	Biocida puro (pintura comercial)	2

En la Figura 6.2 se observa el material amorfo que constituye a la pintura. En las Figuras 6.3 y 6.4 se logran distinguir entre el material que constituye la pintura las partículas esféricas de la MCF y las partículas con forma de espigas características de la SBA-15. Cabe destacar que la MCF fue observada sin dificultad sobre la superficie de la pintura, mientras que la SBA-15 no fue detectada sobre la superficie. Por este motivo se realizó una hendidura sobre la superficie de la pintura seca con el fin de detectar a la sílice SBA-15. La menor densidad de la MCF respecto de la SBA-15 le permitiría quedar más expuesta en la superficie de la película de pintura seca.

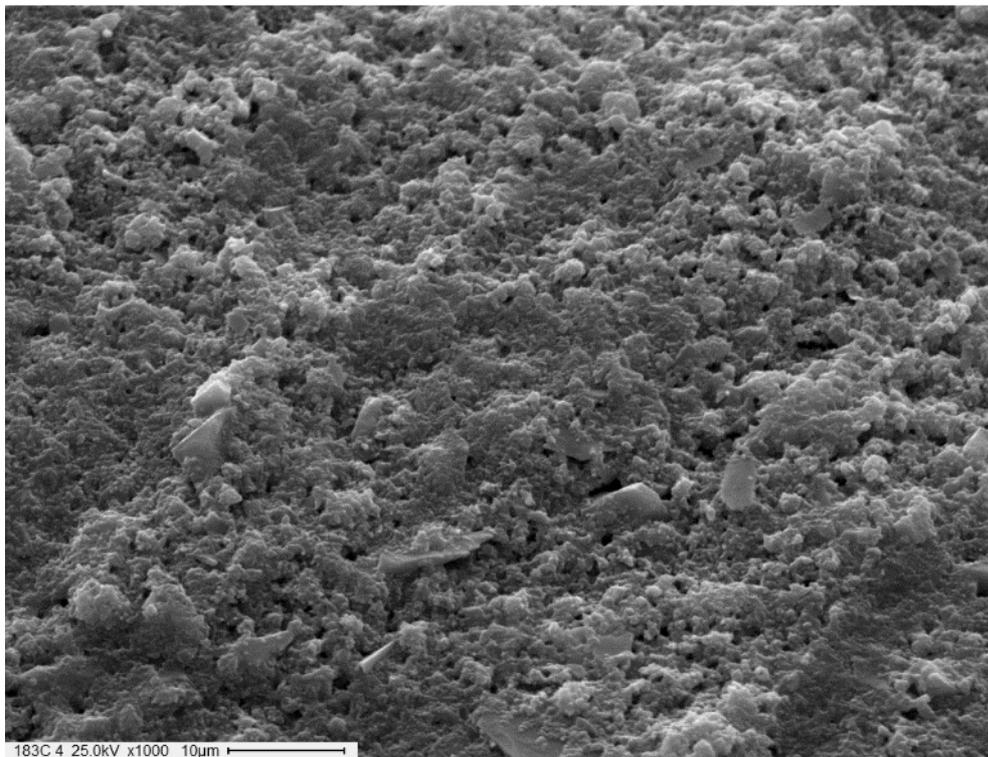


Figura 6.2. Imagen SEM de la pintura formulada sin agregado de materiales mesoporosos.

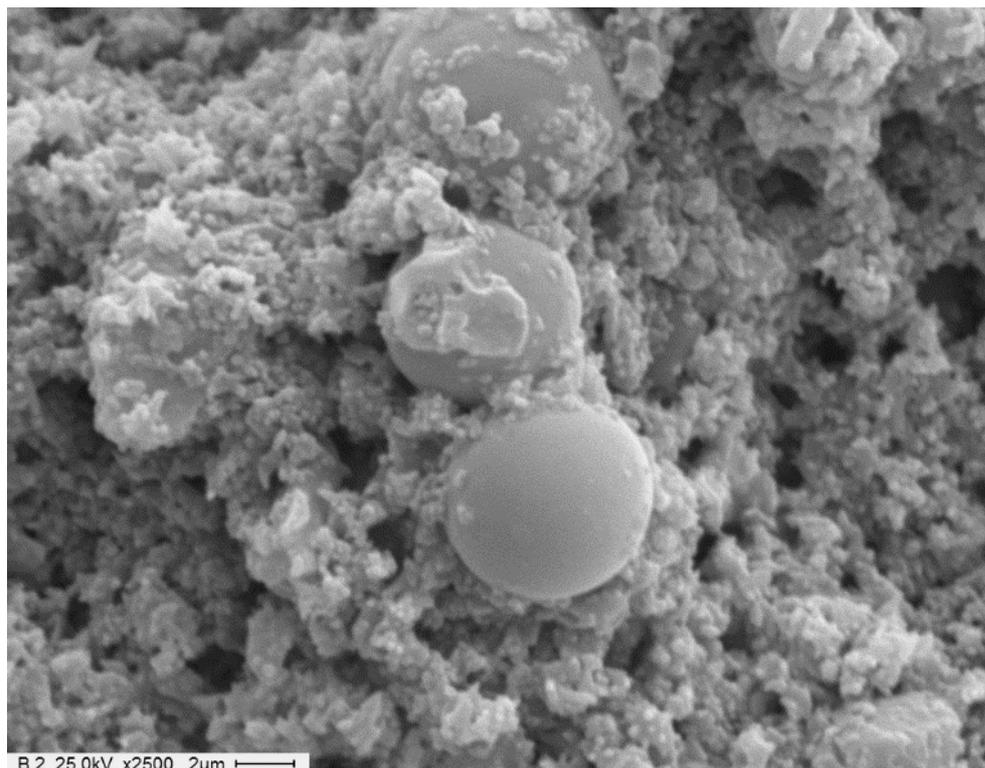


Figura 6.3. Imagen SEM de la pintura formulada con agregado de MCF.

