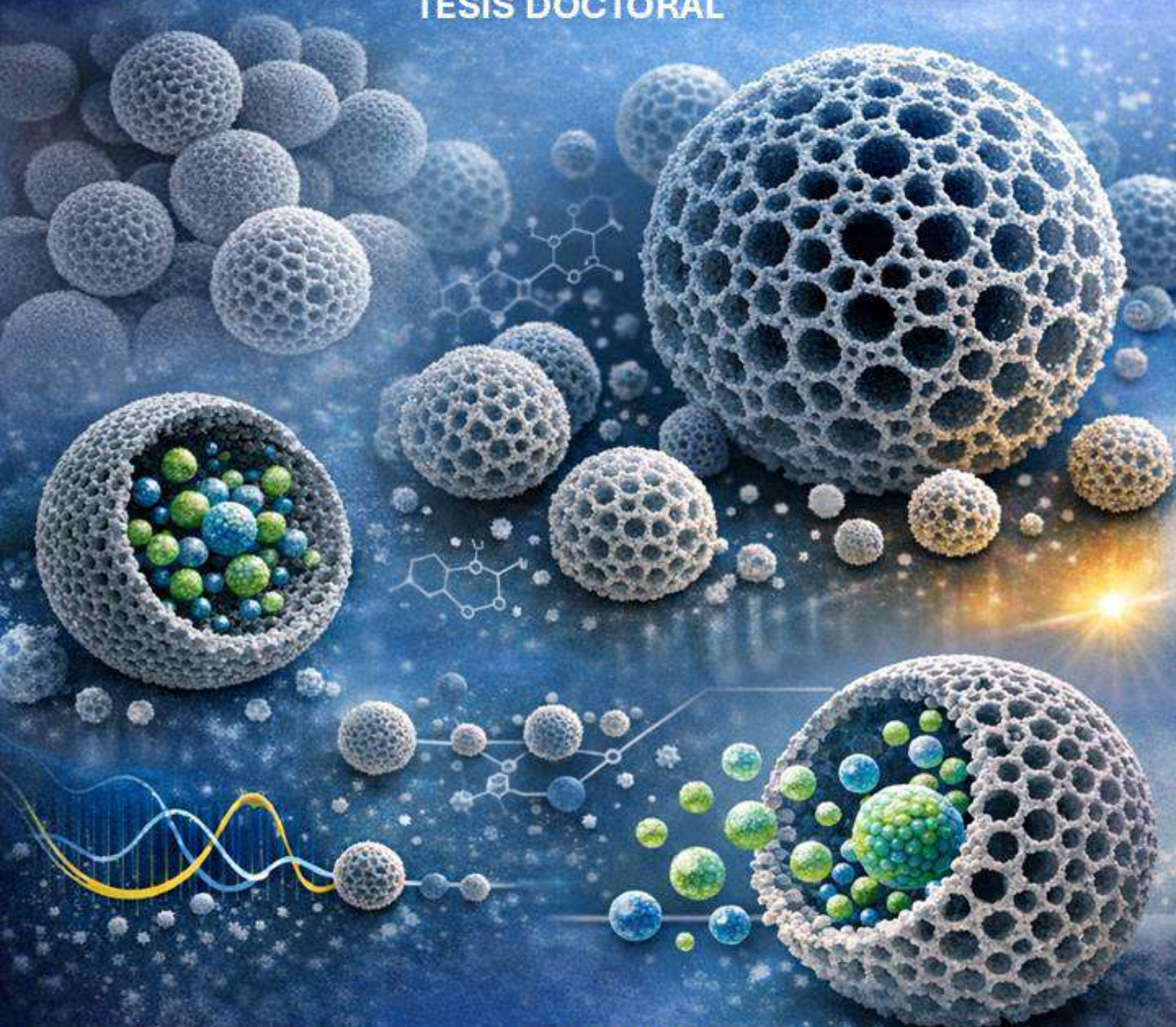


# DESARROLLO DE MATERIALES MESOPOROSOS NANOCOMPUESTOS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS MÉDICAS, SANITARIAS Y DE SANEAMIENTO AMBIENTAL

TESIS DOCTORAL



**Autora: Vanessa Carolina Volcanes M.**  
**Director: Dr. Sergio Antonio Pellice.**  
**Codirector: Dr. Raúl Ariel Procaccini.**



I N T E M A



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE  
MATERIALES

***DESARROLLO DE MATERIALES MESOPOROSOS  
NANOCOMPUESTOS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS  
MÉDICAS, SANITARIAS Y DE SANEAMIENTO AMBIENTAL***

Tesis presentada por:

**VANESSA CAROLINA VOLCANES MORENO**

Para optar al grado académico de:

Doctora en Ciencia de Materiales

Director: Dr. Sergio Antonio Pellice

Codirector: Dr. Raúl Ariel Procaccini

INTEMA

Mar del Plata, Argentina 2026



*El Señor es mi fuerza y mi escudo;*

*mi corazón en él confía;*

*de él recibo ayuda.*

*Mi corazón salta de alegría,*

*y con cánticos le daré gracias.*

*(Salmo 28:7)*



## AGRADECIMIENTOS

A mis directores, el Dr. Sergio Pellice y el Dr. Raúl Procaccini, por ser excelentes profesionales y personas de gran calidad humana, quienes me guiaron durante todo el proceso doctoral, atendieron mis dudas y me enseñaron con paciencia nuevos conocimientos científicos.

A Lucía, quien a lo largo de este proceso me guio y orientó como una directora más; gracias por tus conocimientos, enseñanzas y valiosos aportes de información para la elaboración de este trabajo.

A los miembros de mi Comisión de Seguimiento, la Dra. Josefina Ballarre, la Dra. Mirna Mosiewicki y el Dr. Mariano Talou, por la orientación recibida durante el desarrollo de la tesis.

A los miembros del Área Cerámicos —investigadores, personal técnico y compañeros becarios—, quienes a lo largo de este proceso no dudaron en brindarme su ayuda, orientación y apoyo técnico, sin los cuales no hubiera sido posible la culminación de este doctorado.

A mis compañeros de oficina, el Dr. Marcos Moliné y el Dr. Yuk Ming Xavier Hung Hung, por su gran paciencia, orientación, escucha y los térs compartidos durante todo este tiempo.

A Gipsy y Mercedes, quienes me acompañaron en esta etapa y me brindaron una gran ayuda y amistad.

A la gente del INTEMA —secretarias, técnicos, investigadores y compañeros de beca— por conformar un ámbito de trabajo tan estimulante como interdisciplinario, que fue de gran ayuda para la realización de este doctorado.

Y, por supuesto, a mis padres, Marlyd y Jorge; a mis abuelos y tíos, quienes desde pequeña me brindaron su cuidado, guía y ejemplo de superación personal y profesional.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de la beca doctoral, y a la Argentina, por ser mi segundo hogar y permitirme la obtención de este doctorado.

*Muchas gracias y bendiciones*

## INDICE GENERAL

RESUMEN	I
ABSTRACT	IV
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	VI
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. PROCESO SOL-GEL	2
1.3. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA (MSN)	5
1.4. LA PLATA COMO AGENTE ANTIBACTERIANO	7
1.5 COMPUESTOS DE SÍLICE MESOPOROSA Y PLATA	10
1.6. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL	11
1.7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	13
CAPÍTULO 2. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA	19
2.1. INTRODUCCIÓN	19
2.2. PARÁMETROS EXPERIMENTALES	19
2.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS (MSN)	22
2.3.1. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS.	26
2.4. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS NANOPARTÍCULAS (MSN-NH <sub>2</sub> )	26
2.4.1. EVALUACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOPARTÍCULAS	28
2.5. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS CON PLATA IÓNICA (MSN-NH <sub>2</sub> -Ag <sup>+</sup> )	35
2.5.1. EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE PLATA	35
2.5.5.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	35
2.5.5.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	37
2.5.2. NANOPARTÍCULAS MSN-NH <sub>2</sub> -Ag <sup>+</sup> OBTENIDAS EN MEDIO ACUOSO	42
2.5.3. NANOPARTÍCULAS MSN-NH <sub>2</sub> -Ag <sup>+</sup> OBTENIDAS EN MEDIO ANHIDRO	44
2.5.4. ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE FUNCIONALIZACIÓN Y ADSORCIÓN INTEGRADAS	48
2.6. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS CON PLATA METÁLICA (MSN-Ag <sup>0</sup> )	53
2.7. CONCLUSIONES	64
2.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CAPÍTULO 3. RECUBRIMIENTOS NANOCOMPUESTOS	71

3.1. INTRODUCCIÓN	71
3.2. PARÁMETROS EXPERIMENTALES	74
3.3. SOLUCIONES PRECURSORAS HÍBRIDAS	77
3.4. INTERACCIONES SOL / MSN-NH <sub>2</sub> / Ag <sup>+</sup>	79
3.5. RECUBRIMIENTOS CON PLATA IÓNICA	85
3.5.1. SISTEMA TG1 (2,14 mg/g)	86
3.5.2. SISTEMA TG2 (5,56 mg/g)	91
3.5.3. SISTEMA TG3 (28,7 mg/g)	100
3.6. RECUBRIMIENTOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA	107
3.6.1 SISTEMA TG4 (TG / MSN-Ag <sup>0</sup> )	107
3.7. CONCLUSIONES	114
3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	116
CAPÍTULO 4. DESEMPEÑO DE LOS RECUBRIMIENTOS NANOCOMPUESTOS CON NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS Y PLATA.	121
4.1. INTRODUCCIÓN	121
4.2 PARÁMETROS EXPERIMENTALES	122
4.3 MOVILIDAD DE LA PLATA IÓNICA	125
4.4. LIXIVIACIÓN	128
4.5. ESTUDIOS MICROBIOLÓGICOS	131
4.5.1. HALOS DE INHIBICIÓN BACTERIANA	131
4.5.2. ADHESIÓN BACTERIANA	133
4.6. CONCLUSIONES	136
4.7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	137
CONCLUSIONES GENERALES	139
ANEXO I	142
TÉCNICAS EXPERIMENTALES	142
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	142
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	143
ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (Uv-vis)	143
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	144
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	144
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)	145
ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)	145
RUGOSIDAD SUPERFICIAL	146

IMPEDANCIA DE 4 HILOS (GENERACIÓN DE PLATA IÓNICA)	147
ENSAYOS DE ÁNGULO DE CONTACTO	149
ENSAYO DE DUREZA (pencil hardness test)	149
ADSORCIÓN DE N <sub>2</sub> Y ANÁLISIS TEXTURAL (BET)	150
ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)	152
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
ANEXO II.	153
PRODUCCION CIENTIFICA	153
PUBLICACIONES	153
PATENTES	153
CONGRESOS	153

## RESUMEN

# DESARROLLO DE MATERIALES MESOPOROSOS NANOCOMPUESTOS PARA SU APLICACIÓN EN TECNOLOGÍAS MÉDICAS, SANITARIAS Y DE SANEAMIENTO AMBIENTAL

Lic. Vanessa Volcanes Moreno

El objetivo general de este trabajo de tesis ha sido desarrollar nuevos materiales con propiedades estructurales y funcionales optimizadas a través del control de su nanoestructura, combinando la química sol-gel con nanopartículas mesoporosas funcionalizadas y cargadas con plata.

La química sol-gel constituye una de las herramientas más versátiles para el diseño de materiales avanzados debido a su capacidad para generar matrices híbridas orgánico- inorgánicas con elevada homogeneidad, control estructural a nivel nanométrico y adaptación a distintas funcionalidades. En este contexto, la incorporación de nanopartículas mesoporosas y especies activas metálicas dentro de matrices de sílice ha emergido como una estrategia eficiente para desarrollar recubrimientos con propiedades mejoradas para aplicaciones protectoras, antimicrobianas y funcionales. Sin embargo, alcanzar una dispersión homogénea de nanopartículas, compatibilizar sus superficies con matrices sol-gel y controlar el proceso de agregación de la plata dentro de estos sistemas representan desafíos que requieren un estudio detallado. En este sentido, la presente tesis plantea, como objetivo particular, la implementación de nanopartículas de sílice mesoporosa como vía de control y estabilización del proceso de agregación de la plata en sistemas de recubrimientos con propiedades antibacterianas a largo plazo.

Con base en esta problemática, en este trabajo se partió de la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas (MSN), del tipo MCM-41, obtenidas mediante la condensación hidrolítica del tetraetilortosilicato (TEOS) en una disolución acuosa alcalina del surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Dichas nanopartículas se trataron a 550 °C, para eliminar el surfactante, y posteriormente se activaron en medio ácido para incrementar la

densidad de grupos –OH superficiales, los cuales constituyen los sitios activos necesarios para reacciones de condensación subsecuentes. Se seleccionó el (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) para modificar superficialmente las nanopartículas con grupos –NH<sub>2</sub>, obteniendo nanopartículas denominadas como MSN-NH<sub>2</sub>.

