

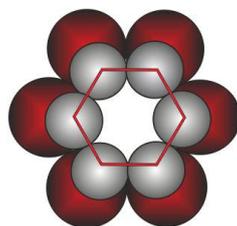
2019



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

TELAS ANTIMICROBIANAS IMPREGNADAS CON PARTÍCULAS DE AG O ZN
RECICLADO INCLUIDAS EN MATRICES SILÍCEAS MODIFICADAS

LIC. KATERINE IGAL



C I N D E C A

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

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas

“Dr. Jorge J. Ronco” - CINDECA

CIC – CONICET – Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas
- U.N.L.P.

Directores

Dra. Patricia Graciela Vázquez

Dr. Jorge Sambeth

*Dedicada a mis padres, hermana, Martin
por su amor incondicional.*

*"Una vez que aceptamos nuestros límites,
podemos ir más allá de ellos." Albert Einstein*

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mi directora, la Dra. Patricia Vázquez, por darme un lugar, desde ya hace mucho tiempo, en el Cindeca para desarrollar mi formación académica. Siempre acompañándome y aconsejándome no sólo en mis estudios sino también en la vida.

A mi codirector, el Dr. Jorge Sambeth, por su predisposición y su conocimiento científico.

A la Dra. Natalia Bellotti por brindarme sus conocimientos en la parte microbiológica, por dedicar su tiempo a enseñarme y compartir su laboratorio.

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

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

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

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

A Martin Gamalero, por acompañarme todos estos años con amor, siempre apoyándome y confiando en mí.

A mis amigas, por estar siempre presente alentándome a seguir mis objetivos.

A mis papas, hermana y familia por su amor, paciencia y compañía en este proyecto. Y, en especial, a mi dulce ahijada Matilda que con solo saber que viene en camino me hace muy feliz.

Gracias a todas las personas que me ayudaron, acompañaron y colaboraron para realizar el presente trabajo y de esta forma finalizar mi doctorado, no sólo me ayudaron trabajando en este proyecto sino con una palabra de aliento, compartiendo un almuerzo o unos mates. En este camino he conocido a muchas personas que siempre voy a llevar en mi corazón.



ÍNDICE

OBJETIVOS

Objetivos Generales

Objetivos Específicos

RESUMEN

ABSTRACT

CAPÍTULO 1- Introducción

1.1. Telas.....	2
1.1.1. Un poco de historia... ..	2
1.1.2. Telas antimicrobianas	9
1.1.2.1. Microorganismos causantes de enfermedades: Hongos	12
1.1.2.2. Microorganismos causantes de enfermedades: Bacterias	15
1.1.2.3. Agentes de acabado antimicrobianos para textiles en ambientes médicos	17
1.2. Cinc reciclado de pila Antimicrobiano	34
1.3. Método sol-gel	41
1.3.1. Un método verde	42
1.3.2. Algunos términos y conceptos sobre el método sol-gel	46
1.3.3. Química del proceso sol-gel	48
1.3.4. Parámetros que afectan al proceso sol-gel	51
1.3.5. Funcionalización con 3- aminopropiltriethoxisilano (APS)	56

CAPÍTULO 2 – Síntesis de matrices silíceas

PARTE I	61
2.I. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador ácido acético glacial con agregado de Carbón reciclado	63
2.I.1. Funcionalización con 3- aminopropiltriethoxisilano (APS)	63
2.I.2. Impregnación con nitrato de plata (AgNO ₃)	63

2.I.3. Impregnación con acetato de plata (CH_3COOAg).....	63
PARTE II	64
2.II. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio con agregado de Carbón	64
2.II.1. Funcionalización con 3- aminopropiltriétoxissilano (APS)	65
2.II.2. Impregnación con nitrato de plata (AgNO_3)	66
PARTE III	66
2.III. Inclusión de plata en sílices:.....	66
• Sílice con ácido acético y acetato de plata, con (10%C) y sin C.	67
• Sílice con ácido nítrico y nitrato de plata, con (10%C) y sin C.	67
• Sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata, con (10%C) y sin C.	68
PARTE IV	69
2.IV. Síntesis de sílices por el método sol-gel:	69
• Catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata	69
• Catalizador hidróxido de amonio y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata.	71
PARTE V	73
2.V. Síntesis de sílices por el método sol-gel: catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc extraído de pilas	73
PARTE VI	76
2.VI. Técnicas de caracterización de las matrices síliceas	76
PARTE I	78
2.I. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador ácido acético glacial con agregado de Carbón reciclado	79
2.I.1. Funcionalización con 3- aminopropiltriétoxissilano (APS) de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.	93
2.I.2. Impregnación con nitrato o acetato de plata de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.1.	98
PARTE II	102
2.II. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio.....	104
2.II.1. Funcionalización con 3- aminopropiltriétoxissilano (APS) de las muestras obtenidas en el ítem 2.II.	112
2.II.2. Impregnación con nitrato de las muestras obtenidas en el ítem 2.II.1.	115

PARTE III	117
2.III. Inclusión de plata en sílices	118
2.III.1. Sílice con ácido acético y acetato de plata, con (10%C) y sin Carbon.	120
2.III.2. Sílice con ácido nítrico y nitrato de plata, con (10%C) y sin Carbón.	125
2.III.3. Sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata, con (10%C) y sin Carbón.	131
PARTE IV	136
2.IV. Síntesis de sílices por el método sol-gel.	138
• A) Catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial.	138
• B) Catalizador hidróxido de amonio y agregado de óxido de zinc comercial.	149
PARTE V	157
2.V. Sílices por el método sol-gel: catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc extraído de pilas	159

CAPÍTULO 3 – Ensayos antimicrobianos de las matrices síliceas

3. Ensayos microbiológicos	169
3.1. Aislamiento de hongos a partir de telas biodeterioradas	169
3.1.2. Selección de microorganismos a través de la actividad enzimática celulolítica	173
3.2. Evaluación de la actividad antifúngica en placa	178
3.3. Resultados de la evaluación de la actividad antifúngica en placa	180
3.3.1. Parte I	180
3.3.2. Parte II	185
3.3.3. Comparación de actividad antifúngica de muestras funcionalizadas obtenidas mediante hidrólisis ácida e hidrólisis básica	192
3.3.4. Parte III	204
3.3.5. Parte IV	213
3.3.6. Parte V	218

CAPÍTULO 4 – Obtención de telas antimicrobianas

4.1. Preparación de las telas	222
4.1.1. Método pad-dry-cure	222
4.1.2. Método sol-gel	223
4.1.3. Ciclos de lavado	225
4.2. Evaluación de la actividad antifúngica de las telas	226
4.2.1. Resultados y discusión	228
4.2.1.1. Método pad-dry-cure	228
4.2.1.2. Método sol-gel	238
4.3. Evaluación de la actividad antibacteriana de las telas	244
4.3.1. Resultados y discusión	246
4.3.1.1. Método pad-dry-cure	246
4.3.1.2. Método sol-gel	250

CAPÍTULO 5 - Conclusiones y perspectivas futuras

6.1. Conclusiones	257
6.2. Perspectivas Futuras	267

APÉNDICES

Apéndice I. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX)	270
Apéndice II. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	274
Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)	276
Apéndice IV. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	278
Apéndice V. Determinación de Propiedades Texturales	280
Apéndice VI. Titulación potenciométrica	285
Apéndice VII. Fotografías Digitales	287

PUBLICACIONES Y CURSOS REALIZADOS	289
--	-----



OBJETIVOS

Objetivos Generales

Este trabajo de Tesis está enfocado a la preparación de nuevos materiales que puedan proporcionar soluciones al control de enfermedades y deterioro de materiales producidas por diferentes agentes infecciosos, como hongos y bacterias. Para ello se sintetizaron sílices modificadas mediante la inclusión de Ag y ZnO, este último extraído de pilas en desuso, a través del método sol-gel, para luego ser adicionadas como aditivos antimicrobianos para la obtención de telas antimicrobianas.

El aumento en la demanda de nuevos materiales está relacionado actualmente con la eficiencia de un hospital que no solo se mide por los índices de mortalidad y aprovechamiento del recurso cama, sino también por medio del índice de infecciones hospitalarias. No se considera eficiente un hospital que tiene una alta incidencia de infecciones adquiridas durante la estadía de los pacientes en él, ya que como dijo Florence Nightingale¹, dama inglesa fallecida en 1910, y fundadora de la escuela moderna de enfermería: *"lo primero que no debe hacer un hospital es enfermar"*. La Infección Intrahospitalaria (IIH), o en un sentido más amplio infección asociada al cuidado de la salud, es una enfermedad endemoepidémica adquirida durante la internación y que no estuviese presente o incubándose al momento de la admisión del paciente en los establecimientos hospitalarios, controlable pero difícilmente erradicable, que está directamente relacionada con la calidad de la atención médica de cada entidad. Afecta desde un 3% a un 17 % de las personas que requieren internación, teniendo como consecuencia un sustancial incremento de la enfermedad, fallecimientos y costos para el centro hospitalario. Las IIH son un indicador que mide la calidad de los servicios prestados y en la actualidad constituyen un importante problema de salud a nivel mundial, no solo para los pacientes sino también para su familia, la comunidad y el estado. Las IIH tienen un origen multifactorial que viene dado por 3 componentes, que interactúan entre sí, formando la cadena de la infección: los agentes infecciosos, el huésped y el ambiente hospitalario. El estudio y conocimiento de estos tres vectores es de gran interés para la sociedad en su conjunto.

Respecto a las especies de agentes infecciosos, pueden encontrarse las bacterias formadoras de esporas que son agentes patógenos peligrosos, por lo tanto, las mismas tienen una gran importancia en microbiología alimentaria, industrial y

¹ María del Carmen Amaro Cano, Florence Nightingale, la primera gran teórica de enfermería, Rev. Cubana Enfermer. v.20 n.3, Ciudad de la Habana sep.-dic. 2004

médica. Los microorganismos que logran desarrollarse en sustratos situados en el interior de edificios contribuyen a la formación de bioaerosoles al diseminarse parcial o totalmente. Estos contaminantes biológicos, transportados por el aire, son organismos vivos o agentes derivados de éstos. Los bioaerosoles se vinculan con enfermedades tales como el asma, la rinitis alérgica y las infecciones. En tal sentido, los hongos filamentosos, dada su capacidad de crecer sobre diversos sustratos, son considerados dentro de los organismos más deteriorantes. Entre los hongos que generalmente se encuentran en los ambientes habitados por el ser humano en las zonas urbanas se pueden mencionar: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Phaecylomyces*, *Aurebasidium*, *Phoma* y *Scolecobasidium*. Datos bibliográficos los vinculan con el deterioro de los materiales y su efecto negativo sobre la salud humana. De esta manera, se puede referir que los géneros: *Aspergillus*, son patógenos de los animales y de los seres humanos a los que causan un grupo de enfermedades denominadas colectivamente aspergilosis; *Chaetomium*, son conocidos por producir compuestos celulolíticos y *Cladosporium* pueden ser aislados del aire, suelo, textiles, alimentos, semillas, cultivos; siendo común en ambientes edificios interiores.

Cabe acotar, en relación a los materiales sintetizados en este trabajo de Tesis, que los antimicrobianos son sustancias naturales o sintéticas, orgánicas o inorgánicas, que inhiben el crecimiento de los microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, virus, protozoos). Su eficacia depende de parámetros como su concentración, tipo de microorganismo y de sustrato, además de temperatura, pH, humedad y niveles de oxígeno. Los mecanismos del efecto bactericida tanto de las partículas de Ag como de ZnO deben seguir siendo estudiados y consensuados. Algunas investigaciones proponen que estas partículas perturban la permeabilidad de la membrana de la célula y, por ende, las funciones de respiración de la misma; otras dicen que la liberación de iones antimicrobianos produce la formación de especies de oxígeno reactivo (ROS).

En paralelo a las enfermedades intrahospitalarias, es inevitable la producción de residuos que constituyen el último eslabón de cualquier actividad industrial, a mediana o a gran escala. El incremento en el volumen de estos descartes, la simultánea disminución de los espacios de disposición de los mismos, así como todos los problemas asociados con la contaminación que esto implica, son temas de urgencia que demandan la atención de científicos y tecnólogos. En el caso particular de este trabajo, la idea del reciclado de los metales que componen las pilas, es tratar de mirar a las pilas agotadas como un recurso y no como un residuo, ya que

éstas contienen metales valiosos en altas concentraciones que, si las pilas son tiradas a la basura, contaminan el suelo y el agua, en cambio, si son vistas como materia prima para la recuperación de metales, se transforman en un recurso importante dado que se reutilizan minerales que de otra forma son extraídos de las minas con el consecuente impacto ambiental que esta actividad acarrea. A partir de este punto se usa el Carbón y el ZnO reciclado de las pilas alcalinas en los materiales sintetizados.

En las últimas décadas se han introducido los métodos *verdes* para poder desarrollar y sintetizar materiales nuevos o reciclados que sirvan para mitigar las problemáticas que la sociedad tiene a nivel salud, socio-económicas y medioambientales, entre otras. El método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a baja temperatura, ya que permite controlar las propiedades de un material obtenido a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como una red oxídica selectiva, como debe ser un aditivo antimicrobiano.

La explosión demográfica y la contaminación ambiental han aumentado el interés de los investigadores en el descubrimiento de nuevos productos relacionados con la salud y la higiene para el bienestar de la sociedad. Hay una creciente tendencia hacia el uso de tejidos antimicrobiano en la forma de ropa o paños médicos, en prendas de protección y en colchas; con el objetivo de que permitan minimizar por ejemplo la posibilidad de infecciones intrahospitalarias. Para la incorporación de biocidas a los textiles se están estudiando diferentes metodologías dependiendo en el estadio que se realizan, si es en el acabado de la tela los métodos más utilizados son: pad-dry-cure, depósito directo por spray, sol-gel, entre otras; en cambio, se utiliza el método electrohilado para la formación de la fibra textil con el agregado de un agente antimicrobiano.

Por lo dicho anteriormente, esta propuesta permite realizar aportes en las áreas de materiales y de síntesis amigables con el ambiente, buscando una teoría que aúna las interacciones del catión Ag con el ZnO, en los sólidos sintetizados, para su uso como aditivos con actividad antimicrobiana en telas.

Objetivos Específicos

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

En el **CAPÍTULO 2** se desarrolla la parte de SÍNTESIS DE MATRICES SILÍCEAS. Este Capítulo está dividido en las secciones que identifican a cada aditivo

sintetizado y se denominaron con los siguientes subtítulos que hacen referencia a la composición de los sólidos obtenidos:

PARTE I.- 2.I. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador ácido acético glacial con agregado de Carbón reciclado.

PARTE II.- Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio con agregado de Carbón reciclado.

PARTE III.- Inclusión de plata en sílices:

- Sílice con ácido acético y acetato de plata, con (10%C) y sin C.
- Sílice con ácido nítrico y nitrato de plata, con (10%C) y sin C.
- Sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata, con (10%C) y sin C.

PARTE IV.- Síntesis de sílices por el método sol-gel:

- Catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata.
- Catalizador hidróxido de amonio y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata.

PARTE V.- Síntesis de sílices por el método sol-gel: catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc extraído de pilas.

PARTE VI.- Técnicas de caracterización de las matrices silíceas

El punto de partida para concretar los objetivos planteados incluye disponer del material necesario y efectuar un diseño adecuado de las experiencias. Para el diseño de las mismas, en las etapas que así lo requieren, se seleccionan dos o tres niveles de alguna de las variables operativas, manteniendo fijas las restantes, de manera de obtener resultados confiables con el menor número de experiencias posibles. En el trabajo que se presenta la metodología a emplear para la obtención de resultados es similar en la ejecución experimental de todos los temas planteados, con importantes modificaciones introducidas en nuestro laboratorio.

PARTE VII.- Resultados y discusión

Al final de este Capítulo se desarrollan los RESULTADOS Y DISCUSIÓN referidos a la caracterización de sólidos con diferentes técnicas, como son XRD, titulación potenciométrica, FT-IR, propiedades texturales, SEM-EDS y TEM, TEM-EDS. Adicionando el ítem de fotografías digitales en cada una de las secciones en que este Capítulo está dividido, en coincidencia con los ítems del Capítulo 2, pero

constituido, en forma sistemática, por las denominadas PARTE I a V, de acuerdo a los sólidos obtenidos.

En el **CAPÍTULO 3** se explican los ENSAYOS ANTIMICROBIANOS DE LAS MATRICES SILÍCEAS que consisten principalmente experiencias en placa, previamente realizando el aislamiento y reconocimiento de cepas fúngicas de telas biodetrrioradas, preparación de medio de cultivo agarizado, repique de hongos de *Aspergillus sp.*, *Cladosporium sp.* y *Chaetomiun globosum*, preparación del inóculo y contacto con los sólidos sintetizados y caracterizados como se indica en el Capítulo 2.

En el **CAPÍTULO 4** se explican los ENSAYOS DE OBTENCIÓN DE TELAS ANTIMICROBIANAS comenzando por la obtención y preparación de telas antimicrobianas a través de diferentes métodos, incluyendo la etapa de lavado. Posteriormente se lleva a cabo la evaluación antifúngica y antibacteriana de las telas. Finalmente los resultados parciales de cada método y comparando los resultados con hongos y con bacterias, respectivamente.

En el **CAPÍTULO 5** se despliegan las CONCLUSIONES FINALES que están compuestas por las conclusiones parciales de cada capítulo que conforman las totales y las perspectivas futuras de la línea de investigación de este trabajo.

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

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

Apéndice II. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)

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

Apéndice V. Determinación de Propiedades Texturales

Apéndice VI. Titulación potenciométrica

Apéndice VII. Fotografías Digitales



RESUMEN

Resumen

El desarrollo de textiles antimicrobianos ha sido una de las áreas de investigación más activas e importantes en los últimos años, involucrando actividades en el descubrimiento y aplicaciones de nuevos agentes antimicrobianos, nuevas fibras funcionales, nuevos acabados químicos y nanotecnologías. Se espera que los textiles antimicrobianos puedan enfrentar muchos desafíos que van desde el aumento de la propagación de enfermedades infecciosas, especialmente las resistentes a los medicamentos, en todo el mundo, incluyendo bacterias, virus, esporas y hongos, hasta las inquietudes sobre problemas de higiene habituales, como los microbios generadores de olores en indumentaria y ropa hospitalaria. Debido a las aplicaciones muy diversificadas de los textiles antimicrobianos y las funciones esperadas para los usos previstos de los textiles, en los últimos años se han logrado avances significativos en el desarrollo de nuevos agentes y tecnologías antimicrobianos.

El método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a baja temperatura, ya que permite controlar las propiedades de un material obtenido a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como una síntesis eco-compatible. En el contexto de este trabajo se desarrollan sólidos en base sílice cuya fase activa está formada por partículas de Ag y ZnO, proveniente del reciclado de pilas en desuso.

La evaluación de la actividad antifúngica se realizó utilizando el método de inhibición en placa con distintas concentraciones de Ag y ZnO frente a los hongos *Aspergillus* sp., *Chaetomiun globosum* y *Cladosporium* sp. Posteriormente, los sólidos sintetizados fueron usados como aditivos antimicrobianos en telas, mediante los métodos pad-dry-cure y sol-gel. La actividad antifúngica de las telas tratadas con las sílices modificadas fue estimada con los bioindicadores: *Aspergillus* sp. y *C. globosum* (KU936228) de acuerdo con el método estándar modificado DIN 53931. Para estudiar la eficiencia antibacteriana se realizó el método de difusión a base de agar (SN 195920-1992) frente a las cepas *E. coli* y *S. aureus*. El mecanismo del efecto antimicrobiano de la Ag aún no se comprende completamente y debe ser consensuado. Algunas investigaciones proponen que la plata perturba la permeabilidad de la membrana de la célula y, por ende, la función de respiración de la misma, entre otros mecanismos. Sin embargo, la actividad antibacteriana de ZnO se ha tratado en diferentes investigaciones, pero el mecanismo exacto no está completamente esclarecido y es aún controvertido, ya que hay algunas preguntas dentro del espectro de la actividad antibacteriana que requieren explicaciones profundas.

Además de la potencia de las funciones antimicrobianas en los productos textiles, la durabilidad de las funciones es un desafío difícil, especialmente la durabilidad del lavado y almacenamiento. A diferencia de otras funciones en los textiles, los agentes antimicrobianos o las funciones se consumen diariamente y continuamente, ya que las telas y la ropa siempre están en contacto superficial con los microorganismos. Las opciones para resolver el desafío están incorporando un suministro ilimitado de los agentes a los textiles o reabastecimiento frecuente de los agentes en los textiles, de lo contrario las funciones

podrían perderse a medida que los productos se utilizan y se dejan en el aire durante el almacenamiento.

Estos puntos acerca del mecanismo de la Ag, del Zn o ambos en un mismo medio en su aplicación en telas como aditivos antimicrobianos fue por más interesante para la realización de la investigación que se llevó a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral.

Con la intención de proporcionar una actualización de los últimos avances en esta área, especialmente los problemas críticos asociados con los agentes y funciones antimicrobianos, esta Tesis permitió realizar aportes en las áreas de materiales y de síntesis amigables con el ambiente.



ABSTRACT

Abstract

The development of antimicrobial textiles has been one of the most active and important research areas in recent years, involving activities in the discovery and applications of new antimicrobial agents, novel functional fibers, new chemical finishes, and nanotechnologies. Antimicrobial textiles are expected to be able to address many challenges ranging from increased spreading of infectious diseases, especially drug resistant ones, across the world, including bacteria, viruses, spores, and fungi, to the concerns on regular hygienic issues such as odor generating microbes on apparels and hospital wear. Because of vastly diversified applications of the antimicrobial textiles and expected functions for intended uses of the textiles, significant progresses in the development of novel antimicrobial agents and technologies have been achieved in recent years.

The sol-gel method opened a new synthesis path at low temperature, since it allows controlling the properties of a material obtained from very pure liquid precursors, so that it meets the necessary characteristics to be used as an eco-compatible synthesis with the environment. In the context of this work, silica-based solids are developed whose active phase is formed by Ag and ZnO particles, from the recycling of disused batteries.

The evaluation of the antifungal activity was carried out using the inhibition method in plate with different concentrations of Ag and ZnO against the fungi *Aspergillus sp.*, *Chaetomium globosum* and *Cladosporium sp.* Subsequently, the synthesized solids were used as antimicrobial additives in fabric by the pad-dry-cure and sol-gel methods. The antifungal activity of the fabrics treated with the modified silicas was estimated with the bioindicators: *Aspergillus sp.* and *C. globosum* (KU936228) according to the modified standard method DIN 53931. To study the antibacterial efficiency, the agar-based diffusion method (SN 195920-1992) was performed against *E. coli* and *S. aureus* strains. The mechanism of antimicrobial effect of Ag not yet fully understood and has to be agreed. Some research suggests that silver disturbs the permeability of the cell membrane and, therefore, the breathing function of the cell, among other mechanisms. Though, the antibacterial activity of ZnO has been referred to a number of subject, but the exact mechanism is not completely illuminated and still controversial, as there are some questions within the spectrum of antibacterial activity requiring deep explanations.

In addition to the power of antimicrobial functions on textile products, the durability of the functions is a tough challenge, especially the washing and storage durability. Differing from other functions on textiles, antimicrobial agents or functions are consumed daily and continuously since fabrics and clothing are always in surface contact with microorganisms. The options to solve the challenge are either incorporating an unlimited supply of the agents to textiles or frequently replenishing the agents on the textiles, otherwise the functions could be lost as the products are used and left in the air during storage.

These points about the mechanism of Ag, Zn or both in the same medium in its application in fabrics as antimicrobial additives was more interesting for the realization of the research that was carried out in this Doctoral Thesis work.

With the intention of providing an update of the latest advances in this area, especially the critical problems associated with antimicrobial agents and functions, this Thesis allowed to make contributions in the areas of materials and environmentally friendly synthesis.



CAPÍTULO 1

Introducción



1.1. Telas

1.1.1. Un poco de historia...

Los textiles, es decir, las ropas con que nos cubrimos, las colchas de nuestras camas y todo aquello que contribuye a que nuestros hogares sean más bellos y confortables, forman parte tan intrínsecas de nuestras vidas que apenas reparamos en ellos. Raramente los consideramos como objetos únicos y complejos, que cuentan con una estética, una historia y una técnica propias que se remontan por lo menos 2000 años atrás, con implicaciones importantísimas en lo que se refiere a la riqueza de una Nación².

Desde la Prehistoria el ser humano manejo pieles animales y fibras vegetales para cubrir su cuerpo, lo difícil es conocer cuando dejó de utilizar exclusivamente pieles para su vestimenta e incluyó fibras vegetales y animales con mayor o menor tratamiento para realizar una cobertura que colocaría en su cuerpo como una vestimenta elaborada a base de hilos entramados que formarían un tejido³. Hay evidencia de la presencia de fibras de lino tratadas en excavaciones arqueológicas en la cueva Dzudzuana (Georgia) que data de hace más de 30.000 años⁴.



Figura 1.1. Georgia, lugar donde se cree fue primer el lugar donde se inventó el tejido⁵.

² Ginsburg, Madeleine, La historia de los textiles, 1993, Editorial Libsa, Madrid

³ ALFARO GINER, C. (1984): Tejido y cestería en la Península Ibérica. Historia de su técnica e industrias desde la Prehistoria hasta la romanización, Biblioteca Prehistorica Hispana, Vol. XXI, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984.

⁴ Balter, M., 2009. Clothes make the (Hu) man. Science 325, 1329

⁵ Balter, M., 2009. Clothes make the (Hu) man. Science 325, 1329

El arte de entrelazar las fibras textiles animales o vegetales para protegerse de las adversidades climáticas se remonta al comienzo de la existencia del hombre⁶. Se puede afirmar que en esa época se realizaron los primeros entrecruzamientos de fibras; fue ése el remoto principio de la industria textil.

Las leyendas históricas y monumentos de pueblos primitivos se refieren a los vestidos; en las antiguas tumbas de los reyes egipcios se encontraron momias recubiertas de tejidos de lino y algodón. Se cree que la seda natural se conoció y empezó a emplearse en China 4000 años a.C. y de allí se difundió a la India y a Siria desde donde, luego, los mercaderes occidentales la llevaron a Roma en el primer siglo de nuestra era. Los árabes introdujeron en España y Portugal el arte de cultivar el algodón y el gusano de seda. Las Cruzadas, en el año 1100 d.C, llevaron a Italia el gusano de seda; allí se elaboraron tejidos con hilados propios y, a partir del año 1500, esa región proyectó hacia el mundo la total mecanización de la industria textil.

El arte del tejido es uno de los más antiguos que existen, ya que la producción excelentes y sofisticados textiles se remonta a los primeros tiempos: una camisa de lino conservada en la Tumba de Tutankahmon⁷, datan de aproximadamente del año 1360 a.C.; si bien no es muy frecuente que este tipo de material sobreviva en buenas condiciones al paso del tiempo. A pesar del estado fragmentario y descolorido en el que se haya la mayoría de los textiles encontrados en estas excavaciones, resultan muy valiosos al proporcionarnos una referencia visual de los que entonces existía, como ocurre con las pinturas de las paredes de Pompeya, que describen como eran las ropas de entonces. Otros ejemplos ilustrativos sobre estos primeros textiles lo proporcionan las marcas de los tejidos que a veces dejaron las telas sobre el metal corroído o la arcilla y que pueden preservar la estructura original del tejido, incluso después del completo deterioro de la prenda, ejemplo de un músico con citara⁸.

En la Figura 1.2 se muestra una prenda inusualmente completa que mide 23.2 pulgadas (59 cm) a través de los hombros y 18.1 pulgadas (46 cm) de largo, de mezcla de lino y lana sin teñir, cosida desde varios paneles grandes, con dos franjas rojas decorativas (*clavi*) aplicadas desde el hombro al dobladillo por delante

⁶ HISTORIA DEL TEJIDO CON FIBRAS PRIMEROS HILADOS Y TEJIDOS,
<https://historiaybiografias.com/historia-hilados-y-tejidos/>

⁷ Se encuentra en el Victoria and Albert Museum de Londres.

⁸ Tapiz copto del siglo V ó VI. De la colección del Museo Living Torah; adquirido de Sands of Time Ancient Art Inc, 2000; De una colección privada australiana, originalmente adquirida alrededor de 1965.

y por detrás, a través de la parte superior de cada hombro, y en dos pequeños paneles laterales frontales. El cuello en forma de V, las mangas y el dobladillo están cuidadosamente acabados. En general, intacto, con pérdida moderada en el área del dobladillo derecho inferior y desgarres menores.



Figura 1.2. EGIPTO: Período romano-copto, hacia 300-600 dC. Túnica textil infantil⁹.

La túnica era una prenda universal en el mundo antiguo, con pequeñas variaciones de forma que duraban desde la Edad de Bronce hasta los tiempos medievales. Egipto fue un importante centro de fabricación textil en la era cristiana (o copta) y el clima árido aseguró la supervivencia de muchas prendas finas. Los tejedores coptos solían emplear mezclas de lino y lana para lograr prendas coloridas, duraderas y cómodas en el clima desértico. Esta prenda parece ser un simple cambio corto, pero en realidad está formada por varias secciones, cada una ajustada y cosida por separado. Las mangas cortas y la decoración de buen gusto indican un origen en los siglos IV al VI.

Son muchos los textiles que se han conservado del periodo medieval, fundamentalmente en los santuarios, tumbas reales y tesoros eclesiásticos, pero no es menos cierto que la naturaleza tan peculiar de los que han sobrevivido ofrecen una visión bastante distorsionada de lo que era lo habitual en aquellos tiempos.

⁹ Se encuentra en el Victoria and Albert Museum de Londres

La producción de textiles de este periodo se caracteriza por los tintes naturales y por las cuatro fibras textiles básicas, como se mencionó anteriormente: la lana, la seda, el lino y el algodón. Estuvieron más orientados al comercio y a la industria, sobre todo la textil: los tejidos de lana y tela teñidos de púrpura gozaron de mucho prestigio en todo el mundo mediterráneo. Teñían las telas a partir de tintes que fabricaban, usaban, consiste en una mucosidad o secreción de la glándula hipobranquial de un caracol de mar carnívoro de tamaño medio, el gastrópodo marino *Murex brandaris*, una especie de la familia *Muricidae*, del género *Murex*. y el color entre púrpura e índigo, llamado azul real o azul de Jacinto, el cual era fabricado a partir de una especie muy parecida de caracol de mar, llamada *Murex trunculus*, comúnmente conocido como cañadilla¹⁰.

Y aunque la mayor parte de la ropa de diario se producía en un ámbito local, también se desarrolló un mercado internacional de ricos y lujosos textiles que precisamente son los que se han conservado hasta nuestros días. La información sobre la fabricación de estos textiles nos la proporcionan los gremios los que en sus reglamentos estipulaban el tipo de tejido, el tamaño y los métodos que debían utilizar.

Podemos situar, según los indicios arqueológicos el origen de la manufactura textil dentro del Paleolítico Superior (EIROA 2000:207-209). El hilo trenzado, usado en forma de cordón o cuerdas, que pudo ser una de las primeras técnicas textiles, parece claro que fueron empleadas desde el Gravetiense por las evidencias arqueológicas que tenemos, se elaboraran cuerdas o cordones con fibras vegetales finas aptas para uso textil. Todo apunta a ello porque en este periodo se realizaban puntas de proyectil y otros implementos, que requerían para su funcionamiento unirlos a un eje, por lo que necesitarían fibras vegetales o animales en forma de cordón para unirlos. También vemos el gusto por los elementos de adorno personal, los cuales estarían unidos por algún tipo de hilo o cordoncillo realizado en fibra vegetal. Para este periodo tenemos la aparición de agujas, con perforaciones finas¹¹ Las denominadas "Venus Paleolíticas", en unos pocos casos lucen escuetas prendas, unas de tipo ornamental como gorros, tejidos con fibras vegetales o de conchas,

¹⁰ M^a Irene RUIZ DE HARO. Orígenes, evolución y contextos de la tecnología textil: la producción del tejido en la prehistoria.

¹¹ M^a Irene RUIZ DE HARO. Orígenes, evolución y contextos de la tecnología textil: la producción del tejido en la prehistoria

redes para cabello, cinturones, faldones y chales o, también, piezas de adorno personal como brazaletes y collares¹².

A principios del neolítico aparecen las técnicas del hilado y del tejido. Estas técnicas florecieron cuando el hombre no sólo cultivó el lino para hacer lienzos, sino que empezó también a esquilarse los animales para aprovechar su lana. El progreso gradual del hilado y del tejido puede seguirse en los restos de telares y otros implementos encontrados en las excavaciones. El hilado y el tejido suponen tres grandes inventos. Ni el lino ni la lana aparecen en condiciones de ser hilados de inmediato. El lino se arrancaba por las raíces y las semillas tenían que ser descascarilladas o desprendidas de los tallos por medio de un instrumento parecido a un peine. Después los manojos de lino eran enriados, esto es, la parte leñosa de las fibras se dejaba pudrir para poder separarla fácilmente de las fibras que había dentro del tallo. Espadañando el lino, batiéndolo con mazos de madera sobre piedras planas, se eliminaban las partes leñosas. En la misma forma se recogía la lana después de esquiladas las ovejas. El vellón era entonces cuidadosamente lavado para eliminar la suciedad y la grasa. Enseguida se cardaba la lana (se peinaba con cepillos con respaldo de cuero llamados "cardas"). Las fibras de lana se tendían así paralelamente y se limpiaban para formar una mecha que enseguida se colocaba sobre una horquilla (la rueca) para hilar. Las largas fibras de lino se unían torciéndolas para formar un hilo flojo, a medio torcer, llamado "primera de torsión". Los rollos de este hilo o mechas de lana quedaban listos así para la segunda operación de importancia: el hilado. Su característica fundamental era una combinación de torcido y estiramiento del lino, retorcido inicialmente como ya se indicó, o de la mecha, en una hebra de grosor y resistencia uniformes. Esto se lograba adhiriendo la mecha a un huso consistente en un palo delgado que llevaba un disco de arcilla o piedra, llamado "volante".

Dejando caer el huso, un buen trozo de la mecha se estiraba y retorció gracias a la rotación del huso. La hebra así formada se devanaba en el huso y la operación se repetía. Así se obtenían carrete; de hebra de lino o de lana. El producto obtenido se lavaba, blanqueaba o teñía en la forma deseada. Finalmente venía la tercera operación: el tejido. La modalidad más sencilla de telar era un marco con una serie de hilos paralelos que pasaban generalmente por encima de la cabeza del tejedor a una vara horizontal y se mantenían tensos atando un peso a cada uno. Esta serie de hilos, colocada en el telar, se llamaba "la urdimbre". La experiencia adquirida en la fabricación de cestas y en el tejido de esteras se utilizó para elaborar los tipos

¹² R. J. Forbes: Historia de la técnica, México, Fondo de Cultura Económica, 1958

primitivos de tela o lienzo. Entre los hilos tensos en la urdimbre se tejía entonces la trama para formar un tejido.

Esta operación se simplificó muy pronto gracias a alguien que tuvo la brillante idea de hacer correr uno de cada dos hilos de la urdimbre haciéndolo pasar por un pequeño bucle o presilla de hilo sujeto a una vara. Cuando esta vara se impulsaba hacia adelante, se levantaban los hilos alternativamente y el hilo de relleno podía pasar fácilmente entre las dos series de hilos y, con presión, unirse a los otros hilos de relleno para hacer una tela consistente¹³. Luego, los manojos se desatan, se lavan y se secan al sol. La operación siguiente consiste en separar las fibras rompiendo los tallos, proceso llamado agramado. Finalmente, las fibras se someten a un peinado, que las dispone paralelamente y separa las rotas o enredadas. Quedan las fibras de primera calidad, mientras que los trozos que permanecen en el peine constituyen la estopa. Terminado el peinado, se efectúa la clasificación y enfardado de las fibras.

Respecto a las fibras naturales de tallo como cáñamo, yute o lino, son fibras que se encuentran entre la corteza exterior y el cilindro leñoso central del tallo.



Figura 1.3. Fibras de Cañamo, Yute y Lino¹⁴

Algunas de estas fibras, como las del lino, son blandas, flexibles y se hilan para obtener telas empleadas para confeccionar prendas de vestir. Otras, como el yute y el cáñamo, tienen aplicación industrial y son usadas para fabricar bolsas de arpillera, cuerdas, sogas, etc. La extracción de las fibras de cáñamo, lino y yute se efectúa por procedimientos muy similares. Los tallos se cortan y se ponen al sol para que se sequen: luego se atan en manojos para someterlos al “enriado”, llamado así por realizarse originariamente a orillas de los ríos. El enriado es un proceso de fermentación que debilita la sustancia que une la corteza y la fibra con

¹³ R. J. Forbes: Historia de la técnica, México, Fondo de Cultura Económica, 1958.

¹⁴ R. J. Forbes: Historia de la técnica, México, Fondo de Cultura Económica, 1958

el tallo. Consiste en colocar los manojos atados en recipientes con agua. Después de varios días, se termina la fermentación cuando el agua se pone turbia; oprimiendo los tallos entre los dedos, se desprende fácilmente la fibra de la parte leñosa. La fibra de lino tiene poca elasticidad, pero es muy resistente. Transmite al cuerpo sensación de frescura, por lo que es usada para confeccionar ropas usadas en países cálidos, sábanas, etc. Las fibras de cáñamo y yute son ásperas y resistentes, y se utilizan para hacer sogas, cordeles, bolsas, etc. Sobresalen como productores la India y la China. Otras fibras textiles son: el sisal, obtenido de las hojas de una planta originaria de México: el ramio, la rafia y el formio; este último se cultiva en el Delta del Paraná y de sus hojas se extrae una fibra que puede reemplazar al sisal¹⁵.

El algodón es la fibra textil de mayor uso, tiene una combinación de propiedades: durabilidad, bajo costo, facilidad de lavado y comodidad, que lo hacen apropiado para prendas de verano, ropa de trabajo, toallas y sábanas. El algodón crece en arbustos de 1 a 2 m de alto. La flor aparece, se desprende y el capullo empieza a crecer. Dentro del capullo se encuentra la semilla en donde las fibras se desarrollan. Cuando los capullos están maduros se abren y se proyectan hacia afuera las fibras blancas y esponjosas, como una borla (un capullo contiene de siete a ocho semillas). Cada semilla de algodón puede tener hasta 20.000 fibras que salen de su superficie.

El algodón se recoge a mano o a máquina, luego se lleva a una despepitadora para eliminar las fibras separándolas de las semillas. Las fibras se prensan y son vendidas a las fábricas de hilatura. Cuando se recoge, el algodón está constituido por 94% de celulosa (cadena lineal larga de unidades de glucosa), en las telas terminadas el contenido es del 99%. Como todas las fibras de celulosa, el algodón contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, con grupos funcionales hidroxilos reactivos (OH). El algodón tiene de 2.000 a 12.000 residuos de glucosa por molécula. Las cadenas moleculares están en forma de espiral. El algodón puede deteriorarse con los ácidos y, en menor medida, con los álcalis. Es resistente a los disolventes orgánicos, se oxida en la luz solar volviéndose más amarillento. El algodón es atacado por hongos, especialmente en telas almidonadas¹⁶.

¹⁵ Merceología 2 Editorial Kapelusz – Biasioli-Weitz-Chandias

¹⁶ Introducción a los textiles, Norma Hollen 1998 ISBN 9789681818982.

1.1.2. Telas Antimicrobianas

En lo relacionado a infecciones intrahospitalarias¹⁷ puede decirse que en un principio a los hospitales se los llamaba nosocomio. Nosocomial proviene del griego *nosokomein* que significa nosocomio, o lo que es lo mismo hospital, y que a su vez deriva de las palabras griegas *nosos*, enfermedad, y *komein*, cuidar, o sea, "donde se cuidan enfermos". Por lo tanto infección nosocomial es una infección asociada con un hospital o con una institución de salud. El origen de las infecciones nosocomiales u hospitalarias, o más exactamente intrahospitalarias (IIH), se remonta al comienzo mismo de los hospitales en el año 325 de nuestra era, cuando estos son creados como expresión de caridad cristiana para los enfermos; por lo tanto no es un fenómeno nuevo sino que ha cambiado de cara.

Se dice que la primera causa de IIH es el propio hospital, en franca contradicción con la máxima que rige la práctica médica: *primun non nocere*, y es que durante años los hospitales han mezclado toda clase de pacientes en sus salas. De esta forma las epidemias entonces existentes, o sea, tifus, cólera, viruela, fiebres tifoidea y puerperal, fueron introducidas y propagadas a los enfermos afectados de procesos quirúrgicos y de otra índole¹⁸.

Entre los grandes hombres de ciencia que se destacaron por sus aportes al conocimiento inicial de la IIH se encuentran: Sir John Pringle (1740-1780)¹⁹, quien fue el primero que defendió la teoría del contagio animado como responsable de las infecciones nosocomiales y el precursor de la noción de antiséptico. James Simpson²⁰, fallecido en 1870, realizó el primer estudio ecológico sobre las IIH, donde relacionó cifras de mortalidad por gangrena e infección, tras amputación, con el tamaño del hospital y su masificación. Por todo el impacto negativo que ejercen las IIH tanto en la esfera de la salud, en lo social y en lo económico, es que surge a nivel mundial una voluntad encaminada a enfrentar el problema que plantean las infecciones en los hospitales. En 1989 se organizó en la sede de la Organización Panamericana de la Salud en Washington, una Conferencia Regional sobre Prevención y Control de Infecciones Nosocomiales. Además de Cuba participaron Argentina, Brasil, Canadá, Chile, Colombia, Costa Rica y los Estados Unidos, entre

¹⁷ VISIÓN ACTUALIZADA DE LAS INFECCIONES INTRAHOSPITALARIAS, Dr. Rafael Nodarse Hernández Hospital Militar Central "Dr. Luis Díaz Soto". 2002.

¹⁸ Bennett JV. Infecciones hospitalarias. La Habana: Ed. Científico-Técnica; 1982:5-10

¹⁹ Gálvez R. Infección hospitalaria. Granada: Ed. Universidad; 1993:10-5

²⁰ Bridson E. Puerperal fever. Iatrogenic epidemics on the 18th-19th centuries, Culture Oxoid 1995;16(2):5-7

otros. En esta reunión se puso de manifiesto el avance alcanzado por Cuba en este campo, que la colocó en ese momento y junto a Chile y Colombia, a la cabeza de Latinoamérica, con un programa en pleno y exitoso desarrollo²¹. En los Estados Unidos existe desde 1970 un sistema de vigilancia de las infecciones nosocomiales (el llamado National Nosocomial Infection System), establecido por el CDC, con el fin de realizar un estudio sistemático de las infecciones nosocomiales en ese país y sus resultados constituyen una referencia obligada en este campo²². En Europa, por su parte, se viene desarrollando desde 1990 la experiencia de los llamados "hospitales-pilotos" para llevar en gran escala un estudio multicéntrico de vigilancia continuada de las infecciones nosocomiales, con vistas a aunar esfuerzos en la lucha contra este gran problema de salud actual²³.

Por otro parte, si se plantea el uso de ropa común y en particular de uniformes laborales, es propensa al depósito de agentes químicos provenientes de diversos procesos industriales, los cuales tienden a descomponerse con facilidad promoviendo la formación de olores desagradables por la presencia de bacterias, debido a lo cual, es necesario adicionar agentes antimicrobianos a los textiles²⁴. La mayor razón para tratar la ropa con acabados antimicrobianos es el control del mal olor de la transpiración. Las bacterias propias de la piel proliferan en el ambiente húmedo y cálido de nuestra ropa. Mientras las bacterias se reproducen, desprenden gases, los cuales son los olores familiares de la transpiración. Al tratar la tela con antimicrobianos, se evita que las bacterias que se transfieren de la piel o del ambiente, se reproduzcan en la ropa. La disminución de las bacterias trae consigo, que el volumen de gas que desprenden sea mucho menor y, por tanto, no se desarrollarán los malos olores. Algunas prendas de vestir, como son calcetines y ropa interior, han sido tratadas con antibacterianos desde hace muchos años. Actualmente, la tendencia se dirige hacia ropa deportiva y activa de alta tecnología hecha con fibras sintéticas y otras fibras manufacturadas. Esta ropa es usada en situaciones donde la transpiración puede ser considerable. Los acabados textiles

²¹ OPS. La garantía de la calidad. El control de infecciones hospitalarias. HSD/SILOS-12, mayo 1991: 124-39.

²² Howard B. Clinical and pathogenic microbiology. 2 ed. St. Louis: Mosby; 1994:105.

²³ Maisonnnet M. Multicentric European Study on Continuos Surveillance of Nosocomial Infections. Paris: AIRHH; 1993: 5-7.

²⁴ ERIKA VALERIA CORTEZ CRUZ, Desarrollo de textiles antimicrobianos no tejidos empleando nanopartículas metálicas, Centro de Investigación en Química, Querétaro, 2016.

absorben la humedad de la piel hacia la tela, donde la bacteria puede prosperar. Además, algunas fibras sintéticas retienen los olores aún después de ser lavadas²⁵.

A pesar de que la eficacia de la plata es bien conocida, ha tenido dificultades para avanzar en la industria textil. Si bien los tratamientos a base de plata han estado presentes por más de 10 años, solo han alcanzado nichos de mercados muy específicos. Esto se debe a varias razones:

- Precio:** Los antimicrobianos a base de plata han sido muy caros. Solo han podido usarse para artículos de alto precio en nichos especiales, y no para mercados masivos o en aplicaciones de alto volumen.
- Inconsistencia:** Los tratamientos con plata hechos bajo las condiciones perfectas de un laboratorio mostraban buenos resultados. Sin embargo, cuando se aplicaban a escala industrial no daban esos buenos resultados.
- Facilidad de Aplicación:** La mayoría de los antimicrobianos a base de plata se han usado en la fabricación de la fibra. Aunque las fibras contengan niveles teóricamente efectivos de plata, mucha de ésta se encuentra atrapada en el interior de la fibra, donde no es funcional. La plata necesita estar en la superficie para dar el efecto antibacteriano. Adicionalmente, el tratamiento de la fibra durante su manufactura es un proceso de gran escala, lo cual originaba que los fabricantes de tela tuvieran que comprar grandes cantidades de fibra y no pudieran diferenciar fácilmente cuáles productos habían sido tratados.
- Métodos de Pruebas:** Aunque se puede determinar la cantidad presente de plata en las telas, el efecto antibacterial parecía ser muy variable, dependiendo del método de análisis usado y aún del laboratorio donde se hacían los análisis. Los resultados en la misma tela podían variar desde excelente hasta ninguna protección.
- Decoloración:** Si la plata contenida en antimicrobianos base plata se separa demasiado rápido, puede ocasionar decoloración en la tela, ocasionando un color gris o amarillo. Esto era un problema en generaciones anteriores²⁶.

A pesar de estas desventajas, existen muy buenas razones para el desarrollo de antimicrobianos base plata:

- Control de un amplio espectro de bacterias.**

²⁵ <https://textilespanamericanos.com/> Nueva Generacion De Productos Antibacterianos, 2005

²⁶ <https://textilespanamericanos.com/> Nueva Generacion De Productos Antibacterianos, 2005

- El consumidor final los percibe como muy seguros.
- Capaz de resistir temperaturas de 400 – 500 °C para aplicaciones en polímeros. Los antimicrobianos a base de plata tienen 3 métodos de acción sobre las bacterias:
- Reacción con grupos tiol de las proteínas y enzimas
- Interferencia en las funciones del DNA y RNA
- Modificación de la membrana plasmática de la célula.

Debido a estos tres mecanismos de acción independientes, a las bacterias les es muy difícil el desarrollar resistencia o inmunidad a los antimicrobianos base plata. Es casi imposible para una célula adaptarse a los tres métodos de ataque²⁷.

1.1.2.1 Microorganismos causantes de enfermedades: Hongos

Los hongos son organismos eucariontes, por lo que poseen núcleos así como también todas las estructuras internas características de estas células. Además, tienen una pared gruesa, semejante en grosor y en composición química a la pared de las células vegetales²⁸.

Los hongos pueden ser unicelulares o pluricelulares. Los primeros están formados por células aisladas redondas u ovaladas, denominadas levaduras. Los segundos están constituidos por células alargadas que al crecer forman una red ramificada de filamentos tubulares, por esta razón se los denomina hongos filamentosos²⁹. Cada filamento se denomina hifa, y un conjunto de hifas forma lo que se conoce con el nombre de micelio. Las hifas miden entre 5 y 10 µm de diámetro y su longitud no es fija; oscila desde pocos micrómetros hasta varios metros dependiendo de la disponibilidad de nutrientes y del tipo de hongo²⁷. Están rodeadas de una pared celular en forma de tubo que rodea una cavidad central o lumen, donde se encuentra el protoplasma. La pared celular es de consistencia rígida y esta compuesta, principalmente, de quitina y glucanos (polímeros de N-acetilglucosamina y glucosa, respectivamente)²⁶.

²⁷ <https://textilespanamericanos.com/> Nueva Generacion De Productos Antibacterianos, 2005

²⁸ Vera García, Introducción a la microbiología, EUNED, capítulo V, 83-106.

²⁹ G. Prats, Microbiología clínica, 1° edición, Editorial Médica Panamericana, 2005, capítulo 5, 83-107.

Según la estructura de sus hifas los hongos pueden ser ^{26,30}:

- Septados, cuyas hifas poseen tabiques transversales que las divide en unidades separadas similares que pueden poseer uno o más núcleos.
- Cenocíticas o no septadas , no contienen tabique y aparecen como células continuas y largas con muchos núcleos .

El crecimiento de los hongos se produce en los extremos de las hifas, y se denomina, por esto, crecimiento distal o apical. En este proceso la hifa se va extendiendo y el citoplasma fluye en tal sentido hasta formar un conjunto visible de filamentos (micelio). Los nutrientes necesarios son obtenidos por absorción a través de la pared celular del micelio vegetativo que penetra al medio³¹. Mientras que existan nutrientes disponibles, el crecimiento por elongación de las hifas puede continuar aunque, a la vez, las partes más viejas del micelio pierden poco a poco su contenido citoplasmático y mueren²⁶.

La reproducción de los hongos puede ser sexual o asexual (Figura 1.4) y se produce mediante estructuras reproductivas conformadas por hifas especializadas de modo diferente según la clase de hongo. Estas estructuras producen unidades de diseminación, diminutas denominadas esporas que a diferencia de las semillas no contienen embriones preformados³². Generalmente las esporas se caracterizan por producirse en grandes cantidades, ser pequeñas y livianas para que sean fácilmente diseminadas por el aire ²⁶. La función principal de estas es asegurar la dispersión del hongo en otras localizaciones, aunque algunas pueden tener cierta resistencia a condiciones ambientales desfavorables²⁹.

³⁰ G. Tortora, B. Funke, C. Case, Introducción a la microbiología, 9ª edición, Editorial Médica Panamericana, 2007, capítulo 12, 344-356.

³¹ L. Prescott, J. Harley, D. Klein, Microbiología, 4ª edición, Mc Graw-Hill Interamericana, capítulo 25, 540-555.

³² C. Alexopoulos, C. Mims, "Introducción a la micología", Ediciones Omega S.A., 1985.

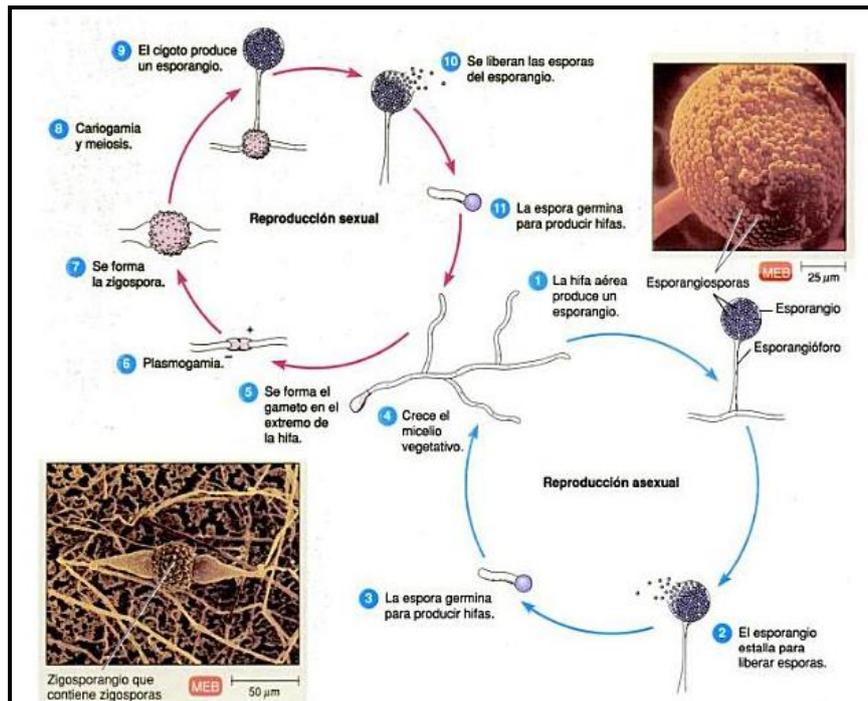


Figura 1.4. Esquema de la reproducción sexual y asexual²⁹.

Las esporas germinan cuando se encuentran en un medio apropiado, lo que implica, que exista humedad disponible. Además debe haber una activación del metabolismo, seguido por un abultamiento de la espora de la cual se origina un pequeño tubo germinativo²⁹. El tubo se alarga hasta convertirse en una hifa que ramifica y continúa desarrollándose hasta dar lugar a un nuevo organismo. Siendo éste genéticamente idéntico al parental, si proviene de esporas asexuales, o con características genéticas de ambas cepas parentales, si son esporas sexuales²⁹.

Los hongos son heterótrofos y obtienen sus nutrientes por osmosis³³. Utilizan como fuente de carbono: carbohidratos simples, como la glucosa, sacarosa y maltosa; y también, compuestos más complejos como almidón y celulosa^{26,31}. Tienen la capacidad de utilizar nitrógeno orgánico, aunque algunas especies pueden usar nitrógeno inorgánico tal como las sales de amonio³¹. Pueden degradar y asimilar compuestos elaborando gran cantidad de enzimas hidrolíticas, como lipasas, pectinasas y proteinasas. Algunos hongos, como las especies de *Penicillium* y *Aspergillus*, crecen rápidamente en presencia de azúcares simples y, a menudo, son llamados "hongos de azúcar". Otros como *Chartarum Stachybotrys*, especies de

³³ H. Montoya Fillafañe, Microbiología básica para el área de la salud y afines, 2ª edición, Editorial Universidad de Antioquia, capítulo 7, 159-178.

Trichoderma y *Chaetomium globosum* son celulolítico y son capaces de secretar celulasas para descomponer la celulosa en azúcares simples³⁴.

En cuanto al requerimiento de agua necesitan menos humedad para crecer que las bacterias. Por esta razón, muchos hongos pueden crecer en medios tan "secos" como libros, ropa, zapatos y paredes, así también en alimentos de baja humedad (cereales, granos, harinas) donde la mayoría de las bacterias no podrían proliferar²⁶.

Los hongos que generalmente se encuentran en las zonas urbanas cercanas al área de trabajo son: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Phaecylomyces*, *Aurebasidium*, *Phoma*, y *Scolecobasidium*^{35,36}.

1.1.2.2. Microorganismos causantes de enfermedades: Bacterias

Las bacterias son organismos unicelulares procariotas que presentan generalmente un tamaño que oscila entre 0,5 a 1,0 μm de diámetro^{37,38}. En la mayoría de los procariotas, el crecimiento de una célula individual continúa hasta que se divide en dos células nuevas, en un proceso que se denomina fisión binaria. El crecimiento bacteriano se observa en forma de colonia, puede provenir de una única bacteria o de más bacterias si se encuentran en forma de cadenas o agregados³⁵.

Las bacterias se dividen en dos grandes grupos (Figura 1.5): las **Gram positivas** y las **Gram negativas**. La distinción inicial entre estos dos tipos se llevó a cabo mediante *tinción de Gram*; la reacción diferencial frente a esta tinción se basa en las diferencias que existen en la estructura de las paredes celulares. Las Gram positivas tienen una pared gruesa de 90% aproximadamente de peptidoglicanos, polímeros de N-acetilglucosamina y ácido N-acetilmurámico unidos a través de un

³⁴ Chin S. Yang; Patricia A. Heinsohn, Sampling and analysis of indoor microorganisms, Copyright # 2007 by John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey

³⁵ Guimet P.S., Videla H.A, 1996, "Microbiological spoilage of aqueous based surface coatings" Corrosion Reviews, Vol. 14, p. 47-58.

³⁶ Negrin M., Del Panno M.T., Ronco A.E., 2007, "Study of bioaerosols and site influence in the La Plata area (Argentina) using conventional and DNA (fingerprint) based methods".Aerobiologia (23) 249–258.

³⁷ Brock, Biología de los microorganismos, 10ª edición, Prentice Hall, 2004, capítulo 4, 66-79.

³⁸ Vera García, Introducción a la microbiología, EUNED, capítulo III, 41-70.

punte formado por un pequeño grupo de aminoácidos ^{39,40,41}. Embebidos en su pared tienen también polisacáridos ácidos denominados ácidos teicoicos y ácidos lipoteicoicos, que se encuentran unidos a la membrana citoplasmática. En cambio, la pared de las Gram negativas consta de una fina capa de peptidoglicano, periplasma y una membrana externa, esta última compuesta de lipopolisacáridos o LPS. La estructura del LPS está constituida por el polisacárido O específico, el núcleo del polisacárido y el lípido A³⁹.

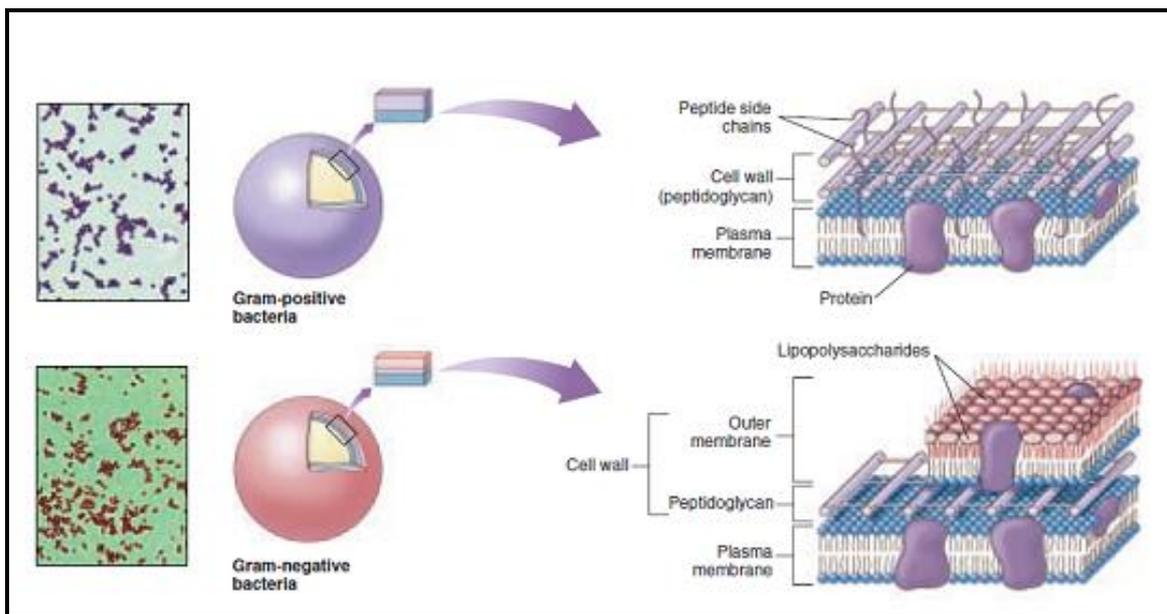


Figura 1.5. Esquema de la pared celular de bacterias Gram positivas y Gram negativa⁴²

Algunas bacterias utilizan CO₂ como única fuente de carbono (autótrofos) y otras requieren de compuestos orgánicos como su fuente de carbono (heterótrofas). Asimismo, existen otros elementos indispensables para la vida, ya que son parte de los componentes celulares, como son: el nitrógeno, el oxígeno, el azufre y el fósforo. Estos son obtenidos, dependiendo de la bacteria, de diversas fuentes, que

³⁹ Brock, Biología de los microorganismos, 10ª edición, Prentice Hall, 2004, capítulo 4, 66-79.

⁴⁰ L. Prescott, J. Harley, D. Klein, Microbiología, 4ª edición, Mc Graw-Hill Interamericana, capítulo 3, 38-67.

⁴¹ A.D. Russell & G.W. Gould, Resistance of Enterobacteriaceae to preservatives and Disinfectants, Journal of Applied Bacteriology Symposium Supplement, 65 (1988) 167s-195s

⁴² Peter H. Raven, George B. Johnson, Biology 6ta ed., 2001, pag. 682. Part IX, Viruses and Simple Organisms.

van desde compuestos inorgánicos muy simples, hasta otros orgánicos más complejos³⁶.

Las cepas de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* son las más habituales en enfermedades periódicas:

- *Escherichia coli* (Gram negativa) es la bacteria más frecuente en las materias fecales del hombre y de muchas especies animales. Las infecciones producidas por cepas de *E. coli* patogénicas pueden estar limitadas a mucosas o bien diseminarse. Causan infección de vías urinarias, sepsis, meningitis y enfermedades diarreicas⁴¹. Es la bacteria que produce más infecciones en heridas en los hospitales y más del 70% de los casos de infecciones urinarias⁴³.
- *Staphylococcus aureus* (Gram positiva), desde el punto de vista de la medicina, es la bacteria más importante de este género, que a diferencia de las otras especies, produce coagulasa (que hace que la fibrina aglomere y forme un coágulo)⁴⁴. Aproximadamente un 20% de la población es portadora permanente de esta bacteria en las fosas nasales y un 30% lo es de manera intermitente. *S. aureus* puede además colonizar otras áreas como la piel y el tracto gastrointestinal. Cuando la integridad de las barreras mecánicas se rompe, estos microorganismos pueden alcanzar tejidos más profundos y producir infección. Los pacientes con infecciones por *S. aureus* suelen infectarse por la misma cepa que coloniza sus fosas nasales. La colonización también permite la transmisión entre individuos tanto en el ambiente hospitalario como en la comunidad⁴⁵.

1.1.2.3. Agentes de acabado antimicrobianos para textiles en ambientes médicos

Muchos agentes antimicrobianos están disponibles comercialmente; sin embargo, no todos son adecuados para uso en artículos textiles, que tienen requisitos específicos. Cuando se aplica en las superficies de los textiles, los antimicrobianos pueden funcionar de dos maneras: difusión y contacto. En Difusión antimicrobiana

⁴³ Raul Romero Cabello, "Microbiología y Parasitología Humana. Bases etiológicas de las enfermedades infecciosas y parasitarias.", 2007, 751-772.

⁴⁴ Raul Romero Cabello, "Microbiología y Parasitología Humana. Bases etiológicas de las enfermedades infecciosas y parasitarias.", 2007, 667-696.

⁴⁵ Albert Pahissa, "Infecciones producidas por *Staphylococcus aureus*", 2009, 15-31.

los agentes trabajan por migración y el agente activo se extiende por la superficie, inhibiendo así el crecimiento de microorganismos. Los agentes antimicrobianos de contacto, en comparación con los de difusión, no son migratorios, y el microorganismo debe entrar en contacto directo para que el agente antimicrobiano sea efectivo y eficaz⁴⁶. Cuando se aplica a los textiles, es importante que los tratamientos antimicrobianos cumplan varios requerimientos básicos:

1. Seguridad para el consumidor mediante el uso de productos de baja toxicidad.
2. No provocar alergias ni irritaciones en la piel.
3. No causar ningún impacto negativo en las propiedades textiles o apariencia.
4. Ser compatible con los métodos de procesamiento textil.
5. Proporcionar durabilidad a los procesos de lavado⁴⁷.

Por lo tanto, estas propiedades son importantes cuando se consideran tratamientos antimicrobianos que se aplican a los textiles y posteriormente se utilizan en entornos médicos para garantizar la seguridad del usuario, así como la funcionalidad del producto tratado.

El uso de compuestos de amonio cuaternario (abreviado como "quats") es común en el mercado de la medicina, ya que sus propiedades desinfectantes han sido probadas y pueden utilizarse en superficies. Su efectividad puede reducirse cuando se expone a agua dura o materiales como almohadillas de algodón y gasa. Los compuestos funcionan provocando la inactivación de enzimas productoras de energía junto con la interrupción de la membrana celular y la desnaturalización de proteínas celulares (Centro para el Control y Prevención de Enfermedades, 2009)⁴⁸. Los quats son generalmente reportados como fungicidas, bactericidas y virucidas contra virus lipófilos; sin embargo, no son esporicidas ni virucidas contra virus hidrofílicos⁴⁹. La eficacia de los quats contra las bacterias gram-negativas se reduce y también se puede volver inactiva cuando se expone a detergentes aniónicos⁵⁰.

⁴⁶ Laird, K., Riley, K., Williams, J.T., 2014. 16, -The role of protective clothing in healthcare and its decontamination. In: Walker, J.T. (Ed.), *Decontamination in Hospitals and Healthcare*, Woodhead Publishing.

⁴⁷ Mansfield, R.G., 2002. Keeping it Fresh: Antimicrobial Agents Can Be Used in Fibers and Textiles to Provide Long Lasting Protection against Microbial Growth. *Textile World*.

⁴⁸ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom Centre for Disease Control and Prevention, 2009

⁴⁹ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom Centro para el Control y Prevención de Enfermedades, 2009

Aegis es un popular tratamiento antimicrobiano mejorado que se encuentra en textiles médicos y es un acabado a base de compuestos de amonio cuaternario. El tratamiento funciona mediante la fijación de nano-partículas sobre la superficie de un tejido y los microorganismos se desactivan al contacto del mismo. El tratamiento Aegis se puede aplicar a los textiles de tres maneras:

1. Pulverización
2. Agotamiento
3. Relleno (Aegis Intelligent Chemicals Ltd, 2002).

El tratamiento también logró el estándar Oeko-Tex en 2004, lo que significa que se incluye en la lista de productos químicos activos aprobados para textiles y cumple con las normas de seguridad (Textile World, 2004). Una variedad de productos pueden ser revestidos en base quats (por ejemplo, cortinas, exfoliantes, mascarillas y vendajes para heridas)⁵¹. Los estudios realizados por Liu et al.⁵² observaron que después de 5 minutos en tela de algodón tratada con un acabado quat se logró la reducción del 100%, tanto para *S. aureus* como para *E. coli*.

Otros agentes de acabado antimicrobianos para textiles en ambientes médicos son los metales:

- *La plata como antimicrobiano*

La plata ha sido empleada como antimicrobiano durante siglos. Egipcios y fenicios utilizaban cisternas de plata para conservar el agua y con el mismo objetivo los emperadores chinos empezaron a utilizar cubiertos de plata. Sin embargo, sigue sin comprenderse el mecanismo que provoca la muerte de las bacterias tras un tratamiento con este metal. Un artículo publicado en Science Translational Medicine desvela esos mecanismos mediante técnicas de biología de sistemas, una disciplina que representa los procesos biológicos con matemáticas⁵³: «Nuestro trabajo es el primero que descifra los mecanismos por los que la plata mata a los microorganismos. La plata es como un caballo de Troya que abre las puertas celulares a los antibióticos», explica a SINC José Rubén Morones-Ramírez,

⁵⁰ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom. Featherstone, 2015

⁵¹ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Microban, 2015).

⁵² Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Liu et al. 2013

⁵³ www.abc.es/salud/noticias/20130620/abci-llave-plata-abre-puerta-201311291211.html

investigador de la Universidad Autónoma de Nuevo León (México) y coautor del estudio. Los investigadores encontraron dos fenotipos (características) que pueden aprovecharse para potenciar los antibióticos actuales, explica Morones-Ramírez. Por un lado, observaron que la Ag dispone que las membranas de las bacterias se vuelvan más permeables a la entrada de antibióticos. Y además, en contacto con este metal, los microbios producen radicales libres, muy tóxicos, y otras especies reactivas de oxígeno⁵⁴. Gracias a la plata, el efecto antibiótico se potenciaba entre 10 y 1.000 veces. Además, permitiría ampliar el uso de la vancomicina, un antibiótico que solo actúa contra las Gram-positivas, a otras bacterias Gram-negativas, que en principio son inmunes. Incluso eliminaba la resistencia a los antibióticos de bacterias que habían adquirido esta habilidad. Los científicos infectaron el tracto urinario de ratones, a los que trataron con plata, antibióticos y el cóctel plata-antibióticos, este tratamiento con el cóctel resultó ser mucho más eficaz en comparación con los otros.

Según los investigadores, este estudio permitirá diseñar terapias que combinen antibióticos y plata, siendo estos resultados de gran impacto en un contexto clínico.



Figura 1.6. La Ag como instrumento para mejorar antibióticos.

Volviendo correlativamente a la historia, en 1884 se convirtió en una práctica común administrar gotas de nitrato de plata acuoso a los ojos de los recién nacidos para prevenir la transmisión de *Neisseria gonorrhoeae* de madres infectadas a los

⁵⁴ www.abc.es/salud/noticias/20130620/abci-llave-plata-abre-puerta-201311291211.html

niños durante el parto⁵⁵. En 1893, la eficacia antibacteriana de varios metales fue observada y esta propiedad se denominó el efecto oligodinámico. La plata se hizo de uso común en los tratamientos médicos, como los de los soldados heridos en la Primera Guerra Mundial, para impedir el crecimiento microbiano. Más tarde se encontró que de todos los metales con propiedades antimicrobianas, la plata tiene la acción antibacteriana más eficaz y menos toxicidad para las células animales⁵⁶. Una vez que se descubrieron los antibióticos, el uso de la plata como agente bactericida disminuyó, sin embargo, con el descubrimiento de los antibióticos vino la aparición de cepas resistentes a los antibióticos, tales como las bacterias carnívoras (CA-MRSA y HA-MRSA)^{57,58}. El MRSA es diferente de otros tipos de estafilococos debido a que no puede tratarse con ciertos antibióticos como la metilina.

Debido a la creciente resistencia a los antibióticos, ha habido recientemente un interés renovado en el uso de la plata como un agente antibacteriano. La disponibilidad de nuevas tecnologías de laboratorio tales como isótopos radiactivos y microscopía electrónica han permitido en gran medida investigar el mecanismo antibacteriano de la plata en los últimos años^{59,60}.

Como se dijo antes, aunque las propiedades antimicrobianas de la plata se conocen desde hace siglos, recientemente se ha comenzado a comprender los mecanismos por los que la plata inhibe el crecimiento de microbios. Se supone que los átomos de plata se unen a grupos tiol (-SH) en las enzimas y, posteriormente, causan la desactivación de las mismas. Uniones estables de enlaces S-Ag con compuestos que contienen tiol en la membrana celular podrían estar involucrados en la

⁵⁵ Silvestry-Rodriguez, N., Sicairos-Ruelas, E.E., Gerba, C.P., Bright, K.R. "Silver as a Disinfectant." *Rev Environ Contam Toxicol.*, 191 (2007) 23–45.

⁵⁶ Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., A New Technology of Microdispersed Silver in Polyurethane Induces Antimicrobial Activity in Central Venous Catheters. *Infection*, 27 (1999) 16-23.

⁵⁷ <https://www.quo.es/>

⁵⁸ <https://www.northshore.org/healthresources/encyclopedia/encyclopedia.aspx?DocumentHwid=tp23379spec&Lang=es-us>

⁵⁹ Fox, C.L. and Modak, S.M., Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 5 (1974) 582-588.

⁶⁰ Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O., A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A.*, 52 (2000) 662-668.

generación de energía trans-membrana y el transporte de determinados iones⁶¹. También se intuye que la Ag puede formar parte en las reacciones de oxidación catalítica que resultan en la formación de enlaces di-sulfuro. El rol de la plata es catalizar la reacción entre las moléculas de oxígeno en los átomos de células y de hidrógeno de los grupos tiol, entonces se libera agua como un producto y dos grupos tiol llegan a estar covalentemente unidos, uno a otro, a través de un enlace disulfuro⁶². La formación de enlaces disulfuro catalizada por plata podría cambiar la forma de enzimas celulares y posteriormente afectar a su función. La formación catalizada por plata de enlaces disulfuro puede conducir a cambios en la estructura de la proteína y la inactivación de las enzimas clave, tales como los necesarios para la respiración celular⁶³. La mayoría de los mecanismos propuestos implican que la plata puede entrar en la célula con el fin de causar daños.

¿Cómo podría un metal como la plata, o su forma ionizada Ag^+ , conseguir atravesar la membrana celular hidrofóbica para acceder al citoplasma? Desde la perspectiva de una proteína transmembrana, el ion plata simplemente parece ser una partícula de tamaño determinado con una carga de +1. Es posible que los iones de plata consiguiesen el acceso al interior de las células a través de proteínas transmembrana que normalmente funcionan para el transporte de distintos iones. Como se mencionó anteriormente se observó que la plata es una opción de antimicrobianos y se usa como antibacteriano y agente antifúngico^{64,65}. Los iones de plata son capaces de inhibir el crecimiento bacteriano y la división celular, así como dañar la envoltura celular (pared celular y membrana celular interna) a través de la unión a grupos de enzimas^{66,67}.

⁶¹ Klueh, U., Wagner, V., Kelly, S., Johnson, A., Bryers, J.D. " Efficacy of Silver-Coated Fabric to Prevent Bacterial Colonization and Subsequent Device-Based Biofilm Formation." *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 53 (2000) 621-631.

⁶² Davies, R.L. and Etris S.F. "The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control." *Catalysis Today*, 36 (1997) 107–114.

⁶³ Davies, R.L. and Etris S.F. "The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control." *Catalysis Today*, 36 (1997) 107–114.

⁶⁴ Shastri, J.P., Rupani, M.G., Jain, R.L., 2012. Antimicrobial activity of nanosilver-coated socks fabrics against foot pathogens. *Journal of the Textile Institute* 103, 1234–1243.

⁶⁵ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Shastri et al., 2012.

⁶⁶ Woo, K.J., Hye, C.K., Ki, W.K., Shin, S., So, H.K., Yong, H.P., 2008. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 2171–2178.

El uso de la plata como agente antimicrobiano también se extiende más allá de los artículos textiles, ya que se puede encontrar en las lavadoras para mejorar la higiene y reducir el potencial de contaminación cruzada, ya que es eficaz contra una amplia gama de microorganismos, incluyendo bacterias y virus⁶⁸. También se estudio su integración en el envasado de alimentos, prendas de vestir, zapatos e instalaciones de tratamiento de agua^{69,70,71}. Para que la plata tenga propiedades antimicrobianas debe estar bajo su forma ionizada^{72,73}. Como Ag⁰ (forma no ionizada) es inerte⁷⁴, pero el contacto con la humedad conduce a la liberación de iones de plata⁷⁵, por lo tanto, todas las formas de plata o compuestos de plata contienen propiedades antimicrobianas en una forma u otra (ionizada o no). Así la Ag no ionizada puede ser incorporada en una sustancia y liberar, lentamente con el tiempo, como con sulfadiazina de plata, o iones plata pueden provenir de ionizantes de la superficie de una pieza sólida de plata.

También se ha informado su integración en instalaciones de envasado de alimentos, ropa, calzado y tratamiento de agua^{76,77,78}. En un entorno "in vitro", se informa que

⁶⁷ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Woo et al., 2008.

⁶⁸ Laird, K., Riley, K., Williams, J.T., 2014. 16-The role of protective clothing in healthcare and its decontamination. In: Walker, J.T. (Ed.), *Decontamination in Hospitals and Healthcare*. Woodhead Publishing.

⁶⁹ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom Edwards-Jones, 2009

⁷⁰ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Silvestry-Rodriguez et al., 2007

⁷¹ Antimicrobial textiles for medical environments, K. Laird, K. Riley, De Montfort University, Leicester, United Kingdom, Potter et al., 2015

⁷² Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., Sun, H., Tam, P.K., Chiu, J., Che, C. "Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities." *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12 (2007) 527-534.

⁷³ Rai, M., Yadav, A., Gade, A. "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials." *Biotechnology Advances*, 27 (2009) 76-83.

⁷⁴ Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., A New Technology of Microdispersed Silver in Polyurethane Induces Antimicrobial Activity in Central Venous Catheters. *Infection*, 27 (1999) 16-23.

⁷⁵ Radheshkumar, C. and Munstedt, H. Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites—Ag⁺ release measured by anode stripping voltammetry. *Reactive & Functional Polymers*, 66 (2006) 780-788.

⁷⁶ Edwards-Jones, V., 2009. The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare. *Letters in Applied Microbiology* 49, 147–152.

⁷⁷ Potter, B.A., Lob, M., Mercaldo, R., Hetzler, A., Kaistha, V., Khan, H., Kingston, N., Knoll, M., Maloy-Franklin, B., Melvin, K., Ruiz-Pelet, P., Ozsoy, N., Schmitt, E., Wheeler, L., Potter, M., Rutter, M.A., Yahn,

en 30 min, la plata puede destruir bacterias gram-positivas y gram-negativas, así como VRE y MRSA⁷⁹. Los enterococos resistentes a la vancomicina (VRE, por sus siglas en inglés) son un tipo de bacterias que se llaman enterococos y que han desarrollado resistencia a muchos antibióticos, especialmente a la vancomicina. La MRSA ya fue descrita⁸⁰.

En un estudio realizado por Fong et al.⁸¹, se observó que para los tejidos que contenían plata (inseparable o recubierta), se requerían condiciones de empapado húmedo, como se mencionó en el párrafo anterior, para su activación y eficacia, lo que lleva a la recomendación de uso dentro de productos donde las condiciones circundantes serían húmedas (por ejemplo, apósitos para heridas).

Por otra parte, la US Environmental Protection Agency (EPA) ha establecido un nivel máximo de Ag como contaminante secundario en 0,1 mg/l (normas secundarias de la EPA). Estos niveles máximos de contaminantes secundarios son no ejecutables y solo se ofrecen como sugerencias para la gestión de los sistemas públicos de agua (normas secundarias de la EPA). La razón de la falta de aplicación de estas normas secundarias es que se han establecido a los efectos estéticos que causan como el cambio del olor o el sabor del agua potable, o efectos cosméticos sobre la piel. Todavía no son efectos perjudiciales para la salud y, a veces, solo técnicos, que pueden causar daños a los equipos de agua potable.

- *El Cobre como antimicrobiano*

Según la EPA el cobre antimicrobiano es el único material sólido registrado en la misma como material que elimina de manera continua las bacterias dentro de las 2 primeras horas de exposición. El cobre ha sido reconocido durante mucho tiempo como un antimicrobiano y su uso en textiles es de creciente interés. El uso del

G., Parente, D.H., 2015. A long-term study examining the antibacterialeffectiveness of Agion silver zeolite technology on door handles within a collegecampus. Letters in Applied Microbiology 60, 120–127.

⁷⁸ Silvestry-Rodriguez, N., Sicairos-Ruelas, E.E., Gerba, C.P., Bright, K.R., 2007. Silver as a Disinfectant. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.

⁷⁹ Fong, J., Wood, F., Fowler, B., 2005. A silver coated dressing reduces the incidence of early burn wound cellulitis and associated costs of inpatient treatment: comparative patient care audits. Burns 31, 562–567.

⁸⁰<https://www.northshore.org/healthresources/encyclopedia/encyclopedia.aspx?DocumentHwid=tp23379spec&Lang=es-us>

⁸¹ Smith, E.J., Williams, J.T., Walsh, S.E., Painter, P., 2010. Comparison of Antimicrobial Textile Treatments. Medical and Healthcare Textiles.

cobre es popular en áreas médicas, incluido el control de *Legionella* en los sistemas de distribución de agua⁸². Se reporta que es fungicida, antibacteriano y antiviral, con la capacidad para dañar la envoltura de un microorganismo, proteínas intracelulares y ácidos nucleicos⁸³. El cobre también se ha probado para determinar su efectividad cuando se lo coloca en un hospital para tratar y prevenir la supervivencia y propagación de microorganismos en las superficies⁸⁴. Por otra parte, diferentes investigaciones demostraron que el uso de ropa de cama impregnada con óxido de cobre redujo las incidencias de Infecciones Intrahospitalarias (IIH) en salas de cuidados a largo plazo, que se concluyó como una adición importante en entornos médicos para ayudar a disminuir la prevalencia de infecciones.



Figura 1.7. Instalaciones hospitalarias con cobre antimicrobiano⁸⁵

El estudio observó que durante el período en que las sábanas se reemplazaron con sábanas impregnadas con óxido de cobre, se produjo una reducción del 24% en la incidencia de IIH y una reducción del 47% en el número de días de fiebre registrados por 1000 días de hospitalización, junto con una reducción del 32,8% en

⁸² O’Gorman, J., Humphreys, H., 2012. Application of copper to prevent and control infection. Where are we now? *Journal of Hospital Infection* 81, 217–223.

⁸³ Lazary, A., Weinberg, I., Vatine, J.J., Jefidoff, A., Bardenstein, R., Borkow, G., Ohana, N., 2014. Reduction of healthcare-associated infections in a long-term care brain injury ward by replacing regular linens with biocidal copper oxide impregnated linens. *International Journal of Infectious Diseases* 24, e23–e29.

⁸⁴ Mikolay, A., Huggett, S., Tikana, L., Grass, G., Braun, J., Nies, D.H., 2010. Survival of bacteria on metallic copper surfaces in a hospital trial. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87, 1875–1879.

⁸⁵ <https://www.jcmagazine.com/clinica-instala-superficies-de-contacto-de-cobre-antimicrobiano/>

el número de días de administración de antibióticos (Lazary et al.,2014)⁸⁶. Esto determino que, el reemplazo de las sábanas impregnadas con cobre respecto de las sábanas sin cobre, podrían reducir las incidencias de las IIH así como la prescripción de antibióticos y costos de tratamiento relacionados.

Borkow et al. (2010)⁸⁷ informaron que cuando el óxido de cobre se impregnó en una tela de poliéster (1% de cobre en la tela), se observó una reducción de > 99.9% para *S. aureus* después de 4 h y se observó una reducción de > 99.9% para *E. coli* después de 1 h. El estudio también concluyó que el tratamiento era eficaz contra los hongos, así como bacterias, con (óxido de cobre tanto 0,5% en la tela), poliéster y nylon, resultando en una reducción > 99,9% de *Candida albicans* después de 24 h.

El cobre y las aleaciones de cobre son materiales industriales duraderos, con una amplia paleta de colores y reciclables y están disponibles en varias formas de producto adecuadas para diferentes fines de fabricación. El cobre y sus aleaciones ofrecen un conjunto de materiales para los diseñadores de productos funcionales, sostenibles y rentables. El cobre y algunas aleaciones del mismo, que se engloban bajo el término Antimicrobial Copper (cobre antimicrobiano), tienen propiedades antimicrobianas intrínsecas y los productos hechos de estos materiales tienen el beneficio secundario de contribuir al diseño higiénico. Los productos hechos con Antimicrobial Copper son un complemento y no un sustituto de las prácticas habituales para el control de infecciones. Es esencial continuar con las prácticas actuales de higiene, incluyendo aquellas relacionadas con la limpieza y desinfección de superficies ambientales. Por ello, el uso de superficies de cobre antimicrobiano en estos objetos, con su eficacia demostrada para reducir hasta en un 58% las infecciones hospitalarias en las unidades de cuidados intensivos, se convierte en el principal aliado de unas medidas higiénicas adecuadas⁸⁸.

⁸⁶ Lazary, A., Weinberg, I., Vatine, J.J., Jefidoff, A., Bardenstein, R., Borkow, G., Ohana, N., 2014. Reduction of healthcare-associated infections in a long-term care brain injury ward by replacing regular linens with biocidal copper oxide impregnated linens. *International Journal of Infectious Diseases* 24, e23–e29.

⁸⁷ Borkow, G., Felix, A., Gabbay, J., 2010. Copper-Impregnated Antimicrobial Textiles: an Innovative Weapon to Fight Infection. *Medical and Healthcare Textiles*.

⁸⁸ Salgado CD, Sepkowitz KA, John JF et al. Copper Surfaces Reduce the Rate of Healthcare-Acquired Infections in the Intensive Care Unit. *Infection Control and Hospital Epidemiology* Vol. 34, No. 5, Special Topic Issue: The Role of the Environment in Infection Prevention (May 2013), pp. 479-486

En cuanto al costo que suponen las infecciones hospitalarias, el Sistema Nacional de Salud del Reino Unido dedica cada año más de 1.150 millones de euros⁸⁹. Este gasto corresponde al aumento de días de hospitalización que supone el contagio de una de estas enfermedades (el promedio de días de estancia en un hospital en Europa es de 7,2 días, que asciende hasta 11,2 días en caso de pacientes que hayan adquirido una infección hospitalaria) y a los medicamentos que son necesarios para tratar la enfermedad⁹⁰.

En este sentido, el York Health Economics Consortium (YEHC) de York (Reino Unido) realizó un estudio para ver el impacto económico de una instalación de cobre antimicrobiano en una unidad de cuidados intensivos con 20 camas. El estudio concluyó que dicha instalación se amortiza en menos de dos meses por los beneficios que genera al reducir el contagio de enfermedades causadas por virus y bacterias⁹¹

A partir de 1983 se comenzaron a publicar estudios científicos sobre la eficacia bactericida de los objetos realizados a partir de cobre antimicrobiano. El último de ellos es el que ha llevado a cabo el Grinnell Regional Medical Center de Iowa (Estados Unidos) y que se ha publicado en el American Journal of Infection Control⁹². El estudio concluye que el cobre antimicrobiano debería ser considerado como uno de los elementos fundamentales del control de las infecciones hospitalarias, junto con una correcta higiene y la limpieza de las habitaciones, tanto la diaria como la terminal (es decir, la que se realiza cuando se queda vacía una habitación de hospital antes de que vuelva a ser ocupada por otro paciente).

El cobre es un material antimicrobiano con una eficacia rápida y de amplio espectro contra bacterias y virus, capaz de eliminar patógenos causantes de infecciones, incluyendo la *gripe A*, *E. coli* y *norovirus*, e incluso aquellos resistentes a antibióticos, como *Staphylococcus aureus* resistente a *meticilina* (MRSA) y *Enterobacteriaceae* resistente a carbapenemas. Este beneficio lo comparte con una

⁸⁹ NAO - The Management and Control of Hospital Acquired Infection in NHS Acute Trusts in England, 2000

⁹⁰ The Economic Assessment of an Environmental Intervention: Discrete Deployment of Copper for Infection Control in ICUs. M Taylor, S Chaplin, York Health Economics Consortium, York, UK, Antimicrobial Resistance and Infection Control 2013, 2(Suppl1):P368

⁹¹ York Health Economics Consortium (YEHC) de York (Reino Unido)

⁹² Copper alloy surfaces sustain terminal cleaning levels in a rural hospital. Shannon M. Hinsale-Leasure, Queenster Nartey, Justin Vaverka, Michael G. Schmidt. American Journal of Infection Control, 28 September 2016

amplia gama de aleaciones de cobre, como el latón y el bronce, formando una familia de materiales denominada *Antimicrobial Copper*.

Las superficies de contacto hechas de cobre antimicrobiano se utilizan en entornos donde la transmisión de infecciones puede ser causa de preocupación – incluyendo hospitales, como se mencionó anteriormente, colegios, instalaciones deportivas, transportes y oficinas - para apoyar otras medidas clave para el control de infecciones, como una buena higiene de manos y la frecuente limpieza y desinfección de superficies. Estas superficies siguen trabajando entre las rutinas de limpieza, sin necesidad de un mantenimiento especial o de personal con una formación específica. El cobre y las aleaciones de cobre son materiales industriales duraderos, con una amplia paleta de colores y reciclables, y están disponibles en varias formas de producto adecuadas para diferentes fines de fabricación. El cobre y sus aleaciones ofrecen un conjunto de materiales para los diseñadores de productos funcionales, sostenibles y rentables.

El Zinc como antimicrobiano

Óxidos metálicos como ZnO (Perelshtein et al., 2008⁹³, 2012b; Shateri-Khalilabad y Yazdanshenas, 2013⁹⁴; Uğur et al., 2010⁹⁵), SiO₂ y CuO que a menudo se encuentran en forma de nanopartículas, se han utilizado para el acabado antimicrobiano de textiles. Estas nanopartículas se aplican a las fibras mediante síntesis in situ (Shateri-Khalilabad y Yazdanshenas, 2013)⁹⁶, recubrimiento por inmersión (Montazer y Seifollahzadeh, 2011)⁹⁷, deposición capa por capa (Uğur et

⁹³ Perelshtein, I., Ruderman, Y., Perkas, N., Traeger, K., Tzanov, T., Beddow, J., Joyce, E., Mason, T.J., Blanes, M., Mollá, K., 2012b. Enzymatic pre-treatment as a means of enhancing the antibacterial activity and stability of ZnO nanoparticles sonochemically coated on cotton fabrics. *Journal of Materials Chemistry* 22, 10736.

⁹⁴ Shateri-Khalilabad, M., Yazdanshenas, M.E., 2013. Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: antimicrobial activity and ultraviolet protection. *Textile Research Journal* 83, 993.

⁹⁵ Uğur, Ş.S., Sarıışık, M., Aktaş, A.H., Uçar, M.Ç., Erden, E., 2010. Modifying of cotton fabric surface with nano-ZnO multilayer films by layer-by-layer deposition method. *Nanoscale Research Letters* 5, 1204.

⁹⁶ Shateri-Khalilabad, M., Yazdanshenas, M.E., 2013. Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: antimicrobial activity and ultraviolet protection. *Textile Research Journal* 83, 993

⁹⁷ Montazer, M., Seifollahzadeh, S., 2011. Enhanced self-cleaning, antibacterial and uv protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and Photobiology* 87, 877.

al., 2010)⁹⁸, recubrimiento sonoquímico (Perelshtein et al, 2012⁹⁹), o sputtering de magnetrón (Subramanian et al., 2014)¹⁰⁰.

Para ZnO y TiO₂, su capacidad bactericida se basa principalmente en la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidróxilos y los iones superóxidos, a través de la reacción con moléculas de agua en presencia de oxígeno. Para CuO, la lixiviación de iones de cobre desempeña un papel importante en su efecto antimicrobiano. Además de la propiedad antibacteriana, los óxidos metálicos también tienen funciones de protección UV y autolimpieza fotocatalítica.

La síntesis in situ de nanorods de ZnO en cadenas celulósicas de tela de algodón se realizó utilizando una fuente de planta natural, a saber, Keliab y acetato de zinc. El mecanismo jerárquico de la generación de nano ZnO y la deposición en cadenas celulósicas de tela de algodón se discutió en detalle y se utilizaron varias técnicas analíticas para caracterizar la formación de la estructura de nano wurtzita-ZnO. La morfología, la fase cristalina y la estructura química del tejido se caracterizaron por microscopio electrónico de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía. Además, se estudió la interacción entre ZnO y los grupos funcionales de cadenas celulósicas de tela de algodón mediante espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier. La influencia del acetato de zinc y la solución de Keliab en la actividad de autolimpieza del tejido celulósico tratado se investigó con un diseño central compuesto basado en la metodología de respuesta de superficie. Los tejidos tratados mostraron una actividad de autolimpieza hacia la degradación del azul de metileno durante la irradiación con luz diurna. La muestra tratada optimizada mostró una alta eficacia antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli* con una mayor resistencia a la tracción y un mayor ángulo de recuperación de las arrugas. Además, se sintetizó nano ZnO y se cargó simultáneamente en la tela de algodón mediante irradiación ultrasónica que mostró una actividad antibacteriana significativa contra *S. aureus* y *E. coli*. Las NP de ZnO sintetizadas en tela de algodón a través de la formación de amoníaco biológicamente activado a partir del caldo de urea en presencia de la

⁹⁸ Uğur, Ş.S., Sarıışık, M., Aktaş, A.H., Uçar, M.Ç., Erden, E., 2010. Modifying of cotton fabric surface with nano-ZnO multilayer films by layer-by-layer deposition method. *Nanoscale Research Letters* 5, 1204

⁹⁹ Perelshtein, I., Ruderman, Y., Perkas, N., Traeger, K., Tzanov, T., Beddow, J., Joyce, E., Mason, T.J., Blanes, M., Mollá, K., 2012b. Enzymatic pre-treatment as a means of enhancing the antibacterial activity and stability of ZnO nanoparticles sonochemically coated on cotton fabrics. *Journal of Materials Chemistry* 22, 10736.

¹⁰⁰ Subramanian, B., Priya, K.A., Rajan, S.T., Dhandapani, P., Jayachandran, M., 2014. Antimicrobial activity of sputtered nanocrystalline CuO impregnated fabrics. *Materials Letters* 128, 1.

especie bacteriana ureolítica *Serratia ureilytica* informaron actividad antibacteriana en la tela de algodón cargada de NP de ZnO¹⁰¹.

Las nanoestructuras son capaces de potenciar las propiedades físicas de los textiles convencionales, en áreas tales como las propiedades anti-microbianas, repelencia al agua, la resistencia al ensuciamiento, anti-estática, propiedades de anti-infrarrojo y retardante de llama, capacidad de teñido, la solidez del color y resistencia de los materiales textiles¹⁰². El ZnO por su parte ha sido ampliamente utilizado como catalizador, sensor de gas, material farmacéutico, recubrimiento antirreflejo, electrodo transparente para células solares, varistor, protector UV, entre otros. Adicionalmente, las nanopartículas de ZnO se incluyen en productos de cuidado personal tales como pasta de dientes, productos de belleza, protectores solares y textiles y asimismo por sus propiedades antisépticas, se usa para los tratamientos de la piel¹⁰³. Además, el ZnO se utiliza actualmente como agente antimicrobiano en formulaciones a micro y a nanoescala.

Numerosos informes indican una alta actividad para las partículas de menor tamaño que aquellas más grandes, debido a la alta relación área superficial a volumen, la cual proporciona una gran área superficial para la interacción con las paredes celulares de las bacterias¹⁰⁴. A nivel de la industria textil, la degradación de los productos textiles constituye uno de los mayores retos con los que se debe lidiar. Las formulaciones químicas textiles por lo general suelen ser susceptibles a sufrir, entre otras cosas, una degradación microbiana, que puede alterar sus propiedades y producir efectos indeseados, como mal olor, ranciedad o decoloración y muy probablemente, el deterioro de las fibras y los tejidos.

Hay una creciente tendencia hacia el uso de tejidos antibacterianos en la forma de ropa o paños médicos, en prendas de protección y en colchas; con el objetivo de que permitan minimizar por ejemplo la posibilidad de infecciones intrahospitalarias. Recientemente, el aumento de la preocupación pública sobre la higiene ha estado

¹⁰¹ R. Aladpoosh, M. Montazer, The role of cellulosic chains of cotton in biosynthesis of ZnO nanorods producing multifunctional properties: Mechanism, characterizations and features, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Functional Fibrous Structures & Environmental Enhancement (FFSEE), Tehran, Iran

¹⁰² Uso de Nanopartículas de ZnO en Tejidos de Algodón para Mejorar sus Propiedades de Protección Ultravioleta, Gabriel F. Salas, Víctor H. Guerrero, Nelly M. Rosas

¹⁰³ C. Peverari, A. Pires, R. Gonçalves y O. Serra, "Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂ – ZnO nanosized powder systems from Pechini's method", Eclética Química, vol. 30, pp. 59-64, 2005

¹⁰⁴ R. Meghana, S. Ponnusamy y C. Muthamizchelvan. "Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures", in Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Tamil Nadu, India: Springer Science+Business, 2013, pp. 1-11.

conduciendo muchas investigaciones para la modificación antimicrobiana de textiles. Sin embargo, el uso de muchos agentes antimicrobianos se ha evitado debido a sus posibles efectos nocivos o tóxicos. La aplicación de nanopartículas inorgánicas y sus nanocompuestos podría avizorarse como una buena alternativa y en consecuencia, pueden abrir una nueva oportunidad para la modificación antimicrobiana y multifuncional de los textiles¹⁰⁵. Las nanopartículas de ZnO ofrecen efectivas propiedades fotocatalíticas una vez que son iluminadas por la luz por lo que son empleadas para impartir propiedades de auto-limpieza y anti-bacteriana a los textiles. Los rendimientos funcionales en textiles requeridos por los consumidores incluyen actividad antibacteriana, protección UV, auto-limpieza y liberación de manchas¹⁰⁶.