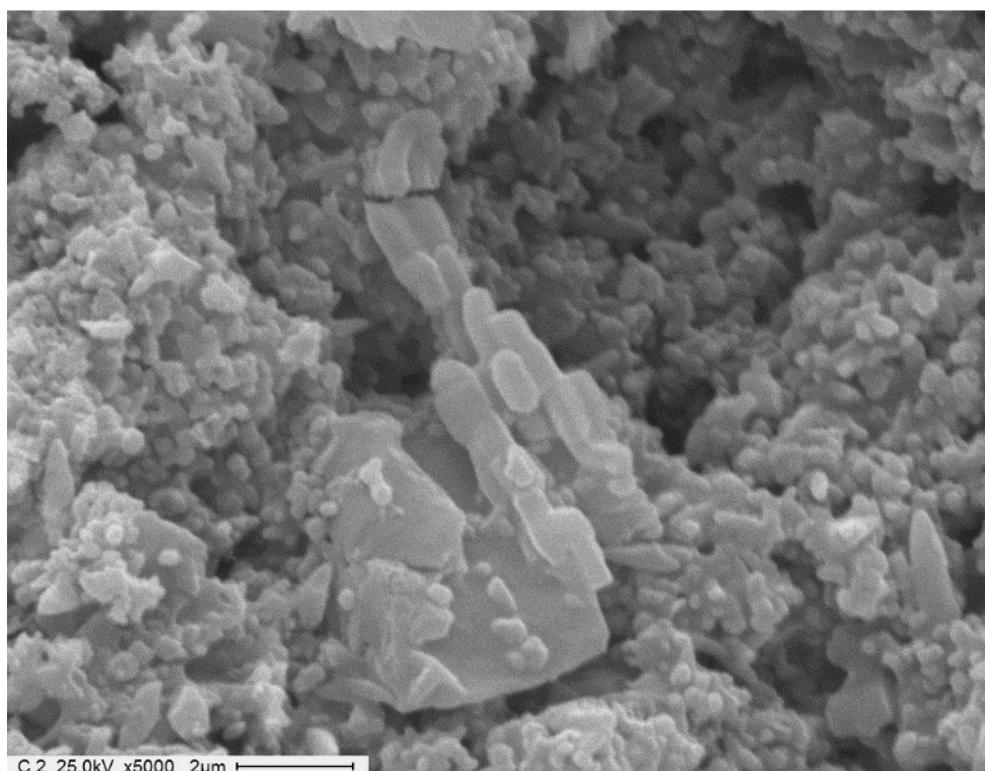


Figura 6.4. Imagen SEM de la pintura formulada con agregado de SBA-15.

Las pinturas experimentales fueron evaluadas asignándoles una calificación siguiendo un procedimiento similar al de la norma ASTM 5590 [2]. Este ensayo tiene una incubación de cuatro semanas a 28°C y permite una evaluación rápida de las formulaciones en relación a su resistencia frente al crecimiento fúngico. Para dicho ensayo se utilizaron soportes de vidrio de 6,25cm² de área recubiertos con las pinturas en estudio. Éstos fueron, dispuestos en cajas de Petri utilizando un medio de cultivo con extracto de malta agarizado (MEA) e inoculados con una suspensión de esporas (10⁵ esporas/ml). El hongo utilizado fue *Alternaria alternata* (KU936229) (AA) aislado a partir de una pintura de base acuosa biodeteriorada.

Las calificaciones adjudicadas a cada pintura se muestran en las Tablas 6.3 y 6.4. Se empleó una escala de referencia que considera el crecimiento superficial: 0 nulo (0%), 1 escaso (<10%), 2 leve (10–30%), 3 moderado (30–60%) y 4 abundante (60–100%). A partir de estos resultados se puede observar que las pinturas formuladas con los materiales SBA-15 y MCF utilizados en el encapsulamiento del biocida permitieron el crecimiento fúngico y un grado de desarrollo calificado como abundante al igual que en la pintura control sin biocida, por lo que se confirma que las sílices mesoporosas carecen de propiedades inhibitorias. Al aumentar la concentración del biocida puro y encapsulado (SBA/bio, MCF/bio, SBAimpreg y MCFimpreg) se observa en general un aumento de la actividad inhibitoria en las películas de pintura y un desarrollo del micelio fúngico considerado como moderado. Las pinturas B3 y B6 presentaron una mayor eficiencia, obteniendo un crecimiento nulo del hongo.

Tabla 6.3: Evaluación de la bio-resistencia de las pinturas con SBA/bio y MCF/bio.