Una vez obtenidas, las MSN-NH<sub>2</sub> fueron cargadas con plata iónica, realizando un estudio detallado del proceso de adsorción de iones de plata sobre su superficie, tanto en medio etanólico como acuoso, mediante estudios de isotermas de adsorción. Complementariamente, el proceso de adsorción de Ag<sup>+</sup> en medio acuoso también se estudió mediante ensayos de conductimetría en corriente continua. Finalmente, se estudió la estabilidad del sistema MSN-NH<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> y el proceso de degradación orgánica y reducción térmica de los iones de plata que lleva a un sistema inorgánico compuesto de nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup>.

Subsiguientemente, se analizaron diferentes alternativas para la obtención de recubrimientos delgados, de matriz híbrida orgánica-inorgánica obtenidos por el método sol-gel, cargados con plata estabilizada mediante nanopartículas mesoporosas. En esta línea, se estudió la compatibilidad e interacción en sistemas compuestos constituidos por una matriz híbrida, nanopartículas mesoporosas y iones Ag<sup>+</sup>. Para ello, se seleccionó un sistema híbrido basado en la condensación hidrolítica de tetraetilortosilicato (TEOS) y glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), correspondiente al sol TG. Se analizaron las alternativas que permitieran maximizar la carga estable de Ag<sup>+</sup> en el recubrimiento, tanto mediante la incorporación vía el dopado de la matriz como pre-adsorbida en las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>. Alternativamente, se estudiaron sistemas nanocompuestos en los que la plata fue incorporada en forma de nanopartículas metálicas soportadas en sílice mesoporosa (MSN-Ag<sup>0</sup>).

Finalmente, se estudió el desempeño funcional de los recubrimientos nanocompuestos mediante estudios de impedancia electroquímica en celda de 4 hilos, evolución de la banda plasmónica (UV-visible) y determinación de cinéticas de lixiviación de Ag<sup>+</sup> en medio acuoso. Complementariamente, los

resultados obtenidos se cotejaron con resultados microbiológicos obtenidos mediante ensayos de difusión en agar y de adhesión bacteriana frente a cultivos de *E. coli*. Estos resultados permiten proponer que mediante la implementación de nanopartículas mesoporosas es posible obtener recubrimientos con elevado grado de estabilidad fisicoquímica de la plata, tanto en su forma iónica como de nanopartículas metálicas, confiriendo un notable potencial biotecnológico a los recubrimientos nanocompuestos con nanopartículas mesoporosas.

Palabras claves: *sol-gel*, *matriz híbrida*, *nanopartículas mesoporosas*, *plata*, *antibacteriano*.

## ABSTRACT

# DEVELOPMENT OF MESOPOROUS NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR APPLICATIONS IN MEDICAL, HEALTHCARE, AND ENVIRONMENTAL SANITATION TECHNOLOGIES

Lic. Vanessa Volcanes Moreno

The general objective of this doctoral thesis was to develop new materials with optimized structural and functional properties through nanostructure control, combining sol-gel chemistry with functionalized mesoporous nanoparticles loaded with silver.

Sol-gel chemistry is one of the most versatile tools for designing advanced materials, as it enables the generation of organic-inorganic hybrid matrices with high homogeneity, nanometric structural control, and adaptability to diverse functionalities. Within this framework, the incorporation of mesoporous nanoparticles and active metallic species into silica matrices has emerged as an efficient strategy for producing coatings with enhanced protective, antimicrobial, and functional properties. However, achieving homogeneous nanoparticle dispersion, ensuring surface compatibility with sol-gel matrices, and controlling silver aggregation within these systems remain challenges that require detailed investigation. Accordingly, the specific aim of this thesis was to implement mesoporous silica nanoparticles as a means of controlling and stabilizing silver aggregation in coating systems with long-term antibacterial performance.

To address this, mesoporous silica nanoparticles (MSN) of the MCM-41 type were synthesized via hydrolytic condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in an alkaline aqueous solution of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). The nanoparticles were calcined at 550 °C to remove the surfactant and subsequently activated in acidic medium to increase the density of surface -OH groups, which serve as active sites for subsequent condensation reactions. (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was selected to modify the nanoparticle surface with -NH<sub>2</sub> groups, yielding MSN-NH<sub>2</sub>.

The MSN-NH<sub>2</sub> were then loaded with silver ions (Ag<sup>+</sup>), and the adsorption process was studied in detail in both ethanolic and aqueous media through adsorption isotherms. Complementarily, Ag<sup>+</sup> adsorption in aqueous medium was investigated by direct-current conductimetry. The stability of the MSN-NH<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> system was further examined, along with the organic decomposition and thermal reduction of silver ions, leading to an inorganic MSN-Ag<sup>0</sup> nanoparticle system.

Subsequently, different approaches were explored for producing thin organic–inorganic hybrid sol–gel coatings loaded with silver stabilized by mesoporous nanoparticles. The compatibility and interactions within composite systems (hybrid matrix / mesoporous nanoparticles / Ag<sup>+</sup> ions) were analyzed. A hybrid matrix based on the hydrolytic condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), corresponding to the sol TG, was selected. Strategies were evaluated to maximize the stable incorporation of Ag<sup>+</sup> into the coatings, either through matrix doping or pre-adsorption in amino-functionalized mesoporous silica (MSN-NH<sub>2</sub>). Alternatively, nanocomposite systems were studied in which silver was incorporated as metallic nanoparticles supported on mesoporous silica (MSN-Ag<sup>0</sup>).

Finally, the functional performance of the nanocomposite coatings was assessed by electrochemical impedance spectroscopy in a four-electrode cell, monitoring of the plasmonic band (UV–visible), and determination of Ag<sup>+</sup> leaching kinetics in aqueous medium. These results were complemented by microbiological assays, including agar diffusion and bacterial adhesion tests against *E. coli* cultures. The findings demonstrate that the incorporation of mesoporous nanoparticles enables the development of coatings with high physicochemical stability of silver, both as ions and metallic nanoparticles, thereby endowing the nanocomposite coatings with significant biotechnological potential.

*Keywords: sol-gel, hybrid matrix, mesoporous nanoparticles, silver, antibacterial.*

# OBJETIVOS E HIPÓTESIS

El objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar nuevos materiales con propiedades estructurales y funcionales optimizadas a través del control de su nanoestructura.

## Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de sílice mesoporosa cargadas con plata.
2. Desarrollar soluciones híbridas orgánico-inorgánicas cargadas con las nanopartículas mesoporosas con y sin carga de plata.
3. Obtener películas íntegras y adherentes, por métodos de inmersión, sobre sustratos planos de vidrio sodocálcico y de acero inoxidable AISI 316L.
4. Estudiar las características fisicoquímicas y estructurales de los materiales desarrollados, así como el grado de dispersión de las nanopartículas incorporadas y el estado de agregación y distribución espacial de la plata obtenido en cada caso.
5. Estudiar los procesos de lixiviación y las propiedades antibacterianas de los recubrimientos enriquecidos con plata.

## Hipótesis

1. Mediante el proceso de modificación superficial, por silanización, de nanopartículas de sílice mesoporosa es posible su compatibilización con el proceso sol-gel y la obtención de recubrimientos nanocompuestos.
2. La silanización de las nanopartículas de sílice mesoporosa permitirá mejorar el proceso de adsorción y desarrollo de nanopartículas de plata sobre su superficie interna y externa.
3. La estructura desarrollada en los recubrimientos nanocompuestos permitirá alcanzar niveles de actividad biocida efectivos a largo plazo.
4. Los materiales nanocompuestos basados en nanopartículas de sílice mesoporosa pueden presentar una excelente combinación de permeabilidad y capacidad de funcionalización, haciéndolas óptimas para el desarrollo de piezas funcionales tridimensionales.



# CAPÍTULO 1.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales nanoestructurados ha adquirido una importancia creciente en los últimos años debido a la posibilidad de diseñar, con alta precisión, propiedades físicas, químicas y funcionales que no pueden lograrse a escalas micro- o macroscópicas. Dentro de este campo, los materiales porosos basados en sílice han recibido atención particular por su versatilidad estructural, su estabilidad química y su compatibilidad con una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas y biomédicas<sup>1</sup>. En especial, las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) se han consolidado como plataformas altamente eficientes para el transporte, el confinamiento y la liberación de moléculas activas, aprovechando su elevada área superficial, su estructura ordenada de poros y la posibilidad de modificar su superficie mediante funcionalización química<sup>2</sup>.

En paralelo, la química sol–gel continúa siendo una de las metodologías más relevantes para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos y recubrimientos delgados con control estructural a nivel molecular<sup>3,4</sup>. Su capacidad para procesarse a bajas temperaturas, su elevada pureza y la posibilidad de incorporar fases activas –como nanopartículas, moléculas orgánicas o iones metálicos– hacen del método sol–gel una herramienta ideal para el diseño de recubrimientos funcionales en diferentes tipos de sustratos<sup>4,5</sup>. En este contexto, los soles híbridos derivados de precursores como el tetraetoxisilano (TEOS) y Glicidiloxipropil-trimetoxisilano (GPTMS) permiten ajustar la densidad de la red, la hidrofobicidad, la flexibilidad y la compatibilidad con aditivos nanoestructurados, abriendo la puerta al desarrollo de películas avanzadas.

La integración de nanopartículas mesoporosas dentro de matrices sol–gel constituye una estrategia prometedora para combinar las ventajas de ambos

sistemas. Mientras que la matriz sol–gel puede ofrecer adhesión, integridad mecánica y resistencia química, las MSN aportan capacidad de carga, mayor superficie interna y la posibilidad de actuar como reservorio de especies activas<sup>6,7</sup>. Esta sinergia resulta especialmente útil cuando se busca incorporar agentes con actividad biológica, como la plata, que ha demostrado una eficacia antibacteriana notable frente a una amplia variedad de microorganismos, incluyendo cepas resistentes a antibióticos convencionales<sup>8,9</sup>.

El uso de plata en forma de iones, nanopartículas o especies confinadas en soportes inorgánicos se ha consolidado como una alternativa atractiva para generar superficies antimicrobianas de largo plazo. Su incorporación en sistemas sol–gel y, particularmente, su combinación con nanopartículas mesoporosas funcionalizadas, permite modular la liberación de plata, mejorar su estabilidad y potenciar su actividad<sup>8</sup>. En consecuencia, el diseño de recubrimientos híbridos que integren MSN y plata dentro de matrices sol–gel representa un enfoque de alto valor para aplicaciones en superficies de vidrio y acero, con potencial impacto en áreas biomédicas, sanitarias e industriales<sup>9,10</sup>.

Este trabajo se orienta al desarrollo de materiales híbridos estructural y funcionalmente optimizados mediante el control de su nanoestructura, integrando química sol–gel, nanopartículas mesoporosas y plata. A través de la síntesis de recubrimientos basados en soles híbridos tipo TG y de la incorporación controlada de nanopartículas MSN funcionalizadas y cargadas con plata, se busca obtener películas íntegras, adhesivas y con actividad antibacteriana persistente, evaluando su microestructura, estabilidad, liberación de plata y desempeño frente a microorganismos.

## 1.2. PROCESO SOL–GEL

El proceso sol–gel es una de las rutas de síntesis más versátiles para obtener materiales inorgánicos y materiales híbridos orgánico-inorgánicos con control estructural a nivel molecular. Consiste en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación de precursores alcóxidos, generalmente silanos del tipo  $R_{4-n}SiX_n$  ( $X = OR'$ , halógeno), que permiten transformar una solución coloidal (sol) en una red tridimensional entrecruzada (gel). Esta metodología destaca por su capacidad de operar a bajas temperaturas, por la elevada pureza

de los productos obtenidos y por la posibilidad de ajustar composiciones complejas mediante la introducción de diferentes precursores moleculares<sup>3,11</sup>.

En la primera etapa, los grupos alcóxido (Si-OR) de los precursores sufren hidrólisis para generar silanoles (Si-OH). Posteriormente, estos silanoles reaccionan entre sí mediante procesos de policondensación, produciendo enlaces siloxano (Si-O-Si) que originan estructuras oligoméricas, *clusters* tridimensionales y eventualmente una red continua como se observa en la Figura 1.1. La evolución desde el estado coloidal hasta el estado de gel depende fuertemente de factores como el pH, la relación agua/precursor, la naturaleza del catalizador (ácido o base), la temperatura y la presencia de aditivos u otros componentes funcionales<sup>3,12</sup>.