En la evaluación de los Métodos de Adhesión de las Nanopartículas de ZnO, de acuerdo a la opción EDS de análisis elemental de Zn dentro del análisis de SEM, la tela del tipo Lona Gaby, prelavada obtuvo el mayor porcentaje de Zn (84,1%) y aún después de ser sometida al proceso de lavado alcanzó igualmente el mayor valor de porcentaje de Zn para las telas lavadas (71,7%). Comparando entre los mismos tipos de tela impregnados por métodos diferentes, el método de isopropanol presentó los mejores resultados en cuanto a adherencia de las nanopartículas para la mayoría de las telas evaluadas. Al analizarse el porcentaje de reducción del porcentaje de Zn la tela del tipo Lienzo Primavera impregnada por el método de isopropanol presenta la reducción más drástica en su porcentaje de Zn después del lavado y por ende se dice que esta impregnación se dio de manera muy superficial, reduciéndose en gran manera la cantidad de ZnO impregnado inicialmente.

¹⁰⁵ R. Dastjerdi y M. Montazer, "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on antimicrobial properties", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 79, pp. 5-18, 2010.

¹⁰⁶ A. Sivakumar, R. Murugan, K. Sundaresan, y S. Periyasamy, "UV protection and self-cleaning finish for cotton fabric using metal oxide nanoparticles", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 38, pp. 285-292, 2012.

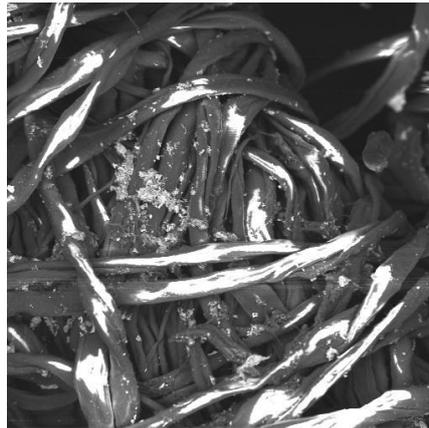


Figura 1.8. Micrografía correspondiente a una lona Gaby prelavada, con impregnación de nanopartículas de ZnO por el método de isopropanol.

El mejor resultado para todas las telas evaluadas lo obtuvo la tela del tipo Lona Gaby prelavada, impregnada por el método de isopropanol que no se sometió al proceso de lavado, con un valor de coeficiente de correlación de 0,89; llegando así a ser considerada esta tela como la de mayor capacidad de adherencia de las nanopartículas. La impregnación por el método de isopropanol obtuvo valores más altos de coeficientes de correlación y por lo tanto mejores resultados de adherencia respecto al método pad-drycure. Aún para el caso de las telas lavadas, la tela que presentó el mayor coeficiente de correlación fue una tela impregnada por el método de isopropanol, con un valor de 0,75. La tela que presentó el menor valor de coeficiente de correlación de entre las telas lavadas y a su vez para todas las telas ensayadas, con un valor de 0,16 fue impregnada por el método de pad-dry-cure. Lo que da a entender que independientemente de que la adhesión podría o no haber sido efectiva al inicio, al final resultó en ser de carácter superficial al punto de no poder resistir adecuadamente en cuanto a permanencia de los nanos hasta el final del proceso de lavado.

En relación a las propiedades antimicrobianas se obtuvo un resultado negativo para todas las telas sometidas a la evaluación de sus propiedades antimicrobianas y para los dos microorganismos de prueba: *Staphylococcus epidermidis* y *Klebsiella pneumoniae*. La actividad antimicrobiana no fue lo suficientemente definida como para reportarla como positiva y no tuvo un área regular ni significativa que posteriormente la haga posible de ser medida. En ciertas telas se pudo notar una inhibición rezagada a ciertas zonas de la tela, que sugiere que la impregnación de las nanopartículas en las telas pudiera no haber tenido un carácter completamente uniforme. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 1.9, al extremo derecho de

la tela no se nota un crecimiento apreciable de las colonias de microorganismos, mientras que en la parte izquierda se nota un crecimiento mucho más claro.

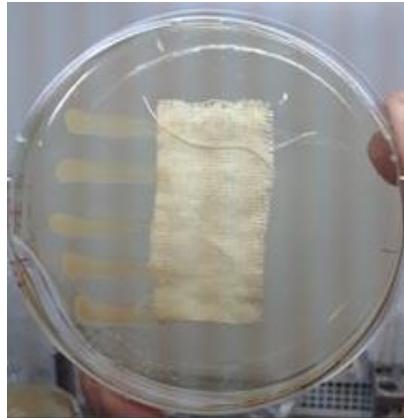


Figura. 1.9. Tela del tipo Lienzo Michelle Crudo impregnada por el método de isopropanol inoculada con el microorganismo *Klebsiella pneumoniae*¹⁰⁷.

La fase de impregnación de la tela pudo haberse dado de manera tal que no haya permitido una adecuada dispersión uniforme de las nanopartículas, lo que implica además que el resultado obtenido estará sujeto a cierta dependencia de la zona en donde se haya tomado la muestra de la tela para ser sometida a la evaluación antimicrobiana. También la concentración de las nanopartículas pudo no ser la suficiente para producir un efecto considerable de inhibición del crecimiento microbiano. Se recomienda utilizar mayores concentraciones de nanopartículas de ZnO en las telas, así como también realizar la evaluación de las propiedades antimicrobianas con otros microorganismos de prueba.

Relativo a la permanencia de las Nanopartículas en el Tejido se pudo determinar que a pesar de que el método del isopropanol brinda mejores resultados de adhesión de nanopartículas en un inicio, las nanopartículas adheridas por el método de pad-dry-cure tienen una mejor adherencia, resistiendo en cuanto a permanencia después de ser sometidas a un proceso de lavado; es decir, a pesar de estar presentes en una relación menor, tienen una mayor estabilidad en cuanto a permanencia y así duran más después de ser sometidas a dicho proceso de lavado. También se pudo establecer que para cada método de impregnación, el mayor o menor grado de funcionalidad en el sentido de brindar una mejor adherencia y más

¹⁰⁷ Uso de Nanopartículas de ZnO en Tejidos de Algodón para Mejorar sus Propiedades de Protección Ultravioleta, Gabriel F. Salas, Víctor H. Guerrero, Nelly M. Rosas

prolongada referida a la permanencia, resistiendo al lavado, difiere o está determinado fuertemente por el tipo de tela. Y a su vez, cada tela bien podría tener cierta preferencia por un método de impregnación u otro, dependiendo de la compatibilidad de su estructura micro y macromolecular, para favorecer dicho método en cuanto a adherencia y posteriormente también a la resistencia al lavado.

Podría decirse que el ZnO no inhibió cepas de los microorganismos de prueba *Staphylococcus epidermidis* y *Klebsiella pneumoniae*, las cuales podrían tener resistencia, entendida como la no inhibición al ZnO como tal, por una parte; ó tolerancia por otra, referida a que se necesite la presencia de cantidades mucho más altas de ZnO para llegar a inhibir el crecimiento microbiano. Se recomienda utilizar mayores concentraciones de nanopartículas de ZnO y utilizar otros microorganismos de prueba para la evaluación de las propiedades antimicrobianas.

1.2. Cinc reciclado de pilas

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha crecido considerablemente debido a su versatilidad para el uso de equipos electrónicos portátiles (De Souza *et al.*, 2001)¹⁰⁸. En el 2012, Xin *et al.*¹⁰⁹ reportaron que las pilas de cinc-manganeso ocupan alrededor del 90% del total anual de ventas de pilas y baterías portátiles, principalmente debido a sus bajos precios respecto a otros tipos de pilas, especialmente en países en desarrollo como China.

En Argentina, no existen estadísticas oficiales actualizadas sobre la cantidad de pilas que se consumen por habitante. Un estudio realizado por la FIUBA/CEAMSE en 2009 (Greenpeace, 2010)¹¹⁰, sobre los residuos generados en la Ciudad de Buenos Aires, el descarte de pilas agotadas aumentó en un 50% en 2009 respecto del año anterior, esto equivale al 0,03% del total de los residuos, lo que se traduce en unos 734 kg de pilas y baterías enterrados en el relleno sanitario por día, o sea, 264 toneladas durante el año del estudio (Greenpeace, 2010)¹¹¹. Otros datos relevantes fueron recolectados, en la misma ciudad, en el marco del Programa de Recolección

¹⁰⁸ De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.

¹⁰⁹ Xin, B., Jiang, W., Aslam, H., Zhang, K., Liu, Ch., Wang, R., Wang, Y., Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and mechanism exploration, *Bioresource Technology*, 106 (2012), 147–153.

¹¹⁰ Greenpeace, Gestión de residuos de pilas y baterías, Junio de 2010.

¹¹¹ Greenpeace, Gestión de residuos de pilas y baterías, Junio de 2010

de Pilas y Baterías desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Estos indican que el 69% de las pilas recolectadas en la ciudad son del tipo primarias, y que de esta cantidad, el 67% son AA y AAA y el 2%, pilas botón (Greenpeace, 2010)¹¹². La gran cantidad de pilas que se descartan, y el impacto ambiental que la inadecuada disposición de los residuos que las pilas agotadas producen impulsó a muchos países del mundo a reglamentar la disposición final de estos desechos y su reciclado. Varios gobiernos locales de la Unión Europea han tratado el problema de las pilas a nivel legal: la Directiva 2006/66/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre Baterías y Acumuladores (modificada por la directiva 2008/12/CE respecto de los poderes conferidos a la Comisión) prohíbe la disposición en rellenos sanitarios y la incineración de pilas y baterías portátiles, acumuladores industriales, y baterías automotrices. También regula la recolección y transporte de pilas y baterías agotadas, e incentiva a los Estados Miembros para que financien a los centros de investigación y a las universidades proyectos de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para el reciclado de pilas y baterías agotadas.

En el MERCOSUR aún es poco lo que se ha hecho al respecto, aunque se está comenzando a trabajar en ello. El primer país en regular la disposición de las baterías fue Brasil, un organismo gubernamental de este país: el Consejo Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) creó la resolución 257/99 en junio de 1999 (Espinosa *et al.*, 2004)¹¹³, la que dispone límites de concentración de los metales más peligrosos como mercurio, cadmio y plomo, en la fabricación, importación y comercialización de las pilas alcalinas y de cinc-carbón. También dispone que el consumidor final, una vez agotadas las pilas, debe regresarlas al vendedor, quien tendrá la obligación de enviarlas al fabricante o importador, quien tendrá que hacerse cargo de la recolección, tratamiento y reciclado o disposición final de las pilas y baterías¹¹⁴. La ley brasilera número 9.605/98 castiga con 1-4 años en prisión más fianza a quien sea atrapado desechando estos residuos junto a la basura común. Brasil es el único país en el MERCOSUR que ya posee legislación al respecto.

Actualmente, las firmas que venden baterías ya tienen organizado un sistema de recolección y la disposición final depende de cada firma. Estudios sobre la situación

¹¹² Greenpeace, Gestión de residuos de pilas y baterías, Junio de 2010

¹¹³ Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling, *Journal of Power Sources*, 137 (2004), 134–139.

¹¹⁴ Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling, *Journal of Power Sources*, 137 (2004), 134–139.

actual en el municipio de São Paulo mostraron que el mayor problema detectado fue la falta de conocimiento de la población sobre las leyes y regulaciones que tratan el tema de la recolección selectiva y destino o tratamiento de pilas y baterías. En Argentina, las pilas y baterías son enviadas con los residuos domiciliarios a los rellenos sanitarios, solo una parte de las baterías de níquel-cadmio fueron tratadas con procesos pirometalúrgicos en un proyecto impulsado por empresas de telefonía celular, pero en la actualidad este tipo de pilas prácticamente desapareció del mercado, aunque aún algunas pueden estar circulando en el circuito de desechos, o en las casas, empresas, etc.

Según la Ley Nacional 24.051 de residuos peligrosos, las pilas agotadas deberían considerarse como residuos peligrosos, y ser tratadas como tales por su contenido de metales tóxicos tales como níquel, cadmio, mercurio, cinc, manganeso, cobalto, etc. y de líquidos corrosivos que son utilizados como electrolito: hidróxido de potasio y cloruro de amonio (Ley Nacional 24.051, anexo I). En noviembre del año 2006, se promulgó la Ley Nacional 26.184, que prohíbe la comercialización de pilas alcalinas y de cinc-carbón cuya composición exceda los siguientes límites: 0,0005% p/p de mercurio; 0,015% p/p de cadmio; 0,200% p/p de plomo. La resolución 14/2007 controla la certificación de este tipo de pilas. Sin embargo, no existe hasta el momento legislación alguna relativa específicamente al reciclado o disposición final de pilas y baterías en Argentina, aunque si hay registro de numerosos proyectos de ley al respecto esperando ser tratados (HCDN Trabajo Especial n°204, 2012). En la actualidad existen varios procesos patentados para el tratamiento y reciclaje de pilas y baterías agotadas: algunos de los más importantes ya están trabajando a escala industrial y son *BATENUS*, *Recupyl*, *Batrec* y *Revabat* (Sayilgan *et al.*, 2009¹¹⁵; Ferella *et al.*, 2008¹¹⁶), así como muchos otros procesos han sido estudiados a nivel académico (Cerruti *et al.*, 1998¹¹⁷; De Souza & Tenório, 2004¹¹⁸;

¹¹⁵ Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G, Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97 (2009), 158-166.

¹¹⁶ Ferella, F., Furlani, G., Navarra, M., Hydrometallurgical plant to recycle alkaline and Zn-C spent batteries: process and economic analysis, *Proceedings of the 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization*, Patras, Greece, 2008.

¹¹⁷ Cerruti C., Curutchet G., Donati E., Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*, *Journal of Biotechnology*, 62 (1998), 209-219.

¹¹⁸ De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.

Provazi *et al.*, 2011¹¹⁹; Xin *et al.* 2012¹²⁰). En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha crecido considerablemente debido a su versatilidad para el uso de equipos electrónicos portátiles.

La idea del reciclado de los metales que componen las pilas, se trata de mirar a las pilas agotadas como un recurso y no como un residuo, ya que éstas contienen metales valiosos en altas concentraciones que, si las pilas son tiradas a la basura, contaminan el suelo y el agua, en cambio, si son vistas como materia prima para la recuperación de metales, se transforman en un recurso importante dado que se reutilizan minerales que de otra forma son extraídos de las minas con el consecuente impacto ambiental que esta actividad acarrea.

Para la obtención de Zn reciclado se utilizara la utilización de un proceso biohidrometalúrgico para el tratamiento y recuperación de metales de las pilas agotadas. La biohidrometalurgia es una rama de la metalurgia que utiliza los procesos de biooxidación y/o biolixiviación, denominados por un término general: biominería (Bosecker, 1997¹²¹; Ehrlich, 2002¹²²; Olson *et al.*, 2003¹²³; Rawlings, 2002¹²⁴; Rohwerder *et al.*, 2002¹²⁵). La biohidrometalurgia es la aplicación de procesos microbiológicos para la recuperación de metales, fundamentalmente utilizados por la industria minera.

La biolixiviación ácida de minerales no sulfurados utiliza el medio ácido reductor biogenerado por microorganismos para la solubilización de los metales. La

¹¹⁹ Provazi, K., Amaral Campos, B., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. , Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, *Waste Management*, 31 (2011), 59–64.

¹²⁰ Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xi, Y., Wu, F., Chen, S., Li, L., Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology* 100 (2009), 6163–6169

¹²¹ Bosecker, K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiology Reviews*, 20 (1997), 591–604.

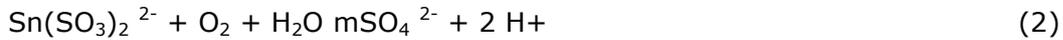
¹²² Ehrlich, H.L., *Geomicrobiology*, Dekker, New York, cuarta edición, 2002.

¹²³ Olson, G.J., Brierley, J.A., Brierley, C.L., *Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63 (2003), 249–257.

¹²⁴ Rawlings, D.E., Heavy metal mining using microbes, *Annual Review of Microbiology*, 56 (2002), 65–91.

¹²⁵ Rohwerder, T., Jozsa, P.G., Gehrke, T., Sand, W., Bioleaching. Bitton, G. (ed) *Encyclopedia of environmental microbiology*, vol 2, Wiley, New York, 2002, 632–641.

ecuaciones (12) y (13) representan un posible mecanismo por el cual se genera el medio ácido reductor a partir de azufre por acción microbiana (Curutchet, 1996¹²⁶).



Este proceso puede ser aplicado al tratamiento de residuos con altos contenidos de metales, los que se asemejan a un mineral no sulfurado, por ejemplo, las pilas y baterías, residuos de computación, escorias provenientes de la industria metalúrgica, etc.. El medio ácido puede ser generado in situ en biopilas directamente sobre el mineral o residuo, o bien producido en biorreactores donde los microorganismos son cultivados, y luego puestos en contacto con el mineral o residuo, este último es el caso que se estudia en esta tesis. En los últimos años se han reportado trabajos científicos acerca de este proceso aplicado a la recuperación de metales de diferentes residuos, entre otros, pilas y baterías, referencia bibliográfica anteriormente colocadas, aunque no se han reportado instalaciones comerciales existentes a la fecha. De allí el interés de este trabajo que se desarrolló en la Pla Pi Mu, siendo la tesis doctoral ¹²⁷de la Dra. María Lorena Romina Falco y el estudio continuo con la tesis doctoral¹²⁸ de la la Dra Victoria Gallegos.

Tanto las pilas alcalinas como las de cinc-carbón tienen como componentes principales cinc y manganeso, las ecuaciones generales de disolución de estos metales al reaccionar con el medio ácido reductor generado por *A. thiooxidans* (ecs. 3-5) se muestran a continuación^{129,130}):

¹²⁶ Curutchet G., Donati E., Pogliani C., Oliver C., Viera M., Development of Thiobacillus biofilm for metal recovery. M. Microbial Growth in Biofilms, Methods in Enzymology, 337 (B) (2001), 171-186.

¹²⁷ Tesis Doctoral: "Optimización de un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas." María Lorena Romina Falco, 2013.

¹²⁸ Tesis Doctoral: "Estudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a partir del reciclado de pilas como fases activas y soportes en la remoción de compuestos orgánicos volátiles y otras aplicaciones." Victoria Gallegos, 2017

¹²⁹ Li & Xi, The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl, Journal of Hazardous Materials Volume 127, 244-248, 2005.

¹³⁰ I De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, F. Beolchini, F. Veglio, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbonspent batteries, Journal of Power Sources 172, 975–983, 2007.



En la Figura 1.10 se muestra un esquema general de la planta piloto que consta de dos biorreactores donde se produce el medio ácido reductor mediante *A. thiooxidans*. Este medio se mezcla con las pilas agotadas en el reactor de lixiviación donde se produce la extracción de cinc y manganeso. La solución de los sulfatos de estos metales se traslada al reactor de recuperación donde se obtiene el producto final del proceso: cinc y manganeso en forma de sales, óxidos o metales dependiendo del proceso de recuperación que se utilice.

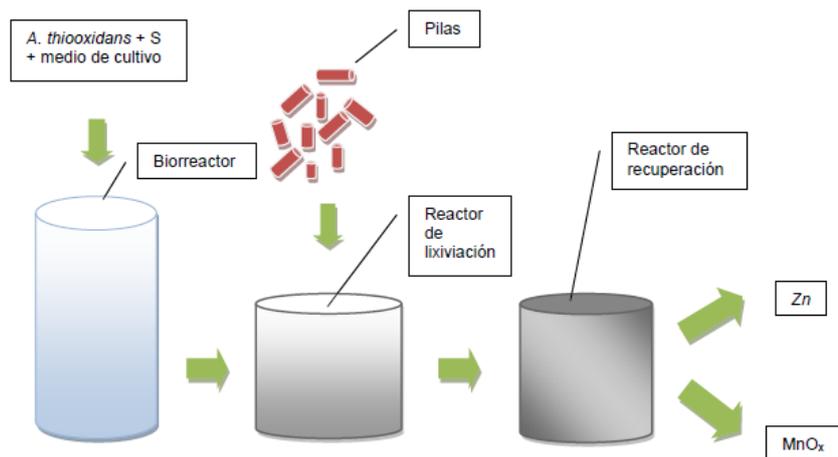


Figura 1.10. Esquema simplificado del proceso de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

Las pilas alcalinas están compuestas por un ánodo de cinc de una gran superficie específica, un cátodo de dióxido de manganeso de alta densidad, y un electrolito de hidróxido de potasio. En la Figura 1.11 se ilustra el corte de una pila alcalina típica.

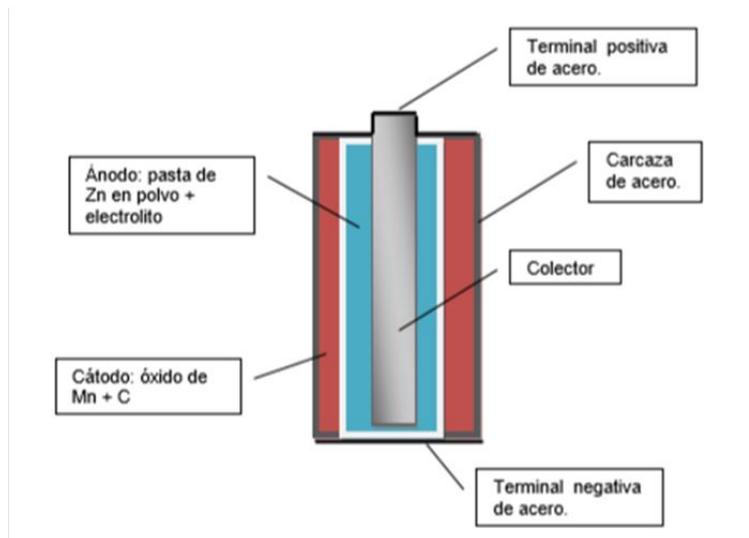


Figura 1.11. Esquema de una pila alcalina.

Las pilas de zinc-carbón (Figura 1.12) contienen un cátodo, que es una mezcla de óxido de manganeso y carbón conductor, generalmente en forma de carbón black¹³¹, y el ánodo, compuesto por una aleación de zinc de alta pureza, es también el envase que encierra los materiales activos de la pila.

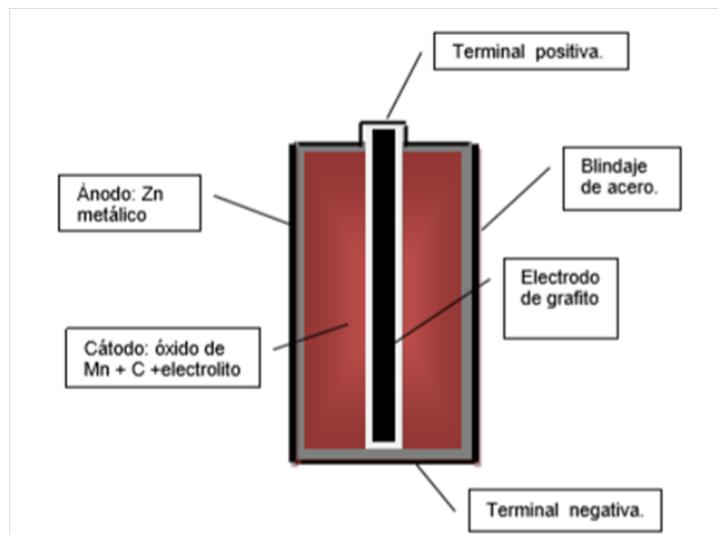


Figura 1.12. Esquema de una pila cinc-carbón.

¹³¹ Carbon black [C.A.S. NO. 1333-86-4]: Es carbón elemental en forma de partículas coloidales, producto de la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones controladas. (International Carbon Black Association, 2006)



Figura 1.13. Imagen de las pilas abiertas: (a) pila alcalina; (b) pila cinc-carbón

1.3. Método sol-gel

Los métodos tradicionales para la síntesis de sólidos basados en tratamientos a elevada presión y/o temperatura, tales como el método cerámico de preparación de óxidos o la obtención de vidrios por fusión, se han ido tratando de reemplazar por los métodos de síntesis basados en la denominada "chimie douce" (química dulce)¹³². Los primeros presentan ciertas desventajas, como la reactividad, ya que las etapas lentas de los procesos de difusión requieren la utilización de ciclos de calcinación largos y costosos y, por otro lado, mediante estos métodos no es posible acceder a la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas.

El método sol-gel es una ruta de síntesis muy versátil que se caracteriza por las bajas temperaturas a las que se sintetizan materiales inorgánicos e híbridos orgánico/inorgánico permitiendo la incorporación de especies orgánicas o incluso biológicas. Este método, se encuentra dentro de los llamados "botton-up" (de abajo hacia arriba), ya que se obtienen partículas a partir de la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos¹³³. Esta ruta permite obtener materiales de gran pureza y homogeneidad a escala molecular así como controlar a escala nanométrica las superficies, interfases

¹³² Livage, J., Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry. *New Journal of Chemistry*, 25(2001) 1-1.

¹³³ Zanella, R., Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Revista mundo nano*, 5 (2012) 69-81.

y porosidad de los materiales obtenidos. Todas estas características permiten obtener materiales con alto valor añadido. Por otro lado, el control del método de procesado permite variar la morfología de los materiales sintetizados y así obtener partículas¹³⁴, películas¹³⁵, monolitos¹³⁶ o fibras¹³⁷, entre otras propiedades.

1.3.1. Un método verde

El concepto de Química Verde, o Química Sustentable, surgió a principios de la década de los '90 debido a la necesidad de disminuir el impacto negativo de la humanidad sobre el planeta. A pesar de los beneficios que proporcionaron el avance de la ciencia y el desarrollo industrial, el costo medioambiental ha sido muy alto, produciendo sustancias para las cuales la Naturaleza no tiene estrategias eficientes de reconversión¹³⁸. La Química Verde puede definirse como la química que utiliza de manera eficiente la materia prima, elimina la generación de residuos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos, en la producción y aplicación de productos químicos¹³⁹. El término Química Verde (Green Chemistry) fue propuesto por Anastas a principios de la década de los '90¹⁴⁰. Posteriormente, Trost presentó el concepto de economía atómica (atomeconomy), que describe la conversión eficiente de todos los átomos implicados, definiendo un proceso químico ideal como aquel en el cual el número de átomos ingresados y finales es el mismo¹⁴¹. Sheldon introdujo el factor E, que se define como el cociente entre la masa de residuo producido y la masa de producto deseado obtenido¹⁴². De este modo, se

¹³⁴ Isobe, H., Kaneko, K., Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. *J. Colloid Interf. Sci.*, 212 (1999) 234-241

¹³⁵ Yoshida, K., Tanagawa, M., Kamada, K., Hatada, R., Bada, K., y col., Silica coatings formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process. *J. Biomed. Mater. Res.*, 46 (1999) 221-227.

¹³⁶ Cho, S.B., Nakanishi, K., Kokubo, T., Soga, N., Ohtsuki, C., y col., Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1769-1774.

¹³⁷ Sakka, S., Yoko, T., Fibers from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 394-403.

¹³⁸ Ballini, R., ed. *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*. ed. J.H. Clark, Kraus, G.A. 2009, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.

¹³⁹ Sheldon, R.A., I. Arends y U. Hanefeld, *Green Chemistry and catalysis*. 2007, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

¹⁴⁰ Anastas, P.T. y M.M. Kirchhoff, *Origins, current status, and future challenges of Green Chemistry*. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35 (9), 686-694.

¹⁴¹ Trost, B., *The atom economy-a search for synthetic efficiency*. *Science*, 1991, 254 (5037), 1471-1477.

¹⁴² Sheldon, R.A., *The E Factor: fifteen years on*. *Green Chemistry*, 2007, 9 (12), 1273-1283.

establecieron las bases de una nueva manera de pensar la Química y desarrollar una medida del grado de sustentabilidad (greenness) de los productos y procesos alternativos.

La Química Verde tiene como objetivo principal realizar nuevos procesos químicos, o convertir los ya existentes en procesos que sean más benignos con el medioambiente. De este modo surge la necesidad del desarrollo de tecnologías limpias, de manera de optimizar la sustentabilidad mejorando las condiciones del medioambiente¹⁴³. Un camino hacia la sustentabilidad es disminuir la cantidad de desechos producidos, como así también aumentar los procesos de reciclaje. Un desarrollo sustentable se consigue con nuevas tecnologías que provean a la sociedad de aquellos productos que necesite pero con responsabilidad hacia el ambiente¹⁴⁴.

Los desechos producidos son un eje prioritario para la Química Verde. El término desecho se aplica a la materia o energía que se genera en un proceso y no tiene ninguna aplicación. La generación y tratamiento de estos residuos consume tiempo, dinero y esfuerzo. Además, los desechos peligrosos demandan una inversión adicional para monitoreo y control. Las nuevas tecnologías tratan de prevenir la formación de residuos basándose en el concepto de residuo cero: todo lo que ingresa debe ser parte del producto final (economía atómica).

Anastas y Warner enunciaron en 1998 los doce principios de la Química Verde¹⁴⁵. Estos principios proporcionan un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos con la humanidad y su entorno, considerando factores medioambientales, sociales y económicos. Los doce principios tratan acerca del uso eficiente de la energía, reducción de riesgos, minimización de residuos y uso de fuentes renovables, ellos son:

Prevención. Es preferible prevenir la formación de residuos en lugar de tratarlos una vez formados.

¹⁴³ Farrauto, R.J. y R.M. Heck, Environmental catalysis into the 21st century. Catalysis Today, 2000, 55 (1-2), 179-187.

¹⁴⁴ McDonough, W., M. Braungart, P.T. Anastas y J.B. Zimmerman, Peer reviewed: applying the Principles of Green Engineering to cradle-to-cradle design. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (23), 434A-441A.

¹⁴⁵ Anastas, P.T. y J.C. Warner, Green Chemistry: theory and practice, ed. S. Publications. 1998, New York: Oxford University Press.

Economía atómica. Se deben diseñar métodos de síntesis de modo de maximizar la incorporación de todos los materiales usados durante el proceso dentro del producto final.

Uso de metodologías que generen productos de toxicidad reducida. Los métodos sintéticos deben usar o generar, cuando sea posible, sustancias de baja toxicidad y bajo impacto ambiental.

Generación de productos eficaces de baja toxicidad. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficacia mientras se reduce la toxicidad.

Reducción del uso de sustancias auxiliares. Deben evitarse, o minimizar el uso de materiales auxiliares como solventes, agentes de separación, etc., o reemplazarlos por sustancias inocuas.

Minimizar el consumo energético. El uso de energía debe ser reducido, minimizando el impacto ambiental y económico. De ser posible las síntesis deben realizarse a presión y temperatura ambiente.

Utilización de materia prima renovable. Cuando sea técnica y económicamente viable, la materia prima y la energía usadas deben ser de una fuente renovable.

Evitar las derivatizaciones innecesarias. Se debe evitar la formación de derivados como protección/desprotección, bloqueo de grupos y modificación temporaria de procesos físico-químicos.

Potenciación de la catálisis. Se debe emplear en lo posible, procesos catalizados selectivos en lugar de procesos estequiométricos.

Generación de productos biodegradables. Los productos químicos deben ser diseñados para que se degraden en productos inocuos cuando sean eliminados y, de este modo, no persistan en el ambiente.

Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real. Los procesos deben ser monitoreados con el fin de evitar la formación de sustancias peligrosas.

Minimizar el potencial de accidentes químicos. Los materiales empleados en un proceso químico deben ser escogidos de manera de minimizar riesgos y accidentes, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

La aplicación de todos los principios en simultáneo no se puede conseguir siempre, sin embargo al llevar a cabo un proceso debería tratar de cumplirse con la mayor

cantidad de ellos. En un proceso determinado deben ser evaluados los materiales y la energía usados en cada etapa. Por ejemplo, si una sustancia producida es benigna con el medioambiente, pero se preparó usando sustancias peligrosas o no renovables, el impacto solo se ha desplazado a otra parte del ciclo. Un producto o proceso eficiente en energía, o que genere energía, pero cuya manufactura consume energía que no supera la energía ganada, entonces ese proceso no es sustentable. Por lo tanto, al diseñar un proceso se debe considerar el ciclo completo, incluyendo los materiales de partida y la energía requerida¹⁴⁶. Por lo tanto, los doce principios se deben aplicar a cada uno de los pasos que se incluyen el ciclo de vida de materiales, comenzando desde su adquisición (minería, perforación, cosecha), y siguiendo con su manufactura, distribución y uso.

Por su parte, Winterton sugirió doce nuevos principios, en un intento de ayudar a los investigadores interesados en aplicar la Química Verde¹⁴⁷. En ellos se considera que el grado de sustentabilidad de una transformación química puede evaluarse solo si se puede aumentar su escala, su práctica y aplicación. En estos principios se sugiere:

Identificar y cuantificar los subproductos;

Reportar conversiones, selectividades y productividades (eficiencia atómica, funciones de productividad) y velocidades;

Establecer un balance de materia completo para el proceso, que considere todos los materiales incluso los solventes usados para recuperar el producto final;

Medir las pérdidas de catalizador y solvente, tanto en efluente acuoso como gaseoso;

Mediante termoquímica se deben identificar los procesos exotérmicos potencialmente peligrosos. Esto se debe a que en escala de laboratorio una reacción puede ser segura, pero al llevarla a mayor escala las limitaciones de transferencia de calor son significantes;

Anticipar las limitaciones de la transferencia de calor y materia (velocidad de agitación, dispersión gaseosa, contacto sólido/líquido);

Consultar a un especialista al aumentar la escala del proceso;

¹⁴⁶ Anastas, P.T. y J.B. Zimmerman, Peer reviewed: design through the 12 Principles of Green Engineering. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (5), 94A-101A.

¹⁴⁷ Winterton, N., News and views. *Green Chemistry*, 2001, 3 (6), G73-G81.

Considerar los efectos del proceso global;

Desarrollar y aplicar medidas de sustentabilidad;

Cuantificar y reducir al mínimo el uso de los servicios públicos como agua y energía eléctrica;

Reconocer que la seguridad y minimización de residuos son incompatibles;

Controlar, reportar y minimizar la eliminación de residuos de laboratorio.

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

Un sol¹⁴⁸ es una dispersión coloidal, donde la fase dispersa es la sustancia disuelta que se halla en menor proporción y, el medio de dispersión es aquel donde se hallan dispersas las partículas. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina hidrosol y, si es un alcohol, se conoce como alcosol. Las soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas, y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso molecular y bajas dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm. La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido.

Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida¹⁴⁹, formado por la pérdida gradual de parte del líquido del sol por evaporación. Los hidrosoles dan lugar a hidrogeles y los alcosoles a alcogeles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente, y puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta.

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

¹⁴⁸ Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁴⁹ Iler, R.K., The Chemistry of Silica, Wiley, New York (1979).

extremadamente baja conductividad térmica^{150,151} y es debido a estas propiedades que han sido usados en una gran variedad de aplicaciones, como en sistemas de aislamiento térmico de ventanas¹⁵², encapsulación de enzimas¹⁵³ y catálisis¹⁵⁴, pero son mecánicamente débiles. precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación.

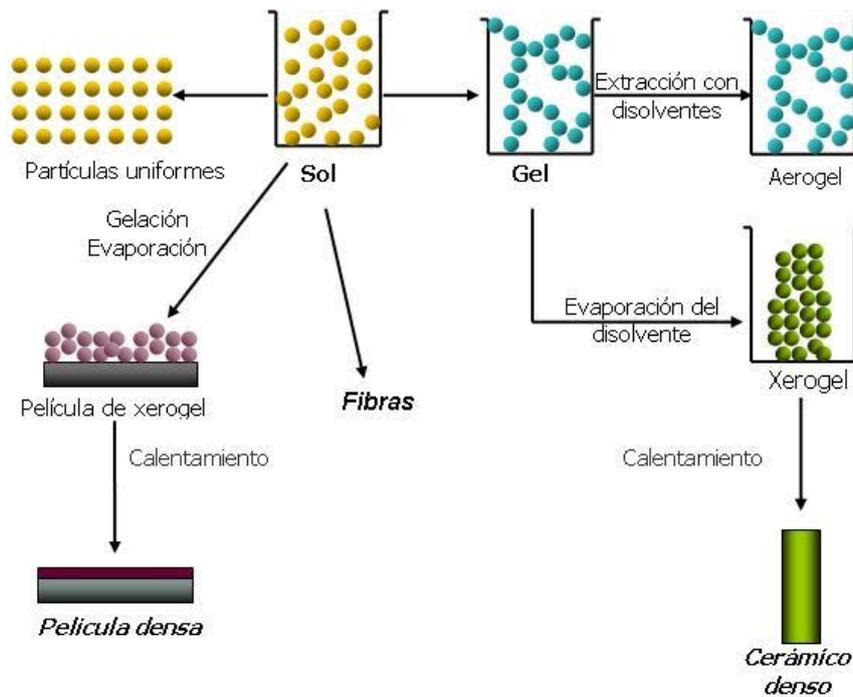


Figura 1.14. Método general de sol-gel

¹⁵⁰ Karout, A., Pierre, A.C., Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. Journal of NonCrystalline Solids, 353 (2007) 2900-2909.

¹⁵¹ Hilonga, A., Kim, J., Sarawade, P.B., Kim, H.T., Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. Journal of Alloys and Compounds, 487 (2009) 744-750.

¹⁵² Jensen, K.I., Schultz, J.M., Kristiansen, F.H., Development of windows based on highly insulating aerogel glazings. Journal of Non-Crystalline Solids, 350 (2004) 351-357.

¹⁵³ Buisson, P., Hernandez, C., Pierre, M., Pierre, A.C., Encapsulation of lipases in aerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 285 (2001) 295-302.

¹⁵⁴ Müller, C.A., Maciejewski, M., Mallat, T., Baiker, A., Organically Modified Titania–Silica Aerogels for the Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols. Journal of Catalysis, 184 (1999) 280-293.

Por otro lado, los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen buenas propiedades mecánicas, pueden usarse como soporte de catalizadores¹⁵⁵, conductores iónicos¹⁵⁶, liberación controlada de drogas¹⁵⁷ y como El tiempo de gelación se define como aquel en el que el sol llega a ser un gel y es capaz de soportar un esfuerzo elástico. La gelación puede ocurrir luego que el sol se introduce dentro de un recipiente, y de esta manera es posible obtener materiales con una forma deseada. Si la dimensión del gel es mayor a unos pocos milímetros, el material generalmente se llama monolito. De manera alternativa, la gelación puede producirse por una rápida evaporación del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras.

El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. Este proceso puede implicar que continúe la condensación, la disolución y re-precipitación de monómeros o oligómeros o la transformación de fases dentro del sólido o las fases líquidas. Algunos geles presentan un encogimiento espontáneo, conocido como sinéresis, producto de la formación de uniones o atracción entre partículas que provocan la expulsión de líquido a través de los poros¹⁵⁸.

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

1.3.3. Química del proceso sol-gel

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

1- Uno de los métodos consiste en utilizar materias primas constituidas por partículas coloidales (sol físico), por ejemplo arcillas (coloides naturales). De manera similar, se puede llevar a cabo la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales, método conocido

¹⁵⁵ Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. y col., Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 241 (2015) 73-79.

¹⁵⁶ Klein, L.C., Sol-gel processing of ionic conductors. *Solid State Ionics*, 32 (1989) 639-645.

¹⁵⁷ Maver, U., Godec, A., Bele, M., Planinsek, O., Gaberscek, M. y col., Novel hybrid silica xerogels for stabilization and controlled release of drug. *International Journal of Pharmaceutics*, 330 (2007) 164-174.

¹⁵⁸ Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

como de Condensación, el cual se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal, a través de la generación de un estado de sobre-saturación. Si se evapora líquido a partir de la disolución se obtiene un gel. La formación del sol y del gel está relacionada, en este caso, con el carácter ácido del esqueleto molecular o, más ampliamente, con el potencial Zeta o potencial electrocinético, el cual representa interacciones electrostáticas entre partículas y que regula la floculación y gelación. El pH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol.

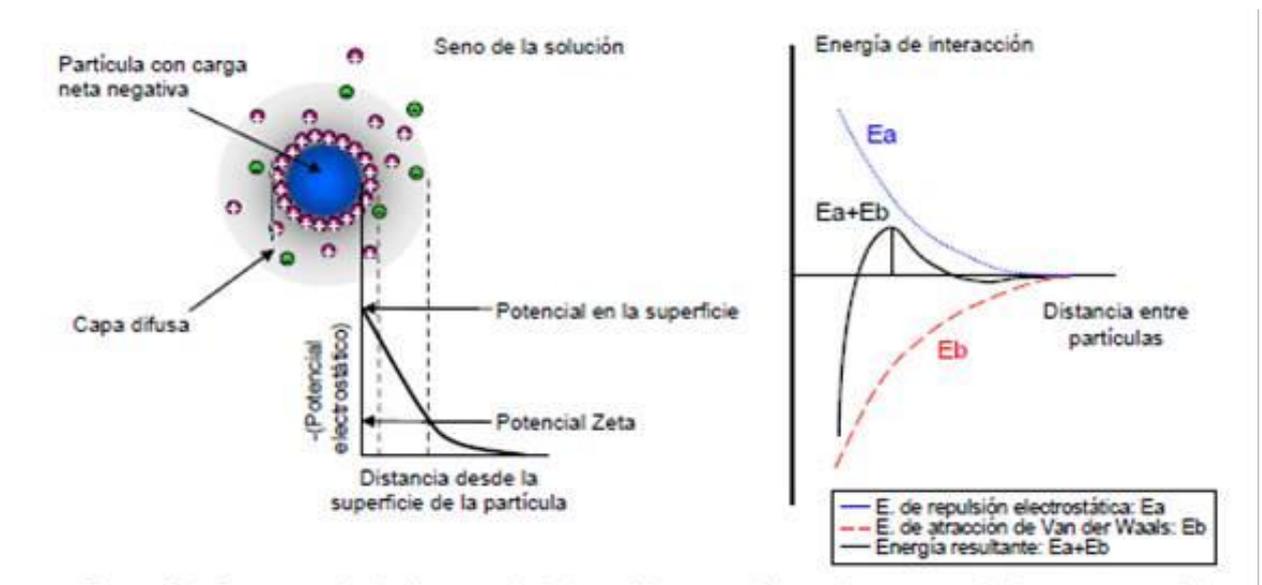


Figura 1.15. El pH influye sobre la solubilidad y la estabilidad del sol. La transición sol-gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y pH¹⁵⁹

2- El otro método es la vía química, basada en la hidrólisis-policondensación (sol químico) de alcóxidos (metálicos y no metálicos). Un alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$, donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, un radical etoxi: $-OCH_2CH_3$ proveniente del alcohol etílico. La hidrólisis del alcóxido o mezcla de varios alcóxidos se efectúa usualmente en una solución de alcohol, lo que permite generar una estructura polimérica. En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción en dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de policondensación. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello

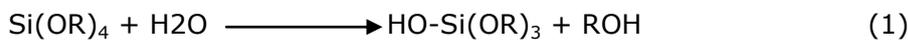
¹⁵⁹ <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html> Facultad de Ciencias Campus Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real Cádiz, España

que la hidrólisis para la formación de gel se lleva a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexanol como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles.

La transición es reversible en los geles físicos, debido a que la cohesión de las partículas es provocada por fuerzas electrostáticas superficiales, mientras que en los geles químicos, los polímeros se unen entre sí a través de enlaces covalentes haciendo la transición irreversible.

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

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



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



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse a través de una reacción de condensación, generando una molécula de agua (condensación silanol-silanol) o alcohol (condensación silanol-éster) y grupos siloxanos¹⁶⁰ (reacciones 3 y 4).

¹⁶⁰ Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.



Bajo la mayoría de las condiciones, la condensación comienza tan pronto como los grupos alcóxido son hidrolizados. Las concentraciones de -OH terminales y/o grupos -OR dependen de la cinética y de los mecanismos de hidrólisis y condensación, y están particularmente determinadas por la naturaleza del catalizador aplicado¹⁶¹.

La reacción de condensación puede continuar hasta construir una gran molécula dando lugar a una polimerización. La polimerización del alcóxido de silicio, por ejemplo, puede conducir a un complejo polimérico ramificado debido a que el monómero completamente hidrolizado es tetrafuncional [Si(OH)₄]. Por otro lado, bajo ciertas condiciones como baja concentración de agua, menos de cuatro ligandos van a ser capaces de condensar y por lo tanto, se obtiene una estructura levemente ramificada.

La polimerización puede describirse en las siguientes etapas:

- 1) polimerización de monómeros a polímeros
- 2) condensación de polímeros en cristales primarios
- 3) crecimiento de cristales primarios en partículas
- 4) unión de partículas formando cadenas y redes tridimensionales.

1.3.4. Parámetros que afectan el proceso sol-gel

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

¹⁶¹ Fidalgo, A., Ilharco, L., Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 347(2004) 128-137.

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

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

- Relación molar agua/alcóxido: La relación molar entre el agua y el alcóxido (R_h) tiene un efecto significativo sobre la microestructura del material obtenido¹⁶². De forma general, cuando la relación R_h es baja, la condensación vía alcohol es la reacción dominante y el período de gelación es más largo, lo que conduce a materiales más microporosos. Los geles preparados con mayor contenido de agua ($R_h > 4$) han mostrado estructuras más porosas y con mayores superficies específicas que los geles preparados con menor contenido de agua ($R_h < 4$)¹⁶³. Sin embargo, cuando la relación de agua a alcóxido es mayor a 10, la microestructura resulta sólo ligeramente dependiente del contenido de agua.
- Efecto del solvente: El papel del solvente en el proceso sol-gel es el de cosolvente, ya que el agua y el TEOS son inmiscibles y es necesario formar una sola fase en la reacción. Para elegir un solvente es necesario tener en cuenta

¹⁶² Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁶³ Ro, J.C., In, J.C., Structures and properties of silica gels prepared by the sol—gel method. Journal of Non-Crystalline Solids, 130 (1991) 8-17.

sus características: polaridad, momento dipolar, o si es prótico o aprótico. Los solventes próticos (metanol, etanol, formaldehído) favorecen la formación de iones hidronio más electrófilos, una mayor velocidad de hidrólisis y, en la etapa de condensación, forman puentes de hidrógeno con los grupos desprotonados. Por otro lado, los solventes apróticos (dimetil formamida, 1,4, dioxano, tetrahidrofurano) favorecen la formación de iones OH más nucleófilos.

- Catalizador de la reacción sol-gel: Brinker y Scherer¹⁶⁴ han estudiado el efecto del pH sobre la morfología y la estructura de poros. Cambiando el pH de la solución se afectan las velocidades relativas de hidrólisis y condensación y, por lo tanto, la morfología de las estructuras silíceas. A pH ácido, el crecimiento de partículas se detiene una vez que se alcanza un tamaño de 2 a 4 nm. A medida que el pH alcanza el punto isoeléctrico, los períodos de gelificación se incrementan y esto conduce a una sílice lineal o ramificada aleatoriamente que tiene una estructura altamente microporosa con diámetros de poro $< 2 \text{ nm}$ ¹⁶⁵. A pH bajo, cerca del punto isoeléctrico (pH = 2), las fuerzas de repulsión entre las partículas son bajas, las partículas chocan y forman una red continua que conduce a una red de gel. En el punto isoeléctrico de sílice, la velocidad de condensación es más lenta y continúa disminuyendo hasta pH = 6, donde alcanza un mínimo.

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

Curran y Stiegman¹⁶⁶ estudiaron la morfología de estructuras silíceas a concentraciones muy altas de ácido; por debajo del punto isoeléctrico los xerogeles

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

¹⁶⁵ Meixner, D.L., Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 223-232.

¹⁶⁶ Curran, M.D., Stiegman, A.E., Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. Journal of Non-Crystalline Solids, 249 (1999) 62-68.

secos se vuelven más mesoporosos. Esto es debido a la protonación de silanoles (SiOH) para producir ($-\text{SiOH}_2^+$), que son buenos grupos salientes y aumentan la velocidad de condensación. En general, el uso de los catalizadores ácidos favorece las condensaciones (formación de polímeros lineales) de polisiloxanos, mientras que catalizadores básicos promueven la hidrólisis (formación de polímeros ramificados o agregados esféricos).

- **Materiales compuestos orgánicos-inorgánicos:** Los silicatos modificados representan sistemas híbridos en los que se combinan varios tipos de precursores. Los grupos orgánicos unidos a la red de óxido por enlaces químicos estables cambian la estructura interna mediante la reducción del grado de entrecruzamiento. La cantidad de grupos silanoles superficiales disminuye y conduce a modificar la reactividad química y aumentar la hidrofobicidad^{167, 168}. Mediante el ajuste de la relación de tetraalcoxilano y alcóxido con alquilo sustituido, la estructura y la hidrofobicidad de la sílice pueden ser controlados. El tamaño de poros y el área superficial específica de la sílice aumenta al aumentar la longitud del grupo alquilo¹⁶⁹. La presencia de mesoporos es más significativa en los geles de sílice con cadenas alquilo más largas. Surfactantes, sales inorgánicas, proteínas o polímeros cargados también puede unirse a las redes de sílice a través de interacciones de van der Waals o hidrofóbicas¹⁷⁰. La presencia de estos agentes controla el tamaño de poros y la superficie específica del gel de sílice¹⁷¹. Los compuestos orgánicos también pueden servir como plantillas para controlar el tamaño de poros y se añaden al sol inicial, como en la producción de la sílice mesoporosa.

¹⁶⁷ Schmidt, H., Organic modification of glass structure new glasses or new polymers? *Journal of NonCrystalline Solids*, 112 (1989) 419-423.

¹⁶⁸ Mah, S.K., Chung, I.J., Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995) 252-259.

¹⁶⁹ Kusakabe, K., Sakamoto, S., Saie, T., Morooka, S., Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes. *Separation and Purification Technology*, 16 (1999) 139-146.

¹⁷⁰ Sanchez, C., Alonso, B., Chapusot, F., Ribot, F., Audebert, P., Molecular design of hybrid organicinorganic materials with electronic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 161166

¹⁷¹ Sato, S., Murakata, T., Suzuki, T., Ohgawara, T., Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives. *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 48804885.

- Este proceso sol-gel ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional, ya que permite¹⁷² obtener recubrimientos delgados que ofrecen excelente adhesión en sustratos metálicos o producir capas gruesas para proporcionar protección contra la corrosión¹⁷³; dar forma fácilmente a materiales dentro de geometrías complejas; obtener productos de alta homogeneidad química, debido a la alta pureza del precursor organometálico; emplear un método simple, económico y eficaz para producir revestimientos de alta calidad¹⁷⁴; trabajar a bajas temperaturas de procesamiento, con la posibilidad de controlar el tamaño y la morfología de las partículas¹⁷⁵; lograr excelentes matrices para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, considerando que los materiales dopados tienen la capacidad para preservar las propiedades químicas y físicas de los dopantes, lo que es muy importante para moléculas biológicas, o construir sensores biomédicos, o materiales para suministro controlado de fármacos¹⁷⁶ y, finalmente, la estructura porosa y el área superficial grande que se obtienen por este método son esenciales para el desarrollo de catalizadores y adsorbentes¹⁷⁷.

En conclusión (Figura 1.16), la técnica sol-gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura, con alta pureza y homogeneidad atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido lugar en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del "sintering" de los geles obtenidos desde los geles precursores.

¹⁷² Padmaja, G.V., Preparation of Orthosilicic Acid by Sol-Gel Technique using Tetraethyl orthosilicic acid (TEOS) and its applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5 (2015) 1-10.

¹⁷³ Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., Soucek, M.D., Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal*, 37 (2001) 381-398.

¹⁷⁴ Ayrál, A., Balzer, C., Dabadie, T., Guizard, C., Julbe, A., Sol-gel derived silica membranes with tailored microporous structures. *Catalysis Today*, 25 (1995) 219-224.

¹⁷⁵ Kaifeng, Y., Yupeng, G., Xuefeng, D., Jingzhe, Z., Zichen, W., Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method. *Materials Letters*, 59 (2005) 4013-4015.

¹⁷⁶ Smith, S., Shajesh, P., Mukundan, P., Nair, T.D.R., Warriar, K.G.K., Synthesis of biocompatible hydrophobic silica-gelatin nano-hybrid by sol-gel process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 55 (2007) 38-43.

¹⁷⁷ Agoudjil, N., Kermadi, S., Larbot, A., Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. *Desalination*, 223 (2008) 417-424.

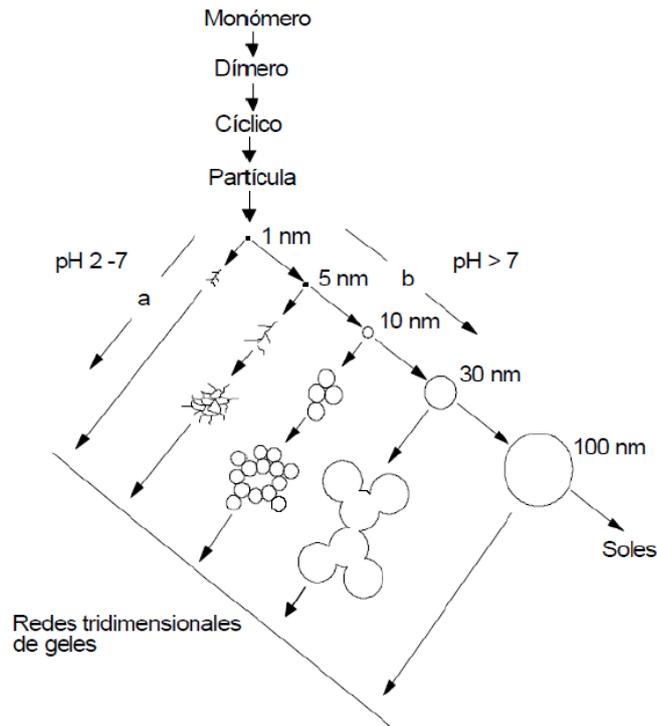


Figura 1.16. Comportamiento de polimerización de sílice acuosa:

- (a) en solución ácida o en presencia de sales floclulantes, las partículas se agregan en una red tridimensional y forman un gel;
 (b) en solución básica, las partículas crecen en tamaño, pero disminuye el número de las mismas.¹⁷⁸

1.3.5. Funcionalización con 3- aminopropiltriétosisilano (APS)

La modificación de la superficie de materiales como la sílice o las zeolitas¹⁷⁹, mediante enlaces covalentes es de especial importancia para la obtención de materiales híbridos con múltiples aplicaciones tecnológicas. La inmovilización de macromoléculas en la superficie de la sílice o del vidrio, junto con el 3-aminopropiltriétosisilano y glutaraldehído, han sido ampliamente utilizadas en el campo de la enzimología, así como en la preparación de columnas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)^{180,181}. Asimismo, se han encontrado aplicaciones

¹⁷⁸ Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

¹⁷⁹ José Vega-Baudrit, María Sibaja-Ballester, José Miguel Martín-Martínez, Patricia Vázquez, , Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 8(2), 8(2), 138-162, 2007

¹⁸⁰ Kollist-Siigur, K., Nielsen, T., Grøn, C., Hansen, P., Helweg, C., Jonassen, K., Jørgensen, O., Kirso, U. "Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic and fulvic acid HPLC column materials", J. Environmental Quality, 30, 526 (2001)

en el campo de la medicina^{182,183} y en el diseño de materiales híbridos avanzados¹⁸⁴. Diversos grupos de investigación^{185,186,187} han funcionalizado sílices mesoporosas con organosilanos por síntesis directa; mostrando que se formaba una monocapa unida covalentemente a la superficie de la sílice. Desde que Stöber et al. en 1968¹⁸⁸ desarrollaron un método simple que permite la obtención de nanopartículas de sílica a través de la policondensación del TEOS en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco,

se han incrementado estudios sobre la cinética y elucidación de mecanismos que expliquen la morfología y la incidencia de ciertos parámetros como la temperatura¹⁸⁹, la concentración de TEOS, amoníaco¹⁹⁰ o el tipo de solvente¹⁹¹ en el tamaño de partícula. Todo este interés es debido a sus propiedades tales como su alta área superficial y a la posibilidad de modificación de los grupos Si-OH de su

¹⁸¹ Chong, A.S.M., Zhao, X.S. "Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials", *J. Phys. Chem., B*, 107, 12650 (2003)

¹⁸² Shioji, S., Hanada, M., Hayashi, Y., Tokami, K., Yamamoto, H. "Continuous surface modification of silica particles for enzyme immobilization", *Advanced Powder Technology*, 14 (2), 231 (2003)

¹⁸³ Ginalska, G., Osinska, M., Uryniak, A. "A covalent method of gentamicina bonding to silica supports", *J. Biomaterials Applications*, 18, 279 (2004)

¹⁸⁴ Brunel, D., Blanc, A., Galarneau, A., Fajula, F. "New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals", *Catalysis Today*, 73, 139 (2002)

¹⁸⁵ Musante, L., Turallas, A.C., Romanelli, G., Vázquez, P. "Síntesis y caracterización de sílices modificadas para su uso como aditivos en sistemas poliméricos", IX Simposio Latinoamericano de Polímeros, VII Congreso Iberoamericano de Polímeros–SLAP 2004, c-2-25 (2004)

¹⁸⁶ Chong, A.S.M., Zhao, X.S., Kustedjo, A.T., Qiao, S.Z. "Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis", *Microporous & Mesoporous Materials*, 72, 33 (2004)

¹⁸⁷ Cauvel, A., Brunel, D., Drenzo, F. Garrone, E., Fubini, B. "Hydrophobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica", *Langmuir*, 13 (10), 2773 (1997).

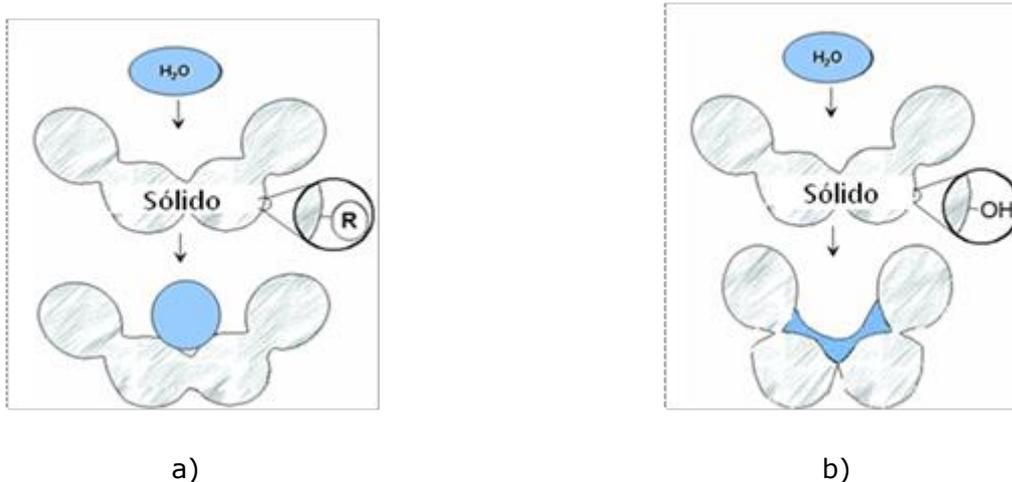
¹⁸⁸ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.

¹⁸⁹ A. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat, E. Duguet, S. Ravaine, "Synthesis of hybrid colloidal particles: From snowman-like to raspberry-like morphologies," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 284-285, pp. 78-83, Jan. 2006

¹⁹⁰ I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. Sipaut, J. Ismail, M. Bakar, R. Adnan, C. Chee, "An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles," *Colloids Surf. A*, vol. 294, pp. 102-110, Aug. 2007.

¹⁹¹ D.Green, J. Lin, Y. Lam, M. Hu, D. Schaefer, M. Harris, "Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 266, pp. 346-358, Jun. 2003.

superficie^{192,193}, éstas características las hacen adecuadas para un sin número de aplicaciones en diferentes áreas tales como el reforzamiento de polímeros y recubrimientos. La modulación y caracterización de la morfología y tamaño de las nanopartículas y la modificación de la superficie con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) para injertar grupos amino generando un sistema químicamente afín con matrices poliméricas tipo poliamidas o sistemas de intercambio iónico. En la Figura 1.17 se representa este injerto o funcionalización en un sólido como la sílice que posee grupos OH.



a) b)
 Figura 1.17. Esquema de la superficie de un sólido funcionalizado:
 a) Hidrofóbico; b) Hidrofílico

Sutra y colaboradores¹⁹⁴ mediante espectroscopia NMR-¹³C, han demostrado la presencia de grupos alcoxi residuales en sílices modificadas con 3-aminopropiltrióxido de silano. Los dos mecanismos propuestos para explicar el proceso de funcionalización de las sílices son el procedimiento sol-gel y la sustitución núcleo-fila. Para que se produzca el mecanismo sol-gel es necesario que 3 grupos silanol se condensen durante el injerto por lo cual la reacción de funcionalización no dejaría zonas hidrófilas en la superficie de la sílice (Figura 1.18b)¹⁹⁵. En el

¹⁹² L.T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 173, pp. 1–38, Feb. 2000.

¹⁹³ R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, T. Chaki, A. Bhowmicka, "Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties," *Polymer*, vol. 46, pp. 3343-3354, Feb. 2005.

¹⁹⁴ Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G, Nagy, J. "9Si and 13C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158(1-2), 21 (1999)

¹⁹⁵ Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G, Nagy, J. "9Si and 13C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 158(1-2), 21 (1999)

mecanismo de sustitución nucleofila (Figura 1.18b), el grupo Si-O-Si en la superficie, induce una interacción entre los grupos silanoles con el compuesto funcionalizante y conlleva la formación de dos grupos etoxi residuales. Asimismo, la funcionalización no elimina los grupos silanol superficiales completamente, lo que confiere un cierto grado de hidrofília a la sílice, el cual se explica por el efecto estérico del agente funcionalizante, el cual actuaría como una sombrilla, protegiendo a los grupos silanol superficiales del ataque de las moléculas del disolvente polar y por lo tanto disminuye la mojabilidad de la sílice.

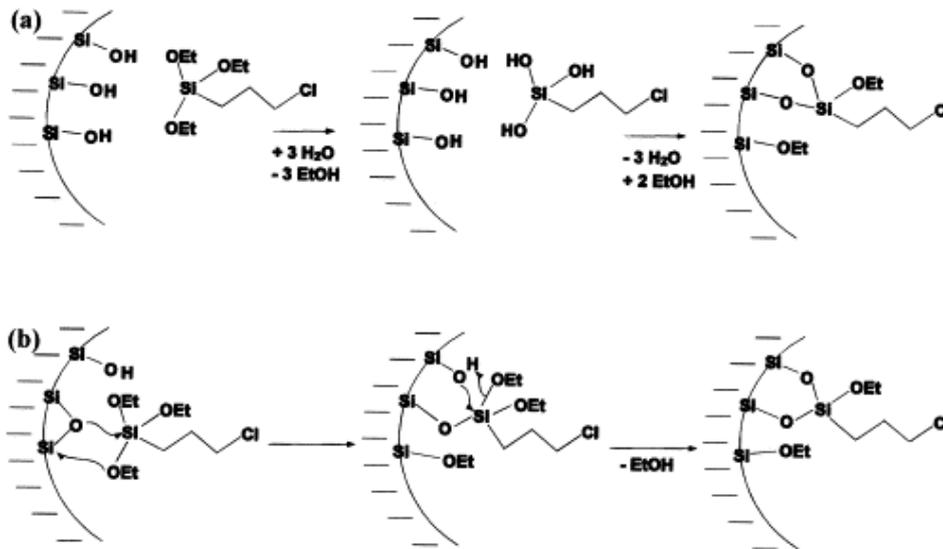


Figura 1.18. Diferentes mecanismos del proceso de injerto del 3-cloropropil-trietoxisilano en la superficie de una sílice: a) procedimiento sol-gel, y b) sustitución nucleofila.

En el contexto de este trabajo de Tesis se desarrollan nuevos materiales por el método sol-gel cuya capa activa está formada por óxidos de silicio empleando diferentes catalizadores para la obtención de los sólidos, con adición de Ag y Zn reciclado de pilas, para su impregnación en telas mediante el método pad-dry-cure y sol-gel, estudiando específicamente su actividad antifúngica y antibacteriana.



CAPÍTULO 2

Síntesis de matrices síliceas



PARTE I**2.I. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador ácido acético glacial con agregado de Carbón reciclado**

La sílice se preparó por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) (TEOS), como precursor. Debido a la naturaleza hidrofóbica de sus grupos orgánicos, el TEOS y el agua (H_2O) son inmiscibles en cualquier proporción. Para poder llevar a cabo la reacción de hidrólisis se debe añadir un disolvente común, también denominado co-disolvente, a ambos reactivos de partida, para proporcionar la miscibilidad necesaria. Este disolvente común suele ser un alcohol, aquí se usa etanol absoluto (Etanol). Finalmente, se seleccionó como catalizador ácido acético glacial (HAc), lo que indica que se está en presencia de hidrólisis ácida. Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron: 150 mmoles de precursor (TEOS, Aldrich 98%), 174 mmoles de catalizador (HAc, Anedra 99,7%), 745 mmoles de etanol absoluto (Etanol, J.T.Baker 99,97%) y 555 mmoles de agua destilada (H_2O , destilada en laboratorio).

El procedimiento general del trabajo fue colocar una porción del solvente Etanol (30 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N_2 , luego se adicionó el catalizador HAc (10 ml), el TEOS (34 ml) y el resto del solvente (13,5 ml). Por último, bajo campana de gases en condiciones ambiente controlada, se adicionaron 10 ml de H_2O .

Se agregaron tres concentraciones diferentes del carbón proveniente del reciclado de pilas (Carbón): 0,1%, 1,0% y 10,0% (p/p) Carbón. Este agregado se realizó en atmosfera ambiental, con la última porción de Etanol (13,5 ml) y de agua destilada (10 ml), independientemente de la cantidad de Carbón adicionada. Posteriormente, la mezcla de reacción se continuó trabajando bajo campana, se colocó en platinas con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Las muestras que contenían Carbón se agitaron durante 24 h, debido a que sin agitación el Carbón decantaba y no podría obtenerse un gel con distribución homogénea del mismo. Una vez secas a temperatura ambiente, todas las muestras se calcinaron a 150 °C durante 1 h. Luego se colocaron en frascos color caramelo para su almacenamiento. Se obtuvieron en todos los casos una cantidad de muestra cercana a 10,0 g. En el Esquema 2.1 se representa un gráfico del procedimiento descrito en los párrafos anteriores y a continuación en la Tabla 2.1 se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo.

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

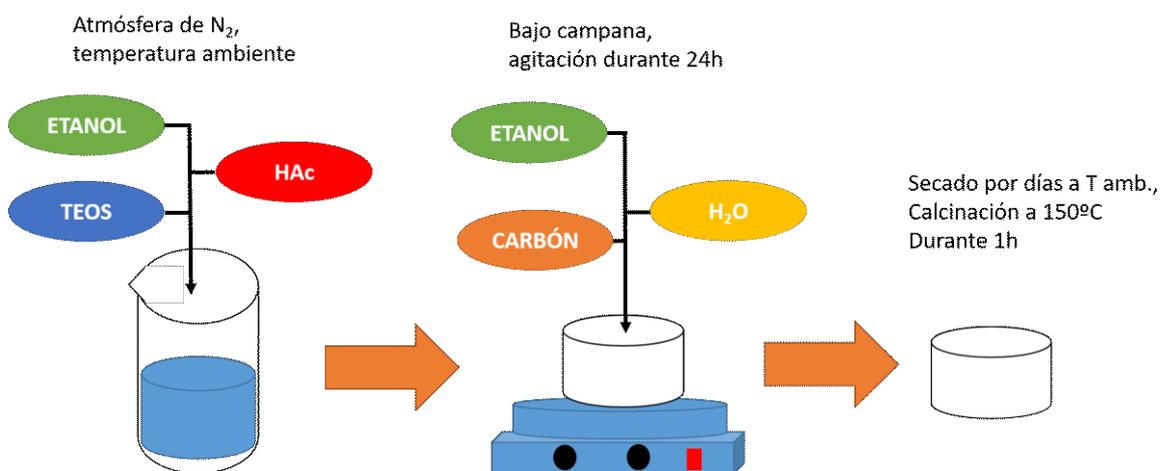
K: sílice

1: 0,1% (p/p) C

2: 1,0% (p/p) C

3: 10,0% (p/p) C

HAc: ácido acético glacial



Esquema 2.1. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador con adición de carbón reciclado

Tabla 2.1. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador.

Reactivos	KHA	K1HA	K2HA	K3HA
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
Carbón (g)	–	0,1	1,0	10,0

2.I.1. Funcionalización con 3-aminopropiltriétoxisilano de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.I. fueron funcionalizados con 3-aminopropiltriétoxisilano (APS, Aldrich 98%), en una relación molar 1:1. El procedimiento utilizado para llevar a cabo la funcionalización se realizó en atmosfera ambiente, pesando 1 g de sólido de la muestra seleccionada, al que se le adicionó 25 ml de una solución de Etanol que contenía 0,25 ml de APS. Esa mezcla se agitó durante 15 min, posteriormente se filtró por vacío, con embudo tipo Buchner y se secó en mufla durante 100 °C a 1 h.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras funcionalizadas fue usar la letra "f" unida a la nomenclatura correspondiente a cada sólido sintetizado.

2.I.2. Impregnación con nitrato de plata de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.1.

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.I.1. fueron puestos en contacto con una solución de nitrato de plata (AgNO_3 , Aldrich 99,9%) usando el método de impregnación a humedad incipiente. Esta técnica, también llamada a llenado de poros, consiste en poner en contacto un volumen de solución impregnante, en este caso, la solución conteniendo la sal de Ag en igual proporción al volumen de poros del sólido a usar (muestras sintetizadas anteriormente). Este volumen de poros es previamente determinado humedeciendo una masa determinada del sólido con el solvente a ser usado. El procedimiento se realizó en una placa de Petri chica, donde se colocaron 5 g de sólido funcionalizado con APS (Ítem 2.I.1), agregando lentamente, para una mejor difusión del líquido en el sólido, 5 ml de las diferentes soluciones impregnantes de nitrato de plata cuyas concentraciones fueron: 1%, 2% y 4% (P/V) de AgNO_3 .

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la impregnación con AgNO_3 fue adicionándole el símbolo Ag.

2.I.3. Impregnación con acetato de plata de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.1.

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.I.1. fueron puestos en contacto con una solución de acetato de plata (CH_3COOAg , Aldrich 99,9%) usando el método de impregnación a humedad incipiente. La definición y procedimiento de esta técnica fue descrita en el ítem anterior (Ítem 2.I.2). En este caso a los sólidos funcionalizados, 5 g para todos los sólidos sintetizados, se los impregnó con 5 ml de una solución 2% (P/V) de CH_3COOAg .

PARTE II**2.II. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio**

En este caso para comparar la estructura del gel obtenida mediante catálisis ácida en el ítem 2.I. se utilizó catálisis básica, usando hidróxido de amonio. Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron las mismas que las anteriores: 150 mmoles de precursor (TEOS, Aldrich 98%), 174 mmoles de catalizador (NH_4OH , J.T.Baker 28/30%(v/v)), 745 mmoles de etanol absoluto (Etanol, J.T.Baker 99,97%) y 555 mmoles de agua destilada (H_2O , destilada en laboratorio).

El procedimiento consistió en colocar una porción del solvente Etanol (30 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N_2 , luego se adicionó el catalizador NH_4OH (23,5 ml) y el precursor TEOS (34 ml). Por último, bajo condiciones de atmósfera controlada, el resto del solvente (13,5 ml) y 10 ml de H_2O fueron adicionados.

Se agregaron tres concentraciones diferentes del Carbón proveniente del reciclado de pilas: 0,1%, 1,0% y 10,0% (p/p) C. Este agregado se realizó en atmósfera ambiental, con la última porción de Etanol (13,5 ml) y de agua destilada (10 ml), independientemente de la cantidad de Carbón adicionada. Posteriormente, la mezcla se agitó bajo campana de gases en condiciones ambiente, se colocó en platinas con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Las muestras que contenían Carbón se agitaron durante 24 h, debido a que sin agitación el Carbón decantaba y no podría obtenerse un gel con distribución homogénea. Una vez secas a temperatura ambiente, todas las muestras se calcinaron a 150 °C durante 1 h. Luego se colocaron en frascos color caramelo para su almacenamiento. Se obtuvieron en todos los casos una cantidad de muestra cercana a 10,0 g. En el Esquema 2.2 se representa un gráfico del procedimiento descrito y a continuación en la Tabla 2.2. se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis.

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

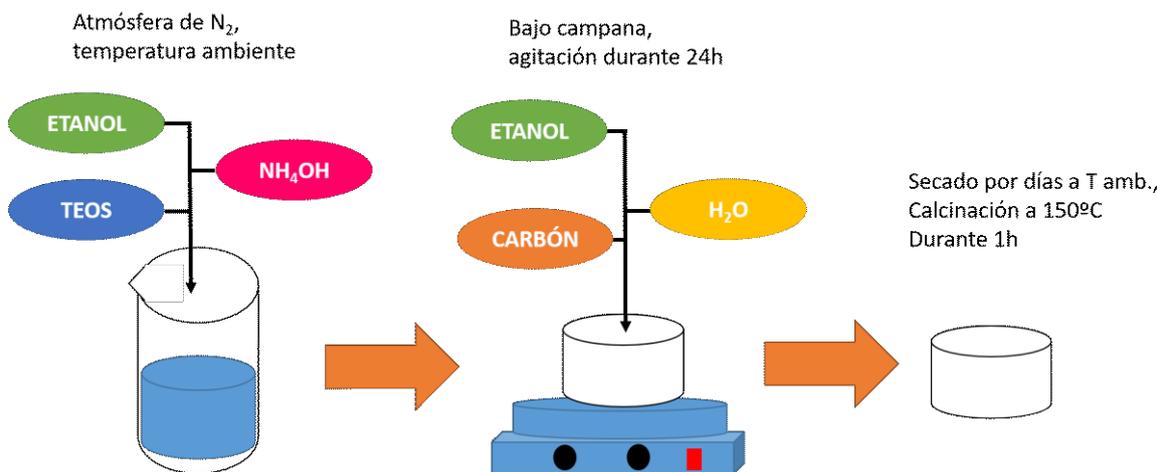
K: sílice

1: 0,1% (p/p) C

2: 1,0% (p/p) C

3: 10,0% (p/p) C

B: Hidróxido de amonio



Esquema 2.2. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador con adición de Carbón reciclado

Tabla 2.2. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador.

Reactivos	KB	K1B	K2B	K3B
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
NH ₄ OH (ml)	23,5	23,5	23,5	23,5
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
Carbón (g)	–	0,1	1,0	10,0

2.II.1. Funcionalización con 3-aminopropiltriétoxissilano (APS)

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.II. fueron funcionalizados con 3-aminopropiltriétoxissilano (APS, Aldrich 98%), en una relación molar 1:1. El procedimiento utilizado para llevar a cabo la funcionalización se realizó siguiendo los pasos del ítem 2.I.1.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras funcionalizadas fue usar la letra f unida a la nomenclatura correspondiente a cada sólido sintetizado.

2.II.2. Impregnación con nitrato de plata

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.II.1 fueron puestos en contacto con una solución de nitrato de plata usando el método de impregnación a humedad incipiente. Esta técnica fue descrita en el ítem 2.I.2. El procedimiento se realizó en una placa de Petri chica, donde se colocaron 5 g de sólido funcionalizado (Ítem 2.I.1), agregando lentamente, para una mejor difusión del líquido en el sólido, 5 ml de las diferentes soluciones impregnantes de nitrato de plata cuyas concentraciones fueron: 1%, 2% y 4% (P/V) de AgNO_3 . La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la impregnación con AgNO_3 fue adicionándole el símbolo Ag.

PARTE III

2.III. Inclusión de plata en sílices

El procedimiento de síntesis fue equivalente al descrito previamente para las muestras sintetizadas con ácido acético o hidróxido de amonio como catalizador y TEOS como precursor, realizándose el agregado de acetato de plata o nitrato de plata en solución etanólica, con y sin agregado de carbón extraído de las pilas. La mezcla de reactivos se realizó bajo atmósfera de N_2 , a temperatura ambiente, colocando en primer lugar una porción del solvente Etanol (30,0 ml) y a continuación el catalizador correspondiente: HAc (10,0 ml), HNO_3 (12,0 ml) o NH_4OH (23,5 ml), respectivamente. A continuación se agregó el precursor TEOS (34,0 ml) y la cantidad de 4,0 g de AgNO_3 o de AgAc. Por último, bajo condiciones de atmósfera controlada, se adicionó el resto del solvente Etanol (13,5 ml) y 10 ml de H_2O . En esta etapa, a determinadas muestras se les agregó 10,0 g de Carbón, siguiendo el procedimiento de la síntesis previa con este compuesto (PARTE I). Las muestras se dejaron envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco y se colocaron finalmente en frascos color caramelo para su almacenamiento. Se obtuvieron en todos los casos una cantidad de muestra cercana a 10,0 g. La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la síntesis realizada con HAc como catalizador y AgAc incluido, representada en el Esquema 2.3., fue la siguiente:

K: sílice

3:10% (p/p) C

I: AgAc.

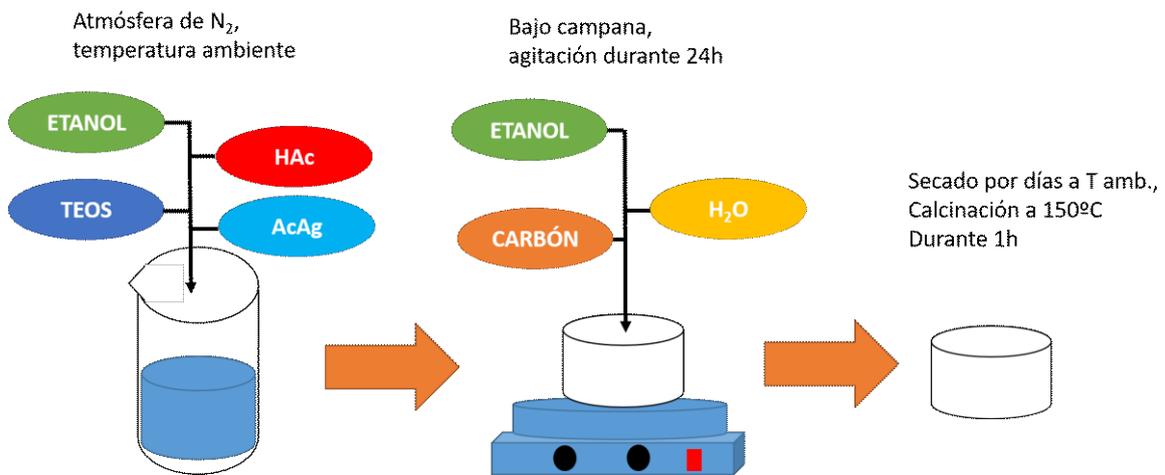
La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la síntesis realizada con ácido nítrico como catalizador y AgAc incluido, representada en el Esquema 2.4., fue la siguiente:

K: sílice

3:10% (p/p) C

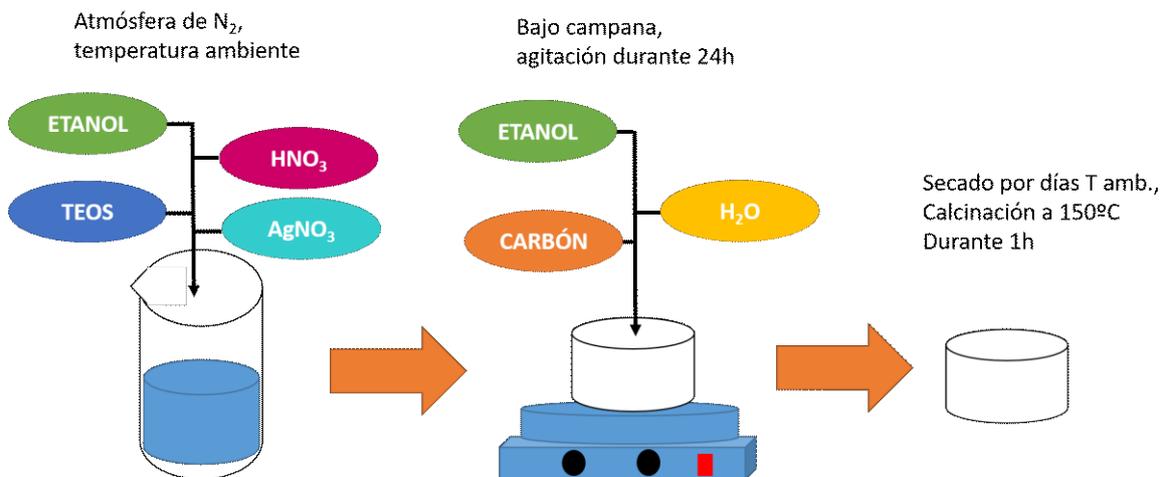
I2:AgNO₃.

• **Sílice con ácido acético y acetato de plata con 10% Carbón**



Esquema 2.3. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador con adición de Carbón reciclado e inclusión de acetato de plata.

• **Sílice con ácido nítrico y nitrato de plata con 10% Carbón**



Esquema 2.4. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y ácido nítrico como catalizador con adición de Carbón reciclado e inclusión de nitrato de plata.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la síntesis realizada con hidróxido de amonio como catalizador y AgNO_3 incluido, representada en el Esquema 2.5., fue la siguiente:

K: sílice

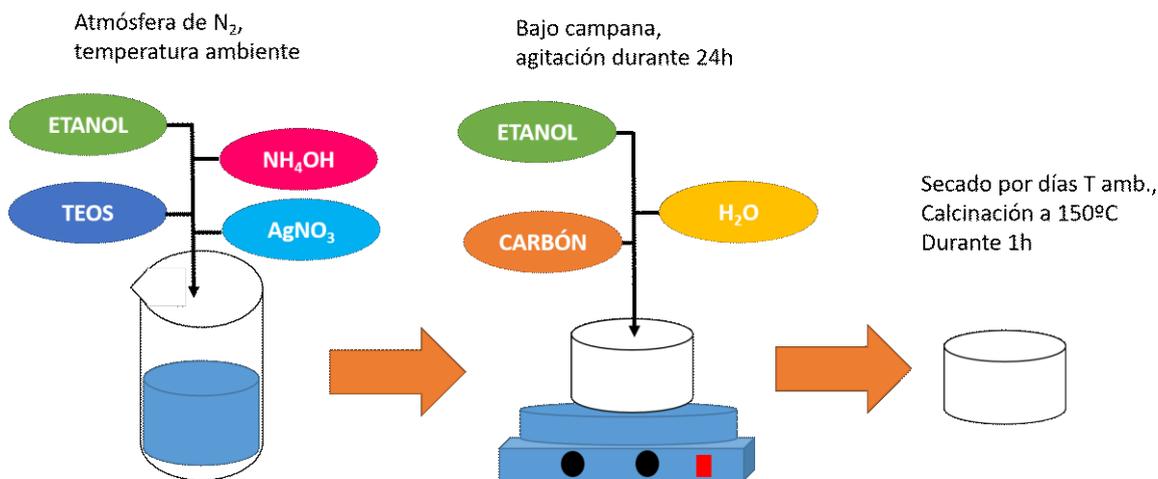
B: NH_4OH

3: 10,0% (p/p) C

I: AgNO_3

A continuación en la Tabla 2.3.se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo y descritas en Item 2.III.

- **Sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata con 10%C**



Esquema 2.5. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y hidróxido de amonio como catalizador con adición de carbón reciclado e inclusión de nitrato de plata

Tabla 2.3. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor, diferentes catalizadores para la hidrólisis sol-gel e inclusión de plata.

Reactivos	KBI	K3BI	KI	K3I	KI2	K3I2
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5
NH ₄ OH (ml)	23,5	23,5	---	---	---	---
HAc (ml)	---	---	10,0	10,0	---	---
HNO ₃ (ml)	---	---	---	---	12,0	12,0
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
AgNO ₃ (g)	0,4	0,4	---	---	0,4	0,4
AgAc (g)	---	---	0,4	0,4	---	---
Carbón (g)	—	1,0	---	1,0	---	1,0

PARTE IV

2.IV. Síntesis de sílices por el método sol-gel

- **A) Catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata.**

Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron: 150 mmoles de precursor (TEOS, Aldrich 98%), 174 mmoles de catalizador (HAc, Anedra 99,7%), 745 mmoles de etanol absoluto (Etanol, J.T.Baker99,97%) y 555 mmoles de agua destilada (H₂O, destilada en laboratorio). El procedimiento general del trabajo fue colocar una porción del solvente Etanol (30 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N₂, luego se adicionó el catalizador HAc (10 ml), el TEOS (34 ml) y el resto del solvente (13,5 ml). Por último, bajo campana de gases en condiciones ambiente controlada, se adicionaron 10 ml de H₂O. Se agregaron tres concentraciones diferentes de óxido de Zinc comercial (ZnO, Anedra): 0,1%, 0,5% y 10,0% (p/p) de ZnO. Con el objetivo de comparar los distintos elementos antimicrobianos se realizó una síntesis con el agregado de ZnO/AgAc en una

relación 1:1, a una muestra base. Se obtuvieron en todos los casos una cantidad de muestra cercana a 10,0 g.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas y representada en el Esquema 2.6., fue la siguiente:

K: sílice

HAc: Ácido acético

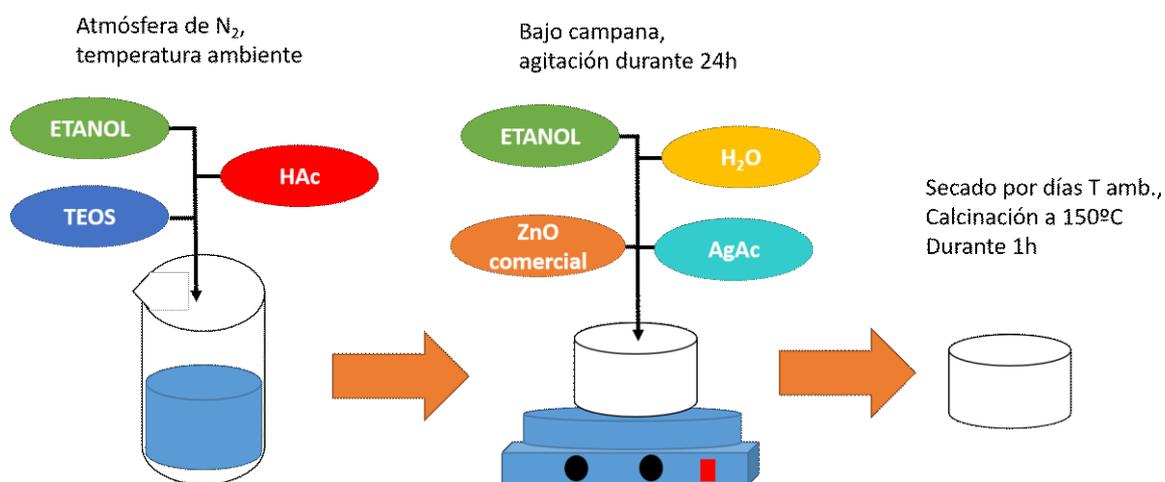
1Zn:1,0% (p/p) ZnO

5Zn:5,0% (p/p) ZnO

10Zn:10,0% (p/p) ZnO

5Ag:5,0% (p/p) AgAc

A continuación en la Tabla 2.4. se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo y descritas en Item 2.IV.A



Esquema 2.6. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador con adición de óxido de zinc comercial.

Tabla 2.4. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor, ácido acético como catalizador e inclusión de óxido de zinc.

Reactivos	KHA1Zn	KHA5Zn	KHA10Zn	KHA5Zn5Ag
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H₂O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO (g)	0,1	0,5	1,0	0,5
AgAc (g)	–	–	–	0,5

- **B) Catalizador hidróxido de amonio y agregado de óxido de zinc comercial con acetato de plata y sin acetato de plata.**

Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron las mismas que las anteriores: 150 mmoles de precursor (TEOS, Aldrich 98%), 174 mmoles de catalizador (NH₄OH, J. T. Baker 28/30 % v/v), 745 mmoles de etanol absoluto (Etanol, J. T. Baker 99,97%) y 555 mmoles de agua destilada (H₂O, laboratorio).

El procedimiento consistió en colocar una porción del solvente Etanol (30 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N₂, luego se adicionó el catalizador HAc (10 ml), el TEOS (34 ml) y el resto del solvente (13,5 ml). Por último, bajo campana de gases en condiciones ambiente controlada, se adicionaron 10 ml de H₂O. Se agregaron tres concentraciones diferentes de óxido de Zinc comercial (ZnO, Anedra): 0,1%, 0,5% y 10,0% (p/p) de ZnO. Con el objetivo de comparar los distintos elementos antimicrobianos se realizó una síntesis con el agregado de ZnO/AgAc en una relación 1:1, a una muestra base. Se obtuvieron en todos los casos una cantidad de muestra cercana a 10,0 g.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas y representada en el Esquema 2.7., fue la siguiente:

K: sílice

B: Hidróxido de amonio

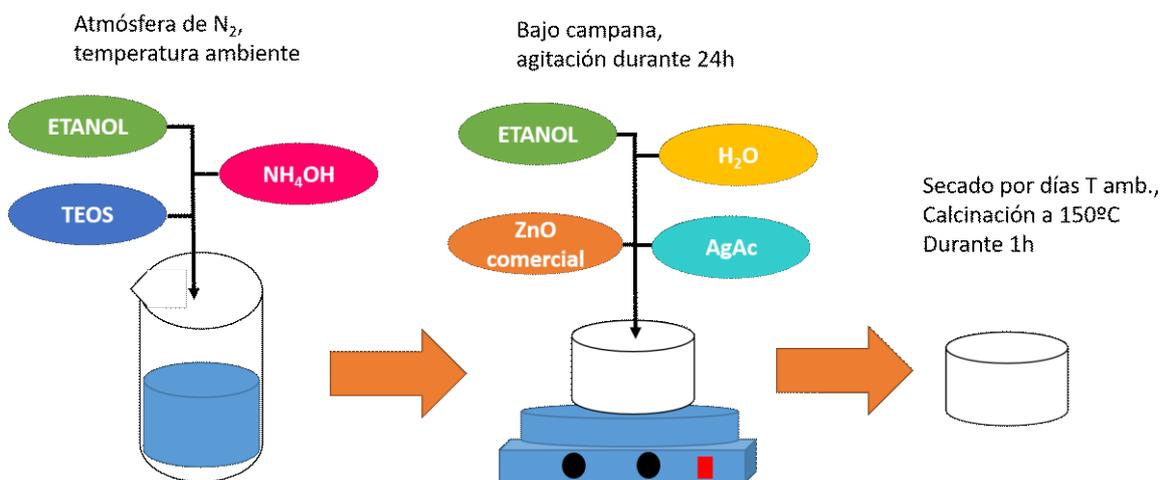
1Zn:1,0% (p/p)ZnO

5Zn:5,0% (p/p)ZnO

10Zn:10,0% (p/p)ZnO

5Ag:5,0% (p/p) AgAc

A continuación en la Tabla 2.5.se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo y descritas en Item 2.V.B.



Esquema 2.7. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor e hidróxido de amonio como catalizador con adición de óxido de zinc comercial.

Tabla 2.5. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor, hidróxido de amonio como catalizador e inclusión de óxido de zinc.

Reactivos	KB1Zn	KB5Zn	KB10Zn	KB5Zn5Ag
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol(ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
NH₄OH (ml)	23,5	23,5	23,5	23,5
H₂O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO (g)	0,1	0,5	1,0	0,5
AgAc (g)	–	–	–	0,5

PARTE V

2.V. Síntesis de sílices por el método sol-gel: catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc extraído de pilas

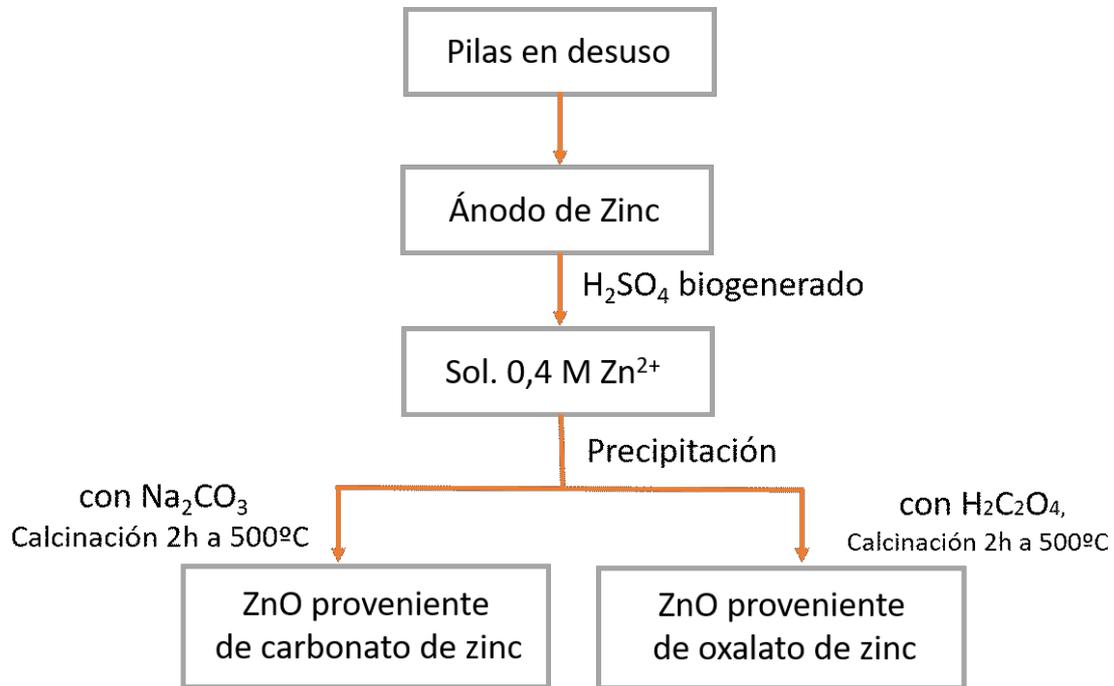
Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron: 150 mmoles de precursor (TEOS, Aldrich 98%), 174 mmoles de catalizador (HAc, Anedra 99,7%), 745 mmoles de etanol absoluto (Etanol, J.T.Baker 99,97%) y 555 mmoles de agua destilada (H₂O, laboratorio).

El procedimiento consistió en colocar una porción del solvente Etanol (15 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N₂, luego se adicionó el catalizador HAc (5 ml), el TEOS (17 ml) y el resto del solvente (6,75 ml). Por último, bajo campana de gases en condiciones ambiente controlada, se adicionaron 5 ml de H₂O.

Dentro de la campana se adicionó 10% P/P de óxido de Zinc proveniente del reciclado de pilas. Se llevaron a cabo dos síntesis debido a que los óxidos de zinc provienen uno del carbonato de zinc (PC) y otro del oxalato de zinc (PO)¹⁹⁶.

¹⁹⁶Tesis Doctoral: "Estudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a partir del reciclado de pilas como fases activas y soportes en la remoción de compuestos orgánicos volátiles y otras aplicaciones." Victoria Gallegos, 2017

Se obtuvieron en ambos casos una cantidad de muestra cercana a 5,0 g. Los pasos a seguir se muestran en el Esquema 2.7.



Esquema 2.8. Etapas empleadas en la recuperación del óxido de zinc a partir de las pilas.

La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a las síntesis realizadas y representada en el Esquema 2.8., fue la siguiente:

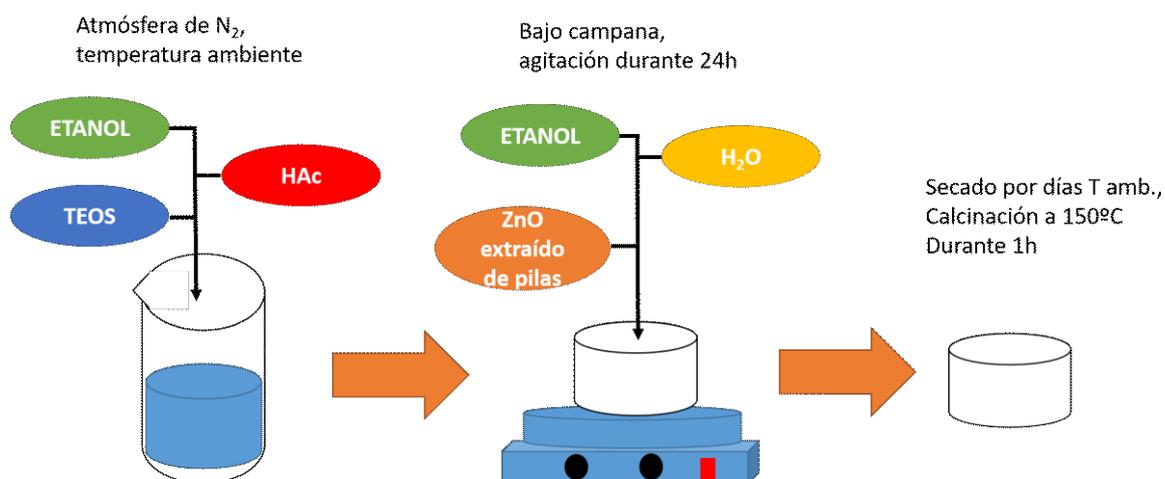
K: sílice

HA: Ácido acético

Zn: 10,0% (p/p) ZnO

PC: óxido de zinc proveniente de carbonato de zinc

PO: óxido de zinc proveniente de oxalato de zinc



Esquema 2.8. Etapas de la síntesis empleada para la obtención de los sólidos usando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador con adición de óxido de zinc proveniente del reciclado de pilas.