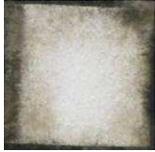
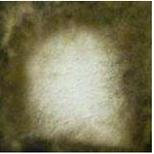
<p>A0</p> <p>Pintura con SBA-15</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>A1</p> <p>Pintura con SBA/bio al 0,4% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>A2</p> <p>Pintura con SBA/bio al 1,1% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>A3</p> <p>Pintura con SBA/bio al 2% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>
<p>B0</p> <p>Pintura con MCF</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>B1</p> <p>Pintura con MCF/bio al 0,4% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>B2</p> <p>Pintura con MCF/bio al 1,1% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>B3</p> <p>Pintura con MCF/bio al 2% p/p</p>  <p>Calificación: 0</p>
<p>C</p> <p>Pintura sin biocida</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>C1</p> <p>Pintura con biocida al 0,4% p/p</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>C2</p> <p>Pintura con biocida al 1,1% p/p</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>C3</p> <p>Pintura con biocida al 2% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>

Tabla 6.4: Evaluación de la bio-resistencia de las pinturas con MCFimpreg y SBAimpreg.

<p>A4</p> <p>Pintura con SBAimpreg al 2%p/p</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>B4</p> <p>Pintura con MCFimpreg al 1,3%p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>B5</p> <p>Pintura con MCFimpreg al 1,5%p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>B6</p> <p>Pintura con MCFimpreg al 2%p/p</p>  <p>Calificación: 0</p>
<p>C</p> <p>Pintura sin biocida</p>  <p>Calificación: 4</p>	<p>C4</p> <p>Pintura con biocida al 1,3% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>C5</p> <p>Pintura con biocida al 1,5% p/p</p>  <p>Calificación: 3</p>	<p>D</p> <p>Pintura comercial</p>  <p>Calificación: 4</p>

La Figura 6.5 muestra la superficie total de las placas con las pinturas inoculadas del ensayo mencionado anteriormente.

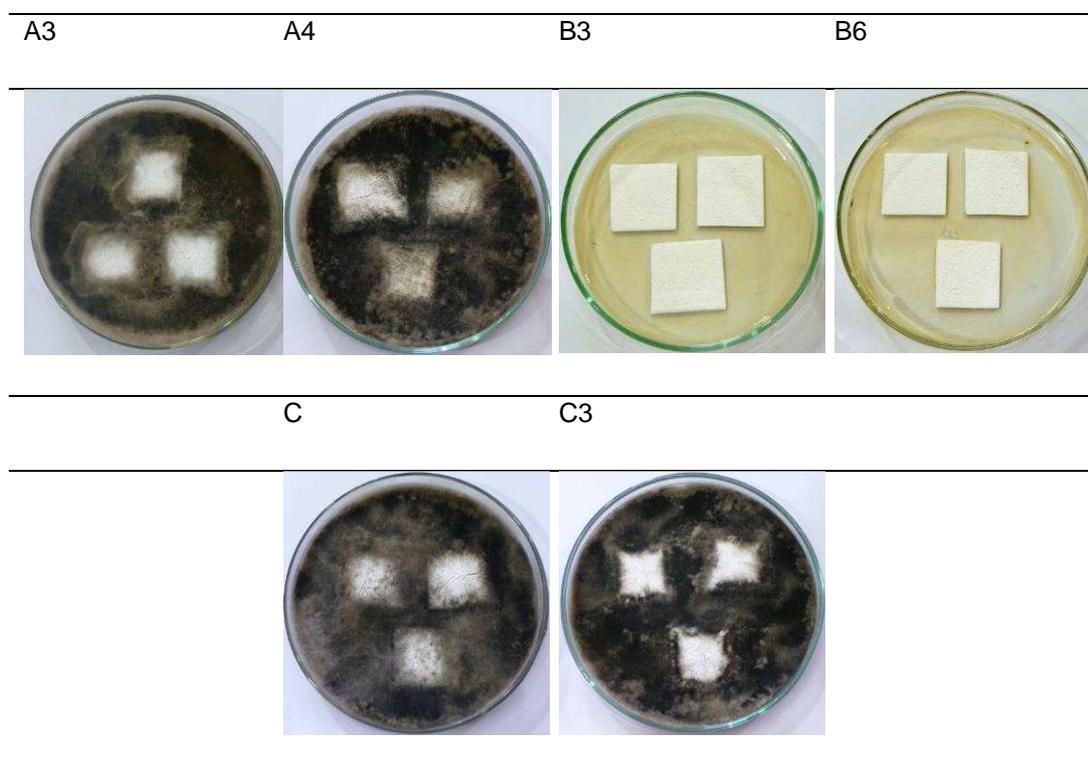


Figura 6.5. Placas con muestras de pinturas inoculadas con *A. alternata*.

Coincidente con los resultados de las Tablas 6.3 y 6.4, se muestran las imágenes SEM de las pinturas con biocida al 2% p/p y la pintura sin biocida luego del ensayo. En la Figura 6.6 y 6.7 se pueden ver para las pinturas con MCF/bio y MCFimpreg, respectivamente, las esporas sin crecimiento (no se distinguen hifas) [3, 4], lo que indica la inhibición total del hongo. Adicionalmente, se puede distinguir las esferas de las MCF. La Figura 6.8 muestra la pintura con SBA/bio y la Figura 6.9 la pintura con SBAimpreg, en ambas se distinguen las esporas del hongo y una gran proliferación del mismo, que cubren con sus hifas una gran parte de la superficie de la pintura. Por otra parte, la pintura con biocida líquido (Figura 6.10) y la pintura sin biocida (Figura 6.11) muestran un mayor crecimiento del hongo que en las pinturas con SBA-15.

