

## ENCAPSULACIÓN DE COMPUESTOS BIOCIDAS EN MATERIALES SILÍCEOS MESOPOROSOS

Lucas E. Mardones<sup>1,2</sup>, María S. Legnoverde<sup>1,2</sup>, Elena I. Basaldella<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) CONICET-UNLP. Calle 47 N° 257 La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, 124 y 60, 1900- La Plata, Argentina.

[lucasmardones@hotmail.com](mailto:lucasmardones@hotmail.com)

**RESUMEN:** Se llevó a cabo la síntesis de materiales silíceos mesoporosos con diferentes grados de ordenamiento (SBA-15, MCF). Se estudió su uso como matrices estabilizadoras de un biocida comercial. Mediante adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y FTIR se determinó la variación del volumen de poros y superficie específica de las matrices silíceas ocasionada por la adsorción del biocida y la no alteración estructural del mismo cuando se encuentra adsorbido. La actividad antifúngica frente a *Aspergillus Niger* fue evaluada mediante la determinación de la concentración mínima inhibitoria. Los materiales tipo MCF incorporan un mayor porcentaje de adsorbato, mientras que el biocida incorporado en las sílices ordenadas SBA-15 posee mejor comportamiento antifúngico.

**PALABRAS CLAVE:** SBA-15, MCF, adsorción.

Las isotiazolinonas se utilizan para controlar el crecimiento de microorganismos tales como bacterias, hongos y levaduras, y son generalmente 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 y agentes antiincrustantes [1]. La mayor aplicación es en la industria de la pintura. Sin embargo, los 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.

La encapsulación de los biocidas en los materiales inorgánicos nanoporosos es un enfoque prometedor que puede superar algunos de estos problemas y podría ser apropiado para la obtención de una protección a largo plazo contra el ataque de hongos a las pinturas expuestas al medio ambiente. El biocida adsorbido en las matrices porosas podría ser liberado sólo a demanda debido a que las interacciones de adsorción entre las moléculas de adsorbato y la matriz inorgánica hacen al biocida más resistente a la lixiviación [2].

En este estudio, se utilizaron sílices mesoporosas como matrices para la estabilización de biocidas basados en isotiazolinonas y se evaluaron sus propiedades antifúngicas frente a *Aspergillus Niger*.

Se sintetizaron dos tipos de matrices porosas: SBA-15 y espuma silícea mesocelular (MCF) siguiendo la metodología descrita por Zhao [3]. Pluronic y Pluronic/mesitileno fueron utilizados como estructurantes y tetraetoxisilano como fuente de sílice.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo sumergiendo los materiales en una solución de biocida comercial (metilisotiazolinona 0.375 %p/p y 1.125 %p/p clorometilisotiazolinona.). La concentración del biocida se midió por espectroscopía UV-vis a 274 nm.

Para evaluar el desempeño de SBA-15/bio y MCF/bio frente a *Aspergillus Niger*, se utilizó el método de concentración mínima inhibitoria (CMI), que se define como la concentración mínima a la que el biocida lleva la

tasa de multiplicación de hongos a cero. Este valor se determinó por el método de dilución en agar. [4]

Las imágenes SEM correspondientes a la SBA-15 muestran la morfología característica de estos materiales, sin embargo, un cambio significativo se produce en la morfología de las partículas cuando se añade mesitileno. Las muestras MCF exhiben agregados esféricos consistentes en partículas redondeadas de unos 4-5µm de tamaño (Fig. 1).

Las imágenes de TEM confirman la estructura hexagonal de dos dimensiones (P6mm) de los materiales tipo SBA-15 y la disposición ordenada de poros cilíndricos. En el caso de la MCF, la regularidad estructural desaparece por completo, mostrando poros en forma ovalada desordenada interconectados entre sí (Fig. 2).

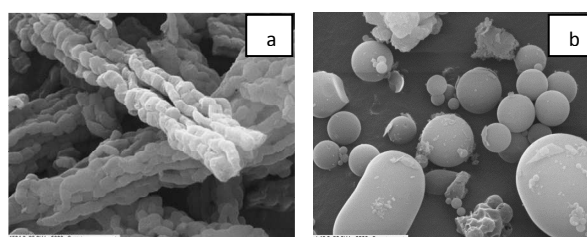


Figura 1. Micrografías SEM de SBA-15 (a) y MCF (b).