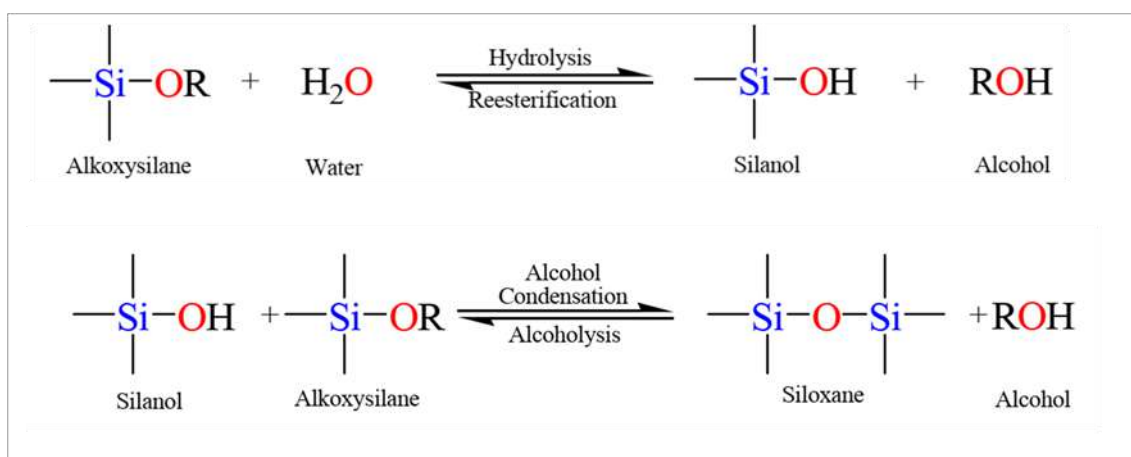


Figura 1.1. Esquema de la reacción de la síntesis Sol-gel modificada de Alothman Z (2012)<sup>13</sup>

El pH ejerce un papel determinante en el mecanismo de crecimiento estructural, lo cual se puede observar en la Figura 1.2: la catálisis ácida tiende a favorecer la formación de redes más abiertas debido a una condensación por crecimiento lineal, mientras que la catálisis básica promueve la formación de partículas altamente condensadas desde etapas tempranas.<sup>4,14</sup>

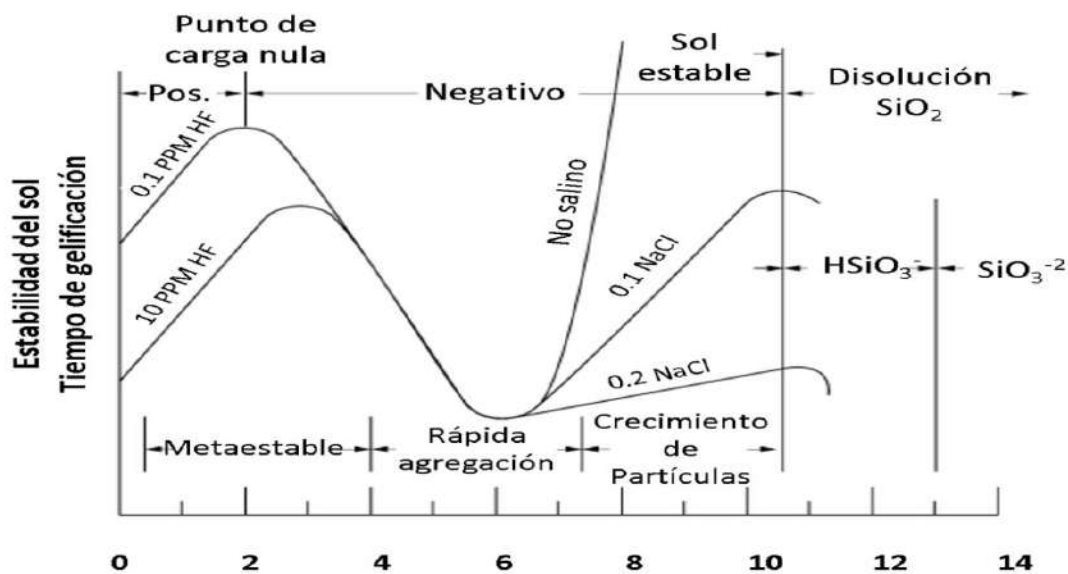


Figura 1.2. Efecto del pH sobre la estabilidad del proceso sol-gel<sup>15</sup>.

Por lo tanto, la selección adecuada de las condiciones de reacción es esencial para controlar el punto de gelación, la densidad de la red, la porosidad final y la estabilidad del material. Una vez alcanzado el gel, procesos posteriores como el envejecimiento y el secado pueden modificar significativamente la contracción estructural, el grado de entrecruzamiento y la integridad mecánica de las películas o monolitos obtenidos<sup>16</sup>.

Estas características convierten al proceso sol-gel en una estrategia ideal para la elaboración de recubrimientos delgados y materiales híbridos en los que pueden incorporarse nanopartículas, iones metálicos o moléculas funcionales sin comprometer la estabilidad térmica del sistema<sup>13</sup>. De manera particular, los sistemas híbridos derivados de precursores como TEOS y GPTMS permiten modular la flexibilidad, la hidrofobicidad, la resistencia mecánica y la compatibilidad química del recubrimiento, lo cual resulta fundamental para aplicaciones donde es necesario incorporar fases activas como nanopartículas mesoporosas o plata<sup>14</sup>.

### 1.3. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA (MSN)

Las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) constituyen una familia de materiales altamente versátiles debido a su estructura ordenada, elevada área superficial específica y distribución uniforme de tamaño de poro<sup>17,18</sup>. Desde su desarrollo inicial por el grupo de Mobil (M41S) se desarrolló una familia de nanopartículas como lo muestra la Figura 1.3; estos materiales han demostrado un desempeño sobresaliente en aplicaciones que requieren adsorción, transporte, liberación controlada o confinamiento molecular. Su arquitectura porosa, con diámetros típicos entre 2 y 10 nm, puede ajustarse de manera precisa durante la síntesis mediante la selección del surfactante, la concentración de los reactivos, el pH y la temperatura del proceso<sup>13,19</sup>.



Figura 1.3 Estructuras correspondientes a las diversas nanopartículas mesoporosas de la familia M41S.<sup>20</sup>

La síntesis de MSN se basa comúnmente en un proceso sol–gel asistido por tensioactivos como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, en el cual precursores alcóxidos como el tetraetoxisilano (TEOS) se hidrolizan y condensan alrededor de micelas de surfactante que actúan como molde estructural. Tras su eliminación por calcinación o extracción, se obtiene un sólido mesoporoso altamente ordenado. Este proceso se observa mediante la Figura 1.4.<sup>13,21</sup>

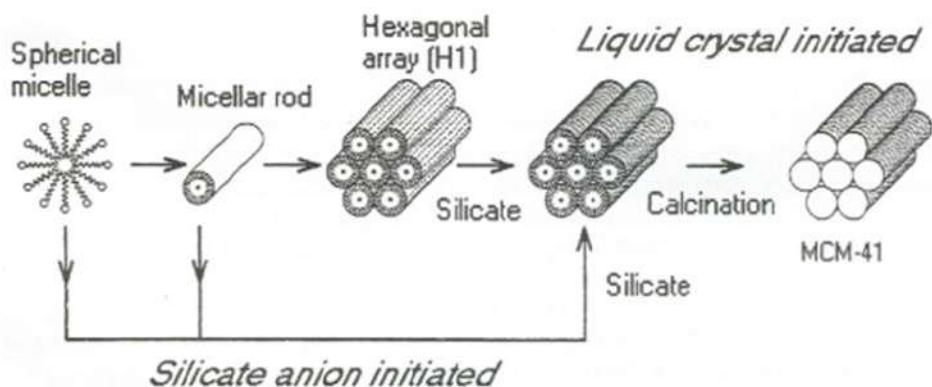


Figura 1.4. Proceso de formación de las nanopartículas de sílice mesoporosas tipo MCM-41.<sup>22</sup>

La versatilidad del método permite introducir modificaciones tanto en el pre-ensamblaje (cambiando el surfactante o incorporando co-estructurantes) como en etapas posteriores mediante funcionalización química, lo que da lugar a materiales con propiedades ajustadas a aplicaciones específicas<sup>21</sup>.

Una de las grandes ventajas de las MSN radica en la posibilidad de modificar su superficie interna y externa mediante grupos funcionales orgánicos ( $-NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-COOH$ , epóxidos, etc.), lo cual permite controlar la hidrofobicidad, afinidad molecular, estabilidad coloidal e incluso la carga superficial<sup>23</sup>. Estas características han impulsado su uso en sistemas de liberación controlada de fármacos, catálisis heterogénea, sensores químicos, remediación ambiental y como plataformas para soportar especies metálicas activas, como plata o cobre<sup>17</sup>.

Para aplicaciones biomédicas, las MSN resultan particularmente atractivas debido a su biocompatibilidad, su degradabilidad controlada en ambientes fisiológicos y su capacidad para alojar moléculas pequeñas, proteínas, antibióticos e iones metálicos. De manera específica, su interior mesoporoso permite el confinamiento estable de nanopartículas metálicas, reduciendo la agregación y favoreciendo una liberación gradual de especies activas, como los iones  $Ag^+$  de interés antibacteriano<sup>11,19-22</sup>. Esto las convierte en excelentes plataformas para generar materiales híbridos con respuesta funcional prolongada, como los recubrimientos sol-geles cargados con plata desarrollados en esta tesis.

## 1.4. LA PLATA COMO AGENTE ANTIBACTERIANO

El uso de la plata como agente antibacteriano se remonta a la antigüedad, donde civilizaciones como la griega y romana ya la empleaban para conservar alimentos y purificar agua debido a su capacidad para inhibir el crecimiento microbiano<sup>24,25</sup>. En medicina, se utilizó históricamente en forma de sales como el nitrato de plata y, más tarde, compuestos como la sulfadiazina de plata, ampliamente aplicados en el tratamiento de quemaduras debido a su acción bactericida de amplio espectro, como se puede observar en la Figura 1.5<sup>26,27</sup>. Con el creciente fenómeno de resistencia bacteriana a los antibióticos, la plata recobró relevancia como agente alternativo o complementario para combatir microorganismos patógenos<sup>28</sup>.

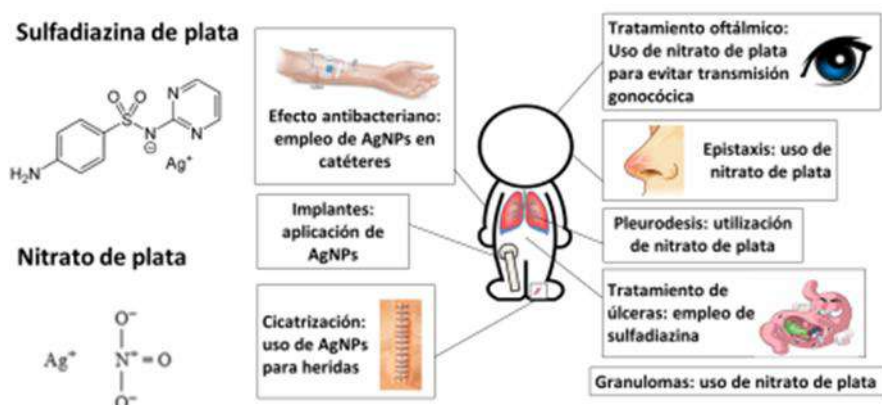


Figura 1.5. Aplicaciones de los compuestos de plata y sus usos en medicina<sup>25</sup>.

Las propiedades antibacterianas de la plata derivan principalmente de la liberación de iones  $Ag^+$ , que son altamente reactivos y capaces de interactuar con múltiples estructuras y procesos celulares. En su forma metálica, en sales o en nanopartículas, la plata presenta mecanismos de acción que incluyen: (i) la interacción con las membranas celulares, produciendo desestabilización y aumento de permeabilidad; (ii) la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), que inducen daño oxidativo; y (iii) la interacción con proteínas, enzimas respiratorias y material genético, lo cual compromete la viabilidad bacteriana<sup>8,10,28,29</sup>. La Figura 1.6 resume estos mecanismos, donde se observa que los

iones plata penetran la célula, interrumpen la cadena respiratoria y provocan apoptosis bacteriana.