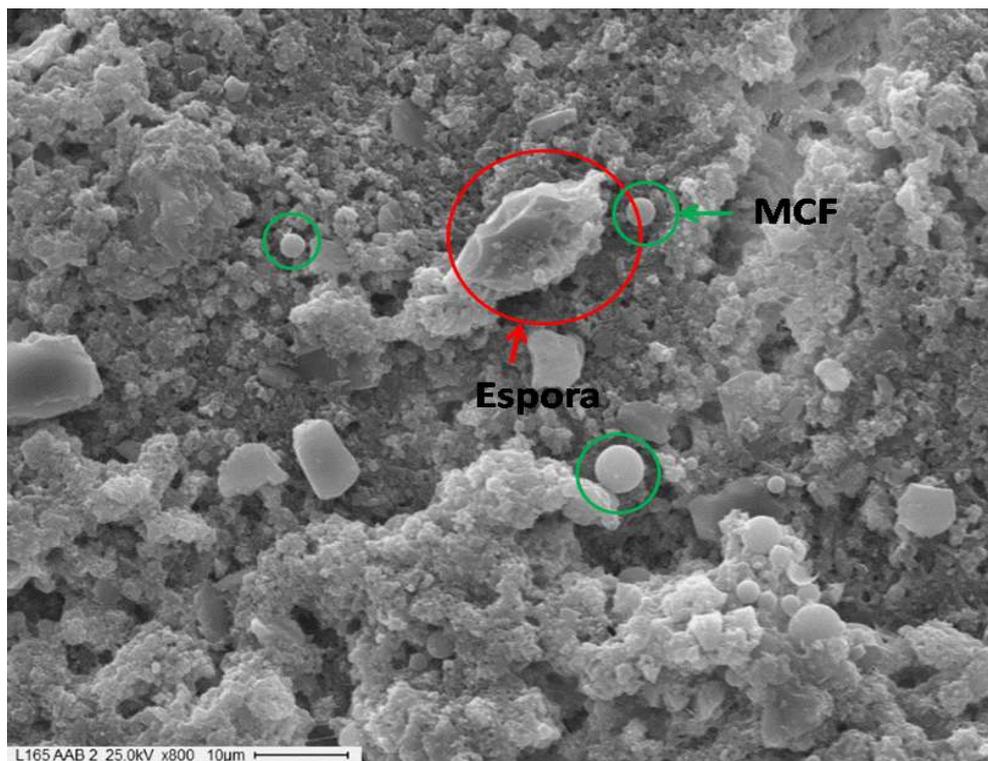


Figura 6.6. Pintura con MCF/bio luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

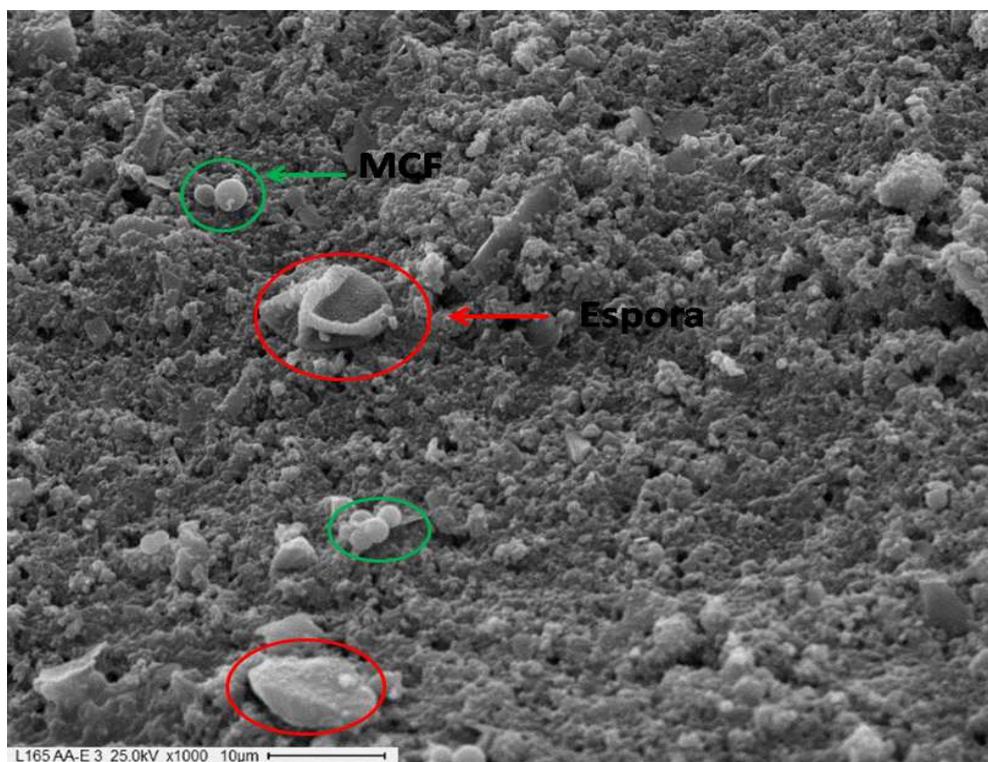


Figura 6.7. Pintura con MCFimpreg luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