A continuación en la Tabla 2.6 se tabulan las cantidades de reactivos empleadas en las síntesis llevadas a cabo y descritas en Item 2.V., tanto para óxido de zinc proveniente de carbonato de zinc (PC) como para el proveniente de oxalato de zinc (PO).

Tabla 2.6. Composición de las síntesis llevadas a cabo con TEOS como precursor, ácido acético como catalizador e inclusión de óxido de zinc proveniente del reciclado de pilas.

Reactivos	KHAZn (PC)	KHAZn (PO)
TEOS (ml)	17,0	17,0
Etanol (ml)	21,75	21,75
HAc (ml)	5,0	5,0
H ₂ O (ml)	5,0	5,0
ZnO (g)	0,5	0,5

PARTE VI**2.VI. Técnicas de caracterización**

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

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

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

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

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

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) (Apéndice IV). Los espectros se obtuvieron empleando un equipo FT-IR Bruker IFS 66 y pastillas de la muestra en BrK. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en un rango comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Propiedades texturales (Apéndice V). El área superficial específica (SBET), el volumen de poros y el diámetro medio de poros de los sólidos sintetizados se determinó por adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura de N₂ líquido, usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100. La muestra se desgasificó previamente a 100 °C por un período de 1 h. El error de la técnica para las medidas de área superficial (SBET) se encuentra entre 2 y 10 m²/g

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

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

PARTE I

Como se anticipó en la Introducción (Capítulo 1), el proceso sol-gel describe la transición de un sistema líquido, principalmente coloidal, a un gel que es una fase sólida. En tanto, un sol se define como un sistema coloidal de carácter líquido en el que las partículas dispersas son moléculas sólidas cuyas dimensiones están en el rango coloidal (1-1000 nm). Un gel es un sistema coloidal de carácter sólido en el que la sustancia dispersa forma una red continua, ramificada y consistente, interpenetrada por un sistema fluido¹⁹⁷. Los geles generalmente se clasifican según el medio de dispersión aplicado: hidrogel o aquagel, alcogel y aerogel para agua, alcohol y aire, respectivamente¹⁹⁸. El método sol-gel permite obtener los nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos que no existen naturalmente. Se pueden obtener hidrogeles con una microestructura, homogeneidad y pureza óptimas utilizando el método sol-gel por hidrólisis y condensación de alcóxidos, a temperatura ambiente o cerca de la misma. En este método, la cinética de varias reacciones químicas se puede controlar fácilmente por la baja temperatura de procesamiento y por las condiciones a menudo diluidas. La nucleación y el crecimiento de las partículas coloidales primarias también se pueden controlar para obtener partículas con forma y distribución de tamaño dadas. Además, la distribución de los poros y la fase cristalina o amorfa también se puede adaptar. El método sol-gel ofrece ventajas para sistemas mixtos en el que se requiere homogeneidad química^{199,200}, como es el caso del agregado del carbón obtenido de las pilas recicladas. Por otra parte, si se realiza la modificación química de la superficie de la sílice, la superficie del gel de sílice puede volverse hidrófoba y las moléculas de agua serán repelidas²⁰¹. La hidrofobicidad de los geles se puede lograr mediante dos métodos: modificación química de la superficie del gel, mediante reactivos gaseosos²⁰² o por modificación de la superficie de las partículas coloidales

¹⁹⁷Gesser, H. D., Goswami, P. C. Aerogels and related porous materials. *Chemical Reviews*, 89(4), 765-788, 1989.

¹⁹⁸SoleimaniDorcheh, A., Abbasi, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1-3), 10-26, 2008.

¹⁹⁹Kirkbir, F., Murata, Hideaki, Meyers, Douglas, Chaudhuri, S. R., Sarkar, Arnab. Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6(3), 203-217, 1996.

²⁰⁰Pierre, A. C. Introduction to sol-gel processing. United States of America: Kluwer Academic publishers, 1998.

²⁰¹Venkateswara Rao, A., Bhagat, S. D. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process. *Applied Surface Science* 252, 4289-4295, 2006.

²⁰²Leboda, R. Use of thermal analysis to follow the modification of the skeleton structures of silica gels with alcohols and water vapour. *Journal of Thermal Analysis*, 13(2), 213-222, 1978.

mediante la incorporación de ciertos aditivos químicos en el alcohol²⁰³. El último método se basa en la sustitución del hidrógeno del grupo OH con algunos grupos orgánicos (alquilo o arilo). Las reacciones fueron descritas en la Introducción (Capítulo 1). En la mayoría de los casos, las reacciones realizadas con la participación de sitios de superficie de sílice se clasifican como procesos heterolíticos de sustitución, adición, eliminación o reorganización. En un amplio grupo de reacciones, el ataque se realiza mediante un reactivo electrofílico a un átomo de oxígeno de un grupo silanol de superficie. Incluye la reacción de la sustitución de protones electrofílicos, por ejemplo, la interacción de trimetilmetoxisilano y etilenimina con grupos silanol de superficie representa un ejemplo típico de una reacción que se desarrolla en la superficie de la sílice²⁰⁴.

2.I. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador ácido acético glacial con agregado de Carbón reciclado

En la Figura I.1 se presentan las muestras sintetizadas de sílices con diferentes concentraciones de Carbón cuyas imágenes fueron obtenidas digitalmente (Capítulo 2, Experimental, PARTE I, Ítems 2.1; 2.I.1; 2.I.2 y 2.I.3, respectivamente). Para recordar las síntesis con Carbón de las sílices sintetizadas se muestra la Tabla I.1:

Tabla I.1. Composición de las muestras correspondientes a la Parte I

Reactivos	KHA	K1HA	K2HA	K3HA
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
Carbón (g)	–	0,1	1,0	10,0

Se puede observar en la Tabla que la cantidad de TEOS (ml), Etanol (ml), ácido acético (ml) y H₂O (ml) es la misma al aumentar la cantidad de Carbón adicionada. La sílice obtenida se torna homogéneamente más oscura, manteniendo una

²⁰³Venkateswara Rao, A., Pajonk, G. M. Effect of methyltrimethoxysilane as a coprecursor on the optical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3), 202-209, 2001.

²⁰⁴Auner, N., Weis, J. *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials*. *Angewandte Chemie* (Vol. 118). New York: WILEY-VCH, 1998.

estructura de gel vidrioso en todos los casos. Si observamos la Figura I.1, la muestra KHA es la obtenida con ácido acético y es tomada como muestra control al no tener Carbón, mientras que las otras imágenes proporcionan una coloración del gris claro al gris oscuro para contenidos mayores de Carbón. Para los 3 casos presentados, el tamaño de las partículas obtenidas, ya secas, no es significativa comparada con la KHA y frente a las distintas cantidades de Carbón usadas.

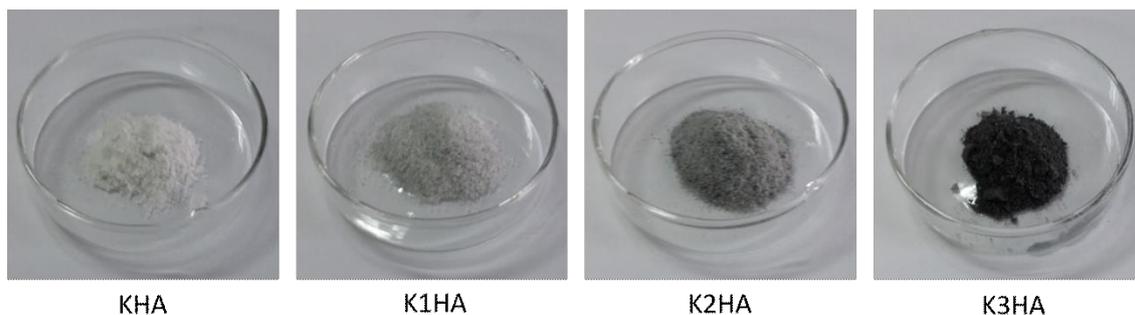


Figura I.1. Fotografías de las sílices, precursor TEOS y catalizador ácido acético.

La catálisis ácida será discutida en la Parte II comparándola con la catálisis básica. Después de esta comparación sólo visual, se discutirán más adelante las micrografías SEM y TEM de cada una de estas muestras, pero es importante remarcar que la transición sol-gel se alcanza cuando la red se forma. El líquido del poro aún contiene partículas condensadas y el ordenamiento estructural del esqueleto del gel está comenzando, por lo tanto, los geles necesitan reposar un cierto período de tiempo para ser secados y las variaciones se podrán observar cuando se analicen las propiedades texturales.

La sílice (SiO_2) obtenida por la técnica sol-gel es generalmente amorfa. El estado amorfo (etimológicamente "sin forma"), es un estado excepcional de la materia en la naturaleza, puesto que normalmente una sustancia se presenta, en condiciones habituales de presión y temperatura, en su estado cristalino, líquido o gas. Sin embargo, actualmente la utilización de materiales sintéticos amorfos es una práctica normal en diversas aplicaciones tecnológicas. En la Figura I.2 se muestra la conversión de un sistema coloidal sol a gel, que seca es la sílice amorfa. Las partículas del sol se agregan hasta formar una red que va, con el tiempo, ocupando todo el volumen del líquido²⁰⁵.

²⁰⁵José A. Díaz Fraile, AerogelesBioactivos Para Ingeniería Tisular Ósea, Universidad de Sevilla, 2017



Figura I.2. Conversión del sol a gel por la técnica de sol-gel²⁰⁶.

En el presente trabajo la determinación de la estructura de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura I.3 se presentan los diagramas de las muestras de SiO₂ mostradas en la Tabla I.1. Basándose en estudios bibliográficos de XRD se confirmó el carácter amorfo de las muestras de sílice con Carbón, que presentan solamente amplios picos en el intervalo 15-30° 2θ²⁰⁷ y se observó la banda ubicada alrededor de 23° 2θ, que es la difracción típica de este tipo de sílice. Como conclusión parcial puede observarse la estructura amorfa de la sílice, independientemente de la cantidad de Carbón que contenga.

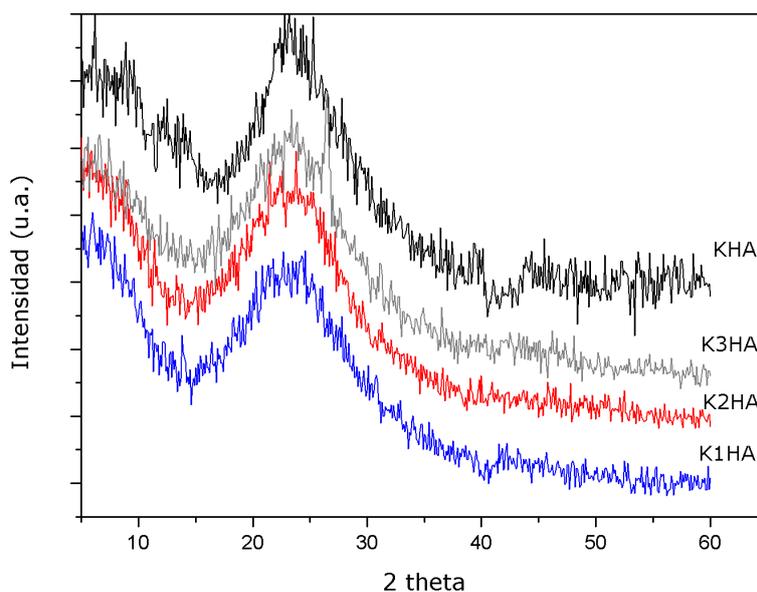


Figura I.3. Difractogramas de las muestras de sílice con Carbón.

Continuando con las caracterizaciones de las muestras sintetizadas y ya presentadas, se estudiaron las propiedades ácidas de las mismas, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del

²⁰⁶ José A. Díaz Fraile, Aerogel Bioactivos Para Ingeniería Tisular Ósea, Universidad de Sevilla, 2017

²⁰⁷ Czarnobaj, K., Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs. Drug delivery, 15 (2008) 485-492.

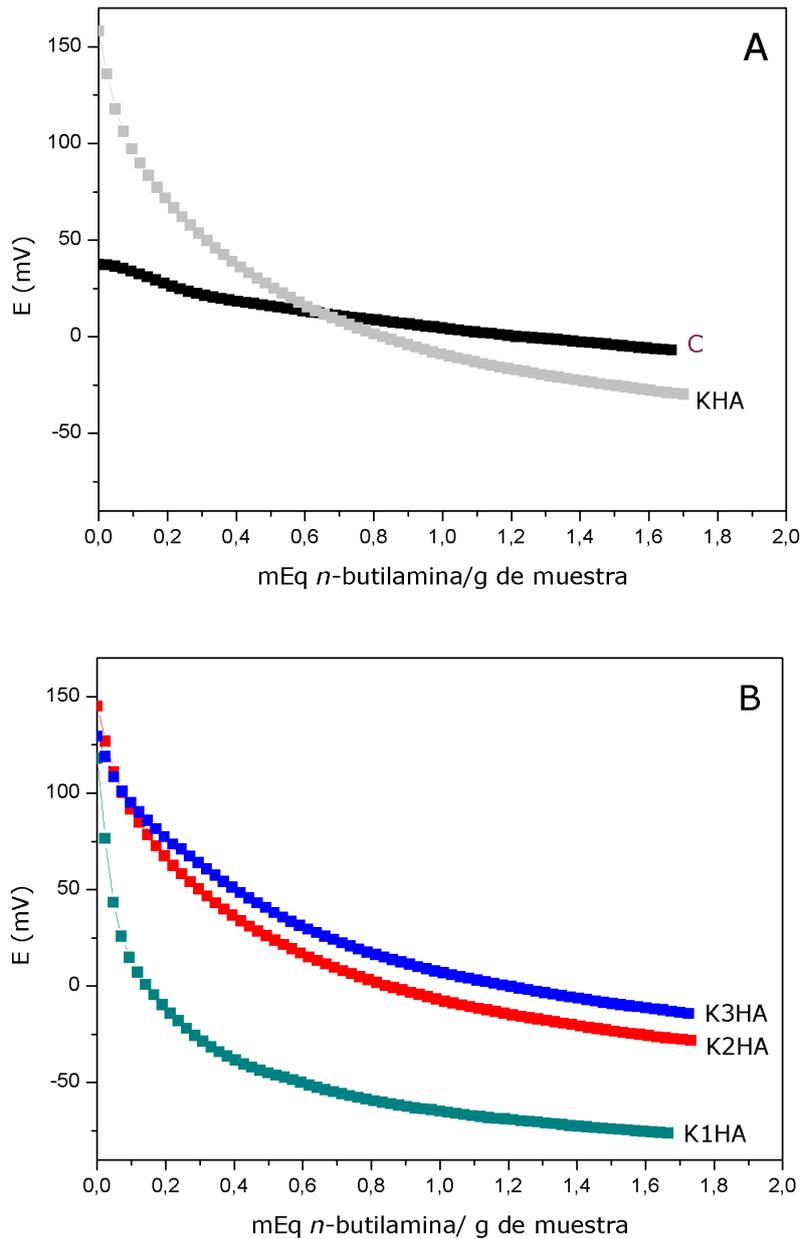
número de sitios ácidos y su fuerza ácida. Para interpretar los resultados obtenidos, se sabe que el potencial de electrodo inicial (E_i) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido) donde se alcanza el plateau, indican el número total de sitios ácidos²⁰⁸. La fuerza ácida de los sitios superficiales puede clasificarse de acuerdo a los siguientes rangos: sitios muy fuertes $E_i > 100$ mV; sitios fuertes $0 < E_i < 100$ mV; sitios débiles $-100 < E_i < 0$ mV y sitios muy débiles $E_i < -100$ mV, respectivamente. Es importante aclarar que dicha técnica sólo indica la tendencia de acidez másica de las muestras sintetizadas. En la Tabla I.2. se muestran los valores E_i de las muestras con Carbón, la sílice sin Carbón y el

Tabla I.2. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	[C] %P/P	$E_{inicial}$ (mV)
KHA	0	157,9
K1HA	0,1	148,3
K2HA	1,0	144,9
K3HA	10,0	129,2
C	100,0	37,1

Carbón másico para comparar la diferencia de acidez entre ambos sólidos y la influencia del carbón en la red sílicea. El Carbón másico tiene un valor E_i de 37,1 mV, mientras que la sílice sin carbón presenta un E_i de 157,9 mV, como se muestra en la Figura I.4.A., donde se observan las curvas de ambos sólidos. Las curvas muestran una diferencia de acidez másica para el E_i , pero la sílice (KHA) tiene una caída continua mientras que el carbón muestra muy poca variación en la zona de sitios ácidos en la que se encuentra. Es interesante marcar que las curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas (Figura I.4.B.), tienen forma similar a la mostrada por la muestra KHA, con disminución continua y relativamente rápida del potencial, que indicaría que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, independientemente de la modificación de la cantidad de Carbón que contengan. Esto podría indicar que los compuestos que impurifican al Carbón tienden a ser de naturaleza básica. Como conclusión puede decirse que las curvas potenciométricas presentan un fuerte paralelismo con el comportamiento de la sílice pura y no del carbón másico.

²⁰⁸Romanelli, R., Vázquez, P., Pizzio, L., Quaranta, N., Autino, y col., Phenol tetrahydropyranylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure, Applied Catalysis A: General, 261 (2004) 163-170.



Figuras I.4. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Siguiendo con la caracterización de los materiales sintetizados, una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales con poros, como los obtenidos mediante la técnica sol-gel es utilizando la adsorción de nitrógeno (Apéndice V). Cualquier átomo o molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a la deficiencia de enlaces que presenta la superficie con respecto al másico. Por este motivo, las moléculas de N_2 se adsorben sobre la superficie de los óxidos porosos por interacciones de Van der Waals. Como se puede ver en la Figura I.5, la adsorción se produce en etapas y de cada etapa, aplicando la teoría correspondiente, se puede extraer información de la superficie específica, volumen, tamaño y distribución de tamaño de poros y

porcentaje de porosidad. En una primera instancia, el N_2 se adsorbe en los microporos, que son los que poseen mayor energía de adsorción. Luego se continúa adsorbiendo hasta completar una monocapa, a partir de este punto se puede calcular el área superficial.

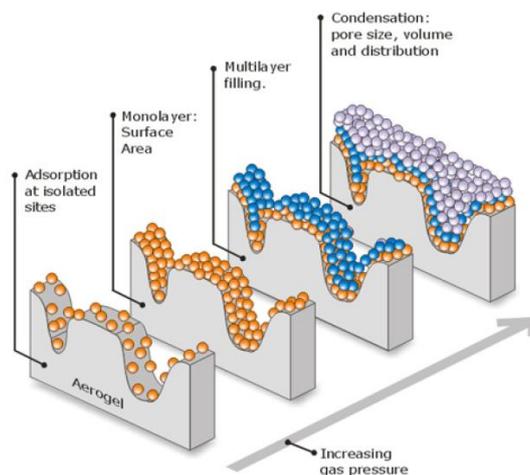


Figura 1.5. Etapas de la fisisorción de un gas (N_2) en un sólido, con el aumento de la presión²⁰⁹.

La adsorción sigue formando multicapas, que concluye en la condensación capilar (fase final del proceso de adsorción de N_2), este punto permite conocer la distribución de tamaño de poros en sólidos mesoporosos a través de la ecuación de Kelvin. Existen seis tipos de isothermas, cuya descripción se encuentra en el Apéndice V. Para calcular el área superficial (o superficie específica) se puede utilizar el método de Langmuir²¹⁰ o el método BET (S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller)²¹¹. El método de Langmuir, en general, no es válido para la fisisorción de gases sobre sólidos, ya que en la mayoría de los casos se produce adsorción en multicapas, aunque puede aproximarse para isothermas tipo I. Suele ser una buena aproximación en muchos casos de quimisorción. En cambio, el método BET es más acorde para el cálculo de área superficial (Apéndice V).

²⁰⁹Sapag, K., Rocha, J.V. en Curso de Postgrado: Caracterización textural de sólidos porosos mediante adsorción de gases, (UNLP, 2013).

²¹⁰Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. The Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.

²¹¹Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla I.3. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m^2/g , el volumen de poros, en cm^3/g , y el tamaño medio de poros, en Å .

Tabla I.3. Propiedades texturales

Muestras	[C] %P/P	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
KHA	0	390,3	0,18	18,45
K1HA	0,1	338,1	0,15	18,08
K2HA	1,0	402,6	0,18	18,38
K3HA	10,0	457,6	0,22	19,19

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla I.3., es válido explicar el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel. Cuando el líquido es evaporado de un gel líquido, el gel inicial encoge por el volumen que fue previamente ocupado por el líquido. Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma, como es el caso de estas muestras. Bajo el encogimiento, los grupos OH en la superficie interna se aproximan unos a otros y pueden reaccionar para formar nuevos puentes M-O-M (Si-O-Si) en la red sílicea. Mientras se produce el secado, el esqueleto se hace crecientemente más rígido y la tensión superficial del líquido aumenta porque el radio del poro comienza a disminuir. Cuando la tensión superficial no es capaz de deformar la red sílicea, el cuerpo del gel se hace demasiado rígido, en este punto la tensión en el gel es lo suficientemente grande como para que la probabilidad de romperse se haga mayor. Dos procesos son importantes para la destrucción del esqueleto durante el secado: 1) el lento encogimiento del esqueleto en el interior del cuerpo del gel resulta en un gradiente de presión que causa la rotura y, 2) los grandes poros se vaciarán más rápido que los menores durante el secado. Si poros con diferente radio se encuentran presentes, el menisco del líquido cae rápido en los poros mayores y las paredes entre los poros de diferente tamaño están sometidas a una tensión desigual y se rompen²¹².

Si comenzamos con el análisis de la sílice pura, sin agregado de Carbón, el S_{BET} es $390,3 \text{ m}^2/\text{g}$ y de acuerdo a la Figura I.6 se presenta la curva de adsorción-

²¹² Marín Astorga, N.M., Tesis: Hidrogenación estereoselectiva y enantioselectiva de compuestos orgánicos sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-41, Universidad de Concepción, Chile, 2004).

desorción de N_2 de la muestra sintetizadas con TEOS como precursor sin carbón (KHA).

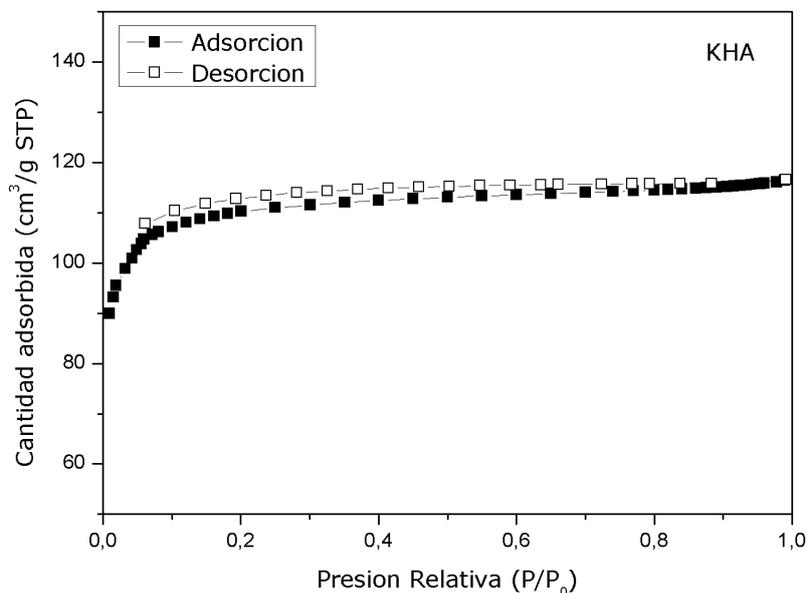


Figura I.6. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra KHA

Las formas de las isotermas dan información sobre el tipo de porosidad del sólido, este caso la muestra KHA, sería de Tipo I, reversible tipo Langmuir, la isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 10^{-3}$) y, posteriormente, alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm). La Figura I.7 presenta las isotermas de las muestras sintetizadas con Carbón. Con respecto al área superficial de las muestras con Carbón, se puede observar que tienen un alto valor de S_{BET} , tendiendo a poseer un volumen de poros y un tamaño de los mismos en el rango de valor de la muestra KHA. Cabe destacar la muestra de sílice pura presenta un área superficial mayor que aquella que contiene la menor cantidad de carbón, esto puede deberse a que se produzca una aglomeración en la boca de los poros del sólido obtenido para K1HA. Si se comparan las otras dos muestras con C, el aumento del área superficial es coincidente con la cantidad de carbón incluida. Las formas de las isotermas de las muestras con Carbón sería de Tipo I, reversible tipo Langmuir, es cóncava respecto al eje de presión relativa y, posteriormente, alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos como se dijo anteriormente. Es decir que el agregado de Carbón no modifica la estructura interna de la red de la sílice.

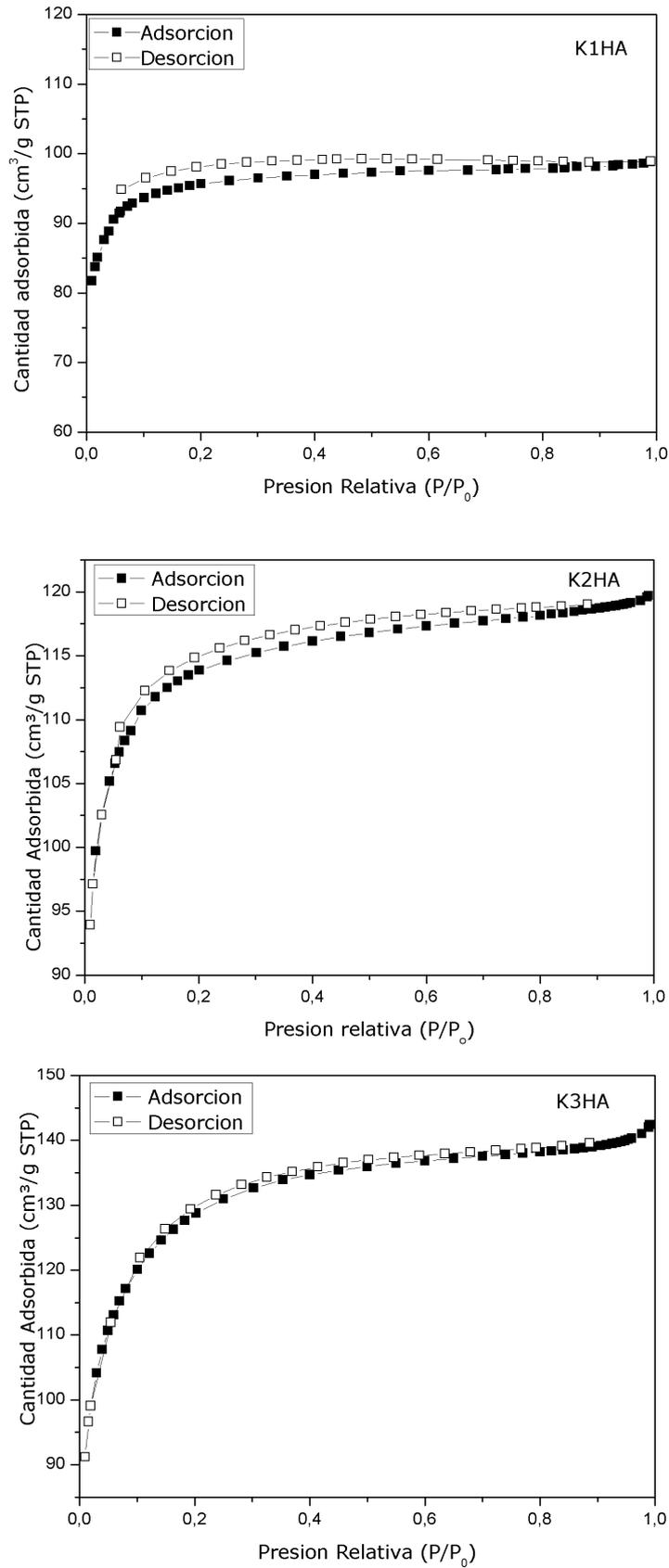


Figura I.7. Isotermas de las muestras sintetizadas de sílice con Carbón.

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida^{213,214,215}. Esta técnica ha sido ampliamente usada en la caracterización de materiales sol-gel, permitiendo alcanzar un conocimiento extenso de las relaciones entre el espectro IR, las propiedades del material y la estructura a nivel atómico²¹⁶. En la sílice xerogel, la estructura evoluciona a una red tridimensional de unidades tetraédricas interconectadas. Durante este proceso, los ángulos de enlace entre tetraedros Si-O-Si van de 120° a 180°. Los cambios en estos ángulos conducen a variación en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos, y la posición de las bandas en el espectro IR está en relación con el ángulo de enlace. Se puede establecer que:

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

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

El espectro infrarrojo abarca una radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , por lo que es conveniente dividir el espectro en tres regiones, denominadas infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-200 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (200-0 cm^{-1}). En este trabajo se utilizó la región de 4000-400 cm^{-1} ²¹⁷.

En la Figura I.8 se observan los espectros FT-IR completos de las muestras obtenidas mediante la síntesis con TEOS como precursor y ácido acético como

²¹³Griffiths, P.R., De Haseth, J.A., Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition. Wiley, New Jersey, 2007.

²¹⁴Sherman Hsu, C.P., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice-Hall, New Jersey, 1997, 262.

²¹⁵Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Analytical Techniques in the Sciences. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

²¹⁶Almeida, R.M., Marques, A.C., Chapter 4: Characterization of Sol-Gel materials by Infrared spectroscopy. In Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing characterization and Applications. Ed. S. Sakka. KluwerAcademicPublishers, 2004.

²¹⁷Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Principios de Análisis Instrumental. 5 ed, Mc GrawHill/Interamericana de España, 2001.

catalizador (Figura I.8 Parte A y B), conteniendo Carbón. En la Tabla I.4 se presentan las frecuencias de vibración características, en FTIR, de una sílice obtenida mediante la técnica sol-gel. De la Figura I.8 es posible apreciar bandas bien definidas, cuatro bandas localizadas en 460, 800, 1080 y alrededor de 1200 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balanceo, flexión y estiramiento²¹⁸. Estas bandas son características de la sílice másica pura y aparecen sistemáticamente en este tipo de materiales.

El espectro de FTIR de la sílice estudiada (KHA) muestra bandas características a 3748 y 3473 cm^{-1} asignadas a las interacciones entre los grupos hidroxilo en la superficie de sílice y el agua presentada en la atmósfera circundante. Estas bandas características pueden relacionarse con la presencia de grupos aislados (Si-OH) y bandas de estiramiento de OH, causadas por moléculas de agua unidas a hidrógeno (HOH ... H) y grupos de silanol de superficie, unidas a hidrógeno al agua molecular (SiO-H). ... H₂O). Las otras bandas características que confirman el carácter hidrófilo de la sílice están ubicadas a 968 y 1883 cm^{-1} , y están directamente relacionadas con la interacción Si-O de los grupos silanol. A 1640 cm^{-1} , también se observa una banda intensa asociada con la adsorción de agua en la superficie de la muestra debido a su naturaleza hidrófila. Las bandas en el rango 1200-1000 cm^{-1} y a 800 cm^{-1} también se detectaron. Estas interacciones pueden relacionarse con la vibración antisimétrica y simétrica entre Si-O-Si con un mínimo de 1076 cm^{-1} y 801 cm^{-1} , respectivamente.

El modo de vibración que aparece a 1231 cm^{-1} se puede asignar a la deformación simétrica de C-H en grupos CH₂, correspondiente a los grupos alcoxi no hidrolizados residuales (-OC₂H₅) en el xerogel de la sílice. Se observó la banda de interacción característica en 1381 cm^{-1} , que puede relacionarse con la interacción C-H de los radicales de etilo en la superficie de sílice. Estos radicales pueden formarse como un producto de reacciones de condensación entre Si (OH)₄ y Si (OC₂H₅)₄.

En la Figura I.8B se presentan las muestras con Carbón y puede observarse la similitud con la sílice pura. Esto constituye un resultado coincidente con el área superficial y las propiedades ácidas determinadas previamente. Debe destacarse que según J.M.O'Reilly y col.²¹⁹ los grupos funcionales de superficie del Carbón a diluciones bajas de menos de 0,10% (p/p) siguen la ley de Beer. La absorbancia a

²¹⁸Kirk, C.T., Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. Phys. Rev. B, 38 (1988) 1255-1273.

²¹⁹J.M.O'Reilly†R.A.Moshe, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90155-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90155-0)Get rights and content

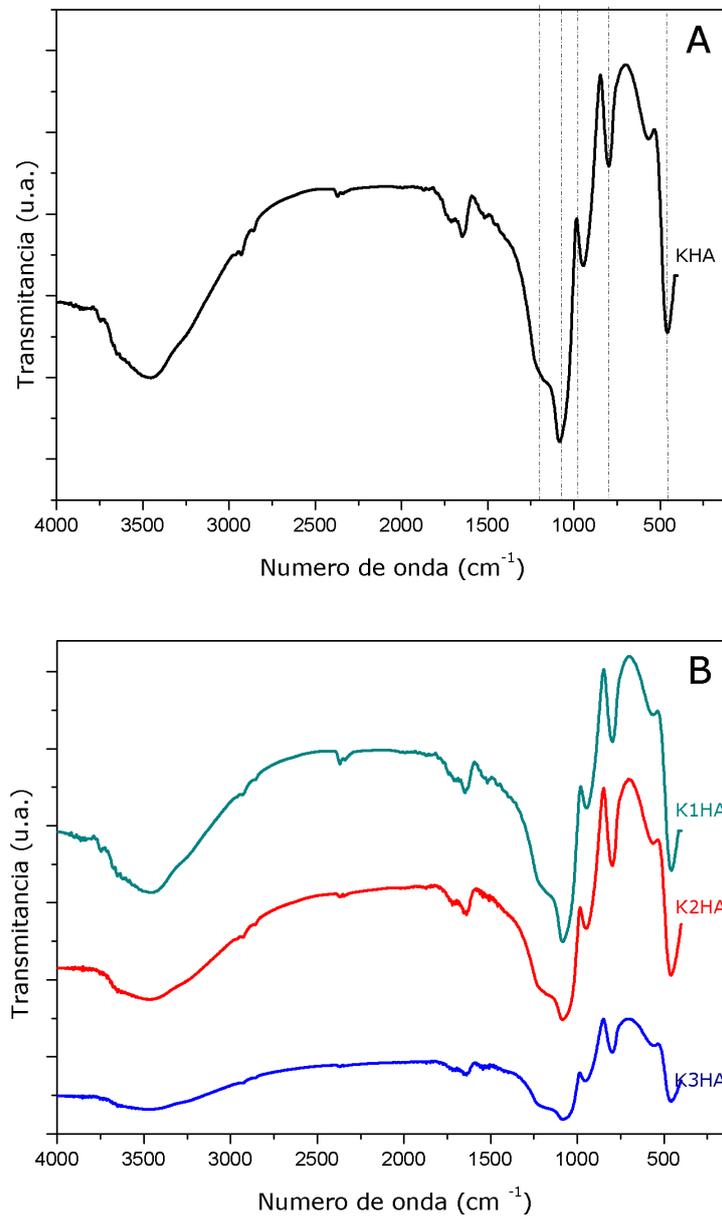


Figura I.8. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas.

Tabla I.4. Frecuencias de vibración características en FTIR de sílice sol-gel^{220,221,222,223,224}

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de bandas	Unidad Estructural
3748	Si-OH	Si-OH
3473	H-O, SiO-H	H-O-H...H ₂ O y SiO-H...H ₂ O
2988 /2940	v _s C-H, v _{as} C-H	-CH ₃ , -CH ₂
1883	v _β Si-O	Si-OH
1635	δ H-O-H	H-O-H
1381	δ _s C-H	-CH ₂
1231	δ _s C-H	Si-C ₂ H ₅
1076	v _{as} Si-O-Si	Si-O-Si
968	v _β Si-O	Si-OH
801	v _s Si-O	Si-O-Si
674	v _s Si-O-Si	Si-O-Si
576	v Si-O	SiO ₂ Defectos

δ: vibración de deformación, δ_{as}: vibración de deformación antisimétrica, s: vibración de deformación simétrica, v: vibración de estiramiento, v_{as}: vibración de estiramiento antisimétricas, v_s: vibración de estiramiento simétrico, v_β: vibración de estiramiento en el plano

²²⁰ Takei, T. (1999). Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150(1-3), 77-84.

²²¹ Al-Oweini, R., & El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R'Si(OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), 140-145.

²²² Lucousky, G., & Pollard, W. B. (1983). Vibrational spectra of defect and alloy atoms complexes in amorphous silicon films. *Physica B+C*, 117-118, 865-867.

²²³ Socrates, G. (1994). *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts (Second edition.)*. Wiley.

²²⁴ Araujo-Andrade, C., Onega-Zarzosa, G., Ponce-Castañeda, S., & Martínez, J.R. (2000). Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílicaxerogel usando espectroscopía infrarroja. *Revistamexicana de física*, 46, 593-597.

1720 cm^{-1} puede asignarse al ácido carboxílico, mientras que la asignación de la banda fuerte a 1600 cm^{-1} es incierta. El análisis semicuantitativo de las formas de las bandas indica que existe una distribución de entornos electrónicos, que corresponden a grupos carboxílicos o quinonas en una cantidad de $\sim 0.1\text{--}1,8$ meq/g. En el caso de los FT-IR presentados estas bandas podrían estar solapadas por las de la sílice, ya que la cantidad de Carbón en las muestras es relativamente baja en las tres cantidades usadas.

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

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

Para estudiar las estructuras de los materiales se utilizaron dos técnicas de microscopía electrónica, SEM (Scanning Electron Microscopy o microscopía electrónica de barrido) y TEM (Transmission Electron Microscopy o microscopía electrónica de transmisión). Cuando un haz de electrones incide en la superficie de una muestra genera diversas interacciones. Para SEM, se utilizan los electrones secundarios y los electrones retrodifundidos, para crear imágenes. En TEM, los electrones de interés son los electrones transmitidos y los electrones difractados. Pero también son útiles los RX característicos, técnica conocida como EDS o EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy o Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X), que permite observar la composición de la muestra (Apéndices I y II).

En lo relacionado a la morfología de las muestras, las micrografías obtenidas mediante SEM muestran una típica partícula en láminas correspondiente a la sílice pura (Figura I.9), mientras que para las muestras que contienen Carbón la morfología no es uniforme en su totalidad, aunque todas presentan una forma

laminar por la presencia de sílice. La micrografía correspondiente a la muestra sintetizada con mayor cantidad de C evidencia la presencia de aglomerados, que podrían atribuirse a los elementos que acompañan al C proveniente de las pilas en desuso (Figura I.9C). Para concluir con el estudio morfológico de las muestras con

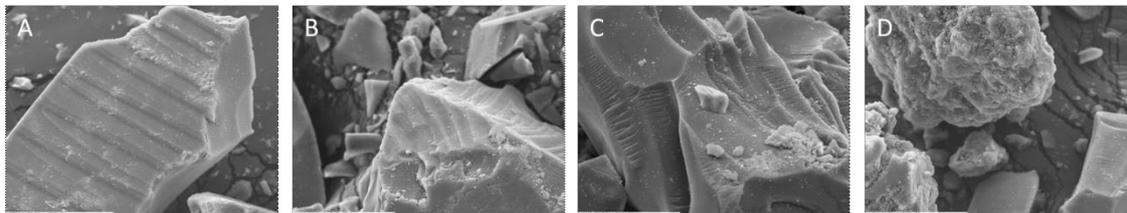


Figura I.9. Micrografías SEM de las muestras (A) KHA, (B) K1HA, (C) K2HA y (D) K3HA. Magnificación 500x.

Carbón, se presentan en la Figura I.10 micrografías SEM de la muestra de Carbón solo extraído de pilas en desuso. Puede observarse que independientemente de la magnificación usada: 50x, 250x, 500x y 1000x, son aglomerados separados unos de otros. Si se compara la Figura I.9D con la Figura I.10C podría concluirse que cuando el carbón se presenta con la mayor cantidad existen aglomerados que pueden indicar su presencia fuera de la red sílicea.

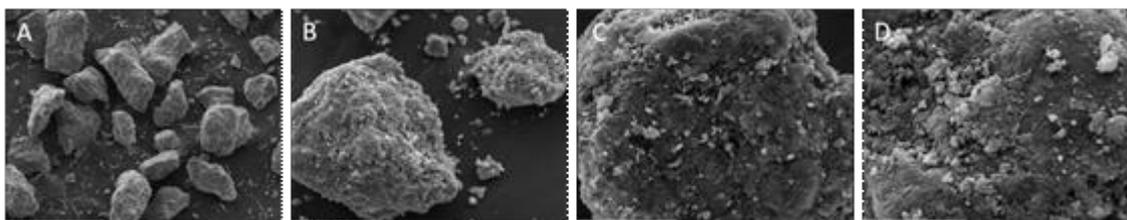


Figura I.10. Micrografías SEM de la muestra de carbón extraído de pilas (A) Magnificación 50x (B) Magnificación 250x (C) Magnificación 500x y (D) Magnificación 1000x.

2.I.1 Funcionalización con 3- aminopropiltriethoxisilano (APS) de las muestras obtenidas en el ítem 2.I

Mahlitg y col.²²⁵ investigaron el comportamiento de preparación y liberación de recubrimientos de sílice con biocidas incrustados en textiles. Como biocidas, se usaron plata embebida y sales de amonio cuaternario biocidas (cetiltrimetilamonio

²²⁵B. Mahlitz, D. Fiedler, H. Bötcher, Antimicrobial Sol–Gel Coatings, Journal of Sol-Gel Science and Technology 32, 219–222, 2004

bromo y octenidina). Los resultados se compararon y evaluaron con respecto a parámetros como la eficacia antimicrobiana, el lavado y el comportamiento a largo plazo. Estas variables son estudiadas en este trabajo y se presentan en los siguientes Capítulos 3 y 4, respectivamente. Hoy en día los recubrimientos antimicrobianos son de interés práctico para prevenir la biocontaminación. Por lo tanto, en los últimos años se han desarrollado diferentes sistemas sol-gel con propiedades antimicrobianas:

-Recubrimientos fotoactivos de TiO_2 con propiedades antimicrobianas permanentes que trabajan solo en la exposición a rayos UV debido a procesos de fotomineralización en la superficie²²⁶;

-Recubrimientos policatiónicos con propiedades antimicrobianas permanentes, por ejemplo, resultantes de productos de hidrólisis de silanos de tetraalquilamonio de cadena larga²²⁷;

-Recubrimientos antimicrobianos temporales sol-gel con biocidas incorporados y liberación controlada de biocidas^{228,229}.

Una comparación de estos sistemas revela que los sistemas de liberación controlada ofrecen la mayor posibilidad de variación debido a que los biocidas inorgánicos (por ejemplo: Ag, $\text{Cu}^{230,231}$), así como cualquier biocida orgánico²³² pueden integrarse. También las combinaciones de diferentes biocidas pueden ser co-inmovilizadas para extender la eficiencia antimicrobiana y disminuir el riesgo de resistencia.

La liberación de biocidas se puede controlar cambiando la proporción de sílice a biocida y mediante aditivos con propiedades de formación de poros o complejos²³³. Las aplicaciones fueron probadas para la protección microbiana de los catéteres³⁶ y

²²⁶ T. Watanabe et al., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, edited by D. Ollis and H. El-Akabi (Elsevier, New York, 1993), p. 747.

²²⁷ A.J. Isquith, E.A. Abbott, and P.A. Walters, Appl. Microbiol. 24, 859 (1972).

²²⁸ H. Böttcher, K.-H. Kallies, and C. Roth, German Patent DE4329279 (1993).

²²⁹ H. Böttcher, J. Prakt. Chem. 334, 14 (1992).

²³⁰ C.C. Trapalis, M. Kokkoris, and G. Kordas, J. Sol-Gel Sci. Techn. 26, 1213 (2003).

²³¹ M. Kawashita, S. Tsuneyama, F. Miyaji, T. Kokubo, H. Kozuka, and K. Yamamoto, Biomaterials 21, 393 (2000).

²³² H. Böttcher, Mat.-Wiss. Werkstofftechn. 32, 759 (2001).

²³³ H. Böttcher, K.-H. Kallies, and H. Haufe, J. Sol-Gel Sci. Techn. 8, 651 (1997).

para las láminas de conservación de alimentos²³⁷. Ahora, los textiles son un objetivo real para los equipos antimicrobianos, por ejemplo, para la protección contra la contaminación microbiana de los textiles médicos, contra la bioincrustación de textiles al aire libre o para disminuir el olor a transpiración en la ropa deportiva²³⁴. Recientemente, se crearon diferentes fibras especiales con plata incorporada (por ejemplo, Padycare [™]) o biocidas orgánicos (por ejemplo, Amicor [™]), pero para muchas aplicaciones prácticas es deseable un simple recubrimiento antimicrobiano de postproducción de cualquier fibra común. Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.I. fueron funcionalizados con 3-aminopropiltrietoxisilano (APS), en una relación molar 1:1. El procedimiento utilizado se describe en la sección Experimental. Para recordar la nomenclatura utilizada para identificar las muestras funcionalizadas fue usar la letra "f" unida a la nomenclatura correspondiente a cada sólido sintetizado.

Se estudiaron las propiedades ácidas de las mismas, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. Para interpretar los resultados obtenidos, se sabe que el potencial de electrodo inicial (Ei) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido) donde se alcanza el plateau, indican el número total de sitios ácidos, como se mencionó anteriormente. A modo de ejemplo, se muestran en la Figura I.11 las curvas de titulación de la sílice sintetizada con ácido acético funcionalizada y la muestra con mayor contenido de Carbón también funcionalizada. Puede observarse que la sílice disminuye la cantidad de sitios ácidos y están en la zona negativa de los Ei, el cual tiene un valor cercano a 20 mV, indicando que gran parte del APS se ha quedado en la superficie de la sílice. Y la muestra que tiene Carbón presenta un Ei un poco mayor pero la cantidad de sitios ácidos dados por la curva también toma valores negativos. La funcionalización en ambos caso cumple con disminuir la cantidad de OH básicos en la superficie de la sílice, otorgándole hidrofobicidad, la que luego se observara en la impregnación de Ag.

De la Figura I.12 es posible apreciar bandas bien definidas, cuatro bandas localizadas en 460, 800, 1080 y alrededor de 1200 cm⁻¹ que corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balanceo, flexión y estiramiento²³⁵.

²³⁴H. Mucha, D. Höfer, S. Aßfalg, and M. Swerev, *MelliandTextilberichte* 82, 238 (2002).

²³⁵Kirk, C.T., Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 1255-1273.

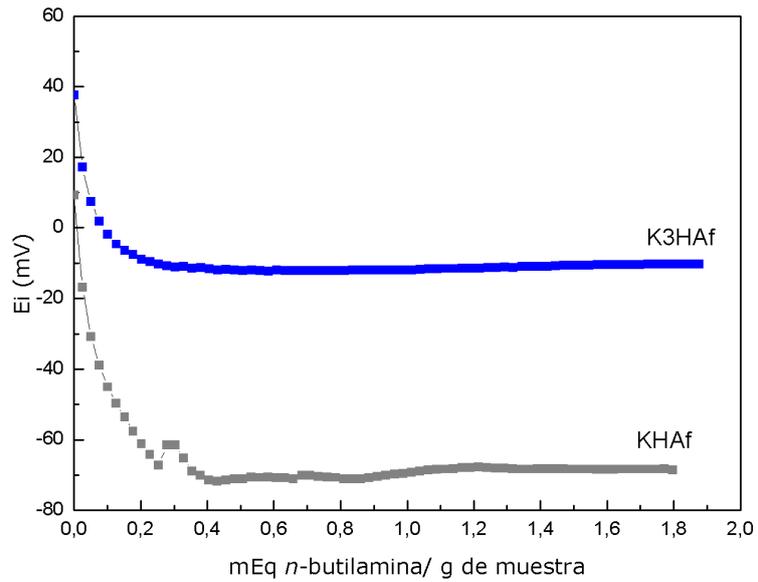


Figura I.11. Curvas potenciométricas de las muestras funcionalizadas con APS.

Estas bandas son características de la sílice másica pura y aparecen sistemáticamente en este tipo de materiales. Es importante destacar que la funcionalización es muy baja en relación a la superficie de las muestras y la cantidad de OH (silanoles y vecinales, en su mayoría) y esto hace que la KHaf (Figura I.12) no sea muy distinta de la KHA (sección 2.1.). En el caso de las muestras que contienen Carbón tampoco puede distinguirse una diferencia notoria mediante la técnica de FT-IR.

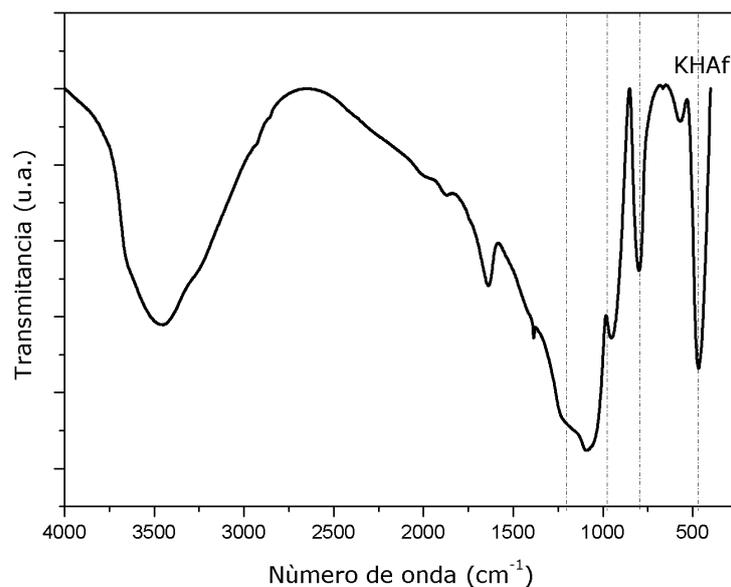


Figura I.12. Espectros FT-IR de las muestras funcionalizadas con APS

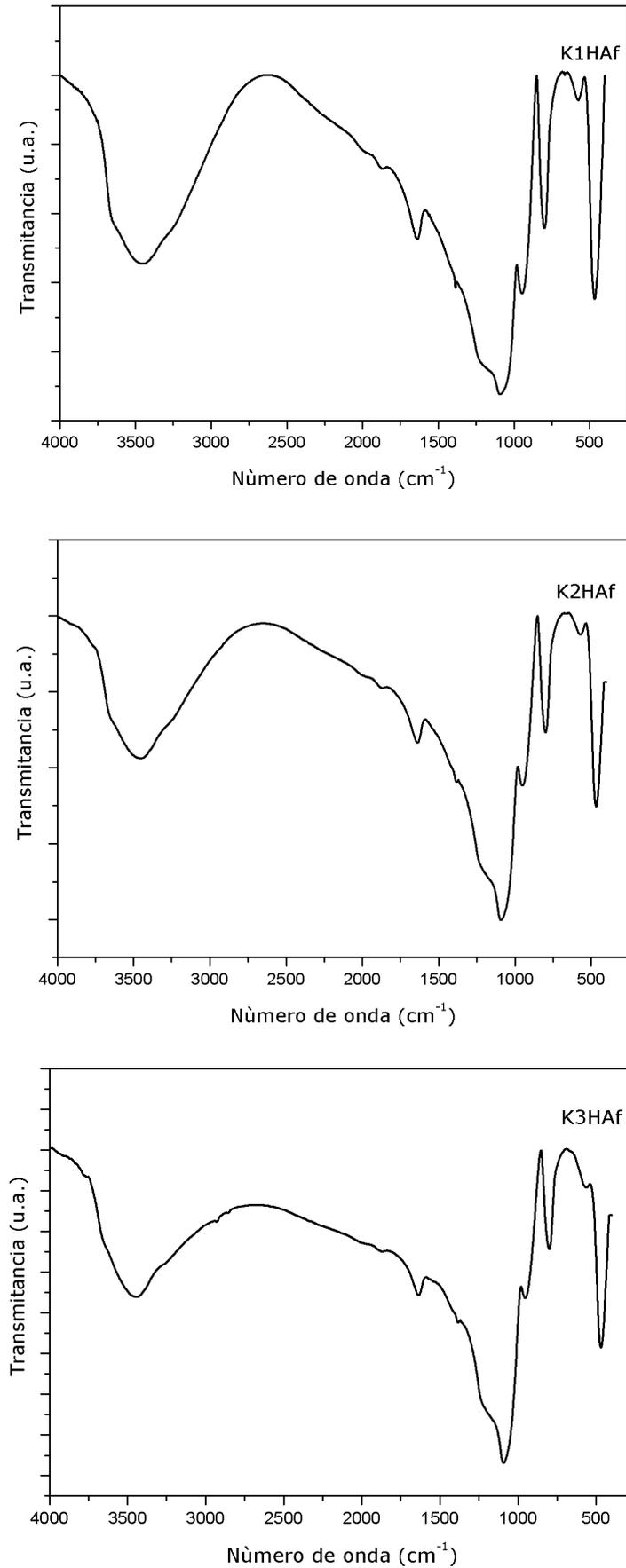


Figura I.12 (cont.). Espectros FT-IR de las muestras funcionalizadas con APS.

Para obtener una visión de la morfología de las muestras sintetizadas y funcionalizadas, en la Figura I.13 se presentan las micrografías de las mismas. Como en el caso de las técnicas anteriores, no hay diferencia entre ellas y todas tienden a presentar bloques laminares coincidentes con la morfología de la sílice.

Podría concluirse que la funcionalización de las muestras obtenidas con TEOS como precursor, ácido acético como catalizador y dopadas con diferentes cantidades de Carbon poseen propiedades similares a las muestras que no son tratadas con APS, es decir, que la caracterización de las muestras sin APS son válidas para el uso que posteriormente se les dará como aditivos en ensayos microbiológicos (Capítulo 3).

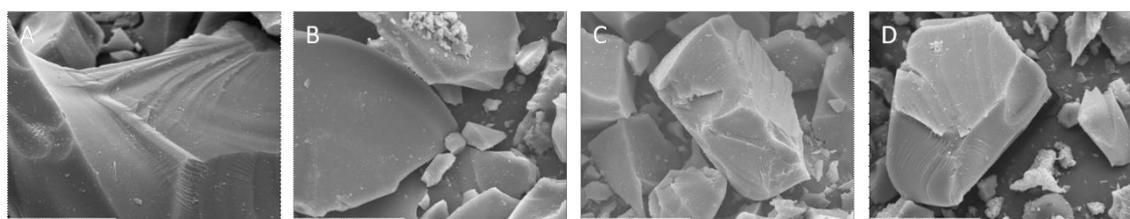


Figura I.13. Micrografías SEM de las muestras (A) KHAf, (B) K1HAf, (C) K2HAf y (D) K3HAf. Magnificación 500x.

2.I.2. Impregnación con nitrato o acetato de plata de las muestras obtenidas en el ítem 2.I.1.

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.I.1 fueron puestos en contacto con una solución de nitrato de plata (AgNO_3), usando el método de impregnación a humedad incipiente, como se explica en la sección experimental. La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la impregnación con AgNO_3 fue adicionándole el símbolo Ag, 1 y 2 de acuerdo al porcentaje en peso que se colocó en las muestras funcionalizadas.

Como se explicó en el párrafo anterior la funcionalización no provoca grandes cambios en las propiedades de las muestras obtenidas con hidrólisis ácida, por ello se decidió mostrar la morfología de las muestras usando las técnicas SEM y TEM, respectivamente.

En la Figura I.14 se presentan las micrografías SEM de las muestras con un contenido de 2 %de AgNO_3 : (A) KHAf2Ag, (B) K1HAf2Ag, (C) K2HAf2Ag y (D) K3HAf2Ag, todas guardan una similitud con las micrografías Figura I.13., lo que estaría indicando que la presencia de Ag por esta técnica es difícil de observar.

En la Figura I.15 se muestran las muestras impregnadas con acetato de Ag, para la misma concentración, y no hay cambios considerables, se observa siempre una tendencia hacia la morfología de la sílice.

Para asegurar el contenido de Ag en las muestras se hizo EDX en la muestra K3HA2AgAc, la muestra con mayor contenido de carbón y de Ag. Aquí puede observar la presencia de los componentes principales, como lo son el Si, el C y la Ag. Esto confirmo la presencia de Ag cuando se realiza la técnica de impregnación.

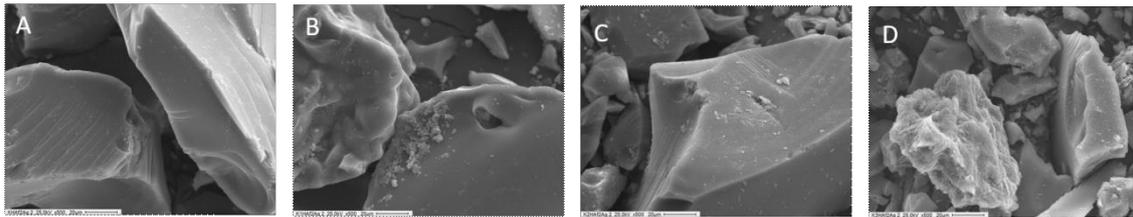


Figura I.14. Micrografías SEM de las muestras (A) KHAf2Ag, (B) K1HAf2Ag, (C) K2HAf2Ag y (D) K3HAf2Ag. Magnificación 500x.

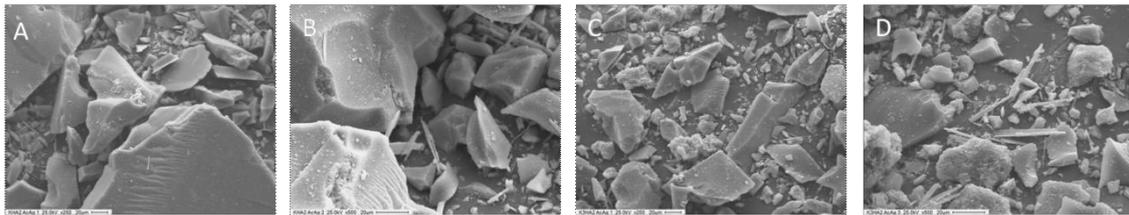


Figura I.15. Micrografías SEM de las muestras (A,B) KHA2AgAc magnificación 250x y 500x, respectivamente, y (C,D) K3HA2AgAc magnificación 250x y 500x, respectivamente.

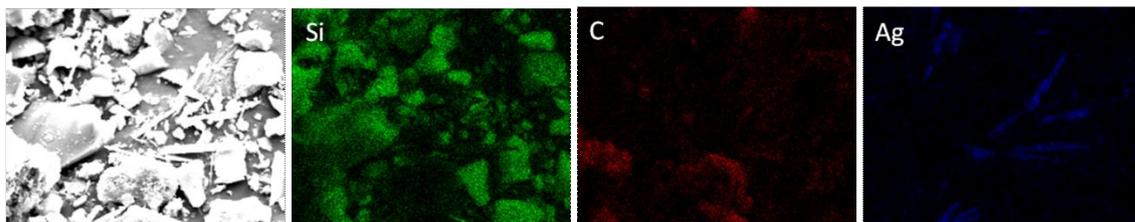


Figura I.16. Mapeo de la muestra K3HA2AgAc.

En el mismo sentido de buscar la presencia de Ag en las muestras sintetizadas, algunas de ellas se caracterizaron con la técnica microscópica de TEM. En la Figura I.17 se presentan las micrografías TEM de la muestra KHAf2Ag, que es impregnada con nitrato de plata al 2%. Aquí es evidente la presencia de Ag como puntos de color oscuros en la red sílicea de la sílice pura.

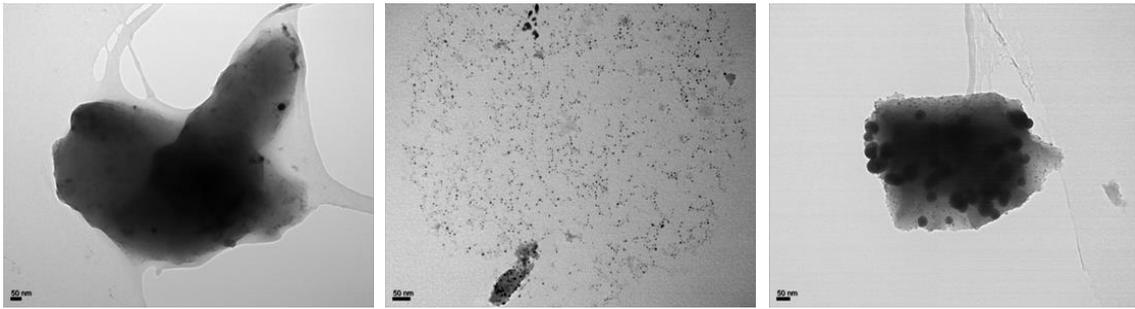


Figura I.17. Micrografías TEM de la muestra KHAf2Ag.

Para el mismo contenido de Ag, pero con el máximo contenido de Carbón se observó en la muestra K3HAf2Ag (Figura I.18). Aquí puede observarse que la Ag se encuentra menos distribuida en la red de la sílice, lo que podría ser una consecuencia de la presencia del Carbón. Finalmente, en la Figura I.19 se realizó la comparación de las micrografías TEM de las muestras KHA2AgAc y K3HA2AgAc, para magnificaciones comparativas y puede concluirse que en el caso de la sílice pura la impregnación de Ag es mucho más homogénea, como se había concluido anteriormente, y la que contiene Carbón presenta las partículas de Ag ubicadas en regiones determinadas (Figura I.19.D).

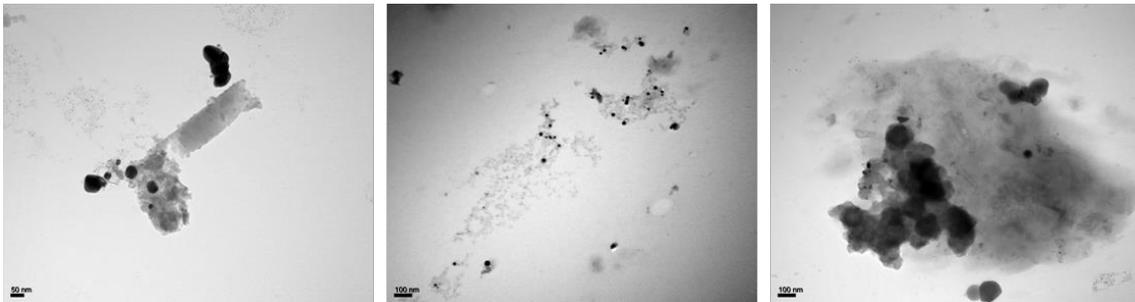


Figura I.18. Micrografías TEM de la muestra K3HAf2Ag.

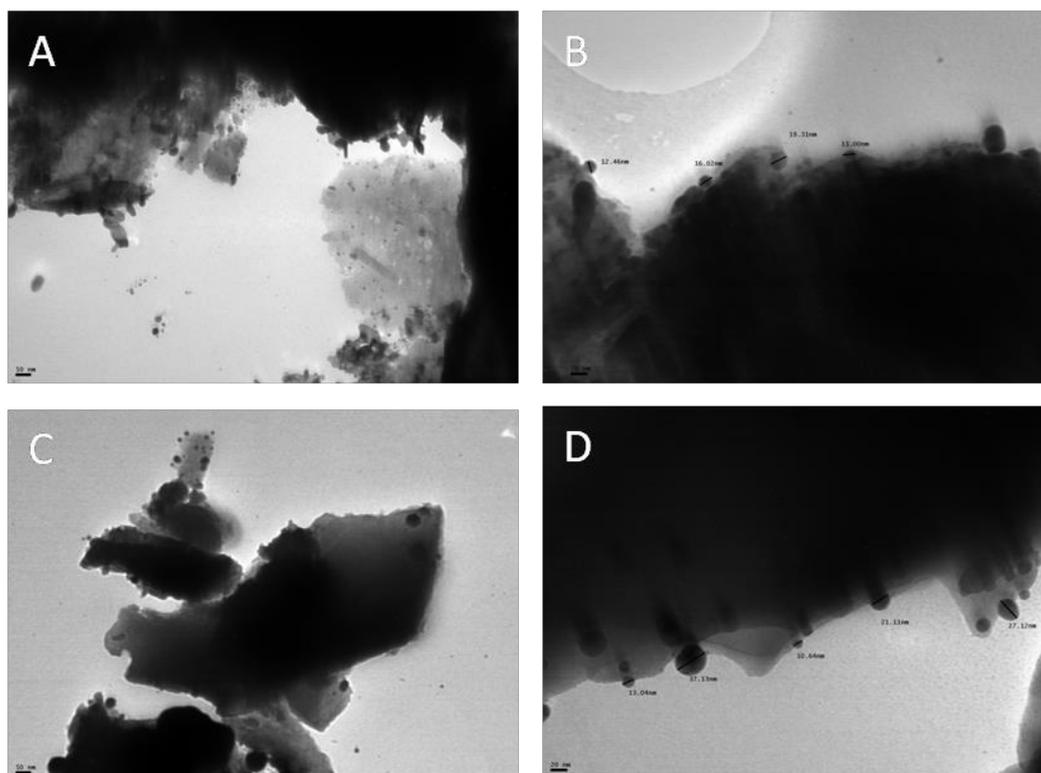


Figura I.19. Micrografías TEM de las muestras:
(A) KHA2AgAc magnificación 100000x,
(B) KHA2AgAc magnificación 270000x,
(C) K3HA2AgAc magnificación 100000x y
(D) K3HA2AgAc magnificación 270000x.

PARTE II

La hidrólisis del alcóxido en condiciones básicas ($\text{pH} > 2$) tiene lugar a través de la disociación del agua en aniones hidroxilo en un primer paso rápido. A continuación, ocurre un ataque de iones hidroxilo en el átomo de silicio (Figura II.1)²³⁶.

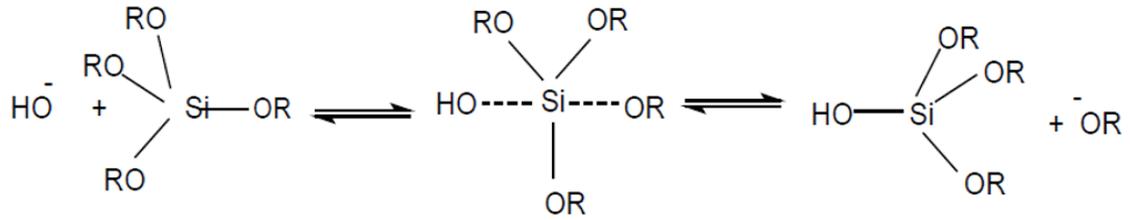


Figura II.1. Mecanismo de la hidrólisis de alcóxido en condiciones básicas.

Las reacciones de condensación en condiciones básicas tienen lugar por el ataque de un silanoldesprotonadonucleófilo (Si-O^-) a una especie de silicato neutro (Figura II.2). La sustitución de los grupos OH con el átomo de silicio por O-Si provoca una densidad electrónica reducida en el Si, lo que aumenta la acidez de los protones en los silanoles restantes. Por lo tanto, la condensación favorece las reacciones entre especies más grandes y altamente condensadas, que contienen silanoles ácidos. Por esta razón, las velocidades de reacción en condiciones básicas son mucho más altas que las velocidades de reacción de hidrólisis. Conducen a la formación de polímeros grandes y altamente reticulados. Además, los geles formados a partir de estos grandes polímeros contienen grandes poros.

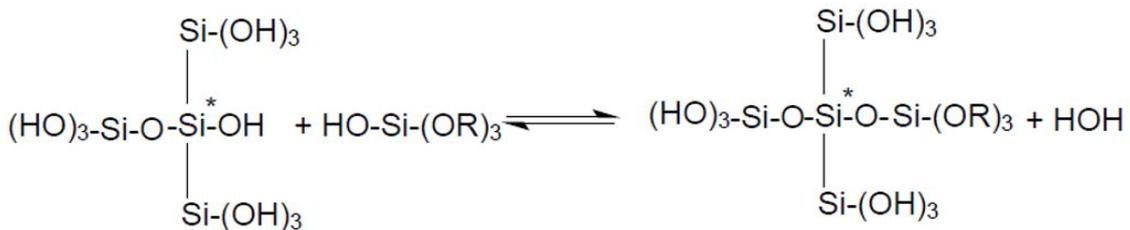


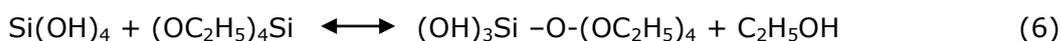
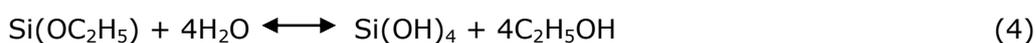
Figura II.2. Mecanismo de condensación bajo condiciones básicas que conducen a la formación de polímeros ramificados.

En general, también hay varios parámetros que influyen en las reacciones de hidrólisis y condensación en condiciones ácidas y básicas que incluyen la actividad

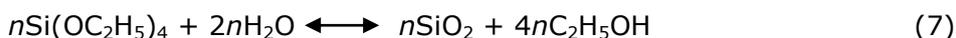
²³⁶Lange, R. S. A. de. (1993). Microporous sol-gel derived ceramic membranes for gas separation. Synthesis, gas transport and separation properties. Universiteittwente.

del alcóxido metálico, la relación molar alcóxido: agua, la solución pH, la temperatura y la naturaleza del disolvente. Variando estos parámetros de procesamiento, se pueden obtener materiales con diferentes microestructuras y química de superficie^{237,238}.

Las reacciones específicas de la preparación de gel de sílice utilizando TEOS como precursor de sílice se presentan en las ecuaciones (4) a (6):



Las concentraciones de grupos hidroxilo (-OH) en la superficie de sílice dependen de la cinética y los mecanismos de hidrólisis y condensación, particularmente determinados por la naturaleza del catalizador. Teniendo en cuenta que las reacciones de hidrólisis y condensación de TEOS se completan, la reacción global de la síntesis de sílice se puede presentar de la siguiente manera:



En realidad, nunca se producen reacciones completas de hidrólisis y condensación, y el gel húmedo puede contener una cantidad significativa de grupos de silanol (Si-OH) en la superficie. Pueden sufrir una condensación adicional al envejecer y al proceso de secado²³⁹).

Aquí es interesante comparar la gelificación cuando ya se ha realizado la hidrólisis, ácida o básica. La gelificación se manifiesta físicamente por un aumento drástico de la viscosidad de la disolución^{240,241}. Estos cambios en la viscosidad suceden sin que

²³⁷Gurav, J.L., Jung, I.-K., & Park, H.-H. (2010). Silica Aerogel: Synthesis and Applications. Journal of Nanomaterials, 2010, 1-12.

²³⁸Meixner, D. L., & Dyer, P. N. (1999). Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. Analysis, 232, 223-232.

²³⁹Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. United States of America: Academic Press INC.

²⁴⁰Fidalgo, A., & Ilharco, L. (2004). Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 347(1-3), 128-137.

²⁴¹Flory, P.J., The Physics of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, 1954.

ello conlleve la generación de transformaciones químicas ni de cambios endotérmicos o exotérmicos. El aumento de la viscosidad está directamente relacionado con la constitución de una macroestructura polimérica en el sol, que caracteriza la fase de gel. En el punto de gel la viscosidad aumenta exponencialmente, y continúa su aumento debido a que siguen agregándose por condensación partículas de sol a la macromolécula. El gel consiste en una red sólida que se ha ido formando por la unión de partículas o cadenas poliméricas individuales y que continúa su crecimiento mientras exista la posibilidad de seguir añadiendo dichas unidades a la macromolécula.

2.II. Síntesis de sílices por el método sol-gel: precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio

En la Figura II.1 se presentan las muestras sintetizadas de sílices con diferentes concentraciones de Carbón cuyas imágenes fueron obtenidas digitalmente (Capítulo 2, Experimental, PARTE II, Item 2.II). Para recordar las síntesis con Carbón de las sílices sintetizadas se muestra la Tabla II.1.

Tabla II.1. Composición de las muestras correspondientes a la Parte II

Reactivos	KHA	K1HA	K2HA	K3HA
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
NH ₄ OH (ml)	23,5	23,5	23,5	23,5
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
Carbón (g)	—	0,1	1,0	10,0

Se puede observar en la Tabla que la cantidad de TEOS (ml), Etanol (ml), ácido acético (ml) y H₂O (ml) es la misma al aumentar la cantidad de Carbón adicionada. La sílice obtenida (KB) se torna homogéneamente más oscura, manteniendo una estructura de polvo y no de gel vidrioso como en el caso de la síntesis usando hidrólisis ácida. Si observamos la Figura II.3, la muestra KB es la obtenida con hidróxido de amonio y es tomada como muestra control (no contiene Carbón), mientras que las otras imágenes proporcionan una coloración del gris claro al gris oscuro para contenidos mayores de Carbón. Para los 3 casos presentados, la granulometría es semejante cuando están ya secas, no es significativa comparada con la KB, solo la K3B posee gránulos más grandes.

²⁴¹ De Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, 1980.

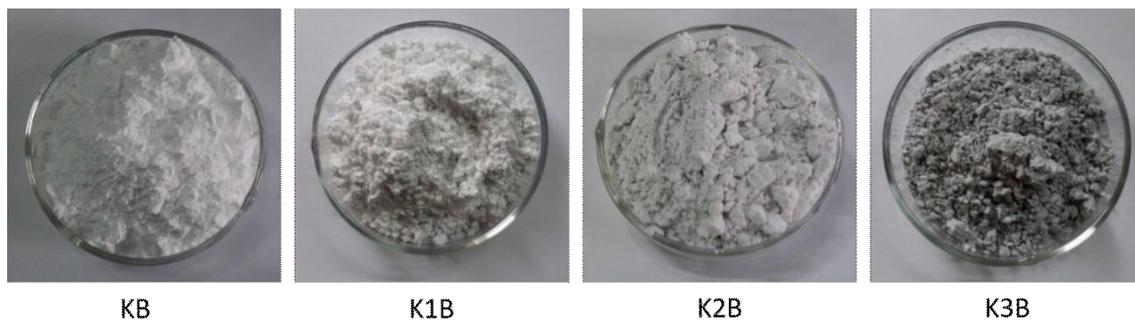


Figura II.3. Fotografías de las sílices, precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio.

Se puede decir que cuando se emplea hidróxido de amonio, la diferencia no está sólo en el pH sino en la textura y tamaño de partícula resultante de sílice dopada con carbón. En la Figura II.4 se realiza una comparación entre las muestras obtenidas con ácido acético y con hidróxido de amonio. Las fotografías de las sílices indican lo que se dijo anteriormente respecto a la obtención de un gel vidrioso (ácidas) y de polvos (básicas).

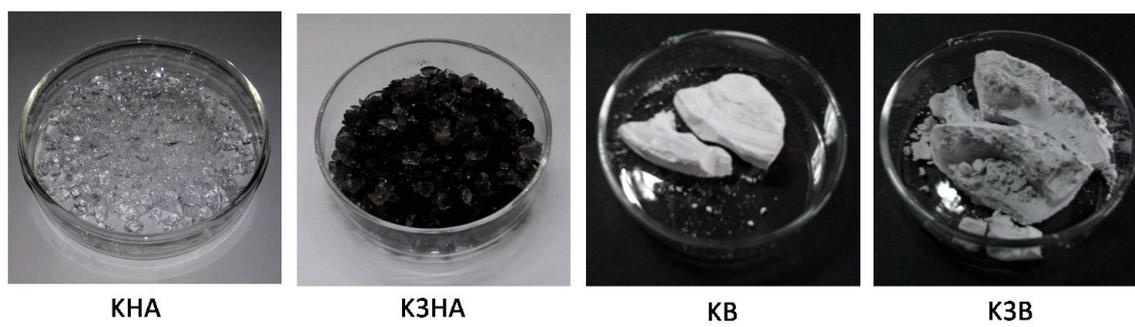


Figura II.4. Fotografías de las sílices, precursor TEOS y catalizador ácido acético (KHA y K3HA) comparado con hidróxido de amonio como catalizador (KB y K3B).

En este punto cabe aclarar que el gel húmedo puede ser fortalecido a través del envejecimiento mediante la sinéresis y del mecanismo de maduración de Ostwald²⁴². La sinéresis se caracteriza por la contracción de la red de gel, producida por la expulsión o la extracción de líquido, por lo cual, a partir de ese momento, el gel pasa de ser una sustancia homogénea a convertirse en una segregación de componentes sólidos separados y contenidos en la fase líquida²⁴³. Por otra parte, la maduración es un proceso de disolución y re-precipitación impulsado por las diferencias en la solubilidad entre las partículas de sílice. Las partículas más pequeñas presentan mayor solubilidad, lo cual lleva a su precipitación y la

²⁴²SoleimaniDorcheh, A., Abbasi, M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. Journal of Materials Processing Technology, 199 (2008) 10-26.

²⁴³ <http://www.ecured.cu/>

formación de las más grandes. La presencia de partículas mayores produce la disminución del área interfacial y el aumento del tamaño medio de poros^{244,245}. El proceso de envejecimiento produce el fortalecimiento del gel para evitar la contracción y el colapso de los geles débiles durante el proceso de secado. Los xerogeles de sílice sintetizados en condiciones ácidas presentan una mayor contracción en comparación con los obtenidos en condiciones básicas debido a la formación de una red de sílice débil a un pH inferior al punto isoeléctrico de la sílice.

En el presente trabajo la determinación de la estructura de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura II.5, a modo de ejemplo, se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de KB, KB1, KB2 y KB3, respectivamente. Se confirmó el carácter amorfo de los materiales sintetizados que presentan solamente amplios picos en el intervalo 15-30° 2θ y se observa la banda ubicada alrededor de 23° 2θ, que es la difracción típica de este tipo de sílice.

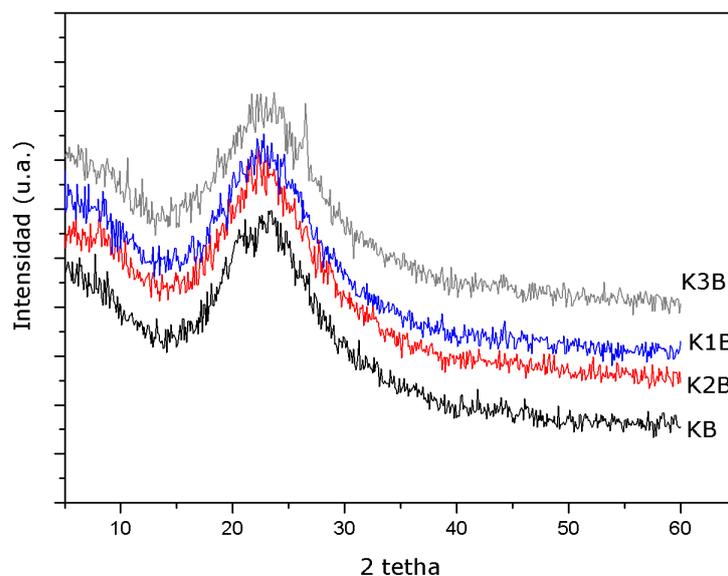


Figura II.5. Diagramas de XRD de las muestras sintetizadas con TEOS y hidróxido de amonio como catalizador

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

²⁴⁵Meixner, D.L., Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14 (1999) 223-232.

La titulación potenciométrica con *n*-butilamina permite determinar las propiedades ácidas de una dispersión de partículas sólidas, a través de la medida de la diferencia de potencial del electrodo (E). Asimismo, para interpretar los resultados, se sabe que el potencial de electrodo inicial (E_i) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido), donde se alcanza el plateau, indica el número total de sitios ácidos. Esto fue explicado en la Parte I y en el Apéndice VI. En la Tabla II.2 se presentan los valores de acidez inicial de las muestras (E_i) con el agregado de C y en la Figura II.4 pueden observarse las curvas potenciométricas obtenidas para las muestras: Figura II.4A: C y KB; y en la Figura II.4B: K1B, K2B y K3B.

Tabla II.2. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	[C] %P/P	E _{inicial} (mV)
KB	0	83,1
K1B	0,1	112
K2B	1,0	91,8
K3B	10,0	82,4
C	100,0	37,1

En la Tabla II.2 puede observarse que la sílice pura, obtenida mediante hidrolisis básica, presenta un E_i inicial de 83,1 mV mientras que el Carbón adquirido de las pilas recicladas tiene un valor de 37,1 mV, mientras que la comparación de los sitios ácidos de ambos se encuentran en la zona de sitios débiles (Figura II.6A). Si se observan los valores obtenidos con el agregado de Carbón en la síntesis de la sílice estos varían entre 112 y 82,4 mV, manteniéndose más cercanos a los valores de la sílice pura que a los del Carbón, como era esperable por las pequeñas cantidades que se adicionaron no pudiendo interferir en la red sílicea. Estos cambios son visibles en la Figura II.6B donde las curvas continúan un comportamiento semejante al de la sílice, no así a la curva de Carbón presentada previamente.

Siguiendo con la caracterización de los materiales, una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales porosos es utilizando la adsorción de nitrógeno. Cualquier átomo o molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a la deficiencia de enlaces que presenta la superficie con respecto al bulk.

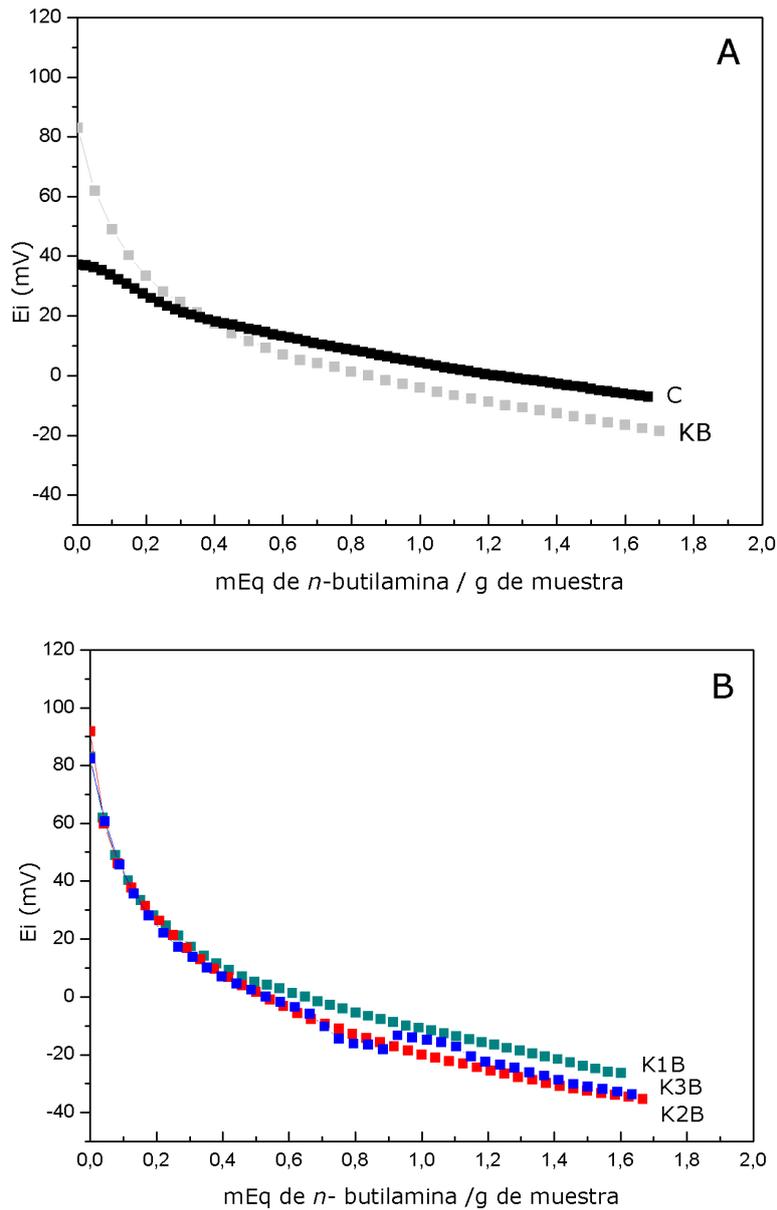


Figura II.6. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla II.3. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m^2/g , el volumen de poros, en cm^3/g , y el tamaño medio de poros, en Å . Las muestras obtenidas con hidróxido de amonio presentaron valores muy bajos de superficie específica, encontrándose en el error de la técnica. Por otra parte, los valores de volumen de poros correspondientes a estas muestras son casi nulos, dando total imprecisión a las medidas, por ejemplo, tamaño de poros.

Tabla II.3. Propiedades estructurales de las muestras sintetizadas con Carbón.

Muestra	[C] %P/P	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
KB	0	5,8	0	68,8
K1B	0,1	12,4	0	49,2
K2B	1,0	3,5	0	64,7
K3B	10,0	7,4	0	81,1

En la Figura II.7 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras sintetizadas con TEOS como precursor. La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Las isothermas correspondientes a muestras obtenidas usando hidróxido de amonio como catalizador condujeron a isothermas (Figura II.5 y Figura II.6), que podrían incluirse en las de presentan una isoterma tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílicagels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común (Apéndice V). Geles de sílice tradicionales basados en precursores como TEOS son inherentemente de naturaleza hidrofílica debido a la presencia de grupos Si-OH en su superficie.

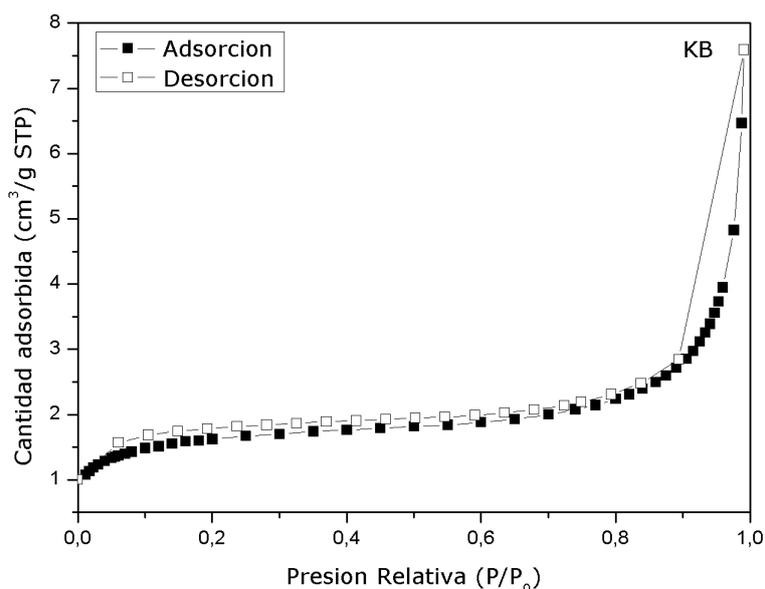


Figura II.7. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la muestra KB

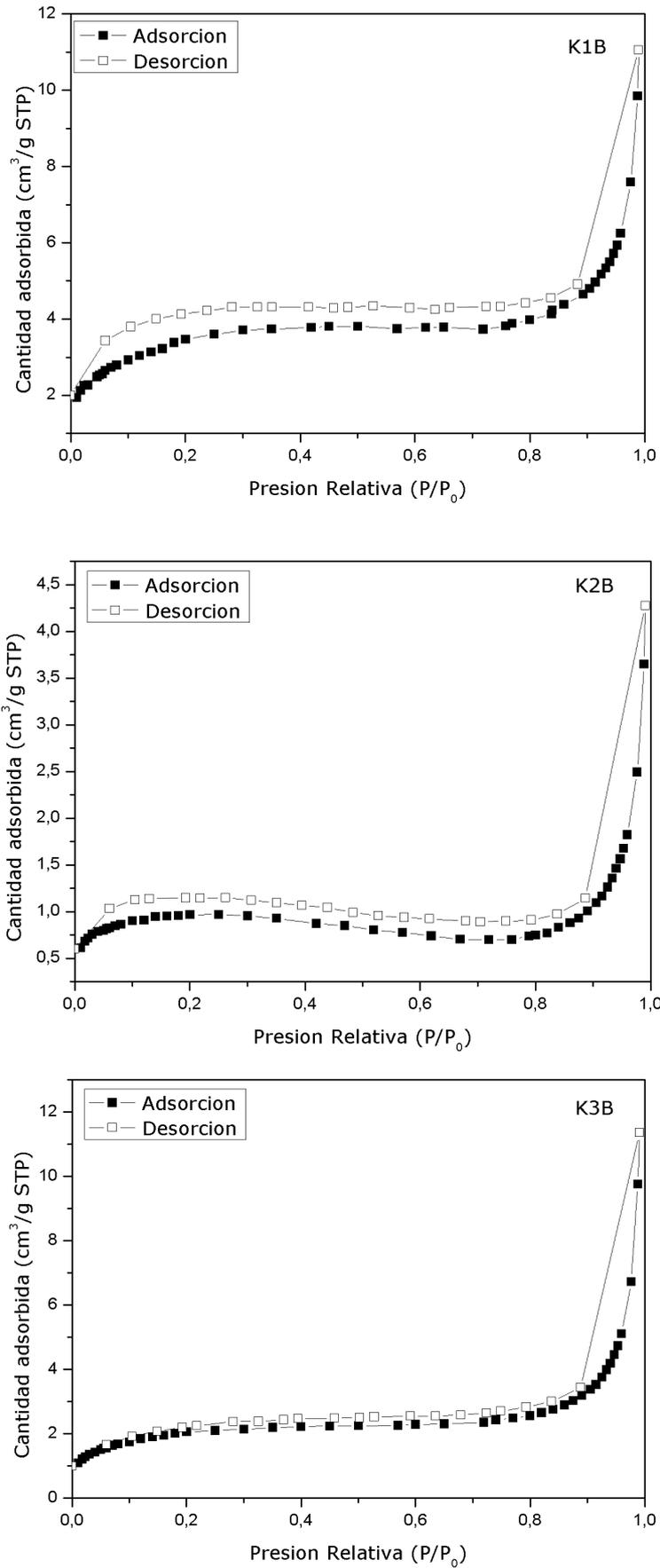


Figura II.8. Isothermas de las muestras sintetizadas de sílice con Carbón.

La superficie de la sílice presenta en promedio 4-6 grupos silanoles aislados (Si-OH) hidrolizables por nm^2 , por lo tanto, la superficie presenta propiedades hidrofílicas²⁴⁶. Aunque se cambió el catalizador obteniéndose una hidrólisis básica, el pH solo modifica la textura y la morfología, como se explicó anteriormente, y no la red de la sílice. Por ello el espectro de FTIR de la KB (Figura II.9A) tiene las bandas de la sílice pura (Parte I) y las muestras con Carbón presentan las mismas bandas de la sílice (Figura II.9B), tendencia que se observó en otras caracterizaciones anteriores de esta Parte II.

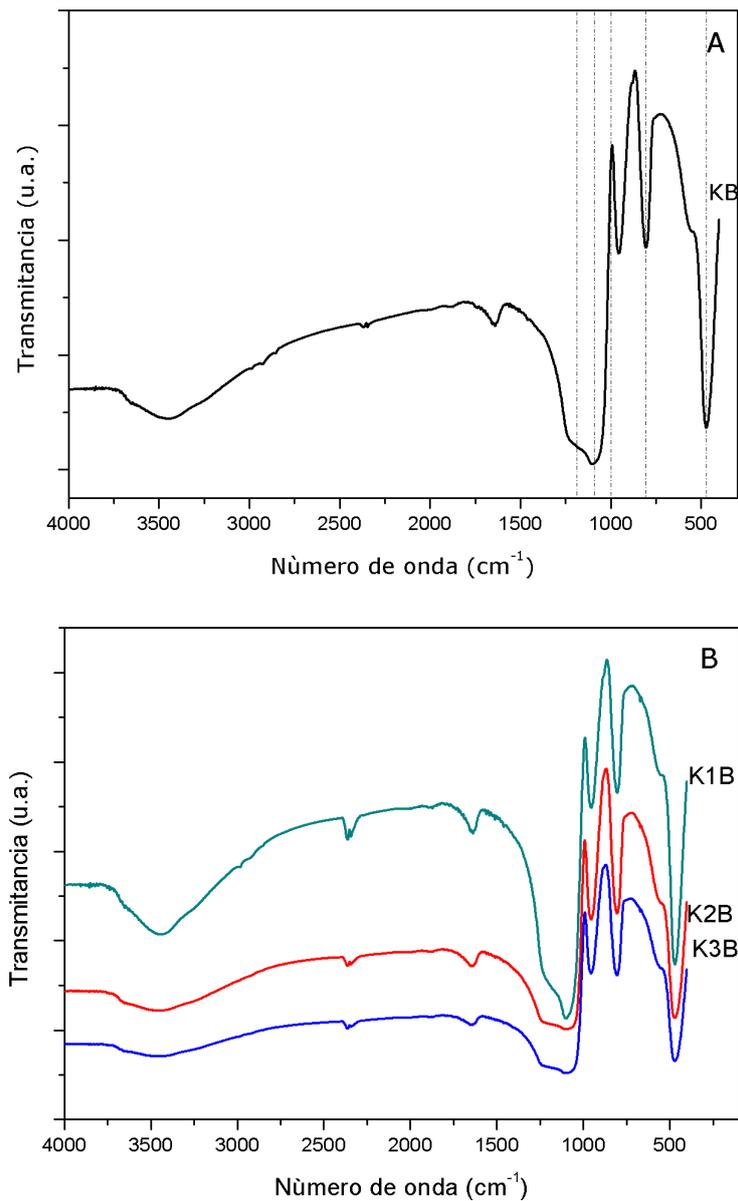


Figura II.9. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas.

²⁴⁶Hegde, N.D., Hirashima, H., VenkateswaraRao, A., Twostep sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor. Journal of Porous Materials, 14 (2007) 165-171.

Respecto a la morfología de las muestras, en las micrografías SEM (Figura II.10), se puede apreciar que las partículas presentan una conformación mayoritariamente redondeada. Dichas partículas forman gránulos de forma variable siendo semejantes entre la muestra KB y las sintetizadas con Carbón.

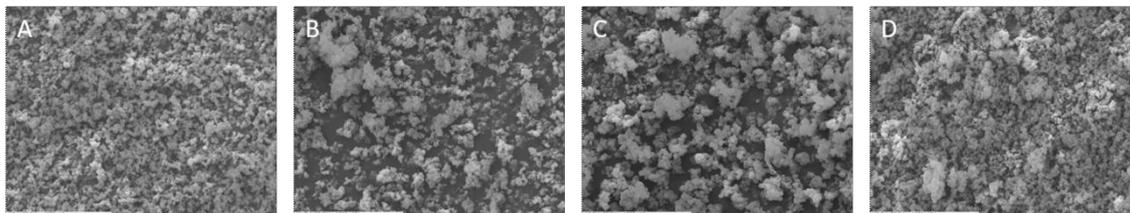


Figura II.10. Micrografías SEM de las muestras (A) KB, (B) K1B, (C) K2B y (D) K3B. Magnificación 500x.

En la Figura II.11 se encuentra la comparación de la sílice obtenida con hidróxido de amonio y la muestra K3B, con mayor contenido de Carbón, a dos magnificaciones diferentes ambas muestras. Puede observarse una granulometría por parte de ambas muestras que coinciden con lo presentado en las micrografías SEM.

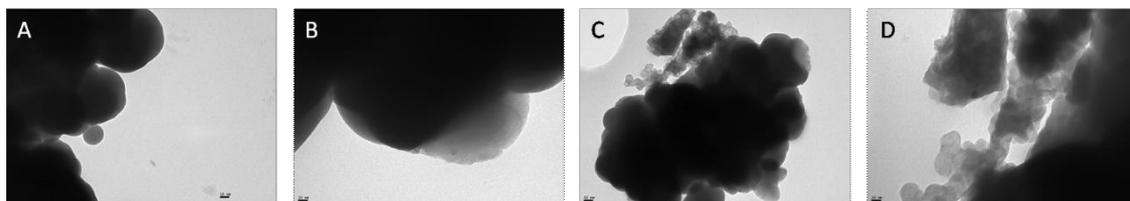


Figura II.11. Micrografías TEM de las muestras (A, B) KB x100000 y x270000, (C, D) K3B 100000x y 270000x, respectivamente.