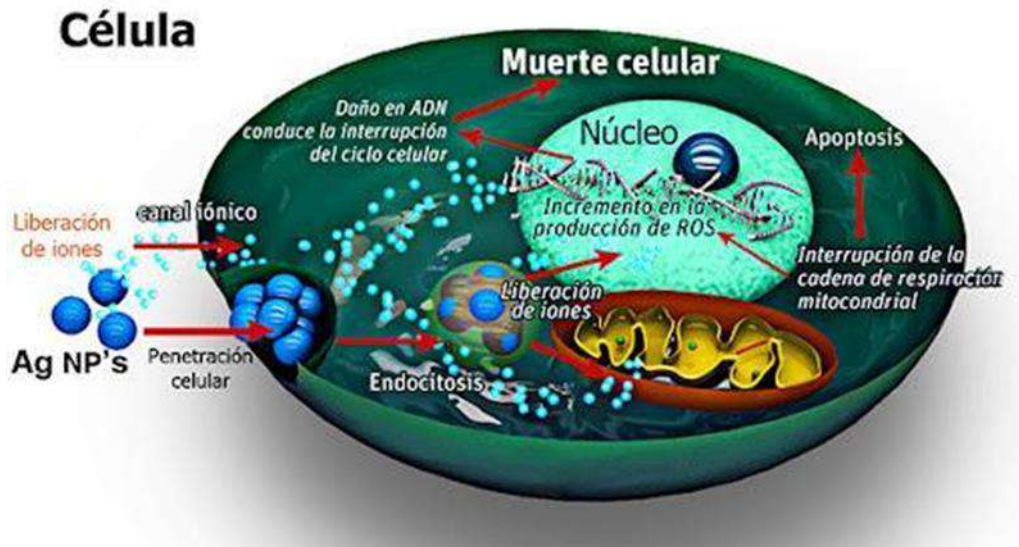


Figura 1.6. Mecanismo de acción de los iones de Ag dentro de la célula bacteriana<sup>15</sup>.

Las nanopartículas de plata (AgNPs) representan una forma particularmente eficiente de uso de la plata debido a su alta relación superficie-volumen, su mayor disponibilidad de sitios activos y su capacidad para liberar  $\text{Ag}^+$  de manera controlada. Entre los métodos de síntesis más utilizados destacan el proceso de Lee–Meisel, basado en la reducción de  $\text{AgNO}_3$  con citrato, y el método de Creighton, que emplea borohidruro de sodio y permite obtener partículas pequeñas y monodispersas<sup>30–32 33</sup>. Para evitar el crecimiento o la agregación de las nanopartículas, se suelen incorporar agentes estabilizantes como polímeros, alcoholes o moléculas orgánicas<sup>24</sup>. La Figura 1.7 ilustra el proceso general de formación de nanopartículas de plata mediante reducción química.

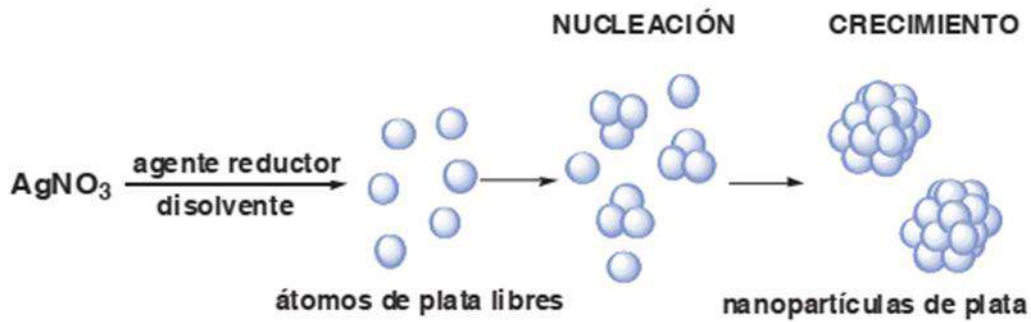


Figura 1.7. Representación de la formación de las nanopartículas de  $\text{Ag}^{24}$ .

En cuanto a su integración en matrices sólidas, diversas estrategias han sido reportadas para la incorporación de plata en soportes inorgánicos y orgánicos, tales como la adsorción iónica, la impregnación húmeda, la encapsulación en sol-gel, y el anclaje dentro de materiales mesoporosos como zeolitas, sílice o MSN funcionalizadas<sup>34,35</sup>. Estos enfoques buscan controlar la velocidad de liberación de  $\text{Ag}^+$  y minimizar fenómenos de agregación o lixiviación brusca, que afectan tanto la eficacia como la estabilidad del material.

En aplicaciones biomédicas, la plata ha demostrado un desempeño sobresaliente como agente antimicrobiano en apósitos para heridas, dispositivos médicos, implantes metálicos y recubrimientos antibacterianos<sup>28,36</sup>. Asimismo, en el campo de la ciencia de materiales se ha utilizado para desarrollar superficies autodesinfectantes, textiles funcionales y recubrimientos con liberación prolongada. No obstante, su eficacia depende fuertemente del medio circundante, la forma química de plata utilizada y el soporte que modula su liberación.

La incorporación de plata en nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizadas y en matrices híbridas sol-gel tiene como objetivo controlar la liberación de iones  $\text{Ag}^+$ , evitando una salida rápida y permitiendo mantener una acción antibacteriana sostenida. Esto resulta clave para aplicaciones donde se requiere estabilidad, durabilidad y respuesta prolongada en el tiempo, como en recubrimientos protectores para superficies metálicas o vítreas.

## 1.5 COMPUESTOS DE SÍLICE MESOPOROSA Y PLATA

Las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) representan plataformas altamente versátiles para la incorporación de especies de plata, debido a su elevada área superficial, su estructura de poros uniformes y la posibilidad de modificar químicamente su superficie mediante diversos grupos funcionales<sup>17,19</sup>. La combinación MSN y Ag ha sido ampliamente estudiada para aplicaciones antibacterianas, de liberación controlada y en materiales protectores de uso biomédico e industrial, mostrando ventajas claras frente a nanopartículas de plata libres gracias a la estabilización por confinamiento<sup>30,31,37,38</sup>.

Diversas metodologías han sido propuestas para incorporar plata sobre la superficie de las MSN, cada una con beneficios y limitaciones, entre estas se encuentran:

- a) Adsorción post-síntesis: las MSN frecuentemente funcionalizadas con grupos amino se exponen a soluciones de iones  $\text{Ag}^+$ , que se fijan por coordinación o interacción electrostática<sup>37,39</sup>. Es un método sencillo y con buena capacidad de carga, aunque la retención puede disminuir en medios ácidos o con cloruros, favoreciendo la lixiviación iónica.
- b) Impregnación húmeda con reducción in situ: El soporte mesoporoso se impregna con soluciones de  $\text{AgNO}_3$  y luego se reduce químicamente mediante  $\text{NaBH}_4$ , citrato o glucosa para formar nanopartículas metálicas dentro de los poros<sup>39</sup>. Esta ruta permite obtener tamaños de partícula homogéneos y una elevada estabilidad gracias al confinamiento físico.
- c) Incorporación durante la síntesis mediante co-condensación o co-ensamblaje: El precursor de plata se añade durante la formación de las MSN o durante la etapa sol-gel, logrando una inmovilización más fuerte y una distribución homogénea<sup>33</sup>. Sin embargo, la calcinación o el curado posterior pueden modificar la reducción o el estado final de la plata.
- d) Anclaje covalente mediante funcionalización previa: La modificación de la superficie con grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  o ligandos específicos proporciona sitios de coordinación más estables para  $\text{Ag}^+$ , disminuyendo la liberación no controlada y mejorando la homogeneidad de la plata incorporada<sup>8,39</sup>.

e) Encapsulación o inserción en matrices híbridas: Las nanopartículas de Ag pueden generarse y quedar confinadas dentro de matrices híbridas orgánico-inorgánicas, modulando la cinética de liberación y reduciendo la toxicidad asociada a altas concentraciones iniciales de iones  $\text{Ag}^{+3,14,40}$ . Esta alternativa es particularmente atractiva en recubrimientos funcionales.

A lo largo de estos últimos años, la literatura ha reportado numerosos avances en el diseño de nanomateriales compuestos entre MSN y Ag, que esta combinación genera buenos resultados debido a las MSN permiten dispersar y estabilizar nanopartículas de plata, evitando su agregación y manteniendo una alta superficie activa<sup>38</sup>

La reducción in situ dentro de poros de las MSN produce nanopartículas pequeñas (2–10 nm), con cinéticas de liberación moderada y una excelente actividad frente a *E. coli* y *S. aureus* <sup>38</sup>.

Las superficies funcionalizadas (como  $\text{MSN-NH}_2$ ) muestran mayor capacidad de carga y mejor distribución de nanopartículas de plata, aunque su estabilidad disminuye en medios DE IONES CLORURO debido a la formación de complejos insolubles o lixiviación acelerada <sup>37,41</sup>.

En recubrimientos sol–gel, dopados exclusivamente con plata, se observa generalmente una rápida liberación inicial de  $\text{Ag}^+$  seguida de una caída abrupta de la actividad antibacteriana, atribuida a la movilidad iónica y a la ausencia de un reservorio interno<sup>40</sup>. La incorporación simultánea de MSN dentro de matrices híbridas tipo TG permite reducir la lixiviación temprana, controlar el anclaje de  $\text{Ag}^+$  y proporcionar liberación sostenida, combinación especialmente útil para recubrimientos sobre vidrio y acero inoxidable.

## 1.6. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL–GEL

Los materiales híbridos orgánico–inorgánicos obtenidos mediante el proceso sol–gel constituyen una plataforma altamente versátil para la preparación de recubrimientos funcionales de composición y microestructura controlada. La combinación de precursores inorgánicos como el tetraetoxisilano (TEOS) con organosilanos funcionales tales como el

glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) permite modular propiedades clave del recubrimiento, incluyendo la densidad de reticulación, la polaridad de la matriz, la flexibilidad y el comportamiento barrera, características ampliamente documentadas en materiales híbridos de silicio<sup>12,14,33,41</sup>.

En los sistemas híbridos tipo TG (TEOS–GPTMS), los grupos epoxi del GPTMS aportan funcionalidad reactiva, favoreciendo la formación de enlaces covalentes con superficies nucleófilas presentes en nanopartículas funcionalizadas, como las MSN–NH<sub>2</sub>. Esta interacción ha demostrado mejorar la dispersión, reducir la segregación de fases y aumentar la adherencia al sustrato, promoviendo matrices más homogéneas y químicamente integradas<sup>42</sup>.

La calidad final del recubrimiento depende críticamente de parámetros de síntesis y procesado como la relación molar agua/alcóxido, el control del pH, el grado de hidrólisis y condensación, la viscosidad del sol, la velocidad de inmersión/retirada en procesos *dip-coating* y las condiciones de secado y curado térmico. Estos factores determinan la microestructura final, afectando la porosidad residual, la tensión interna, la homogeneidad de la película y, en consecuencia, propiedades funcionales como la liberación de plata, la resistencia mecánica y la adherencia sobre sustratos como vidrio sodocálcico o acero inoxidable AISI 316L<sup>41,43</sup>.

Cuando se incorporan nanopartículas de sílice mesoporosa cargadas con plata (MSN–Ag), el sistema se transforma en un recubrimiento híbrido de funcionalidad avanzada. Las MSN actúan como un reservorio interno capaz de modular la cinética de liberación de Ag<sup>+</sup>, mientras que la matriz sol–gel TG regula la difusión, la retención y la estabilidad estructural del recubrimiento. La literatura reporta que esta combinación permite disminuir la lixiviación inicial típica de sistemas sol–gel dopado únicamente con plata, prolongando la actividad antibacteriana y mejorando la estabilidad química del recubrimiento<sup>4,44</sup>.

De este modo, la integración de MSN y Ag en sol TG constituye una estrategia eficaz para obtener recubrimientos con liberación controlada, adherencia mejorada y actividad antibacteriana sostenida, aspectos esenciales para aplicaciones biomédicas, sanitarias e industriales.

## 1.7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Li, Q., & Zhou, Y. (2023). Brief history, preparation method, and biological application of mesoporous silica molecular sieves: A narrative review. *Molecules*, 28(5), 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules28052013>
2. Bhattacharyya, S., Lelong, G., & Saboungi, M.-L. (2006). Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: A short review. *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(4), 375–395.
3. Brinker, C. J. (1990). *Sol-gel science*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386>.
4. Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
5. Innocenzi, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01637-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01637-X).
6. He, Q. & Shi, J.(2011). Mesoporous silica nanoparticle based nano drug delivery systems: Synthesis, controlled drug release and delivery, pharmacokinetics and biocompatibility. *J. Mater. Chem.* 21, 5845–5855. <https://doi.org/10.1039/C0JM03851B>
7. Martínez-Carmona, M., Gun'ko, Y., & Vallet-Regí, M. (2018). ZnO nanostructures for drug delivery and theranostic applications. *Nanomaterials*, 8(4), 268. <https://doi.org/10.3390/nano8040268>
8. Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>.
9. Kim, J. S., et al. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*, 3, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.
10. Morones, J. R., et al. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 2346–2353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>.

11. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102, 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>
12. Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
13. Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5, 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
14. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559–3592. <https://doi.org/10.1039/B509097K>
15. Giraldo, H. (2018). Desarrollo y evaluación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de interés biotecnológico preparados a partir de la química sol-gel (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Mar del Plata.
16. Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
17. Slowing, I. I., Trewyn, B. G., & Lin, V. S. Y. (2007). Mesoporous silica nanoparticles for intracellular delivery of membrane-impermeable proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 8845–8849. <https://doi.org/10.1021/ja0719780>.
18. Zhao, X. S., Lu, G. Q., & Millar, G. J. (1996). Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/IE950702A>
19. Vallet-Regí, M., Balas, F., & Arcos, D. (2007). Mesoporous materials for drug delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7548–7558. <https://doi.org/10.1002/anie.200604488>.

20. Monnier, A., et al. (1993). Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, 261, 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
21. Nogami, M., & Moriya, Y. (1980). Glass formation through hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{HCl}$  solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90150-7).
22. Sayari, A. (1996). Periodic mesoporous materials: Synthesis, characterization and potential applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 102. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81398-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81398-4)
23. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2002). Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102, 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>
24. Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata. Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2931286>
25. González-Jiménez, A., & García, A. (2020). Nanopartículas de plata como agente antibacteriano en infecciones óseas. *FarmaJournal*, 5, 27–36. <https://doi.org/10.14201/fj2020512736>.
26. Lansdown, A. B. G. (2004). Silver in health care: Antimicrobial effects and safety in use. *British Journal of Nursing*. <https://doi.org/10.12968/bjon.2004.13.Sup1.12535>
27. Silver, S., Phung, L. T., & Silver, G. (2006). Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33, 627–634. <https://doi.org/10.1007/s10295-006-0139-7>
28. Marambio-Jones, C., & Hoek, E. M. V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1531–1551. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>.

29. Feng, Q. L., et al. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research*.[https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20001215\)52:4<662::aid-jbm10>3.0.co;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::aid-jbm10>3.0.co;2-3).
30. Lee, P. C., & Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *Journal of Physical Chemistry*, 86. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
31. Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 1712–1720. <https://doi.org/10.1128/AEM.02218-06>
32. Haider, A. J., Abed, A. L., & Ahmed, D. S. (2016). Formation silver nanoparticles of different size using different reductants with  $\text{AgNO}_3$  solution. *Iraqi Journal of Science*, 57.
33. Brinker, C. J., Hurd, A. J., Frye, G. C., Ward, K. J., & Ashley, C. S. (1990). Sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121.[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90147-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90147-E).
34. Chernousova, S., & Epple, M. (2013). Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 1636–1653. <https://doi.org/10.1002/anie.201205923>.
35. McShan, D., Ray, P. C., & Yu, H. (2014). Molecular toxicity mechanism of nanosilver. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22, 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.010>
36. Silver, S., Phung, L. T., & Silver, G. (2006). Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33, 627–634. <https://doi.org/10.1007/s10295-006-0139-7>.
37. Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>.

38. Wu, H., Kim, S. Y., Ito, T., Miwa, M., & Matsuyama, S. (2022). One-pot synthesis of silica-gel-based adsorbent with Schiff base group for the recovery of palladium ions from simulated high-level liquid waste. *Nuclear Engineering and Technology*, 54, 3641–3649. <https://doi.org/10.1016/j.net.2022.04.024>.
39. Sharma, V. K., Yngard, R. A., & Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>
40. Innocenzi, P., & Kidchob, T. (2005). Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-2290-4>.
41. Schottner, G. (2001). Hybrid sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials. *Chemistry of Materials*, 13, 3422–3435. <https://doi.org/10.1021/cm011060m>
42. Giraldo Mejía, H. F., Procaccini, R. A., & Pellice, S. A. (2018). Synthesis and characterization of silver-rich coatings loaded with functionalized clay nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85, 529–538. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.058>
43. Pellice, S. A., et al. (2006). Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol-gel coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3318–3325. DOI <https://doi.org/10.1039/B605693H>
44. Kim, J. S., et al. (2007). Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*, 3, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.



## CAPÍTULO 2.

# NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA

### 2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se aborda la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas (MSN), basadas en las nanopartículas MCM-41, de las cuales se hizo una descripción en el Capítulo de introducción.

La selección de las nanopartículas tipo MCM-41 llamadas MSN en este trabajo se hizo con base a la elevada superficie específica de este tipo de material, la posibilidad de ser obtenidas en forma de nanopartículas y de ser modificadas superficialmente. Lo mencionado anteriormente es favorable para su incorporación en sistemas de recubrimientos delgados, aportando propiedades funcionales específicas, como la carga con nanopartículas de plata y su actividad biocida, generando un material para uso médico y de saneamiento ambiental, mediante la liberación de iones de plata y las propiedades antibacterianas que presentan (estudiadas en el Capítulo 4).

Esta sección describe el proceso de síntesis de las nanopartículas MSN, su modificación superficial, la carga de nanopartículas con plata iónica, el desarrollo de nanopartículas con plata metálica, la síntesis con funcionalización y adsorción integrada y las técnicas experimentales utilizadas para su respectiva caracterización.

### 2.2. PARÁMETROS EXPERIMENTALES

#### **Microscopía Electrónica (MET y MEB)**

La evolución morfológica de las nanopartículas de sílice mesoporosa se observó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizando un equipo JEOL JEM-2100, con cañón de electrones LaB6 (Japón). La preparación de las muestras consistió en realizar una dispersión previa en etanol y depositarlas sobre rejillas de cobre con soporte de carbono.

Para determinar las características morfológicas, estructurales y composicionales de los recubrimientos, se prepararon muestras para su observación por microscopía electrónica de barrido (MEB), FESEM FUB marca ZEISS modelo Crossbeam 350, con detectores EDS y EBSD, marca Oxford modelo Ultimex 100.

### **Espectroscopía Infrarroja (FTIR)**

Para observar los avances de reacción correspondientes a las etapas de condensación hidrolítica, y las reacciones adyacentes en la matriz híbrida tales como la apertura de los anillos epoxi, se utilizó un equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific), acoplado a un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **UV-visible**

La presencia de las partículas de plata cargadas en la superficie de las nanopartículas de sílice mesoporosas se analizó mediante el uso de un espectrofotómetro (UV-Vis-NIR, Shimadzu 3600 Plus) equipado con una esfera integradora. Los espectros UV-Visible se registraron en modo de absorbancia en el intervalo de 200-800 nm, utilizando sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como estándar de reflectancia.

### **Análisis Térmicos (ATD y ATG)**

Se realizaron análisis de la evolución termogravimétrica de las partículas MSN-OH y MSN-NH<sub>2</sub> utilizando un analizador termogravimétrico (ATG Shimadzu, Series 50) y un equipo de análisis térmico diferencial (ATD Shimadzu). Las muestras se acondicionaron previamente en mortero de ágata, hasta homogeneizar el tamaño de partícula, con posterior proceso de secado a 100°C para eliminar la presencia de agua posiblemente adsorbida del ambiente. Los análisis se realizaron en el rango térmico de temperatura ambiente hasta 550°C bajo atmósfera de aire a una tasa de calentamiento de 5 °C/min.

### **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X utilizando un equipo (FRX, MiniPal 2, PANalytical). Para esto, los espectros se recolectaron a 20 kV

y 10  $\mu$ A, con ánodo de tubo de Cr y purga de helio, y se evaluó la línea de emisión  $L\alpha$  de la plata (Ag  $L\alpha_1 = 2,982$  keV).

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Se realizaron análisis de difracción de rayos X para polvos (DRX) mediante un difractómetro de rayos X (DRX, X'Pert PRO, PANalytical) equipado con un monocromador dorsal y con un cátodo de cobre como fuente de rayos X ( $\lambda = 0,154$  nm).

### **BET**

Para determinar el área superficial específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poros de las nanopartículas (MSN) se utilizó un equipo automático (ASAP 2020) de Micromeritics en colaboración con la Dra. Natalia Grillo perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

### **Conductimetría**

Se utilizó un medidor multiparámetro marca Hach sensION 378, en modo conductividad, para estudiar el cambio de conductividad de un sistema acuoso compuesto de partículas funcionalizadas y iones  $Ag^+$ .

Para ello, se utilizaron 250 mg de  $MSN-NH_2$  previamente secadas y una solución stock de  $AgNO_3$  en agua libre de cloruros (para evitar la precipitación de  $AgCl$ ), con una concentración de  $5,44 \times 10^{-4}$  mol/L. Se tomaron 40 mL de la solución stock y se vertieron en un vaso de precipitados. Luego, se sumergió el electrodo y se esperó aproximadamente 3 minutos hasta que los valores de conductividad se estabilizaran.

Una vez estabilizada la señal, se agregaron las  $MSN-NH_2$  y se agitó manualmente con una varilla de vidrio, con el fin de evitar interferencia del campo magnético por uso de buzo de agitación. En la Figura 2.1 se observa el *set-up* experimental.

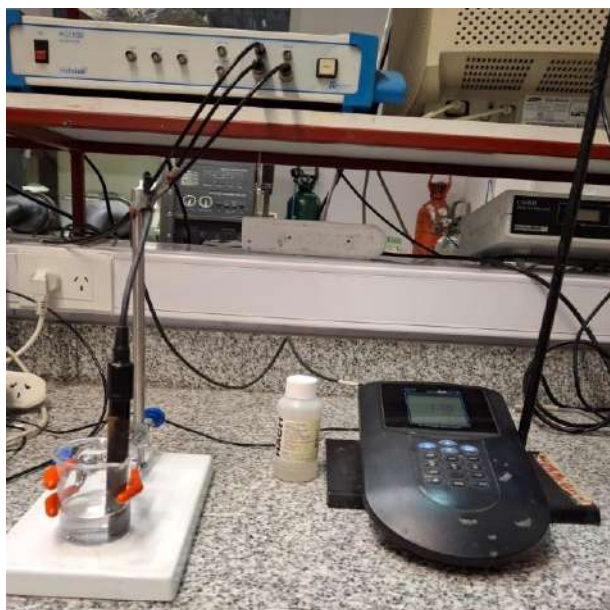


Figura 2.1 Equipo utilizado para medir conductividad.

Una vez obtenido el registro completo, se elaboró la gráfica correspondiente a los cambios en los valores de conductividad donde se observa, en primer lugar, la estabilización de la conductividad de la solución stock, seguida de una disminución en los valores de conductividad tras la incorporación de las MSN-NH<sub>2</sub>.

### 2.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS (MSN)

La síntesis de las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) se llevó a cabo siguiendo el proceso sol-gel en medio básico<sup>1</sup>, técnica ampliamente empleada para la obtención de materiales mesoporosos con alta uniformidad estructural. Se utilizaron bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB Aldrich, >98 %), tetraetilortosilicato (TEOS Aldrich, >98 %), ácido clorhídrico (HCl, 37 % m/m), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH, 25 % m/m) y etanol absoluto, sin purificación adicional. Para todos los experimentos se utilizó agua de alta pureza con una resistividad de 15 MΩ/cm. En la Tabla 2.1 se presentan los reactivos utilizados en un proceso de síntesis típico de MSN.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados en un proceso de síntesis de MSN		
Etapa	Reactivo	Cantidad
<b>Formación de micelas</b>	CTAB	1,9 ml
	Etanol	32 ml
	H <sub>2</sub> O	75 ml
	NH <sub>4</sub> OH (25 % p/p)	12 ml
<b>Condensación hidrolítica</b>	TEOS	7,5 ml
	H <sub>2</sub> O	350 ml
	HCl (2,5 M)	6 ml

En primer lugar, se preparó una disolución acuosa del surfactante (CTAB), cuya función principal consiste en actuar como agente director de estructura, formando micelas que posteriormente servirán como molde para la organización de los poros. La adición de una base, en este caso hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH, 25 % m/m), permitió ajustar el pH del medio y catalizar la hidrólisis y condensación del precursor de sílice. Este proceso se mantuvo durante 30 minutos con agitación magnética a 300 rpm para favorecer la formación de las micelas.

El precursor de sílice, tras su hidrólisis, generó grupos silanoles (Si-OH) capaces de condensar alrededor de las micelas del CTAB, generando la matriz inorgánica de sílice y consolidando un material mesoporoso estructurado por las micelas. Al cabo de 35 segundos, la solución se diluyó mediante la incorporación de agua. Posteriormente, luego de 3 minutos, la condensación hidrolítica se detuvo mediante la incorporación de HCl (alcanzando un valor pH=9).

En la Figura 2.2 se puede observar el resultado final del proceso de síntesis. La solución resultante se torna de un color blanquecino indicando el desarrollo de partículas en suspensión durante el proceso.



Figura 2.2. Suspensión de nanopartículas de sílice mesoporosa al cabo del proceso de síntesis en medio acuoso alcalino.