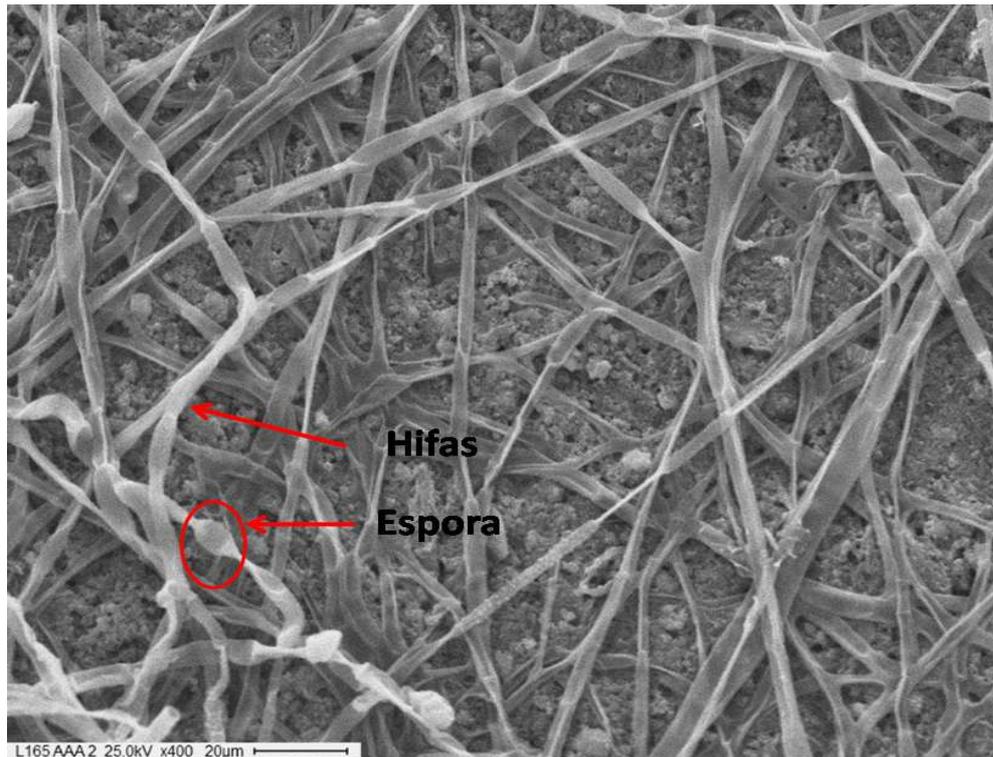


Figura 6.8. Pintura con SBA/bio luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

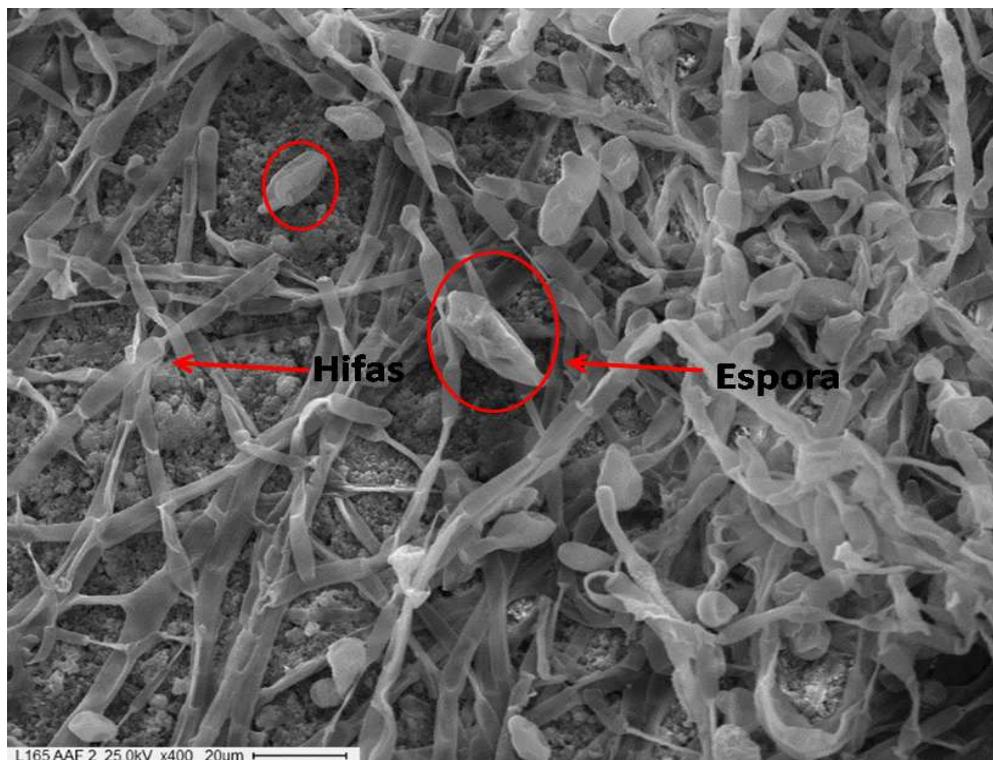


Figura 6.9. Pintura con SBAimpreg luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