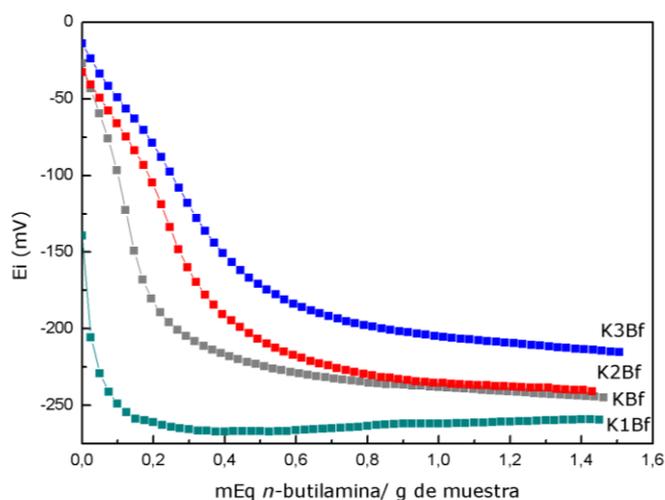
2.II.1 Funcionalización con 3- aminopropiltriétoxissilano (APS) de las muestras obtenidas en el ítem 2.II

Continuando con las caracterizaciones de las muestras sintetizadas y funcionalizadas con APS (Capítulo 2, Experimental, PARTE II, Ítem 2.II; 2.II.1), se estudiaron las propiedades ácidas de las mismas, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida, como se dijo anteriormente. Se recuerda que el potencial de electrodo inicial (Ei) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido) donde se alcanza el plateau, indican el número total de

sitios ácidos²⁴⁷. Las curvas potenciométricas se presentan en la Figura II.12 y en la Figura II.13 se realiza una comparación específica entre la muestra K3B y K3Bf, respectivamente.

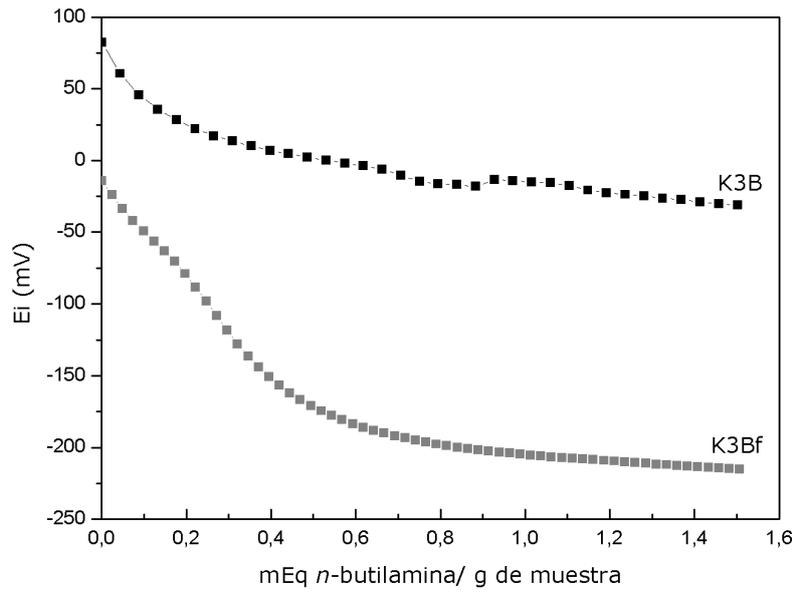
En la Figura II.12 se presentan las curvas potenciométricas de las muestras funcionalizadas cuyas formas tienden a seguir la misma tendencia y en la zona de los valores negativos de la escala de acidez, lo que estaría indicando que el APS se incorpora en la estructura de la sílice. Los valores E_i (Tabla II.4.) son los siguientes: KBf -26,9 mV; K1Bf -139,4 mV; K2Bf -32,8 mV y K3Bf -13,9 mV, respectivamente. La excepción a la tendencia de los valores iniciales de potencial lo presenta la muestra K1Bf con un E_i de -139,4 mV siendo casi 10 veces mayor al de la muestra K3Bf. Esto podría ser indicativo que el APS se incorpora mejor a una muestra con mayor área superficial (S_{BET} de la KB1 12,4 m²/g). En la Figura II.13 se comparan las curvas potenciométricas de la muestra con el contenido máximo de Carbón y la misma muestra una vez funcionalizada con APS. Aquí la diferencia es notoria ya que la funcionalización elimina los sitios ácidos que pudieran quedar en la superficie de la muestra K3B, dando una curva por debajo de 0 mV.

Siguiendo con la caracterización de las muestras funcionalizadas, en este caso mediante la técnica de FTIR, se presentan los espectros de las muestras KBf y KB3f en la Figura II.14. Esta comparación se realiza ya que no hay cambios notorios respecto a los espectros presentados en el Item anterior, con las muestras no funcionalizadas. La muestra KBf presenta las cuatro bandas características de la sílice (460, 800, 1080 y alrededor de 1200 cm⁻¹) que coinciden con las de la muestra KB3f.



Figuras II.12. Curvas potenciométricas de las muestras funcionalizadas con APS

²⁴⁷Romanelli, R., Vázquez, P., Pizzio, L., Quaranta, N., Autino, y col., Phenol tetrahydropyranylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure, Applied Catalysis A: General, 261 (2004) 163-170.



Figuras II.13. Comparación de curvas potenciométricas de las muestra K3B sin funcionalizar y funcionalizada con APS

Tabla II.4. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras funcionalizadas con APS.

Muestras	[C] %P/P	$E_{inicial}$ (mV)
KBf	0	-26,9
K1Bf	0,1	-139,4
K2Bf	1,0	-32,8
K3Bf	10,0	-13,9

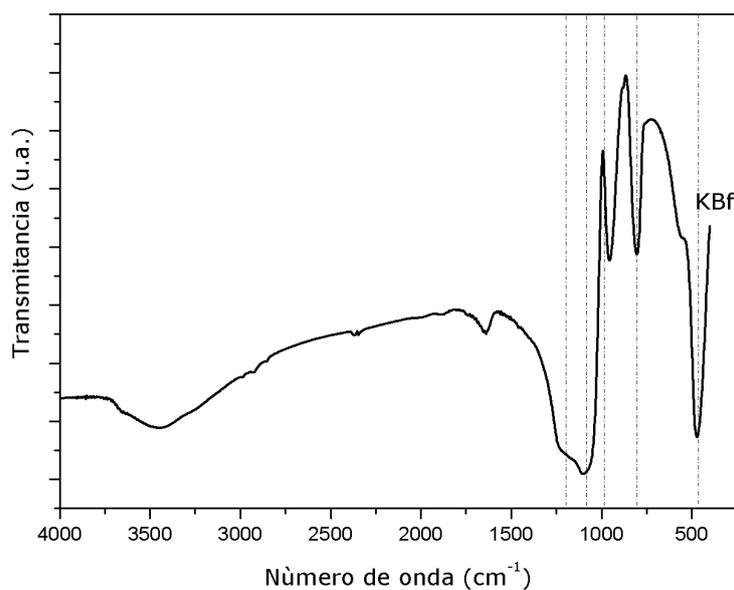


Figura II.14. Espectros FT-IR de las muestras funcionalizadas con APS

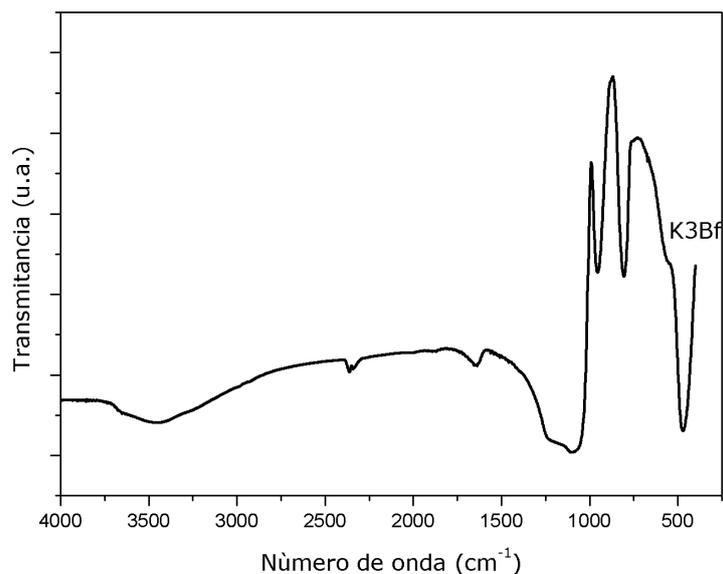


Figura II.14 cont. Espectros FT-IR de las muestras funcionalizadas con APS.

Respecto a la morfología de las muestras, en las micrografías SEM (Figura II.13), se puede apreciar que las partículas presentan una conformación redondeada, para todas ellas. Dichas partículas forman gránulos de forma variable siendo semejantes entre sí y muy similares a las muestras no funcionalizadas.

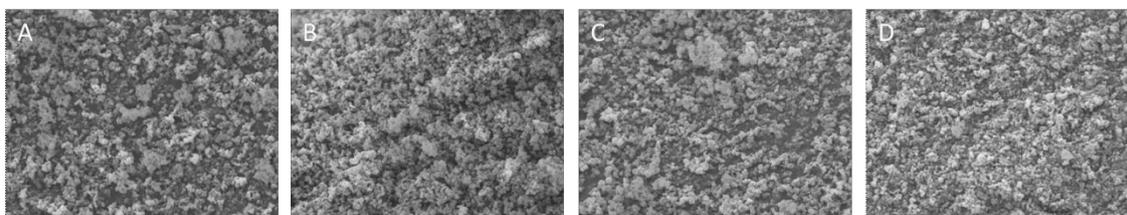


Figura II.13. Micrografías SEM de las muestras (A) KBf, (B) K1Bf, (C) K2Bf y (D) K3Bf. Magnificación 1000x

2.II.2. Impregnación con nitrato de las muestras obtenidas en el ítem 2.II.1.

Todos los sólidos obtenidos en el Ítem 2.II.1 fueron puestos en contacto con una solución de nitrato de plata (AgNO_3), usando el método de impregnación a humedad incipiente, como se explica en la sección experimental. La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de acuerdo a la impregnación con AgNO_3 fue adicionándole el símbolo Ag, 1 y 2 de acuerdo al porcentaje en peso que se colocó en las muestras funcionalizadas.

En la Figura II.13 se puede observar que la morfología de las partículas presentes es predominantemente de forma esférica. Esto puede deberse a que en la catálisis básica, los grupos amino $-NH_2$ reaccionan preferentemente con el silanol, lo que afecta la condensación de estos grupos. En este caso, el crecimiento se ve obstaculizado y las partículas formadas tendrán un tamaño menor y se agregue más²⁴⁸.

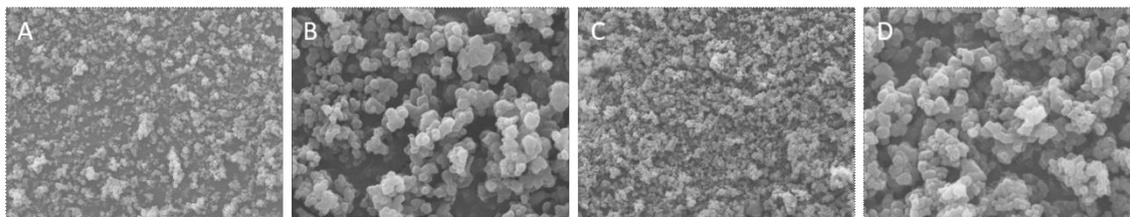


Figura II.13. Micrografías SEM de las muestras (A, B) KBf2Ag (x1000 y x5000), (C,D) K3Bf2Ag (1000x y 5000x)

En la Figura II.14 se muestran las micrografías TEM comparando las muestras KBf2Ag (A, B) y K3Bf2Ag (C,D), para dos magnificaciones distintas. En base a las micrografías puede decirse que se visualiza la presencia de partículas de Ag dentro de la matriz de sílice y encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm, apreciando que la distribución de las partículas de plata es uniforme.

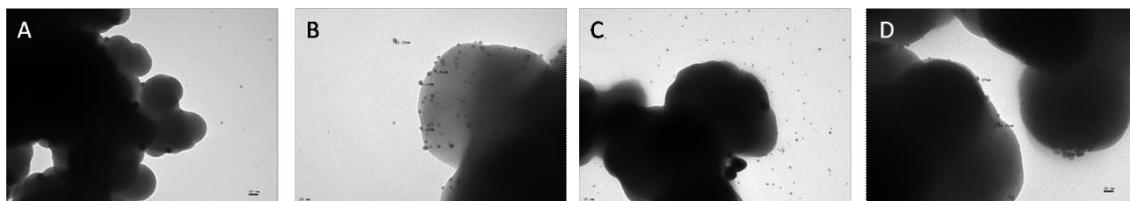


Figura II.14. Micrografías TEM de las muestras (A, B) KBf2Ag (x100000 y x270000), (C,D) K3Bf2Ag (100000x y 270000x)

²⁴⁸ Cesar R. Silva, Claudio Airoidi; Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol–Gel Process; Journal of colloid and interface science 195, 381–387, 1997.

PARTE III

Para mejorar la compatibilidad entre los componentes orgánicos e inorgánicos, se han desarrollado varios tipos de enfoques. Entre los numerosos métodos en desarrollo, la ruta sol-gel se ha aplicado ampliamente debido a su capacidad para controlar la miscibilidad entre los componentes orgánicos e inorgánicos a nivel molecular. Esta ruta requiere baja temperatura y menos energía en comparación con la mezcla física. La velocidad de reacción de los alcóxidos metálicos en la reacción sol-gel depende en gran medida de los catalizadores (activación ácida, básica o nucleófila) en el sistema. Por lo tanto, para controlar la reactividad de estos alcóxidos de metales de transición y evitar la separación de fases (que produce una apariencia opaca) en los nanocompuestos resultantes, se pueden introducir aditivos químicos en el sistema²⁴⁹.

La inmovilización de agentes antimicrobianos dentro de múltiples materiales obtenidos por sol-gel se ha investigado recientemente. Por ejemplo, Copello y col.²⁵⁰ estudiaron la incorporación de dodecil-di(aminoetil)glicina en una matriz de SiO₂xerogel para su uso como antimicrobiano en vidrios y Marini y col.²⁵¹ incorporaron sales de amonio cuaternarias en un recubrimiento híbrido orgánico e inorgánico para plásticos preparados por sol-gel. Esta metodología ofrece la posibilidad de obtener materiales de distinta porosidad, así como permitir la introducción de metales y otras moléculas mediante una simple impregnación, disolución o suspensión de los precursores metálicos en el gel^{252,253}. Particularmente, se encuentran en literatura varias investigaciones sobre el uso de Ag inmovilizada en materiales obtenidos por sol-gel^{254,255}. Generalmente, los

²⁴⁹ SYNTHESIS OF PDMS-METAL OXIDE HYBRID NANOCOMPOSITES USING AN IN SITU SOL-GEL ROUTE, Qiaoyu Lu , MICHIGAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY,(2012)

²⁵⁰ Copello G.J. Te es S. Degrossi J. D'Aquino M. Desimone, M.F., y col., Antimicrobial activity on glass materials subject to disinfectant xerogel coating. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33 (2006) 343-348.

²⁵¹ Marini, M., Bondi, M., Iseppi, R., Toselli, M., Pilati, F., Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process. *European Polymer Journal*, 43 (2007) 3621-3628.

²⁵² Strek, W., Maruszewski, K., Jasiorski, M., Lukowiak, E., Bryja, L., y col., Spectroscopic properties of CdS nanoparticles embedded in sol-gel silica glasses. *Opt. Appl.*, 29 (1999) 401-405.

²⁵³ Samuneva, B., Dimitriev, Y., Dimitrov, V., Kashchieva, E., Encheva, G., Silica Gels and Gel Glasses Containing Silver and Platinum Metal Particles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 969-974.

²⁵⁴ Bellantone, M., Coleman, N.J., Hench, L., Bacteriostatic action of a novel four-component bioactive glass. *J. Biomed. Mater. Res.*, 51 (2000) 484-490.

²⁵⁵ Jeon, H.J., Yi, S.C., Oh, S.G., Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. *Biomaterials*, 24 (2003) 4921-4928.

materiales cargados con Ag consisten en iones de Ag integrados en matrices inertes de cerámicas, de zeolitas o vítreas. Como se describió, el método sol-gel se convirtió en un procedimiento efectivo para enlazar moléculas orgánicas e inorgánicas en una misma matriz y ofrece una oportunidad única para incorporar componentes metálicos en una matriz pura inorgánica orgánicamente modificada a través de una variedad de métodos, como atrapamiento, interacción electrostática, adsorción y unión covalente. Por ejemplo, en las soluciones de tetraetilortosilicato (TEOS)-H₂O-C₂H₅OH-HCl, con una relación molar de H₂O/TEOS inferior a la estequiométrica, la solución presenta capacidad de hilado justo antes de la gelificación y proporciona fibras de gel de sílice, mientras que el exceso de agua proporciona los geles monolíticos en masa²⁵⁶.

2.III. Inclusión de plata en sílices

El procedimiento de síntesis fue equivalente al descrito previamente para las muestras sintetizadas con ácido acético (HAc) o hidróxido de amonio (NH₄OH) como catalizador y TEOS como precursor, realizándose el agregado de acetato de plata o nitrato de plata en solución etanólica, con y sin agregado de carbón extraído de las pilas, usando diferentes catalizadores para obtener hidrólisis ácida o básica, según corresponda. En esta parte se presentarán la caracterización de las muestras sintetizadas en el Capítulo 2, Experimental, PARTE III., para recordar las síntesis de las muestras se presenta la Tabla III.1.

Tabla III.1. Composición de las muestras correspondientes a la Parte III

Reactivos	KBI	K3BI	KI	K3I	KI2	K3I2
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	---	---	10,0	10,0	---	---
HNO ₃ (ml)					12,0	12,0
NH ₄ OH (ml)	23,5	23,5	---	---	---	---
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0	---	---
AgNO ₃ (g)	0,4	0,4	---	---	0,4	0,4
AgAc (g)	---	---	0,4	0,4	---	---
Carbón (g)	---	1,0	---	1,0	---	1,0

²⁵⁶ IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses, Hiroyuki Yoshino, Kanichi Kamiya and Hiroyuki Nasu, Journal of Non-Crystalline Solids 126 (1990) 68-78

Antes de comenzar el análisis de la caracterización de las muestras con Ag y, aunque se mencionó su propiedad antimicrobiana en la Introducción de este trabajo, debe mencionarse que una vez que se descubrieron los antibióticos, el uso de Ag como agente bactericida disminuyó. Sin embargo, luego de un tiempo de empleo de los antibióticos sobrevino la aparición de cepas resistentes a los mismos debido a la creciente resistencia a los antibióticos y ante el conocimiento que los metales con propiedades antimicrobianas son considerados superiores en términos de seguridad, durabilidad y resistencia al calor cuando se comparan con los orgánicos convencionales²⁵⁷ ha habido recientemente un interés renovado en el uso de los mismos, sobretudo de Ag. Además, la disponibilidad de nuevas tecnologías de laboratorio, como isótopos radiactivos y microscopía electrónica, han permitido en gran medida investigar el mecanismo antibacteriano de la Ag en los últimos tiempos^{258,259}. Desde los últimos años hasta la actualidad la Ag se ha usado en múltiples aplicaciones, como en la conservación de alimentos^{260,261}, tratamientos de agua²⁶², en aplicaciones médicas como bactericida en catéteres²⁶³, en tratamientos de quemaduras²⁶⁴ o materiales dentales^{265,266}, entre otras.

²⁵⁷ Top, A., Ulku, S., Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Appl. Clay. Sci.*, 27 (2004) 9-13.

²⁵⁸ Fox, C.L. and Modak, S.M., Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 5 (1974) 582-588.

²⁵⁹ Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N. y col., A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 52 (2000) 662-668.

²⁶⁰ Duncan, T.V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (2011) 1-24.

²⁶¹ Quintavalla, S., Vicini, L., Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Sci.* 62 (2002) 373-380.

²⁶² Chou, W.L., Yu, D.G., Yang, M.C., The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. *Polym. Adv. Technol.*, 16 (2005) 600-607.

²⁶³ Rupp, M.E., Fitzgerald, T., Marion, N., Helget, V., Puumala, S., y col., Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance. *Am. J. Infect. Control*, 32 (2004) 445-450.

²⁶⁴ Parikh, D.V., Fink, T., Rajasekharan, K., Sachinvala, N.D., Sawhney, A.P.S., y col., Antimicrobial silver/sodium carboxymethyl cotton dressings for burn wounds. *Text. Res. J.*, 75 (2005) 134-138.

²⁶⁵ Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.H., Park, S.J. y col., Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nano-medicine*, 3 (2007) 95-101.

²⁶⁶ Fan, C., Chu, L., Rawls, H.R., Norling, B.K., Cardenas, H.L., y col., Development of an antimicrobial resin-A pilot study. *Dental Materials*, 27 (2011) 322-328.

En este contexto se estudió la inclusión de Ag (como acetato o nitrato de plata) en sílice, obtenida mediante hidrolisis acida y básica, con y sin contenido de Carbón, en la estructura de la sílice obtenida.

2.III.1. Sílice con ácido acético y acetato de plata, con (10%C) y sin Carbon.

En la Figura III.1 se presentan las muestras sintetizadas de sílices cuyas imágenes fueron obtenidas digitalmente, las cuales contienen 0,4 g de AgAc (KI) y 1 g de Carbón y 0,4 de AgAc (K3I). Para un mayor entendimiento se adiciono a la Figura la sílice pura (KHA), obtenida en la Parte I, y la KI sin moler con la inclusión de Ag.

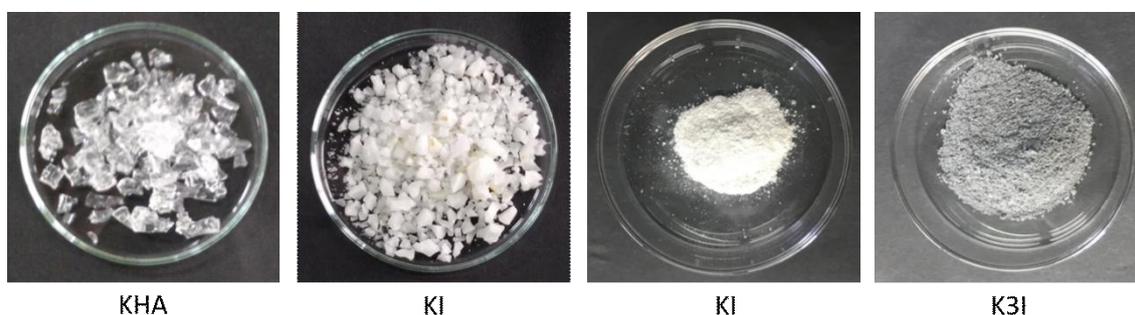


Figura III.1. Fotografías de las sílices, catalizador ácido acético y acetato de plata, sin Carbón y con (10%) Carbón.

Es notoria la diferencia entre la sílice KHA y KI, ambas con hidrolisis ácida, donde KI pierde la gelificación vidriosa posiblemente por la incorporación de la sal de Ag, que implicaría la incorporación a la red sílicea de una mayor cantidad de iones acetato y se volvería más blanca debido a que la Ag se mantendría como catión y no como Ag^0 . Cuando KI es molida tiene un contraste sustancial con la sílice que posee Carbón, aquí la coloración grisácea puede deberse a la incorporación del Carbón, como se explicó en la Parte I.

Como en las Partes anteriores se estudiaron las propiedades ácidas de las mismas, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. En la Tabla III.2 se presentan los valores de E_i (mV) para las muestras KI y K3I. Aquí se produce un comportamiento que sigue lo enunciado previamente respecto a que la sílice (KI) presenta una disminución de su acidez en relación a la KHA por la incorporación de la sal que disminuye la acidez propia de la sílice pura. Esta disminución se acentúa

con el agregado de Carbón, produciendo con ésta incorporación de dopantes en la red sílicea, la anulación de la acidez de los OH propios de la sílice pura.

Tabla III.2. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	[C] %P/P	[AgAc] %P/P	$E_{inicial}$ (mV)
KI	0	4	56,8
K3I	10	4	-34,5

Es interesante marcar que las curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas (Figura III.2), tienen forma similar a la mostrada por la muestra KHA, aunque con una fuerte disminución del potencial, como se mencionó anteriormente, la cual continua relativamente rápida, indicando que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, para las dos muestras presentadas.

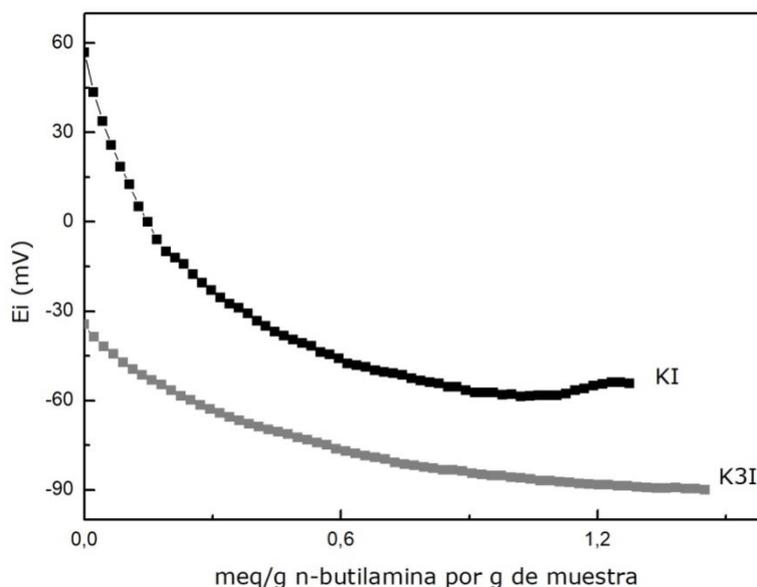


Figura III.2. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Siguiendo con la caracterización de los materiales sintetizados, una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales con poros, como los obtenidos mediante la técnica sol-gel es utilizando la adsorción de nitrógeno (Apéndice V). En Tabla III.3 se presentan las propiedades estructurales de las muestras sintetizadas KI y K3I, respectivamente. Los valores obtenidos se asemejan a los de la sílice de la Parte I, con valores de 582,1 y 508,7 cm^2/g , respectivamente. En la Figura III.3 se presentan las curvas de adsorción-desorción

de N₂ de las mismas muestras. La forma de las isotermas da información sobre el tipo de porosidad del sólido, como se dijo anteriormente. La isoterma correspondiente a la KI es de tipo I, reversible tipo Langmuir, característica de sólidos microporosos, presentan un largo plateau y prácticamente no presentan adsorción en multicapas (Apéndice V).

Tabla III.3. Propiedades estructurales

Muestras	C (%P/P)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
KI	-	582,1	0,3	18,6
K3I	10	508,7	0,3	25,1

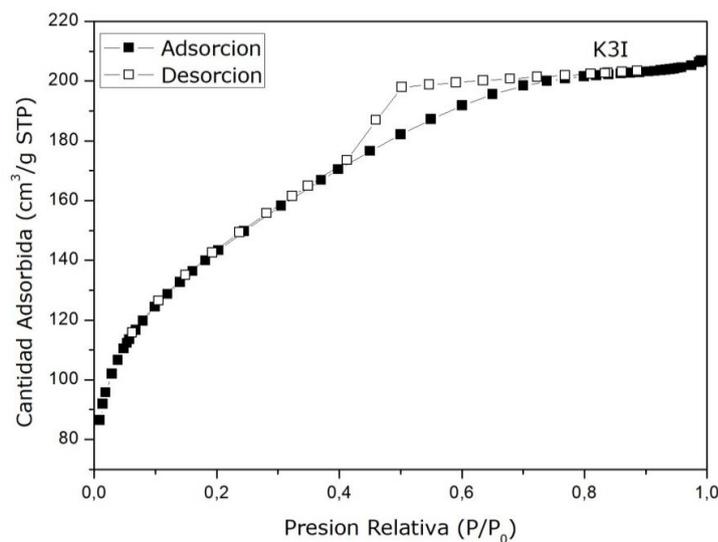
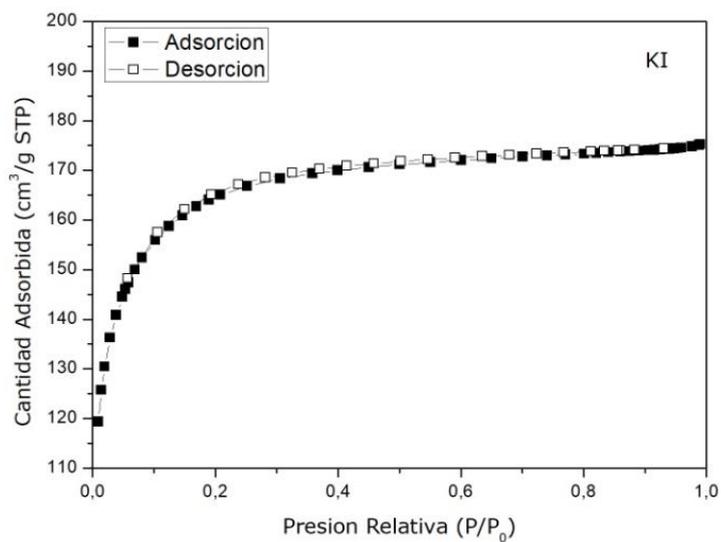


Figura III.3. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras sintetizadas

Mientras que la isoterma de la muestra K3I que contiene Ag y Carbón presenta una isoterma tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado (Apéndice V)

Respecto a los espectros FT-IR (Figura III.4) se observó que no existe una variación notoria en los espectros respecto a los mostrados por las muestras sin acetato de plata, debido probablemente a la pequeña cantidad de sal que fue adicionada en las síntesis e incluso con el agregado de Carbón. A modo comparativo se adiciona el espectro de la muestra KHA (sílice pura). Por otra parte, el acetato de plata presenta sólo dos bandas típicas en el espectro de absorción FTIR, a 1560 cm^{-1} y a 1410 cm^{-1} ^{267,268}, que podrían ser los que se visualizan en la Figura III.4., debido a la cantidad de iones acetato en la red sílicea.

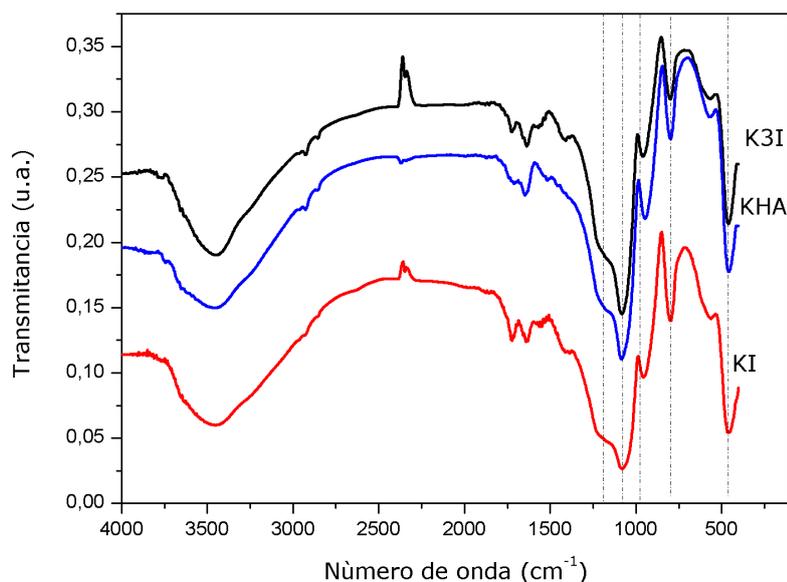


Figura III.4. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas

²⁶⁷Blinova, N.V., Bober, P., Hromadkova, J., Trchova, M., Stejskal, J., y col., Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in acetic acid solutions. *Polym. Int.*, 59 (2010) 437- 446.

²⁶⁸Barakat, N.A.M., Farrag, T.E., Kanjwal, M.A., Park, S., Sheikh, F.A., y col., Silver Nanofibres by a Novel Electrospinning Process: Nanofibres with Plasmon Resonance in the IR Region and Thermal Hysteresis Electrical Conductivity Features. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 1481-1488.

Las micrografías de SEM (Figura III.5) para las muestras presentadas son muy semejantes a las previamente discutidas sin adición de Ag, pudiendo observarse que el acetato de plata se incorpora en la estructura sin cambios de morfología, aun cuando hay Carbón en el medio de síntesis (muestra K3I).

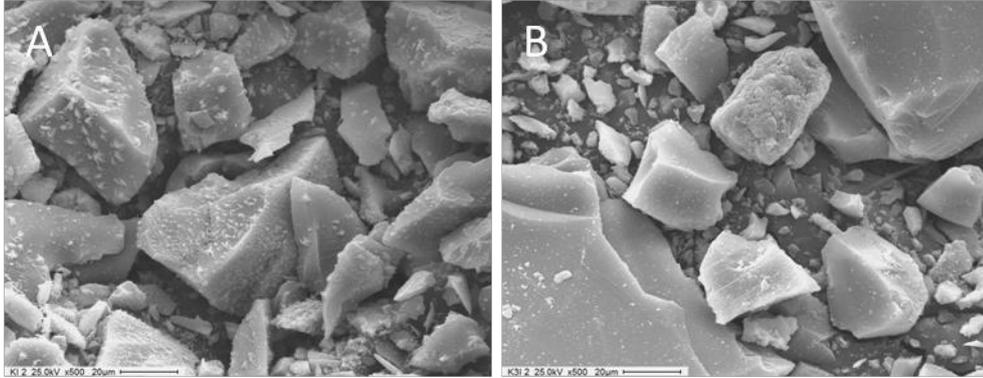


Figura III.5. Micrografías SEM de las muestras (A) KI y (B) K3I. Magnificación 500x.

En las Figuras III.6 y III.7 se presentan los mapeos de las muestras KI y K3I, respectivamente, donde puede observarse una muy buena distribución del catión Ag para KI, mientras que para K3I aparece en los aglomerados que provoca la existencia de Carbon en la muestra.

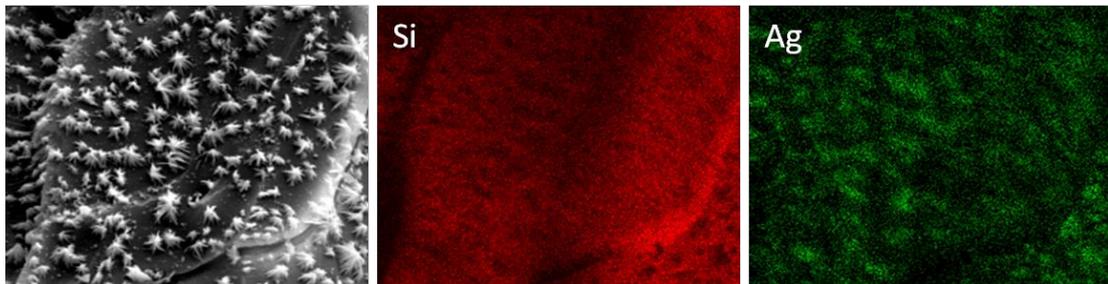


Figura III.6. Mapeo de la muestra KI

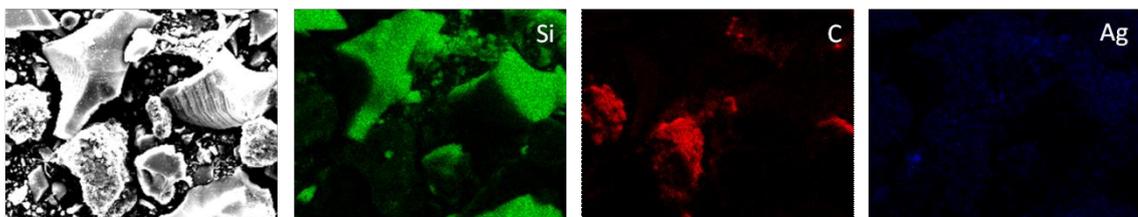


Figura III.7. Mapeo de la muestra K3I

Por medio de la microscopía TEM (Figura III.8.), se visualizó la presencia de partículas de Ag en los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. Se aprecia que la distribución de las partículas es más uniforme en el caso de los sólidos de la muestra KI, en concordancia con lo visto en el mapeo anterior por SEM, teniendo el mismo comportamiento descrito la muestra K3I, con los aglomerados en la red de sílice.

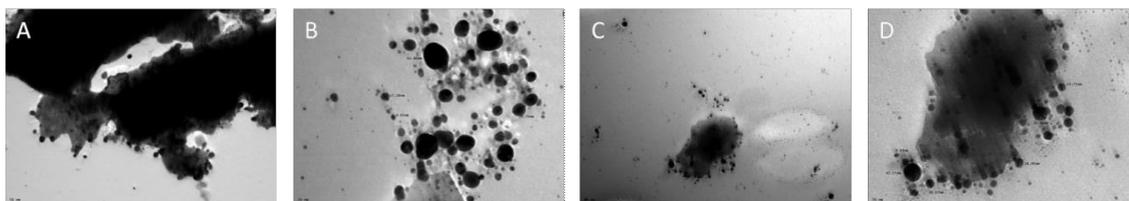


Figura III.8. Micrografías TEM de las muestras (A, B) KI (magnificación 100000x y 270000x), (C, D) K3I (magnificación 100000x y 270000x)

2.III.2. Sílice con ácido nítrico y nitrato de plata, con (10%C) y sin Carbón.

En la Figura III.9 se presentan las muestras sintetizadas de sílices cuyas imágenes fueron obtenidas digitalmente, las cuales contienen 0,4 g de nitrato de plata (KI2) y 1 g de Carbón y 0,4 de nitrato de plata (K3I2), usando para la hidrólisis ácida, ácido nítrico. Para un mayor entendimiento se adiciono a la Figura III.9, la sílice pura (KHA), obtenida en la Parte I, y la KI2 sin moler con la inclusión de Ag.

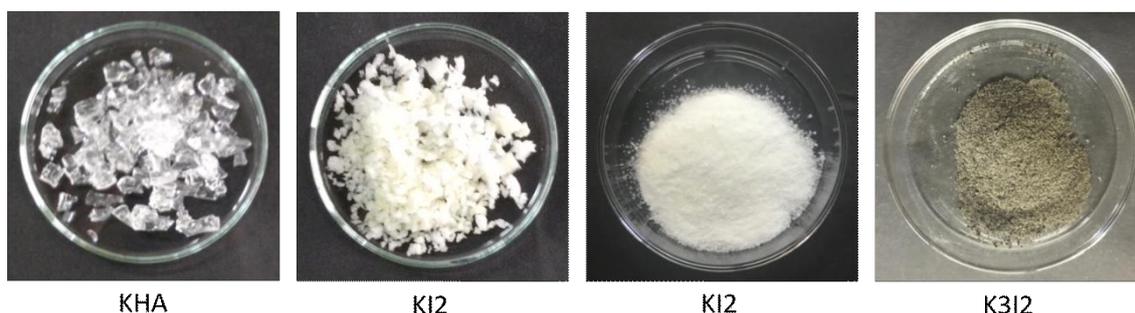


Figura III.9. Fotografías de las sílices, catalizador ácido nítrico y nitrato de plata, sin C y con (10%) C.

Como en el punto anterior, es notoria la diferencia entre la sílice KHA y KI2, ambas con hidrólisis ácida, pero con un ácido débil (KI) y uno fuerte (KI2), donde KI2

pierde la gelificación vidriosa, pero en este caso por la incorporación de la sal de Ag, con el mismo anión nitrato lo que implicaría el color amarillento de la misma (visible en la fotografía KI2, sin moler). Esto indicaría que el catión Ag en determinada proporción pasa a Ag⁰. Cuando KI2 es molida tiene un contraste con la sílice que posee Carbón, que posee una coloración amarronada, en lugar de la coloración grisácea por la incorporación del Carbón, como se explicó en la Parte I. Indicando la presencia de Ag⁰ que acentúa el color en la muestra KI2. Puede coincidir con Ritzer y col.²⁶⁹, quienes estudiaron el oscurecimiento de sílice dopada con Ag obtenida por sol-gel y observaron que dicho oscurecimiento está relacionado con la agregación de partículas, donde la plata añadida se reduce a Ag⁰ y se agrega, formando coloides que dan una coloración marrón- amarillenta.

Puede decirse, de acuerdo a la bibliografía, para este caso Babapour y col.²⁷⁰, estudiaron la inclusión de plata en una matriz sílicea a través del método sol-gel, y analizaron los materiales por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, para dilucidar el estado químico de las nanopartículas de plata en la superficie. En dicho trabajo observaron que a 100 °C las partículas de plata tienen una alta tendencia a acumularse en la superficie pero, a temperaturas más altas, se produce la difusión de las mismas desde la superficie hacia la matriz. También, encontraron que en las muestras secas (en aire a 100 °C) más de 90% de la concentración de Ag sobre la superficie está en el estado Ag⁰ (metálico). Sin embargo, después de tratar los materiales térmicamente a 200 °C, las partículas de plata se oxidan, observándose un aumento de la concentración superficial de Ag⁺ y Ag²⁺, que continúa creciendo hasta 400 °C, siendo los resultados independientes de la concentración de plata en la matriz sílicea.

En relación a las propiedades ácidas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico en lugar de ácido acético, en la Tabla III.4. se observan los valores de E_i (mV) muy semejantes a los de la sílice pura, esto estaría relacionado con la acidez de los OH terminales de la sílice por la poca cantidad de sal de Ag que se agrega y que luego torna a Ag⁰. En la Figura III.10. las curvas potenciométricas conservan la misma tendencia que cuando se realiza la síntesis con ácido acético pero el valor de acidez inicial es mayor por lo que hay un sutil aumento de los sitios ácidos en las muestras KI2 y K3I2, respectivamente.

²⁶⁹Ritzer, B., Villegas, M.A., Fernández Navarro, J.M., Influence of temperature and time on the stability of silver in silica sol-gel glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 917-921.

²⁷⁰Babapour, A., Akhavan, O., Azimirad, R., Moshfegh, A.Z., Physical characteristics of heat-treated nanosilvers dispersed in sol-gel silica matrix. *Nanotechnology*, 17 (2006) 763-771.

En referencia a las propiedades texturales, puede decirse que la S_{BET} de las muestras sintetizadas, mostradas en la Tabla III.5, tiene un valor similar a las sintetizadas en la Parte I.

Tabla III.4. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	[C] %P/P	[AgNO ₃] %P/P	$E_{inicial}$ (mV)
KI2	0	4	335,0
K3I2	10	4	263,0

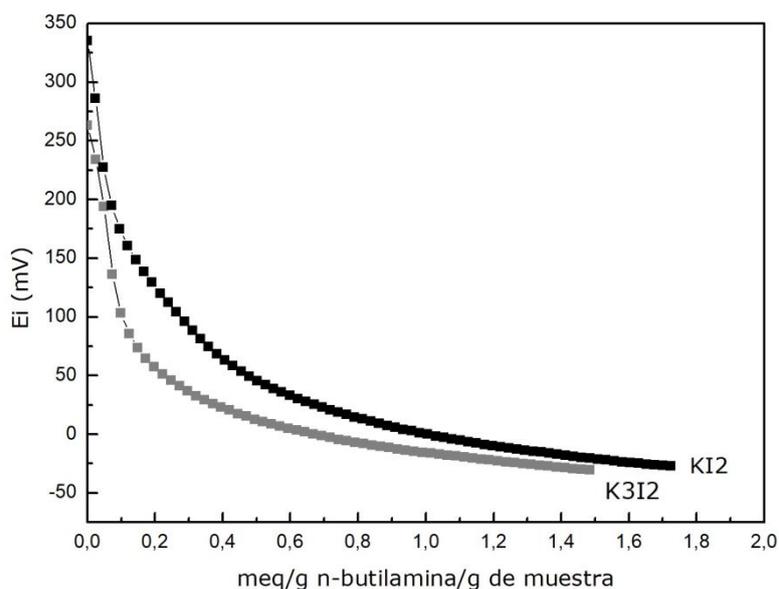


Figura III.10. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Tabla III.5. Propiedades estructurales

Muestras	C (%P/P)	S_{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
KI2	-	546,2	0,4	32,1
K3I2	10	603,9	0,5	31,7

Las isothermas de adsorción presentadas en la Figura III.11. pertenecen al tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado (Apéndice V). La semejanza en ambas isothermas puede observarse por la similitud en el área de la superficie de ambas: KI2 con 546,2 m²/g y K3I2 con 603,9 m²/g, con tamaño de poros muy semejantes.

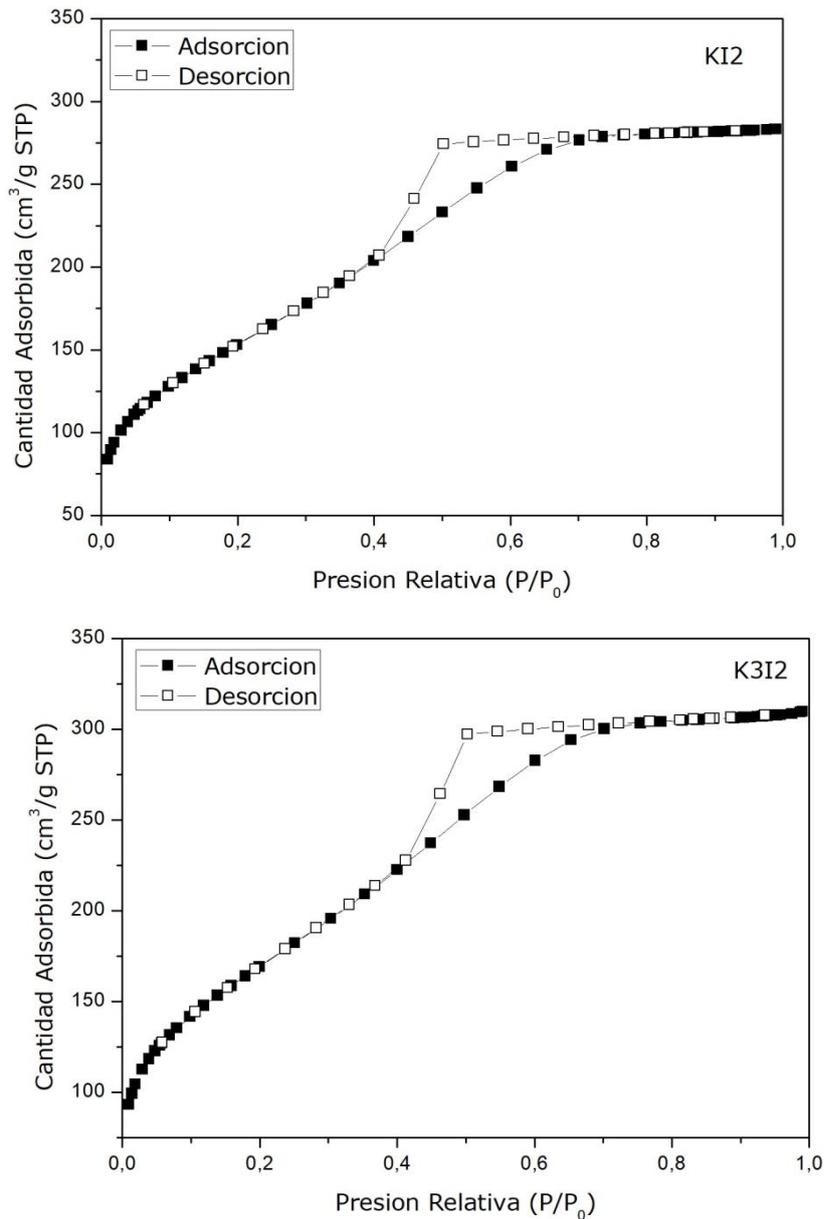


Figura III.11. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras sintetizadas

El espectro de FTIR de la sílice estudiada (KHA) muestra bandas características a 3748 y 3473 cm⁻¹ asignadas a las interacciones entre los grupos hidroxilo en la superficie de sílice y el agua presentada en la atmósfera circundante (Parte I). Las otras bandas características de la sílice están ubicadas a 968 y 1883 cm⁻¹ y están relacionadas con la interacción Si-O de los grupos silanol. A 1640 cm⁻¹, también se observa una banda intensa asociada con la adsorción de agua en la superficie de la muestra. Las bandas en el rango 1200-1000 cm⁻¹ y a 800 cm⁻¹ también se detectaron. Estas interacciones pueden relacionarse con la vibración antisimétrica y simétrica entre Si-O-Si con un mínimo de 1076 cm⁻¹ y 801 cm⁻¹, respectivamente.

En la Figura III.12 hay un corrimiento de las bandas mencionadas anteriormente y son las que están marcadas con líneas de puntos en los espectros de las muestras K12 y K3I2. Estas líneas corresponden a los números de onda: 1078, 983, 850, 574 y 448 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas asociadas a los OH del agua están presentes en la misma región. El corrimiento no es lo suficientemente importante como para indicar un alargamiento o acortamiento en los enlaces de los mismos, pudiendo deberse a la gelificación de las muestras influenciada por la distinta velocidad de hidrólisis.

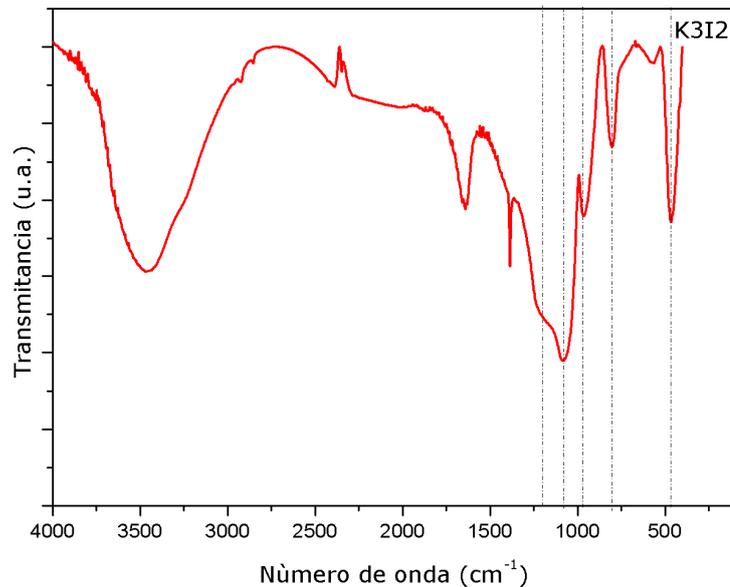
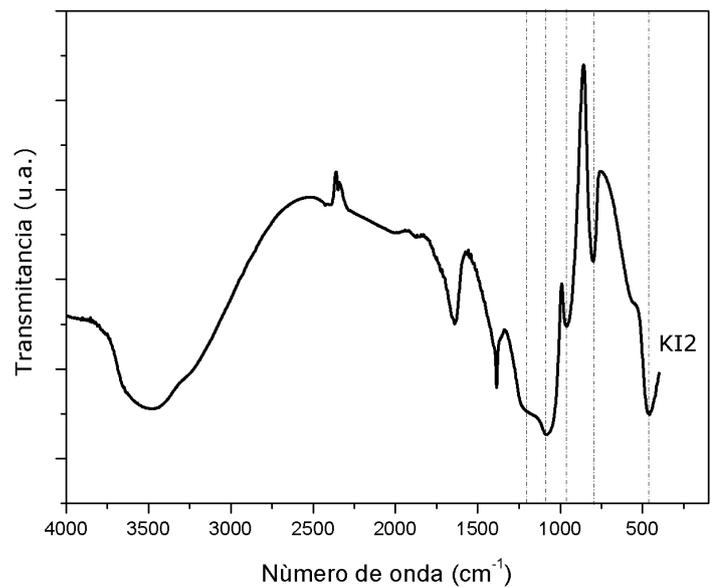


Figura III.12. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas.

Mediante SEM puede observarse un comportamiento de la KI2 similar a la KI (Figura III.13A) y lo mismo ocurre con la muestra conteniendo Carbón y Ag, presentando aglomerados presuntamente originados por la presencia de Carbon (Figura III.13B).

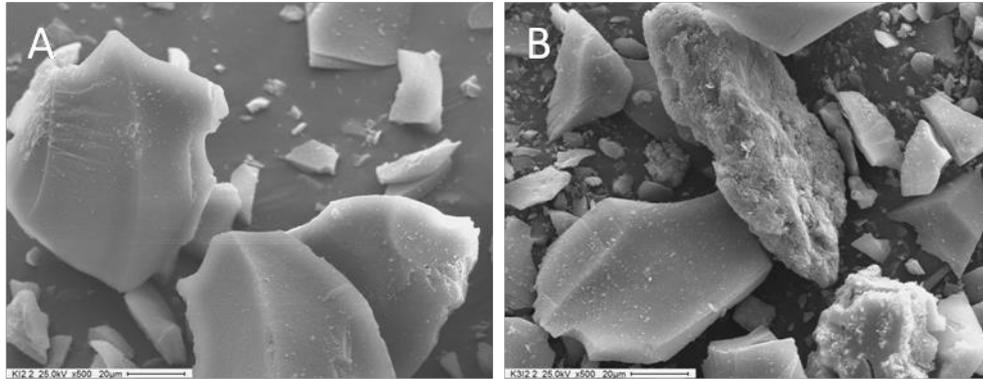


Figura III.13. Micrografías SEM de las muestras (A) KI2 y (B) K3I2, Magnificación 500x.

En las Figuras III.14 se presenta el mapeo de las muestras K3I2 donde aparecen los aglomerados que provoca la existencia de Carbón en la muestra que indican un comportamiento semejante en la presencia de Ag.

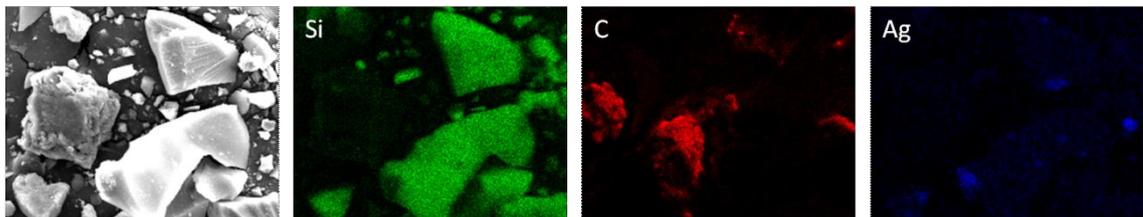


Figura III.14. Mapeo de la muestra K3I2.

Por medio de la microscopia TEM (Figura III.15), se visualizó la presencia de partículas de Ag en los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. En concordancia con lo visto en el mapeo anterior por SEM, la muestra K3I2 tiene el mismo comportamiento descrito, con los aglomerados en la red de sílice y la distribución de Ag.

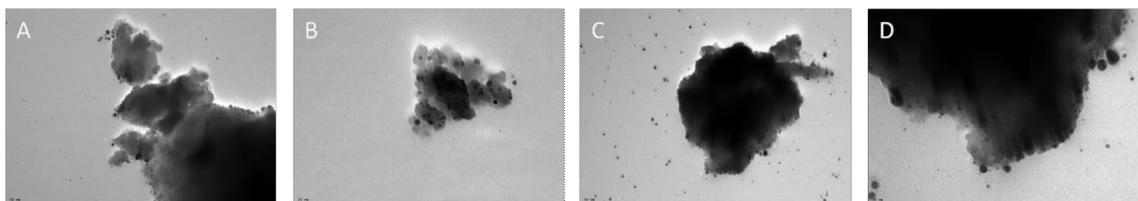


Figura III.15. Micrografías TEM de las muestras (A, B) KI2 (magnificación 100000x y 270000x), (C, D) K3I2 (magnificación 100000x y 270000x)

2.III.3. Sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata, con (10%C) y sin Carbón.

En la Figura III.16 se presentan las muestras sintetizadas de sílices cuyas imágenes fueron obtenidas digitalmente, las cuales contienen 0,4 g de nitrato de plata (KBI) y 1 g de Carbón y 0,4 de nitrato de plata (K3BI), usando para la hidrolisis básica, hidróxido de amonio. Para un mayor entendimiento se adiciono a la Figura III.16., la sílice pura (KHA), obtenida en la Parte I, y la KB de la Parte II.

Es notoria la diferencia con la KHA, pero existe similitud en la consistencia del polvo para las muestras KB y KBI; en tanto, la muestra K3BI tiene una tonalidad menos blanca con algo de grisácea por la presencia de carbón. En este caso el contenido de Ag pareciera mantenerse mayormente como catión.



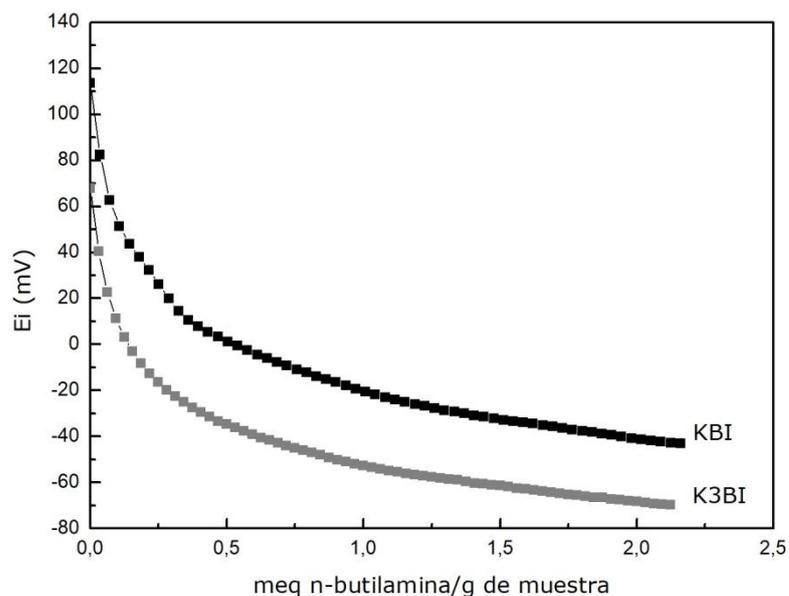
Figura III.16. Fotografías de las sílices, catalizador hidróxido de amonio y nitrato de plata, sin Carbón y con (10%) Carbón.

Respecto a las propiedades acidas, la E_i baja a valores más cercanos a la hidrolisis acida con ácido acético (Tabla III.6) pero sin llegar a loa valores negativos. Esto podría deberse a los electrones de los grupos amonio que podrían inducir a OH más ácidos, pudiendo dar lugar a una reacción redox de Ag^{+1} a Ag^0 .

Tabla III.6. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	[C] %P/P	[AgNO ₃] %P/P	$E_{inicial}$ (mV)
KI2	0	4	113,5
K3I2	10	4	67,7

En la Figura III.17 las curvas potenciométricas de KI2 y K3I2 son semejantes a las muestras anteriores en la forma, pero con un área debajo de las curvas un poco más abierta lo que indicaría una mayor cantidad de sitios ácidos.



Figuras III.17. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

En relación a las propiedades texturales, presentadas en la Tabla III.7, el área superficial disminuye notoriamente, estando dentro del error de la técnica usada para su determinación.

Tabla III.7. Propiedades estructurales.

Muestras	C (% P/P)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
KBI	-	5,5	0	78,2
K3BI	10	4,6	0	90,6

Las isothermas correspondientes a muestras obtenidas usando hidróxido de amonio como catalizador (Figura III.18) podrían incluirse en las de tipo II, características de sólidos poco porosos, con meso y macroporosidad. El punto B (Apéndice V) es donde el cubrimiento de la monocapa es completo y está por empezar la adsorción en multicapa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. Para las muestras KBI y K3BI las isothermas son semejantes, lo que indicaría que los dopantes (Ag y Carbón) no influyen en la hidrólisis básica que prima en la síntesis de estas muestras.

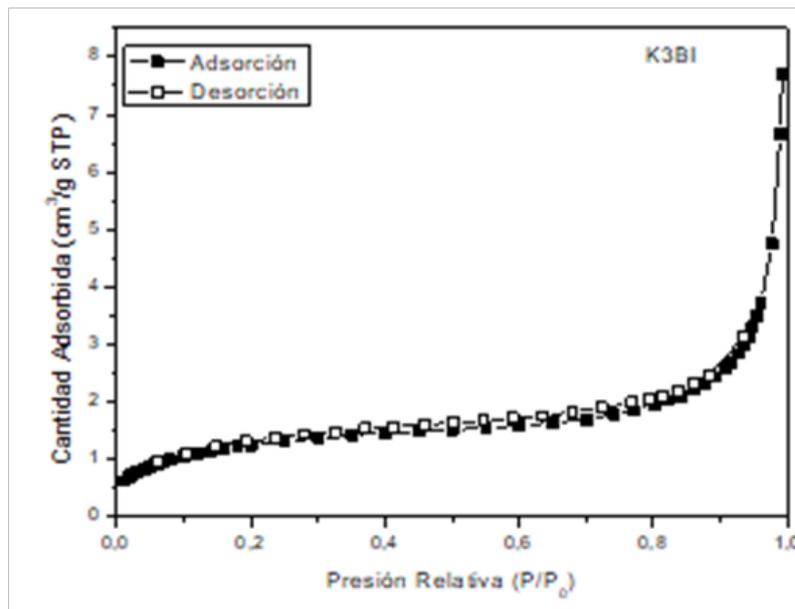
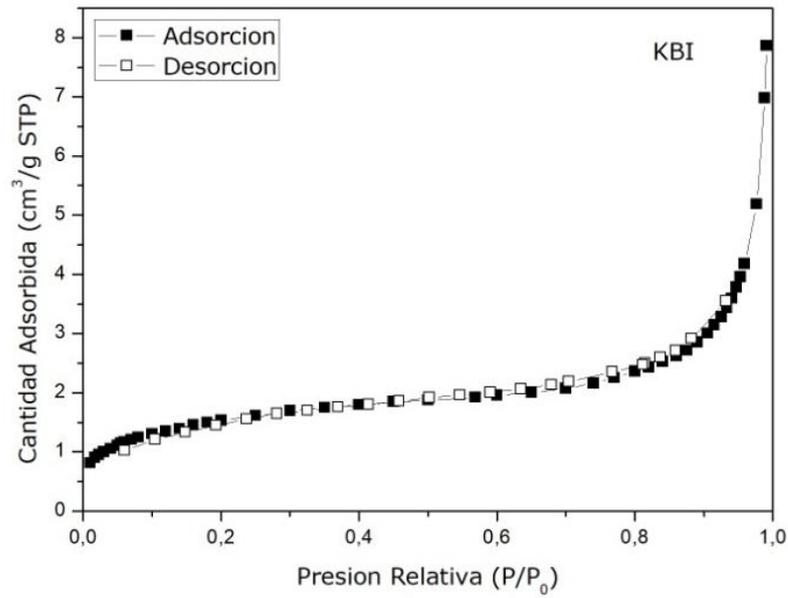


Figura III.18. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras

Respecto a los espectros de FTIR, las muestras presentan un corrimiento (como en el caso anterior), respecto a la KHA. Las líneas marcadas en la Figura III.19 se encuentran en la posición: 1182, 1094, 860, 674 y 464 cm⁻¹, pero no son sustanciales como para que puede inducir a la variación de enlaces en la red sílicea.

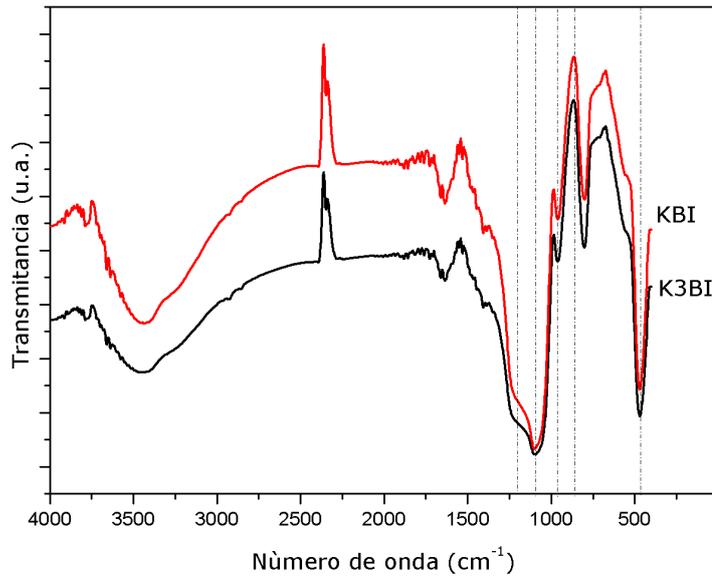


Figura III.19. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas.

En el caso de usar hidróxido de amonio, en la microscopía SEM (Figura III.20), se puede apreciar que las partículas de morfología mayoritariamente laminar de los otros casos se tornan redondeadas, como en la Parte II. Esto genera una pronunciada disminución del área específica, como se mencionó anteriormente y es independiente de los dopantes incluidos, tanto en la KBI como en la K3BI (Figura III.20A y B), respectivamente.

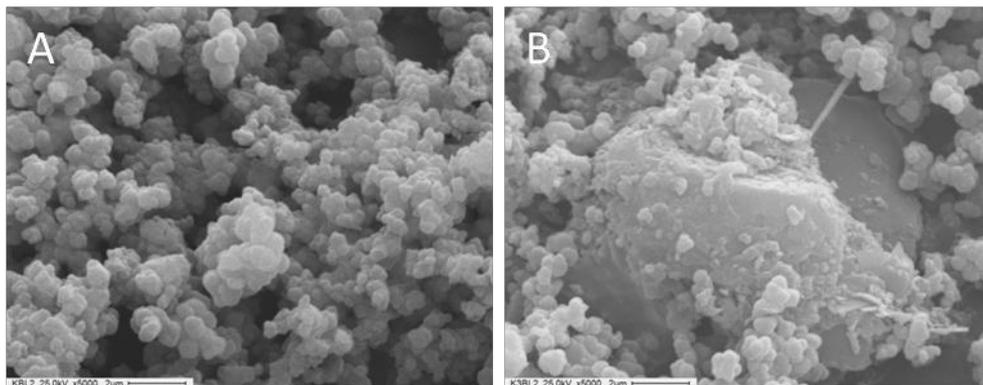


Figura III.20. Micrografías SEM de las muestras (A) KBI y (B) K3BI (Magnificación 5000x).

No debe olvidarse al discutir este punto que el sol se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido²⁷¹. Para la existencia del sol, las partículas coloidales que lo forman, más densas que el líquido que las rodea, deben ser lo suficientemente pequeñas para no precipitar, quedando suspendidas por la repulsión de fuerzas débiles, como las de Van der Waals, o por cargas superficiales que las mantienen en suspensión. Para cumplir estos requisitos, las partículas deben poseer tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, lo que corresponde a la existencia de 10^3 a 10^9 átomos por partícula²⁷².

En el caso de la microscopía TEM no logran distinguirse las formas redondeadas de la sílice pero si la presencia de Ag en ambas muestras (Figura III.21.).

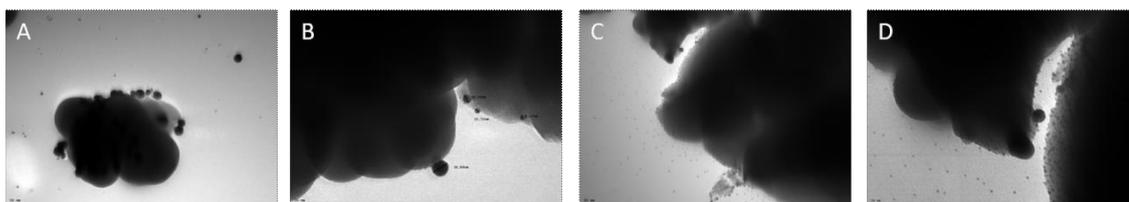


Figura III.21. Micrografías TEM de las muestras:
(A) KBI magnificación 100000x,
(B) KBI magnificación 270000x,
(C) K3BI magnificación100000x y
(D) K3BI magnificación 270000x.

²⁷¹Livage, J., Lemerle, J., Transition metal oxide gels and colloids. Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 103-122.

²⁷²Hiemenz, P.C., Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marel Dekker, 1977, New York.

PARTE IV

Los agentes antibacterianos utilizados actualmente en la industria alimentaria se pueden clasificar en dos categorías: reactivos orgánicos e inorgánicos. En comparación con los materiales orgánicos, los reactivos antibacterianos inorgánicos son más estables a altas temperaturas y presiones²⁷³. De los materiales antibacterianos inorgánicos, los óxidos metálicos como el óxido de zinc (ZnO) han recibido una atención creciente en los últimos años, no solo porque son estables en las duras condiciones de procesamiento, sino también porque generalmente se consideran materiales seguros para seres humanos y animales^{274,275}. En particular, las nanopartículas hechas de óxidos metálicos con tamaños menores a 100 nm exhiben actividades antimicrobianas debido a sus características especiales (por ejemplo, tamaño de partícula pequeño, área de superficie grande), que las partículas de tamaño micro o macro no poseen. La investigación y el uso de nanomateriales han atraído mucho interés debido a las nuevas estructuras que exhiben, propiedades biológicas, físicas, químicas, significativamente mejoradas y en comparación con sus precursores moleculares²⁷⁶. Las nanopartículas presentan una actividad mucho mayor que las partículas de mayor tamaño debido principalmente a su mayor área superficial, que a su vez les confieren propiedades físicas y químicas únicas²⁷⁷. El ZnO por su parte ha sido ampliamente utilizado como catalizador, sensor de gas, material farmacéutico, recubrimiento antirreflejo, electrodo transparente para células solares, varistor, protector UV, entre otros. Adicionalmente, las nanopartículas de ZnO se incluyen en productos de cuidado personal tales como pasta de dientes, productos de belleza, protectores solares y textiles y asimismo por sus propiedades antisépticas, se usa para los tratamientos

²⁷³Sawai, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J Microbiol Methods* 54, 2003, 177–182.

²⁷⁴Stoimenov, P.K., Klinger, R.L., Marchin, G.L. and Klabunde, K.J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir* 18, 2002, 6679–6686.

²⁷⁵Fu, G., Vary, P.S. and Lin, C.T. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *J Phys Chem B* 109, 2005, 8889–8898.

²⁷⁶A. Manna, “Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles”, in *Nano-Antimicrobials: Progress and prospects*, Vermillion, U.S.A.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, pp. 151-180.

²⁷⁷M. Issa, M. Shehata, S. Fawzi, A. Abdelraouf, M. Selmane, I. Genois, y F. Babonneau, “Nano-structured zinc oxide–cotton fibers: synthesis, characterization and applications”, *Mater Electron*, vol. 24, pp. 3970-3975, 2013.

de la piel²⁷⁸. Además, el ZnO se utiliza actualmente como agente antimicrobiano en formulaciones a micro y a nanoescala. Numerosos informes indican una alta actividad para las partículas de menor tamaño que aquellas más grandes, debido a la alta relación área superficial a volumen, la cual proporciona una gran área superficial para la interacción con las paredes celulares de las bacterias²⁷⁹. Hay una creciente tendencia hacia el uso de tejidos antibacterianos en la forma de ropa o paños médicos, en prendas de protección y en colchas; con el objetivo de que permitan minimizar por ejemplo la posibilidad de infecciones intrahospitalarias. Recientemente, el aumento de la preocupación pública sobre la higiene ha estado conduciendo muchas investigaciones para la modificación antimicrobiana de textiles. Sin embargo, el uso de muchos agentes antimicrobianos se ha evitado debido a sus posibles efectos nocivos o tóxicos. La aplicación de nanopartículas inorgánicas y sus nanocompuestos podría avizorarse como una buena alternativa y en consecuencia, pueden abrir una nueva oportunidad para la modificación antimicrobiana y multifuncional de los textiles²⁸⁰. Además, el modo de acción del ZnO que subyace a sus efectos antibacterianos no se conoce bien, aunque algunos estudios han propuesto varios mecanismos de actividad antibacteriana, que incluyen: (i) la inducción de especies reactivas de oxígeno, incluido el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), que es un fuerte agente oxidante dañino para las células bacterianas^{281,282,283,284}; (ii) El daño en la membrana celular y la interacción de los

²⁷⁸C. Peverari, A. Pires, R. Gonçalves y O. Serra, "Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂ – ZnO nanosized powder systems from Pechini's method", *EcléticaQuímica*, vol. 30, 2005, pp. 59-64.

²⁷⁹R. Meghana, S. Ponnusamy y C. Muthamizchelvan. "Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures", in *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Tamil Nadu, India: Springer Science+Business, 2013, pp. 1-11.

²⁸⁰R. Dastjerdi y M. Montazer, "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on antimicrobial properties", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 79, 2010, pp. 5-18.

²⁸¹Sawai, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J Microbiol Methods* 54, 2003, 177–182.

²⁸²Ghule, K., Ghule, A.V., Chen, B.J. and Ling, Y.C. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study. *Green Chem* 8, 2006, 1034–1041.

²⁸³Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T. and Manna, A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol Lett* 279, 2008, 71–76.

²⁸⁴Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D. and Alvarez, P.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. *Water Res* 42, 2008, 4591–4602.

contenidos intracelulares con ZnO²⁸⁵. El óxido de zinc es un compuesto químico de color blanco, se le conoce también como blanco de zinc y su fórmula es ZnO. Es poco soluble en agua pero muy soluble en ácidos. El ZnO cristaliza en la estructura hexagonal típica de la wurtzita (Figura IV.1), donde los átomos de oxígeno y zinc están organizados espacialmente de forma que los átomos de O se sitúan en una estructura hexagonal cerrada, mientras que los átomos de Zn ocupan el centro de la estructura hexagonal distorsionada²⁸⁶.

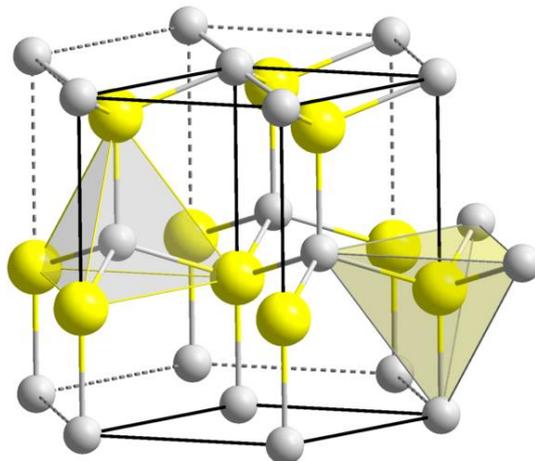


Figura IV.1. ZnO: estructura hexagonal de la wurtzita.

2.IV. Síntesis de sílices por el método sol-gel

- **A) Catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial.**

Para recordar las síntesis de las sílices sintetizadas con acetato de plata (AgAc) y óxido de zinc (ZnO) (Experimental), estas se muestran en la Tabla IV.1.

En la Figura IV.2 se presentan las muestras sintetizadas de sílices con diferentes concentraciones de ZnO (0,1; 0,5 y 1 g, respectivamente) y la muestra con agregado de acetato de plata y óxido de zinc (KHA5Zn5Ag), con 0,5 g de ambos compuestos, con el objetivo de su comparación en la red sílicea y, posteriormente, en el Capítulo 3 su actividad microbiológica. Las imágenes fueron obtenidas digitalmente cuando el gel estaba seco y molido.

²⁸⁵ Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M.F. and Fievet, F. Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. Nano Lett 6, 2006, 866–870.

²⁸⁶ Pereira, U. T. Películas nanoestructuradas de óxido de zinc. Scientia et Technica, 2008, 416.

Las muestras son obtenidas mediante hidrolisis acida y manteniendo la misma proporción de TEOS, HAc y Etanol, para obtener una base sílice semejante a la KHA, la obtenida en la Parte I.

Tabla IV.1. Composición de las muestras correspondientes a la Parte IV A

Reactivos	KHA1Zn	KHA5Zn	KHA10Zn	KHA5Zn5Ag
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
H ₂ O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO (g)	0,1	0,5	1,0	0,5
AgAc (g)	–	–	–	0,5



Figura IV.2. Fotografías de las sílices sintetizadas con diferentes concentraciones de ZnO.

Las imágenes de las muestras conteniendo ZnO, KHA1Zn, KHA5Zn y KHA10Zn, respectivamente, poseen una coloración blancuzca que no varía con el contenido de Zn. Cabe destacar que el ZnO es un óxido anfótero, pues es soluble en ácidos y alcohol. La muestra que contiene acetato de Ag, KHA5Zn5Ag, posee una coloración amarillada que estaría indicando la posibilidad que el catión Ag pase a Ag⁰, en el medio de formación del gel de sílice, como se indicó en la Parte III al incluir Ag, en forma de sal (nitrato de plata), en la síntesis acida (ácido nítrico). Esta muestra estaría indicando que la hidrolisis acida junto con la buena movilidad de electrones del ZnO inducen a la formación de Ag⁰, dependiendo de las variables de la síntesis, en este caso el dopado con ZnO podría influir en los enlaces de la red de sílice dejando estos enlaces con electrones que cumplan la función de reacciones redox en el entorno del catión Ag⁺¹.

Como en las Partes anteriores se estudiaron las propiedades ácidas de las muestras, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. En la Tabla IV.2

se presentan los valores de E_i (mV) para las muestras KHA1Zn, KHA5Zn y KHA10Zn. Aquí se produce un comportamiento que sigue lo enunciado previamente respecto a la sílice obtenida en la Parte III, presentando una disminución de su acidez en relación a la KHA, por la incorporación del ZnO que disminuye la acidez propia de la sílice pura. Esta disminución se acentúa con el agregado de la sal de Ag (muestra KHA5Zn5Ag), produciendo con ésta incorporación de dopantes en la red sílicea, la anulación de la acidez de los OH propios de la sílice pura para las posibles reacciones redox, como se dijo en el párrafo anterior.

Tabla IV.2. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%)	AgNO ₃ (%)	E_{inicial} (mV)
KHA1Zn	1,0	0	103,8
KHA5Zn	5,0	0	164,5
KHA10Zn	10,0	0	180,4
KHA5Zn5Ag	5,0	5,0	22,7

Es interesante marcar que las curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas (Figura VI.3), tienen una forma similar entre las muestras que contiene solo ZnO, con una fuerte disminución del potencial, como se mencionó anteriormente, la cual continúa relativamente rápida, indicando que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, para las muestras presentadas. Las muestras KHA1Zn y KHA5Zn presentan una variación en el E (mV) para valores entre 0,6 y 0,8 meq de *n*-butilamina por g de muestra, que podría deberse a errores en la titulación potenciométrica de las mismas. Para el caso de la muestra conteniendo Ag, hay una disminución sustancial de la acidez, lo que estaría en concordancia con lo dicho anteriormente.

Previo al análisis de las áreas superficiales y las isotermas de adsorción, puede decirse que estudios previos de Verdeja González y col.²⁸⁷ determinaron que para el caso del óxido de zinc el área superficial es de 2,8 m²/g y la forma de los poros sería semejante «al cuello de una botella», con un diámetro de acceso a los mismos muy pequeño comparado con las dimensiones existentes en el interior de los poros. Respecto a las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla IV.3. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m²/g, el volumen de poros, en cm³/g, y el tamaño medio de poros, en nm. Podemos ver en dicha Tabla que las

²⁸⁷. L. F. Verdeja González, M. P. García Coque, M. A. Huerta Nosti, Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura, BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 32 (1993) 4, 267-271

muestras presentan diferentes áreas de acuerdo a la cantidad de ZnO que se ha incorporado.

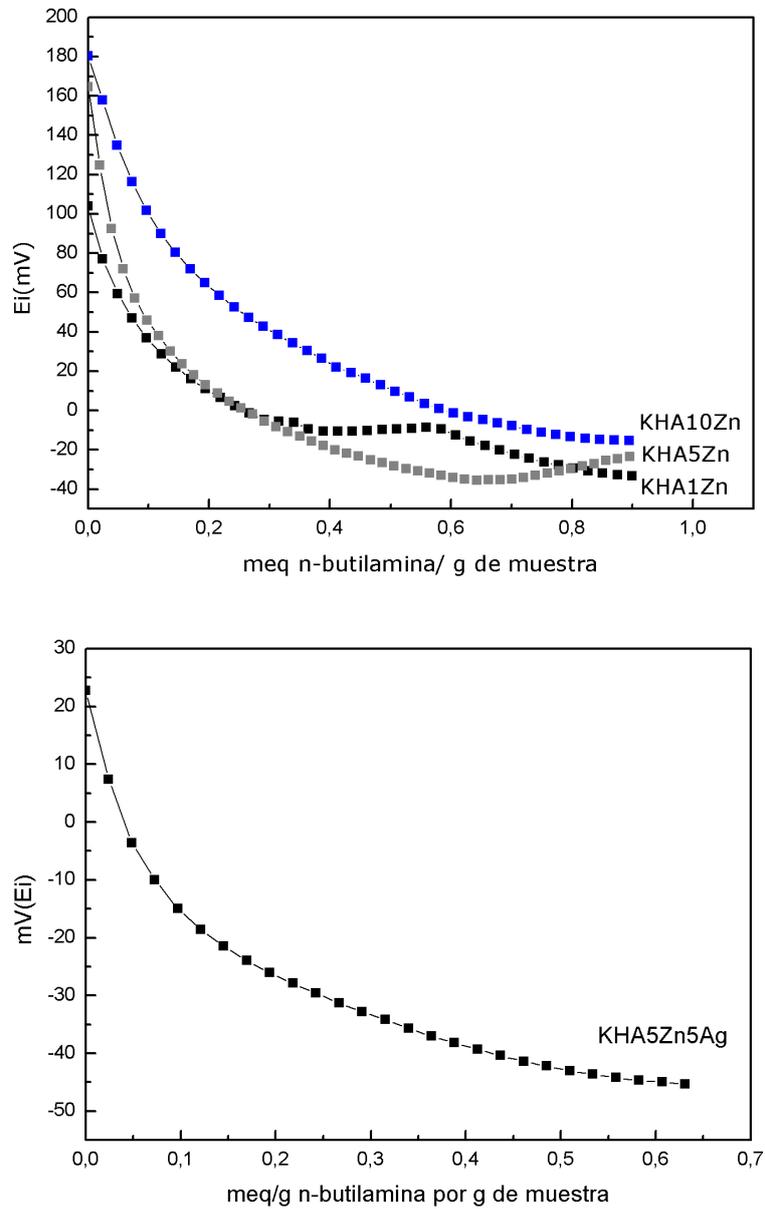


Figura IV.3. Curvas potenciometricas de las muestras sintetizadas.

Tabla IV.3. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%)	AgNO ₃ (%)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (nm)
KHA1Zn	1,0	0	501,1	0,3	2,2
KHA5Zn	5,0	0	291,1	0,2	3,2
KHA10Zn	10,0	0	241,5	0,2	4,3
KB5Zn5Ag	5,0	5,0	329,9	0,3	3,5

Es decir, la KHA1Zn tiene 501,1 m²/g, muy similar a la sílice pura (Parte I); la KHA5Zn y la KHA10Zn presentan una disminución en el área, 291,1 y 241,5 m²/g, lo que podría deberse a un área superficial muy baja del ZnO, que obstruye la incorporación del N₂ en la red sílicea. Para el caso de la muestra KB5Zn5Ag, el área toma un valor intermedio, 329,9m²/g, posiblemente debido a la incorporación de la sal de Ag. En la Figura IV.4 se presentan las isotermas de las muestras antes mencionadas y pude concluirse que todas presentan una isoterma de tipo IV, la cual exhibe un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos y un valor limite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II (Apéndice V).

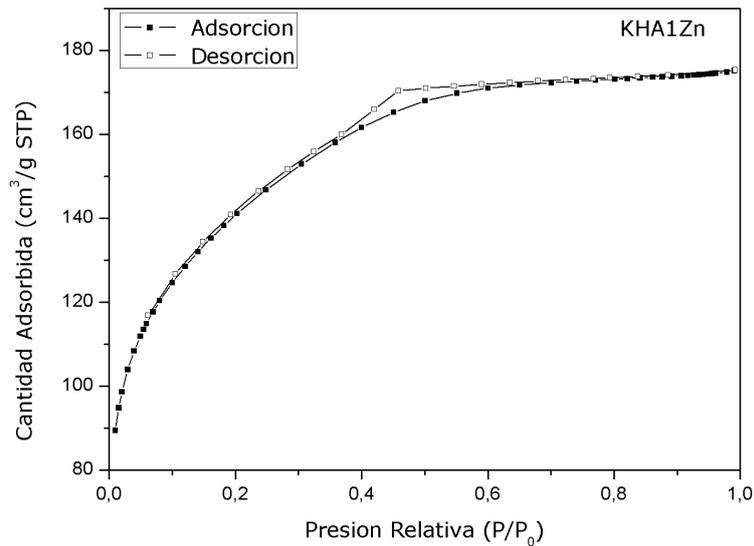


Figura IV.4. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras sintetizadas

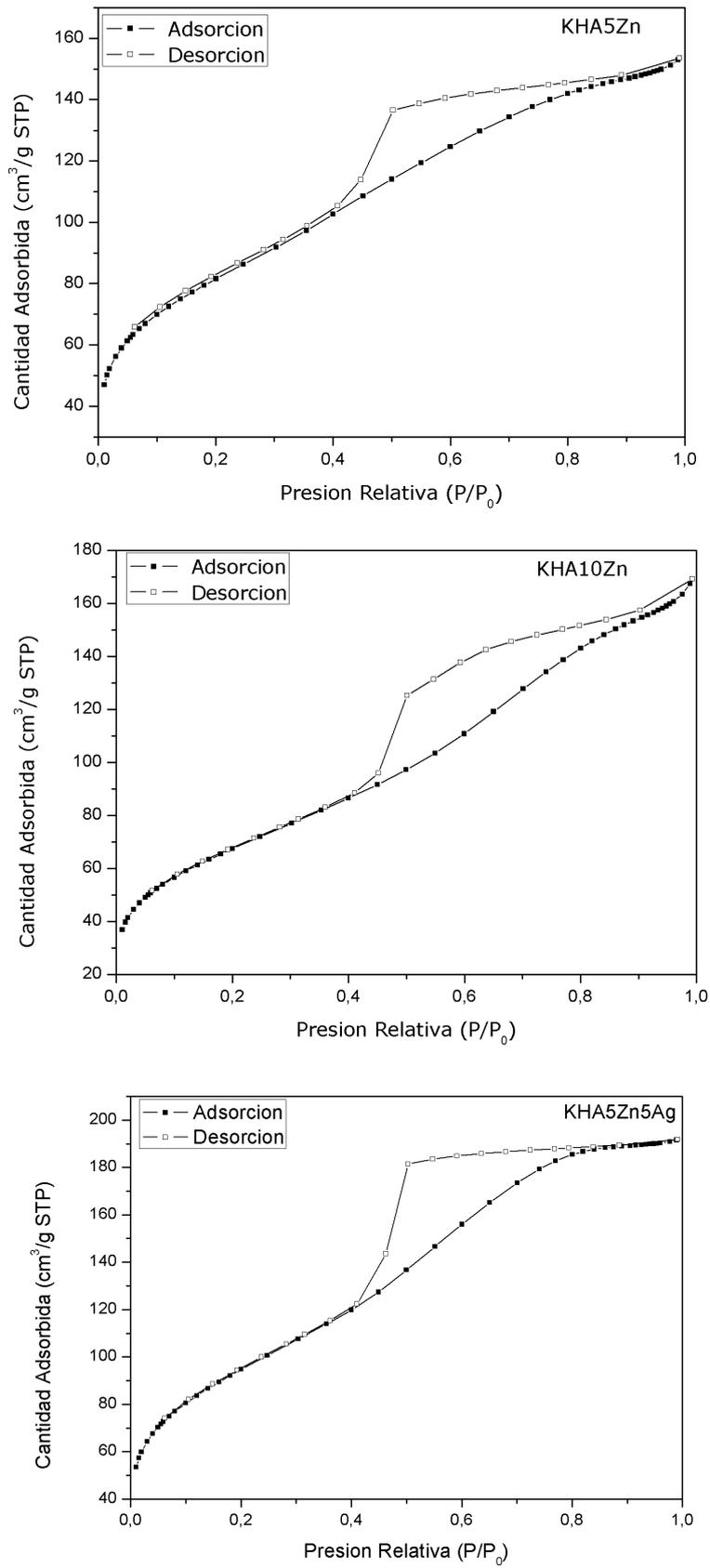


Figura IV.4.(cont.) Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras sintetizadas.

Siguiendo con las caracterizaciones, para el espectro del óxido de Zn (Figura IV.5), se observa una banda a 3400cm^{-1} , la cual se pueden atribuir a la vibración del enlace O-H de los grupos hidroxilos. Adicionalmente, el scissoring del grupo O-H se observa a 669cm^{-1} y la banda a 874cm^{-1} es debida a la formación de la coordinación tetraédrica del Zn y a 604cm^{-1} se encuentra el estiramiento del enlace Zn-O²⁸⁸. Acosta Humánez y col.²⁸⁹ asignan las bandas en 3400 y 1590cm^{-1} a las vibraciones de estiramiento del grupo -OH, como el autor anterior, y la deformación del enlace H-O-H, que se asocian con pequeñas cantidades de agua existentes en el óxido de zinc. La banda correspondiente a 2400cm^{-1} está asociada con moléculas de CO_2 que se adsorben en la superficie de ZnO. Se observan dos pequeñas bandas a 2920 y 2850cm^{-1} , posiblemente debido a grupos $-\text{CH}_2$ pertenecientes a pequeños residuos y las bandas no son intensas provenientes de la síntesis del óxido. Por otra parte, Lopez y col.²⁹⁰ analizan el espectro del ZnO donde asignan la banda intensa en 410cm^{-1} correspondiente al modo detensión del enlace Zn-O. En la Figura IV.5 con líneas rojas se muestran las bandas características del ZnO.

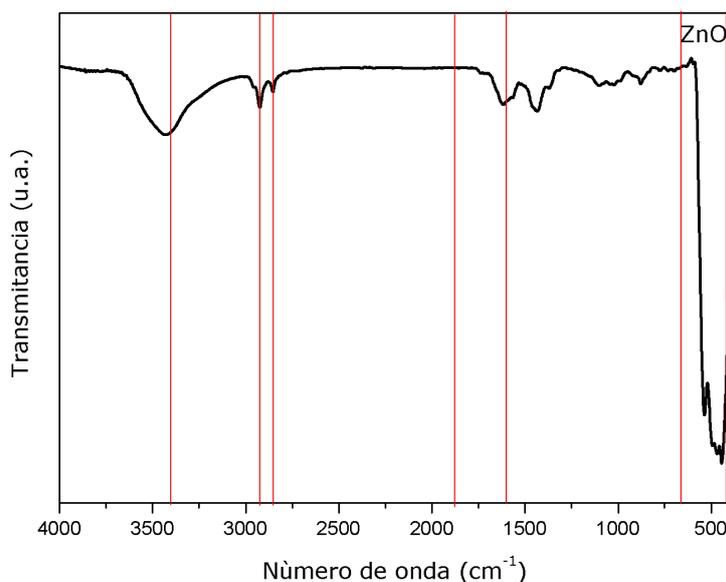


Figura IV.5. Espectros FT-IR del ZnO.

²⁸⁸Oscar Fernando González Vera; Jhon Jairo Mutiz; Julián Urresta Aragón. Síntesis y caracterización de catalizadores tipo Cu soportado en MgO, SiO₂, ZnO y Al₂O₃ aplicados a la hidrogenólisis del glicerol.

²⁸⁹Manuel Acosta-Humánez, Luis Montes-Vides & Ovidio Almanza-Montero. Síntesis sol-gel de nanopartículas de óxido de zinc a tres temperaturas diferentes y su caracterización vía XRD, IR y EPR, DYNA, Volumen 83, Número 195, p. 224-228, 2016.

²⁹⁰R. López, T. Díaz, G. García, E. Rosendo, R. Galeazzi y H. Juárez., Caracterización estructural y óptica de compósitos ZnO-SiOx obtenidos por la técnica Cat-CVD, Superficies y Vacío 24(3) 76-80, 2011 ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

En la Figura IV.6. se presentan los espectros de las muestras sintetizadas en base sílice con ZnO (KHA1Zn, KHA5Zn y KHA10Zn) y la muestra KB5Zn5Ag, que contiene Ag. Pueden observarse que el espectro presenta las bandas de la sílice pura, con la adición de tres modos vibracionales en el espectro en 458, 813 y 1086 cm^{-1} ²⁹¹. Estos últimos pueden deberse al contenido de ZnO, ya que las otras bandas pueden estar solapas por las de sílice. Respecto al contenido de Ag, no hay diferencias en el espectro correspondiente.

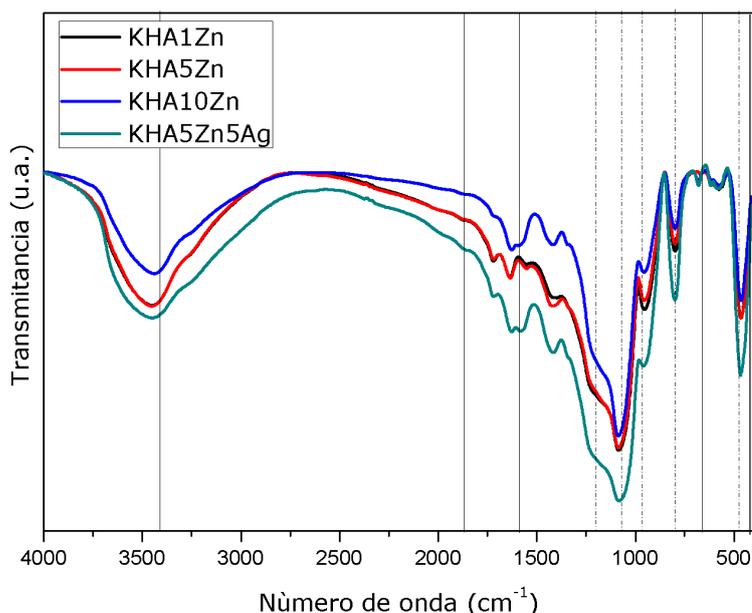


Figura IV.6. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas con ZnO
Sílice (----) ZnO (—)

Continuando con la caracterización de las muestras sintetizadas, puede decirse que el óxido de zinc puede ser procesado para obtener diferentes morfologías gracias a su estructura cristalina tetraédrica como se encuentra en la wurzita (Figura IV.1). La diferencia en cada uno de estos procesos consiste en la tasa de crecimiento de las diferentes caras de los planos cristalinos del ZnO. Todas las nanoestructuras con ZnO hacen del material uno de los más ricos en la familia de las nanoestructuras, tanto en sus características estructurales como en propiedades²⁹². Entre las estructuras que se han sintetizado a partir de ZnO, encontramos a los nanocables,

²⁹¹ P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 689 (1986).

²⁹² Zhuo Kang, Yousong Gu, Xiaoqin Yan, Zhiming Bai, Yichong Liu, Shuo Liu, Xiaohui Zhang, Zheng Zhang, Xueji Zhang, Yue Zhang. Enhanced photoelectrochemical property of ZnO nanorods array synthesized on reduced graphene oxide for self-powered biosensing application, Biosensors and Bioelectronics Volume 64, 499-504, 2015.

nanocintas, nanopeines, nanovarillas, nanotubos, nanotretapodos, nanoheclices, nanocinturones, nanoanillos y muchos otros. Los tetrápodos fueron descubiertos en el humo emitido por una planta de fundición de zinc y fueron estudiados por primera vez utilizando deposición química de vapor²⁹³. Los tetrápodos son nanoestructuras de longitud variable, geometría tridimensional, forma particular y morfología ramificada. Han captado el interés de los científicos debido a su morfología única, que consiste de cuatro brazos conectados a un centro (Figura IV.7). No se conoce un mecanismo definitivo para el crecimiento de tetrápodos, pero se han propuestos diferentes mecanismos, cuya teoría se basa en la existencia de un núcleo, del cual crecen los brazos tetrápodos. De cualquier manera, estos mecanismos de crecimiento difieren en su forma de interpretar la geometría y cristalografía del núcleo²⁹⁴.

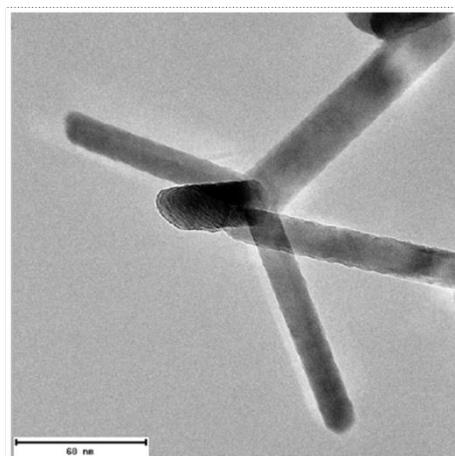


Figura IV.7. TEM de una estructura de un tetrápodo que consiste de cuatro brazos conectados a un centro.