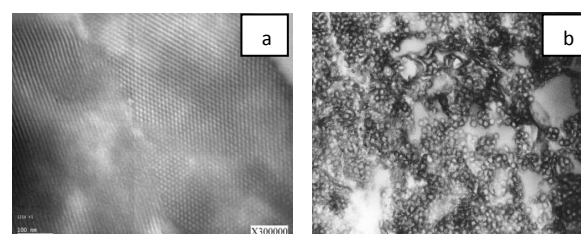


Figura 2. Micrografías TEM de SBA-15 (a) y MCF (b).

En ambos soportes, la adsorción del biocida conduce a una disminución significativa de las propiedades texturales (Tabla 1), indicando la presencia del adsorbato dentro de los mesoporos. Adicionalmente, los espectros FTIR de los materiales cargados con el biocida muestran bandas atribuidas a las isotiazolinonas (Fig. 3). Las sílices que presentan

desorden estructural y altos valores de área superficial son las matrices más eficaces para la encapsulación biocida.

Tabla 1. Propiedades texturales

	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
SBA-15	578	0.48	3.5
MCF	713	0.71	4.0
SBA-15/bio	291	0.32	3.2
MCF/bio	415	0.51	3.6

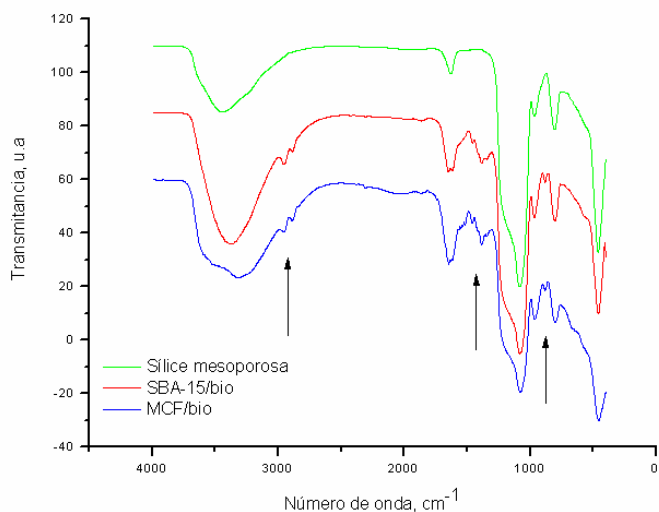


Figura 3. Espectro FTIR de los materiales antes y después de la adsorción del biocida.

Se realizó la prueba microbiológica para SBA/bio y MCF/bio. Se determinó la CMI para crecimiento de *Aspergillus Niger*. En el caso de la SBA-15, no se observa crecimiento para concentraciones de biocida mayores a 560ppm (Fig.4), mientras que para la MCF la CMI fue de 2000 ppm. Esto puede explicarse considerando la geometría de poro de los materiales sintetizados. La MCF posee una forma de poro denominada

“tintero” mientras que la SBA-15 tiene poros cilíndricos. Esta diferencia inicialmente permitirá una mayor capacidad de adsorción para la MCF, pero en el proceso de desorción el poro de la SBA-15 facilita el camino difusional del biocida.



Figura 4. Crecimiento de *A. Niger* con biocida encapsulado en SBA-15: 560ppm de biocida (Izquierda), 280 ppm de biocida (centro), 140 ppm de biocida (derecha).

La encapsulación proporciona un método para reducir la concentración del antifúngico utilizado en productos y su lixiviación en el ambiente.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Bioq. Cecilia Bernardelli por su ayuda en la realización de los ensayos de actividad antifúngica.

#### REFERENCIAS

- [1] L. Coulthwaite, K. Bayley, C. Liauw, G. Craig, J. Verran, “The effect of free and encapsulated OIT on the biodeterioration of plasticised PVC during burial in soil for 20 months”, *Int. Biodeter. Biodegr.* 56, **2005**, 86–93.
- [2] M. Edge, N.S. Allen, D. Turner, J. Robinson, Ken Seal, “The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings”, *Prog. Org. Coat.* 43, **2001**, 10–17.
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores”, *Sci.* 279, **1998**, 548–552.
- [4] J. Hindler, *Clinical Microbiology Procedures Handbook*, Washington DC, *American Society for Microbiology*, **2004**.