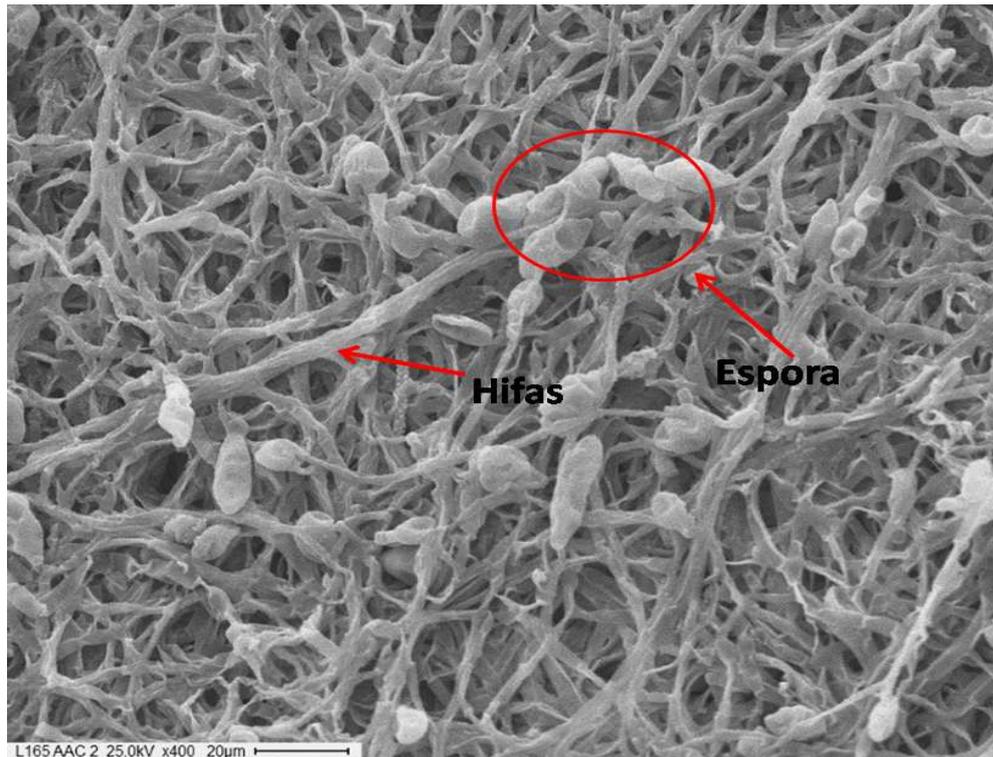


Figura 6.10. Pintura con biocida líquido luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

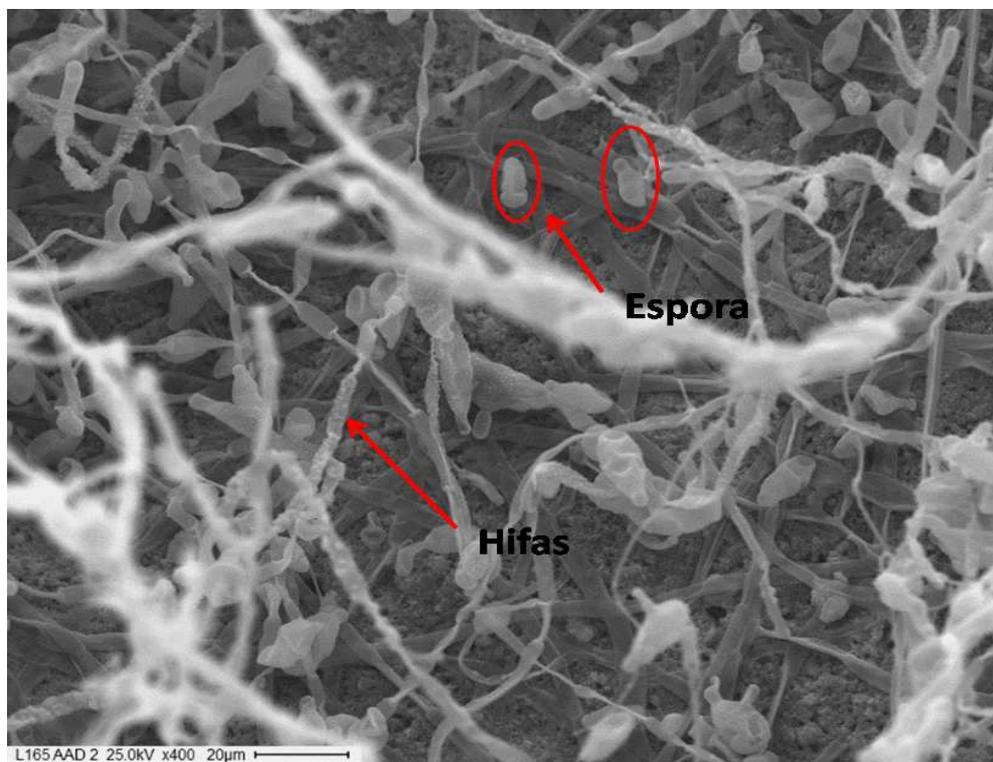


Figura 6.11. Pintura sin biocida luego de la evaluación mediante la norma ASTM 5590.

A partir de los resultados obtenidos, las formulaciones que resultaron más eficientes fueron la B3 y B6, lo que es indicativo de que el material síliceo MCF posee una capacidad de liberación adecuada para la inhibición de la AA, siendo indistinto el método empleado para la incorporación del biocida. Las pinturas B3 y B6 fueron seleccionadas para realizar un ensayo a largo plazo en una siguiente etapa, en un ambiente regulado de elevada humedad relativa.