En el caso del ZnO usado para la síntesis de las muestras, en las micrografías TEM (Figura IV.8), pueden observarse una similitud a los tetrápodos mencionados anteriormente. Esto se hace evidente en la micrografía de 100 nm.

²⁹³ Simas Rackauskas, Kimmo Mustonen, Terhi Jarvinen, Marco Mattila, Olga Klimova, Hua Jiang, Oleg Tolochko, Harri Lipsanen, Esko I Kauppinen and Albert G Nasibulin, Synthesis of ZnO tetrapods for flexible and transparent UV sensors, *Nanotechnology* 23, 2012.

²⁹⁴ Yogendra Kumar Mishra, Gaurav Modi, Vasiliu Cretu, Vasile Postica, Oleg Lupan, Tim Reimer, Ingo Paulowicz, Viktor Hrkac, Wolfgang Benecke, Lorenz Kienle, and Rainer Adelung, Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (26), pp 14303–14316, 2015.



Figura IV.8. Micrografías TEM de ZnO comercial

En el caso de las micrografías SEM de las muestras de sílice con Zn (Figura IV.9), puede observarse que existe una cantidad de sílice importante en todas las muestras, con diferentes aglomerados que pueden deberse al óxido de Zn no diluido completamente. Para el caso de la muestra KHA5Zn5Ag (Figura IV.10), las micrografías SEM presentan una morfología similar a las muestras sin Ag, es decir, la sílice con morfología laminar es la que predomina. Pudiendo observarse aglomerados que asignamos al óxido de Zn, como en los casos anteriores.

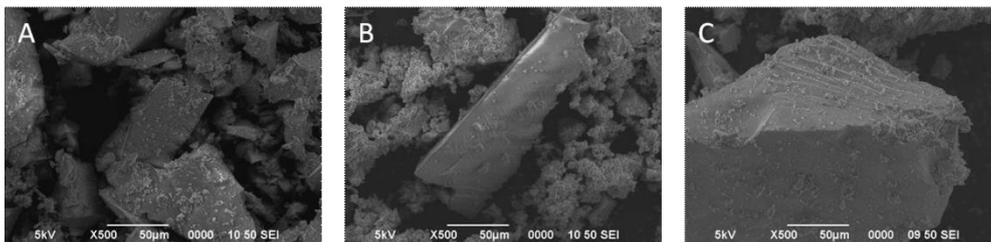


Figura IV.9. Micrografías SEM de las muestras (A) KHA1Zn, (B) KHA5Zn y (C) KHA10Zn Magnificación 500x.

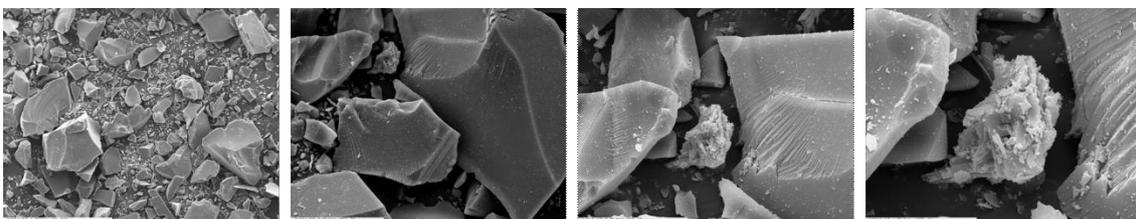


Figura IV.10. Micrografías SEM de la muestra KHA5Zn5Ag.

Para conocer mejor la distribución de los diferentes elementos en la muestra KHA5Zn5Ag, se realizó un mapping de Si, Ag y Zn (Figura IV.11.). Aquí podemos observar que la sílice es mayoritaria, como se ha dicho en las caracterizaciones anteriores, la Ag se encuentra en lo que podemos considerar un aglomerado de ZnO puro con mezcla del catión Zn disuelto en el medio (etanol), mientras se

realizaba la síntesis. Esto podría corroborarse en el mapping del Zn que aparece en toda la muestra.

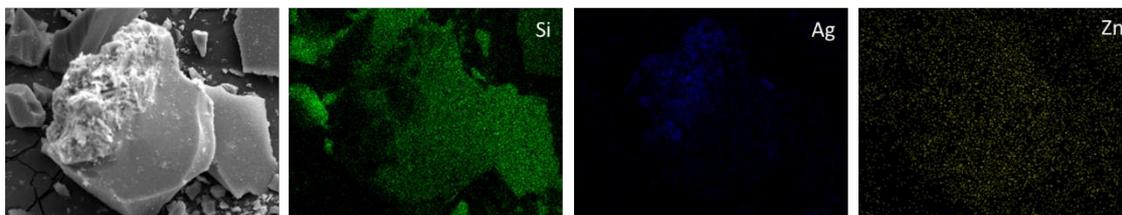


Figura IV.11. Mapping de la muestra KHA5Zn5Ag

En las micrografías TEM pertenecientes a la muestra KHA10Zn, la que posee el mayor contenido de Zn (Figura IV.12), puede observarse diferentes puntos oscuros en la red de sílice, lo que avalaría la situación mixta del óxido de Zn por la presencia de etanol. Es decir ZnO, como tal, y la presencia del catión Zn distribuido en homogéneamente en toda la muestra.

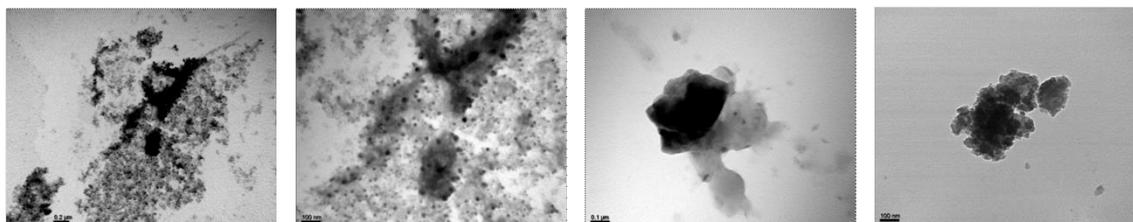


Figura IV.12. Micrografías TEM de las muestras KHA10Zn.

En las micrografías TEM pertenecientes a la muestra KHA5Zn5Ag (Figura IV.13) se puede observar para las diferentes magnificaciones, que la presencia de ZnO está en sinergia con la de Ag. Esto es un punto de importancia para los ensayos antifúngicos que se realizaran en el Capítulo 3 para distintos hongos y en el Capítulo 4 para observar el comportamiento en telas.

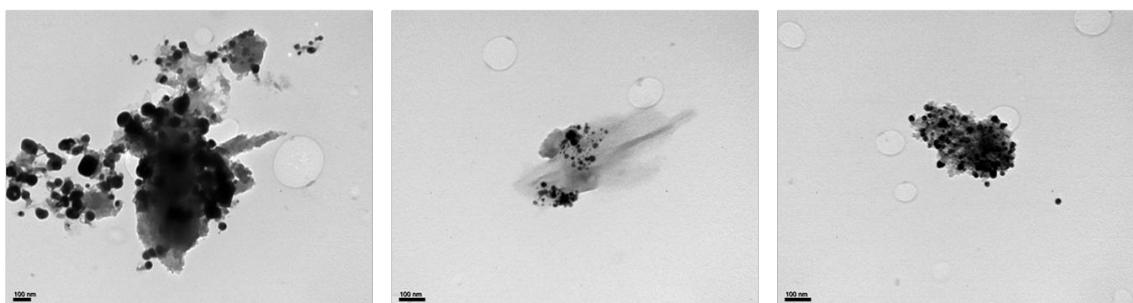


Figura IV.13. Micrografías TEM de las muestras KHA5Zn5Ag

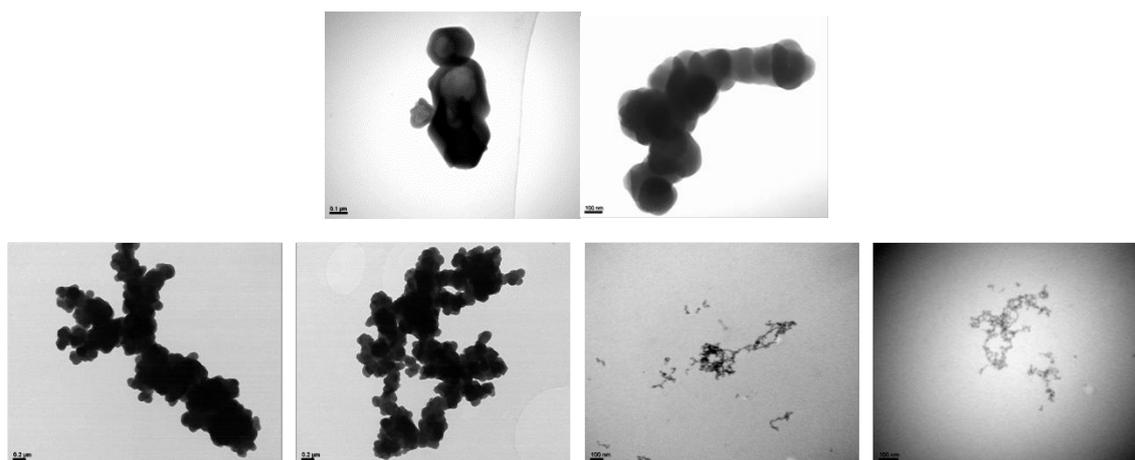


Figura IV.13 cont.. Micrografías TEM de las muestras KHA5Zn5Ag.

- **B) Catalizador hidróxido de amonio y agregado de óxido de zinc comercial.**

Para recordar las síntesis de las sílices sintetizadas con acetato de plata (AgAc) y óxido de zinc (ZnO) (Experimental), mediante hidrólisis básica, estas se muestran en la Tabla IV.4.

En la Figura IV.14 se presentan las muestras sintetizadas de sílices con diferentes concentraciones de ZnO (0,1; 0,5 y 1 g, respectivamente) y la muestra con agregado de acetato de plata y óxido de zinc (KB5Zn5Ag), con 0,5 g de ambos compuestos, con el objetivo de su comparación en la red sílicea y, posteriormente, en el Capítulo 3 su actividad microbiológica. Las imágenes fueron obtenidas digitalmente cuando el gel estaba seco y molido.

Tabla IV.4. Composición de las muestras correspondientes a la Parte IV B

Reactivos	KB1Zn	KB5Zn	KB10Zn	KB5Zn5Ag
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
NH₄OH (ml)	23,5	23,5	23,5	23,5
H₂O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO (g)	0,1	0,5	1,0	0,5
AgAc (g)	–	–	–	0,5

Las muestras son obtenidas mediante hidrólisis básica y manteniendo la misma proporción de TEOS, hidróxido de amonio y etanol, para obtener una base sílice semejante a la KHA, obtenida en la Parte II. Puede observarse que los polvos de las muestras con diferentes contenidos de Zn presentan un color blancuzco, con

similitud en su morfología. En tanto que la muestra con adición de Ag, es un poco más apagada en su coloración blanquecina y con tendencia a la aglomeración. Este cambio de color puede deberse, como se dijo anteriormente, a la buena movilidad de electrones del ZnO que inducen a la formación de Ag^0 .

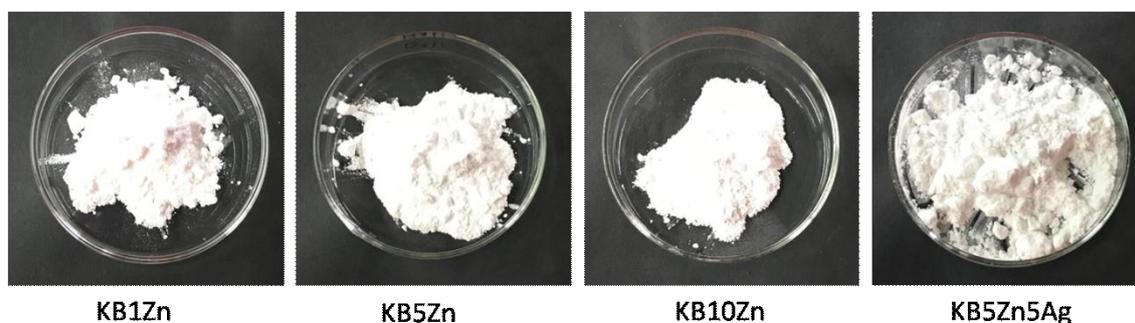


Figura IV.14. Fotografías de las sílices, precursor TEOS y catalizador hidróxido de amonio, con agregado de óxido de zinc comercial.

Como en las Partes anteriores se estudiaron las propiedades ácidas de las muestras, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. En la Tabla IV.5 se presentan los valores de E_i (mV) para las muestras KB1Zn, KB5Zn y KB10Zn. Se produce un comportamiento que sigue lo enunciado previamente respecto a la sílice obtenida con la hidrólisis ácida, presentando una disminución de su acidez en relación a la KHA, por la incorporación del ZnO que disminuye la acidez propia de la sílice pura. Esta disminución se acentúa con el agregado de la sal de Ag (muestra KB5Zn5Ag), como en la síntesis con ácido acético, donde se produce la anulación de la acidez de los OH propios de la sílice pura.

Tabla IV.5. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%)	AgNO ₃ (%)	E_{inicial} (mV)
KB1Zn	1,0	0	121,7
KB5Zn	5,0	0	126,5
KB10Zn	10,0	0	117,5
KB5Zn5Ag	5,0	5,0	-21,0

Las curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas que contienen solo ZnO (Figura VI.15), tienen una forma similar entre sí, con una fuerte disminución del

potencial, la cual continua relativamente rápida, indicando que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, para las muestras presentadas. Para el caso de la muestra conteniendo Ag, hay una disminución sustancial de la acidez, lo que estaría en concordancia con lo dicho anteriormente.

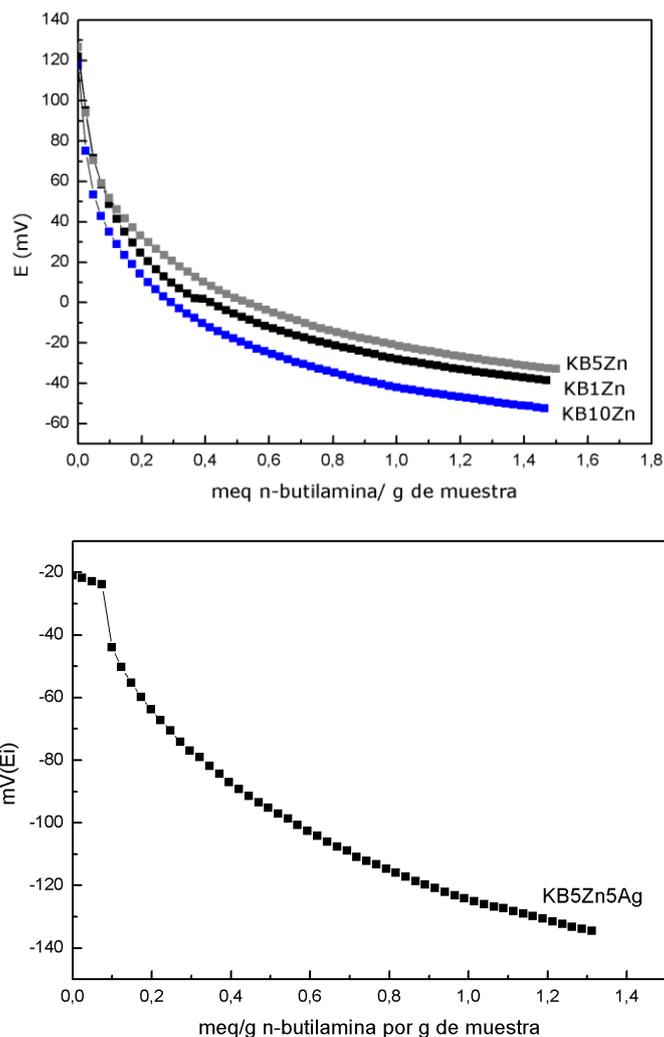


Figura IV 15. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla IV.6. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m^2/g , el volumen de poros, en cm^3/g , y el tamaño medio de poros, en nm. Las muestras obtenidas con hidróxido de amonio presentaron valores muy bajos de superficie específica, encontrándose en el error de la técnica, como se presentó en la Parte II. Los valores de volumen de poros correspondientes a estas muestras son casi nulos, dando total imprecisión a las medidas, por ejemplo, tamaño de poros. En la Figura IV.16 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras sintetizadas con TEOS como

precursor. Es sabido que la forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido y las correspondientes a muestras obtenidas usando hidróxido de amonio como catalizador condujeron a isothermas que podrían incluirse en las de tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado

Tabla IV.6. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%)	AgNO ₃ (%)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (nm)
KB1Zn	1,0	0	7,22	0	7,3
KB5Zn	5,0	0	8,1	0	7,7
KB10Zn	10,0	0	6,5	0	8,4
KB5Zn5Ag	5,0	5,0	6,9	0	8,2

Es sabido que la forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido y las correspondientes a muestras obtenidas usando hidróxido de amonio como catalizador condujeron a isothermas que podrían incluirse en las de tipo IV, indicativa de materiales mesoporosos, y un comportamiento tipo H2, el cual se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común (Apéndice V). En este caso particular, el ciclo de histéresis es mucho menos ancho que el correspondiente a las muestras obtenidas con hidrolisis acida, lo que podría deberse a la baja área superficial y al pequeño tamaño de los poros de los sólidos obtenidos. De acuerdo a Li y col.²⁹⁵ a concentración de NH₄OH modifica el tiempo de gelificación, este disminuye notablemente y afecta el crecimiento de las partículas primarias y/o aglomerados. Como consecuencia, los tamaños de partículas primarias disminuyen de tamaño, el volumen es menor afectando la porosidad de los geles sintetizados. Esto podría estar ocurriendo en la síntesis básica de las muestras con óxido de zinc.

²⁹⁵Zhi Li, Xudong Cheng, Song He, Dongmei Huang, Haijiang Bi, Hui Yang, Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH₄OH concentration, Materials Letters 129 (2014) 12–15

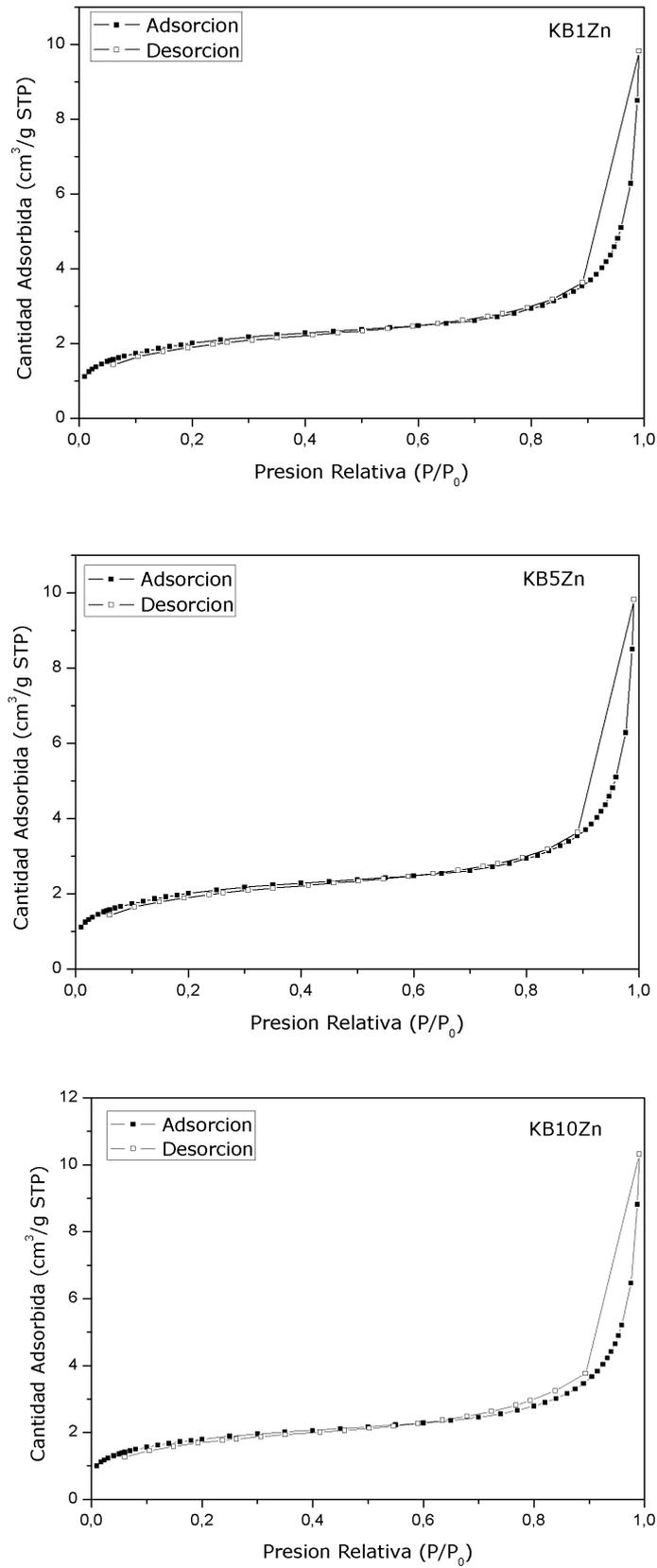


Figura IV.16. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras

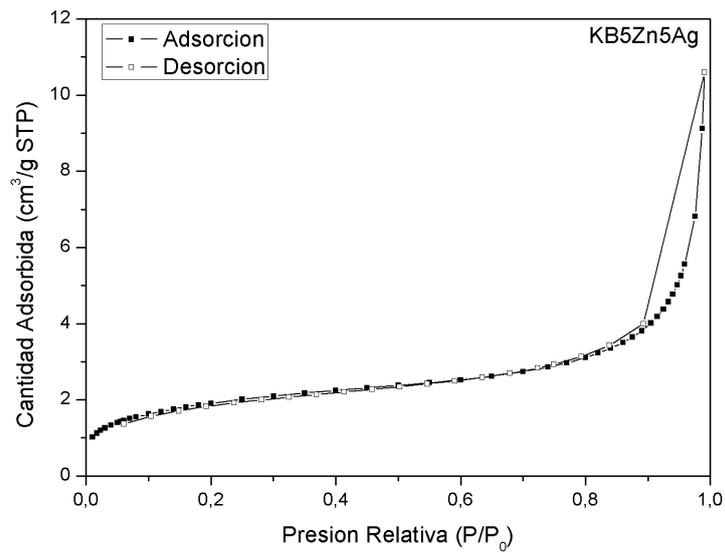


Figura IV.16 (cont). Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras.

En relación a la caracterización de las muestras mediante FT-IR, los espectros se presentan en la Figura IV.17. Tanto las bandas que presentan las muestras como el comportamiento fue ampliamente discutido en el punto anterior y son muy similares a las obtenidas con la hidrólisis ácida.

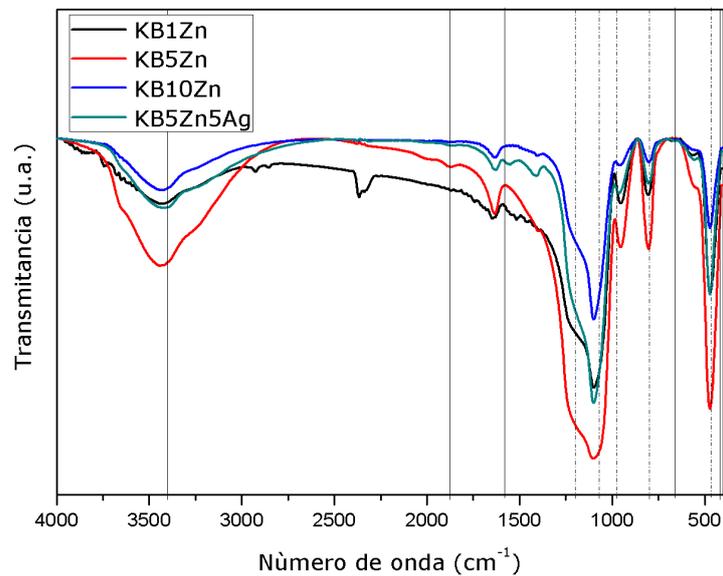


Figura IV.17. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas.

En relación a las micrografías SEM, en la Figura IV.18 se presenta la muestra KB10Zn, con una estructura tipo esponjosa, lo que podría coincidir con el área superficial bajo que presenta esta muestra, pudiendo deberse a la microporosidad de la misma que se une a la baja superficie del ZnO. Aquí no pudo observarse con detalle la presencia de la sílice, lo que indica una buena distribución del Zn en la red silicea, para el caso de hidrólisis básica.

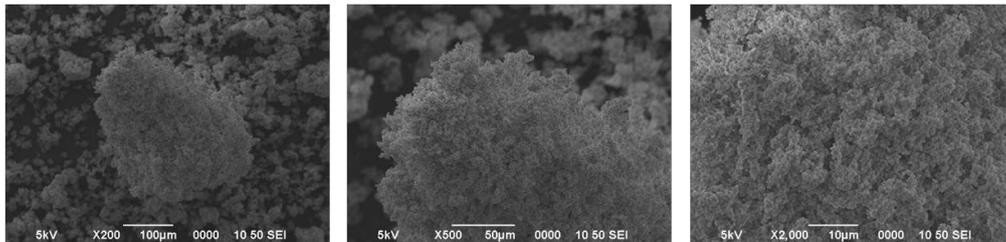


Figura IV.18. Micrografías SEM de la muestra KB10Zn (Magnificación 200x, 500x y 2.000x)

Para el caso de la muestra KB5Zn5Ag (Figura IV.19), la similitud con la anterior micrografía de SEM presentada, es notoria. Para un mejor conocimiento de la composición de la muestra, se realizó un EDS (Figura IV.20) de la misma y se comprobó la presencia de Si, Ag y Zn. Puede asemejarse el comportamiento de la Ag a las muestra obtenida por hidrólisis acida, encontrándose en regiones mixtas de sílice y oxido de Zn.

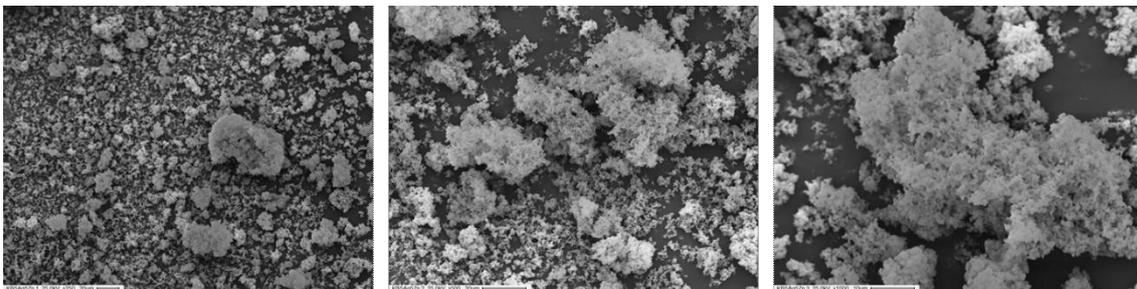


Figura IV.19. Micrografías SEM de la muestra KB5Zn5Ag.

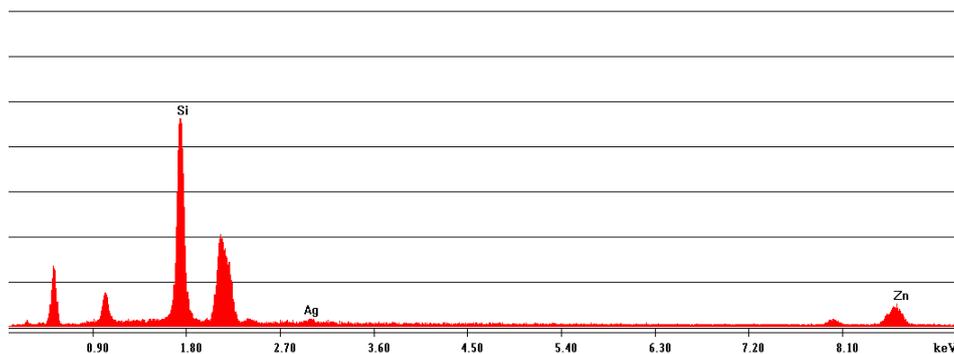


Figura IV.20. EDS de la muestra KB5Zn5Ag

En la Figura IV.21 se presentan las micrografías TEM de la muestra KB10Zn donde solo puede detectarse algunos aglomerados que podrían pertenecer al ZnO, pero no es clara la distribución del mismo en la red de la sílice.

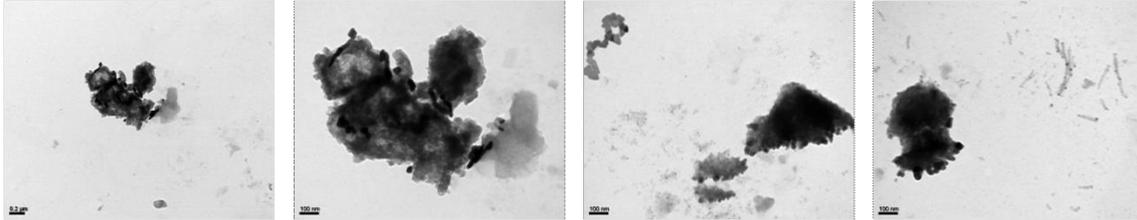


Figura IV.21. Micrografías TEM de la muestra KB10Zn.

Para las micrografías TEM de la muestra KB5Zn5Ag puede observarse, para las diferentes magnificaciones, que hay un contacto entre el Zn y la Ag, con morfología diversa. Esto podría deberse a que el ZnO permanece como tal en algunas regiones de la muestra, mientras que en otras la solubilidad en etanol lo distribuye en la red de la sílice que contiene la sal de Ag.

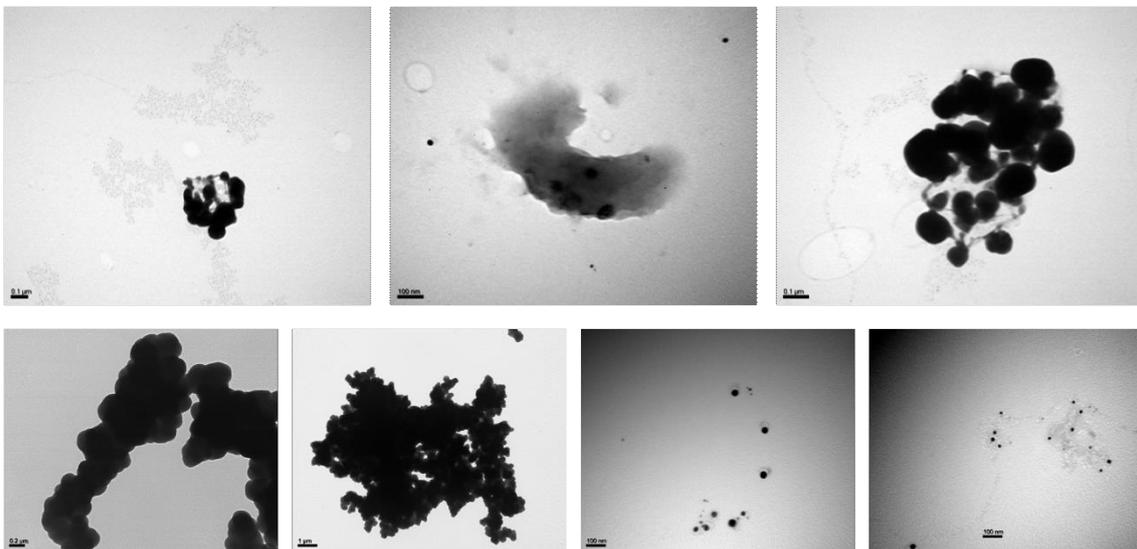


Figura IV.22. Micrografías TEM de la muestra KB5Zn5Ag.

PARTE V

Los metales recuperados se podrían reciclar ampliamente para fabricar nuevas baterías, como ya ocurre con las baterías de plomo para automóviles, o se podrían reciclar como material de ferroleaciones. También se ha propuesto el uso de la síntesis de las ferritas Mn-Zn^{296,297,298} y de óxidos de Mn reciclados como pigmentos²⁹⁹. Las metodologías utilizadas para recuperar metales valiosos de las baterías gastadas utilizan métodos físicos de separación seguidos de tratamientos piro-^{300,301,302} o hidrometalúrgicos^{303,304,305,306,307} para recuperar los metales valiosos bajo diversas formas. Una investigación llevada a cabo a escala de laboratorio ha intentado combinar la metodología piro-e hidrometalúrgica³⁰⁸.

²⁹⁶ G. Xi, L. Yang, M. Lu, Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3582–3585.

²⁹⁷ J.M. Nan, D.M. Han, M. Cui, M.J. Yang, L.M. Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials, *J. Hazard. Mater.* 133 (1–3) (2006) 257–261.

²⁹⁸ G. Xi, Y. Li, M. Lu, Study on preparation of manganese–zinc ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1164–1167.

²⁹⁹ E. Ozel, G. Unluturk, S. Turan, Production of brown pigments for porcelain insulator applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (4–5) (2006) 735–740.

³⁰⁰ I. De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, E. Beolchini, F. Vegliò, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries, *J. Power Sources* 172 (2007) 975–983

³⁰¹ M. Toita, T. Matsuoko, S. Kurozu, T. Ishimori, Treatment and resources recovery of used dry batteries, *Sumitomo JukikaiGiho* (1988).

³⁰² A. Krebs, Recycling of household batteries and heavy metals containing wastes, in: I. Gaballah, J. Hager, R. Solozabal (Eds.), *Proceedings of REWAS'99-Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, vol. 2, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1999, pp. 1109–1116.

³⁰³ A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries with Cyanex 272, *J. Power Sources* 115 (2003) 367–373.

³⁰⁴ L. Xiao, J. Meng, Hydrothermal synthesis of Mn–Zn ferrites from spent alkaline Zn–Mn batteries, *Particuology* 7 (2009) 491–495.

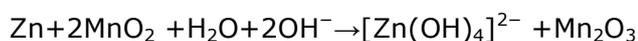
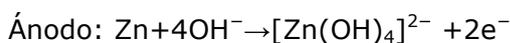
³⁰⁵ J.M. Nan, D.M. Han, M. Cui, M.Y.L. Yang, M. Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn Mn ferrite magnetic materials, *J. Hazard. Mater.* 133 (1–3) (2006) 257–261

³⁰⁶ C.C. Martha de Souza, J.A. SoaresTenorio, Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from house hold alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *J. Power Sources* 136 (2004) 191–196.

³⁰⁷ I. De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, F. Beolchini, F. Vegliò, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries, *J. Power Sources* 172 (October (2)) (2007) 975–983.

³⁰⁸ A.A. Baba, A.F. Adekola, R.B. Bale, Development of a combined pyro- and hydrometallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 838–844.

De acuerdo a Sayilgany col.³⁰⁹, en la actualidad, los principales procesos industriales de trabajo destinados a recuperar Mn y Zn de las baterías gastadas en su conjunto son los siguientes: Batrec^{310,311}, Batenus^{312,313}, Recytec³¹⁴, Recupyl³¹⁵ y Revabat³¹⁶. Sin embargo, esos procesos no realizan una clasificación preliminar de los componentes de las baterías que permitan tratar solo aquellos componentes que contienen los metales valiosos. De esta manera, una pequeña cantidad de material podría estar involucrada en la recuperación de los procesos industriales, lo que conlleva a equipos más pequeños, menos consumo de energía y menos contaminación. Un conocimiento más preciso del estado del zinc y el manganeso dentro de la batería podría inducir a la tecnología a encontrar nuevos procesos para separar los componentes valiosos en el resto de la batería y, entonces, tratarlos. Actualmente, esta separación sería posible utilizando solo mano de obra manual y ningún proceso industrial puede realizar esta operación. El desmantelamiento y separación preliminar de los componentes principales de las baterías que contienen Zn y Mn no se utiliza actualmente en los procesos industriales citados y solo se ha propuesto en documentos de investigación³¹⁷. Las principales reacciones que ocurren durante la descarga, siendo la reacción general, son las siguientes:



³⁰⁹ E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Vegliò, M. Kitis, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy* 97 (3-4) (2009) 158-166.

³¹⁰ Batrec Process, 2011, www.batrec.ch/en-us/.

³¹¹ R. Burri, A. Weber, The Wimmis project, *J. Power Sources* 57 (1995) 31-35

³¹² W. Lindermann, Process for the recovery of raw materials from pre-sorted collected waste, especially scrap, electrochemical batteries and accumulators, US Patent application 5,575,607 (1997).

³¹³ S. Froelich, D. Sewing, The Batenus process for recycling mixed battery waste, *J. Power Sources* 57 (1-2) (1995) 27-30.

³¹⁴ P. Ammann, Economic considerations of battery recycling based on the Recytec process, *J. Power Sources* 57 (1995) 41-44.

³¹⁵ C. Poinsignon, L. Jeanne, F. Tedjar, Method for electrolytical processing of used batteries, EP application 620.607 (1997)

³¹⁶ A. Serstevens, Process for the recycling of salt and alkaline batteries, EP application 1,148,571 (2001).

³¹⁷ N. Vatistas, M. Bartolozzi, S. Arras, The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material, *J. Power Sources* 101 (2001) 182-187.

Sin embargo, las reacciones descritas para ambas baterías se simplifican con respecto a las que realmente ocurren, por ejemplo, la reducción de manganeso puede alcanzar el estado de oxidación +2 en el caso de la descarga total de la celda.

2.V. Sílices por el método sol-gel: catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc extraído de pilas

La cantidad de óxido de zinc extraído y recuperado de las pilas es relativamente escasa, lo que implica que la cantidad de muestras obtenidas lo es también, por lo que se realizaron todas las caracterizaciones ya vistas en este capítulo (ya que en su mayoría se necesita poca cantidad para el análisis pertinente), pero para los ensayos microbiológicos (Capítulo 3) debió realizarse una selección de los mismos, como se verá oportunamente. Esta decisión fue necesaria para que las muestras sintetizadas pudiesen evaluarse en el comportamiento sobre telas que se presenta en el Capítulo 4.

El procedimiento general fue colocar una porción del solvente Etanol (total: 21,75 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N_2 , luego se adicionó el catalizador HAc (5 ml), el TEOS (17 ml) y el resto del solvente. Por último, bajo campana de gases en condiciones ambiente controlada, se adicionaron 5 ml de H_2O . Dentro de la campana se adicionó 10% p/p del óxido de zinc proveniente del reciclado de pilas (0,5 g de ZnO). Como para obtener el óxido de zinc se llevaron a cabo dos síntesis en la extracción del mismo, una proveniente del carbonato de zinc (PC) y otro del oxalato de zinc (PO) (Experimental), se trabajó con dos muestras como se presentan en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Composición de las muestras correspondientes a la Parte V

Reactivos	KHAZn (PC)	KHAZn (PO)
TEOS (ml)	17,0	17,0
Etanol (ml)	21,75	21,75
HAc (ml)	5,0	5,0
H₂O (ml)	5,0	5,0
ZnO (g)	0,5	0,5

En la Figura V.1 se presentan las muestras sintetizadas de sílices con ZnO, KHAZn (PO) y KHAZn (PC), y respectivamente. Y para su comparación se presentan las fotos del óxido de zinc proveniente de ambas síntesis (oxalato y carbonato). La cantidad de ZnO es la misma que la utilizada para el comercial. Las imágenes de las dos muestras fueron obtenidas digitalmente cuando el gel estaba seco y molido. Las muestras son obtenidas mediante hidrólisis ácida y manteniendo la misma proporción de TEOS, HAc y Etanol, para obtener una base sílice semejante a la KHA (obtenida en la Parte I).

Puede observarse que el ZnO proveniente de la síntesis con oxalato (PO) presenta un color amarillento, en tanto que la muestra obtenida a través del carbonato es de una coloración amarillo amarronada más opaca que la anterior. Aquí existe una diferencia respecto del ZnO comercial que es de color blanco, induciendo a que estos sólidos contienen impurezas provenientes de las síntesis correspondientes. Para el caso de las muestras, en ambos casos, presentan una textura similar y de color blanquecino, pero no se observa similitud con la sílice pura a pesar de mantener las proporciones en las variables para la hidrolisis acida.



Figura V.1. Fotografías de las sílices, precursor TEOS y catalizador ácido acético, con sus respectivos ZnO provenientes de pilas recicladas.

Se estudiaron las propiedades ácidas de las muestras, medidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. En la Tabla V.2 se presentan los valores de E_i (mV) para ambas muestras. Los valores de E_i son completamente diferentes entre ambas muestras, esto podría traducirse en la presencia de diferentes reacciones en la red sílicea con ambos ZnO (PO y PC). Para el caso de la proveniente de la síntesis con carbonato la acidez es de 11 mV, pudiendo estar causada por las impurezas en el ZnO (diferentes cationes que interactúan con los OH de la sílice). Para el caso de la muestra obtenida con oxalato, el E_i es de 157,9 mV con un valor muy similar al del óxido comercial. En este caso podría existir la posibilidad que la cantidad de impurezas sea menor así como la interacción.

Tabla V.2. Valores iniciales de potencial E_i (mV) para las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%)	E_{inicial} (mV)
KHAZn (PC)	10,0	11,0
KHAZn (PO)	10,0	157,9

En la Figura V.2 se presentan las curvas potenciometricas, pudiendo observarse que la cantidad de sitios ácidos es mayor en la muestra KHAZn (PO), mientras que para la KHAZn (PC) la curva es casi plana en la región de la titulación, presentando acidez en la zona de E negativos.

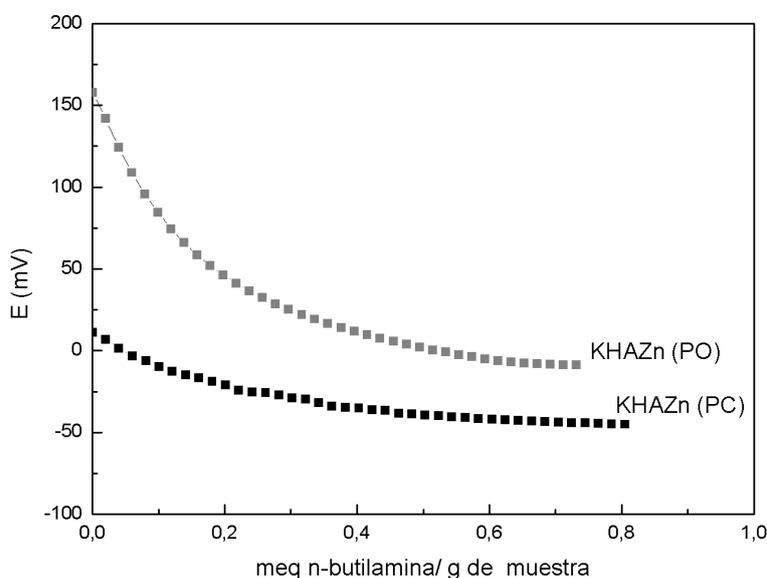


Figura V.2. Curvas potenciométricas de las muestras sintetizadas.

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla V.3. Para cada muestra se presenta S_{BET} , en m^2/g , el volumen de poros, en cm^3/g , y el tamaño medio de poros, en nm.

Tabla V.3. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas

Muestras	ZnO (%P/P)	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
KHAZn (PC)	10,0	501,1	0,2	6,5
KHAZn (PO)	10,0	291,1	0,2	3

Los valores de las áreas difieren bastante así como también la forma de las isothermas correspondientes a las muestras sintetizadas. La KHAZn (PC) posee un valor de S_{BET} de $501,1 \text{ m}^2/\text{g}$, y la isoterma (Figura V.3) podría asimilarse a una de tipo I como la sílice pura, es cóncava respecto al eje de presión relativa, pero con diferente reversibilidad. Para la muestra KHAZn (PO), el área tiene un valor de $291,1 \text{ m}^2/\text{g}$ y la isoterma de adsorción pertenece al Tipo IV (Figura V.3), semejante a las obtenidas con el ZnO comercial. También concuerda con los resultados descritos en la titulación ácida.

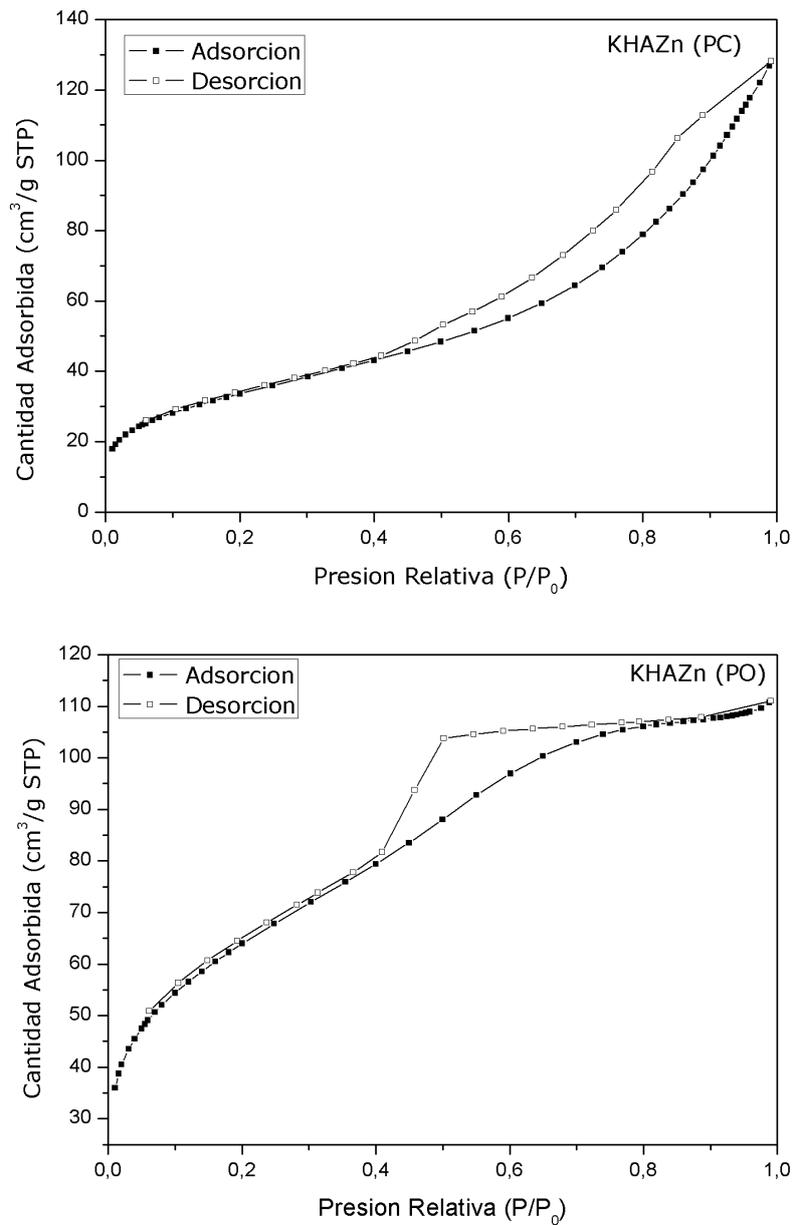


Figura V.3. Curvas de Adsorción-Desorción de N₂ de las muestras sintetizadas

En la Figura V.4 se presentan los espectros de FT-IR de las muestras KHAZn (PC) y KHAZn (PO), los ZnO de las diferentes síntesis y el comercial con fines comparativos. Para el ZnO (PO) el espectro es similar al ZnO comercial, aunque el obtenido de las pilas presenta una banda cercana a 1100 cm^{-1} y otra a 400 cm^{-1} que pueden deberse a interacciones del Zn con las impurezas provenientes de la técnica de recuperación. En tanto que la muestra KHAZn (PO) presenta las bandas de la sílice con algunas con añadido de bandas del ZnO (PO). Para el caso de la muestra KHAZn (PC) hay similitud con la KHAZn (PO), pero las diferencias se encuentran entre el ZnO comercial y el ZnO (PC). Esta diferencia podría estar causada por la presencia de una mayor cantidad de impurezas en la obtención del óxido de zinc mediante la síntesis con carbonato. Este resultado concuerda con los de acidez.

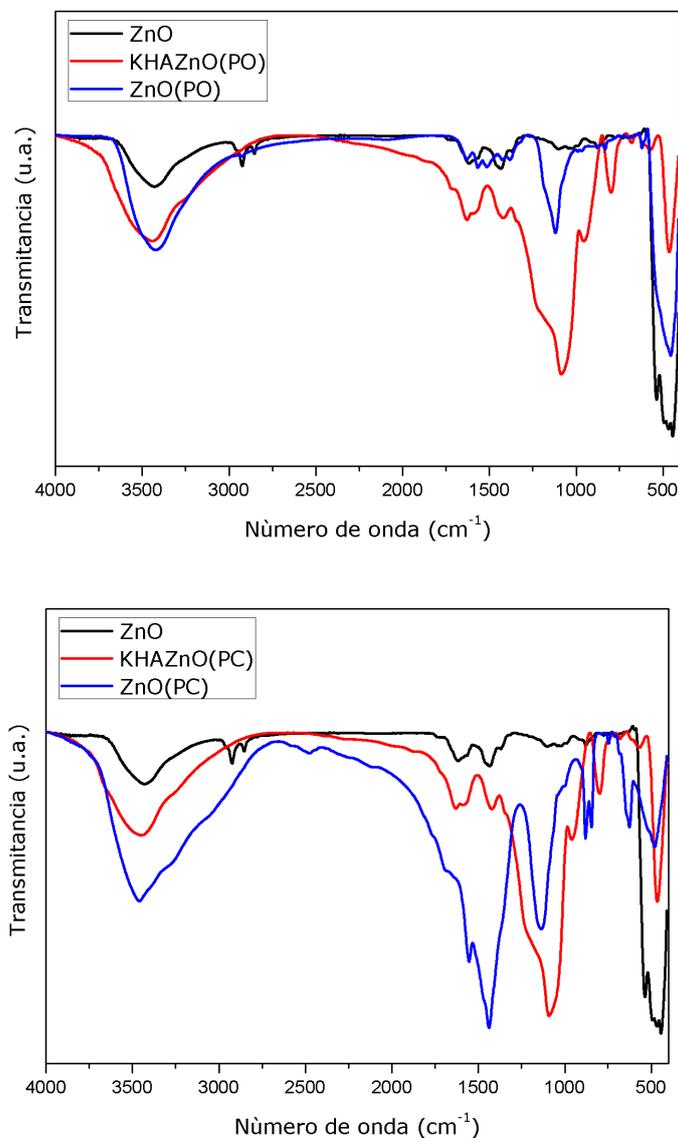


Figura V.4. Espectros FT-IR de las muestras sintetizadas

Respecto a la morfología de las muestras, se presentan las micrografías de SEM de ambas muestras (Figura V.5). Si comparamos con las micrografías de la Parte IV se pueden observar aglomerados pertenecientes al ZnO, pero en este caso se presentan bloques laminares de sílice en ambas muestras debida a la hidrólisis ácida. En la muestra KHAZn (PO) (Magnificación 1.000x) se observa una morfología de racimo de esferas que se obtienen en algunas síntesis básicas de la sílice conjuntamente con la clásica estructura laminar de la hidrólisis ácida. Este comportamiento podría deberse a la obtención de ZnO reciclado a través de sales de oxalato debido a la cantidad de cationes en el medio.

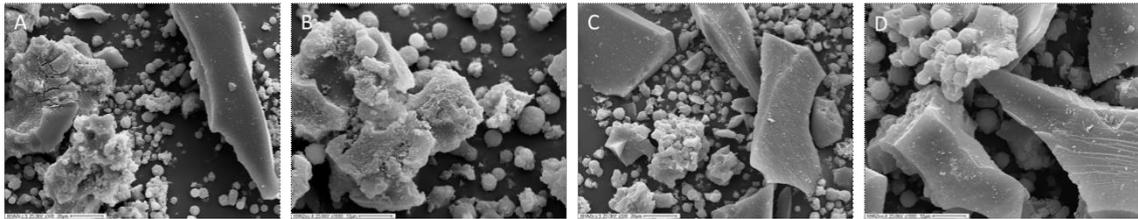


Figura V.5. Micrografías SEM de las muestras (A, B) KHAZn (PC) Magnificación 500x y 1.000x, y (C, D) KHAZn (PO) Magnificación 500x y 1.000x.

En Figura IV.6 se presentan las micrografías TEM de los dos ZnO y de las muestras correspondientes. Para el ZnO(PC) puede verse que existe una distribución de aglomerados mientras que para el ZnO(PO) la morfología es tipo aglomerado de pequeñas estructuradas en forma de conjunto compacto. En el caso de las muestras, como en SEM, son similares en estructura, lo que podría estar indicando que predomina la sílice con mezcla de aglomerados de los óxidos propios de cada muestra.

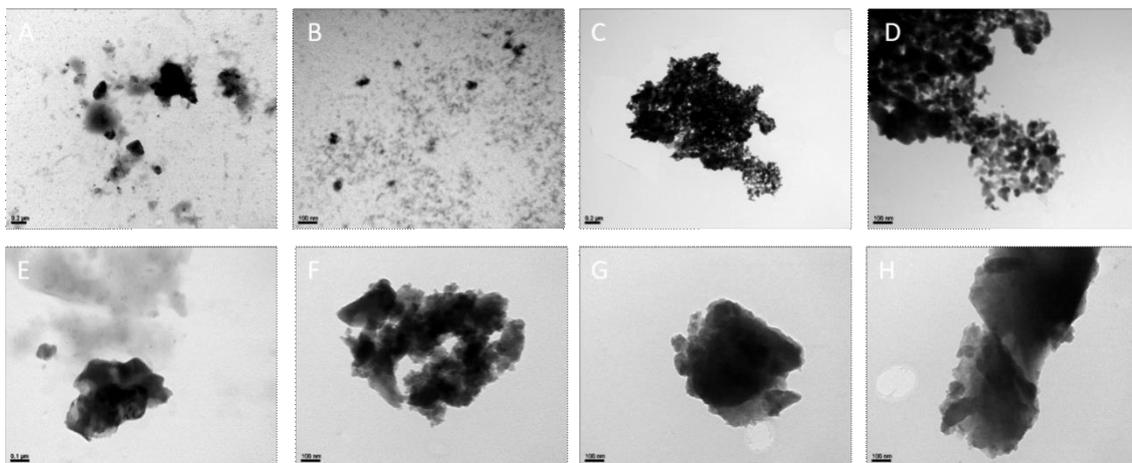


Figura IV.6. Micrografías TEM de ZnO extraído de pilas: (A, B) ZnO(PC), (C, D) ZnO(PO), (E, F) KHAZn(PC) y (G, H) KHAZn(PO).

A modo de conclusión, comenzando con las muestras que contienen Ag, es difícil dilucidar, pero se intentara al menos con las herramientas que tenemos a nuestro alcance, el estado en que se encuentra la misma en los sistemas preparados, particularmente porque no se encuentran en la literatura hasta el momento trabajos que discutan la formación de nano-partículas de plata por métodos que no sean el de reducción electroquímica³¹⁸, irradiación³¹⁹, reducción utilizando sustancias naturales^{320,321}, entre otros. En el Capítulo 3 se buscará llegar a una conclusión de la actividad de la Ag en los sistemas fúngicos que se realizaron a las muestras sintetizadas.

Lo remarcable es que, en general, se orientan los trabajos hacia la formación de partículas de tamaño nano-métrico (5-100 nm), ya que esta forma tiene una mayor área superficial activa^{322,323}, y presentan propiedades físicas, químicas y biológicas únicas. En lo referido a este metal, tanto en el medioambiente como en los organismos vivos, la Ag puede presentarse en diferentes formas. Las más comunes son, en forma de plata metálica, sales de plata (plata iónica), complejos de plata y plata coloidal. La plata metálica, cuando se disuelve en ácidos, forma sales como el nitrato de plata o acetato de plata. Por otra parte, una solución acuosa de sal de plata soluble contiene plata en forma de cationes hidratados $Ag(H_2O)_n^+$ que es la conocida "plata iónica". Sin embargo, el catión plata puede formar complejos con varios ligandos orgánicos e incluso, si el catión plata está todavía presente en la molécula, la carga total del complejo puede ser neutra. Además, se sabe que existen complejos altamente estables y que no se disocian completamente en

³¹⁸ Gray, J.E., Norton, P.R., Alnouno, R., Marolda, .C.L., Valvano, M.A., Griffiths, K., Biological efficacy of electroless-deposited silver on plasma activated polyurethane. *Biomaterials*, 24 (2003) 2759-2765.

³¹⁹ Li, Y., Kim, Y.N., Lee, E.J., Cai, W.P., Cho, S.O., Synthesis of silver nanoparticles by electron irradiation of silver acetate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 251 (2006) 425-428.

³²⁰ Kumar, R., Roopan, S.M., Prabhakarn, A., Khanna, V.G., Chakroborty, S., Agricultural waste Annonasquamosa peel extract: Biosynthesis of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A*, 90 (2012) 173-176.

³²¹ Edison, T.J.I., Sethuraman, M.G., Instant green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula fruit extract and evaluation of their catalytic activity on reduction of methylene blue. *Process Biochemistry*, 47 (2012) 1351-1357.

³²² Parka, M.V., Neigh, A.M., Vermeulen, J.P., de la Fonteyne, L.J.J., Verharen, H.W. y col., The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles. *Biomaterials*, 32 (2011) 9810-9817.

³²³ Ajithaa, B., Ashok, Y., Reddy, K., Reddy, P.S., Enhanced antimicrobial activity of silver nanoparticles with controlled particle size by pH variation. *Powder Technology*, 269 (2015) 110-117.

solución o líquidos biológicos³²⁴. Por su parte, la plata coloidal es un estado coloidal de partículas en solución que contienen plata con tamaños de 1 nm a 1 micrón, donde la plata puede estar en forma metálica muy fina o en forma de compuestos de plata insolubles, finalmente dispersa en la solución la cual muestra una turbidez pequeña o alta. También, los átomos de plata pueden formar, bajo varias condiciones, los llamados clusters, que pueden agregarse formando nano-partículas de plata.

En relación a las muestras que contienen ZnO, puede decirse que el zinc es un mineral que nuestro organismo necesita para su correcto funcionamiento y se puede encontrar en los alimentos. El zinc también se utiliza en los suplementos dietéticos. Es de gran ayuda en la curación de heridas, la reducción de la duración y severidad de los resfriados y tiene propiedades antimicrobianas que ayudan a aliviar los síntomas de la gastroenteritis³²⁵.

En la literatura encontramos varios métodos adaptados para la preparación de NPs-ZnO como el método sol-gel³²⁶, síntesis por precipitación^{327,328,329,330}, la síntesis química húmeda y química verde³³¹, método hidrotermal³³², entre otros³³³. Se

³²⁴ Panyala, N.R., Peña-Mendez, E.M, Havel, J., Silverorsilvernanoparticles: a hazardousthreat to theenvironment and human health? J. Appl. Biomed., 6 (2008) 117-129.

³²⁵ <https://elementos.org.es/zinc>

³²⁶ Omri K, Najeh I, Dhahri R, El Ghoul J, El Mir L. Effects of temperature on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Microelectron Eng.* 128: 53–58, 2014.

³²⁷ Wang L, Muhammed M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J Mater Chem.*; 9: 2871-2878,1999.

³²⁸ Davood R. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *RenewEnerg.* 50: 932-937, 2013.

³²⁹ Amrut SL, Satish JS, Raghmani SN, Ahn JS, Ramchandra BP. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Adv Powder Technol.* 24: 331–335, 2013.

³³⁰ Saleh R, Djaja NF. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochim Acta A Mol BiomolSpectrosc.* 130: 581–590, 2014

³³¹ Raliya R, Tarafdar JC, Mahawar H, Rajesh K, Priya G, et al. ZnOnanoparticlesinducedexopolysaccharideproductionby B. subtilisstrain JCT1 foraridsoilapplications. *Int J BiolMacromol.* 65: 362–368, 2014.

³³² Maryanti E, Damayanti D, Gustian I, Salprima Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method in aqueous rinds extracts of Sapindusrarak DC. *Mater Lett.* 118: 96–98, 2014.

³³³ Pablo Aquino, Ana María Osorio, Efraín Ninán, Fernando Torres, Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, versión impresa ISSN 1810-634X Rev. Soc. Quím. Perú vol.84 no.1 2018.

estudió el uso de las sales de Zn y Mn como preservantes para maderas. Su eficacia se evaluó empleando sales puras como aquellas provenientes de un proceso de reciclado. El producto principal fue una solución de Zn y Mn. Los hongos causantes de pudrición blanca en la madera empleados fueron *Phanero chaetechry sosporium* y *Punctularia atropurpurascens*, que poseen diferente sistema ligninolítico. El efecto de los metales se estudió analizando el crecimiento (desarrollo micelial y germinación de conidios) y la función ligninolítica (actividad enzimática de las peroxidasas y expresión de los genes que codifican manganeso peroxidasas). Se constató actividad antifúngica en la solución proveniente del reciclado y en la mezcla de sales puras de Zn-Mn, con crecimiento sobre madera o medio nutriente³³⁴.

En el Capítulo 3 se buscará llegar a una conclusión de la actividad del Zn en los sistemas fúngicos que se realizaron a las muestras sintetizadas.

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las muestras sintetizadas, puede decirse que el conjunto de muestras barrió diferentes variables con base en la sílice usando el Carbón proveniente del reciclado de las pilas, tanto en hidrólisis ácida (ácido acético) como básica (hidróxido de amonio). Se funcionalizaron (APS como funcionalizante), para crear un sistema híbrido que pudiese atraer electrostáticamente al catión Ag. Posteriormente, se usó la síntesis de impregnación para comparar el comportamiento de las anteriores muestras sintetizadas, intentando no cambiar las relaciones molares de los diferentes compuestos. Finalmente, para el estudio del ZnO proveniente del reciclado de pilas se sintetizaron muestras con ZnO comercial para su comparación con el ZnO proveniente de las pilas en desuso y sus diferentes obtenciones. Todas estas muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas y se realizó un profundo análisis de su estructura, comportamiento y consecuencias para la red de sílice, dopadas con Ag y Zn, desde un punto físico-químico, textural, espectroscópico y morfológico.

³³⁴ Claudia Ibáñez Fisiología de hongos filamentosos: efecto del Zn y Mn, Maderas, Cienc. tecnol. vol.13 no.3 Concepción 2011 <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2011000300011>



CAPÍTULO 3

Ensayos Antimicrobianos de las matrices silíceas



En este capítulo, con el objetivo de evaluar la eficiencia antimicrobiana de las matrices síliceas sintetizadas se tomó la determinación de obtener bioindicadores específicos a partir de telas biodeterioradas. En tal sentido, se seleccionaron aislados de cepas fúngicas a partir de las telas mencionadas anteriormente, teniendo en cuenta su actividad celulolítica, experiencia que se expondrá en el ítem siguiente. La evaluación antifúngica de las muestras síliceas modificadas se realizó utilizando el método de inhibición en placa, el cual permite determinar el porcentaje de inhibición del crecimiento fúngico. Las cepas fúngicas utilizadas fueron *Chaetomium globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp. Una vez finalizado dicho análisis y, en base a los resultados obtenidos, se procederá a seleccionar los sólidos, sintetizados en el Capítulo 2, con mayor actividad antifúngica para ser impregnados en las telas 100% algodón (tela tipo brin), mediante los dos métodos: pad-dry-cure y sol-gel. Estos resultados se presentaran en el Capítulo 4.

3. Ensayos microbiológicos

3.1. Aislamiento de hongos a partir de telas biodeterioradas

Para la obtención de la tela biodeteriorada, fuente de las cepas que se usaran en este trabajo, como se muestra en la Figura 3.1, se expusieron muestras de 100% algodón (tela tipo brin), de tamaño 5 cm x 5 cm, previamente humedecidas con agua destilada para acelerar el proceso de biodeterioro. Las mismas permanecieron durante 30 días en un ambiente interior, en condiciones de elevada humedad relativa. Cabe destacar que este tipo de tela se usa en el campo hospitalario como cubre camillas, tubos de oxígeno, sábanas, ambos (camisa y pantalón), etc.

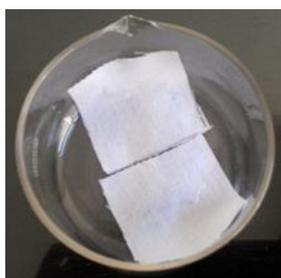


Figura 3.1. Fotografía de una de las muestras de telas después de los 30 días.

Al finalizar el tiempo de exposición de las muestras, como se dijo anteriormente de 30 días, las mismas fueron descontaminadas en forma superficial para orientar el aislamiento a las especies fúngicas que se encontraban creciendo en la tela. Un porcentaje parcial de las telas expuestas a la humedad fueron dispuestas en tubos con solución fisiológica (SF) y mediante un vortex (Thorbell VR-1), se homogeneizó

el contenido con el objetivo de dispersar las estructuras fúngicas correspondientes. Posteriormente, se realizaron diluciones a partir de estas primeras dispersiones obtenidas, de la cual se tomaron muestras del sobrenadante para el plaqueo mediante espátula de Drigalsky. El medio de cultivo agarizado (MCA) utilizado consistió en 1,5 g agar, 1,00 g Dextrosa, 0,5 g Proteasa peptona, 0,1 g KH_2PO_4 , 0,05 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 100 ml de H_2O destilada. El MCA fue suplementado con estreptomicina (EP), con concentración de 30 mg/100 ml, que es un antibiótico para impedir el crecimiento bacteriano y con rosa de bengala (RB) con concentración de 2,5 mg/100 ml, para inhibir el crecimiento fúngico. Las placas fueron incubadas en estufa a 28 °C y se realizaron observaciones cada 24 h. En la Figura 3.2 se pueden observar registros fotográficos de las placas luego de 4 días de incubación, estas son: A); B); C); D) y E), respectivamente.

El porcentaje parcial faltante para completar el total de las muestras de telas expuestas a la humedad fueron colocadas en forma directa en placas de Petri con MCA. Las placas fueron incubadas en estufa a 28 °C y se realizaron observaciones cada 24 h, como en el caso anterior, y las fotografías de las placas también corresponden a 4 días de incubación de las telas (Figura 3.3), estas son: F); G); H) e I), respectivamente.

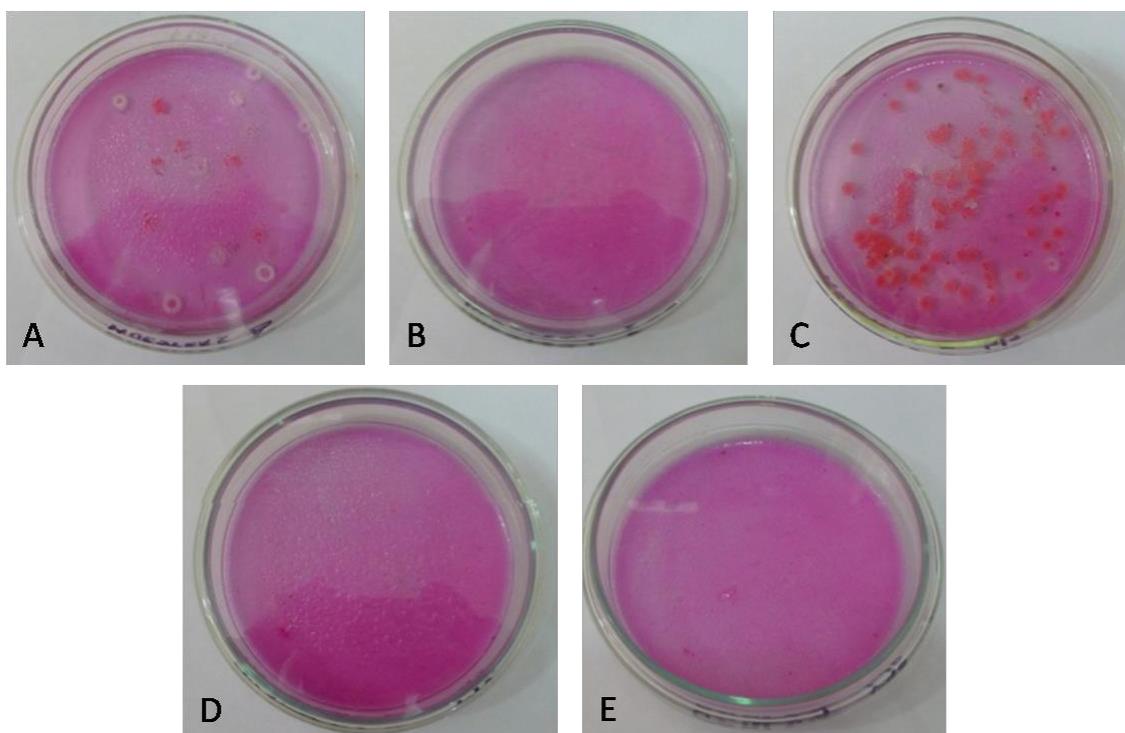


Figura 3.2. Registros fotográficos de placas con RB luego de 4 días de incubación a 28 °C.

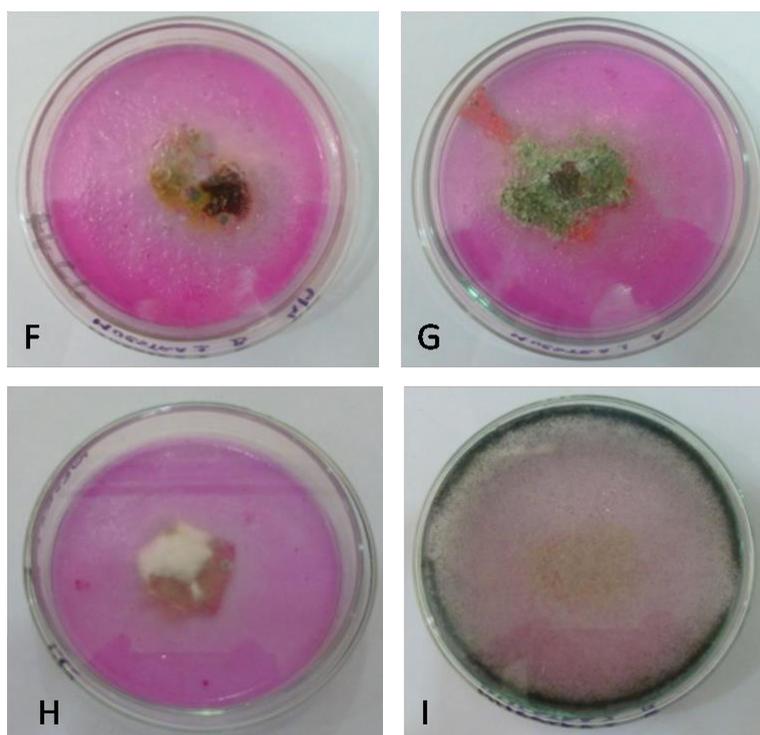


Figura 3.3. Registros fotográficos de placas con RB luego de 4 días de incubación a 28 °C.

A partir de las placas con MCA/RB obtenidas (Figura 3.2 y 3.3) se realizaron los aislamientos de los hongos filamentosos más frecuentes por técnicas microbiológicas convencionales^{335,336,337}. Para el aislamiento se utilizaron placas con MCA, pero sin el agregado de RB, y los aislados (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8 y A9), se incubaron a 28 °C. En la Figura 3.4 se pueden observar los registros fotográficos de los mismos. Se preservaron replicas en tubos con agar inclinado en la heladera para su uso en procesos posteriores. Una vez obtenidos los aislados se procedió a su identificación a nivel de género mediante observaciones micro/macro morfológicas y la consulta de material bibliográfico^{338,339,340}.

³³⁵ Arenas R. *Micología Medica Ilustrada*. Mc Graw Hill, México DF, p 352, 2003.

³³⁶ Casas G. *Micología general*. Ediciones de la Biblioteca. Caraca, Venezuela, p 488, 1989.

³³⁷ Koneman E. *Diagnóstico Microbiológico: texto y atlas color*. Editorial Médica Panamericana. Argentina, 2001.

³³⁸ *Introducción a la micología*, Constantine J. Alexopoulos y Charles W. Mims, 1985

³³⁹ *Introduction to food-borne fungi*, Robert A. Samson and Ellen S. Hoekstra, 1995

³⁴⁰ *Fungi and Food Spoilage*, John I. Pitt and Ailsa D. Hocking, 2009

Las observaciones de las microestructuras se realizaron mediante microscopio óptico. Para mejorar la observación se recurrió a la tinción mediante azul de algodón. En tal sentido, en caso de ser necesario, se realizaron microcultivos de los aislados seleccionados según una metodología clásica³⁴¹. Los aislados resultaron pertenecer con mayor frecuencia a los géneros: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Cladosporium* y *Trichoderma*. En la Figura 3.5 se observan algunos de los registros fotográficos obtenidos a partir de los microcultivos realizados, pudiéndose identificar al aislado A5 como *Aspergillus* sp., A8 como *Mucor* y A9 como *Cladosporium* sp., respectivamente.

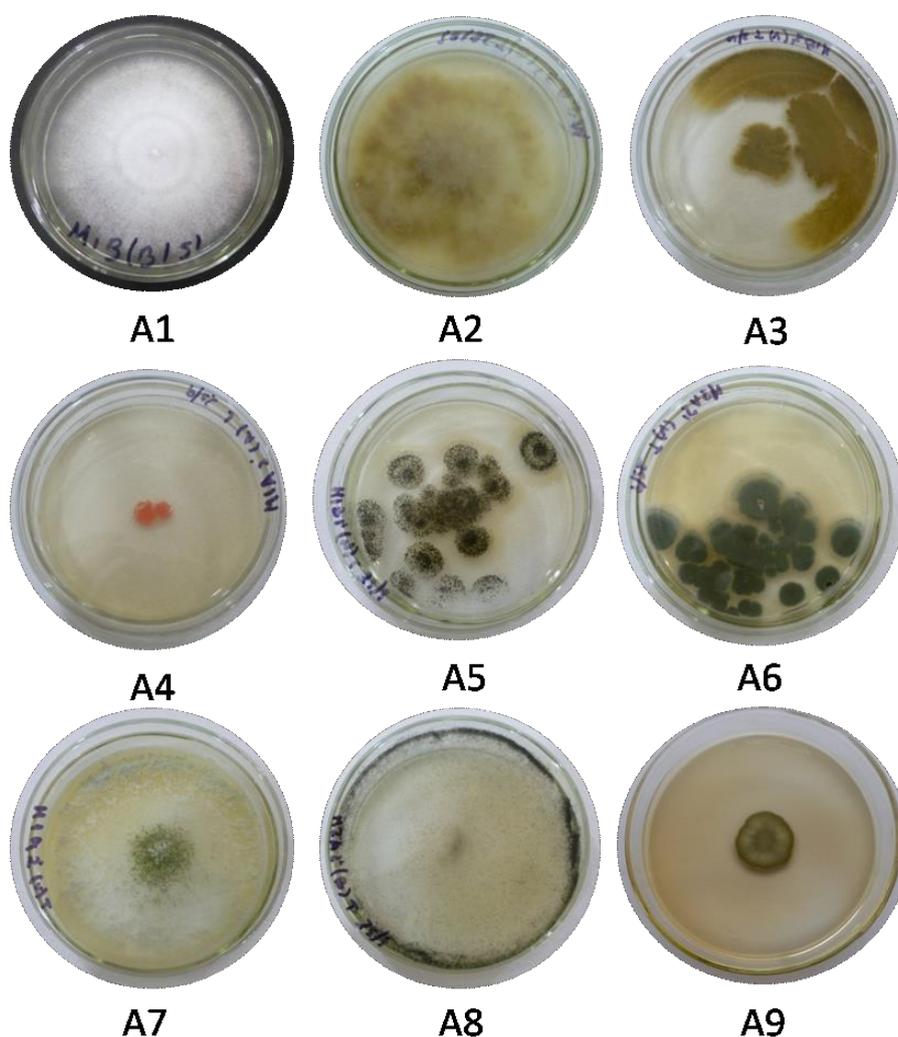


Figura 3.4. Registros fotográficos de los aislamientos obtenidos.

³⁴¹Parija Subhash C., 2006, Textbook of Practical Microbiology, Ed. Ahuja Publishers Bangalore, New Delhi.

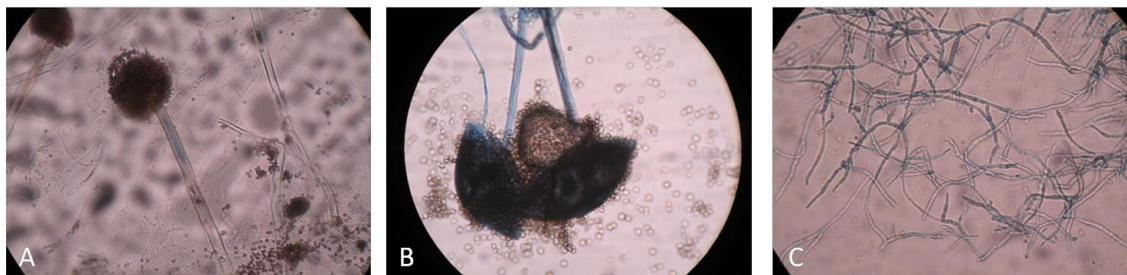


Figura 3.5. Imágenes de microscopio óptico de los aislados: A) *Aspergillus* sp. (A5), B) *Mucor* (A8) y C) *Cladosporium* sp. (A9).

3.1.2. Selección de microorganismos a través de la actividad enzimática celulolítica

La evaluación cualitativa se realizó a partir de los aislados previos (A1-A9), los cuales se hicieron crecer en medio de cultivo MCA. El medio de cultivo para el ensayo fue medio mínimo agarizado suplementado con celulosa al 1% p/v (MMCA), que consistió en 4,00 g agar, 1,00 g NaCl, 0,6 g KNO₃, 0,2 g HK₂PO₄, 0,2 g (NH₄)H₂PO₄, 0,04 g MgSO₄, 2,00 g Celulosa y 200 ml de H₂O destilada. El ensayo consistió en extraer un disco de 6 mm de diámetro a partir de los cultivos de cada uno de los aislados obtenidos e inocularlo en la placa con MMCA. Las placas fueron incubadas a 28 °C durante 7 días. Posteriormente, la actividad celulolítica se evaluó mediante el uso del reactivo Rojo Congo (RC). Este reactivo puede ser usado para evidenciar la hidrólisis de polisacáridos ya que el colorante puede formar complejos con las moléculas no hidrolizadas facilitando así la diferenciación entre microorganismos celulolíticos y no celulolíticos, por la formación de zonas de aclaramiento alrededor de las colonias³⁴².

Luego del periodo de incubación el revelado de la actividad celulolítica en las placas se realizó utilizando una solución de RC de concentración 0,5 g/l. Siguiendo el procedimiento de revelado con RC³⁴³³⁴⁴, se introdujeron 10 ml de solución de RC, en cada placa, con un contacto por 10 min. Una vez descartada la solución se realizaron tres lavados en cada caso con 10 ml de solución fisiológica (4% p/v de NaCl) y, por último, se agregó una solución de ácido acético al 10% p/v en cada

³⁴²Development of compatible lignocellulolytic fungal consortium for rapid composting of rice straw. H. Kausar, M. Sariah, H. Mohd Saud, M. ZahangirAlam, M. Razi Ismail. International Biodeterioration & Biodegradation 64 (2010) 594-600

³⁴³ Isolation and identification of a cellulolytic bacterium from the Tibetan pig's intestine and investigation of its cellulase production Weiping Yang, Fanxu Meng, Jiayin Peng, Peng Han, Fang Fang, Li Ma, Binyun Cao, Electronic Journal of Biotechnology 17 (2014) 262–267

³⁴⁴ The dynamic of cellulase activity of fungi inhabiting organic municipal solid waste, Surendra Sarsaiya, Sanjeev Kumar Awasthi, Mukesh Kumar Awasthi, Abhishek Kumar Awasthi, Saket Mishra, Jishuang Chen; Bioresource Technology 251 (2018) 411–415

una de ellas. Luego se procedió con la evaluación de cada una de las placas, la medición de los halos formados por la actividad celulolítica y el diámetro de crecimiento fúngico en cada caso. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos a la actividad celulolítica de todos los aislados (A1 a A9). En la Figura 3.6 se muestran algunas fotografías del ensayo de RC perteneciente a los aislados A1, A5 y A9, correspondientes a la Figura 3.4., respectivamente.

Tabla 3.1. Valores del ensayo de actividad celulolítica.

Aislados	Crecimiento del hongo + halo de celulosa (cm)	Crecimiento del hongo (cm)	Espesor de halo de celulosa (cm)
A1	4,5 ± 0,6	2,9 ± 0,3	1,5 ± 0,4
A2	4,7 ± 0,6	4,7 ± 0,6	0,0
A3	6,0 ± 0,4	6,0 ± 0,4	0,0
A4	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,0
A5	3,1 ± 0,2	2,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1
A6	1,4 ± 0,4	1,4 ± 0,4	0,0
A7	9,9 ± 0,0	9,9 ± 0,0	0,0
A8	9,9 ± 0,0	9,9 ± 0,0	0,0
A9	1,5 ± 0,4	1,0 ± 0,4	0,5 ± 0,2

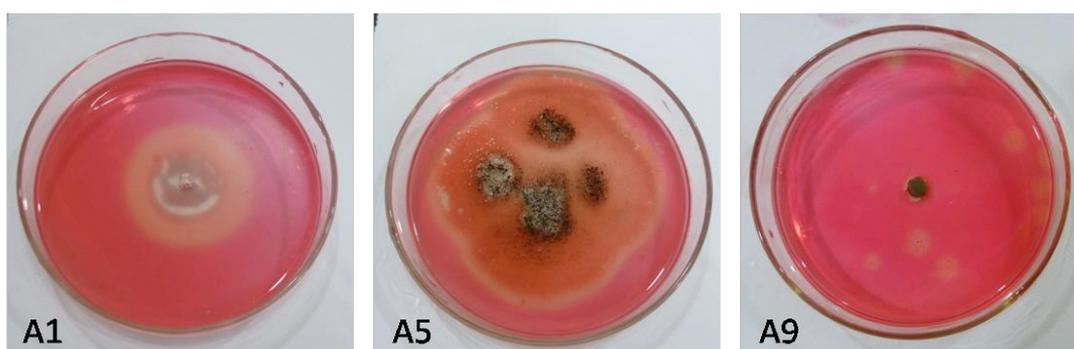


Figura 3.6. Fotografías del ensayo con Rojo Congo.

Según las observaciones realizadas los aislados que presentaron mayor actividad celulolítica (halo $\geq 0,4$ cm) resultaron ser: A1, A5 y A9. Teniendo en cuenta estos

resultados conjuntamente con el material bibliográfico consultado³⁴⁵ se seleccionaron dos aislados, el A5 y el A9, para utilizarlos como bioindicadores. Estos aislados fueron identificados como pertenecientes a los géneros *Aspergillus* y *Cladosporium*, respectivamente. Por otro lado, se seleccionó también una cepa de *Chaetomium globosum* (KU936228) como bioindicador teniendo en cuenta que es ampliamente conocido por su actividad celulolítica (Figura 3.7).

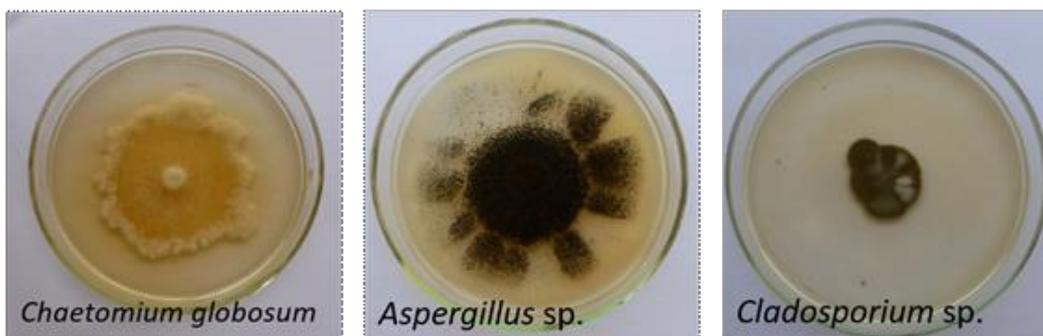


Figura 3.7. Fotografías de las cepas utilizadas como bioindicadores.

Las especies de *Chaetomium* producen ascosporas (Figura 3.8), que son características y relativamente fáciles de identificar. Tienen ascos (células sexuales productoras de esporas de los hongos ascomicetos) esféricos a piriformes (forma de pera), cubiertos de pelos característicos, los cuales pueden estar ramificados o no, ondulados o enrollados en espiral. Los ascos producen típicamente ocho ascosporas, cilíndricas o con forma de basto. Las ascosporas son aseptadas, lisas, oscuras, con variaciones en forma y tamaño, pero limoniformes en la mayoría de las especies de interiores, y liberadas en una masa oscura. Una de las especies más comunes en interiores es el *Chaetomium globosum*, una especie hidrofílica, que a menudo crece dentro de ambientes dañados por agua a largo plazo; crecen sobre productos de madera o papel, afines a la humedad o con alta actividad acuosa. Son comunes en paneles de yeso dañados por el agua, madera o materiales con alto contenido de celulosa. Las esporas de *Chaetomium* detectadas en interiores son excelentes indicadores de daños por humedad. Esta especie es conocida en la bibliografía por su actividad celulolítica y es muy usado para el testeado de telas.

³⁴⁵ Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric, Brigita Tomšič, Barbara Simoncic, Boris Orel, Metka Z erjav, Hans Schroers, Andrej Simoncic, Zoran Samardzija, Carbohydrate Polymers 75 (2009) 618–626.

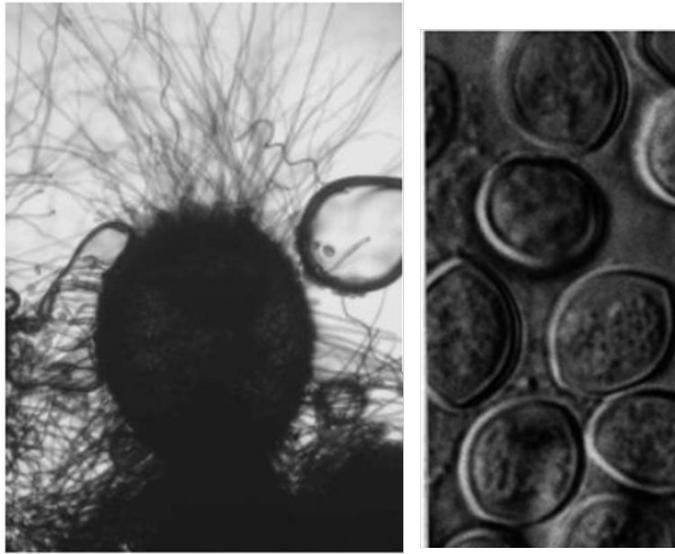


Figura 3.8. *Chaetomium globosum*³⁴⁶

Por otra parte, como se muestra en la Figura 3.9; el *Aspergillus* es un hongo filamentoso perteneciente al filo Ascomycota. Se encuentra formado por hifas hialinas (incolores) septadas y se reproducen en forma asexual, con formación de conidios (espora asexual). Se caracteriza por la producción de hifas especializadas, denominadas conidióforos, sobre los que se encuentran las células conidiógenas que originarán las esporas asexuales o conidios. El conidióforo característico de *Aspergillus*, aunque es una estructura unicelular posee tres partes bien diferenciadas: vesícula (extremo apical hinchado), estipe (sección cilíndrica situada debajo de la vesícula) y célula pie (sección final, a veces separada por un septo, que une el conidióforo con el micelio). Sobre la vesícula se disponen las células conidiógenas, denominadas habitualmente fiálides³⁴⁷. Las diferentes especies se diferencian en tamaño, tasa de crecimiento, textura (aterciopelada, granular, algodonosa) y color de la colonia: verde-amarillento (*A. flavus*), negro (*A. niger*), marrón (*A. terreus*). La coloración aparece casi siempre en todas las estructuras aéreas, tanto en el micelio como en las cabezas conidiales. *Aspergillus* es uno de los principales hongos productores de micotoxinas. Las micotoxinas son metabolitos secundarios producidos y secretados por el hongo durante el proceso de degradación de la materia orgánica, como mecanismo de defensa frente a otros

³⁴⁶ Fungi and Food Spoilage, John I. Pitt and Ailsa D. Hocking, 2009

³⁴⁷ M^a Lourdes Abarca Taxonomía e identificación de especies implicadas en la aspergilosis nosocomial, Rev Iberoam Micol 2000; 17: S79-S84

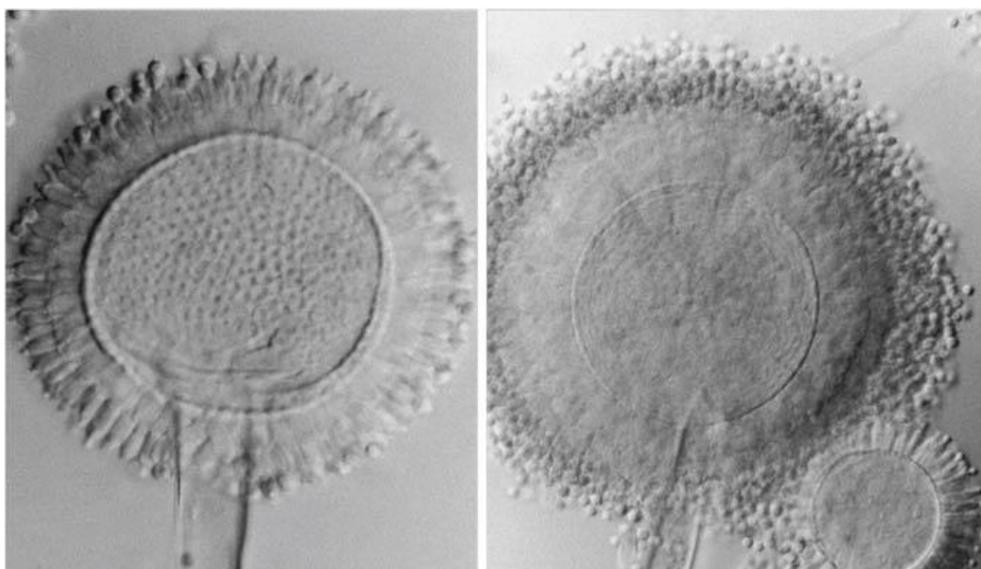


Figura 3.9. *Aspergillus niger* ³⁴⁸

microorganismos³⁴⁹. Las especies de *Aspergillus* son capaces de utilizar una gran variedad de sustancias como nutrientes debido a la gran cantidad de enzimas que producen. Varias especies crecen sobre los cueros y tejidos usados diariamente reduciendo su valor comercial. *Aspergillus niger* y otras especies se encuentran frecuentemente en alimentos provocando su descomposición. *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* y otras especies son patógenos de los animales y de los seres humanos a los que causan un grupo de enfermedades denominadas colectivamente aspergilosis³⁵⁰.

En relación al *Cladosporium* (Figura 3.10) es un hongo filamentoso, perteneciente al filo Ascomycota, muy comúnmente aislado y a menudo es dominante en estudios de microflora aerotransportada³⁵¹. Las especies se presentan como saprófitos y como patógenos de plantas. Las colonias son de 15 a 40 mm de diámetro: bajas, densas, aterciopeladas y de color oliva. Las estructuras reproductivas son conidióforos frágiles, parecidos a árboles, que se ramifican irregularmente al brotar de las células más jóvenes. Los conidios se forman por gemación sucesiva del conidio anterior, estando el conidio más joven y pequeño al final de la cadena. En

³⁴⁸ Fungi and Food Spoilage, John I. Pitt and Ailsa D. Hocking, 2009

³⁴⁹ Leonor Carrillo Los hongos de los alimentos y forrajes, 2003 ISBN 987-9381-19-X Universidad Nacional de Salta

³⁵⁰ Introducción a la micología, Constantine J. Alexopoulos y Charles W. Mims, 1985

³⁵¹ Sampling and analysis of indoor microorganisms, Chin S. Yang and Patricia Heinsohn, 2007

forma, pero no en color, los conidios a menudo se parecen a células de levadura; sin embargo, las paredes son gruesas, de color oliva y con frecuencia ásperas. Pueden ser aisladas del aire, suelo, textiles, alimentos, semillas, cultivos; siendo común en ambientes edificios interiores³⁵²³⁵³.

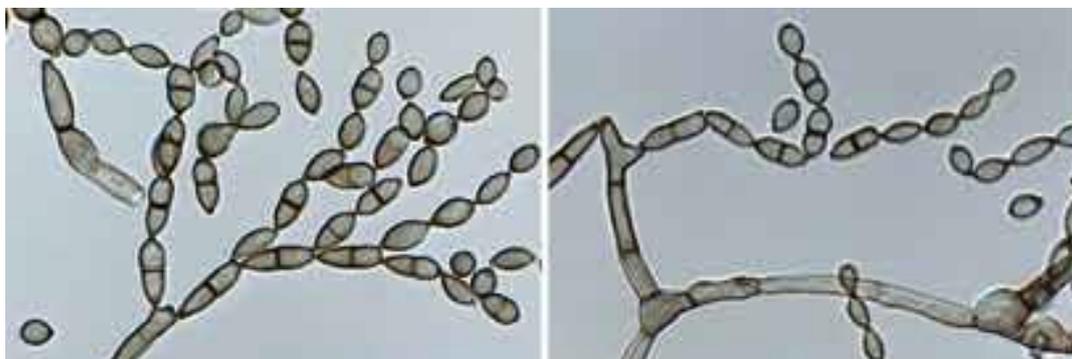


Figura 3.10. *Cladosporium* sp.³⁵⁴

3.2. Evaluación de la actividad antifúngica en placa

Se llevó a cabo la evaluación de la actividad antifúngica en placa³⁵⁵ de todas las muestras sintetizadas. Se prepararon placas con 15 ml de medio de cultivo conteniendo las cantidades necesarias de las muestras en estudio. Se depositó un volumen de 20 μ l de la suspensión de esporas (inóculo) obtenida previamente y se incubaron en estufa a 28 °C por diez días. El ensayo se realizó por triplicado para cada muestra y con cada cepa por separado.

Los inóculos de las cepas utilizadas (*Chaetomium globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp.) fueron obtenidos a partir de cultivos en MCA incubados a 28 °C. El inóculo consiste en una suspensión de esporas de concentración conocida obtenido a partir de un cultivo fúngico determinado. Para la obtención de los inóculos se tomaron 10 ml de una solución que contenía 0,85% p/v de NaCl y 0,005% p/v de Tween 20, se depositaron sobre los cultivos correspondientes y con

³⁵² Fungi and Food Spoilage, John I. Pitt and Ailsa D. Hocking, 2009

³⁵³ Introduction to food-borne fungi, Robert A. Samson and Ellen S. Hoekstra

³⁵⁴ K. Bensch, U. Braun, J.Z. Groenewald, P.W. Crous, The genus *Cladosporium* Studies in Mycology 72: 1–401, 2012; doi:10.3114/sim0003

³⁵⁵ N. Bellotti, L. Salvatore, C. Deyá, M.T. Del Panno, B. del Amo, R. Romagnoli, The application of bioactive compounds from the food industry to control mold growth in indoor waterborne coatings, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 104 (2013).

la ayuda de un ansa se removieron suavemente las esporas para que se mezclen con la solución. Con una pipeta automática se tomaron 5 ml de la suspensión obtenida y se llevó a un tubo estéril. Se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un vortex y se tomó una alícuota para determinar la concentración de las esporas presentes. La concentración de esporas (10^5 esporas/ml), en los inóculos se ajustó mediante una cámara de Neubauer y la ayuda de un microscopio óptico (MO), con el cual fue posible cuantificar las esporas en forma directa. Luego de sembrada la cámara de recuento, se contaron las esporas presentes en cada recuadro (celdas sombreadas de color celeste en la Figura 3.11), se sacó un promedio entre los 4 y se multiplicó este valor por el volumen de la celda ($0,001 \text{ cm}^3$).

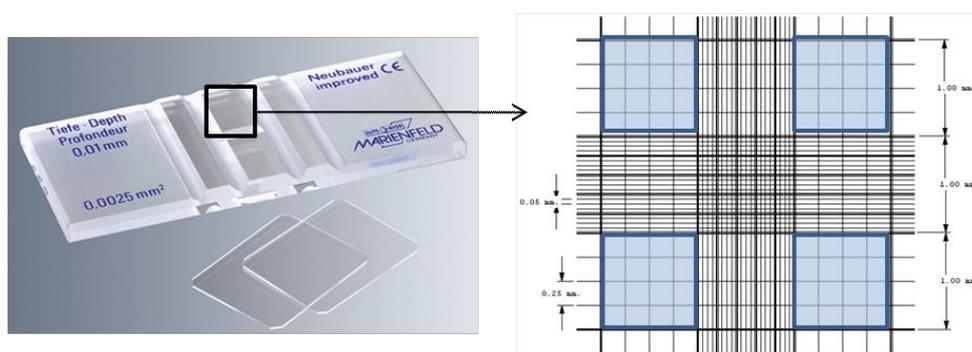


Figura 3.11. Cámara de Neubauer.