Las nanopartículas obtenidas se separaron del sobrenadante por centrifugación a 15.000 xg, seguido de varios lavados consecutivos con agua desionizada y centrifugación, para neutralizar el pH, eliminar cualquier reactivo y monómero residual. El material resultante se secó durante la noche a 80°C. Posteriormente, el surfactante se eliminó mediante calcinación a 550°C durante 5 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, dejando expuestos los canales mesoporosos característicos.

El procedimiento de síntesis empleado permitió obtener MSN con alta área superficial, distribución uniforme de poros y estabilidad estructural, propiedades que resultan esenciales para su aplicación en procesos de adsorción, catálisis heterogénea y liberación controlada de agentes activos. En la Figura 2.3 se puede ver un esquema ilustrativo de este proceso.

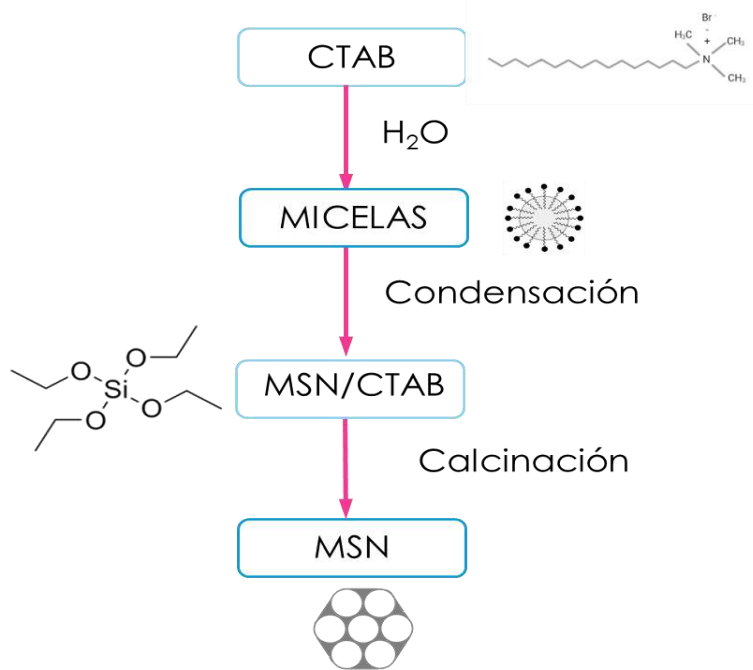


Figura 2.3. Esquema del proceso de síntesis para obtener las MSN.

### 2.3.1. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS.

Si bien el CTAB es el surfactante que cumple la función de formar las micelas que darán lugar a la estructura mesoporosa de las nanopartículas de sílice, el hidróxido de amonio cumple una función central en el proceso de síntesis. La cantidad relativa de hidróxido de amonio puede tener implicancias no solo en la velocidad de reacción alcanzada sino también en la morfología y estabilidad de las micelas desarrolladas y, consecuentemente, en la morfología de las nanopartículas mesoporosas finalmente obtenidas. De este modo, para determinar la formulación adecuada para este trabajo, se analizaron tres concentraciones diferentes de hidróxido de amonio.

Así, la solución base se preparó disolviendo 3,03 g de CTAB en una mezcla de 121 ml de agua desionizada, 64 ml de etanol absoluto y tres cantidades diferentes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 % m/m): 18, 24 y 30 ml. Dicha solución base se mantuvo en agitación suave durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, se agregaron gota a gota 4 ml de TEOS, se agitó durante 35 segundos adicionales y se incorporaron 565 ml de agua desionizada manteniendo la

agitación de la mezcla. Después de 3 minutos de reacción a temperatura ambiente, la condensación hidrolítica se detuvo agregando una solución acuosa de HCl 2,5 M para alcanzar un pH de 9.

En la Figura 2.4 se muestran las micrografías correspondientes a las diferentes nanopartículas obtenidas a partir de las diferentes concentraciones del  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Como puede observarse, en todos los casos se alcanzó a desarrollar una estructura mesoporosa con nanopartículas del tipo MSN, caracterizada por su morfología tipo *rod-like*. Sin embargo, en el caso de la síntesis desarrollada con la menor concentración de hidróxido de amonio, se observó el desarrollo de la estructura más regular y con una mesoporosidad ordenada de forma hexagonal.

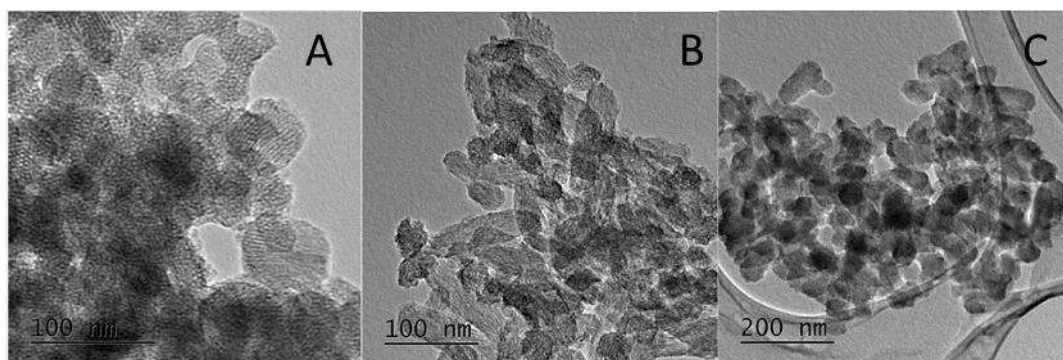


Figura 2.4. Micrografías correspondientes a las nanopartículas de sílice mesoporosa obtenidas con diferentes cantidades de hidróxido de amonio. A = 18 ml, B = 24 ml y C = 30 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  incorporados en 100 ml de solución base.

## 2.4. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS NANOPARTÍCULAS ( $\text{MSN-NH}_2$ )

La activación de las nanopartículas de sílice mesoporosa constituye un procedimiento esencial para optimizar su superficie, aumentando la densidad de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) disponibles. Este proceso se realiza mediante el uso de una solución de ácido clorhídrico, el cual rompe parcialmente los enlaces de  $\text{Si-O-Si}$  generando grupos silanoles superficiales. Estos grupos funcionales son determinantes en la etapa de silanización<sup>1</sup>, ya que favorecen la posterior

incorporación de agentes orgánicos o inorgánicos a través de procesos de condensación hidrolítica con alcóxidos funcionalizados, permitiendo así la obtención de materiales híbridos con propiedades específicas.

En el proceso de activación, las nanopartículas calcinadas se dispersaron a una concentración de 30 g/L en una solución acuosa de HCl 1,2 M y se mantuvieron durante 4 horas en un agitador rotatorio a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión resultante se centrifugó a 15.000 xg y las partículas se lavaron con agua desionizada y se centrifugaron tres veces; la suspensión obtenida se secó a 100°C durante la noche.

Una vez concluido el proceso de activación de la sílice mesoporosa, se llevó a cabo la etapa de silanización con el objetivo de introducir grupos funcionales en la superficie del material. La activación previa permitió incrementar la densidad de grupos silanol (Si-OH), los cuales constituyen los sitios activos necesarios para la reacción de condensación con el agente silanizante. Para este fin se seleccionó el (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES), un organosilano ampliamente utilizado debido a su capacidad de generar enlaces covalentes con la superficie de la sílice a través de los grupos etoxi, al tiempo que expone grupos amino ( $-NH_2$ ) hacia el exterior. De este modo, se procedió con el proceso de silanización de MSN-OH suspendiéndolas, a una concentración de 10 g/L, en una solución 0,03 M de APTES en tolueno anhidro. El proceso de modificación se llevó a cabo durante 5 horas a 100 °C bajo agitación magnética y con columna condensadora. Luego, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> obtenidas se separaron por centrifugación, se lavaron con tolueno anhidro y se centrifugaron nuevamente para eliminar las moléculas residuales de APTES. Las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> obtenidas se secaron a 100 °C durante la noche.

Los grupos amino incorporados tienen el potencial de conferir a la nanopartícula nuevas propiedades químicas, tales como la capacidad de interacción con iones metálicos, moléculas orgánicas, además de aumentar la reactividad superficial y posibilitar posteriores etapas de funcionalización. En este contexto, la modificación con APTES convierte a las nanopartículas de sílice en materiales híbridos orgánico-inorgánicos con un amplio potencial de aplicación en catálisis, adsorción selectiva y sistemas de liberación controlada

de iones, entre otros<sup>2</sup>. La Figura 2.5 representa un esquema del proceso de activación y modificación superficial de las nanopartículas mesoporosas MSN.

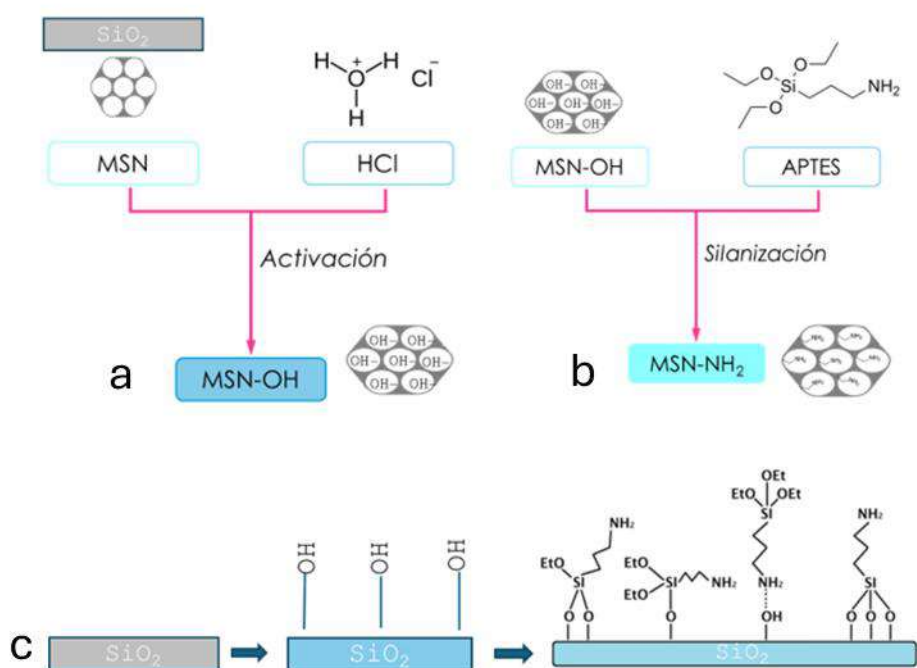


Figura 2.5. a) Esquema del proceso de activación de las MSN, donde se observa la superficie de sílice de las MSN y luego la generación de los grupos OH sobre las mismas. b) Esquema del proceso de silanización de las MSN-OH, representando la incorporación de grupos NH<sub>2</sub> provenientes del APTES. c) Secuencia de grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras MSN, MSN-OH y MSN-NH<sub>2</sub>.

## 2.4.1. EVALUACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOPARTÍCULAS

El análisis de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> a través de microscopía electrónica de transmisión se muestra en la Figura 2.4, que corresponde a una imagen de MET de las MSN-NH<sub>2</sub> donde se puede observar que luego del proceso de modificación superficial no se evidenció la aglomeración de las nanopartículas y se observó tanto la estructura *rod-like* (típica de las MCM-41), como la conservación de la estructura mesoporosa con distribución hexagonal.

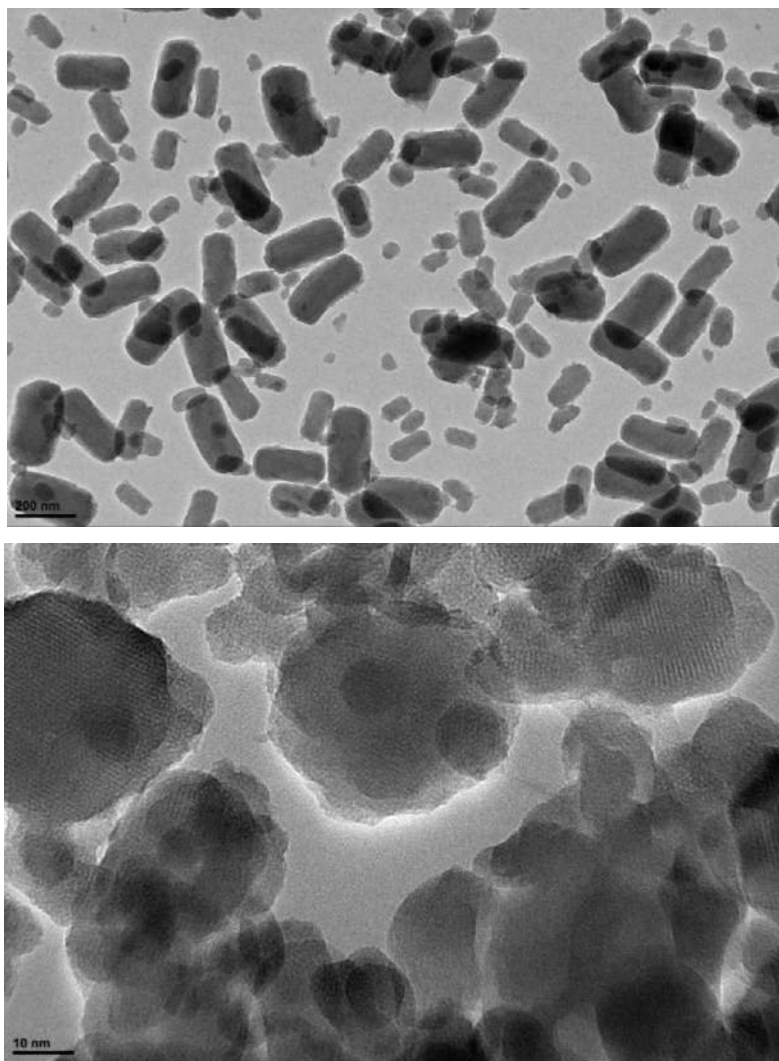


Figura 2.4. Imagen MET correspondiente a las MSN-NH<sub>2</sub>.