Las muestras fueron dispuestas en una cámara ambiental con humedad relativa controlada, durante 6 meses, siguiendo una metodología similar al de la norma BS 3900 [5]. La humedad relativa y la temperatura fueron reguladas en el interior de la cámara en 99% y $21\pm 1^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Se recubrieron paneles de yeso (77cm^2) con las pinturas seleccionadas (B3 y B6) y el correspondiente control sin biocida. Se inocularon los paneles con un mismo volumen de una suspensión de espora cuya concentración original fue de $10^5/\text{ml}$ de las cepas seleccionadas: *Aspergillus fumigatus* (KU936230), *Alternaria alternata* (KU936229) y *Chaetomium globosum* (KU936228). Estas cepas fueron aisladas en todos los casos a partir de películas de pintura biodeterioradas.

La Figura 6.12 muestra paneles expuestos en la cámara ambiental a distintos tiempos. Las pinturas B3 y B6 mostraron una eficiencia óptima, con un nulo desarrollo de las cepas inoculadas, mostrando una total inhibición. Por otro lado, la pintura control sin la inclusión de biocida en su formulación mostró crecimiento abundante a partir del segundo mes revelando así la capacidad de la MCF con biocida encapsulado (MCF/bio y MCFimpreg) de liberar en forma controlada el biocida y proteger la película seca de la pintura. Este comportamiento puede deberse a la forma y tamaño de poro de la MCF que permite una liberación mayor que la SBA-15 y también a la densidad de las partículas de la MCF, que le permite quedar más cerca de la superficie de la pintura seca. De esta forma el biocida liberado llega a la superficie de la pintura en cantidades adecuadas para inhibir a los microorganismos que allí se encuentran, con menor dificultad que la SBA-15. Además debido a la liberación controlada la MCF logra mantener la concentración inhibitoria mínima a lo largo del tiempo y en condiciones de humedad en las que el biocida sufre lixiviación.

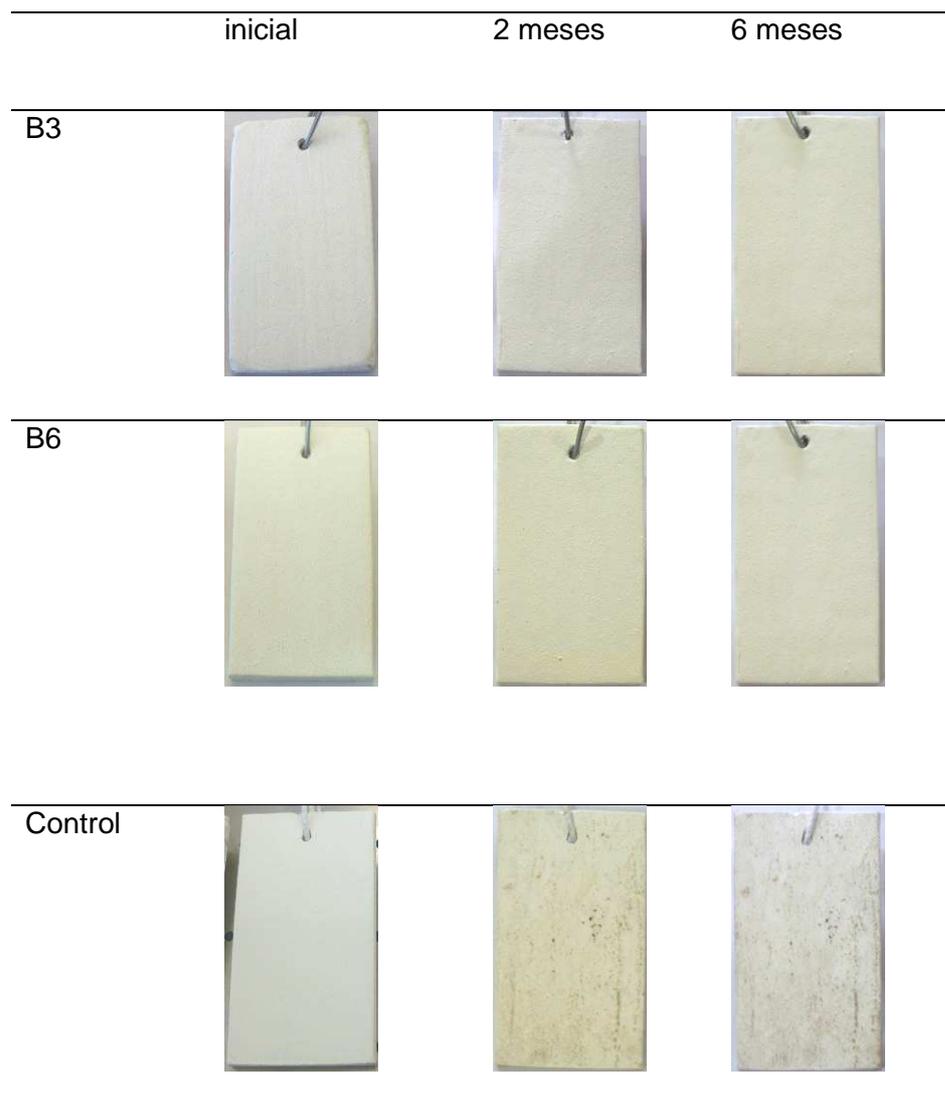


Figura 6.12. Deterioro realizado en cámara ambiental.

6.3 Referencias

[1] J. Hindler, *Clinical Microbiology Procedures Handbook*, American Society for Microbiology, Washington DC, USA, 2004.

[2] Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay (ASTM 5590).