Una vez transcurrido el período de incubación de las placas inoculadas con las cepas seleccionadas se calculó el diámetro promedio del crecimiento fúngico en cada caso mediante la medición del diámetro de su crecimiento radial. Con los resultados obtenidos se calculó el porcentaje de inhibición (I), según la siguiente ecuación:

$$I \% = [(C-E)/C] \times 100$$

donde:

C y E corresponden a los diámetros promedio de crecimiento radial de cada cepa en las placas de control y en las placas con los productos evaluados, respectivamente. Además, se determinó la desviación estándar entre medidas.

3.3. Resultados de la evaluación de la actividad antifúngica en placa

3.3.1. Parte I

Previamente a la presentación de los resultados de la actividad antifúngica en placa se presenta la nomenclatura y composición de las muestras correspondientes a la Parte I, en la Tabla siguiente:

Nomenclatura	Composición
KHA	Sílice catalizada con ácido acético
K1HA	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 0,1%
K2HA	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 1,0%
K3HA	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 10,0%
KHAf	Sílice catalizada con ácido acético y funcionalizada con APS
K1HAf	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 0,1% y funcionalizada con APS
K2HAf	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 1,0% y funcionalizada con APS
K3HAf	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 10% y funcionalizada con APS
KHAfAg	KHAf impregnada con 1% de AgNO ₃
K1HAfAg	K1HAf impregnada con 1% de AgNO ₃
K2HAfAg	K2HAf impregnada con 1% de AgNO ₃
K3HAfAg	K3HAf impregnada con 1% de AgNO ₃
KHAf2Ag	KHAf impregnada con 2% de AgNO ₃
K1HAf2Ag	K1HAf impregnada con 2% de AgNO ₃
K2HAf2Ag	K2HAf impregnada con 2% de AgNO ₃
K3HAf2Ag	K3HAf impregnada con 2% de AgNO ₃

Cabe destacar que se evaluó la actividad antifúngica en placa para las muestras con Ag, teniendo como control el estadio anterior a dichas muestras, es decir, las muestras con Carbón funcionalizadas (Experimental). Esto indica que las muestras KHA, K1HA, K2HA y K3HA no fueron evaluadas en estos ensayos microbiológicos.

Como se dijo anteriormente, al concluir el período de incubación de las placas (10 días), se procedió a realizar las mediciones correspondientes. En la Tabla 3.2 se indican los diámetros promedio obtenidos a partir de las muestras síliceas catalizadas con ácido acético, con agregado de Carbón y funcionalizadas con APS y,

finalmente, impregnadas con nitrato de plata al 1% y 2%. Los resultados se expresan como el valor promedio \pm la desviación estándar de nueve medidas paralelas (tres por cada triplicado). Las concentraciones de Ag en placa fueron del 120 ppm (Ag) y 240 ppm (2Ag), de los resultados expuestos en la Tabla se observó que al aumentar la concentración de Ag hubo una disminución del crecimiento respecto al control, pero ninguna muestra presento una inhibición total. Puede observarse que la muestra que contiene mayor concentración de Carbón y Ag (K3Haf2Ag) mostró el mayor grado de inhibición frente a las tres cepas estudiadas. La funcionalización no provoca grandes cambios en las propiedades acidas o en el espectro de FT-IR de esta muestra, por ello se decidió mostrar la morfología de la misma usando las técnicas SEM y TEM, respectivamente. Para asegurar el contenido de Ag en la muestra se hizo EDX, aquí puede observarse la presencia de los componentes principales, como lo son Si, C y Ag.

Tabla 3.2. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice sintetizadas con TEOS, catalizadas con ácido acético, con y sin Ag, frente a *Chaetomiun globosum*, *Aspergillus sp.* y *Cladosporium sp.*, a las distintas concentraciones ensayadas.

Diámetro promedio (cm)			
Muestras	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	<i>Cladosporium sp.</i>
KHaf	6,9 \pm 0,9	8,9 \pm 1,1	2,7 \pm 0,2
K1Haf	8,3 \pm 0,4	8,2 \pm 0,6	2,2 \pm 0,1
K2Haf	7,3 \pm 0,2	7,8 \pm 0,8	2,3 \pm 0,2
K3Haf	8,6 \pm 0,3	9,7 \pm 0,4	2,1 \pm 0,4
KHafAg	4,9 \pm 0,4	8,2 \pm 0,5	0,6 \pm 0,2
K1HafAg	5,5 \pm 0,5	7,7 \pm 1,0	0,5 \pm 0,2
K2HafAg	5,8 \pm 0,5	7,5 \pm 0,6	1,0 \pm 0,1
K3HafAg	6,6 \pm 0,1	7,5 \pm 0,9	0,4 \pm 0,4
KHaf2Ag	6,0 \pm 0,6	7,2 \pm 0,4	0,5 \pm 0,1
K1Haf2Ag	5,1 \pm 0,3	7,5 \pm 0,3	0,9 \pm 0,1
K2Haf2Ag	5,6 \pm 0,2	7,9 \pm 1,4	0,8 \pm 0,1
K3Haf2Ag	4,8 \pm 0,5	5,7 \pm 1,5	0,2 \pm 0,1
Control	5,6 \pm 0,7	9,3 \pm 1,0	2,6 \pm 0,0

Esto confirmo la presencia de Ag en la muestra K3Haf2Ag. Además, se observó que la inclusión de Carbón en una concentración del 10% aumentaba la actividad antifúngica con respecto al sólido que no lo contenía, muestra KHaf2Ag (Tabla 3.2.). Los registros fotográficos correspondientes a las muestras ensayadas se presentan en las Figuras 3.12; 3.13 y 3.14 para *Chaetomium globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp., respectivamente.

En la Figura 3.12, se muestran los sólidos ensayados frente a *Chaetomium globosum* al aumentar el grado de inhibición los cultivos mostraron también cambios en su aspecto lo cual se ha reflejado en cambios en el color del micelio. Como se dijo anteriormente la muestra K3Haf2Ag es la que presenta mayor inhibición (ultima fotografia en la tercer columna), mostrando una coloracion verdosa en el centro, rodeada de un color blanquecino, para la mayor inhibición.

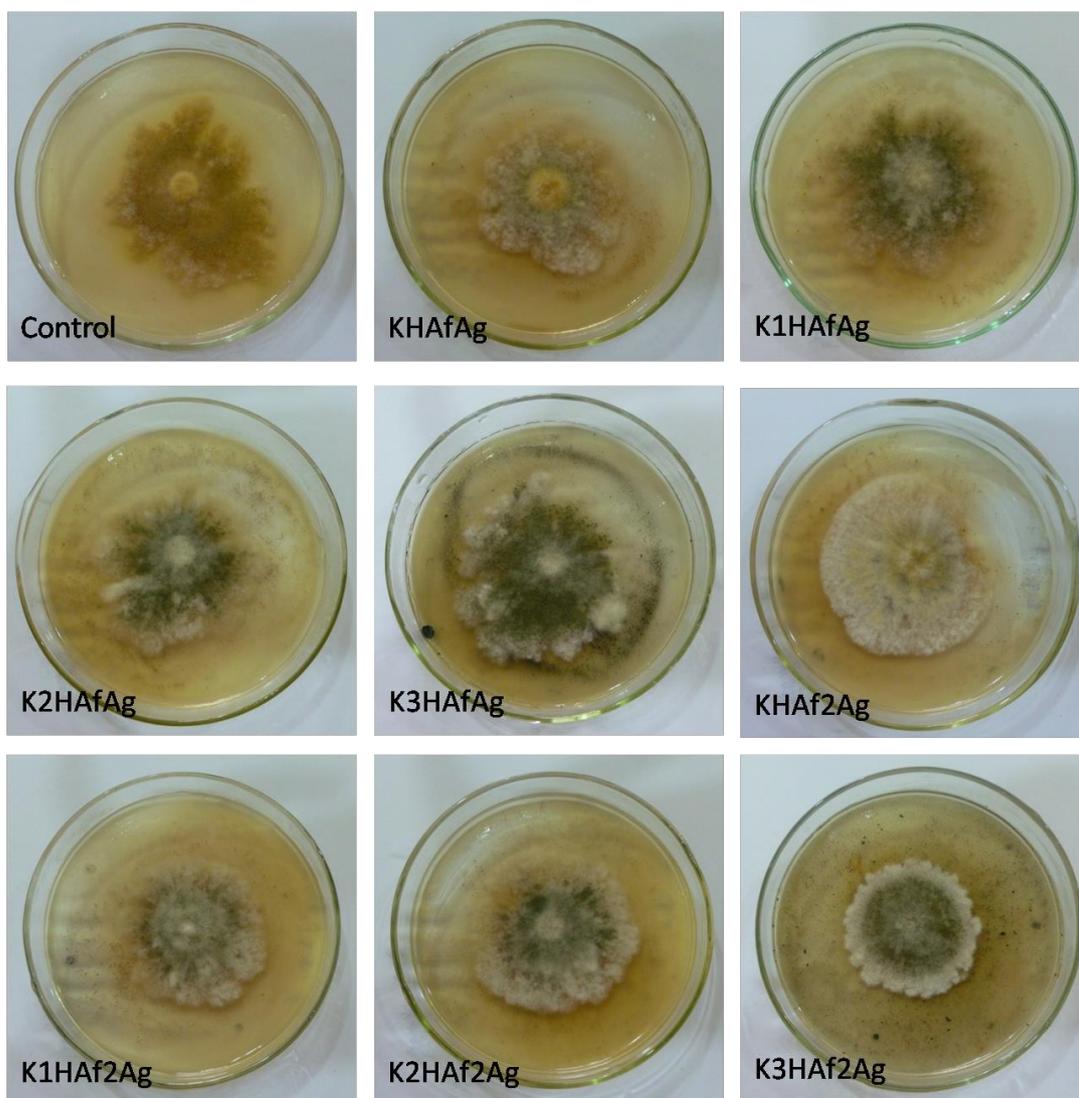


Figura 3.12. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

En el caso de *Aspergillus* sp. (Figura 3.13), el cual tiene un crecimiento más rápido e invasivo, se pudo observar una disminución en la intensidad del color producto de una menor esporulación en las placas con los sólidos que presentaron mayor actividad antifúngica. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3.2, la muestra K3Haf2Ag es la que presenta mayor inhibición (ultima fotografía en la tercer columna), con un color verdoso totalmente diferente al del control usado para este hongo.

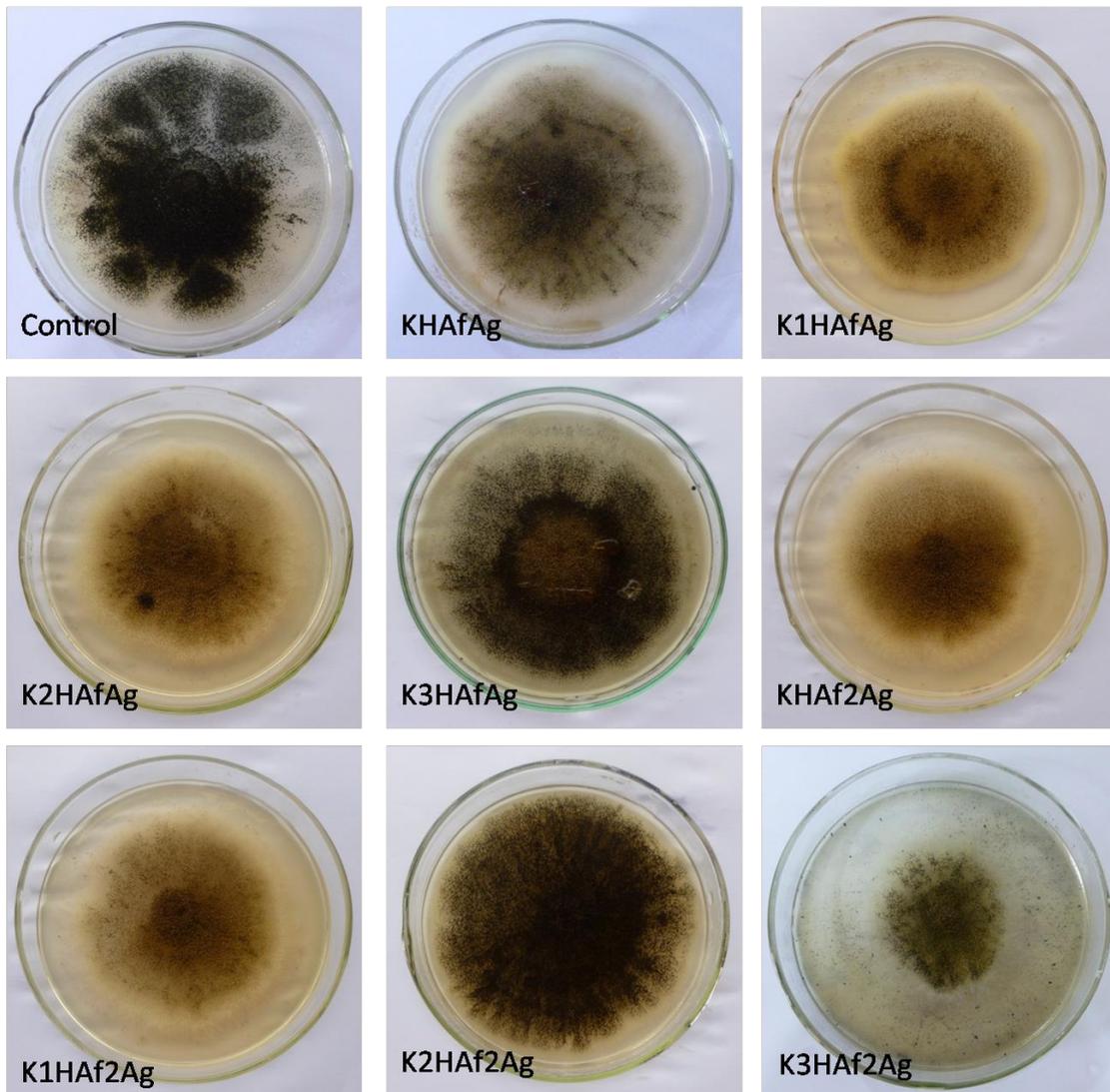


Figura 3.13. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

En la Figura 3.14 se muestran los resultados frente a *Cladosporium* sp. Las cepas fúngicas se diferencian especialmente en cuanto a su velocidad de crecimiento, esta cepa presenta una menor velocidad de crecimiento en comparación con las anteriores. Además, mostró una mayor susceptibilidad frente a las muestras en estudio lo cual se reflejó, en general, en un mayor grado de inhibición como muestran las fotografías. La muestra K3Haf2Ag presenta el mayor grado de inhibición con un valor en su diámetro de inhibición de $0,2 \pm 0,1$, con una tendencia hacia un 90% de efectividad de esta muestra frente al *Cladosporium* sp.

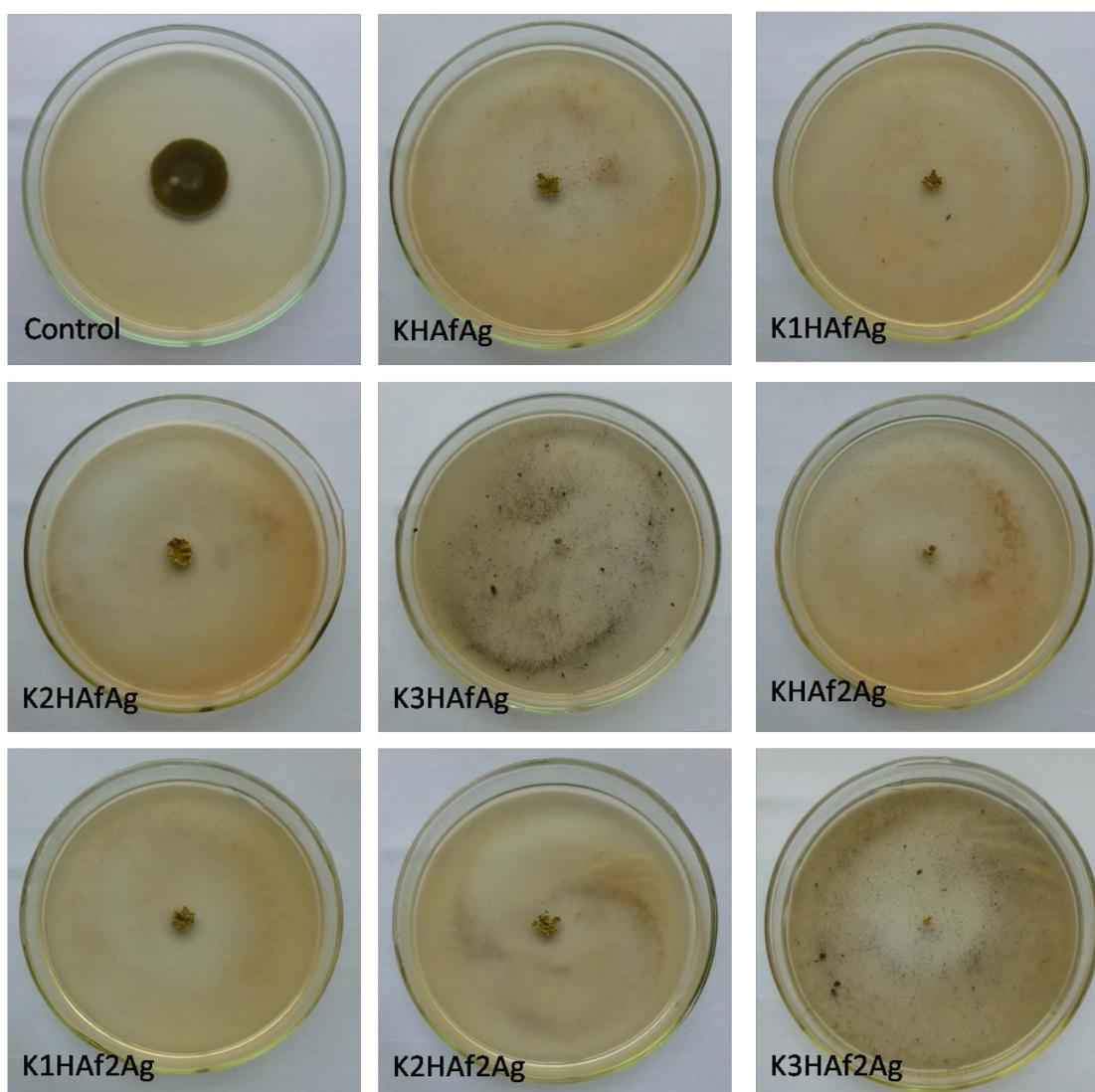


Figura 3.14. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Cladosporium* sp.

A partir de los diámetros de crecimiento (Tabla 3.2), se calcularon los porcentajes de inhibición que se muestran en el gráfico de barras (Figura 3.15), donde se puede apreciar, que la mayor inhibición corresponde a la muestra K3Haf2Ag, como ya se mencionó anteriormente, para los tres hongos ensayados. Además, puede mencionarse que para *Chaetomium globosum* la muestra KHafAg tiene un porcentaje de inhibición semejante a la muestra que contiene la mínima cantidad de Carbón, la K1Haf2Ag. En el caso del *Aspergillus sp.*, las muestras con Ag cuyo contenido de Carbón aumenta presentan un porcentaje de inhibición semejante. Por último, para *Cladosporium sp.* (de color verde en el gráfico), todas las muestras ensayadas presentan un porcentaje de inhibición que va de un valor cercano al 60% (muestra K2Haf2Ag) hasta el un valor que supera el 90 % correspondiente a la muestra K3Haf2Ag.

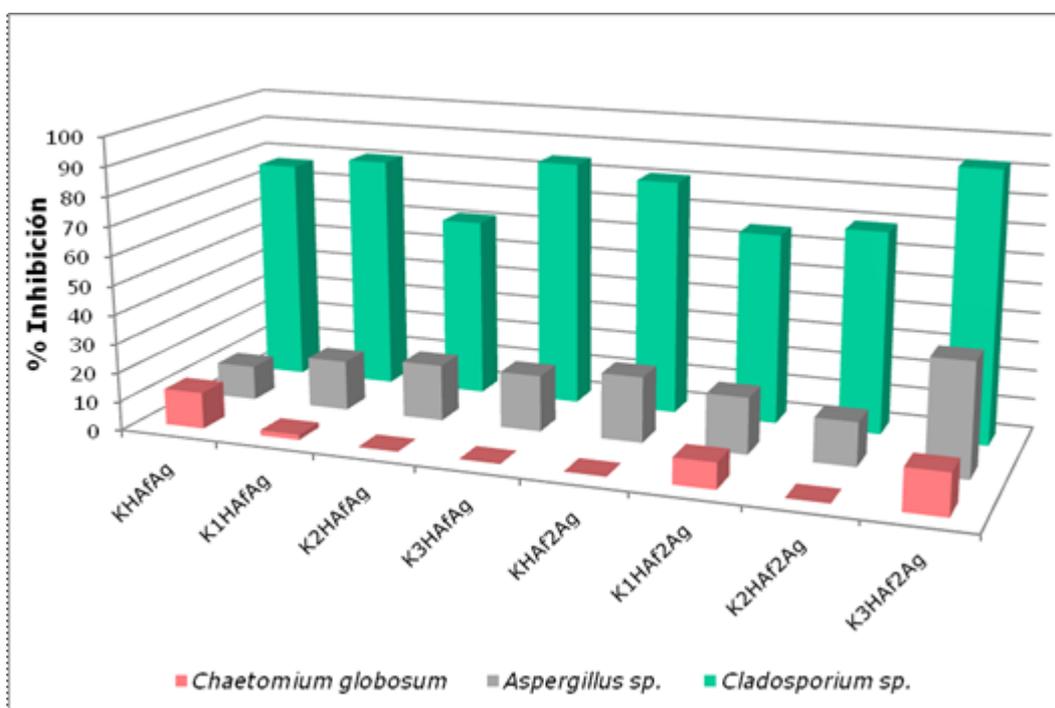


Figura 3.15. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas.

3.3.2. Parte II

Previamente a la presentación de los resultados de la actividad antifúngica en placa se presenta la nomenclatura y composición de las muestras correspondientes a la Parte II, en la Tabla siguiente:

Ensayos Antimicrobianos de las matrices síliceas

Nomenclatura	Composición
KB	Sílice catalizada con hidróxido de amonio
K1B	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 0,1%
K2B	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 1,0%
K3B	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 10%
KBf	Sílice catalizada con hidróxido de amonio y funcionalizada con APS
K1Bf	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 0,1% y funcionalizada con APS
K2Bf	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 1,0% y funcionalizada con APS
K3Bf	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 10% y funcionalizada con APS
KBfAg	KBf impregnada con 1% de AgNO ₃
K1BfAg	K1Bf impregnada con 1% de AgNO ₃
K2BfAg	K2Bf impregnada con 1% de AgNO ₃
K3BfAg	K3Bf impregnada con 1% de AgNO ₃
KBf2Ag	KBf impregnada con 2% de AgNO ₃
K1Bf2Ag	K1Bf impregnada con 2% de AgNO ₃
K2Bf2Ag	K2Bf impregnada con 2% de AgNO ₃
K3Bf2Ag	K3Bf impregnada con 2% de AgNO ₃

Cabe destacar que se evaluó la actividad antifúngica en placa para las muestras con Ag, teniendo como control el estadio anterior a dichas muestras, es decir, las muestras con Carbón funcionalizadas (Experimental). Esto indica que las muestras KB, K1B, K2B y K3B no fueron evaluadas en estos ensayos microbiológicos.

Como se dijo anteriormente, al concluir el período de incubación de las placas (10 días), se procedió a realizar las mediciones correspondientes. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos con las sílices sintetizadas mediante catálisis básica (hidróxido de amonio), diferentes concentraciones de Carbón, funcionalizadas con APS e impregnadas con nitrato de Ag al 1% y 2%, respectivamente. Los porcentajes de inhibición más elevados obtenidos varían según la cepa analizada (Tabla 3.3). La muestra KBfAg, no posee Carbón y tiene un diámetro menor de crecimiento para la cepa *C. globosum*, esto pudo deberse que el hidróxido de amonio interacciona con los grupos funcionales del APS ayudando a una mayor interacción electrostática con los iones Ag, produciendo una disminución

Tabla 3.3. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice sintetizadas con TEOS, catalizadas con hidróxido de amonio sin y con Ag, frente a *Chaetomiun globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp., a las distintas concentraciones ensayadas.

Muestras	Diámetro promedio (cm)		
	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.	<i>Cladosporium</i> sp.
KBf	4,9 ± 0,3	9,1 ± 0,3	2,1 ± 0,2
K1Bf	6,4 ± 0,1	9,1 ± 0,2	1,9 ± 0,4
K2Bf	8,1 ± 0,6	9,2 ± 0,2	2,1 ± 0,1
K3Bf	7,2 ± 1,3	8,9 ± 0,4	0
KBfAg	3,2 ± 0,2	6,8 ± 0,2	0
K1BfAg	4,3 ± 0,3	7,3 ± 0,6	0
K2BfAg	3,3 ± 0,8	7,3 ± 0,3	0
K3BfAg	4,2 ± 0,2	8,9 ± 0,3	0
KBf2Ag	4,2 ± 1,3	6,8 ± 0,3	0
K1Bf2Ag	4,7 ± 0,2	6,5 ± 0,5	0,1 ± 0,1
K2Bf2Ag	5,4 ± 0,3	6,1 ± 0,4	0
K3Bf2Ag	6,9 ± 0,4	7,7 ± 0,5	0,1 ± 0,1
Control	4,6 ± 0,2	9,0 ± 0,4	2,4 ± 0,1

De las interacciones electrostáticas en la red sílicea. Aunque no debe olvidarse que con el cambio de catalizador, el pH solo modifica la textura y la morfología, como se mencionó oportunamente (Parte II) y el comportamiento de esta muestra en el medio de análisis pueda quedar influenciado por variables que no pudieron ser detectadas. En lo que corresponde al *Aspergillus* sp. como *Cladosporium* sp. resultó ser más eficiente la muestra K2Bf2Ag, que contiene Carbón y Ag.

Los registros fotográficos correspondientes a las muestras ensayadas se presentan para *Chaetomiun globosum* (Figura 3.16), *Aspergillus* sp. (Figura 3.17) y *Cladosporium* sp. (Figura 3.18).

Para el hongo *Chaetomium globosum*, la muestra KBfAg (primera columna, segunda fotografía), resultó con el menor diametro de inhibición ($3,2 \pm 0,2$, Tabla 3.3.), lo cual podría tener relación con la liberación de productos extracelulares que se observan en los registros fotográficos como un halo de color naranja alrededor del micelio.

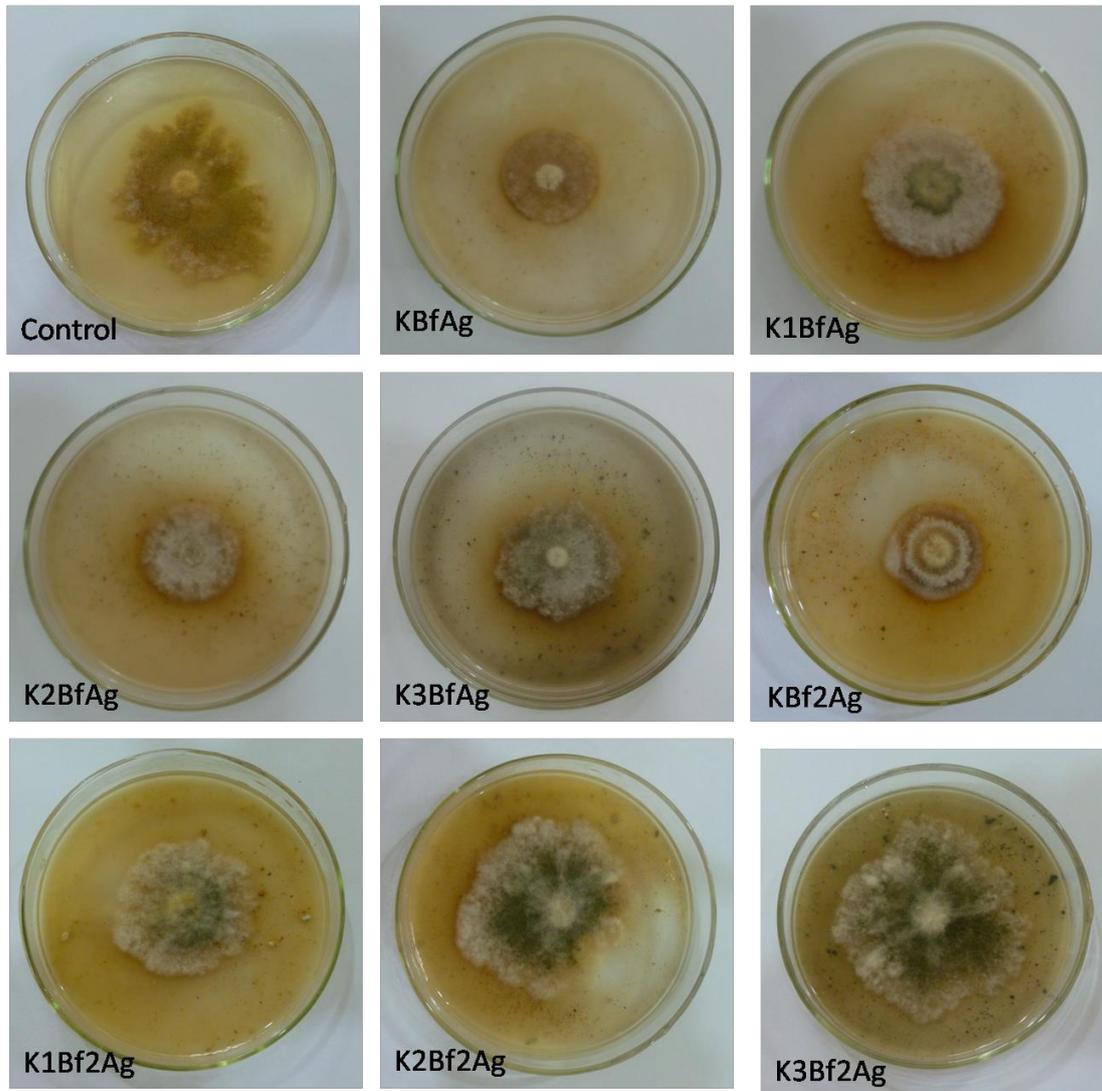


Figura 3.16. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

Del ensayo frente al hongo *Aspergillus* sp. se observó, en forma mayoritaria, que el grado de inhibición aumenta al aumentar la concentración de Ag en el medio de cultivo, independientemente de la cantidad de Carbón que están muestras posean (KBf2Ag, K1Bf2Ag y K2Bf2Ag, respectivamente).

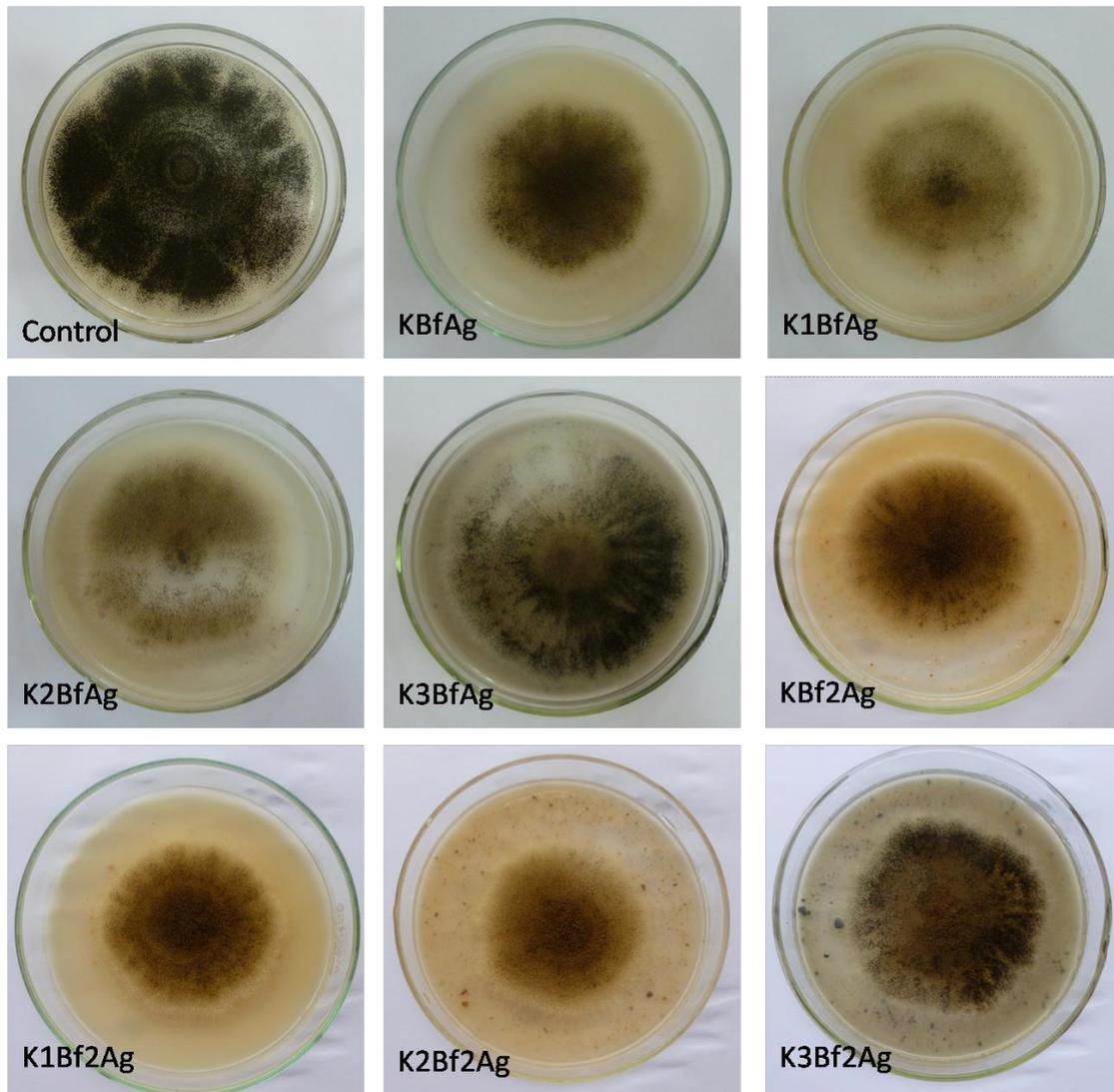


Figura 3.17. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

Con respecto a *Cladosporium* sp. se observa en las fotografías la inhibición total de los sólidos, esta diferencia con las otras cepas puede deberse a que los materiales sintetizados son más aptos para este medio de cultivo. Aquí puede concluirse que la mayoría de las muestras presentan un alto porcentaje de inhibición, independientemente del contenido de las mismas. El comportamiento es semejante las muestras obtenidas mediante hidrolisis acida (3.3.1. Parte I).

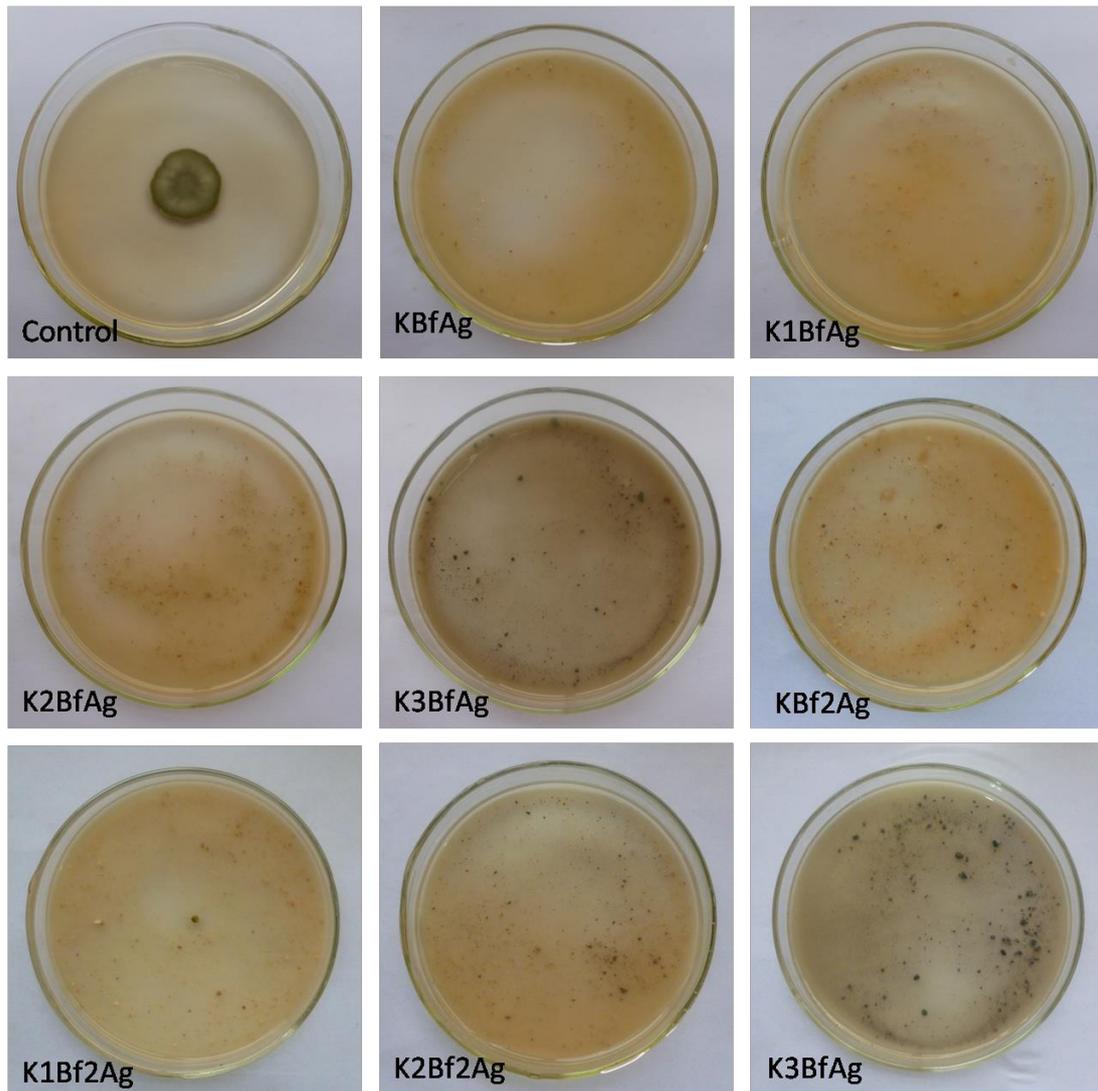


Figura 3.18. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Cladosporium* sp.

En la Figura 3.19 se presenta el gráfico de barras donde puede observarse que para el hongo *Cladosporium* sp se obtuvo un valor de inhibición en todas las muestras superior al 90%. Mientras que para las otras dos cepas no fue posible obtener tan alto grado de inhibición, para *Aspergillus* sp. se destacan las muestras KBf2Ag, K1Bf2Ag y K2Bf2Ag, con porcentajes entre 25 y 30%. Todas las muestras poseen alto contenido de Ag y la concentración de Carbón varia de la mínima a la media, pudiendo se indicativo que es la cantidad de Ag en la muestra la que otorga la inhibición. Para el caso del *Chaetomium globosum* la muestra KBfAg es la que presenta el porcentaje de inhibición más alto, aunque de acuerdo al grafico (color rosa), las muestras K2BfAg y KBf2Ag son similares con un porcentaje entre 20 y 30%, con la característica de las KBfAg y KBf2Ag, no poseen Carbón en su constitución.

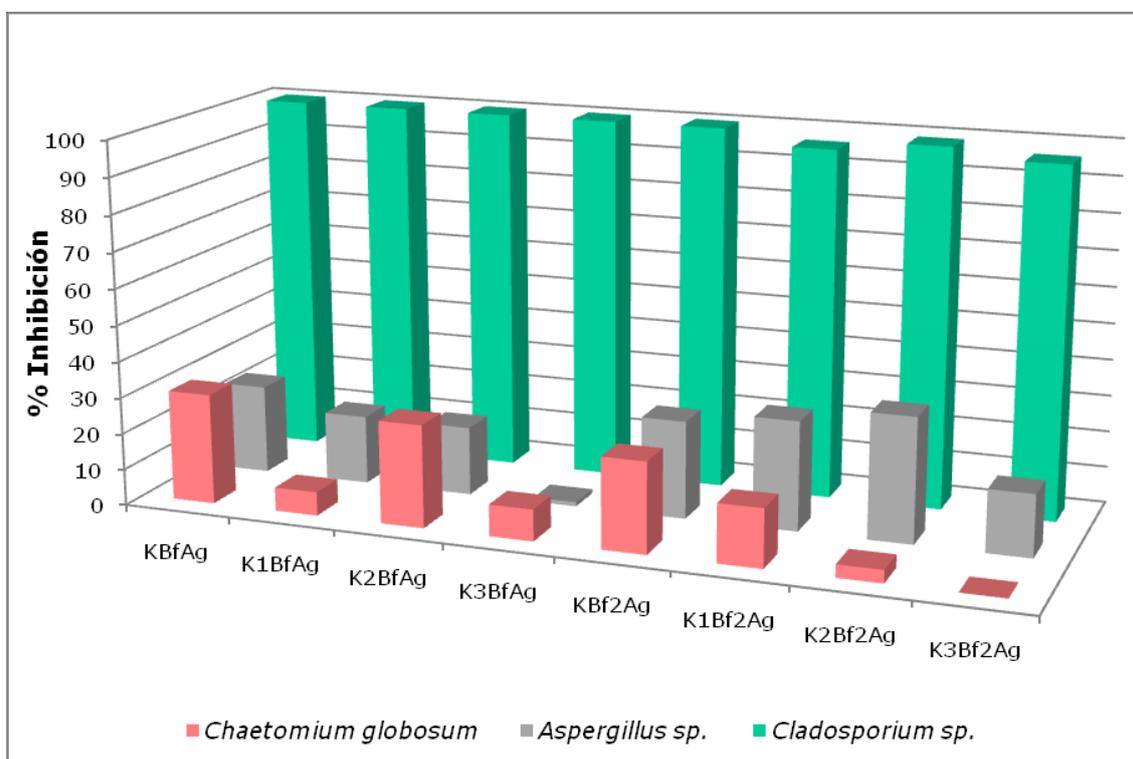


Figura 3.19. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas.

3.3.3. Comparación de actividad antifúngica de muestras funcionalizadas obtenidas mediante hidrólisis ácida e hidrólisis básica

Con el objetivo de aumentar la eficiencia de los sólidos sintetizados se pusieron en práctica algunas estrategias para intentar obtener mejores resultados. A partir de esto se sintetizaron nuevos sólidos, con hidrolisis acida e hidrolisis básica, con mayor concentración de Ag y se evaluó la importancia de la funcionalización en las muestras y su influencia en la actividad antifúngica. Se evaluaron primero los resultados de hidrolisis acida y, finalmente, se realizó una comparación entre las diferentes muestras y su comportamiento.

La nomenclatura y composición de las sílices sintetizadas y evaluadas, hidrólisis ácida, fueron:

Nomenclatura	Composición
KHA4Ag	Sílice catalizada con ácido acético e impregnada con 4% de AgNO ₃
K1HA4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 0,1% e impregnada con 4% de AgNO ₃
K2HA4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 1,0% e impregnada con 4% de AgNO ₃
K3HA4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 10% e impregnada con 4% de AgNO ₃
KHAf4Ag	Sílice catalizada con ácido acético, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K1HAf4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 0,1%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K2HAf4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 1,0%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K3HAf4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 10%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃

En la Tabla 3.4, se encuentran los valores del diámetro promedio de crecimiento fúngico obtenidos frente a estos nuevos sólidos. Los registros fotográficos correspondientes a las muestras ensayadas se presentan para *Chaetomiun globosum* (Figura 3.20), *Aspergillus* sp. (Figura 3.21) y *Cladosporium* sp. (Figura 3.21).

De acuerdo a los datos para los hongos ensayados en la Tabla 3.4 puede observarse que no hay diferencias notorias entre las muestras síliceas sintetizadas mediante hidrólisis ácida funcionalizadas y aquellas sin funcionalizar, independiente del hongo frente al cual se evaluó.

Tabla 3. 4. Diámetro promedio obtenido con las Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón en diferentes concentraciones, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO₃, y otras sin funcionalizar, frente a *Chaetomiun globosum* (Figura 3.20), *Aspergillus* sp. (Figura 3.21) y *Cladosporium* sp. (Figura 3.22).

Muestras	Diámetro promedio (cm)		
	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.	<i>Cladosporium</i> sp.
KHA4Ag	2,3 ± 1,2	7,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1
K1HA4Ag	3,2 ± 0,3	7,1 ± 0,5	0,9 ± 0,1
K2HA4Ag	2,7 ± 0,1	6,3 ± 0,8	0,9 ± 0,2
K3HA4Ag	5,4 ± 0,5	5,2 ± 0,8	0,3 ± 0,1
KHAf4Ag	2,7 ± 0,2	7,2 ± 0,7	0,3 ± 0,2
K1HAf4Ag	3,6 ± 0,5	7,0 ± 0,5	0,9 ± 0,1
K2HAf4Ag	3,1 ± 0,3	6,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1
K3HAf4Ag	4,2 ± 0,6	4,8 ± 0,9	0,1 ± 0,1
Control	5,4 ± 0,4	8,9 ± 0,2	2,7 ± 0,2

Teniendo en cuenta los datos de la Tabla 3.4 induce a concluir que la funcionalización no influye en la inhibición de los hongos evaluados.

La muestra con menor diámetro para el *C. globosum* es la K2HA4Ag que presenta un diámetro de 2,7 ± 0,1 cm, mientras que la funcionalizada, K2HAf4Ag muestra un diámetro de 3,1 ± 0,3 cm, respectivamente. Pero sin inhibición total en ninguna de las muestras.

Para el *Aspergillus* sp, las muestras con menor diámetro son las K3HA4Ag y K3HAf4Ag, con valores de 5,2 ± 0,8 y 4,8 ± 0,9 cm. Valores lejanos a la inhibición total de las muestras ensayadas.

Por último, para el caso del hongo *Cladosporium* sp, todas las muestras presentan un diámetro cercano a 1 cm, siendo significativas las muestras K3HA4Ag y K3HAf4Ag con valores de 0,3 ± 0,1 y 0,1 ± 0,1 cm. Podría considerarse inhibición total en todas las muestras.

Para el hongo *C. globosum* se puede observar que hay un halo color naranja que continua al diámetro de crecimiento pudiendo considerarse como la liberación de productos extracelulares, como se visualizó anteriormente. Puede concluirse, en este caso, que existe una disminución de crecimiento en todas las muestras pero en ninguna una inhibición total, lo que pone a las muestras funcionalizadas con Carbón con un diámetro de inhibición semejante a las muestras sin funcionalizar, conteniendo la misma cantidad de Carbón.

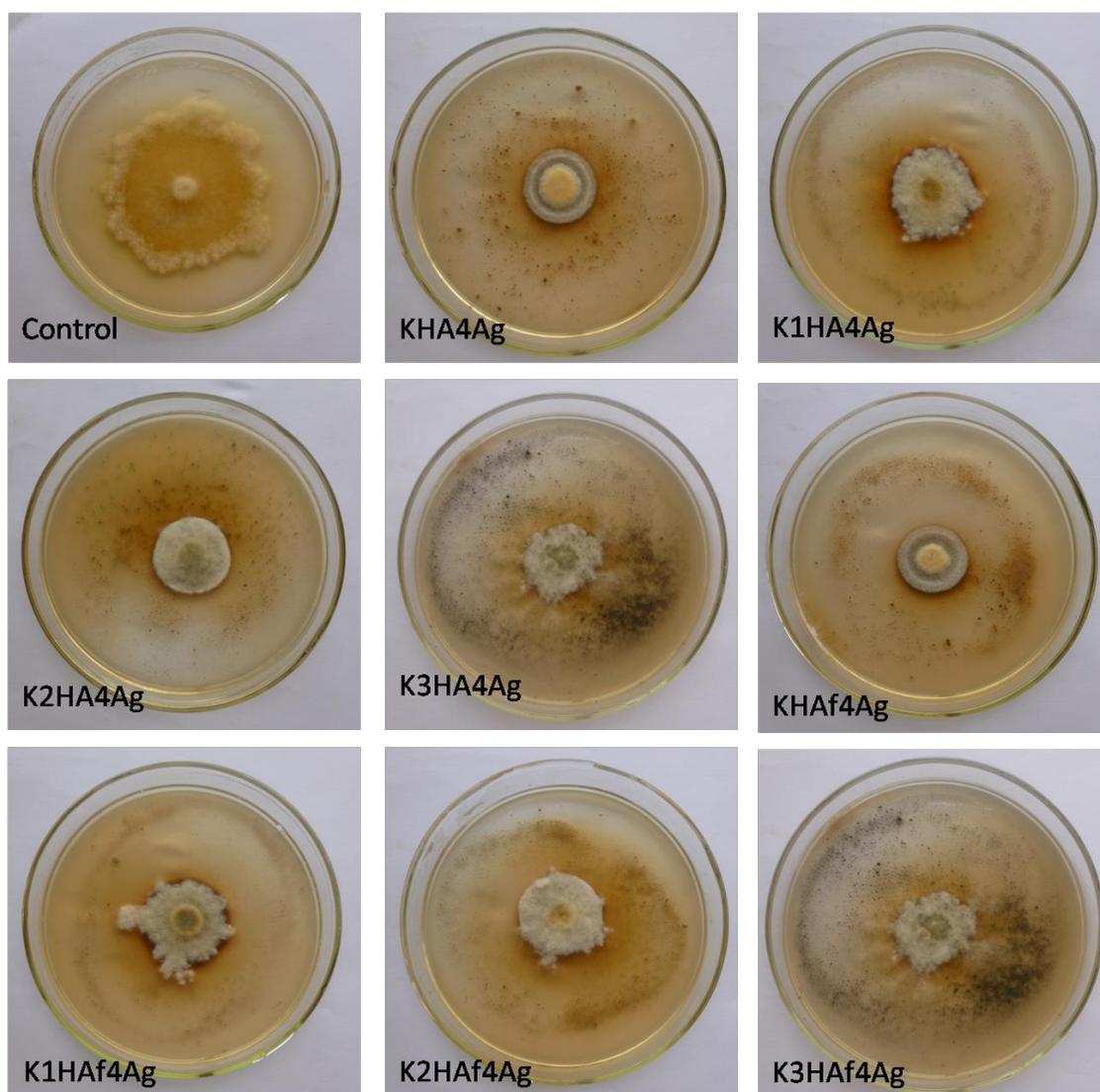


Figura 3.20. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

Para la cepa *Aspergillus* sp. se observa un cambio en el color de la esporulación debiéndose a la inhibición producida por las diferentes muestras, pero con un diámetro mayor (menor inhibición, Tabla 3.4), en todos los casos ensayados, que para el hongo *Chaetomium globosum*.

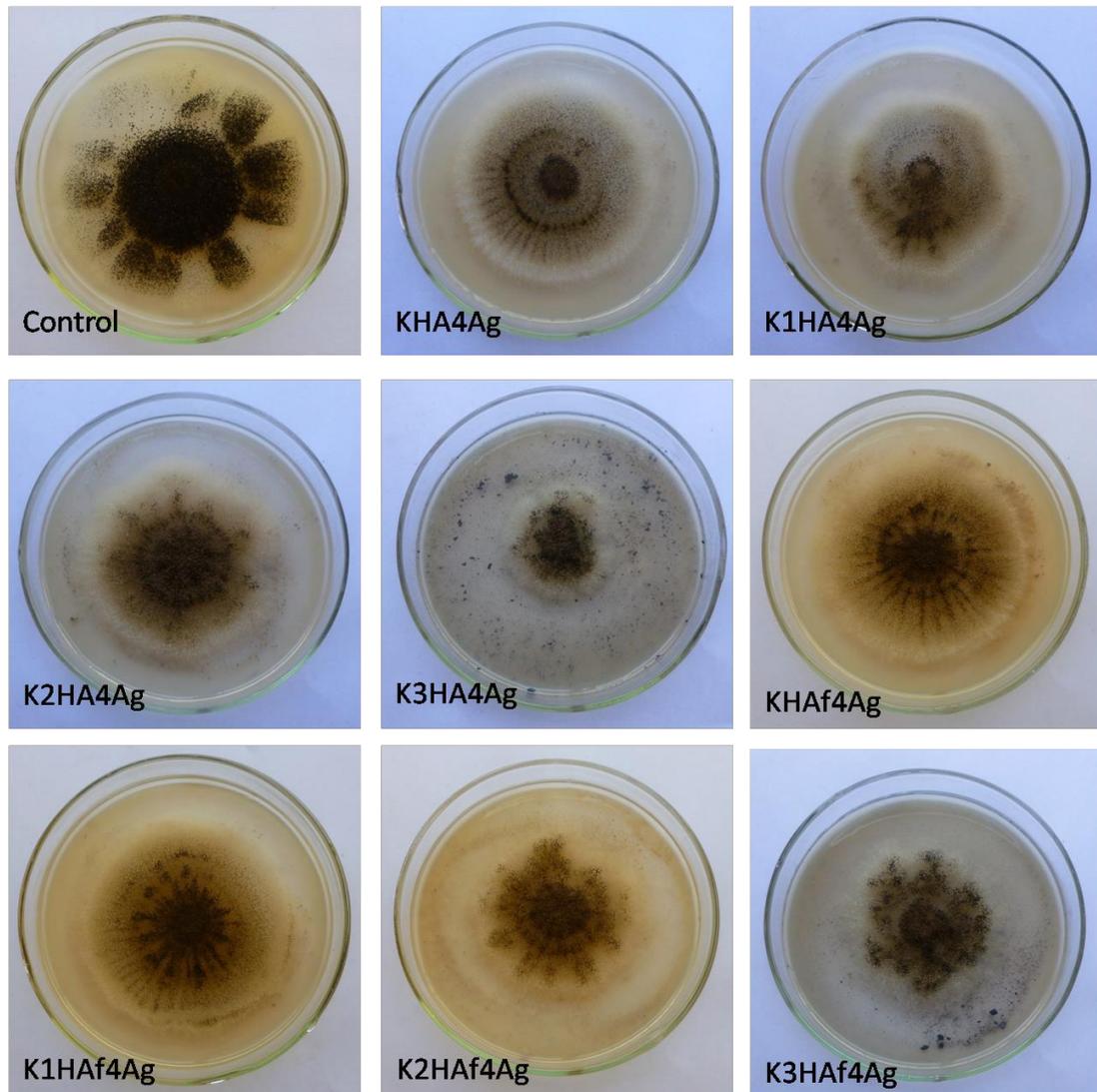


Figura 3.21. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

En el caso del hongo *Cladosporium* sp. se observa una mayor inhibición, produciendo un crecimiento irregular para todas las muestras ensayadas. Para las muestras sin funcionalizar, la inhibición es muy similar entre sí. Algo parecido ocurre con las funcionalizadas, aunque podría indicarse que la mejor inhibición la posee la muestra K3HAf4Ag, la cantidad de Ag en la muestra es lo suficientemente alta para contrarrestar al hongo y provocar una inhibición casi total.

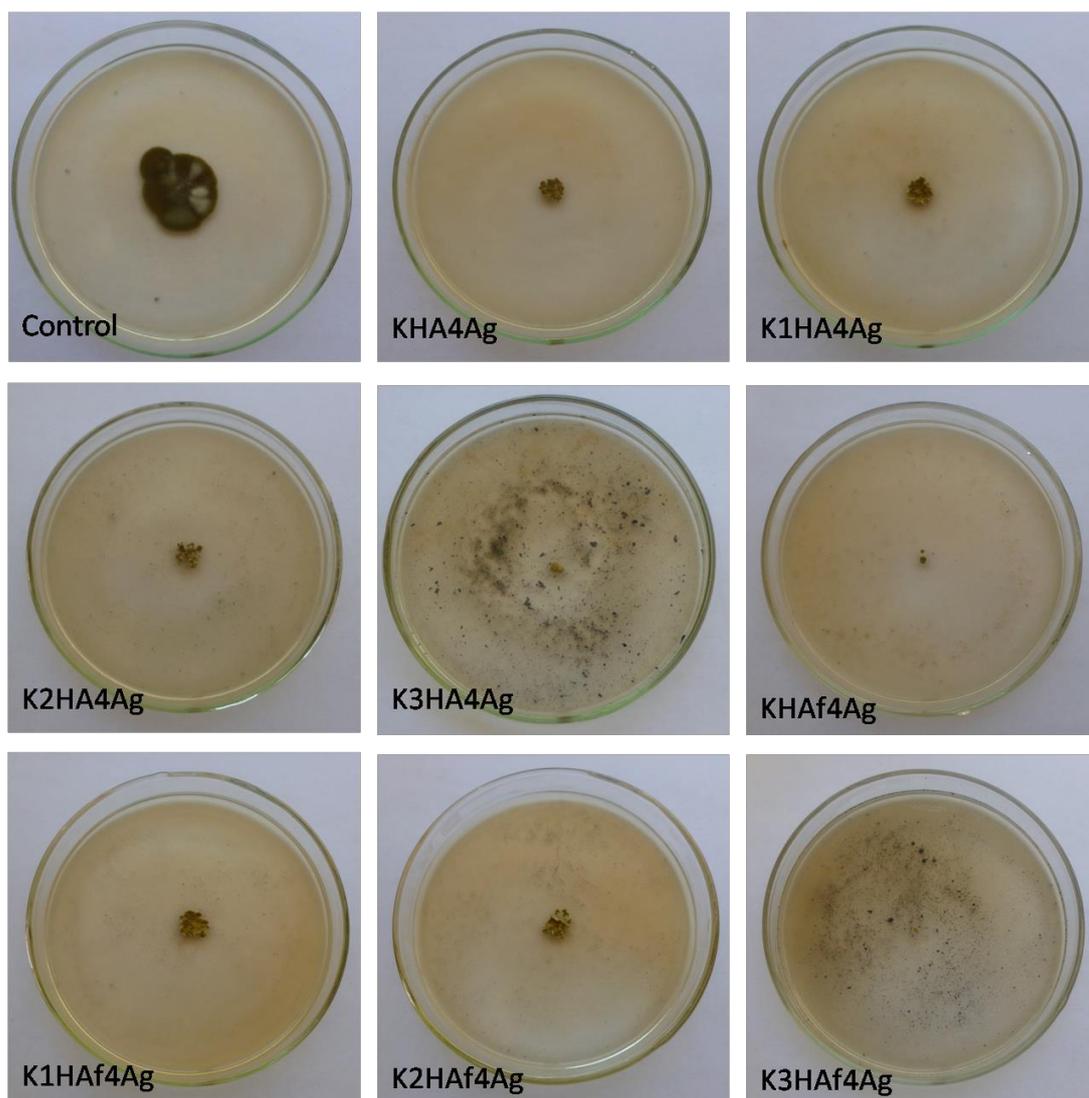


Figura 3.22. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Cladosporium* sp.

Ensayos Antimicrobianos de las matrices síliceas

Como se dijo anteriormente, se evaluaron las muestras sílices sintetizadas mediante hidrólisis básica. La nomenclatura y composición de las mismas fueron:

Nomenclatura	Composición
KB4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio e impregnada con 4% de AgNO ₃
K1B4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 0,1% e impregnada con 4% de AgNO ₃
K2B4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 1,0% e impregnada con 4% de AgNO ₃
K3B4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 10% e impregnada con 4% de AgNO ₃
KBf4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K1Bf4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 0,1%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K2Bf4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 1,0%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
K3Bf4Ag	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, con Carbón 10%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃

En la Tabla 3.5, se encuentran los valores del diámetro promedio de crecimiento fúngico obtenidos, medidas obtenidas de los triplicados, luego de la incubación durante 10 días.

De acuerdo a los datos para los hongos ensayados en la Tabla 3.5 puede observarse que no hay diferencias notorias entre las muestras síliceas sintetizadas mediante hidrólisis básica funcionalizadas y aquellas sin funcionalizar, independiente del hongo frente al cual se evaluó.

Analizando cada hongo, puede decirse que para el *Chaetomium globosum* la muestra KB4Ag presenta un diámetro de $1,8 \pm 0,1$ cm para la mejor inhibición. Respecto al *Aspergillus* sp. la muestra K2Bf4Ag presenta un diámetro de $6,8 \pm 0,3$ cm para el menor de los diámetros. Y, finalmente, para *Cladosporium* sp las muestras K3B4Ag y KBf4Ag presentan un diámetro de 0 cm, con inhibición total frente a este hongo.

En las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25 se encuentran los registros fotográficos de los sólidos ensayados frente a *Chaetomium globosum*., *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp., respectivamente.

Tabla 3. 5. Diámetro promedio obtenido con las Sílice catalizada con hidróxido, con Carbón en diferentes concentraciones, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO₃, y otras sin funcionalizar, frente a *Chaetomiun globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp.

Muestras	Diámetro promedio (cm)		
	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.	<i>Cladosporium</i> sp.
KB4Ag	1,8 ± 0,1	7,6 ± 0,3	0,1 ± 0
K1B4Ag	3,6 ± 0,8	6,9 ± 0,5	0,7 ± 0,1
K2B4Ag	3,0 ± 0,2	7,1 ± 0,2	0,7 ± 0,2
K3B4Ag	2,7 ± 0,4	7,6 ± 0,3	0
KBf4Ag	2,6 ± 0,1	7,3 ± 0,5	0
K1Bf4Ag	3,2 ± 0,1	7,1 ± 0,6	0,5 ± 0,2
K2Bf4Ag	2,7 ± 0,7	6,8 ± 0,3	0,7 ± 0,2
K3Bf4Ag	2,2 ± 0,6	7,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1
Control	5,4 ± 0,4	8,9 ± 0,2	2,7 ± 0,2

Para el *Chaetomiun globosum* la muestra KB4Ag presenta la mejor inhibición, una muestra sin funcionalizar y sin Carbón, lo que indicaría que la presencia de Ag en la muestra es la que produce la inhibición, junto con las K3B4Ag. Para las muestras funcionalizadas: KBf4Ag, K1Bf4Ag, K2Bf4Ag y K3Bf4Ag son las que presentan mayor inhibición paralelamente con el aumento del contenido de Carbón en su constitución.

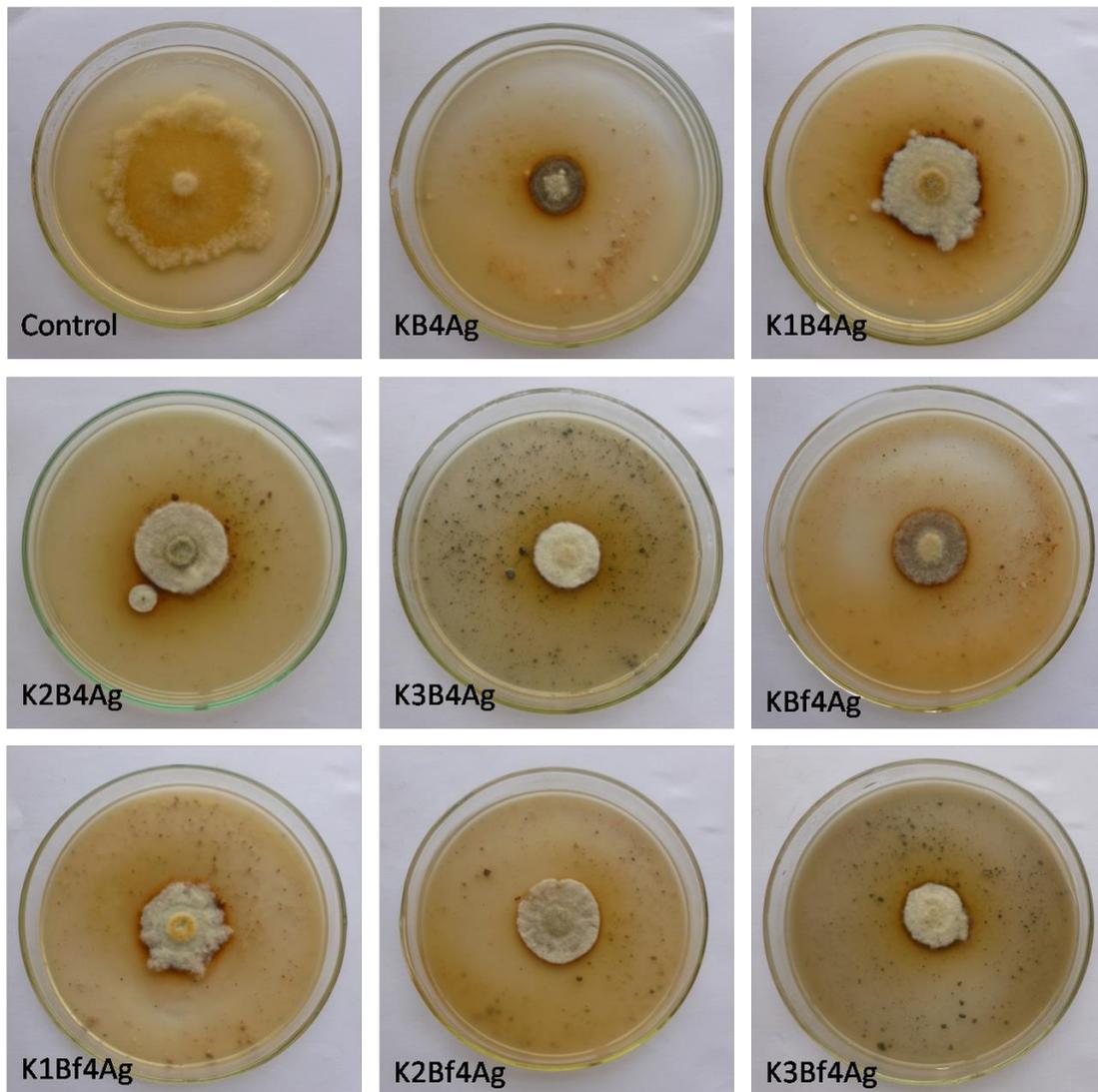


Figura 3.23. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

Para el hongo *Aspergillus* sp. la muestra K2Bf4Ag es la presenta mayor inhibición, pero no hay diferencia entre las funcionalizadas y las sin funcionalizar, ya que el grado de inhibición es pequeño en todas las muestras ensayadas.

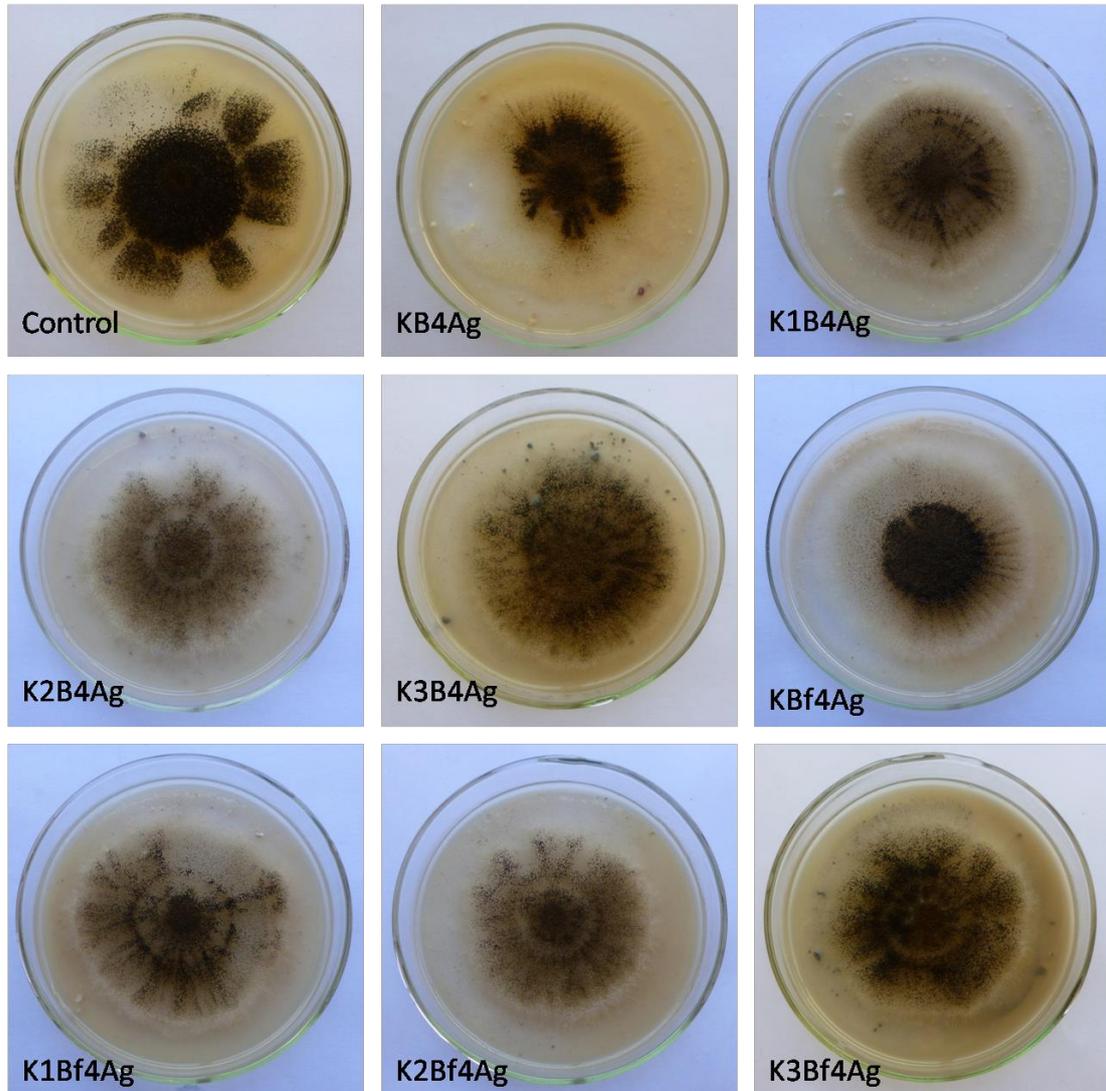


Figura 3.24. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

Para el *Cladosporium* sp las muestras K3B4Ag y KBf4Ag presentan inhibición total frente a este hongo (diámetro 0 cm), en tanto que las otras muestras no difieren en relación a una mayoría que provoca inhibición del hongo.

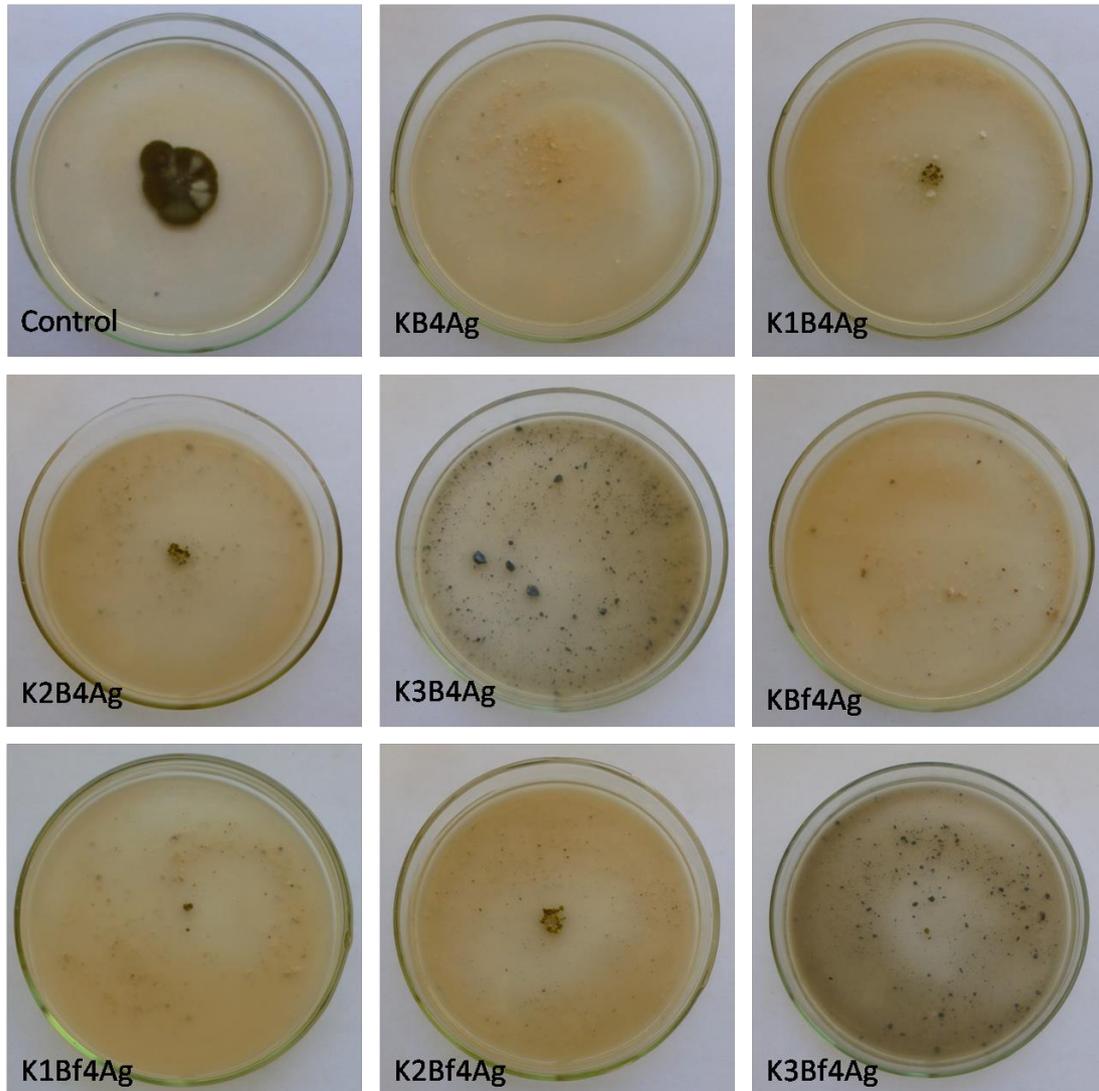


Figura 3.25. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Cladosporium* sp.

Si comparamos los resultados del gráfico de barras de la Figura 3.26 con el gráfico de la Figura 3.27, podemos observar una correlación con los resultados obtenidos de las muestras frente a los tres hongos ensayados, habiendo un acrecentamiento en el porcentaje de inhibición debido al aumento de la concentración de Ag en las mismas. El comportamiento de las mismas, independientemente de la hidrólisis ácida o básica, es singularmente semejante para cualquiera de los tres hongos, esto implica que independientemente de la morfología o textura, tanto como del área superficial de las muestras ensayadas, la variable para la inhibición es la presencia de Ag en todas ellas. El orden de inhibición de las muestras para los hongos sería: *Cladosporium* sp., *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp., teniendo una mayor inhibición para el *Cladosporium* sp las muestras obtenidas con hidróxido de amonio como catalizador y, aunque con menor inhibición, frente al *Chaetomium globosum* las muestras básicas presentan el mismo comportamiento. En tanto que las muestras ácidas presentan mayor inhibición que las básicas frente al hongo *Aspergillus* sp.

Como conclusión, no se observaron diferencias significativas entre las muestras funcionalizadas y sin funcionalizar, por lo tanto, se decidió excluir la funcionalización en las siguientes etapas de evaluación antifúngica. Es válido aclarar que en este tipo de procesos se busca disminuir lo más posible los costos y el tiempo en la obtención de los productos. En consecuencia, se evaluó una forma alternativa para la incorporación de la sal de Ag en las sílices que fue la inclusión de la misma durante la síntesis de las muestras (Experimental, Parte III).

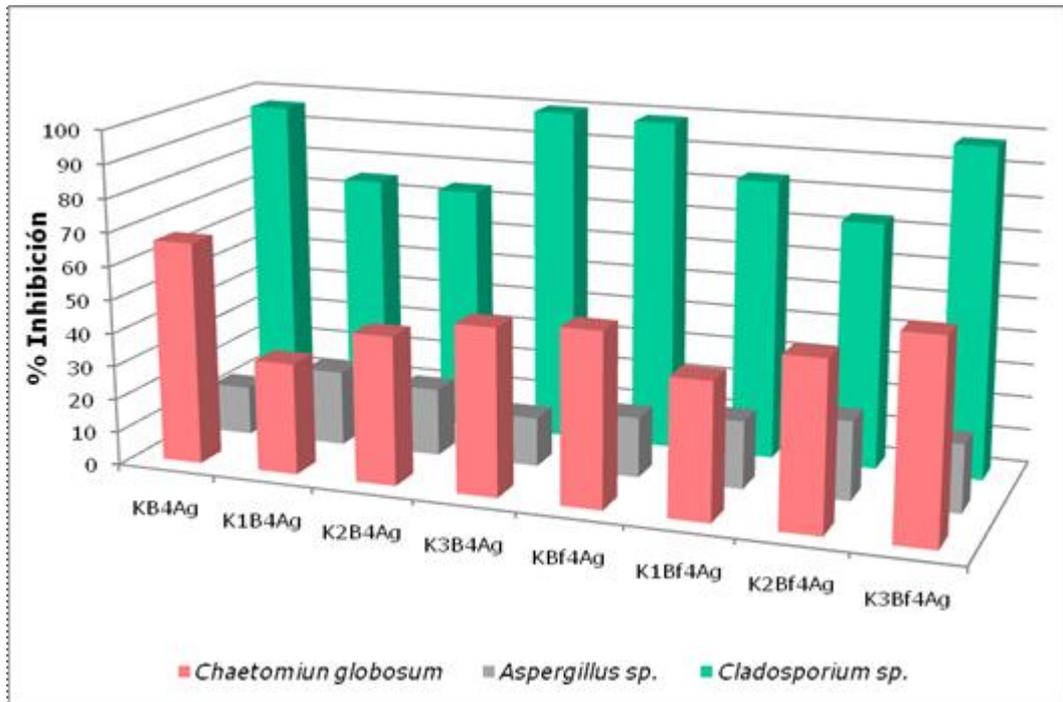


Figura 3.26. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas con hidrólisis básica.

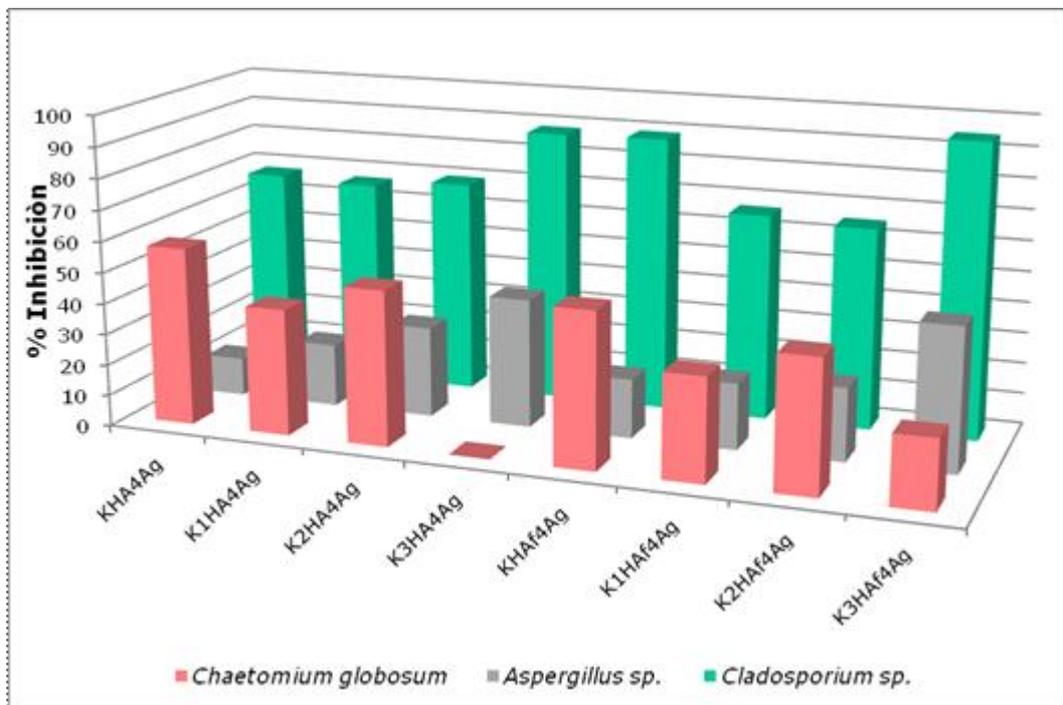


Figura 3.27. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas con hidrólisis ácida.

3.3.4. Parte III

Previamente a la presentación de los resultados de la actividad antifúngica en placa se presenta la nomenclatura y composición de las muestras correspondientes a la Parte III, en la tabla siguiente:

Nomenclatura	Composición
KI	Sílice catalizada con ácido acético, incluido Acetato de Plata 4%
K3I	Sílice catalizada con ácido acético, incluido Acetato de Plata 4% y Carbón 10%
KI2	Sílice catalizada con ácido nítrico, incluido Nitrato de Plata 4%
K3I2	Sílice catalizada con ácido nítrico, incluido Nitrato de Plata 4% y Carbón 10%
KBI	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido Nitrato de Plata 4%
K3BI	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido Nitrato de Plata 4% y Carbón 10%
KAgAc	Sílice catalizada con ácido acético e impregnadas con Acetato de Plata 4%
K3AgAc	Sílice catalizada con ácido acético, con Carbón 10% e impregnado Acetato de Plata 4%

En la evaluación de la actividad antifúngica de estos sólidos, se restringió el número de cepas empleadas como bioindicadores, seleccionando aquellas de características más invasivas, con mayor velocidad de crecimiento y reportadas en bibliografía en relación al estudio posterior que se realizara, la evaluación de telas antimicrobianas³⁵⁶³⁵⁷. En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos de las sílices obtenidas, se puede observar una amplia variación en la composición de las muestras para su evaluación antifúngica, ya que las muestras obtenidas con hidrólisis ácida fue a través de dos ácidos. Para el ácido acético: KI y K3I, con Ag y Carbón incluidos, y KAgAc y K3AgAc, pero obtenidas mediante Carbón incluido e impregnación de Ag. Para ácido nítrico, KI2 y K3I2 con Ag y Carbón incluidos. Por otra parte, las muestras obtenidas con hidrólisis básica (usando hidróxido de amonio) KBI y K3BI contienen el Carbón y la Ag incluidos.

³⁵⁶ Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric, Brigita Tomšic, Barbara Simoncic, Boris Orel, Metka Z erjav, Hans Schroers, Andrej Simoncic, Zoran Samardzija, Carbohydrate Polymers 75 (2009) 618–626.

³⁵⁷ Antimicrobial coatings on textiles—modification of sol–gel layers with organic and inorganic biocides, Boris Mahltig, Dirk Fiedler, Anja Fischer, Paul Simon, J Sol-Gel Sci Technol (2010) 55:269–277.

Tabla 3.6. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice con Ag incluida, frente a *Chaetomiun globosum* y *Aspergillus sp.*

Muestras	Diámetro promedio (cm)	
	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>
KI	5,2 ± 0,8	7,5 ± 0,4
K3I	3,7 ± 0,9	4,8 ± 0,8
KI2	4,0 ± 0,8	9,5 ± 0,6
K3I2	4,7 ± 1,0	5,0 ± 0,8
KBI	0	0
K3BI	0,9 ± 1,2	0
KAgAc	3,9 ± 0,7	8,5 ± 0,4
K3AgAc	4,7 ± 1,0	5,4 ± 0,2
Control	4,8 ± 0,7	9,9 ± 0,0

Tanto para *Chaetomiun globosum* como para *Aspergillus sp.* la muestra KBI, que es una sílice catalizada con hidróxido de amonio, con inclusión de nitrato de plata 4%, presenta un diámetro de inhibición de 0 cm. Para el caso de la muestra K3BI presenta para *Chaetomiun globosum* un diámetro de 0,9 ± 1,2 cm, en tanto que para *Aspergillus sp* se repite el diámetro de inhibición de 0 cm.

Puede señalarse en forma general, que las muestras en su totalidad presentan un diámetro menor de inhibición para el *Chaetomiun globosum*, siendo el mayor para KI con un valor de 5,2 ± 0,8 cm, mientras que para *Aspergillus sp* el mayor diámetro lo presenta la muestra KI2 con un valor de 9,5 ± 0,6 cm. Ambas muestras fueron sintetizadas mediante hidrolisis acida, pero diferentes acidos, KI con ácido acético y KI2 con ácido nítrico, ninguna de las dos muestras contiene Carbón.

En la Figura 3.28 y 3.29 se presentan los registros fotográficos de las muestras descritas en la Tabla 3.6, frente a *Chaetomiun globosum* y *Aspergillus sp.*, respectivamente. Observándose en este último, un cambio en la pigmentación y en comparación con el control hay una inhibición en la esporulación. Los resultados visuales son coincidentes con los descriptos a través de la Tabla correspondiente. Como conclusión, para ambos hongos las muestras obtenidas mediante hidrolisis básica, KBI y K3BI son las de mayor actividad antifúngica.

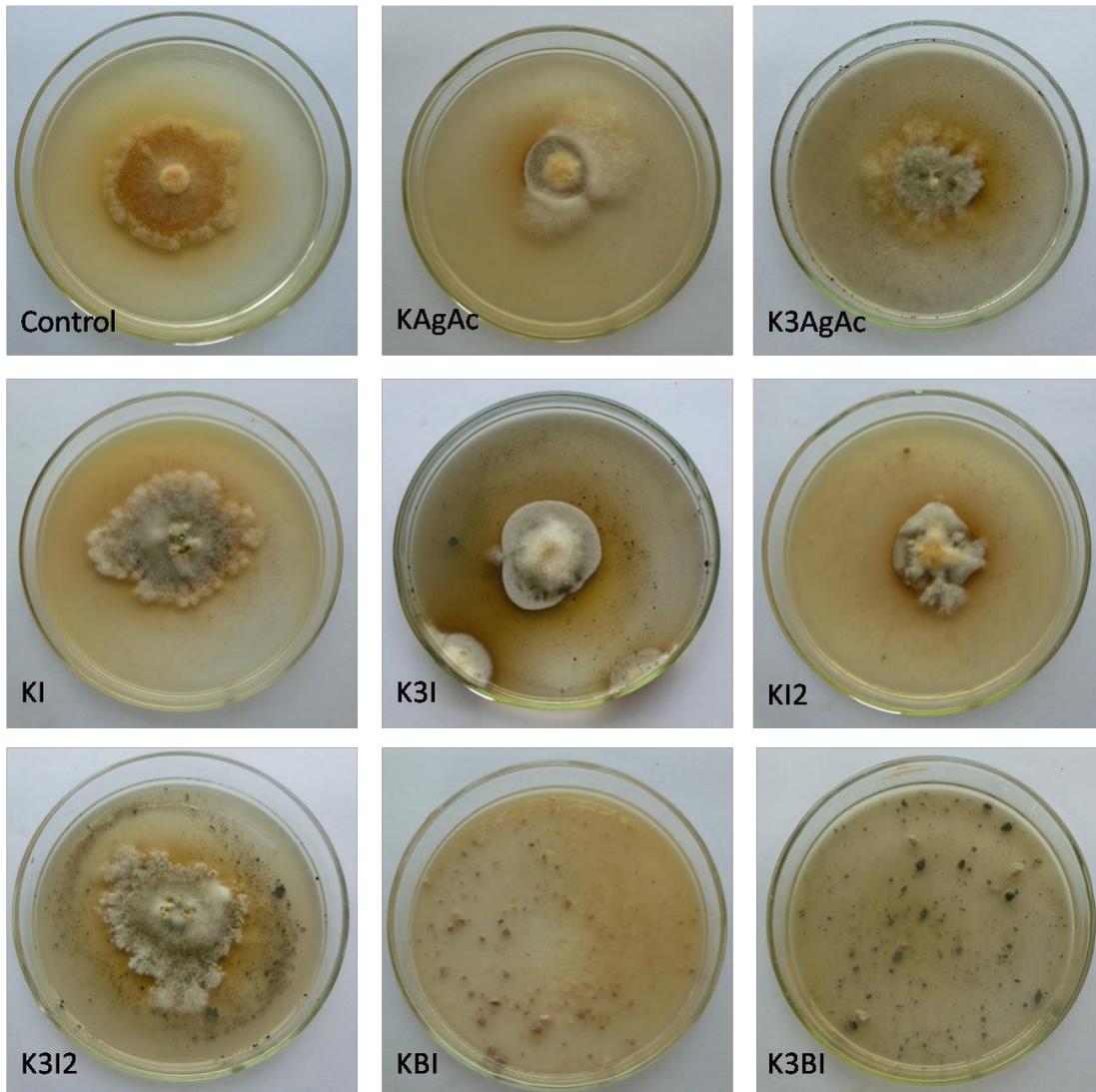


Figura 3.28. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

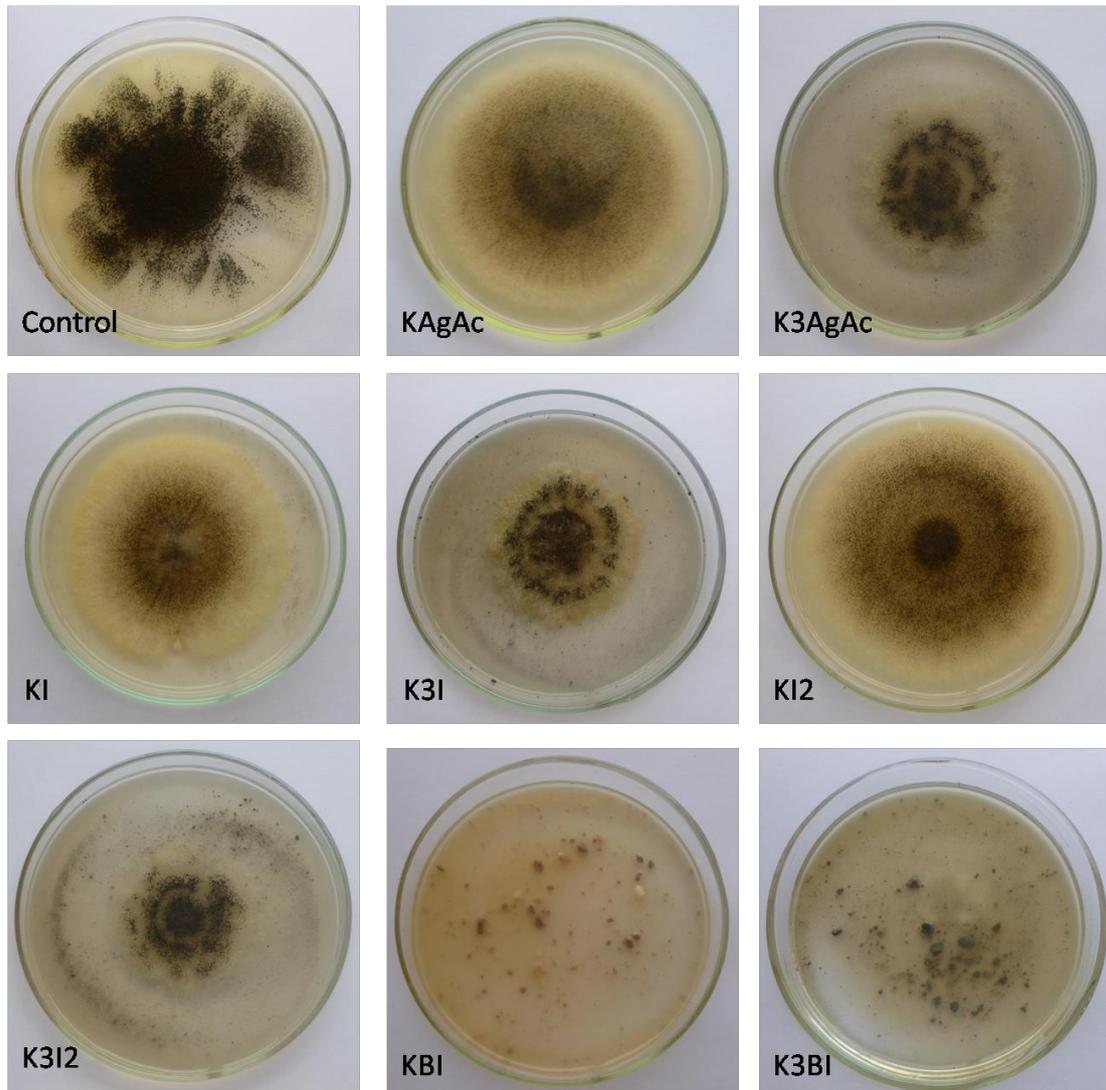


Figura 3.29. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

A partir del gráfico de porcentaje de inhibición (Figura 3.30), se puede concluir que las sílices con carbón (K3) producen mayor inhibición frente a *C. globosum*. Como se dijo anteriormente, se destacan aquellas muestras que contienen incluida la sal de Ag y que fueron catalizadas con hidróxido de amonio, KBI y K3BI, respectivamente. Estas muestras alcanzan el mayor grado de inhibición, 100% para KBI y ~100% para K3BI, frente a ambas cepas.

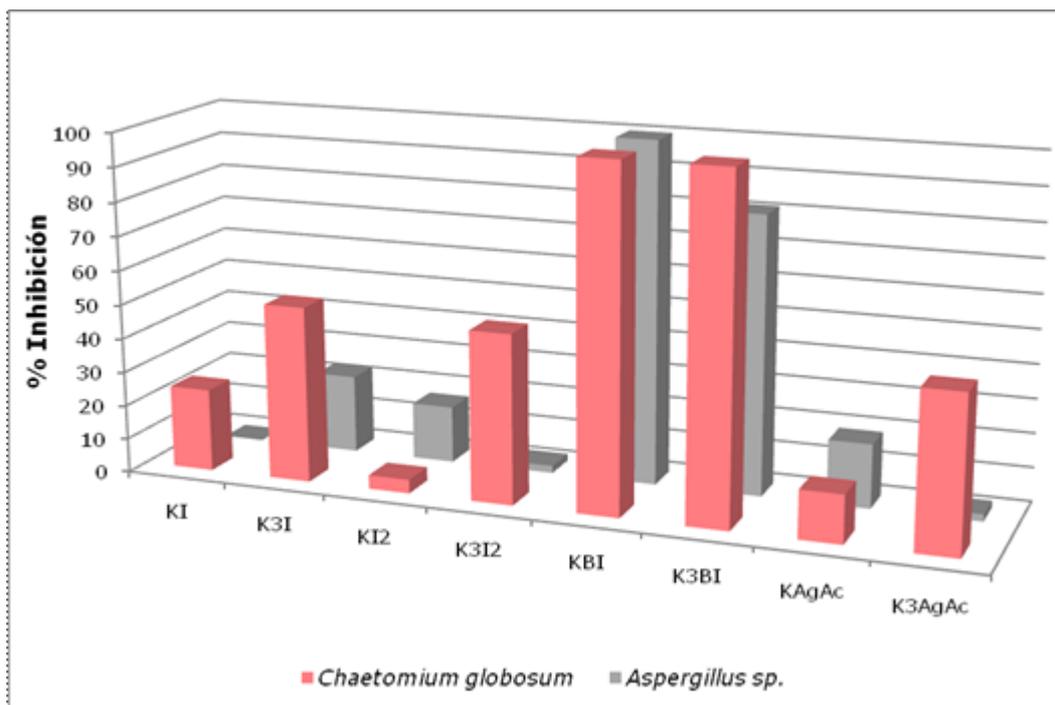


Figura 3.30. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas.

Cuando comparamos las sílices con catálisis ácida, KI y K3I (catalizadas con ácido acético) con KI2 y K3I2 (catalizadas con ácido nítrico) los % de inhibición son similares y menores al 40%. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en el grado de inhibición en los resultados obtenidos entre las dos formas de incorporación de la sal de plata en el caso de la catálisis ácida.

En cuanto a la catálisis básica las sílices impregnadas e incluidas mostraron importantes diferencias dado que como se muestra en la Tabla 3.4, los diámetros de inhibición de inhibición para *Aspergillus sp.* de las muestras KB4Ag y K3B4Ag (impregnadas con Ag) resultaron de en un 10% de inhibición, mientras que en el caso de las incluidas, KBI y K3BI, fueron de 100% y 81%, respectivamente. En el caso de *C. globosum* también se observó un incremento en el % de inhibición para las sílices incluidas llegando en ambos casos al 100%.