En la Figura 2.5, se muestran los espectros FTIR de las nanopartículas mesoporosas activadas (MSN-OH) y silanizadas (MSN-NH<sub>2</sub>). El espectro de las nanopartículas MSN-OH muestran las bandas características de la red de sílice mesoporosa, con señales a 441 y 795 cm<sup>-1</sup> asociadas a los modos de flexión y estiramiento simétrico de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. La banda intensa a 1057 cm<sup>-1</sup> y el hombro a 1226 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al estiramiento antisimétrico Si-O-Si en los modos óptico transversal (TO) y longitudinal (LO), siendo esta última característica de materiales obtenidos por sol-gel y asociada a la porosidad del sistema<sup>3,4</sup>. La presencia de grupos silanol y agua adsorbida se evidencia mediante las bandas a 965, 1638, 3220 y 3400 cm<sup>-1</sup> <sup>5,6</sup>.

Tras la funcionalización con APTES, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> conservan las bandas propias de la sílice, observándose un leve corrimiento y ensanchamiento de la banda principal de Si-O-Si hacia 1048 cm<sup>-1</sup>, atribuible a la superposición con enlaces Si-O-C. La incorporación de grupos amino se confirma por la aparición de bandas a 1552-1600 cm<sup>-1</sup> (flexión del NH<sub>2</sub>), 3281 cm<sup>-1</sup> (estiramiento N-H) y 2887-2924 cm<sup>-1</sup> (estiramientos CH<sub>2</sub>), confirmando la modificación superficial exitosa de las MSN-OH<sup>7,8</sup>.

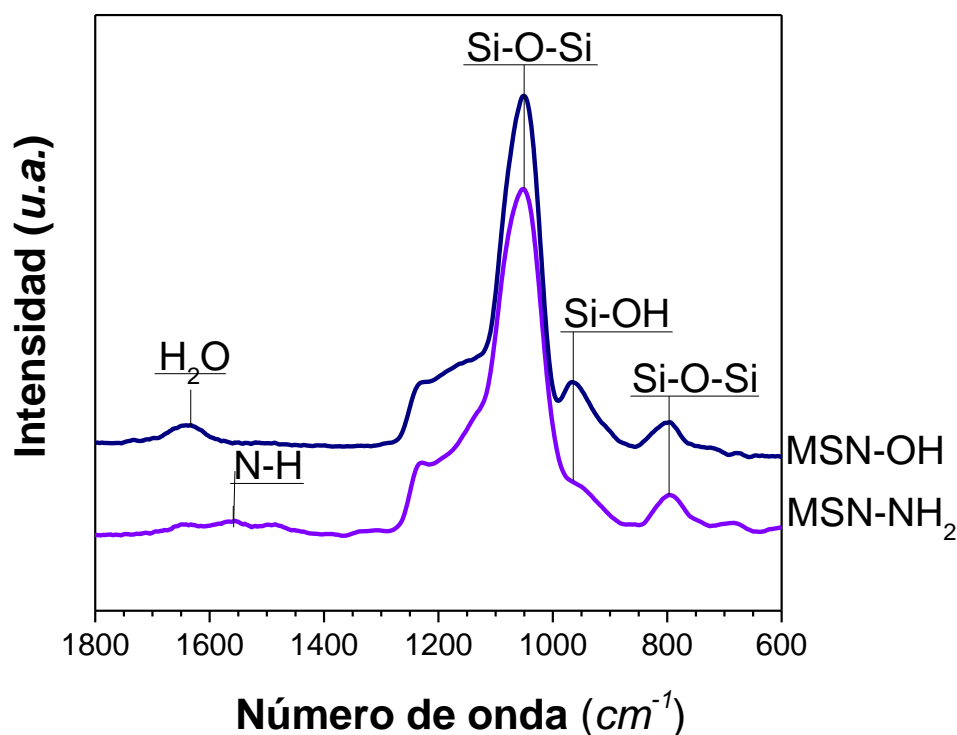


Figura 2.5. Espectro de absorbancia Infrarroja para las muestras de las nanopartículas mesoporosas, sin silanizar y silanizadas.

En la Figura 2.6 se presentan las curvas de ATG y ATD. Para las nanopartículas MSN-OH se observa un evento endotérmico asociado a una gran pérdida de masa por debajo de los 100 °C, lo cual es atribuido a la evaporación de agua adsorbida. Esta pérdida de masa, de aproximadamente el 30 % en peso de la muestra, es coherente con el gran carácter hidrofílico desarrollado en la sílice mesoporosa activada con grupos -OH superficiales. Posteriormente, se

produce un proceso de deshidroxilación, asociado a la condensación de los grupos silanol, que conlleva a la eliminación gradual de agua.

Las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> muestran inicialmente un evento endotérmico por debajo de 100 °C, acompañado de una pérdida de masa significativa, atribuida a la evaporación del agua fisisorbida, que representa aproximadamente el 12 % en peso de la muestra. Posteriormente, inicia su degradación térmica a temperaturas cercanas a 310 °C, proceso que se extiende hasta valores superiores a 700 °C. Este proceso ocurre en dos etapas bien definidas: la primera, entre 310 y 400 °C, se asocia a la descomposición térmica de los grupos etoxi residuales provenientes del proceso de silanización con APTES; la segunda, entre 400 y 700 °C, corresponde a la descomposición de los grupos aminopropilo, con una liberación lenta y progresiva de subproductos orgánicos confinados en el interior de los mesoporos. Al analizar las diferencias de masa entre 120 °C y 800 °C, donde las muestras pasan de estar completamente secas a estar compuestas únicamente de sílice, puede determinarse que aproximadamente el 84 % en peso de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> corresponde a la estructura de SiO<sub>2</sub><sup>9</sup>.

La Tabla 2.2. Muestra los eventos térmicos producidos en muestras MSN-OH y MSN-NH<sub>2</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub>.

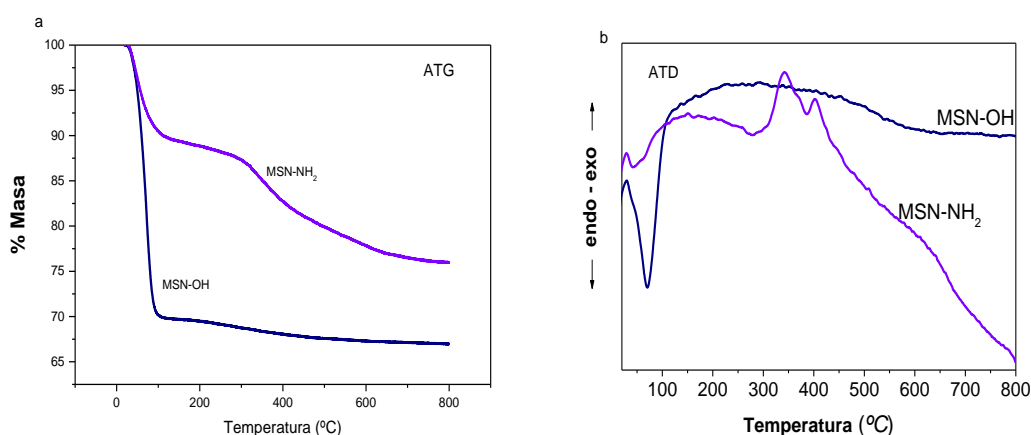


Figura 2.6 a) Análisis termogravimétrico y b) análisis térmico diferencial de las nanopartículas MSN-OH y MSN-NH<sub>2</sub> en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 2.2. Eventos térmicos producidos en muestras MSN-OH y MSN-NH <sub>2</sub> en atmósfera de N <sub>2</sub> .			
Muestra	Componentes eliminados	Temperatura (°C)	Δm
MSN-OH	H <sub>2</sub> O	< 100	~30 %
	-OH	200 - 600	~3 %
MSN-NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	< 100	~12 %
	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	310 - 400	~8 %
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	400 - 700	~5 %

Los estudios de superficie y porosidad de las nanopartículas se realizaron mediante mediciones de adsorción de N<sub>2</sub>. Siguiendo la clasificación de la IUPAC, y considerando valores de presión relativa entre 0,1 y 0,9, las muestras MSN (calcinadas) a) y MSN-NH<sub>2</sub> (silanizadas) b) presentan isothermas tipo IV acompañadas de un lazo de histéresis tipo H1 (reversible). Esto indica la presencia de poros cilíndricos uniformes, característicos de materiales mesoporosos del tipo MCM-41<sup>10</sup>.

Dado que las isothermas obtenidas correspondieron a nanopartículas tipo MCM-41, los diámetros característicos de poro se determinaron a partir de las posiciones de los máximos principales de las curvas de distribución de tamaño de poro (DTP), (Figura 2.7a y Figura 2.8b). Este método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se seleccionó por su amplia aceptación en el estudio de materiales mesoporosos y por su capacidad para describir con precisión la condensación capilar en poros cilíndricos uniformes. Para la muestra MSN se obtuvo un tamaño de poro de 4,16 nm y para la MSN-NH<sub>2</sub> de 7,53 nm. A continuación, se observan los estudios correspondientes a las muestras calcinadas y silanizadas.

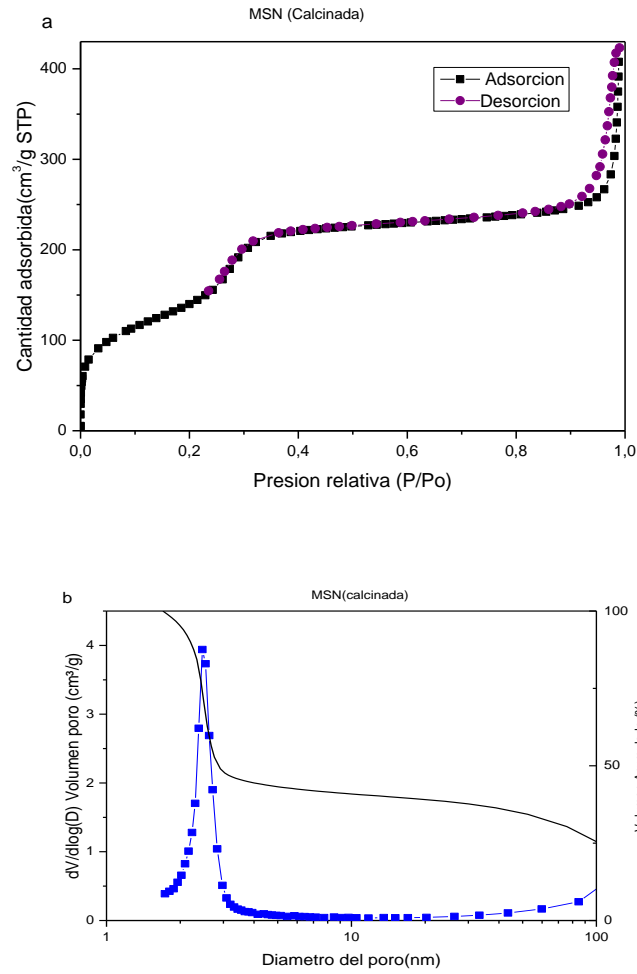
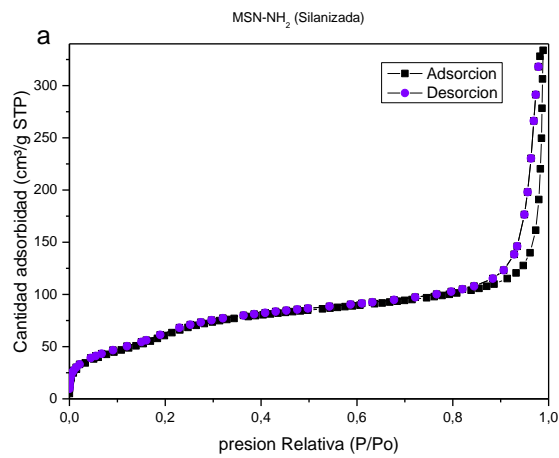


Figura 2.7. a) Isotherma de adsorción (negro) y desorción (violeta) a 22 °C de la muestra MSN calcinada y b) curva acumulativa de adsorción BJH para obtener la distribución de tamaño del poro para la muestra MSN (calcinada).