[3] D. Sullivan, G. Moran, D. Coleman, K. Kavanagh, *Fungi, Biology and Applications*, John Wiley & Sons, England, 2005.

[4] Pontón, J.; Moragues, MD.; Gené, J.; Guarro, J.; Quindós, G. Hongos y actinomicetos alergénicos. *Revista Iberoamericana de Micología*, Bilbao, 2002.

[5] British Standard Methods of Test for Paints, Assessment of Resistance to Fungal Growth (BS 3900).

Capítulo VII

Conclusiones

Capítulo VII. Conclusiones

Se sintetizaron sílices mesoporosas con distintas propiedades texturales y morfológicas. El agregado de mesitileno a la síntesis tradicional de SBA-15 una sílice ordenada, mesoestructurada, produjo, adicionalmente a variaciones del ordenamiento estructural, el ensanchamiento de los poros y el cambio de la morfología de sus partículas.

Mediante las técnicas de caracterización (TEM, SAXs, adsorción/desorción de nitrógeno) se comprueba que al aumentar la cantidad de mesitileno aumenta el desorden de la estructura partiendo de una SBA-15 con poro cilíndrico y arreglo hexagonal, llegándose a obtener un material totalmente desordenado con poros en forma de óvalos.

La velocidad de agitación empleada durante la síntesis de la sílice SBA-15 tiene una influencia marcada sobre la morfología de las partículas sintetizadas. Una disminución de la velocidad provoca una disminución en el tamaño de partícula, sin alterar su mesoestructura. En el caso de la MCF, la velocidad de agitación también posee una influencia notable sobre la forma y tamaño de las partículas generadas. El aumento de la velocidad trae como consecuencia la obtención de partículas amorfas de gran tamaño, mientras que a velocidades más bajas se obtienen esferas bien definidas.

La adsorción de las moléculas del biocida estudiado en las matrices porosas sintetizadas es básicamente un fenómeno de superficie, siendo función de las propiedades texturales de cada material adsorbente y de la morfología de sus partículas.

La adsorción de isotiazolinonas en las diferentes matrices silíceas condujo a la disminución de la superficie y del volumen de poros del adsorbente, lo que indica la presencia del biocida dentro de los mesoporos. Además, la estructura molecular original del biocida se conserva luego de los ensayos de adsorción.

Se determinaron los mecanismos probables de interacción entre CMIT/MIT y la superficie de una sílice mesoporosa mediante cálculos de modelado molecular. Se obtuvo que existen dos geometrías más probables de acomodamiento de las moléculas biocidas sobre la superficie silícea: las moléculas pueden adsorberse verticalmente en la superficie de la sílice (a través de los diferentes grupos polares

de las moléculas) o de manera planar a la superficie (a través del anillo de la molécula).

Los ensayos de liberación en medio acuoso indicaron que la concentración de CMIT/MIT en la solución de lixiviación depende de la disposición estructural del material silíceo, obteniendo mayores cantidades al utilizar matrices desordenadas. Las sílices que presentan desorden estructural parecen ser las matrices más efectivas para la liberación rápida, mientras que las matrices ordenadas son más adecuadas para la encapsulación del biocida.

También se estudió la estabilidad del biocida soportado en medios alcalinos fuertes y su sensibilidad a temperaturas superiores a 40 °C. Los resultados indicaron que valores de pH más altos de las soluciones de ensayo retrasan ligeramente la liberación del biocida. Adicionalmente, la prueba hasta 55 °C corroboró que la encapsulación del biocida permite retardar la rápida descomposición térmica de CMIT.

Se verificó que el biocida encapsulado tiene actividad bactericida sobre *Pseudomonas aeruginosa* y fungicida sobre los hongos *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata*, *Aspergillus fumigatus* y *Chaetomium globosum*.

Se elaboraron distintas formulaciones de pinturas en las que se incorporó el biocida encapsulado en las sílices mesoporosas, obteniéndose actividad biocida comprobada frente a todos los microorganismos empleados. Particularmente, utilizando el hongo *Alternaria alternata* para los ensayos, se observó un aumento de la actividad inhibitoria en las películas de pintura y un menor desarrollo del micelio fúngico al aumentar la concentración del biocida encapsulado. Adicionalmente, se destaca la obtención de una protección sobre la película de pintura seca más duradera con respecto a las formulaciones con biocida libre. Las pinturas formuladas al 2%p/p de biocida encapsulado en la sílice MCF mostraron un crecimiento nulo del hongo, indicando que la MCF posee una capacidad de liberación adecuada para la inhibición de la *Alternaria alternata*, independientemente del método empleado para la incorporación del biocida.

Con las pinturas formuladas al 2%p/p de biocida encapsulado en la sílice MCF se obtuvo una eficiencia óptima, sin desarrollo de las diferentes cepas inoculadas, mostrando una total inhibición en los ensayos de deterioro de película seca, que se llevaron a cabo durante 6 meses. La pintura control sin la inclusión de biocida en su

formulación mostró crecimiento abundante a partir del segundo mes, revelando así la capacidad de la MCF con biocida encapsulado de liberar en forma controlada el biocida y prolongar la vida útil de la película aplicada y ya consolidada de pintura.

Los resultados demuestran que se obtienen materiales silíceos mesoporosos útiles para sistemas de liberación controlada de sustancias biocidas en formulaciones de pinturas, reduciendo los riesgos ambientales y humanos, mejorando la calidad de los productos.