Las muestras impregnadas se encuentran dentro de aquellas que mejores resultados de inhibición presentaron frente a los dos hongos ensayados. Este comportamiento se podría relacionar con la forma en que fueron preparadas dichas muestras, donde la Ag estaría ubicada en los poros de la matriz, pero con más disponibilidad para entrar en contacto con los hongos, si se comparan con las otras muestras que contienen Ag y no lograron la inhibición que presentaron estas muestras.

Las propiedades antimicrobianas de la plata se conocen desde hace muchos años pero recientemente se han comenzado a comprender los mecanismos por los que la plata inhibe el crecimiento de microorganismos, aunque todavía queda mucho por investigar. Existen varias investigaciones acerca del efecto biocida y modo de acción de iones de plata contra bacterias, especialmente frente a *E. coli*, sin embargo, los efectos antifúngicos y el modo de acción de nano-Ag contra hongos todavía no se ha estudiado en profundidad y continúa siendo desconocido.

Algunas investigaciones suponen que los átomos de Ag se unen a grupos tiol (-SH) en las enzimas y, posteriormente, causan la desactivación de las mismas por desnaturalización. Se generarían uniones estables S-Ag con compuestos que contienen tiol en la membrana celular y que estarían involucrados en la generación de energía trans-membrana y en el transporte de iones³⁵⁸. El resultado sería una pérdida de líquidos y electrolitos de los microorganismos, los cuales se secan y se encogen. Imágenes TEM han demostrado que el tratamiento de células microbianas con plata conduce a la contracción celular y la deshidratación (Figura 3.31). Guggenbichler y col.³⁵⁹ mostraron que las células sufrieron grandes daños al ser contactadas con Ag, tratamiento que finalmente destruyó la pared celular y la membrana celular. El daño a la membrana celular podría dar lugar a la filtración de citoplasma de la célula, lo que resultaría en células deshidratadas y encogidas.

También se intuye que la plata puede formar parte en las reacciones de oxidación catalítica que resultan en la formación de enlaces di-sulfuro. El rol de la plata es catalizar la reacción entre las moléculas de oxígeno en los átomos de células y de hidrógeno de los grupos tiol, entonces se libera agua como un producto y dos

³⁵⁸ Klueh, U., Wagner, V., Kelly, S., Johnson, A., Bryers, J.D. Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 53, 621-631, 2000.

³⁵⁹ Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T., A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. *Infection*, 27, 16-23, 1999.

grupos tiol llegan a estar covalentemente unidos, uno a otro, a través de un enlace disulfuro³⁶⁰. La formación de enlaces disulfuro catalizada por plata podría cambiar la

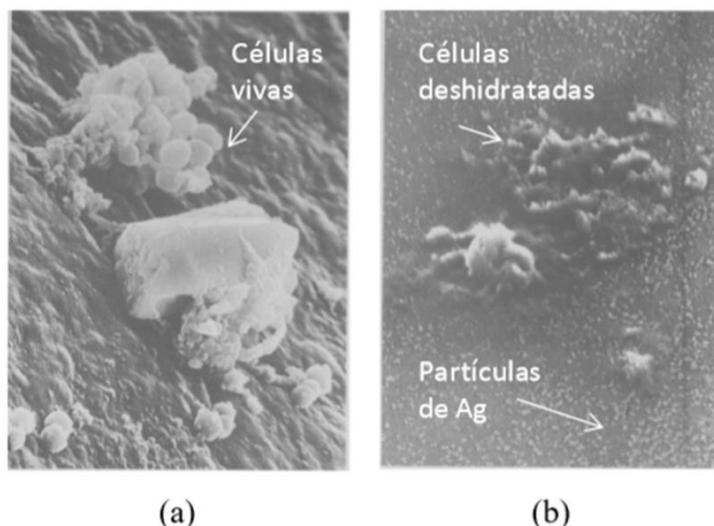


Figura 3.31. Efecto de plata sobre células microbianas
(a) *Staphylococcus aureus* adherida a un catéter sin tratamiento con plata y,
(b) Células de *Staphylococcus aureus* deshidratadas sobre un material que contiene partículas de plata dispersas.

forma de enzimas celulares y posteriormente afectar su función. También se propuso que los iones de plata bloquearían la cadena respiratoria de las bacterias en la región de la citocromo oxidasa y NADH-succinato-deshidrogenasa³⁶¹, o que entrarían en la célula y se unirían al ADN bacteriano y esta unión reversible a bases de nucleótidos, a través de los grupos fosfatos, provoca la desnaturalización, reemplazando enlaces de hidrógeno entre átomos de nitrógeno adyacentes de purinas y pirimidinas, y evitando de este modo la replicación^{362,363}. Kim y col.³⁶⁴ intentaron dilucidar los mecanismos de acción de nanopartículas de plata frente al hongo *Candida albicans* utilizando un análisis por citometría de flujo, pruebas de

³⁶⁰ Davies, R.L. and Etris S.F., The Development and functions of silver in water purification and disease control. *Catalysis Today*, 36, 107-114, 1997.

³⁶¹ Jansen, B., Rinck, M., Wolbring, P., Strohmeier, A., Jahns, T., In vitro evaluation of the antimicrobial efficacy and biocompatibility of silver-coated central venous catheters. *J Biomater Appl*, 9, 55-70, 1994.

³⁶² Rahn, R.O., Landry, R.C., Ultraviolet irradiation of nucleic acids complexed with heavy atoms. Phosphorescence and photodimerization of DNA complexed with Ag. *Photochem. Photobiol.*, 18, 2938, 1973.

³⁶³ Rahn, R.O., Setlow, J.K., Landry, L.C., Ultraviolet irradiation of nucleic acid complexed with heavy atoms. Influence of Ag and Hg on the sensitivity of phage and of transforming DNA to ultraviolet radiation. *Photochem. Photobiol.*, 18, 39-47, 1973.

³⁶⁴ Kim, K.J., Sung, W.S., Suh, B.K., Moon, S.K., Choi, J.S., y col., Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. *Biometals*, 22, 235-242, 2009.

liberación de glucosa y TEM. Observaron que las partículas de Ag ejercen una actividad antifúngica mediante la interrupción de la estructura de la membrana celular y la inhibición de los procesos normales debido a la destrucción de la integridad de la membrana. Concluyeron que las nanopartículas de Ag perturban las bicapas lipídicas de las membranas, causando la fuga de iones y otros materiales, así como la formación de poros y disipación del potencial eléctrico de la misma. Demostraron que la nano-Ag no presentó ningún efecto o un efecto débilmente citotóxico contra eritrocitos humanos, lo cual es muy importante para la toxicidad. Según investigaciones recientes, las propiedades antibacterianas de las nanopartículas de plata serían el resultado de la liberación de iones Ag y no son generadas por las mismas nanopartículas³⁶⁵. En la Figura 3.32 se presenta un posible mecanismo para la interacción de partículas de Ag³⁶⁶.

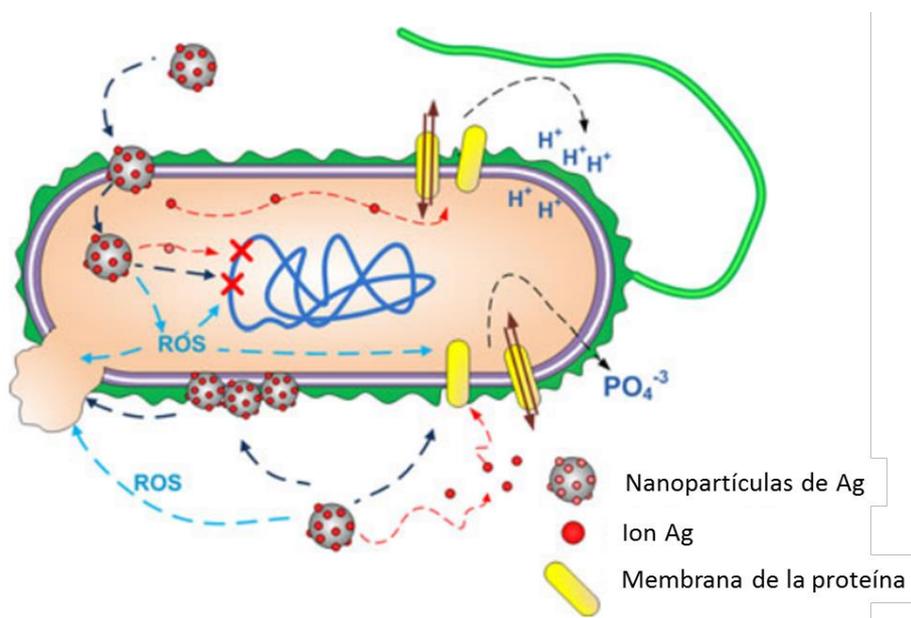


Figura. Diagrama de la interacción de las nanopartículas de Ag con células bacterianas³⁶⁷.

Xiu y col.³⁶⁸ estudiaron la liberación de los iones Ag poniéndolos en una cámara en presencia y en ausencia de oxígeno y evaluando su toxicidad contra la bacteria *E.*

³⁶⁵ Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., y col., Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12 (2007) 527-534.

³⁶⁶ ³³ Catalina Marambio-Jones, Eric M. V. Hoek, A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *J Nanopart Res* 12:1531–1551, 2010.

³⁶⁸ Xiu, Z., Zhang, Q., Puppala, H.L., Colvin, V.L., Alvarez, P.J.J., Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano Letters*, 12 (2012) 4271-4275.

coli. Sugirieron que las nanopartículas de Ag no eliminan las células por contacto directo, sino que los iones solubles, cuando se activan por oxidación en las cercanías de bacterias, eliminan los microorganismos. Establecieron que las nanopartículas de Ag podrían servir de vehículo efectivo para la liberación de iones Ag^+ dentro del citoplasma bacteriano, siendo menos susceptibles a unirse a ligandos naturales y reduciendo así su biodisponibilidad, atravesando la membrana celular a través de una fuerza impulsora de protones, disminuyendo el pH de la célula y favoreciendo la liberación de Ag^+ .

3.3.5. Parte IV

Por último, se estudiaron distintos sólidos con el agregado de óxido de zinc comercial, en diferentes concentraciones y variando el tipo de hidrolisis, ácida y básica. Las sílices obtenidas se presentan a continuación:

Nomenclatura	Composición
KHA1Zn	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc comercial 1%
KHA5Zn	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc comercial 5%
KHA10Zn	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc comercial 10%
KB1Zn	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido óxido de zinc comercial 1%
KB5Zn	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido óxido de zinc comercial 5%
KB10Zn	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido óxido de zinc comercial 10%

En la Tabla 3.7, se muestran los diámetros promedios de crecimiento de las cepas *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp. expuestos a las muestras síliceas descriptas previamente y a las muestras KB5Zn5Ag y KHA5Zn5Ag, para comparar la actividad de los metales Zn/Ag.

Tabla 3.7. Diámetro promedio obtenido con las muestras de sílice con Zn incluida, frente a *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp.

Diámetro promedio (cm)		
Muestras	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.
KB1Zn	9,9 ± 0	9,9 ± 0
KB5Zn	6,3 ± 0,8	9,9 ± 0
KB10Zn	7,7 ± 0,3	9,9 ± 0
KB5Zn5Ag	0	0
KHA1Zn	5,8 ± 0,4	9,5 ± 0
KHA5Zn	3,2 ± 0,1	6,8 ± 0,3
KHA10Zn	3,0 ± 0,1	6,6 ± 0,4
KHA5Zn5Ag	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,2
Control	5,7 ± 0,4	9,5 ± 0

Respecto a las muestras sintetizadas y evaluadas (Tabla 3.7), pueden dividirse en las obtenidas con hidróxido de amonio, para diferentes concentraciones de ZnO: KB1Zn, KB5Zn y KB10Zn. La muestra KB5Zn presenta los diámetros menores de inhibición, $6,3 \pm 0,8$ y $9,9 \pm 0$ cm para *Chaetomiun globosum* y *Aspergillus sp.*

Las muestras obtenidas con ácido acético e incluido óxido de zinc comercial, a distintas concentraciones son: KHA1Zn, KHA5Zn y KHA10Zn. A diferencia de las muestras básicas, la muestra con menor diámetro de inhibición es la que contiene mayor cantidad de Zn, la KHA10Zn presentando diámetros de $3,0 \pm 0,1$ y $6,6 \pm 0,4$ cm para *Chaetomiun globosum* y *Aspergillus sp.*

En la Figura 3.31 y 3.32 se pueden observar los registros fotográficos de los ensayos realizados frente a *Chaetomiun globosum* y *Aspergillus sp.*, respectivamente.

Los resultados visuales para las muestras evaluadas se corresponden con lo descrito para las muestras de la Tabla 3.7. La coloración tan diversa para cada hongo es una propiedad característica de los mismos, esto se ha visto en los ensayos anteriores presentados en este capítulo.

En la Figura 3.33, se presenta el gráfico de barra con los resultados de las muestras sintetizadas con agregado de ZnO comercial. Comparando ambos hongos se puede destacar que para las sílices provenientes de la hidrólisis ácida se obtiene un mayor grado de inhibición frente a ambas cepas al aumentar la concentración del óxido de zinc en las mismas. Para el caso de las muestras básicas el porcentaje de inhibición es muy bajo para ambos hongos.

En la Figura 3.34 se pueden observar los registros fotográficos de las muestras que contienen la misma cantidad de ZnO y de Ag, obtenidas mediante hidrólisis ácida (KHA5Zn5Ag) e hidrólisis básica (KB5Zn5Ag) frente a *Chaetomium globosum* y *Aspergillus sp.*, respectivamente. En coincidencia con los resultados que se visualizan en el gráfico de barras (Figura 3.35), se puede observar que ambas muestras con contenido de Ag y Zn han tenido gran actividad antifúngica. Para la muestra KB5Zn5Ag hay un 100% de inhibición en ambas cepas y para KHA5Zn5Ag hay un 65% y 85% de inhibición para *Chaetomium globosum* y *Aspergillus sp.*, respectivamente. Si se comparan las muestras con agregado de ZnO solamente, se puede concluir que la actividad presentada por estas muestras está atribuida a la presencia de Ag con una sinergia que le provoca el ZnO por sus propiedades relativas al movimiento de electrones y posibles reacciones redox.

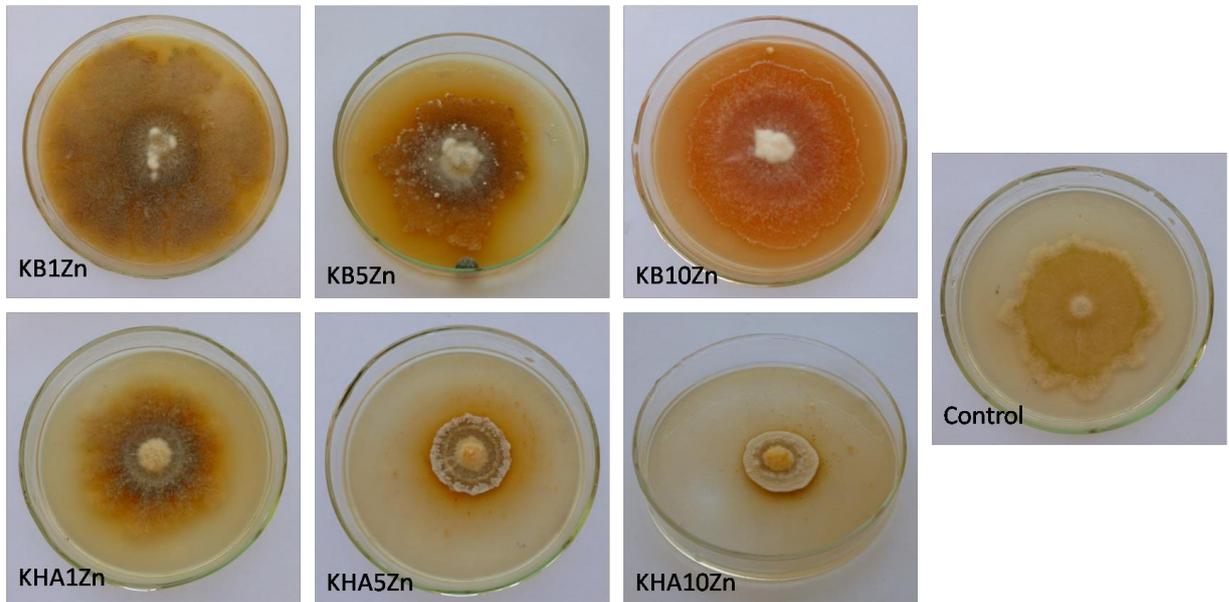


Figura 3.31. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Chaetomium globosum*.

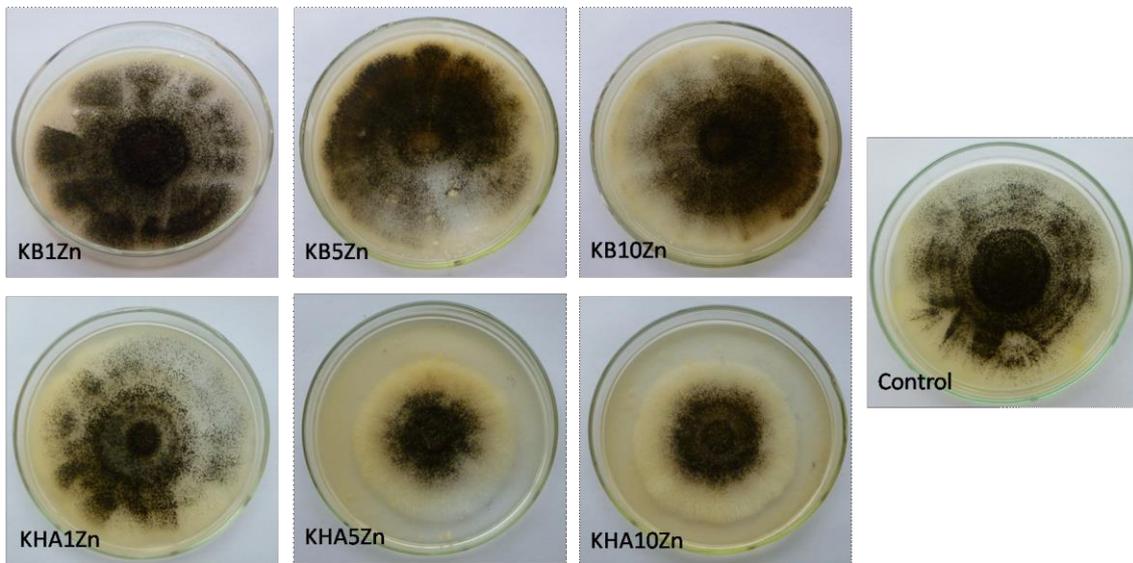


Figura 3.32. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus sp.*

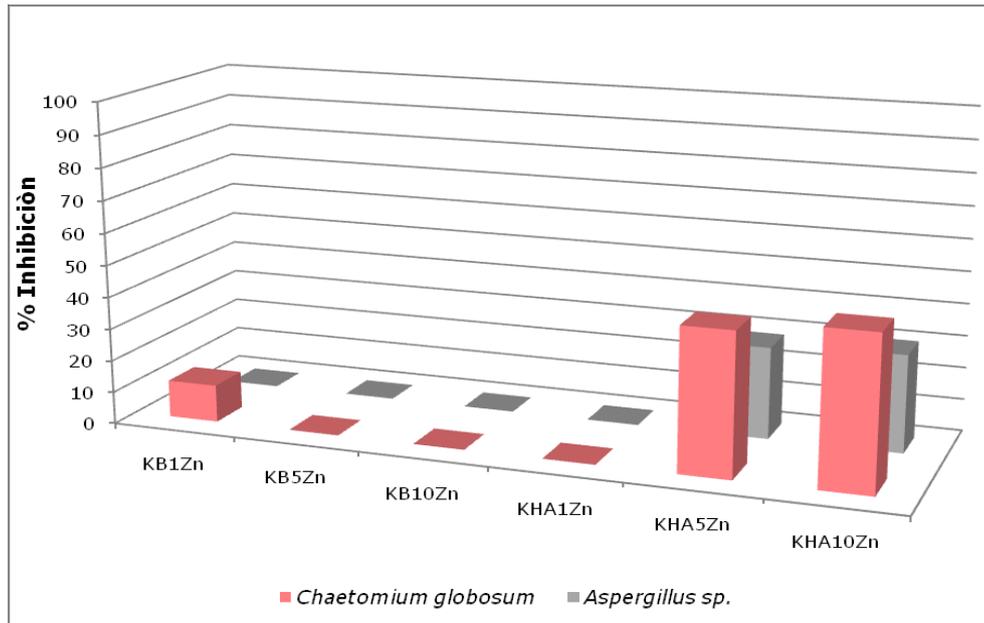


Figura 3.33. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas

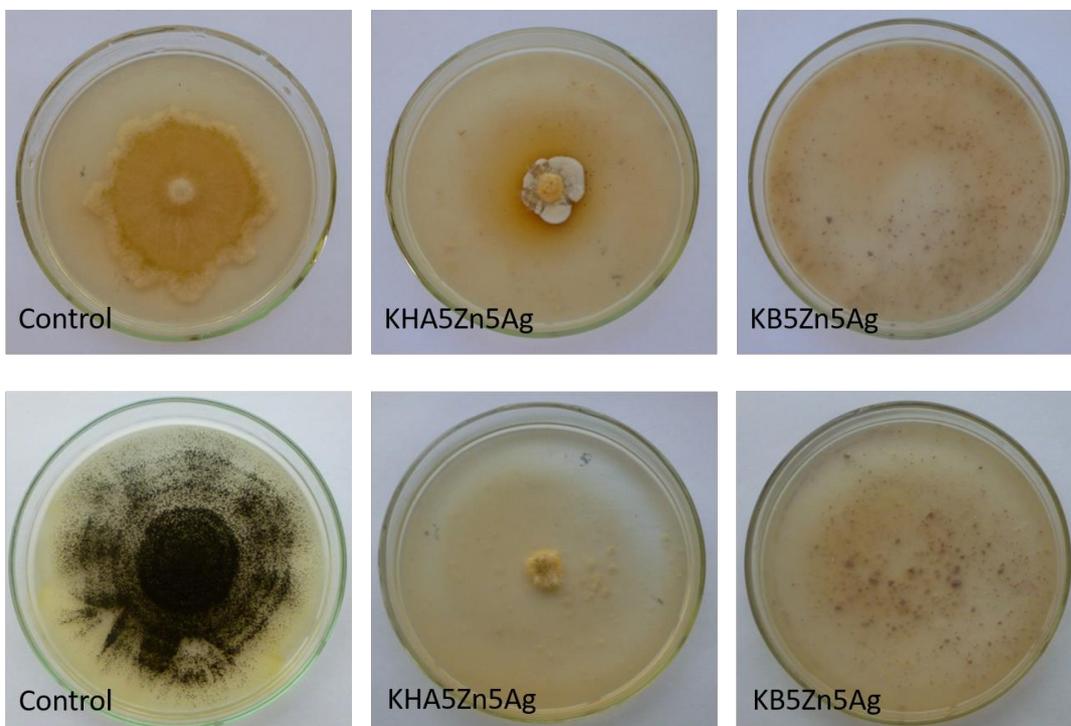


Figura 3.34. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas conteniendo Zn y Ag frente a *Chaetomium globosum* y *Aspergillus sp.*

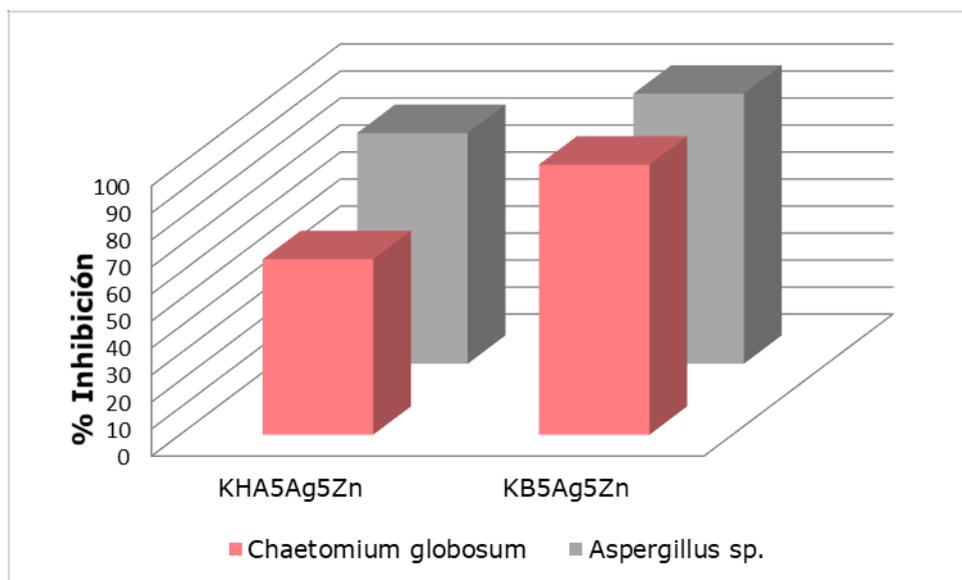


Figura 3.35. Gráfico de porcentaje de inhibición de las muestras sintetizadas conteniendo Zn y Ag

El óxido de cinc ha sido utilizado en distintas aplicaciones entre las que se pueden mencionar recubrimientos y filtros solares entre otros. El óxido de cinc es conocido, además, por poseer cierta actividad antimicrobiana. Tres mecanismos de acción son reportados por la bibliografía: la producción de especies reactivas de oxígeno debido a sus propiedades semiconductoras; la desestabilización de las membranas de las células microbianas por contacto directo y la actividad intrínseca de los iones Zn^{2+} liberados a partir del ZnO en medio acuoso³⁶⁹³⁷⁰. Posiblemente alguno de estos mecanismos sea el que unido al ion Ag provoque la alta inhibición en las muestras ensayadas.

³⁶⁹ The contribution of cinc ions to the antimicrobial activity of cinc oxide, Julia Pasqueta, Yves Chevalierb, Jocelyne Pelletier, Emmanuelle Couval, Dominique Bouviera, Marie-Alexandrine Bolzinger, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 457 (2014) 263–274

³⁷⁰ Review article Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review, Rajesh Kumara, Ahmad Umarb, Girish Kumara, Hari Singh Nalwa Ceramics International 43 (2017) 3940–3961

3.3.6. Parte V

Por último, se estudiaron las muestras sintetizadas con ZnO proveniente de la extracción de las pilas en desuso. Como se mencionara oportunamente la cantidad de este óxido, proveniente de dos síntesis de extracción diferentes (oxalato y carbonato), era escasa, por lo que solo se evaluaron las muestras con hidrólisis ácida frente al hongo *Aspergillus* sp., con el objetivo de conservar muestra para la evaluación anti fúngica en telas.

De acuerdo a lo que puede observarse en la Figura 3.36, las muestras con Zn, provenientes de las pilas, no produce ninguna inhibición frente al hongo seleccionado. Tanto la resultante de la extracción con oxalato (PO) como con carbonato (PC) presentan similitud con el control. La conclusión a la que podría arribarse es que el ZnO usado está contaminado por diferentes sales, de modo que, el contenido de Zn en la muestra puede ser mucho menor al que se está colocando. Este es un punto que debe continuar estudiándose para conocer la verdadera composición de la muestra que llamamos ZnO de las pilas recicladas.

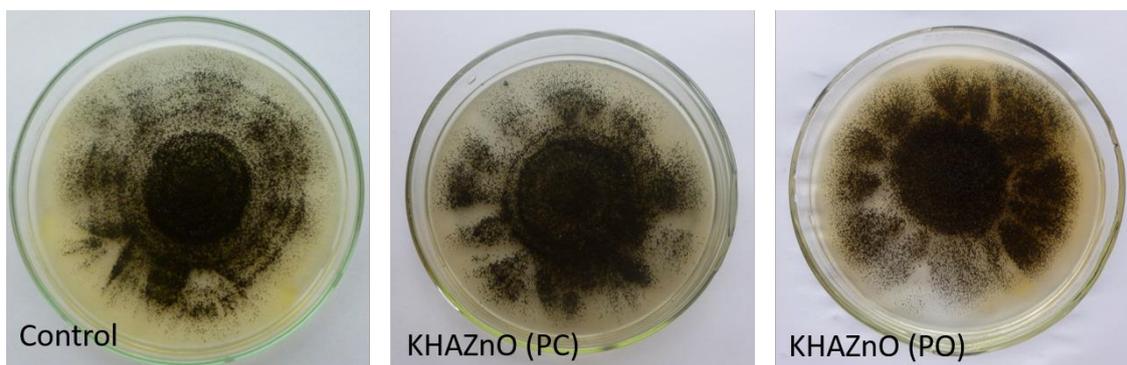


Figura 3.36. Fotografías del ensayo antifúngico de las muestras sintetizadas frente a *Aspergillus* sp.

A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron diferentes muestras para ser utilizadas en la impregnación en telas y su posterior evaluación antimicrobiana. Las muestras fueron: K3Hf2Ag, K3Hf4Ag, KBI, K3BI y KHA10Zn, respectivamente. Se utilizaron dos métodos de impregnación de telas, pad-dry-cure y sol-gel, para su comparación. Y se realizaron ciclos de lavados para revelar la efectividad de la impregnación realizada a las telas.



CAPÍTULO 4

Obtención de Telas Antimicrobianas



Mientras que los seres humanos tienen un sistema inmunológico que los protege contra la acumulación de microorganismos, materiales tales como los textiles pueden ser colonizados fácilmente por una elevada cantidad de microbios o pueden incluso ser descompuestos por los mismos. La colonización microbiana sobre telas genera problemas estéticos y también puede conducir a la degradación de la misma, dejándola en desuso. Los hongos son organismos heterótrofos que comúnmente colonizan superficies orgánicas, como los recubrimientos usados en la construcción, los cuales pueden ser metabolizados por ellos. Esto no sólo genera problema en el interior de las viviendas donde se encuentran muchos objetos que son de tela también el crecimiento fúngico puede afectar la salud humana por la producción de alérgenos, irritantes y micotoxinas. Por todo ello, los aditivos antimicrobianos necesitan ser efectivos en el control de crecimiento de los microorganismos pero, también, es muy importante el uso de sustancias químicas seguras y amigables con el ambiente en su elaboración.

En las últimas décadas se han estudiado diferentes métodos de impregnación en telas³⁷¹ y una gran variedad de aditivos antimicrobianos tales como la plata, sales de amonio cuaternario³⁷², polihexametileno biguanida³⁷³, triclosán³⁷⁴, quitosano³⁷⁵, compuestos de N-halamina regenerables³⁷⁶ y peroxiácidos³⁷⁷. Se ha implementado un método ecológico y viable para recubrir tejidos de algodón con nanopartículas de plata (AgNPs)³⁷⁸. En los estudios realizados por B. Mahltig y col.³⁷⁹ han utilizado el método sol-gel recubriendo textiles con SiO₂ inorgánico prepararon capas que

³⁷¹ Yuan Gao, Robin Cranston. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles Textile Research Journal; 78; 60,2008.

³⁷² Kim, Y. H., and Sun, G., Dye Molecules as Bridges for Functional Modifications of Nylon: Antimicrobial Functions, Textil. Res. J., 70, 728–733, 2000.

³⁷³ <http://www.archchemicals.com/Fed/BIO/Products/Brand/reputex.htm> (accessed June 2007).

³⁷⁴ Payne, S. A., "Antimicrobial Superfinish and Method of Making", United States Patent Application no 20040077747 2004.

³⁷⁵ Lim, S. H., and Hudson, S. M., Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their uses as Textile Chemicals, J. Macromol. Sci. Polymer Rev., 43, 223–269 (2003).

³⁷⁶ Sun, G., and Xu, X., "Durable and Regenerable Microbiocidal Textiles", United States Patent no 5,882,357, 1999.

³⁷⁷ Huang, L. K., and Sun, G., Durable and Regenerable Antimicrobial Cellulose with Oxygen Bleach: Concept Proofing, AATCC Review, 3, 17–21 (2003).

³⁷⁸ M.H. El-Rafie, Hanan B. Ahmed, M.K. Zahran Characterization of nanosilver coated cotton fabrics and evaluation of its antibacterial efficacy Carbohydrate Polymers 107, 174–181, 2014.

³⁷⁹ B. Mahltig, D. Fiedler y H. Böttcher, Antimicrobial Sol–Gel Coatings, Journal of Sol–Gel Science and Technology 32, 219–222, 2004

contenían nanopartículas de Ag. La formación de estas partículas se investigó en función de las variables del tratamiento de curado realizadas después del recubrimiento. Los recubrimientos inorgánicos que contienen Ag inhibieron el crecimiento de la cepa fúngica *Aspergillus niger* y a las bacterias *Bacillus subtilis* y *Pseudomonas putida*³⁸⁰.

En las investigaciones de Tomšič y col.³⁸¹ se compararon el método pad-dry-cure y el método exhaustivo. Se preparó el acabado antimicrobiano para tela de algodón a partir de cloruro de plata comercial disperso (iSys AG, Alemania), a diferentes concentraciones con un aglutinante orgánico-inorgánico reactivo (RB). Se realizaron ciclos de lavados y luego fueron expuestos en ensayos antifúngicos (*Aspergillus niger* y *Chaetomium globosum*) y antibacterianos (*E. coli*), siendo más efectivos para las bacterias que para los hongos. Los resultados dependieron de las concentraciones de Ag en los tejidos de algodón y del método aplicado, en este caso, obtuvieron mejores resultados con el método exhaustivo.

En otro trabajo³⁸² se han utilizado nanopartículas de Ag dentro de núcleos de micelas inversas de poliestireno-bloque-poliacrílico copolímero ácido (PS-b-PAA) sintetizado por el método de polimerización mediante radicales libres por transferencia de átomos (ATRP), en diferentes relaciones. Se ha determinado que el método de impregnación en la tela es mediante una reacción de esterificación entre PAA y los grupos hidroxilo en la superficie de la tela. Esta fue evaluada frente a *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, obteniendo resultados positivos.

Otro método que se ha implementado es el uso de nuevas nanoestructuras y técnicas que permitan producir nanopartículas para su aplicación, en diversos sectores, con la finalidad de mejorar los procesos e incrementar la productividad. Una de éstas es el método de electrohilado ó electrospinning³⁸³, teniendo la característica de ser sencillo, de bajo costo y utilizar una gran variedad de

³⁸⁰ Mahltig, D. Fiedler y P. Simon, Silver-containing sol-gel coatings on textiles: antimicrobial effect as a function of curing treatment B The Journal of The Textile Institute Vol. 102, No. 9, 739–745, 2011.

³⁸¹ Brigita Tomšič, Barbara Simončič, Boris Orel b, Metka Zerjav , Hans Schroers, Andrej Simončič, Zoran Samardzija Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric Carbohydrate Polymers 75, 618–626, 2009.

³⁸² Leyla Budama, Burçin Acar Çakır, Önder Topel, Numan Hoda, A new strategy for producing antibacterial textile surfaces using silver nanoparticles, Chemical Engineering Journal 228, 489–495, 2013.

³⁸³ Robles-García Miguel Angel, Rodríguez-Félix Francisco, Márquez-Ríos Enrique, Barrera-Rodríguez Arturo, Aguilar-Martínez Jacobo y Del-Toro-Sánchez Carmen Lizette, APLICACIONES BIOMÉDICAS, TEXTILES Y ALIMENTARIAS DE NANOESTRUCTURAS ELABORADAS POR ELECTROHILADO Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud.

materiales, convirtiéndolo en uno de los más utilizados. Las estructuras obtenidas poseen características únicas, entre ellas su gran área de contacto y alta porosidad. Debido a estas propiedades, las nanofibras presentan gran interés para ser aplicadas en diferentes áreas, como son la biomédica, textil y de alimentos obteniendo resultados benéficos. Se han usado nanofibras de óxido de zinc (ZnO), como protectores de la radiación UV con la finalidad de crear textiles apropiados que proporcionen protección a la exposición solar^{384,385}. También se han elaborado nanofibras de poliamida 6 (PA6) con ZnO³⁸⁶ y polipropileno con nanopartículas de ZnO con la finalidad de inhibir el crecimiento bacteriano que ocurre sobre la superficie de los textiles³⁸⁷.

A continuación se presentara la parte experimental llevada a cabo en las telas con los aditivos sintetizados en el Capítulo 2 y evaluados frente a diferentes hongos, Capítulo 3. Y para obtener una mejor evaluación de los aditivos se evaluarán las telas frente a bacterias.

4.1. Preparación de las telas

4.1.1. Método pad-dry-cure

Sobre la base de los resultados de la evaluación antifúngica obtenida en el Capítulo 3, se seleccionaron diferentes muestras para su aplicación en tejido de algodón (tipo brin), utilizando el método pad-dry-cure^{388,389}. Del grupo de muestras de sílice obtenidas con hidrólisis ácida y básica, funcionalizadas con APS e impregnadas con AgNO₃ (Parte I y II), se decidió emplear las muestras K3HAF2Ag y K3HAF4Ag. Entre los basados en la inclusión de Ag (Parte III), se eligieron las muestras KBI y K3BI. Respecto a las muestras que contienen ZnO (Parte IV y Parte V), se seleccionaron

³⁸⁴ Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. L., & Baglioni, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 679-689, 2008.

³⁸⁵ Lee, S. Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*, 10(3), 295-301, 2009.

³⁸⁶ Erem, A. D., Ozcan, G., & Skrifvars, M. Antibacterial activity of PA6/ZnO nanocomposite fibers. *Textile Research Journal*, 81(16), 1638-1646, 2011.

³⁸⁷ Erem, A. D., Ozcan, G., & Skrifvars, M. In vitro assessment of antimicrobial polypropylene/zinc oxide nanocomposite fibers. *Textile Research Journal*, 2013. doi: 10.1177/0040517513490060

³⁸⁸ Tomsic B, Simoncic B, Orel B, et al. Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric. *J Carbohydr Polym* 75: 618–626, 2009.

³⁸⁹ Mahltig B, Fiedler D, Fischer A, et al. Antimicrobial coatings on textiles-modification of sol-gel layers with organic and inorganic biocides. *J Sol Gel Sci Technol* 2010; 55: 269–277.

las muestras KHA10Zn, KHAZN(PO) y KHAZn(PC). La síntesis, composición y nomenclatura de las muestras seleccionadas se encuentra en el Capítulo 2, para recordarlo se indica la Tabla 4.1. El tamaño de la tela de algodón utilizada fue de 4 cm x 4 cm. Se usó una concentración de 120 y 240 ppm de la muestra en etanol absoluto con un reactivo aglutinante orgánico-inorgánico. Este método incluyó la inmersión total a 20°C durante 10 min. Luego, se secó a 40°C durante 2 h y, finalmente, se curó durante 1 h a 140°C. Estas telas impregnadas fueron expuestas frente a las cepas *Chaetomium globosum* y *Aspergillus sp.*, para medir su actividad antifúngica. Además, determinadas telas fueron seleccionadas para un ensayo antibacteriano frente a *E. coli* y *S. aureus*. A modo de ejemplo, en la Figura 4.1 se muestran las telas impregnadas por el método pad-dry-cure con las muestras KBI y K3BI, previo a los ensayos antimicrobianos.

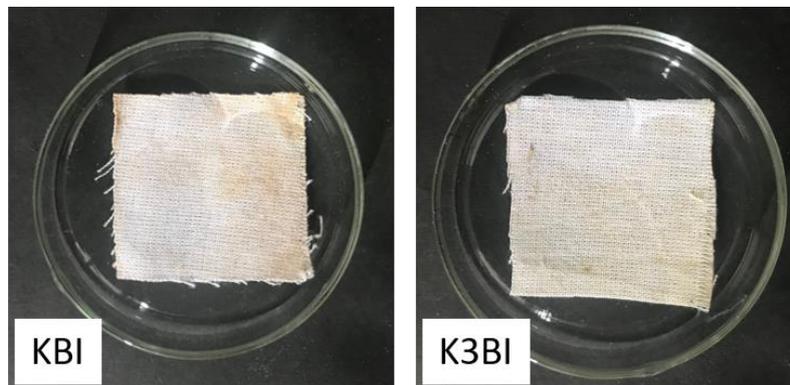


Figura 4.1. Fotografías de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure

4.1.2. Método sol-gel

En los últimos años, se han estudiados muchos métodos para obtener telas antimicrobianas, uno fue el expuesto anteriormente y otro, la impregnación por el método sol-gel. Este último se decidió emplear para poder comparar los resultados en telas entre ambos métodos. Se decidió emplear las muestras K3I y K3BI solas y con agregado de ZnO para realizar nuevamente la síntesis para la impregnación de la tela.

El procedimiento general de obtención fue colocar una porción del solvente Etanol (30 ml), en un vaso de precipitado bajo atmósfera de N₂. A continuación se adiciono el catalizador, ácido acético (10 ml) o hidróxido de amonio (23 ml), TEOS (34 ml) y el resto del solvente (13,5 ml). Por último, bajo campana de gases en condiciones de ambiente controlada, se adicionaron 10 ml de H₂O destilada.

Tabla 4.1. Nomenclatura de las muestras utilizadas en esta etapa

K3HAF2Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 10%, funcionalizada con APS e impregnada con 2% de AgNO ₃
K3HAF4Ag	Sílice catalizada con ácido acético y Carbón 10%, funcionalizada con APS e impregnada con 4% de AgNO ₃
KBI	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido Nitrato de Plata 4%
K3BI	Sílice catalizada con hidróxido de amonio, incluido Nitrato de Plata 4% y Carbón 10%
KHA10Zn	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc comercial 10%
KHAZn(PO)	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc proveniente del oxalato 10%, extraído de pilas en desuso
KHAZn(PC)	Sílice catalizada con ácido acético, incluido óxido de zinc proveniente del carbonato 10%, extraído de pilas en desuso

Luego, se agrega el Carbón, extraído de pilas en desuso, mientras se agita, se sumergen las telas (4 cm x 4 cm), durante 1 min. Se sacan y se dejan secar durante una semana. Estas telas impregnadas fueron expuestas frente a las cepas *C. globosum* y *Aspergillus* sp., para medir su actividad antifúngica. Además, se realizó un ensayo antibacteriano frente a *E. coli* y *S. aureus*.

Tabla 4. 2. Composición y nomenclatura de las muestras utilizadas en esta etapa:

Reactivos	K3BIs	K3BIZn	K3Is	K3IZn
TEOS (ml)	34,0	34,0	34,0	34,0
Etanol (ml)	43,5	43,5	43,5	43,5
HAc (ml)	---	---	10,0	10,0
NH₄OH (ml)	23,5	23,5	---	---
H₂O (ml)	10,0	10,0	10,0	10,0
AgNO₃ (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
ZnO (g)	---	1,0	---	1,0
Carbón (g)	1,0	1,0	1,0	1,0

A modo de ejemplo, en la Figura 4.2 se muestran las telas impregnadas por el método sol-gel que contienen K3Is y K3IZn, previas a los ensayos antimicrobianos.

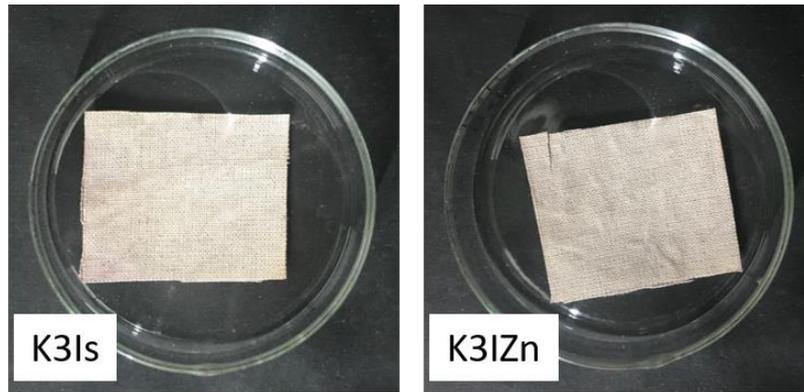


Figura 4.2. Fotografías de las telas impregnadas por el método sol-gel

4.1.3. Ciclos de lavado

En este trabajo de Tesis, para evaluar la durabilidad de la adhesión de los aditivos al tejido se realizaron pruebas de durabilidad frente al lavado. Como se muestra en el esquema de la Figura 4.3, cada muestra fue sometida a 1, 5 y 20 ciclos de lavado de 15 min cada uno. Cada ciclo consistió en colocar las telas impregnadas en un vaso de precipitado de 400 ml en contacto con una solución de sodio laurilsulfato 2 g/l durante 15 min. Luego, las telas fueron sometidas a enjuague, se sacaron con pinzas y se colocaron en otro vaso de precipitado con agua destilada, este procedimiento se realizó dos veces y, por último, se volvió a enjuagar cada tela con una piseta de agua arrastrando todo rastro de jabón.

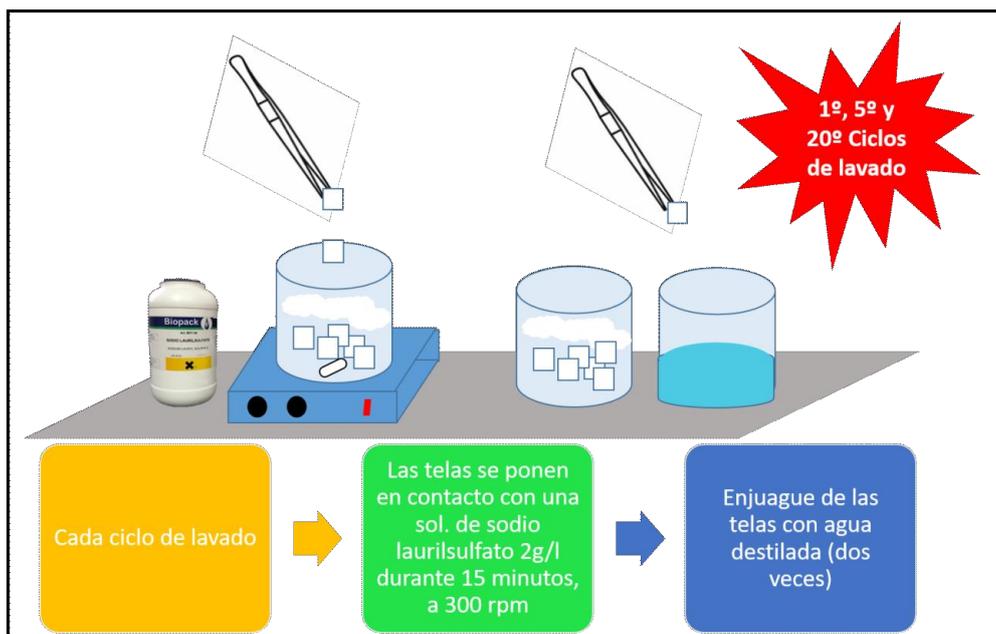


Figura 4.3. Esquema del proceso de lavado de las telas impregnadas.

Como ejemplo, se muestra en la Figura 4.4, las fotografías luego de los ciclos de lavado, la tela comienza a deshilacharse y cambia de coloración, lo que puede deberse a que pierde parte de lo impregnado.

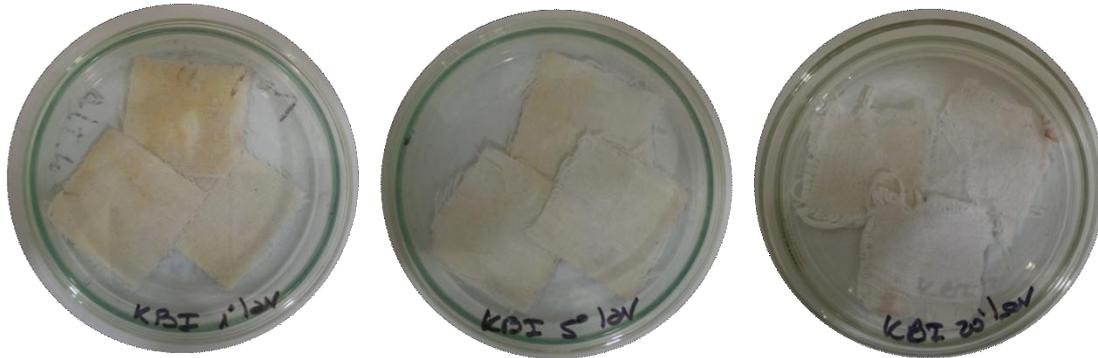


Figura 4.4. Fotografías de la tela con KBI después de los ciclos de lavado.

4.2. Evaluación de la actividad antifúngica de las telas

La actividad antifúngica de las telas tratadas con las sílices modificadas fue estimada con los bioindicadores (Figura 4.5): *Aspergillus* sp. y *C. globosum* (KU936228) de acuerdo con el método estándar modificado DIN 53931³⁹⁰. El medio de cultivo utilizado consiste en 1 g de KH_2PO_4 , 1 g de KNO_3 , 0,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g de KCl, 0,2 g de glucosa, 0,2 g de sacarosa y 15 g de agar por 1 l de H_2O destilada. Es un medio de cultivo menos nutritivo, permitiendo un crecimiento de colonias más delicado y una evaluación más fácil de la actividad antifúngica de la tela. Se inocularon 100 μl de la suspensión de esporas (inóculo) obtenida previamente, se esparcieron con la espátula de Drigalsky para obtener un césped homogéneo de la cepa y se incubaron en estufa a 28°C durante 24 h. Posteriormente, las telas impregnadas (4 cm x 4 cm), se esterilizaron mediante radiación UV y se colocaron en el centro de la placa previamente crecida trabajando en el flujo laminar.

Luego, se incubaron en estufa 28°C durante 14 días. Transcurrido ese tiempo, se determinó la actividad antifúngica en términos de crecimiento miceliar sobre la superficie de las fibras de algodón y la intensidad de la esporulación. Para garantizar la validez estadística, el ensayo se realizó por triplicado.

³⁹⁰BrigitaTomšič, Barbara Simoncic, Boris Orel, MetkaZerjav, Hans Schroers, Andrej Simoncic, Zoran Samardzija Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric, Carbohydrate Polymers 75, 618–626, 2009.

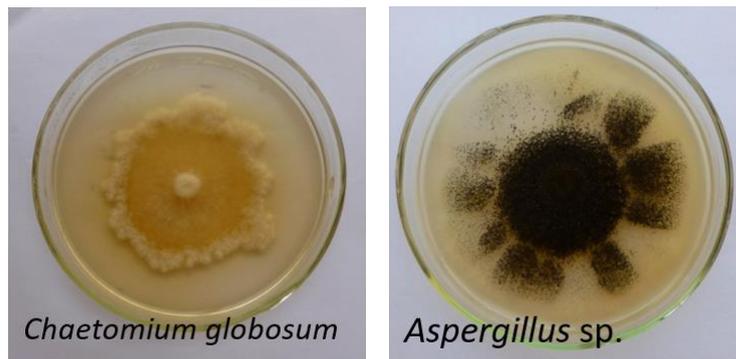


Figura 4.5. Fotografías de las cepas fúngicas utilizadas en el ensayo.

El grado de crecimiento de hongos se ordenó en grados de 00 a 5, donde:

(00) indica que no hay crecimiento

(0) crecimiento de hongos hasta el borde de la muestra

(1) crecimiento fúngico solo sobre y debajo del borde de la tela

(2) crecimiento de hongos sobre y debajo de la muestra menor al 25%

(3) crecimiento de hongos sobre y debajo de la muestra entre 25-75%

(4) crecimiento de hongos sobre y debajo de la muestra mayor al 75%

(5) 100% de crecimiento de la muestra

La intensidad de la esporulación se evaluó utilizando los siguientes símbolos:

- significa claro, sin micelio

+ débil, solo micelio

++ crecimiento notable, en parte esporas

+++ fuerte crecimiento, formación extensa de esporas.

El inóculo consiste en una suspensión de esporas de concentración conocida obtenido a partir de un cultivo fúngico determinado. Para la obtención de los inóculos se tomaron 10 ml de una solución que contenía 0,85% (p/v) de NaCl y 0,005% (p/v) de Tween 20, se depositaron sobre los cultivos correspondientes y con la ayuda de un ansa se removieron suavemente las esporas para que se

mezclen con la solución. Con una pipeta automática se tomaron 5 ml de la suspensión obtenida y se llevó a un tubo estéril. Se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un vortex y se tomó una alícuota para determinar la concentración de las esporas presentes. La concentración de esporas (10^5 esporas/ml) en los inóculos se ajustó mediante una cámara de Neubauer y la ayuda de un microscopio óptico (MO), con el cual fue posible cuantificar las esporas en forma directa. Luego de sembrada la cámara de recuento, se contaron las esporas presentes en cada recuadro, se sacó un promedio entre los 4 y se multiplicó este valor por el volumen de la celda ($0,001 \text{ cm}^3$).

4.2.1. Resultados

4.2.1.1. Método pad-dry-cure

PARTE I

En la siguiente sección se presenta la Tabla 4.3 con los datos de los primeros ensayos de la actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *C. globosum* y *Aspergillus* sp., conforme al método estándar modificado DIN 53931. Previamente, se expresó como se evalúa el crecimiento y la intensidad de esporulación después de ser incubados durante 14 días a 28°C.

Tabla 4. 3. Actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *C. globosum* y *Aspergillus* sp., método estándar modificado DIN 53931

Muestra	Ciclos de Lavados	Crecimiento		Intensidad de esporulación	
		<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus</i> sp.
Tela control	0	5	5	+++	+
K3HAf2Ag	0	2 (<5%)	2 (<5%)	++	+
K3HAf4Ag	0	2 (<5%)	2 (<5%)	++	+

En la Figura 4.6 se muestran los registros fotográficos de las telas frente a *Chaetomium globosum*, como es sabido por bibliografía³⁹¹, este hongo se caracteriza por crecer en medios ricos en celulosa, por esta razón, se puede ver un gran crecimiento que ocupa el 100% de la tela control, sin impregnación con ningún biocida (Tabla 4.3). Además, se observa que tanto la muestra K3HAf2Ag como K3HAf4Ag, impidieron el crecimiento sobre la tela, aunque en los bordes se llega a apreciar que hay esporulación (esporas oscuras-verdes).

³⁹¹Introducción a la micología, Constantine J. Alexopoulos y Charles W. Mims, 1985

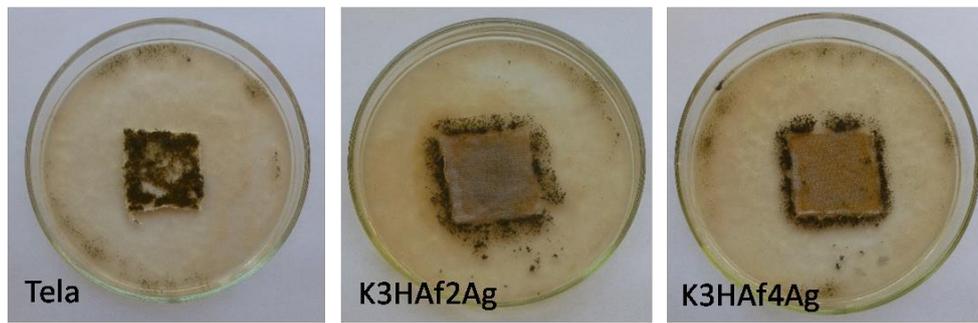


Figura 4. 6. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *C. globosum*.

Para tener otra perspectiva del ensayo realizado se obtuvieron imágenes en la lupa (Figura 4. 7) y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Figura 4. 8).

En la lupa se observa claramente el entramado de la tela usada, hay una diferencia notoria del crecimiento con respecto a la tela control, ya que tanto en lupa como a simple vista, en el centro del trozo de tela que contiene los aditivos K3HAf2Ag y K3HAf4Ag no hay crecimiento frente al hongo *C. globosum*.

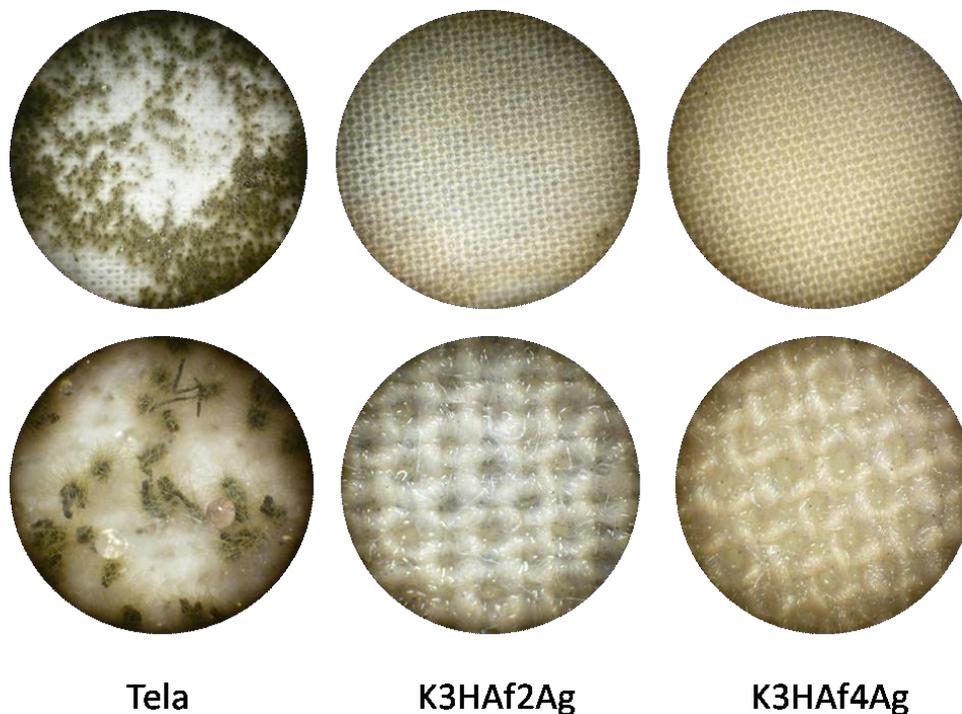


Figura 4. 7. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *C. globosum*.

La micrografía SEM de la tela control (magnificación a 50X), mostro un activo crecimiento del micelio, desarrollando una importante red de hifas que se extiende a través de toda la superficie, permitiendo observar un gran número de esporas secundarias (esporas producto del desarrollo fúngico). Estos resultados contrastan con los mostrados por las telas preparadas con Ag en su composición, en las que se observa que la germinación de las esporas y el desarrollo de las hifas están inhibidos casi en su totalidad y concuerdan con lo observado mediante lupa (Figura 4.7).

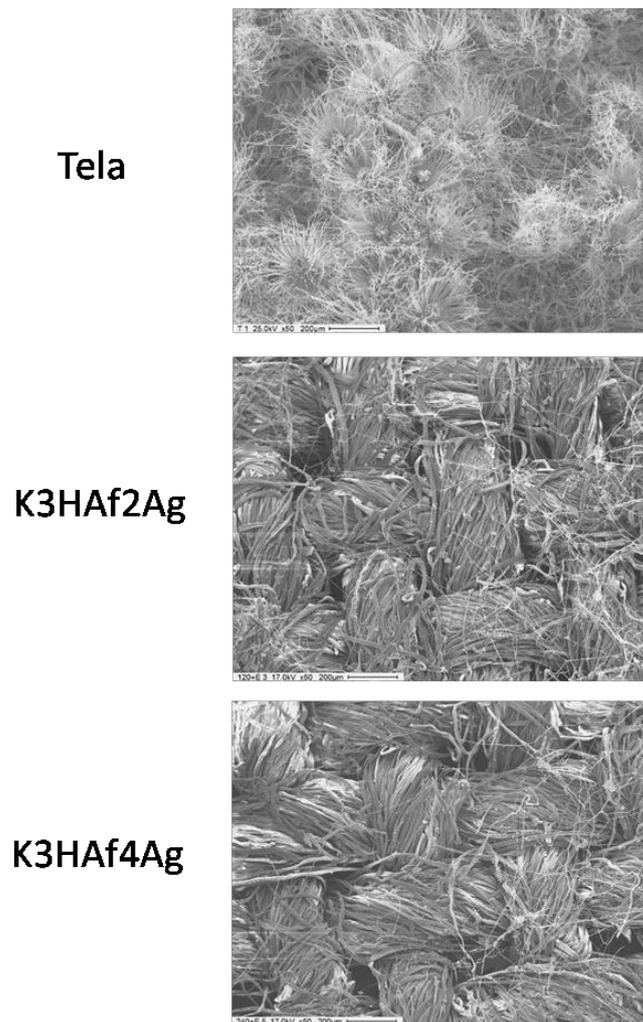


Figura 4.8. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *C. globosum*.

En la Figura 4.9 se muestran los registros fotográficos de las telas frente a *Aspergillus sp.* De acuerdo a la Tabla 4.3., la tela control presenta un 100% de crecimiento de la muestra, en tanto que las telas con los aditivos muestran un resultado de crecimiento igual a 2, lo que equivale a un crecimiento del hongo sobre y debajo de la muestra menor al 25%. Las fotografías coinciden en su totalidad con los resultados expuestos.

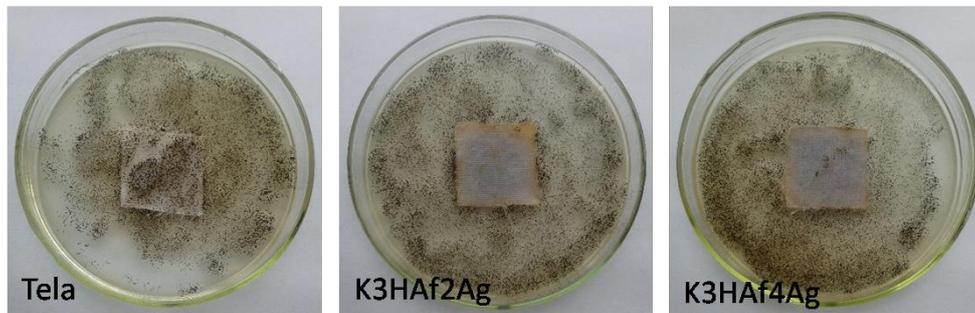


Figura 4.9. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad-dry-cure frente a *Aspergillus sp.*

En la Figura 4.10 se presentan las imágenes obtenidas con lupa de los resultados frente al *Aspergillus sp.* para la tela control y las telas con los respectivos aditivos K3HAf2Ag y K3HAf4Ag. Aquí puede observarse que la tela control presenta un

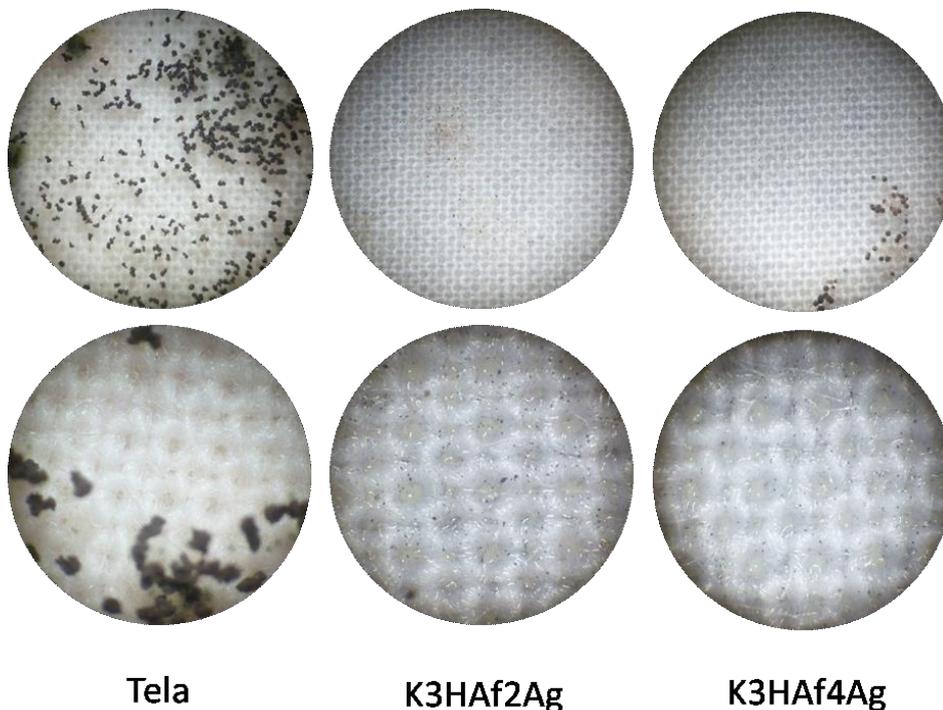


Figura 4.10. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Aspergillus sp.*

crecimiento como el observado en la Figura 4.9. Sobre las otras dos telas, donde se observa el entramado semejante al de la Figura 4.7, la que menor crecimiento muestra, en su centro, es la tela con el aditivo K3HAf4Ag, aunque la tela con K3HAf2Ag presenta un comportamiento similar, pero puede observarse un crecimiento del hongo sobre la tela. Si estos resultados se comparan con las micrografías SEM, puede concluirse que el crecimiento es el descrito anteriormente. Se observa para las que tienen Ag unas hifas debilitadas y deformadas, en mucha menor cantidad que con respecto a la tela control.

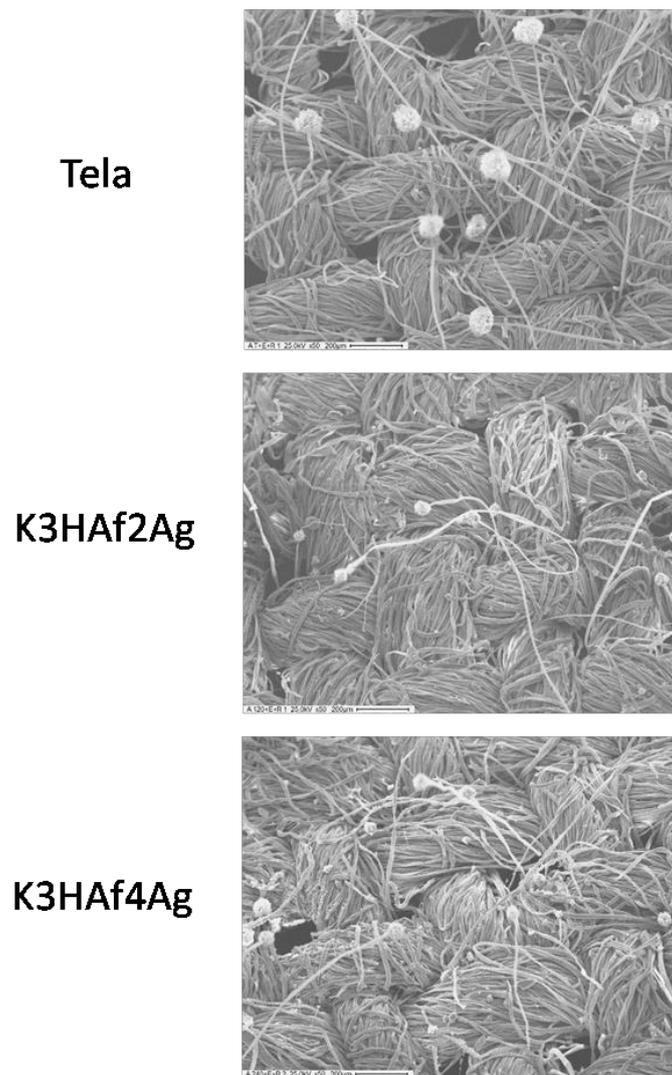


Figura 4. 11. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas por el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Aspergillus* sp.

Como conclusión para la Parte I, donde las muestras son obtenidas mediante hidrólisis acida, puede decirse que la muestra K3HAf4Ag es la de mejor actividad antifúngica frente a ambos hongos, conteniendo el mayor contenido de Carbón,

funcionalizada con APS y con una mayor cantidad de Ag, que podría ser la causante del buen comportamiento de la tela impregnada por el método pad-dry-cure.

PARTE III

En la Tabla 4.4 se presentan los valores correspondientes a la actividad antifúngica de las telas impregnadas con las sílices con Ag incluida por el método pad-dry-cure frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, conforme al método estándar modificado DIN 53931. Previamente, se expresó como se evalúa el crecimiento y la intensidad de esporulación después de ser incubados durante 14 días a 28°C.

Tabla 4. 4. Actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, método estándar modificado DIN 53931

Muestra	Ciclos de Lavados	Crecimiento		Intensidad de esporulación	
		<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>
Tela control	0	5	5	+++	+++
KBI	0	2(<10%)	2 (<20%)	++	+++
KBI 1°cl	1	2(<10%)	3(<20%)	++	+++
KBI 5°cl	5	2(25%)	3(<50%)	++	+++
KBI 20°cl	20	2(25%)	3(<40%)	++	+++
K3BI	0	2(<5%)	3(<30%)	++	+++
K3BI 1°cl	1	2(<10%)	2(<20%)	++	+++
K3BI 5°cl	5	2(<20%)	3(<30%)	++	+++
K3BI 20°cl	20	3 (25-30%)	3(<30%)	+++	+++

Analizando los datos de la Tabla 4.4 se puede llegar a concluir que a partir de los 20 ciclos de lavado, se pierde parte de la actividad antifúngica. Tanto las muestras KBI como K3BI no tienen diferencias notorias en cuanto a inhibición del crecimiento, logrando sólo un crecimiento disperso de entre un 5 y 10% (observación ocular). Como se puede observar en la Figura 4.12, la cual muestra las fotografías del ensayo frente a *Chaetomium globosum*, hay una mayor esporulación concentrada en la tela control mientras que en las otras telas que contienen Ag (480 ppm), solo hay en menor medida sobre los bordes de la tela.

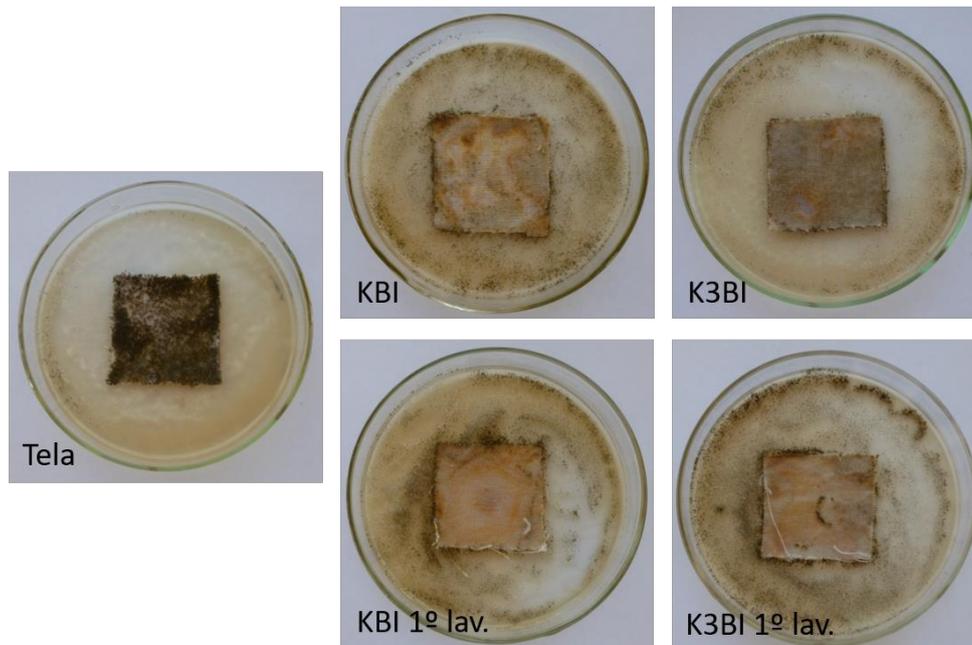
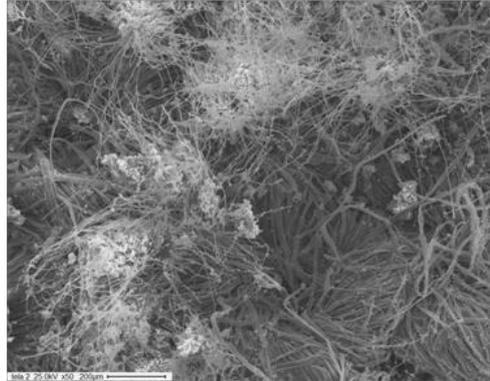


Figura 4.12. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *C. globosum*.

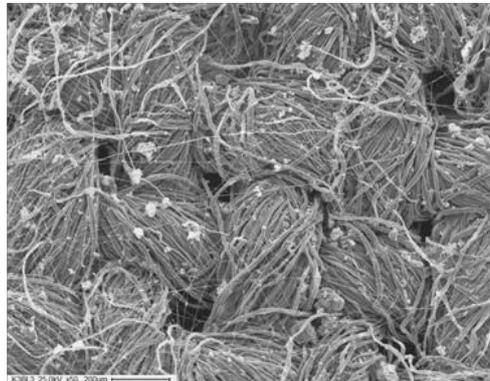
A modo de ejemplo, se muestran algunas microfotografías (Figura 4.13) de las telas ensayadas, se hace notoria la diferencia de crecimiento en la tela control con respecto a las telas con KBI y K3BI frente a *C. globosum*, aunque la KBI da menor crecimiento que la tela conteniendo K3BI. En la Figura 4.14 se muestran los registros fotográficos y en la Figura 4.15 las imágenes obtenidas por SEM. Se puede observar que KBI tiene menor crecimiento con respecto a K3BI, el cual tiene un crecimiento escaso y disperso. En las microfotografías, que se muestran a modo de ejemplo, se vuelve a observar que el *Aspergillus* sp. posee dispersas y debilitadas las hifas especializadas (conidióforos), en las telas que contienen KBI y K3BI, con respecto a la tela control en donde son más abundante y con características normales.

Como conclusión de esta sección respecto a los aditivos impregnados a las telas, estas muestras fueron sintetizadas con hidrólisis básica, la KBI no contiene Carbón ni está funcionalizada, solo hay impregnación de la sal de Ag en la muestra del estadio anterior. En tanto que para la K3BI hay presencia de Carbón junto con Ag. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el Capítulo 3, podemos decir que no es el resultado esperado ya que en placa frente a estos hongos, estas muestras dieron buenos resultados. Respecto a los ciclos de lavado no hay diferencia entre las muestras para los hongos ensayados, pudiendo existir pérdida del aditivo con el número de lavados, pero no hay variación entre 1 ciclo y 20

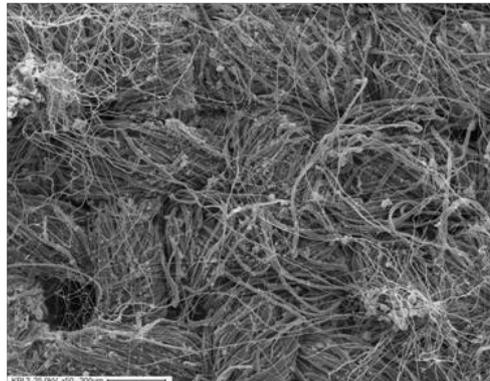
Tela



K3BI



KBI



*Figura 4. 13. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *C. globosum*.*

ciclos, lo que lleva a una buena adhesión de los aditivos a la tela, es decir, que el método ensayado posee una buena calificación para seguir usándolo.

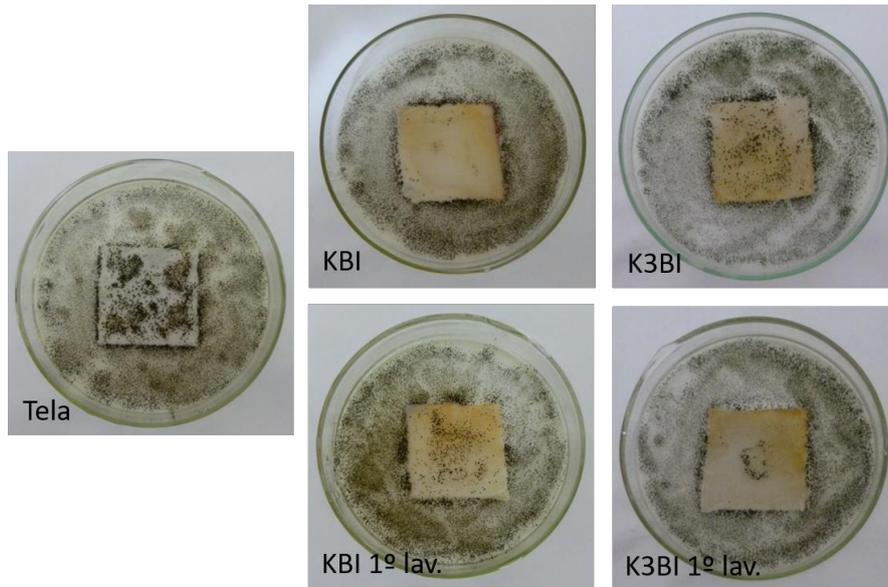


Figura 4. 14. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad-dry-cure frente a *Aspergillus* sp.

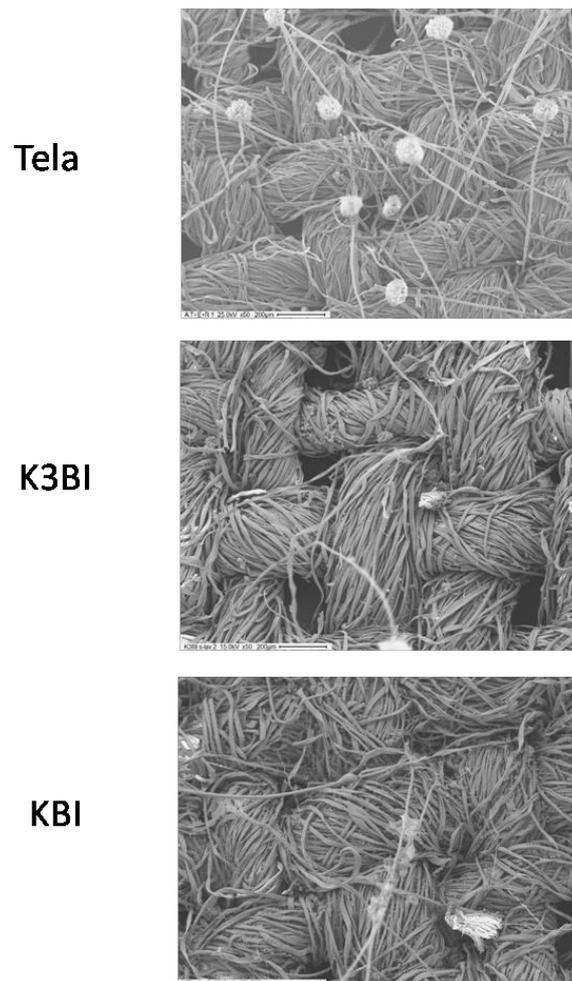


Figura 4. 15. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Aspergillus* sp.

PARTE IV y V

Las muestras obtenidas con ácido acético e incluido óxido de zinc comercial y el óxido de zinc extraído de pilas a partir de oxalato y de carbonato son: KHA10Zn, KHAZn(PO) y KHAZn(PC), las cuales fueron utilizadas para la impregnación en la tela mediante el método pad-dry-cure. En la Tabla 4.5 se presentan los valores correspondientes a la actividad antifúngica frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, conforme al método estándar modificado DIN 53931. Previamente, se expresó como se evalúa el crecimiento y la intensidad de esporulación después de ser incubados durante 14 días a 28°C.

Tabla 4. 5. Actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, conforme al método estándar modificado DIN 53931

Muestra	Ciclos de Lavados	Crecimiento		Intensidad de esporulación	
		<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>
Tela	0	5	5	+++	++
KHA10Zn	0	5	4 (80%)	+++	++
KHA10Zn 1°cl	1	4 (90%)	3 (<50%)	+++	++
KHA10Zn 5°c	5	5	4 (80%)	+++	++
KHAZn (PO)	0	5	4 (80%)	+++	++
KHAZn (PO) 1°cl	1	4 (90%)	3 (60%)	+++	++
KHAZn (PO) 5°cl	5	5	4 (80%)	+++	++
KHAZn (PC)	0	5	5	+++	++
KHAZn (PC) 1°cl	1	4 (90%)	4 (80%)	+++	++
KHAZn (PC) 5°cl	5	5	4(80%)	+++	++

Comparando los valores, de las muestras ensayadas frente a los hongos *C. globosum* y *Aspergillus sp* se puede concluir que, las muestras sin lavar y aquellas sometidas a diferentes ciclos de lavado, no fueron eficientes en su actividad antifúngica, presentando mayoritariamente valores entre 4 y 5, donde 4 es un crecimiento de hongos sobre y debajo de la muestra mayor al 75% y 5 se refiere al

100% de crecimiento de la muestra. En la Figura 4.15 y Figura 4.16, a modo de ejemplo, se muestran los registros fotográficos de algunas de las telas impregnadas frente a las cepas fúngicas antes mencionadas. Para realizar la comparación entre las muestras obtenidas por las dos vías, se seleccionó la KHAZn (PO), sin lavar que presenta un 100% de crecimiento frente a *C. globosum* y un 80% frente a *Aspergillus sp.* En tanto que la muestra KHAZn (PC), presenta para ambos hongos un 100% de crecimiento. Esta nula actividad antifúngica de las muestras usadas como aditivos en telas es concordante con los ensayos en placa que se llevaron a cabo en el Capítulo 3.

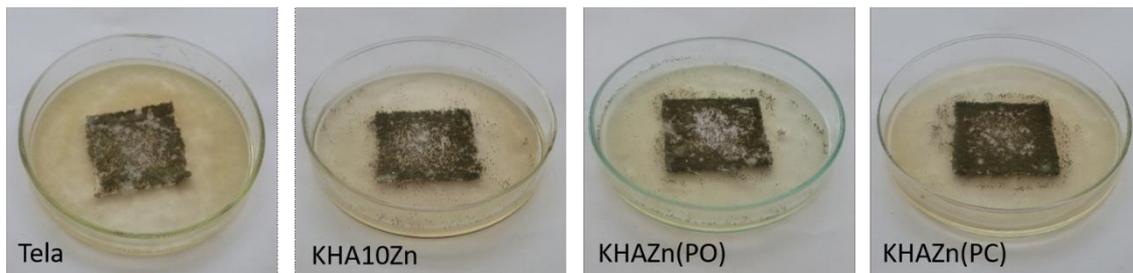


Figura 4.15. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *C. globosum*.

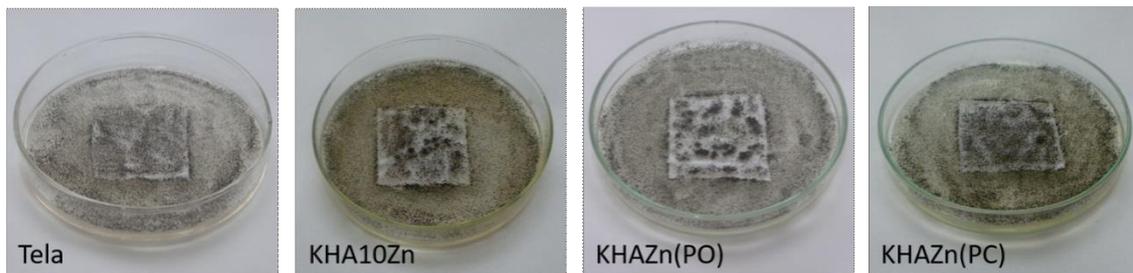


Figura 4. 16. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *Aspergillus sp.*

4.2.1.2. Método sol-gel

En esta sección se muestran los valores obtenidos de las telas antimicrobianas a partir del otro método de impregnación utilizado, el método sol-gel, explicado en el ítem 4.1.2. Cabe destacar que por este método no se pudieron evaluar las muestras con el ZnO, proveniente de las pilas, por la poca cantidad de muestra, el objetivo fue poder evaluar el mismo con bacterias, para completar la evaluación antimicrobiana del mismo. En la Tabla 4.6 se presentan los datos de los ensayos de la actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método sol-gel frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, conforme al método estándar modificado DIN 53931. Previamente, se expresó como se evalúa el crecimiento y la intensidad de esporulación después de ser incubados durante 14 días a 28°C.

Tabla 4. 6. Actividad antifúngica de las telas impregnadas por el método sol-gel frente a *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, conforme al método estándar modificado DIN 53931

Muestra	Ciclos de Lavados	Crecimiento		Intensidad de esporulación	
		<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>	<i>C. globosum</i>	<i>Aspergillus sp.</i>
Tela control	0	5	5	+++	++
K3Bis	0	0	2 (10%)	++	++
K3Bis 1ºcl	1	0	2 (10%)	++	++
K3Bis 5ºcl	5	0	2 (10%)	++	++
K3Bis 20ºcl	20	3 (30%)	3 (65%)	++	++
K3BIZn	0	0	2 (10%)	++	++
K3BIZn 1ºcl	1	0	2 (10%)	++	++
K3BIZn 5ºcl	5	2 (25%)	2 (15%)	++	++
K3BIZn 20ºcl	20	3 (30%)	3 (75%)	++	++
K3Is	0	0	2 (10%)	++	++
K3Is 1ºcl	1	0	2 (10%)	++	++
K3Is 5ºcl	5	0	2 (10%)	++	++
K3Is 20ºcl	20	3 (30%)	2 (10%)	++	++
K3IZn	0	0	0	++	++
K3IZn 1ºcl	1	0	0	++	++
K3IZn 5ºcl	5	0	0	++	++
K3IZn 20ºcl	20	2 (25%)	2 (5%)	++	++

Como se puede observar tanto en los valores que se presentan en la Tabla 4.6 y los registros fotográficos (Figura 4.17 y Figura 4.20), no hubo crecimiento de los hongos sobre la tela para la mayoría de las muestras y una débil esporulación, pudiendo concluir que este método tuvo resultados positivos frente a los hongos evaluados. A pesar de los ciclos de lavados, recién es notorio el crecimiento sobre la tela impregnada en la muestra K3BIZn para el 5º ciclo de lavado, dando un 25% para *C. globosum* y un 15% para *Aspergillus sp.*

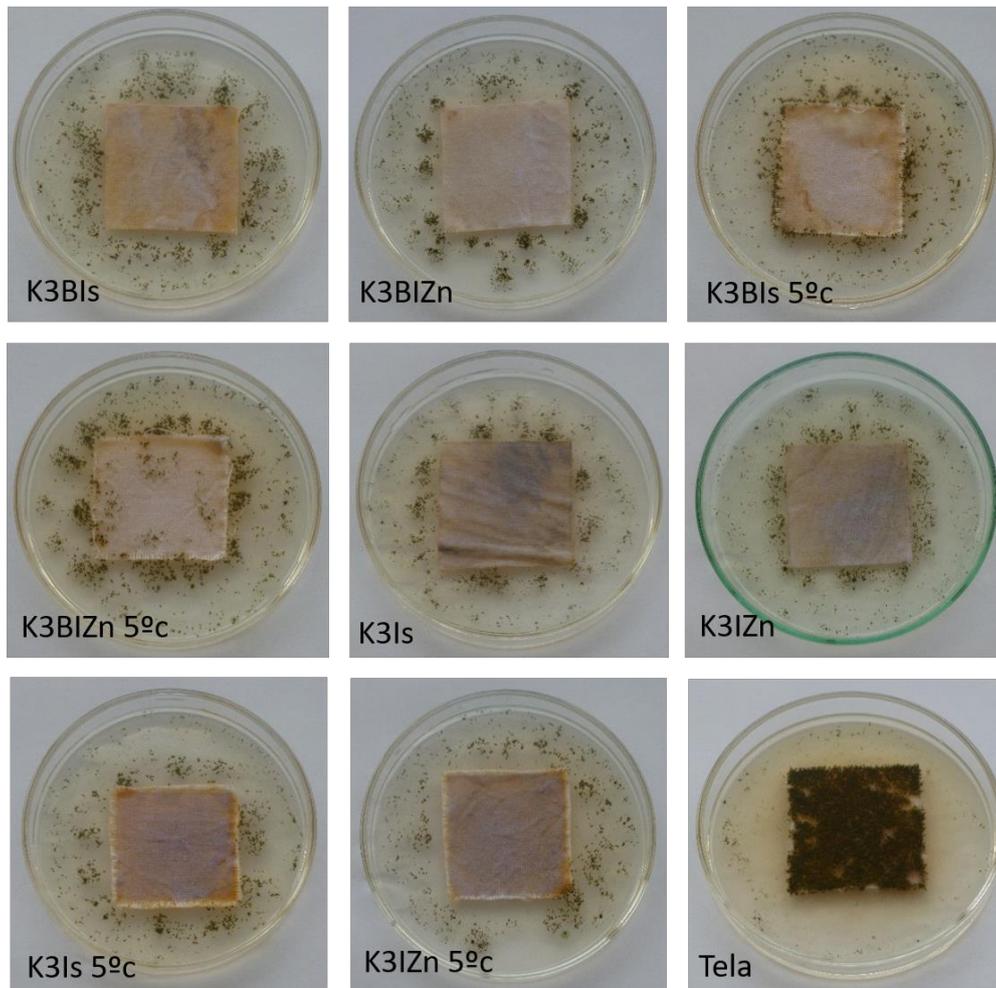


Figura 4. 17. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método sol-gel frente a *C. globosum*.

En la Figura 4.18 y Figura 4.19, se muestran las fotografías obtenidas del ensayo con *C. globosum* a través de la lupa y el SEM, respectivamente. En la Figura 4.18 se puede observar una diferencia notoria de las telas impregnadas con respecto a la tela control (última fotografía, columna tercera). Además, se puede observar diferencias entre las telas impregnadas con sílices obtenidas a partir de la hidrólisis ácida y básica, con Ag y Zn en su contenido, predominando la inhibición en las primeras y obteniéndose mejores resultados frente a los ciclos de lavado.

Para la Figura 4.19, las micrografías de SEM evidencian los resultados analizados anteriormente, donde no hay crecimiento para el hongo *C. globosum*, en algunas muestras es 0 el crecimiento y solo se observa la textura de la tela de algodón usado.

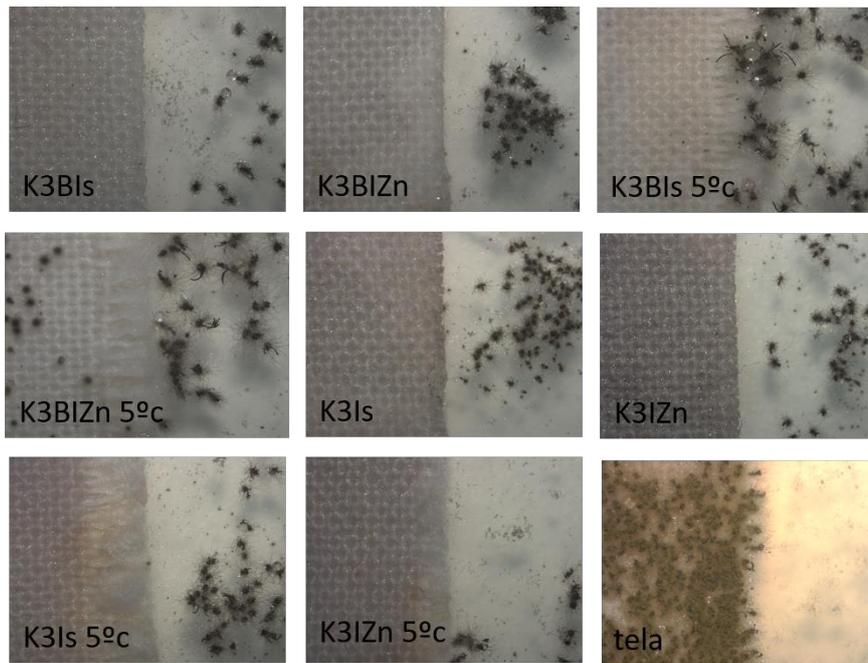


Figura 4. 18. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *C. globosum*.

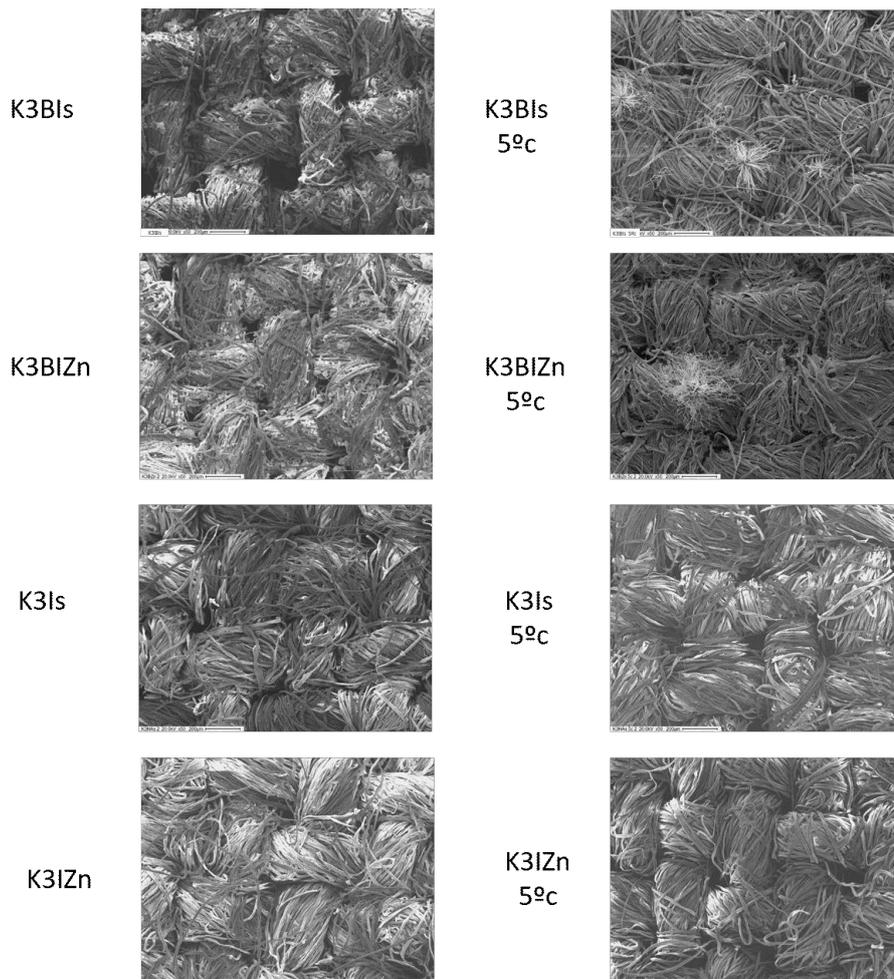


Figura 4. 19. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *C. globosum*.

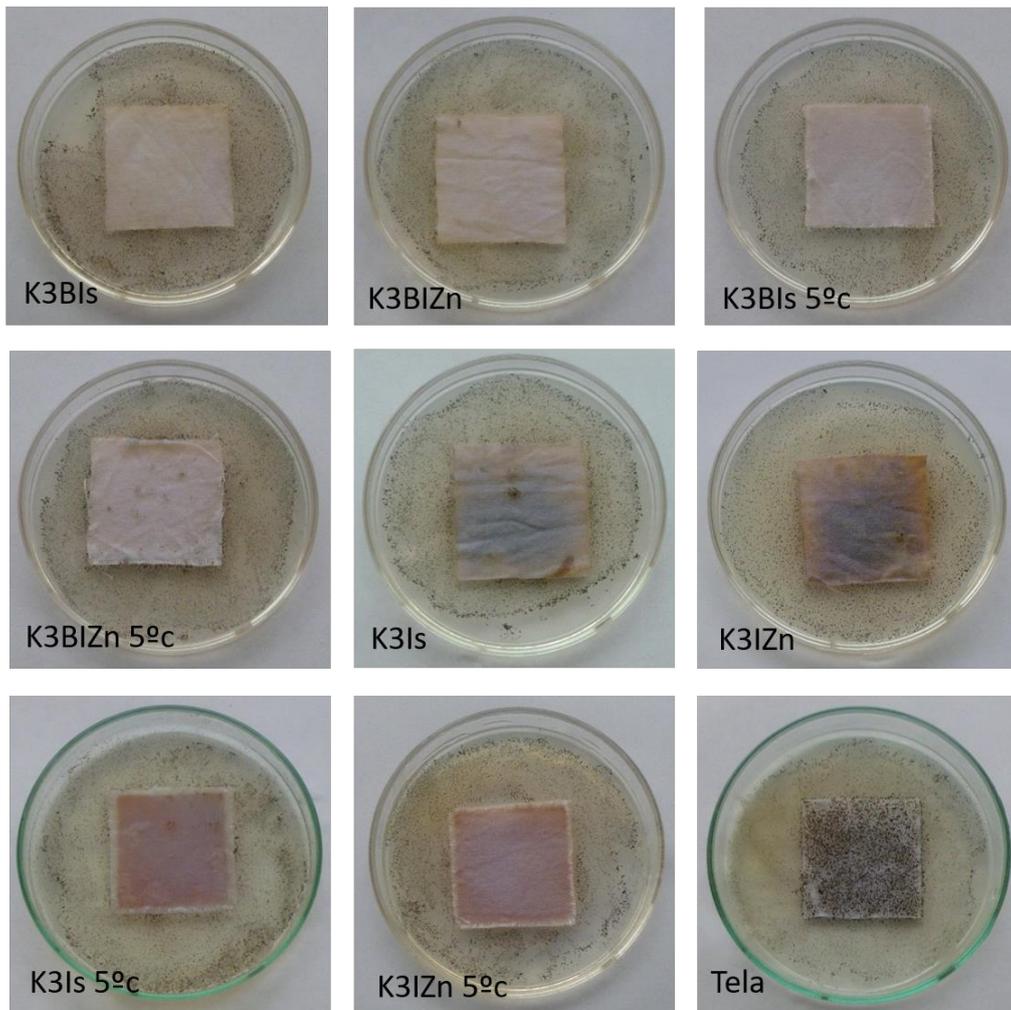


Figura 4. 20. Ensayo antifúngico de las telas impregnadas con el método sol-gel frente a *Aspergillus* sp.

Para *Aspergillus* sp, en la lupa se pudo observar con más detalle la inhibición de crecimiento sobre las telas impregnadas, que contenían sílice con Ag y Zn, respecto a la tela control (Figura 4.21). Hay que tener en cuenta que este hongo, comúnmente, tiene un crecimiento invasivo y se presenta por todos los lados de la muestra en evaluación cuando la inhibición no es buena. Esta observación permite concluir que se obtuvieron resultados verdaderamente aceptables en las telas ensayadas.

En la Figura 4.22, se muestran las micrografías SEM, donde puede observarse que en la mayoría de las telas impregnadas no hay hifas especializadas en crecimiento. Como para el *C. globosum* se puede concluir que hubo mejores resultados para la hidrólisis ácida que la básica, usando la técnica de impregnación para el caso de Ag. Los mecanismos estipulados, pero no consensuados, para la actividad de Ag fueron discutidos en el Capítulo 3, mientras que un análisis relativo al mecanismo del Zn se encuentra detallado en las Conclusiones junto al sinergismo que provoca la Ag.

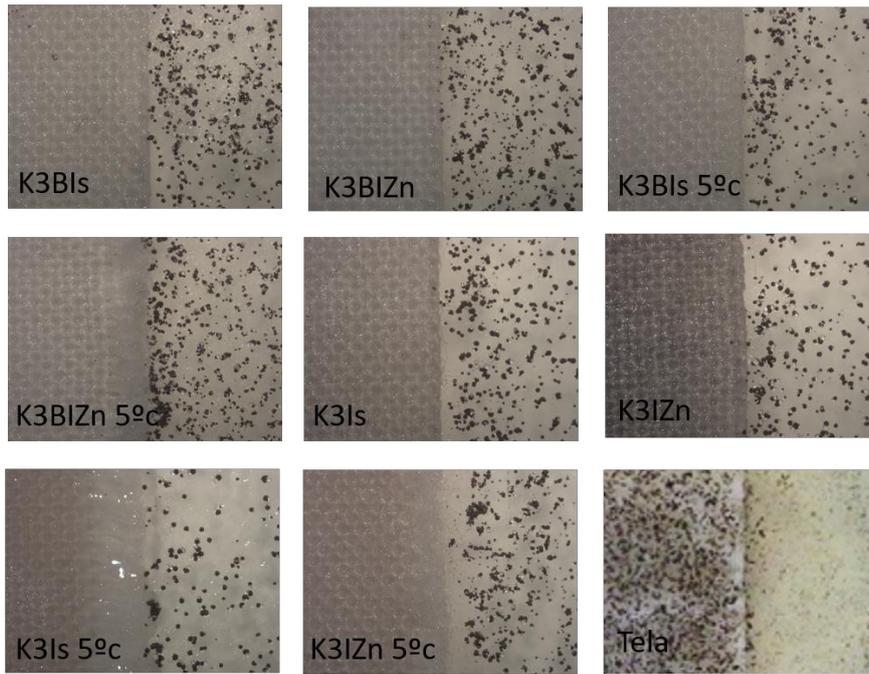


Figura 4. 21. Imágenes observadas con lupa de las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *Aspergillus* sp.

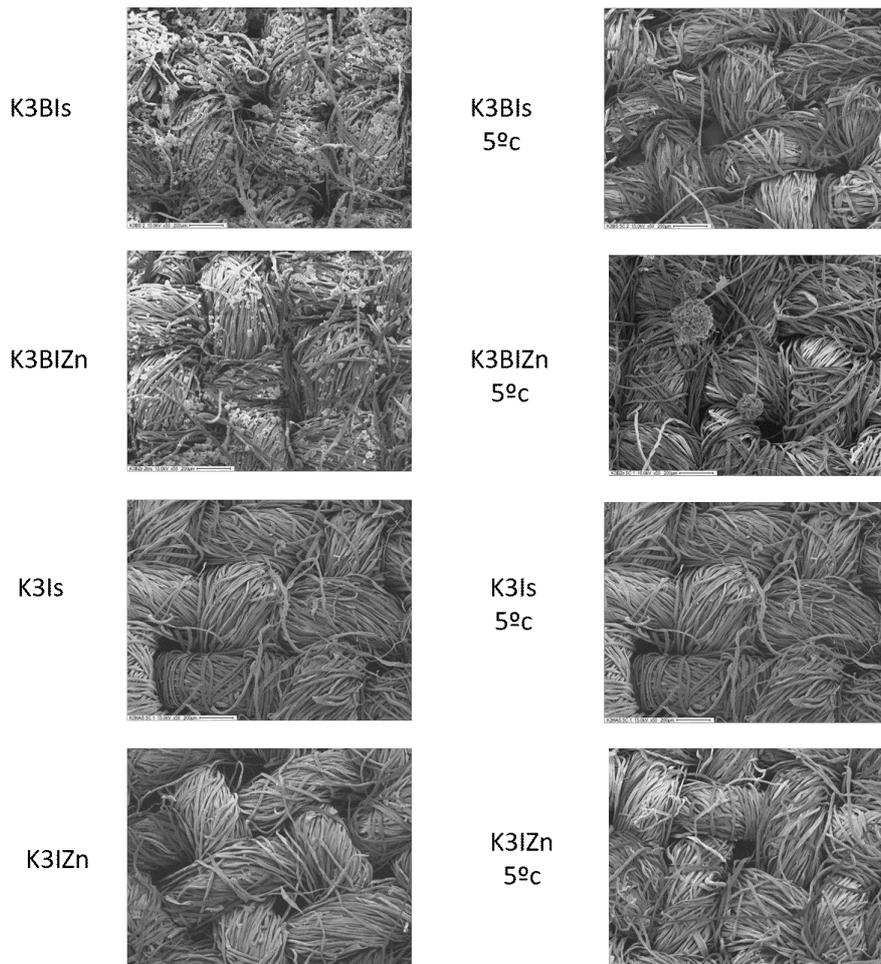


Figura 4. 22. Micrografías SEM de la tela control y las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *Aspergillus* sp.

4.3. Evaluación de la actividad antibacteriana de las telas

Los textiles y la ropa están en contacto permanente con los microorganismos del medio ambiente y la piel humana. En general, los textiles pueden ser un sustrato excelente para el crecimiento microbiano, porque están hechos de materiales orgánicos que proporcionan una buena base para la fijación de la biopelícula y el sudor humano, que es retenido por los textiles, proporciona los nutrientes necesarios para el crecimiento bacteriano. La piel humana contiene una mezcla compleja de microorganismos, incluso con una piel "limpia" que tiene una población típica de entre 100 y 1000 microbios/cm². En estos niveles, los microbios no representan un problema de salud o mal olor. Por el contrario, su presencia y población equilibrada es esencial para la salud humana. Pero cuando se proporcionan las condiciones de crecimiento ideales, los microbios se multiplican rápidamente y pueden causar problemas de manera preferencial con la generación de olores, la pérdida de rendimiento, la decoloración de los textiles y posiblemente la infección. En casos extremos, los microorganismos pueden causar problemas graves, como pudrición de la tela, manchas, olores desagradables y problemas de salud que van desde simples molestias hasta irritación física, sensibilización alérgica, respuestas tóxicas, infecciones y enfermedades. Muchos de los malos olores característicos asociados con el cuerpo humano se deben a la presencia de grandes poblaciones de microorganismos. Por lo tanto, el control de los efectos indeseables de los microbios en los textiles se está convirtiendo en un tema importante en la industria textil. Actualmente, hay mucho interés en los tejidos higiénicos que ofrecen una ventaja con respecto a la limpieza y la prevención del olor como resultado de sus propiedades antimicrobianas o crecimiento bacteriano reducido inherente.

Para la prueba de la actividad antimicrobiana, se lleva a cabo una primera clasificación general del método que se utilizará en función del tipo de evaluación de la población de microorganismos. Reducción al contacto íntimo con un medio de cultivo de agar inoculado con las bacterias de prueba (DIN EN ISO 20645 - 2001, AATCC 147). Si está presente una actividad antibacteriana difusa, o lixiviante, será posible observar una zona clara alrededor de la muestra tratada en comparación con la zona de crecimiento bacteriano alrededor y la muestra de control no tratada después del mismo tiempo de contacto. Sin embargo, este método no puede aplicarse a sustancias antimicrobianas no difusibles o fijas.³⁹²

³⁹²Testing for Antimicrobial Activity in Textiles – Quick Overview

Método de difusión en agar (SN 195920-1992)

Para estudiar la eficacia antibacteriana de las telas impregnadas se realizó el método de difusión a base de agar (SN 195920-1992). Las cepas bacterianas para realizar en ensayo fueron *E. coli* y *S. aureus* (Figura 4.23), fueron seleccionadas por ser abundantes en el medio ambiente y estar relacionadas con patologías que afectan la salud humana. El medio de cultivo MCAB utilizado consiste en 5 g de NaCl, 5 g de extracto de levadura, 10 g de peptona de caseína y 15 g de agar bacteriológico para 1 l de agua destilada. Luego, se prepararon placas con 15 ml del medio de cultivo MCAB y se inocularon con el inóculo previamente preparado, el cual se esparció por toda la placa con hisopos estériles. Por último, se agregaron las telas tratadas y sin tratar. Las placas se incubaron durante 24 h a 37°C^{393,394}.



Figura 4.23. Fotografías de las cepas bacterianas utilizadas en el ensayo.

El inóculo se realizó a partir de cultivos de 24 h que estuvieron en estufa a 37°C. Se obtuvieron suspensiones con solución fisiológica ajustando la turbidez a 0,5 de la escala Mc Farland ($1,5 \times 10^8$ Ufc/ml). Luego se realizó una dilución para obtener una suspensión bacteriana de $1,5 \times 10^6$.

Una vez transcurrido el período de incubación de las placas inoculadas con las cepas seleccionadas se registró la zona de inhibición (ZOI). Los resultados se obtuvieron a partir del promedio de cuatro medidas tomadas a cada triplicado como se muestra en la Figura 4.24. Además, se determinó la desviación estándar entre medidas.

³⁹³ M.D. Balakumaran, R. Ramachandran, S. Jagadeeswari and P.T. Kalaichelvan. In vitro biological properties and characterization of nanosilver coated cotton fabrics e An application for antimicrobial textile finishing Inter. Biodeterioration and Biodegradation 107, 48-55,2016.

³⁹⁴ Leyla Budama, Burçin Acar Çakır, Önder Topel, Numan Hoda. A new strategy for producing antibacterial textile surfaces using silver nanoparticles, Chemical Engineering Journal 228, 489-495, 2013.

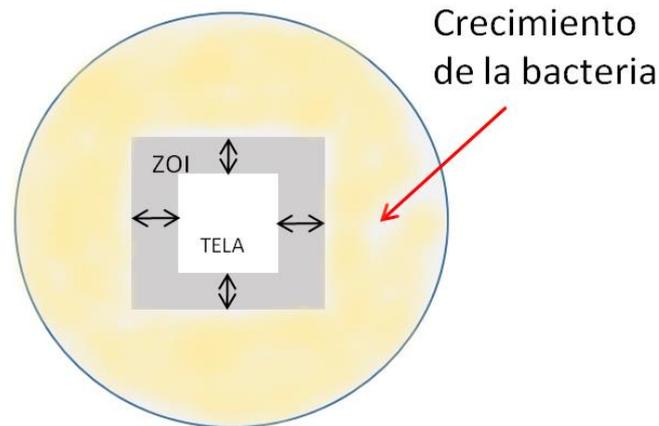


Figura 4.24. Esquema de las medidas obtenidas después de la incubación.

4.3.1. Resultados

4.3.1.1. Método pad-dry-cure

Los resultados de la evaluación antibacteriana de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure obtenidos a partir del método de difusión en agar fueron expuestos en la Tabla 4.7.

Tabla 4. 7. Actividad antibacteriana de las telas frente a *E. coli* y *S. aureus*, conforme al método de difusión a base de agar (SN 195920-1992).

Muestra	Ciclos de Lavados	Zona de Inhibición (mm)	
		<i>E. coli</i>	<i>S.aureus</i>
Tela control	0	0	0
KBI	0	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,4
KBI 1°cl	1	1,2 ± 0,3	1,5 ± 0,4
KBI 5°cl	5	1,1 ± 0,3	1,3 ± 0,3
KBI 20°cl	20	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,2
K3BI	0	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,5
K3BI 1°cl	1	1,5 ± 0,4	1,8 ± 0,4
K3BI 5°cl	5	1,2 ± 0,3	1,2 ± 0,5
K3BI 20°cl	20	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,3

En las Figuras 4.25 y 4.26 se muestran los registros fotográficos del ensayo y de las observadas a través de la lupa de las telas frente a *E. coli*, respectivamente. Se puede observar que hay un halo de inhibición que se identifica como un espacio contiguo a la tela que solo hay medio de cultivo (transparente). No hay diferencias notorias en cuanto a las medidas de la ZOI de las telas que contenían los aditivos a pesar de los ciclos de lavado, por lo tanto se puede concluir que el método de impregnación tiene alta durabilidad frente a los lavados. Teniendo en cuenta los valores de ZOI, $0,6 \pm 0,2$ para KBI y $0,7 \pm 0,2$ para K3BI, se puede decir que recién a los 20 ciclos de lavados hay una disminución en el efecto antibacteriano.

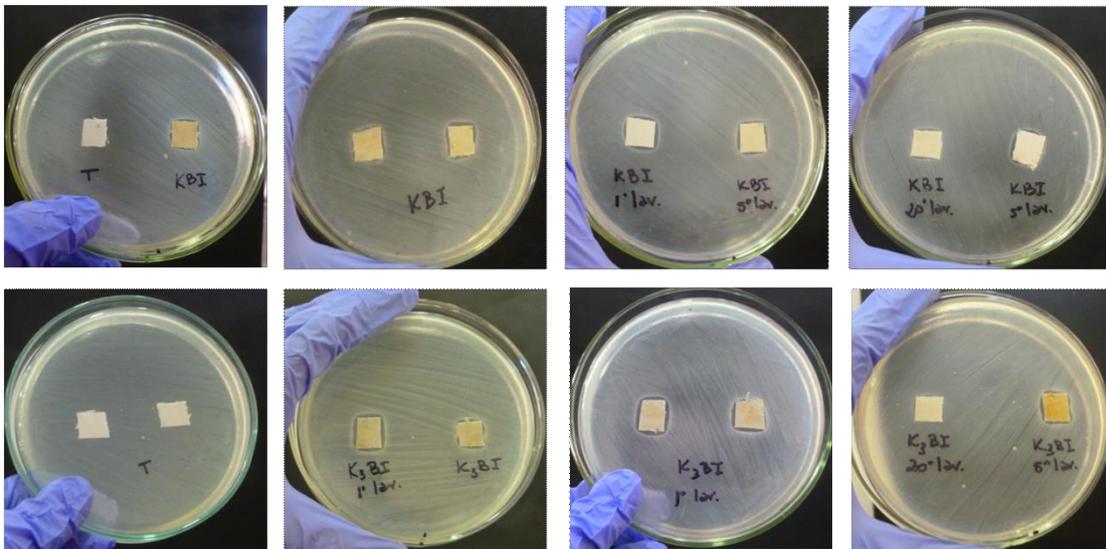


Figura 4.25. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *Escherichia coli*.

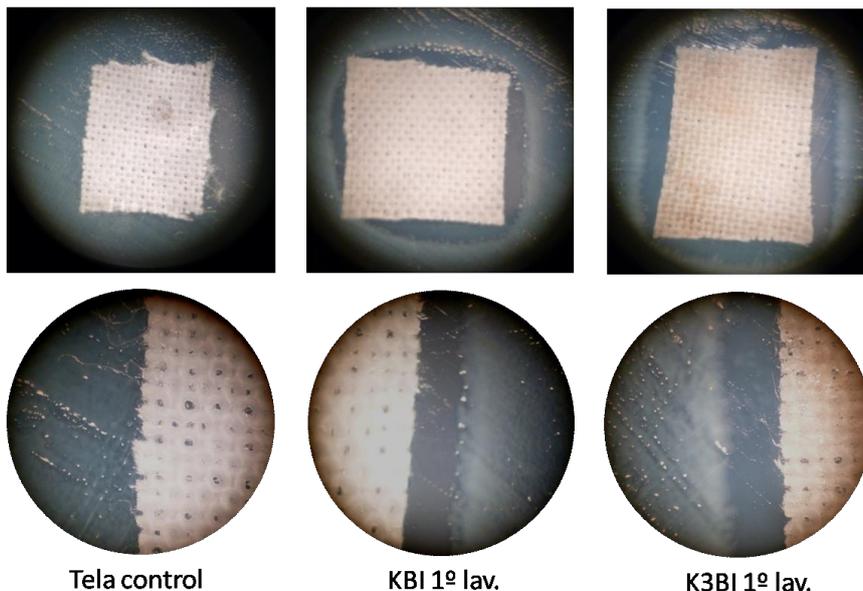


Figura 4. 26. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Escherichia coli*.

En la Figura 4.27 se muestran las fotografías del ensayo de difusión en agar frente a *S. aureus*, en el cual se observa un halo de inhibición para las telas impregnadas con el biocida mientras que en la tela control hay crecimiento en toda la placa. Las fotografías obtenidas a través de la lupa muestran claramente la interfaz de tela-medio de cultivo-crecimiento bacteriano para las telas con biocida, afirmando así el efecto inhibitor de las mismas. Con respecto a los ciclos de lavado, tienen la misma tendencia que lo descrito para *E. coli*, produciéndose un leve descenso en la actividad recién en el ciclo de lavado número 20.

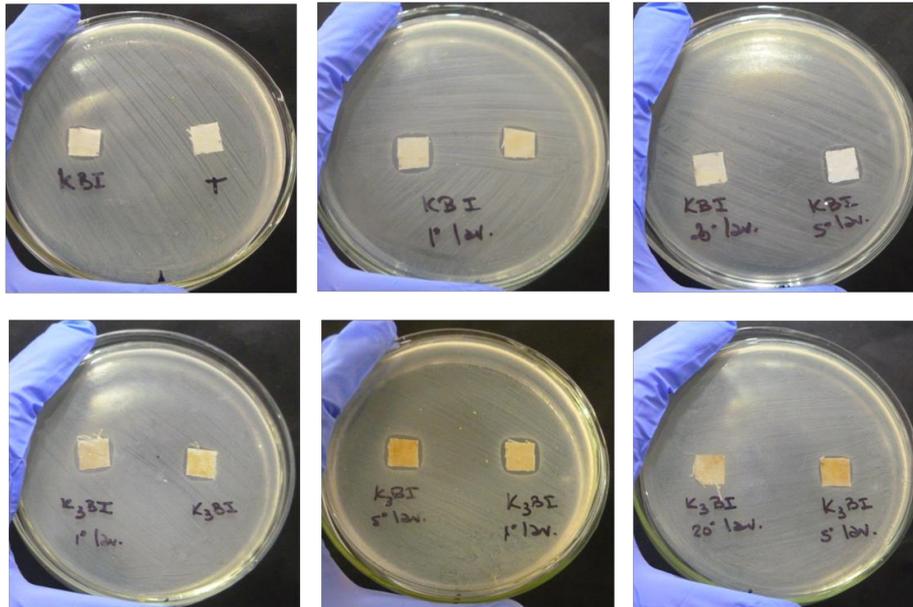


Figura 4. 27. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *Staphilococcus aureus*.

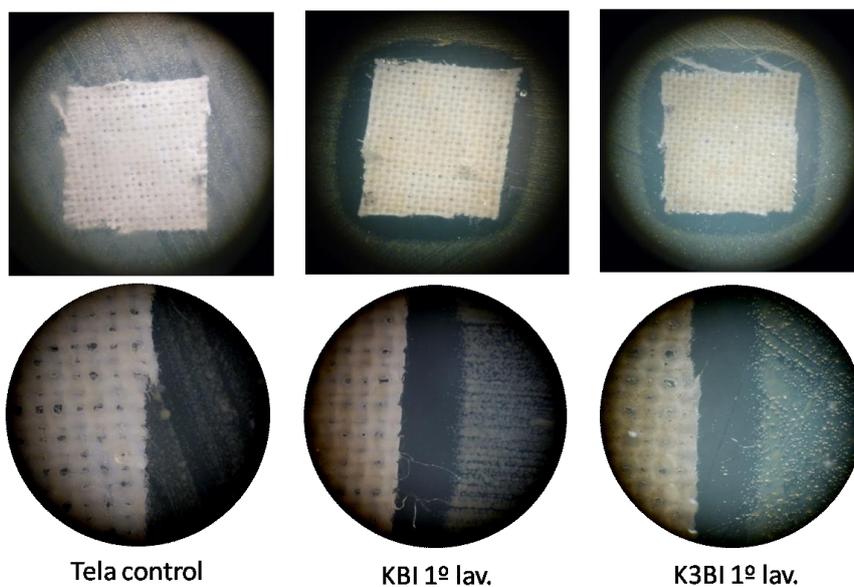


Figura 4. 28. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Staphilococcus aureus*

En la Tabla 4.8. se muestran los valores obtenidos de la actividad antibacteriana de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *E. coli* y *S. aureus*, que contienen ZnO comercial y ZnO extraído de pilas impregnadas, conforme al método de difusión a base de agar (SN 195920-1992). Las telas que contenían el ZnO comercial presentaron una zona de inhibición de 0 para ambas bacterias (crecimiento hasta el borde de la muestra), que persistió hasta el 5 ciclo de lavado. Para las muestras KHAZn (PO) y KHAZn (PC), ZnO extraído de pilas a partir de oxalato y carbonato, tuvieron actividad frente a *E. coli*, $0,9 \pm 0,1$ y $0,8 \pm 0,2$ mm, respectivamente. Esto no persistió en los lavados consecutivos. La actividad frente a *S.aureus* fue nula. En las Figuras 4.29 y 4.31 se muestran los registros fotográficos frente a *E. coli* y *S. aureus*.

Tabla 4. 8. Actividad antibacteriana de las telas impregnadas por el método pad-dry-cure frente a *E. coli* y *S. aureus*, conforme al método de difusión a base de agar (SN 195920-1992).

Muestra	Ciclos de Lavados	Zona de Inhibición (mm)	
		<i>E. coli</i>	<i>S.aureus</i>
Tela control	0	0	0
KHA10Zn	0	0	0
KHA10Zn 1°cl	1	0	0
KHA10Zn 5°cl	5	0	0
KHAZn(PO)	0	$0,9 \pm 0,1$	0
KHAZn(PO) 1°cl	1	0	0
KHAZn(PO) 5°cl	5	0	0
KHAZn(PC)	0	$0,8 \pm 0,2$	0
KHAZn(PC) 1°cl	1	0	0
KHAZn(PC) 5°cl	5	0	0

Se realizaron observaciones en la lupa en aquellas muestras que tuvieron actividad frente a la tela control (Figura 4.30). En conclusión, como antibacteriano el Zn reciclado no presenta actividad, teniendo el mismo comportamiento en las telas impregnadas por este método frente a los hongos ensayados. Puede deducirse, como se dijo anteriormente, que el método de extracción del mismo (vía oxalato o vía carbonato), no son las adecuadas para usar el ZnO resultante como biocida.

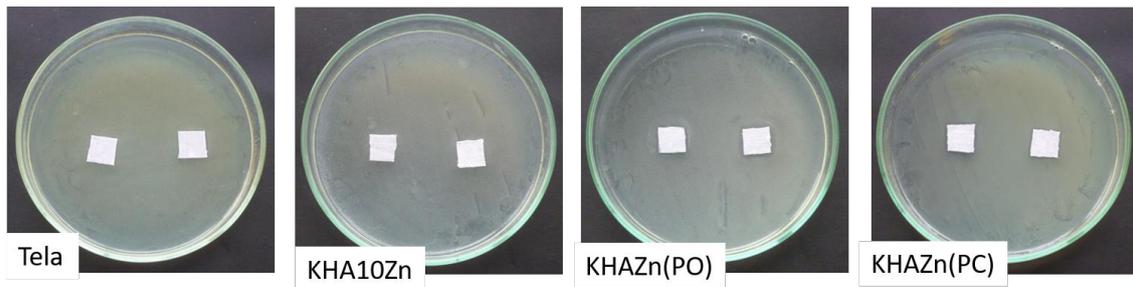


Figura 4. 29. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *Escherichia coli*.

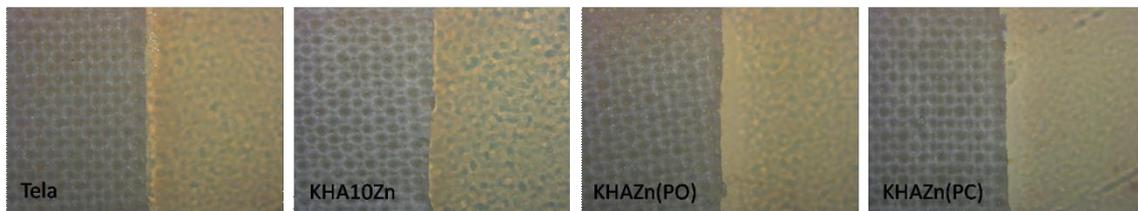


Figura 4. 30. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método pad-dry-cure, ensayadas frente a *Escherichia coli*.

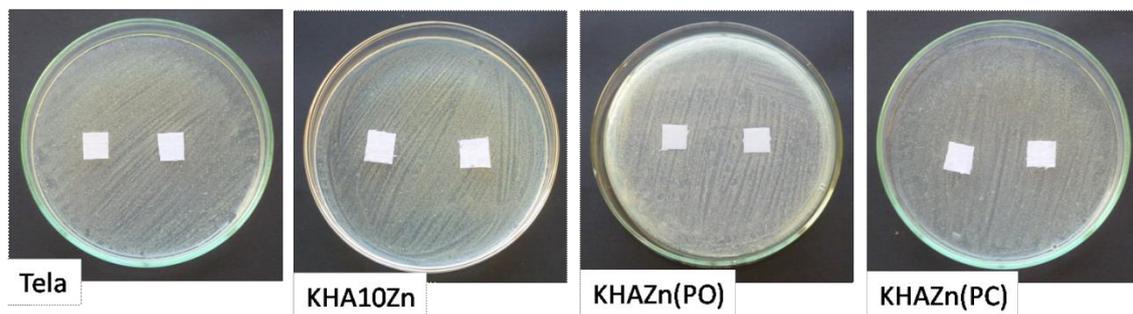


Figura 4. 31. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método pad- dry-cure frente a *Staphylococcus aureus*.

4.3.1.2. Método sol-gel

En la Tabla 4.9 se presentan los datos de los ensayos de la actividad antibacteriana de las telas impregnadas por el método sol-gel frente a *E. coli* y *S. aureus.*, conforme al método de difusión a base de agar (SN 195920-1992). Previamente, se expresó como se evalúa la zona de inhibición (ZOI) después de ser incubados durante 24 horas a 37°C.

Es importante destacar que en tanto en el método pad-dry-cure como en este, la cantidad de muestras ensayadas buscaron reflejar los resultados sin que mediara error en las medidas. Así como los cuantiosos ciclos de lavado que permitieron observar la adhesión de la muestra a la tela con su posterior evaluación.

Tabla 4. 9. Actividad antibacteriana de las telas impregnadas por el método sol-gel frente a *E. coli* y *S. aureus*, conforme al método de difusión a base de agar (SN 195920-1992).

Muestra	Ciclos de Lavados	Zona de Inhibición (mm)	
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Tela control	0	0	0
K3BIs	0	2,1 ± 0,3	2,4 ± 0,2
K3BIs 1°cl	1	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,5
K3BIs 5°cl	5	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,3
K3BIs 20°cl	20	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,2
K3BIZn	0	1,8 ± 0,2	2,1 ± 0,2
K3BIZn 1°cl	1	1,6 ± 0,3	2,1 ± 0,1
K3BIZn 5°cl	5	0,9 ± 0,3	0,8 ± 0,3
K3BIZn 20°cl	20	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,2
K3Is	0	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2
K3Is 1°cl	1	3,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3
K3Is 5°cl	5	2,6 ± 0,3	2,2 ± 0,2
K3Is 20°cl	20	3,2 ± 0,4	2,1 ± 0,3
K3IZn	0	2,4 ± 0,4	2,4 ± 0,7
K3IZn 1°cl	1	2,9 ± 0,2	3,2 ± 0,4
K3IZn 5°cl	5	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,2
K3IZn 20°cl	20	2,6 ± 0,2	2,0 ± 0,2

En la Figura 4.32 y 4.33 se muestran los registros fotográficos de los ensayos de las telas antimicrobianas obtenidas por el método sol-gel frente a *E. coli* y *S. aureus*, respectivamente.

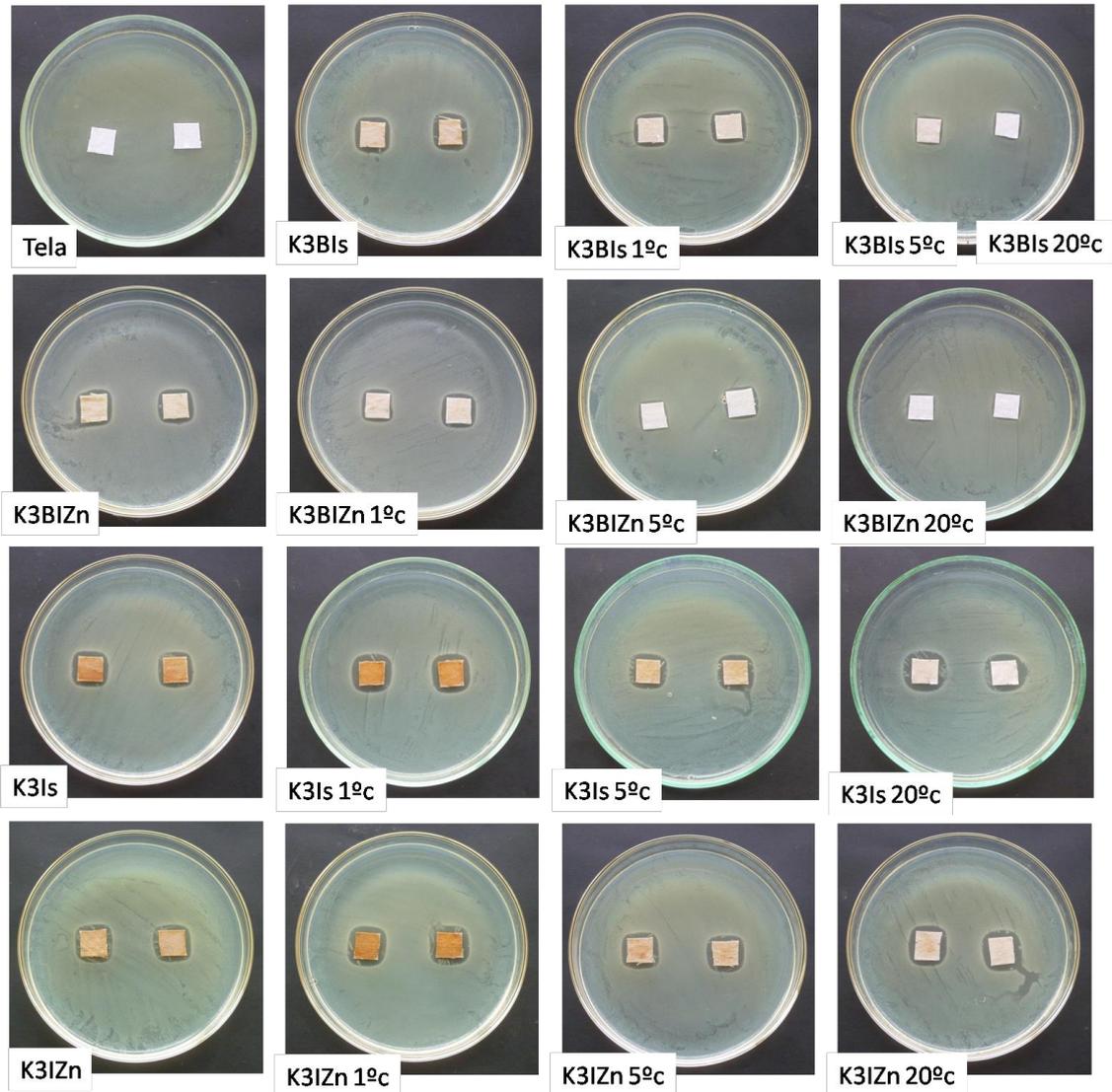


Figura 4. 32. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método sol-gel frente a *Escherichia coli*.

Las imágenes observadas con lupa se muestran en la Figura 4.33 y 4.35 tanto para *E. coli* como para *Staphilococcus aureus*, en ellas se puede observar claramente la interfaz de tela-medio de cultivo- crecimiento bacteriano en comparación con la tela control. A partir de los registros fotográficos y de los datos de la Tabla 4.9 se puede considerar que fueron efectivas las telas con los aditivos que contenían Ag y Ag/ZnO, tuvieron gran persistencia ante los ciclos de lavados con la solución de sodio laurilsulfato 2 g/l. Además, se puede observar un leve aumento en la actividad de las muestras provenientes de la hidrólisis ácida que se corresponden con los resultados obtenidos en la actividad antifúngica.

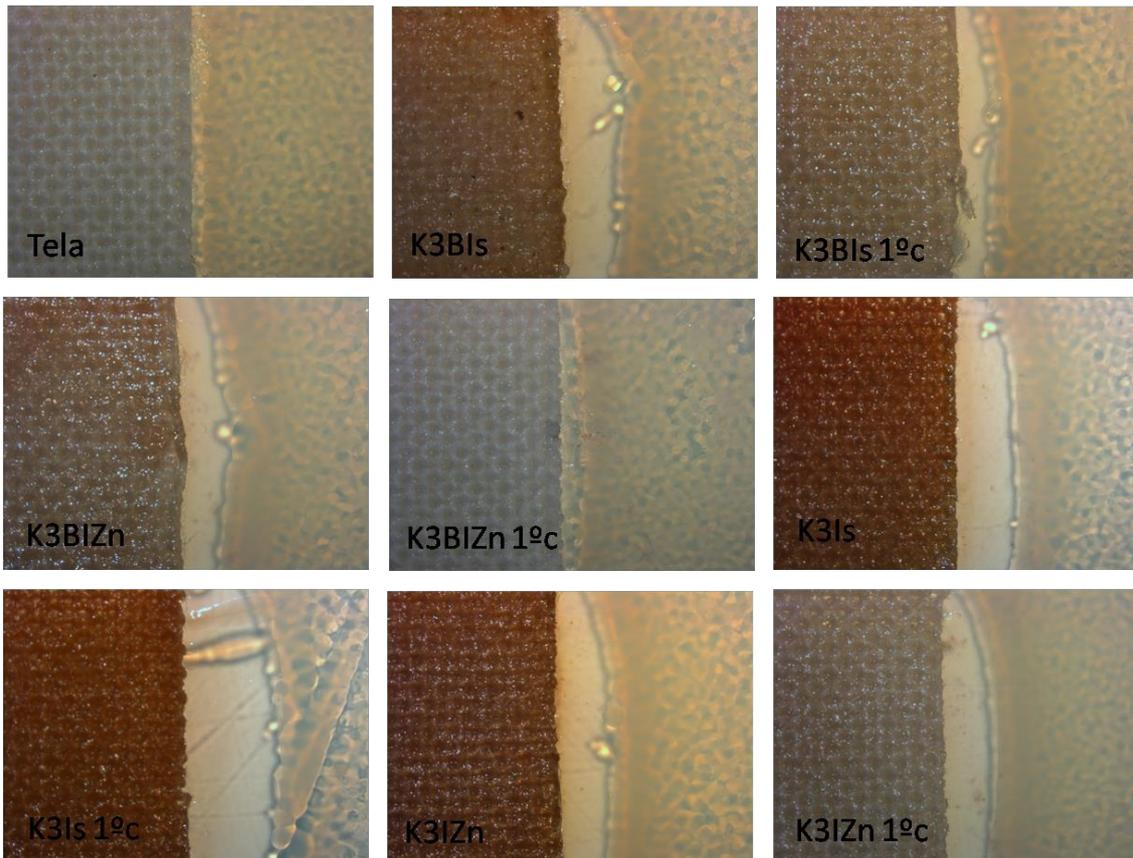


Figura 4. 33. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *Escherichia coli*.

Como cierre de este capítulo se puede concluir que se pudieron obtener telas antimicrobianas a partir de los métodos pad-dry-cure y sol-gel, usando las muestras sintetizadas en base sílice con Ag y ZnO. La tela de algodón usada fue evaluada en ensayos antifúngicos con las cepas *C. globosum* y *Aspergillus sp.*, de acuerdo con el método estándar modificado DIN 5393, y por los ensayos antibacterianos a través del método de difusión a base de agar (SN 195920-1992), frente a *E. coli* y *S. aureus*.

Por otra parte, el método con mejores resultados fue el de sol-gel, tanto para la inhibición de las cepas fúngicas como las bacterianas. Además, se tuvo un alto grado de persistencia de los aditivos después de los ciclos de lavado ante los ensayos antimicrobianos, registrándose inhibición hasta los 20 ciclos.

Debido a que la mayor parte de los trabajos se enfocan en el efecto inhibitorio de la Ag frente a bacterias, los mecanismos de inhibición o letalidad de las superficies con compuestos antifúngicos, son poco conocidos.

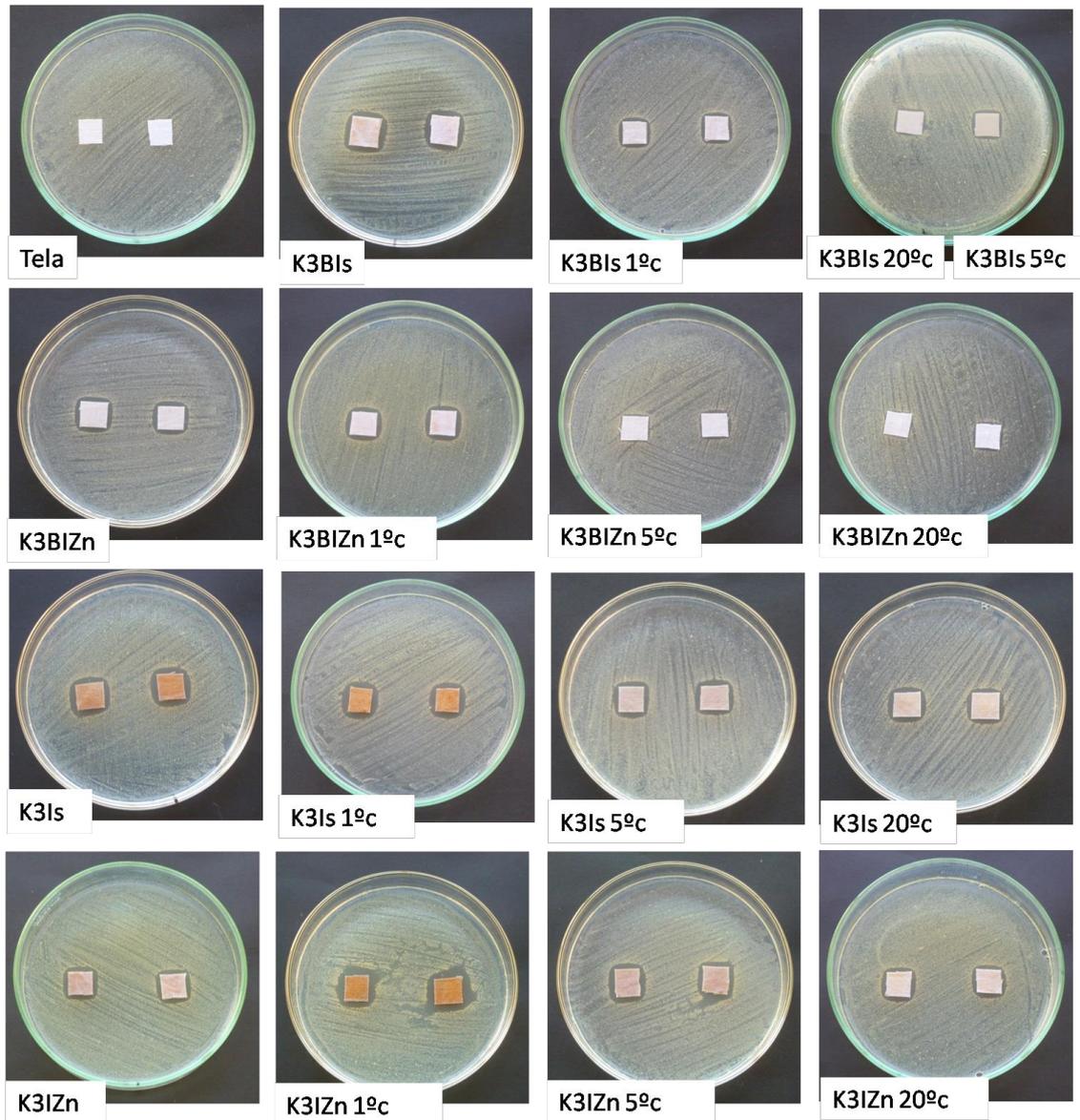


Figura 4. 34. Ensayo antibacteriano de las telas impregnadas con el método sol-gel frente a *Staphylococcus aureus*.

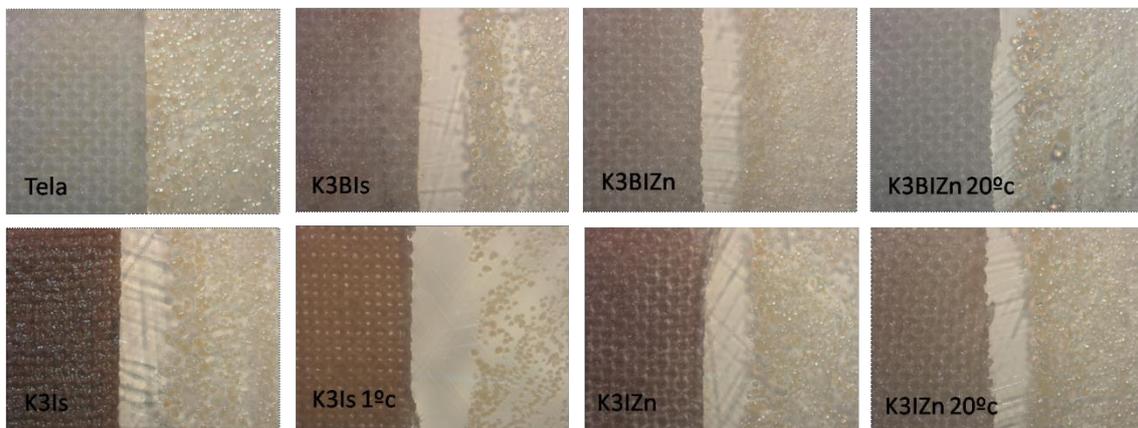


Figura 4. 35. Imágenes observadas con lupa de la tela control y las telas impregnadas con el método sol-gel, ensayadas frente a *Staphylococcus aureus*.

Pero se observa, en prácticamente todos los trabajos de esta temática, una generalización de los mecanismos de acción frente a ambos, hongos y bacterias^{395,396,397,398}.

En los últimos años ha habido un esfuerzo por aumentar la investigación sobre telas antimicrobianas, pero la gran mayoría de esas publicaciones se enfocan en investigaciones con bacterias y sólo algunas realizan ensayos de resistencia frente a hongos. Si se revisa el número de investigaciones en general, se observa un marcado aumento en los últimos 5 años. No obstante, el número de investigaciones sobre telas antibacterianas es superior al número de investigaciones sobre telas antifúngicas. Sin embargo, teniendo en cuenta la importancia de las infecciones fúngicas en la salud humana, considerando que la incidencia de las infecciones fúngicas es cada vez mayor y los costos sanitarios asociados son altos, debería enfocarse también los estudios hacia este campo y el interés sobre las telas antifúngicas debería ser cada vez mayor.

Se puede concluir, en términos generales, que se han alcanzado los objetivos propuestos, ya que se lograron sintetizar materiales antifúngicos a través de un método de obtención simple y rápido, como es el método sol-gel, el cual permitió la inclusión del biocida en matrices oxídicas. Asimismo, los sólidos sintetizados se pudieron incorporar de manera efectiva en la preparación de las telas antimicrobianas.

En pocas palabras, en el presente trabajo de Tesis, se lograron preparar nuevos materiales que pueden proporcionar soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas, como la de los materiales, de síntesis y procesos amigables con el ambiente y mejoras en la calidad de la salud, ya que el deterioro de los materiales textiles tiene un efecto negativo sobre la salud humana.

³⁹⁵ Kim, K.J., Sung, W.S., Suh, B.K., Moon, S.K., Choi, J.S., y col., Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*. *Biometals*, 22, 235-242, 2009.

³⁹⁶ Rai, M., Yadav, A., Gade, A., Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 76-83, 2009.

³⁹⁷ Egger, S., Lehmann, R.P., Height, M.J., Loessner, M.J., Schuppler, M., Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material. *Applied and Environmental Microbiology*, 75, 2973-2976, 2009.

³⁹⁸ Knetsch, M.L.W., Koole, L.H., New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles. *Polymers*, 3, 340-366, 2011.



CAPÍTULO 5

Conclusiones y Perspectivas Futuras



6.1. Conclusiones

Este trabajo de Tesis está enfocado a la preparación de nuevos materiales que puedan proporcionar soluciones al control de enfermedades y deterioro de materiales producidas por diferentes agentes infecciosos, como hongos y bacterias. Para ello se sintetizaron sílices modificadas mediante la inclusión de Ag y ZnO, este último extraído de pilas en desuso, a través del método sol-gel, para luego ser adicionadas como aditivos antimicrobianos para la obtención de telas antimicrobianas.

En el Capítulo 2, Parte I se presentan las muestras sintetizadas de sílices con diferentes concentraciones de Carbón, proveniente del reciclado de las pilas en desuso, la cantidad de TEOS, Etanol, ácido acético y H₂O es la misma al aumentar la cantidad de Carbón adicionada a las mismas. Mediante XRD se confirmó el carácter amorfo de las muestras de sílice con Carbón, que presentan solamente amplios picos en el intervalo 15-30° 2θ y se observó la banda ubicada alrededor de 23° 2θ, que es la difracción típica de este tipo de sílice. Como conclusión parcial puede observarse la estructura amorfa de la sílice, independientemente de la cantidad de C que contenga. En relación a las áreas superficiales, cabe destacar que la muestra de sílice pura presenta un área mayor que aquella que contiene la menor cantidad de carbón, esto puede deberse a que se produzca una aglomeración en la boca de los poros del sólido obtenido para esta muestra. Si se comparan las otras dos muestras con Carbón, el aumento del área superficial es coincidente con la cantidad de carbón incluida. En el caso de los FT-IR presentados para estas muestras, las bandas podrían estar solapadas por las de la sílice, ya que la cantidad de Carbón en las muestras es relativamente baja en las tres cantidades usadas. Mediante SEM, las micrografías correspondientes a la muestra sintetizada con mayor cantidad de Carbón evidencia la presencia de aglomerados, que podrían atribuirse a los elementos que acompañan al Carbón, proveniente de las pilas en desuso. Para el caso de las muestras funcionalizadas con APS, podría concluirse que la funcionalización de las muestras obtenidas con TEOS como precursor, ácido acético como catalizador y dopadas con diferentes cantidades de Carbón poseen propiedades similares a las muestras que no son tratadas con el funcionalizante, es decir, que la caracterización de las

muestras sin APS son similares a las obtenidas en funcionalización. Posteriormente, los sólidos obtenidos previamente fueron puestos en contacto con una solución de nitrato de plata (AgNO_3), usando el método de impregnación a humedad incipiente. Para asegurar el contenido de Ag en las muestras se hizo EDX en la muestra con mayor contenido de Carbón, confirmando la presencia de Ag cuando se realiza la técnica de impregnación.

En la Parte II las relaciones de TEOS, Etanol, hidróxido de amonio y H_2O es la misma al aumentar la cantidad de Carbón adicionada que cuando se usó ácido acético. La sílice obtenida se torna homogéneamente más oscura, manteniendo una estructura de polvo y no de gel vidrioso como en el caso de la síntesis usando hidrólisis acida. Respecto a la acidez de las muestras, se observa que los valores obtenidos se mantienen más cercanos a los valores de la sílice pura que a los del Carbón, como era esperable por las pequeñas cantidades que se adicionaron no pudiendo interferir en la red silícea. Para la funcionalización de las muestras, en el caso de las micrografías TEM, puede decirse que se visualiza la presencia de partículas de Ag dentro de la matriz de sílice y encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm, apreciando que la distribución de las partículas de plata es uniforme.

En la Parte III, el procedimiento de síntesis fue equivalente al descrito previamente para las muestras sintetizadas con ácido acético o hidróxido de amonio como catalizador, para obtener hidrólisis ácida o básica, según corresponda y TEOS como precursor, realizándose el agregado de acetato de plata o nitrato de plata, en solución etanólica, con y sin agregado de Carbón extraído de las pilas. Es notoria la diferencia entre la sílice obtenida en la Parte I (KHA) y en esta ((KI, Parte III), aunque ambas son obtenidas con hidrólisis ácida. La muestra KI pierde la gelificación vidriosa posiblemente por la incorporación de la sal de Ag, que implicaría la incorporación a la red silícea de una mayor cantidad de iones acetato y se volvería más blanca debido a que la Ag se mantendría como catión y no como Ag^0 . Cuando KI es molida tiene un contraste sustancial con la sílice que posee Carbón, aquí la coloración grisácea puede deberse a la incorporación del Carbón, como se explicó en la Parte I. Por medio de la

microscopia TEM se visualizó la presencia de partículas de Ag en los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. Se aprecia que la distribución de las partículas es más uniforme en el caso de los sólidos de la muestra KI, en concordancia con lo visto en el mapeo por SEM.

Posteriormente, se sintetizaron las muestras de sílice con ácido nítrico y nitrato de plata, sin Carbón y con un 10% del mismo. En relación a las propiedades acidas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico en lugar de ácido acético, se observaron valores de E_i muy semejantes a los de la sílice pura, esto estaría relacionado con la acidez de los OH terminales de la sílice por la poca cantidad de sal de Ag que se agrega y que luego torna a Ag^0 . Por medio de la microscopia TEM se visualizó la presencia de partículas de Ag en los materiales sintetizados siendo su tamaño heterogéneo, pero encontrándose la mayoría en el orden de los 10 nm. En concordancia con lo visto en el mapeo por SEM, la muestra con Carbón tiene el mismo comportamiento descrito previamente, con los aglomerados en la red de sílice y la distribución de Ag.

En paralelo se sintetizaron las muestras de sílice con hidróxido de amonio y nitrato de plata, sin Carbón y con un 10% del mismo. En el caso de usar hidróxido de amonio, en la microscopia SEM se puede apreciar que las partículas de morfología mayoritariamente laminar (Parte I) se tornan redondeadas como en la Parte II.

En la Parte IV se realiza la síntesis de sílices por el método sol-gel usando como catalizador ácido acético glacial y agregado de óxido de zinc comercial a modo comparativo con el ZnO obtenido mediante el reciclado de las pilas en desuso. Las muestras son obtenidas mediante hidrolisis acida y manteniendo la misma proporción de TEOS, HAc y Etanol, para obtener una base sílice semejante a la KHA, obtenida en la Parte I. Cabe destacar que el ZnO es un óxido anfótero, pues es soluble en ácidos y alcohol. La muestra que contiene acetato de Ag, posee una coloración amarronada que estaría indicando la posibilidad que el catión Ag pase a Ag^0 , en el medio de formación del gel de sílice, como se indicó en la Parte III al incluir Ag, en forma de sal (nitrato de plata), en la síntesis acida (ácido nítrico). Esta muestra estaría indicando que la hidrolisis acida junto con la buena

movilidad de electrones del ZnO inducen a la formación de Ag^0 , dependiendo de las variables de la síntesis, en este caso el dopado con ZnO podría influir en los enlaces de la red de sílice dejando estos enlaces con electrones que cumplan la función de reacciones redox en el entorno del catión Ag^{+1} . Para conocer mejor la distribución de los diferentes elementos en la muestra conteniendo Ag y ZnO, se realizó un mapping de Si, Ag y Zn. Aquí se puede observar que la sílice es mayoritaria, como se ha dicho en las caracterizaciones anteriores, la Ag se encuentra en lo que podemos considerar un aglomerado de ZnO puro con mezcla del catión Zn disuelto en el medio (etanol), mientras se realizaba la síntesis. Esto podría corroborarse en el mapping del Zn.

Para estudiar el comportamiento del ZnO comercial se sintetizaron muestras usando hidrolisis básica. Las muestras son obtenidas manteniendo la misma proporción de TEOS, hidróxido de amonio y etanol, para obtener una base sílice semejante a la KBA (Parte II). Puede observarse que los polvos de las muestras con diferentes contenidos de Zn presentan un color blancuzco, con similitud en su morfología. En tanto que la muestra con adición de Ag, es un poco más apagada en su coloración blanquecina y con tendencia a la aglomeración. Este cambio de color puede deberse, como se dijo anteriormente, a la buena movilidad de electrones del ZnO que inducen a la formación de Ag^0 . Para el caso de las áreas superficiales, el ciclo de histéresis es mucho menos ancho que el correspondiente a las muestras obtenidas con hidrolisis acida, lo que podría deberse a la baja área superficial y al pequeño tamaño de los poros de los sólidos obtenidos. De acuerdo a literatura (Parte IV), la concentración de NH_4OH modifica el tiempo de gelificación, este disminuye notablemente y afecta el crecimiento de las partículas primarias y/o aglomerados. Como consecuencia, los tamaños de partículas primarias disminuyen de tamaño, el volumen es menor afectando la porosidad de los geles sintetizados. Esto podría estar ocurriendo en la síntesis básica de las muestras con óxido de zinc.

En la Parte V se sintetizaron sílices por el método sol-gel, usando un catalizador ácido y agregando óxido de zinc extraído de pilas. Para obtener el óxido de zinc se llevaron a cabo dos síntesis en la extracción del mismo, una proveniente del carbonato de zinc (PC) y otro del oxalato de zinc (PO)

(Experimental). Puede observarse que el ZnO proveniente de la síntesis con oxalato (PO) presenta un color amarillento, en tanto que la muestra obtenida a través del carbonato es de una coloración amarillo amarronada más opaca que la anterior. Aquí existe una diferencia respecto del ZnO comercial que es de color blanco, induciendo a que estos sólidos contienen impurezas provenientes de las síntesis correspondientes. Para el caso de las muestras, en ambos casos, presentan una textura similar y de color blanquecino, pero no se observa similitud con la sílice pura a pesar de mantener las proporciones en las variables para la hidrólisis ácida. En relación a las micrografías TEM, para el ZnO(PC) puede verse que existe una distribución de aglomerados mientras que para el ZnO(PO) la morfología es tipo aglomerado de pequeñas estructuradas en forma de conjunto compacto.

En el Capítulo 3, con el objetivo de evaluar la eficiencia antimicrobiana de las matrices síliceas sintetizadas se tomó la determinación de obtener bioindicadores específicos a partir de telas biodeterioradas. En tal sentido, se seleccionaron aislados de cepas fúngicas a partir de estas telas. La evaluación antifúngica de las muestras síliceas modificadas se realizó utilizando el método de inhibición en placa, el cual permite determinar el porcentaje de inhibición del crecimiento fúngico. Las cepas fúngicas utilizadas fueron *Chaetomium globosum*, *Aspergillus* sp. y *Cladosporium* sp.

Para el ítem 3.3.1. Parte I, la mayor inhibición corresponde a la muestra K3HAf2Ag, para los tres hongos ensayados. Además, puede mencionarse que para *Chaetomium globosum* la muestra KHAfAg tiene un porcentaje de inhibición semejante a la muestra que contiene la mínima cantidad de Carbón, la K1HAf2Ag. En el caso del *Aspergillus* sp., las muestras con Ag cuyo contenido de Carbón aumenta presentan un porcentaje de inhibición semejante. Por último, para *Cladosporium* sp. todas las muestras ensayadas presentan un porcentaje de inhibición que va de un valor cercano al 60% (muestra K2HAf2Ag) hasta el un valor que supera el 90 % correspondiente a la muestra K3HAf2Ag.

Para el ítem 3.3.2. Parte II, para el hongo *Cladosporium* sp se obtuvo un valor de inhibición en todas las muestras superior al 90%. Para *Aspergillus* sp. se destacan las muestras KBf2Ag, K1Bf2Ag y K2Bf2Ag, con porcentajes

entre 25 y 30%. Todas las muestras poseen alto contenido de Ag y la concentración de Carbón varía de la mínima a la media, pudiendo ser indicativo que es la cantidad de Ag en la muestra la que otorga la inhibición. Para el caso del *Chaetomium globosum* la muestra KBfAg es la que presenta el porcentaje de inhibición más alto.

Para el ítem 3.3.3., los resultados obtenidos de las muestras frente a los tres hongos ensayados, presentan un acrecentamiento en el porcentaje de inhibición debido al aumento de la concentración de Ag en las mismas. El comportamiento de las mismas, independientemente de la hidrólisis ácida o básica, es singularmente semejante para cualquiera de los tres hongos, esto implica que independientemente de la morfología o textura, tanto como del área superficial de las muestras ensayadas, la variable para la inhibición es la presencia de Ag en todas ellas. El orden de inhibición de las muestras para los hongos sería: *Cladosporium* sp., *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp. Como conclusión, no se observaron diferencias significativas entre las muestras funcionalizadas y sin funcionalizar.

Para el ítem 3.3.4. Parte III, cuando se comparan las sílices con catálisis ácida, KI y K3I (catalizadas con ácido acético) con KI2 y K3I2 (catalizadas con ácido nítrico) los % de inhibición son similares y menores al 40%. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en el grado de inhibición en los resultados obtenidos entre las dos formas de incorporación de la sal de plata en el caso de la catálisis ácida. En cuanto a la catálisis básica las sílices impregnadas e incluidas mostraron importantes diferencias, los diámetros de inhibición para *Aspergillus* sp. de las muestras KB4Ag y K3B4Ag (impregnadas con Ag) resultaron de un 10% de inhibición, mientras que en el caso de las incluidas, KBI y K3BI, fueron de 100% y 81%, respectivamente. En el caso de *C. globosum* también se observó un incremento en el % de inhibición para las sílices incluidas llegando en ambos casos al 100%.

Para el ítem 3.3.5. Parte VI, se pudo observar que las muestras que contienen la misma cantidad de ZnO y de Ag, obtenidas mediante hidrólisis ácida (KHA5Zn5Ag) e hidrólisis básica (KB5Zn5Ag) frente a *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp., han presentado gran actividad antifúngica. Para la muestra KB5Zn5Ag hay un 100% de inhibición en ambas cepas y para

KHA5Zn5Ag hay un 65% y 85% de inhibición para *Chaetomium globosum* y *Aspergillus* sp., respectivamente. Si se comparan las muestras con agregado de ZnO solamente, se puede concluir que la actividad presentada por estas muestras está atribuida a la presencia de Ag con una sinergia que le provoca el ZnO, por sus propiedades relativas al movimiento de electrones y posibles reacciones redox.

Para el ítem 3.3.5. Parte V, las muestras con Zn, provenientes de las pilas en desuso, no produce ninguna inhibición frente al hongo seleccionado. Tanto la actividad resultante de la extracción con oxalato (PO) como con carbonato (PC) presentan similitud con el control. La conclusión a la que podría arribarse es que el ZnO usado está contaminado por diferentes sales, de modo que, el contenido de Zn en la muestra podría ser mucho menor al que se está colocando. Este es un punto que debe continuar estudiándose para conocer la verdadera composición de la muestra que llamamos ZnO de las pilas recicladas.

Como conclusión general del Capítulo 3, las muestras impregnadas se encuentran dentro de aquellas que mejores resultados de inhibición presentaron frente a los hongos ensayados. Este comportamiento se podría relacionar con la forma en que fueron preparadas dichas muestras, donde la Ag estaría ubicada en los poros de la matriz, pero con más disponibilidad para entrar en contacto con los hongos, si se comparan con las otras muestras que contienen Ag y no lograron la inhibición que presentaron estas muestras.

Como conclusión general del Capítulo 4 puede decirse que se obtuvieron telas antimicrobianas a partir de los métodos pad-dry-cure y sol-gel, usando las muestras sintetizadas en base sílice con Ag y ZnO. La tela de algodón usada fue evaluada en ensayos antifúngicos con las cepas *C. globosum* y *Aspergillus* sp., de acuerdo con el método estándar modificado DIN 5393, y por los ensayos antibacterianos a través del método de difusión a base de agar (SN 195920-1992), frente a *E. coli* y *S. aureus*.

Por otra parte, el método con mejores resultados fue el de sol-gel, tanto para la inhibición de las cepas fúngicas como las bacterianas. Además, se tuvo un alto grado de persistencia de los aditivos después de los ciclos de

lavado ante los ensayos antimicrobianos, registrándose inhibición hasta los 20 ciclos.

Los principales mecanismos antimicrobianos que se encuentran en la literatura se resumen en la Figura 6.1. La plata puede interactuar directamente con las células microbianas, por ejemplo, interrumpiendo la transferencia de electrones transmembrana, provocando la disrupción y penetrando en la envoltura celular, oxidando componentes celulares, o produciendo productos secundarios (por ejemplo especies de oxígeno reactivas (ROS) o iones de metales pesados disueltos) que causan daños. Es así, que la mayoría de los mecanismos propuestos implican que la plata puede entrar en la célula con el fin de causar daños.

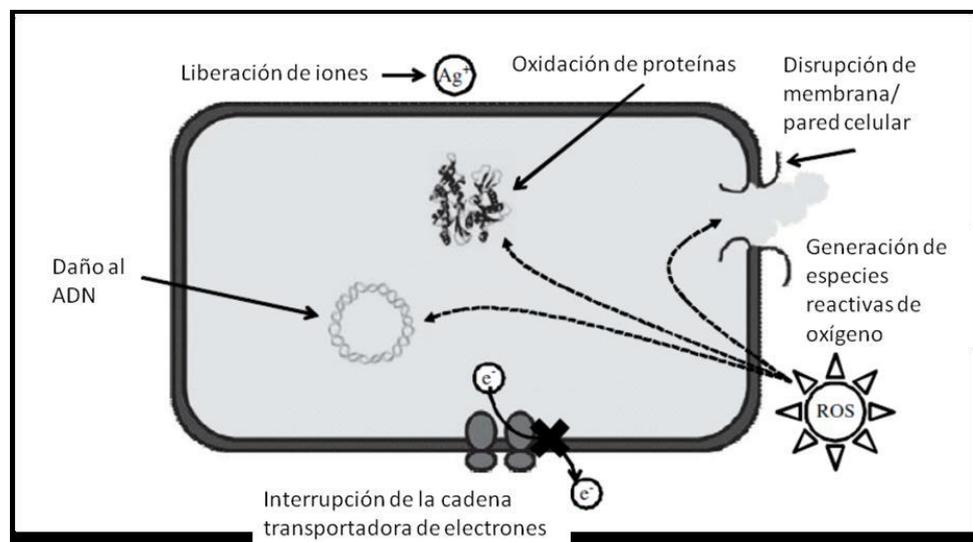


Figura 6.1. Mecanismos de actividad antimicrobiana ejercida por las partículas de plata³⁹⁹

¿Cómo podría un metal como la Ag, o su forma ionizada Ag^+ , conseguir atravesar la membrana celular hidrofóbica para acceder al citoplasma? Desde la perspectiva de una proteína trans-membrana, el ion Ag simplemente parece ser una partícula de tamaño determinado con una carga +1. Es posible que los iones de Ag consiguiesen el acceso al interior de las células a través de proteínas trans-membrana que normalmente

³⁹⁹ Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., y col., Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Water research, 42 (2008) 4591-4602.

funcionan para el transporte de distintos iones. Como dijimos anteriormente, muchos trabajos sostienen que, para que la plata tenga propiedades antimicrobianas debe estar bajo su forma ionizada, siendo la Ag^0 considerada inerte. Pero el contacto con la humedad conduciría a la liberación de iones de Ag, por lo tanto, posiblemente todas las formas o compuestos de Ag contendrían propiedades antimicrobianas en una forma u otra (ionizada o no).

La importancia del ZnO en diversas áreas ha desarrollado un interés global para estudiar su actividad antibacteriana. Las acciones antibacterianas documentadas de ZnO han estimulado un rango considerable de aplicaciones antimicrobianas. ZnO posee propiedades únicas y una excelente estabilidad con larga vida en comparación con los desinfectantes de base orgánica que estimulan su uso como agente antibacteriano.

La estructura de la banda electrónica de ZnO, como material semiconductor, consiste en una banda de conducción (CB) y una banda de valencia (VB). La radiación incidente con fotones de energía superiores a 3.3 eV se absorbe inmediatamente, por lo que los electrones se mueven desde el VB al CB. Esta transferencia de electrones inicia una serie de posibles fotorreacciones, como resultado, se forman orificios positivos (h^+) en el VB mientras que los electrones libres se crean dentro del CB^{400 401 402}. Este orificio positivo (h^+), un oxidante directo y esencial para la creación de radicales hidroxilo reactivos ($\text{OH}\bullet$), sirve como oxidantes principales en el

⁴⁰⁰ O. Seven, B. Dindar, S. Aydemir, D. Metin, M. Ozinel, S. Icli, Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO_2 , ZnO and Sahara Desert dust. *J. Photochem. Photobiol. A* 165(1), 103–107 (2004). doi:10.1016/j.jphotochem.2004.03.005

⁴⁰¹ S. Ahmed, M. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination* 261(1), 3–18 (2010). doi:10.1016/j.desal.2010.04.062

⁴⁰² P.J.P. Espitia, N.d.F.F. Soares, J.S. dos Reis Coimbra, N.J. de Andrade, R.S. Cruz, E.A.A. Medeiros, Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5(5), 1447–1464 (2012). doi:10.1007/s11947-012-0797-6

sistema fotocatalítico^{403 404}. Los electrones en el CB reducen el oxígeno, que es adsorbido por el fotocatalizador⁴⁰⁵. Mientras tanto, Padmavathy y col.⁴⁰⁶ propusieron una asociación entre la reacción de fotones y la actividad antibacteriana en una serie de reacciones que resultan en la producción de moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que penetran en la membrana, causando daños fatales. Sawai et al.⁴⁰⁷ también atribuyó la ruptura de la membrana celular a la peroxidación de los fosfolípidos insaturados como resultado de la inducida por el fotocatalizador H_2O_2 . En la Figura 6.2 se presentan los posibles mecanismos de la actividad antibacteriana de ZnO.

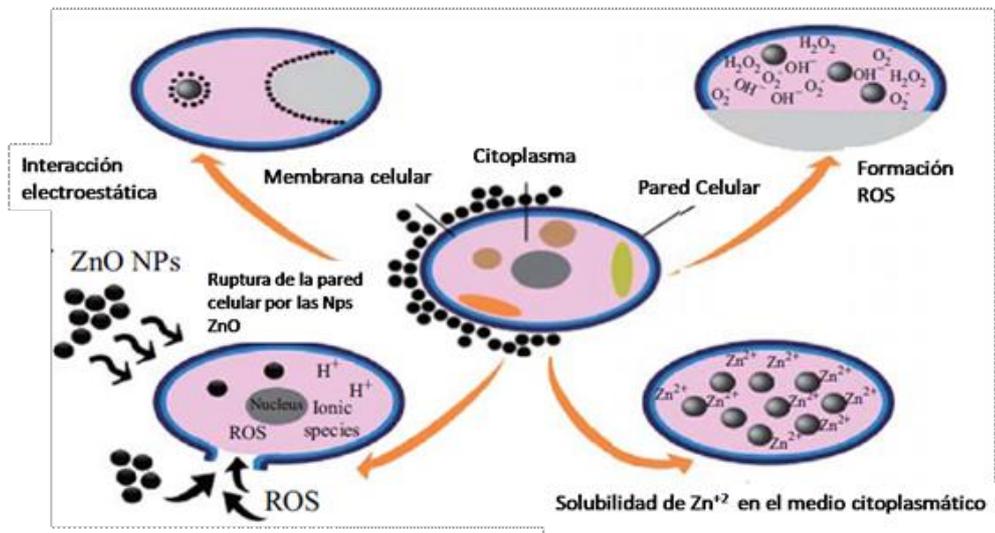


Figura 6.2. Posibles mecanismos de la actividad antibacteriana de ZnO que incluyen:

⁴⁰³ Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J. Nanomater.* 2012, 1–22 (2012). doi:10.1155/2012/624520

⁴⁰⁴ S. Ahmed, M. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination* 261(1), 3–18 (2010). doi:10.1016/j.desal.2010.04.062

⁴⁰⁵ O. Seven, B. Dindar, S. Aydemir, D. Metin, M. Ozinel, S. Icli, Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara Desert dust. *J. Photochem. Photobiol. A* 165(1), 103–107 (2004). doi:10.1016/j.jphotochem.2004.03.005

⁴⁰⁶ N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9(3), 035004 (2008). doi:10.1088/1468-6996/9/3/035004

⁴⁰⁷ J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima, Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *J. Ferment. Bioeng.* 86(5), 521–522 (1998). doi:10.1016/S0922-338X(98)80165-7

formación de ROS, liberación de Zn^{+2} , internalización de ZnO en bacterias e interacción electrostática⁴⁰⁸

Se puede concluir, en términos generales, que se han alcanzado los objetivos propuestos, la obtención de telas antimicrobianas, sintetizando muestras antifúngicas a través de un método de obtención simple y rápido, como es el método sol-gel, obteniendo muestras con base silícea dopando las mismas con Carbón y ZnO obtenido de pilas en desuso, con la inclusión o impregnación de sales de Ag. Asimismo, estas muestras sintetizadas se pudieron incorporar de manera efectiva en la preparación de las telas antimicrobianas.

Aunque todavía hay muchos retos asociados con los materiales con propiedades antimicrobianas, es un área que vale la pena profundizar y emergente de investigación, en particular por la importancia que merece la higiene en la vida de las personas. El mecanismo del efecto bactericida o fungicida de las partículas de Ag/Zn debe ser estudiado en mayor profundidad y consensado, algo que no se ha logrado hasta el momento.

En pocas palabras, en este trabajo de Tesis, se lograron preparar nuevos materiales que abre diferentes caminos hacia la síntesis de aditivos para ser incorporados en diferentes materiales, principalmente telas, dando un fuerte estímulo para continuar este tema de investigación de manera multidisciplinaria.

6.2. Perspectivas Futuras

Se espera continuar con esta línea de investigación y como puntos principales se buscará determinar la concentración inhibitoria de los sólidos evaluados en los ensayos antifúngicos en placa, especialmente cuando se usa ZnO proveniente de reciclaje de las pilas. Por otra parte, realizar variaciones en las concentraciones de la relación Ag/ZnO de los sólidos sintetizados, de manera de minimizar, en su caso optimizar, las cantidades

⁴⁰⁸ Amna Sirelkhatim, Shahrom Mahmud, Azman Seeni, Noor Haida Mohamad Kaus, Ling Chuo Ann, Siti Khadijah Mohd Bakhori, Habsah Hasan, Dasmawati Mohamad, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, Nano-Micro Lett. (2015) 7(3):219–242

para obtener una actividad antimicrobiana factible de incorporar en las telas, partiendo de materiales reciclados.

En la actualidad se investiga la obtención de nanopartículas de metales con especies vegetales, esta línea de investigación resulta interesante para llevar a cabo en los estudios de telas antimicrobianas con nanopartículas impregnadas en forma directa.



Apéndices

Apéndice I. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de características micro-estructurales de sólidos y proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de las muestras, lo que la convierte en una de las técnicas imprescindibles para distintos tipos de estudios, tanto sobre materiales biológicos como en el campo inorgánico.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde 25000-50000 nm hasta aproximadamente 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual⁴⁰⁹. Dicho haz electrónico producido es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, a modo de un pincel que barre la muestra con continuas idas y vueltas. Este movimiento del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional del objeto. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Una imagen originada por estos electrones revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. Por lo tanto, las imágenes que se obtienen con un microscopio electrónico son formadas por los registros de las distintas intensidades de los electrones que atraviesan la muestra. Las imágenes pueden originarse por dos mecanismos diferentes: contraste por difusión o contraste por difracción.

⁴⁰⁹ Renau-Piqueras, J., Faura, M., Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. ISBN 84-88301-88-X



Figura I. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-7500F439⁴¹⁰

Ambos mecanismos son consecuencia de la difusión de los electrones incidentes a través de la muestra. El contraste por difusión se produce por la diferente interacción de los electrones con la muestra, que posee zonas con diferentes densidades. El contraste por difracción se observa en muestras cristalinas. La intensidad difractada, es decir la cantidad de electrones que son "desviados" de la dirección del haz incidente y pasan al haz difractado, está directamente relacionada con la estructura de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Como el tamaño de la pantalla es fijo, una mayor magnificación puede conseguirse reduciendo el área barrida sobre la muestra. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200000x, con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear: el menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

En el caso en que la muestra no sea buena conductora, cuando el haz de electrones incide sobre su superficie se produce una acumulación de electrones generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen. Por lo tanto, para evitar esto, se suele

⁴¹⁰ www.jeolusa.com

recubrir la muestra con una película de material conductor como oro, cobre, oro-paladio, carbono, entre otros.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) permite obtener información química de los elementos presentes en el seno de la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica, realizar un mapeo de los distintos elementos⁴¹¹. El bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía dispersiva en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) o EDX. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultánea de la misma área. Para realizar el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra se deben medir precisamente sus longitudes de onda, o energías, y las correspondientes intensidades.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados en análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones⁴¹². Un espectro EDX consiste sólo en una representación de la frecuencia con la que se reciben los rayos X para cada nivel de energía. En dicho espectro, normalmente, aparecen una serie de picos correspondientes a los niveles de energía para los cuales se han recibido la mayoría de los rayos X. Cada uno de estos picos es único para cada átomo en particular, pudiendo establecerse, de este modo, la correspondencia con un determinado elemento. La información obtenida de esta forma se denomina análisis EDX cualitativo. De este modo, pueden detectarse elementos cuyo número atómico se encuentra entre el del berilio y el del uranio.

En los análisis cuantitativos de muestras planas y bien pulidas, las intensidades de las líneas de rayos X medidas en una muestra se comparan con aquellas originadas en estándares (patrones) de composición conocida. Cuanto mayor sea el pico en el espectro, mayor será la concentración de dicho elemento en la muestra. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del espectro continuo y fotones emitidos por electrones desacelerados

⁴¹¹ Howie, A., *Characterization of catalysts*. Eds. J.M. Thomas, R.M. Lambert. John Wiley, New York (1980).

⁴¹² Wells, O.C., *Scanning Electron Microscopy*. McGraw-Hill, New York (1974).

en las colisiones con átomos. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades, corregidas por la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que comúnmente se conoce con el nombre de correcciones ZAF. Dichos factores de corrección son individuales y dependen del número atómico (Z), de la absorción (A) y de la fluorescencia (F). La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor de $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de 100 ppm (mg/l) en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm (mg/l) en circunstancias excepcionales⁴¹³.

Finalmente, también es posible obtener mapas elementales. La intensidad de los rayos X característicos se mide en relación con la posición lateral sobre la superficie de la muestra. Por lo tanto, variaciones en la intensidad de los rayos X indican concentraciones elementales relativas a lo largo de dicha superficie. Los mapas se elaboran utilizando la intensidad de brillo de la imagen como una función directa de la concentración local del(los) elemento(s) presente(s). La resolución lateral puede alcanzar hasta un máximo de 1 μm .

En resumen, la información que puede obtenerse a partir de esta técnica puede ser muy diversa:

- Topográfica: características superficiales de los sólidos, su apariencia y su textura a escala nanométrica,
- Morfológica: la forma, el tamaño y la disposición de las partículas constituyentes del sólido,
- Composicional: los elementos y compuestos que forman parte del objeto y la cantidad relativa de los mismos,
- Cristalográfica: la disposición de los átomos en el sólido.

⁴¹³ Aguilera Cubillana, L., Tesis Doctoral: Caracterización Estructural y Electroquímica de Materiales Sonogel-Carbono modificados y su empleo como sensores electroquímicos selectivos (2007). Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Universidad de Cádiz

Apéndice II. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una técnica muy utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, pudiéndose obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica permite asimismo el análisis cuantitativo, estudios estructurales por microscopía de alta resolución y análisis espectroscópicos por pérdida de energía de electrones. Por otra parte, resulta adecuada para observar estructuras de ensamblados macromoleculares de gran tamaño y presenta exigencias experimentales menores que otras técnicas como la difracción de rayos X o la resonancia magnética nuclear, ya que no es necesario obtener cristales ni disponer de muestras muy concentradas o marcadas con isótopos no naturales.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) es una técnica que tiene la ventaja de ser directa y que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas. Para realizar los análisis se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente de condensador. Los rayos paralelos, así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial. Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) también es posible.

Las partes principales de un microscopio electrónico son⁴¹⁴:

- 1) Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el material, creando una imagen aumentada.
- 2) Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales, utilizadas en los microscopios ópticos, no funcionan con los electrones.
- 3) El sistema de vacío, necesario debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.
- 4) Placa fotográfica o pantalla fluorescente, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

⁴¹⁴ López Goerne, T.M., Capítulo 5: Microscopía electrónica de nanopartículas inorgánicas. Nanotecnología y Nanomedicina: la ciencia del futuro...hoy. Arkhé Ediciones, 131-150.

5) Sistema de registro, que muestra la imagen que producen los electrones en una computadora; una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas.



Figura II. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo 2100F⁴¹⁵

Las diferencias con SEM se mencionan a continuación:

- Máxima resolución alcanzable. Mayor para TEM ($\sim 0,1$ nm) que para SEM (~ 1 nm).
- Versatilidad. La técnica de TEM requiere que los electrones atraviesen la muestra. Por ello, una variante más versátil, SEM, resulta de recubrir la muestra con una capa metálica y barrer su superficie con electrones enviados desde un cañón. De este modo, un detector podría dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida podría realizarse un "mapa" de la superficie en cuestión.
- Profundidad de campo. La porción de la imagen observable de forma nítida resulta mayor para un microscopio SEM.

⁴¹⁵ www.jeolusa.com

Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Este método no destructivo es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y composición química⁴¹⁶.

Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que es posible extraer depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad) y de la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico).

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica.

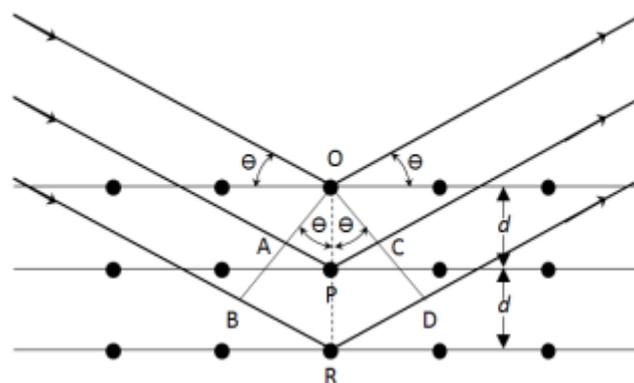


Figura III. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

⁴¹⁶ Skoog, D.A., West, D.M., Analisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2001).

El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando ocurre simultáneamente que la distancia entre las capas de átomos es coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente, y los centros que provocan las reflexiones están uniformemente distribuidos, se tiene como resultado la difracción del haz incidente. A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg⁴¹⁷ permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d \quad \textbf{Ecuación de Bragg}$$

Donde:

θ : ángulo de incidencia

n: número entero

λ : longitud de onda de la radiación

d: distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva.

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un diagrama que es característico de la muestra. Cuando una mezcla de diferentes fases está presente, el difractograma está formado por la suma de los diagramas individuales.

Así, una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de las fases presentes en una muestra sólida en polvo, tradicionalmente basada en la comparación de los datos observados (difractogramas-diagramas de difracción de rayos X) con espaciados interplanares e intensidades relativas compiladas para materiales cristalinos. Asimismo, existe una base de datos reconocida internacionalmente, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA)⁴¹⁸.

⁴¹⁷ Sands, D.E., Introduction to Crystallography. Dover Publications, 1era edición, New York (1994).

⁴¹⁸ <http://www.icdd.com/>

Apéndice IV. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La región del espectro electromagnético infrarrojo (IR) abarca radiaciones con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , pero la región más usada, donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Mientras que los modos vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes de la estructura del resto de la molécula.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de un estado de energía vibracional/rotacional a otro.



Figura IV. Equipo de FT-IR, modelo Bruker IFS 66s⁴¹⁹ 448.

⁴¹⁹ <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Bruker-Optics/IFS-66vS-Vacuum-FTIR-;i650>

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados y, para la mayoría de las moléculas, las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son⁴²⁰:

- Las radiaciones penetran el sólido másico.
- Permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales. • Sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos. • Permite trabajar in situ (alta temperatura, baja presión).

Entre sus limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los óxidos absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} interfiriendo con las señales superficiales.
- No puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación IR.

Para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, el método de identificación por similitud de bandas permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones que se realizaron.

⁴²⁰ Wachs, I E., Curso: Heterogenous Catalysis and Surface Characterization, (2005).

Apéndice V. Análisis de propiedades texturales mediante adsorción de N_2

El método más común para la caracterización textural se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido, permitiendo determinar a través de esta técnica valores de superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros. La adsorción es un fenómeno superficial y se define como el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes de un fluido (gas o líquido) que se denomina adsorbato, en la región de interfase.

El nitrógeno es el gas adsorbible más utilizado en caracterización, pero también se emplean argón, otros gases inertes e hidrocarburos⁴²¹.

Cuando se estudia a temperatura constante la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa p/p_0 en el intervalo $0 < p/p_0 < 1$, donde p = presión parcial del adsorbato y p_0 = presión de vapor del adsorbato, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

Este método, el cual utiliza los datos de presión relativa (p/p_0) y el volumen adsorbido, aplica la ecuación de Kelvin para el radio de poro (r_k) y la ecuación de Halsey para el espesor de la capa adsorbida (t); y tiene en consideración que en los poros de diferentes tamaños vuelve a fase gaseosa a diferentes presiones relativas. Por lo tanto, midiendo el volumen de gas inyectado o evacuado (rama de adsorción o desorción, respectivamente), a varias presiones relativas, se llega a una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño. Para determinar el tamaño y el volumen de los microporos existen varios métodos, es conveniente trabajar con métodos que estén basados en la comparación con isotermas de referencia, como t-plot de Boer y colaboradores⁴²², o α -plot de Sing y colaboradores⁴²³.

Las isotermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (Figura VI). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de

⁴²¹ Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W., Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications. Academic Press, San Diego (1999).

⁴²² Lippens, B.C., de Boer, J.H., Studies on pore systems in catalysts. V. The t method. Journal of Catalysis, 4 (1965) 319-323.

⁴²³ Sing, K.S.W., Empirical method for analysis of adsorption isotherms. Chem. & Ind., p.196.

Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada.

Tipos de Isotermas de Adsorción física de gases

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau desaturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).

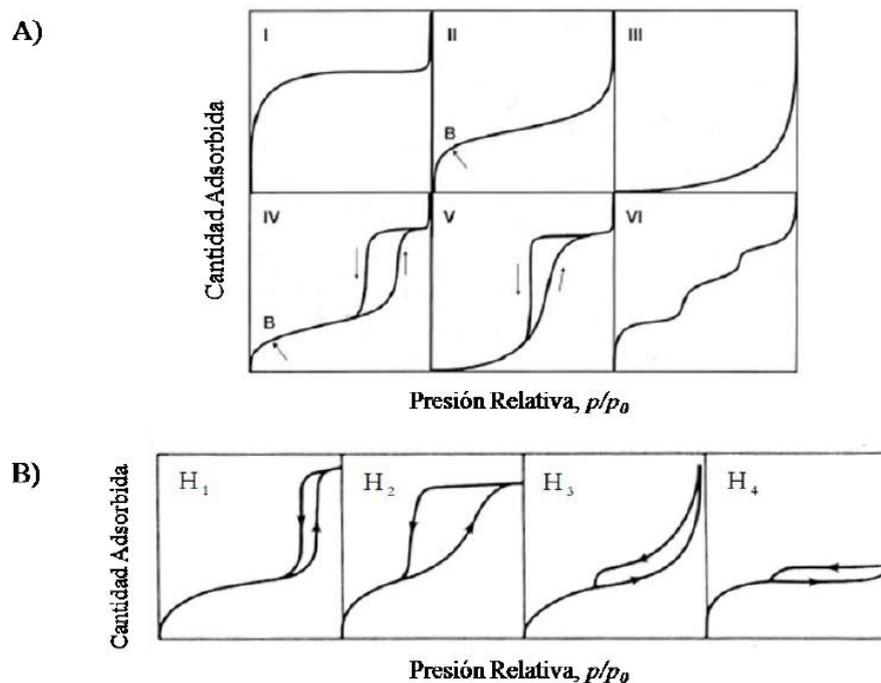


Figura VI. A) Tipos de isotermas de adsorción física según la clasificación de IUPAC. B) Tipos de histéresis ⁴²⁴

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto B indica el cubrimiento completo de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros > 50 nm).

⁴²⁴ 455 Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and porosity. 2nd ed, Academic Press, 1982.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de sólidos mesoporosos (diámetro medio de poros entre 2 y 50 nm). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido, por lo tanto, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isothermas.

Tipo VI: Denominada también isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isothermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más utilizado y aceptado como procedimiento standard para la determinación de áreas superficiales de un amplio rango de polvos finos y materiales porosos. A través de este método se determina la cantidad de N_2 gaseoso adsorbido sobre la superficie de adsorbato, en equilibrio al punto de ebullición normal ($-195,8^\circ C$) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Para medir el área superficial y la distribución de poros se recurre al método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller⁴²⁵, que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del

⁴²⁵ Brunauer, S., Emmet, P.H, Teller, E., Journal American Chemical Society 60 (1938) 309-319.

adsorbato, con una capa del espesor de una molécula del mismo, volumen de monocapa (V_m). El área superficial es igual al V_m multiplicado por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$SBET \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \times V_m \text{ (cm}^3 \text{ (CNTP)/g)}$$

Donde: 4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 y CNTP son condiciones normales de temperatura y presión.

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a -196°C . Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0,05-0,35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término área aparente.

Clasificación de los ciclos de histéresis.

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales que hemos presentado se verifican en la práctica. Este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento. Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura VI, B). Las isotermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isotermas tipo A, E y B respectivamente. La H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipo H3 y H4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción. Cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones

aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit- shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos⁴²⁶.

⁴²⁶ Lopez, R.H., Tesis: Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Universidad Nacional de San Luis, 2004.

Apéndice VI. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una determinación rápida y comparativa de acidez de sólidos, especialmente si éstos son coloreados o de baja acidez, que no pueden evaluarse bien usando indicadores de Hammett. Se utiliza acetonitrilo como solvente polar para eliminar el problema de la adsorción irreversible desde un solvente inerte.

En este método potenciométrico, la medida del potencial de electrodo puede surgir de varias fuentes. Por ejemplo, si los electrodos usados son de vidrio y calomel, la medida de potencial puede deberse a:

- a) el potencial de electrodo estándar del electrodo de referencia.
- b) el potencial de junta líquida entre la solución acuosa de KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en acetonitrilo afuera del electrodo.
- c) la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio separando la dispersión en acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo.
- d) el potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag-AgCl.

Si a) y d) permanecen sin cambio durante la titulación, el efecto b), si está presente en la misma, parece no influir apreciablemente durante una titulación. Por lo tanto, el potencial de electrodo queda determinado primariamente por el efecto c), es decir por el entorno ácido impuesto en las afueras de la membrana del electrodo de vidrio por inmersión en la suspensión de partículas⁴²⁷458.

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una base orgánica (amina) en el mismo solvente. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo, registrando la diferencia de potencial en función de la base agregada mediante electrodos sumergidos en la dispersión⁴²⁸.

La base utilizada para la titulación potenciométrica es la *n*-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden de 10^{-6} , por lo que se espera su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir entre tipo de acidez (Brönsted o Lewis), titulando así la acidez total del sólido⁴²⁹.

⁴²⁷ D. Skoog, D. West. Química Analítica. McGraw Hill. México, 1995.

⁴²⁸ Cid, R., Pecchi, G., Applied Catalysis 14 (1985) 15-21.

⁴²⁹ Deeba, M., Hall, W.K., Journal of Catalysis 60 (1979) 417-429.



Figura VI. Titulador potenciométrico Metrohm modelo 794 Basic Titrino⁴³⁰.

La masa del sólido y la cantidad de base usada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido utilizado. La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los miliequivalentes de base agregados por gramo de sólido. Como criterio para interpretar los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con *n*-butilamina de los materiales sintetizados se sugiere que la fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo (E_i) y el número total de sitios ácidos está dado por el valor (mequiv/g sólido) en que se alcanza el plateau.

La fuerza ácida de los sitios superficiales ha sido clasificada⁴³¹ de acuerdo al valor de E_i como:

sitio muy fuerte, $E_i > 100$ mV;

sitio fuerte, $0 < E_i < 100$ mV;

sitio débil, $-100 < E_i < 0$ mV;

sitio muy débil, $E_i < -100$ mV.

⁴³⁰ <http://www.metrohm.com>

⁴³¹ Pecchi, G., Tesis, Universidad de Concepción, Chile (1980).

Apéndice VII. Fotografías Digitales

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

Las imágenes del microscopio estereoscópico (lupa) se realizaron con un equipo Leica S8 APO.



Publicaciones y
Cursos realizados

PUBLICACIONES REALIZADAS:

- ***Capítulos de Libros***

-Capítulo de Libro: Diseño de eco-catalizadores: estudio del uso de materiales aprovechables y reciclables.

Libro: RESIDUOS SÓLIDOS EN IBEROAMERICA

P. Vázquez, N. Quaranta, V. Palermo, L. Osiglio K. Igal

Editorial: IBEROAMERICANA DE FISICA Y QUIMICA

-Capítulo de Libro: Estudio de factibilidad de utilización de materiales recuperables y reciclables para el diseño de heteropolicatalizadores

Libro: PRODUCCION Y APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS EN IBEROAMERICA

P. Vázquez, N. Quaranta, G. Romanelli, G. Sathicq, K. Igal

Editorial: IBEROAMERICANA DE FISICA Y QUIMICA

- ***Trabajos publicados***

Microbiological prevention using functionalized materials as ecological additives in hygienic paints

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Procedia Materials Science 9, 635-642 (2015)

DOI: 10.1016/j.mspro.2015.05.040

Síntesis verde y caracterización de sólidos de matriz silícea con cobre y plata obtenidos a partir de dos precursores para su aplicación como aditivos antifúngicos

Romina Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

Revista Materia 20, 612-620 (2015)

ISSN 1517-7076

Valorization of Different Wastes and Their Use for the Design of Multifunctional Eco-catalysts

Valeria Palermo, Katerine Igal, Maria B. Colombo Migliorero, Angel G. Sathicq, Nancy Quaranta, Patricia G. Vazquez, Gustavo P. Romanelli

Waste and Biomass Valorization

DOI 10.1007/s12649-016-9634-x

Antifungal activity of cotton fabrics finished modified silica-silver-carbon-based hybrid nanoparticles

Katerine Igal, Romina Arreche, Jorge E. Sambeth, Natalia Bellotti, José R, Vega-Baudrit, Carlos Redondo-Gómez, Patricia Vázquez

TEXTILE RESEARCH JOURNAL 2018

ISSN 0040-5175

Functionalized zirconia compounds as antifungal additives for hygienic waterborne coatings

Romina A. Arreche, Katerine Igal, Natalia Bellotti, Cecilia Deyá, Patricia G. Vázquez Progress in Organic Coatings

doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.004

2019

Trabajos Publicados en Congresos Internacionales (con referato)

Estudio de la resistencia al crecimiento fúngico en pinturas base acuosa. Adición de aditivos sintetizados mediante sol-gel: Ag-heteropoliácidos

Romina Arreche, Katerine Igal , Natalia Bellotti , Cecilia Deyá , Patricia Vázquez

CONAMET SAM 2015. 15 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.
Concepción, Chile

Síntesis y caracterización de matrices síliceas Modificadas con carbón extraído del reciclado de Pilas

Katerine Igal, Romina Arreche, Jorge Sambeth, Patricia Vázquez

CONAMET SAM 2015. 15 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.
Concepción, Chile

Assessment of silica-based solid modified with recycled battery products to be applied in antimicrobial fabrics

Katerine Igal, Romina Arreche, Jorge Sambeth, Natalia Bellotti, Patricia Vázquez

7th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry.
IV National Nanotechnology Congress.
2016, San José Costa Rica.

Study of improved silica with carbon from recycled batteries for use in Antimicrobial fabrics

Patricia Vázquez; Katerine Igal; Romina Arreche; Natalia Bellotti; Jorge Sambeth

46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química y IUPAC 49th General Assembly
2017, São Paulo, Brazil.

CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO REALIZADOS

- **QUÍMICA VERDE. "El gran desafío para un desarrollo sostenible"**

Fecha de realización: del 4 al 16 de Agosto de 2014.

Institución: CINDECA, UNLP.

Dictado por la Dra. Patricia Vázquez y Dr. Gustavo Romanelli.

APROBADO

- **INTRODUCCIÓN A LA EPISTEMOLOGÍA Y A LA FILOSOFÍA DE LA CIENCIA.**

Fecha de realización: 20 de Agosto al 8 de Octubre de 2014

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Dictado por el Profesor Ramiro Tau

APROBADO

- **INTRODUCCIÓN A LAS NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Fecha de realización: del 22 de Septiembre al 24 de Octubre de 2014.

Modalidad online

Dictado por Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN)

APROBADO

- **La química como herramienta para la valoración sustentable de recursos agro-forestales.**

Fecha de realización: del 23 al 27 de Febrero de 2015.

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Económicas, UNLP, dictado en el marco de la IV Escuela de Verano de la UNLP.

Dictado por el Dr. Gustavo Romanelli.

APROBADO

- **Materiales Bio- inspirados.**

Fecha de realización: 15 y 16 de Noviembre de 2015.

Institución: dictado en la Universidad de Concepción, en el marco del 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.

APROBADO

Estado del arte del proceso sol-gel para materiales avanzados.

Fecha: Octubre a Diciembre 2015

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Dictado por la Dra. Patricia Vázquez.

APROBADO

- **Control del biodeterioro de materiales.**

Fecha de realización: del 22 al 26 de Febrero de 2016.

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Económicas, UNLP, dictado en el marco de la V Escuela de Verano de la UNLP.

Dictado por el Dr. Guillermo Blustein.

APROBADO

- **Micología**

Fecha de realización: 6 de Abril al 6 de Julio del 2016

Institución: realizado en la Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP.

Dictado por la Dra. Marta Cabello

APROBADO

- **Introducción al uso de los entornos virtuales de la UNLP soportados en Moodle (Aulas Web- Cavila- Cursos externos).**

Fecha de realización: Noviembre a Diciembre 2016.

Institución: Dirección Educación a Distancia y Tecnologías, UNLP.

Dictado por la Mg. Mercedes Martin.

APROBADO

Seminario Compuestos Bioactivos en Infusiones de consumo habitual

Fecha de realización: 2 de Junio de 2017

Realizado en la Bolsa de Cereales de Buenos Aires.

MATERIALES TEXTILES DEL SIGLO XXI – 2017

Fecha de realización: 10 de Octubre al 8 de Noviembre de 2017

Modalidad virtual

Institución: Centro INTI - Textiles

Dictado por Ing. Maria Miró.

APROBADO

GC-29 "Gestión de la Calidad y Competencia Técnica de los Laboratorios de ensayo y calibración Norma IRAM ISO/IEC 17025:2017"

Fecha de realización: 25 y 26 de Marzo 2019

Modalidad presencial

Institución: IRAM

Dictado por Lic. Norma Piacquadio