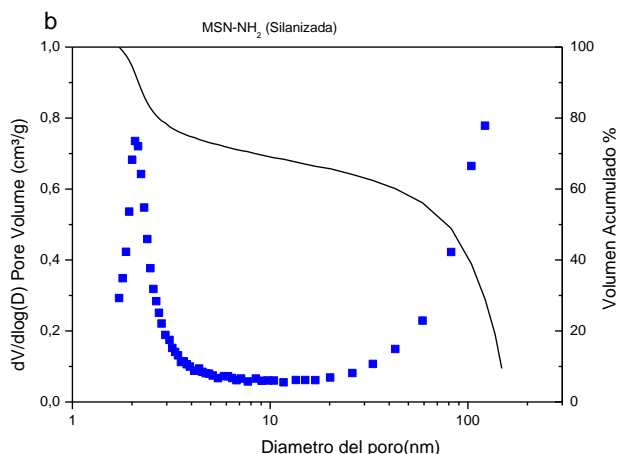


Figura 2.8. a) Isotherma de adsorción (negro) y desorción (violeta) a 22°C de la muestra MSN-NH<sub>2</sub> (silanizadas). b) curva acumulativa de adsorción BJH para obtener la distribución de tamaño del poro para la muestra MSN-NH<sub>2</sub> (Silanizadas).

A continuación, se presenta la Tabla 2.3, en la cual se muestra los parámetros de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (4V/A) obtenidos a partir de la curva acumulativa de Adsorción BJH. para las muestras MSN y MSN-NH<sub>2</sub>.

Los resultados muestran una disminución del área superficial en las MSN-NH<sub>2</sub> esto puede ser debido a la incorporación de los grupos funcionales aminopropilo  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$  que se injertan en las paredes internas de los mesoporos y pueden bloquear los poros de menor diámetro, permaneciendo más accesibles a los poros de mayor tamaño<sup>11,12</sup>. También, la funcionalización con APTES<sup>12</sup>. Conlleva a una disminución de la superficie accesible al N<sub>2</sub>, con las cadenas orgánicas que se injertan ocupando volumen dentro de los mesoporos y causando la obstrucción de los poros más pequeños y un estrechamiento efectivo de los poros más grandes, que restringe la entrada del gas durante el análisis, y resulta en un aumento del tamaño del poro.

Tabla 2.3. Parámetros de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (4V/A) obtenidos a partir de la curva acumulativa de Adsorción BJH.

Muestra	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g	Tamaño de poro nm
MSN	650,7	0,677	4,16
MSN-NH <sub>2</sub>	261,2	0,492	7,53

## 2.5. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS CON PLATA IÓNICA (MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup>)

Entre los iones Ag<sup>+</sup> y grupos Si-OH (MSN-OH) pueden existir interacciones de tipo electrostático, las cuales permiten la adsorción superficial débil. Sin embargo, cuando una superficie es rica en grupos funcionales -NH<sub>2</sub> (MSN-NH<sub>2</sub>), se establecen interacciones de tipo ion-dipolo y de coordinación, las cuales son considerablemente más fuertes y estables, incluso puede ocurrir una interacción múltiple, en la que el ion Ag<sup>+</sup> se coordine por más de un grupo amino formando complejos polidentados. Así, la naturaleza superficial de las nanopartículas regula la afinidad de adsorción: superficies con grupos amino tenderán a mostrar mayor capacidad de retención. Sin embargo, el proceso de adsorción dependerá fuertemente de las condiciones externas. En este apartado se analiza el proceso de adsorción de iones plata en las MSN-NH<sub>2</sub>, en las que los grupos amino actúan como los principales sitios activos para el anclaje de los cationes Ag<sup>+</sup>.

La temperatura puede tanto acelerar la difusión de Ag<sup>+</sup> hacia el interior de los poros como promover procesos de reducción<sup>13</sup>; modificando el estado químico de la plata. La exposición a la luz puede inducir fotoreducción, transformando a los iones Ag<sup>+</sup> en partículas metálicas, alterando así sus propiedades ópticas y antibacterianas<sup>14</sup>. Asimismo, las características del solvente pueden influir en la solubilidad, movilidad iónica y estabilidad de las especies de plata, determinando si predomina la adsorción iónica o la nucleación de nanopartículas dentro de la matriz de sílice.

### 2.5.1. EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE PLATA

#### 2.5.5.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción de iones de plata sobre las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> se evaluó en tiempo real mediante ensayos de conductimetría en medio acuoso a temperatura ambiente. Para ello, se construyó previamente una curva de calibración para soluciones acuosas de iones de plata, con concentraciones

dentro del rango 0-3000 ppm, (Figura 2.11). El ajuste de la curva de calibración arrojó una relación lineal, con  $R^2 = 0.992$ , entre la conductividad y la concentración de iones de plata, con  $\sigma = 0.805$  [Ag<sup>+</sup>], donde la conductividad,  $\sigma$ , está expresada en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y la concentración de plata, [Ag<sup>+</sup>], en ppm.

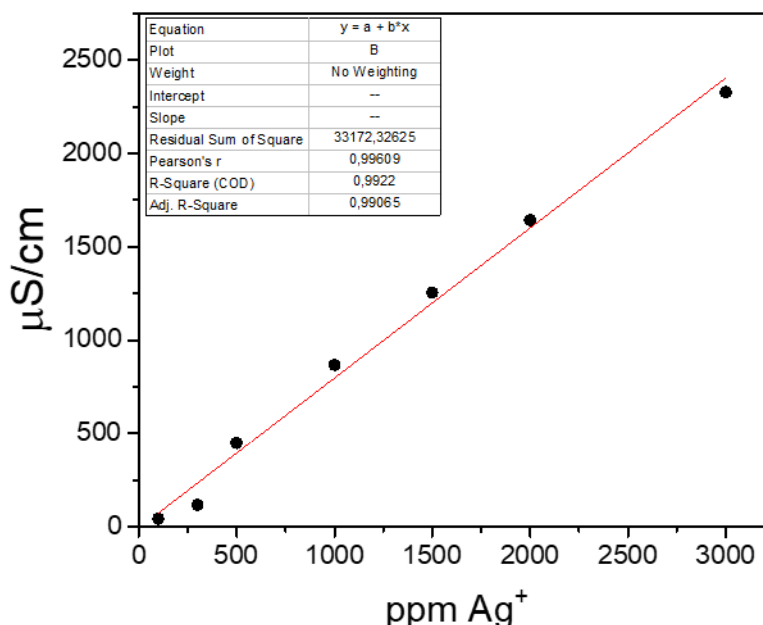


Figura 2.11. Curva de calibración para soluciones acuosas de iones de plata, con concentraciones dentro del rango 0-3000 ppm.

El proceso de adsorción se monitoreó a partir de la conductimetría de soluciones acuosas de nitrato de plata con diferentes concentraciones y su evolución luego de incorporadas las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>. Para ello, se utilizó un volumen de 40 mL de solución por cada 250 mg de MSN-NH<sub>2</sub>. Una vez estabilizada la señal, se procedió a adicionar las nanopartículas mesoporosas, observando una disminución evidente en los valores de conductividad. La Figura 2.12 muestra las curvas conductimétricas correspondientes a los procesos obtenidos a partir de soluciones con conductividades iniciales de 1120, 980 y 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , equivalentes a concentraciones de Ag<sup>+</sup> de 1391, 1217 y 621 ppm, respectivamente.

Durante los primeros sesenta segundos se observa la calibración del electrodo en la solución acuosa de nitrato de plata. Una vez alcanzada esta estabilización, se procedió a incorporar las MSN-NH<sub>2</sub>, donde se observa una notable disminución de la conductividad eléctrica. Este comportamiento puede

atribuirse a la interacción de los grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) con los iones  $\text{Ag}^+$  disueltos en la solución. El cambio abrupto de la señal puede asociarse a interacciones superficiales entre los grupos amino y la plata. Una vez saturadas estas interacciones superficiales, se observa una estabilización de la señal, lo que indica que la interacción continúa en el interior de las nanopartículas de  $\text{MSN-NH}_2$ ,

La Figura 2.12 muestra la variación de la conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) en función del tiempo, donde se observa una disminución de la conductividad tras la adición de 250 mg de  $\text{MSN-NH}_2$  durante los primeros 60 s, la conductividad disminuye en promedio  $79 \mu\text{S/cm}$ . Considerando que el volumen es de 40 mL, significa que, en promedio, se absorbieron 3,93 mg de  $\text{Ag}^+$ . Finalmente, como en todos los casos fueron 250 mg de  $\text{MSN-NH}_2$ , la adsorción inicial fue de 15,7 mg/g aproximadamente.

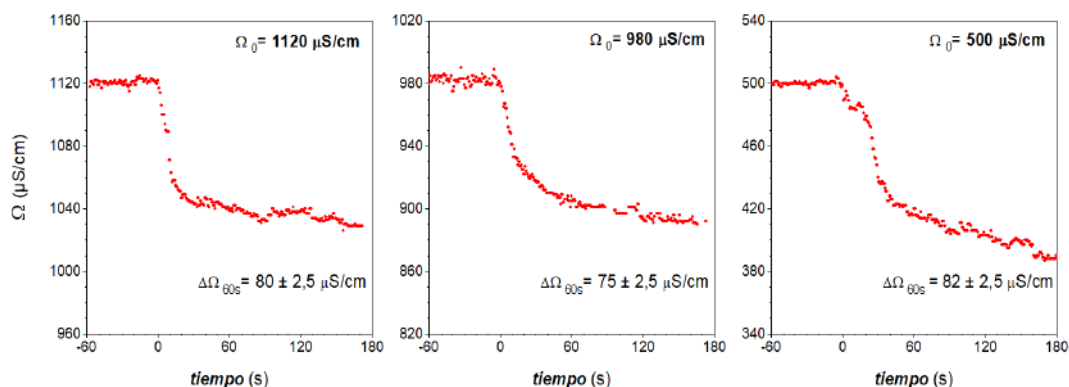


Figura 2.12. Variación de la conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) en función del tiempo (min).

### 2.5.5.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se realizó el estudio de isotermas de adsorción de iones de plata sobre nanopartículas  $\text{MSN-NH}_2$  en medio etanólico-anhidro y en medio acuoso a  $20^\circ\text{C}$ . La determinación de las concentraciones de plata se realizó a través de Fluorescencia de Rayos X. Para ello, se prepararon diferentes soluciones de  $\text{Ag}^+$ , desde 100 hasta 2000 mg/L, mediante la dilución de  $\text{AgNO}_3$ , tanto en etanol anhidro como en agua bidestilada. En cada experimento, se colocaron 100 mg

de nanopartículas de MSN-NH<sub>2</sub> en 35 ml de solución de plata en tubos herméticos de polipropileno, los cuales se mantuvieron durante 20 h en un homogeneizador rotatorio en condiciones de oscuridad. Posteriormente, las muestras se centrifugaron a 14.000 xg para separar las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag resultantes de las soluciones sobrenadantes. Para cada muestra, se determinaron las concentraciones iniciales (antes del proceso de adsorción) y de equilibrio ( $C_e$  en sobrenadantes y  $q_e$  nanopartículas). La efectividad del proceso de separación, es decir, la ausencia de nanopartículas de MSN-NH<sub>2</sub> en los sobrenadantes, se verificó por la ausencia total del pico  $K\alpha$  del silicio, a 1,74 keV, en el espectro de FRX. Además, en ningún caso se observó el desarrollo de coloración, evidenciando la ausencia de procesos de reducción de los iones de plata.

Para determinar el mecanismo de adsorción presente en el proceso, las isotermas se ajustaron con los modelos de Langmuir y de Freundlich.

El modelo de Langmuir asume que el adsorbato se adsorbe de manera uniforme formando una monocapa sobre la superficie del adsorbente en la cual todos los sitios activos poseen la misma energía de adsorción, son independientes entre sí y se encuentran distribuidos homogéneamente. Este modelo se aplica mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

donde  $q_e$ (mg/g) es la capacidad de adsorción en equilibrio para una concentración inicial dada,  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción y  $K_L$  (L/mg) es la constante de Langmuir, relacionada con la intensidad de la interacción adsorbente/adsorbato.

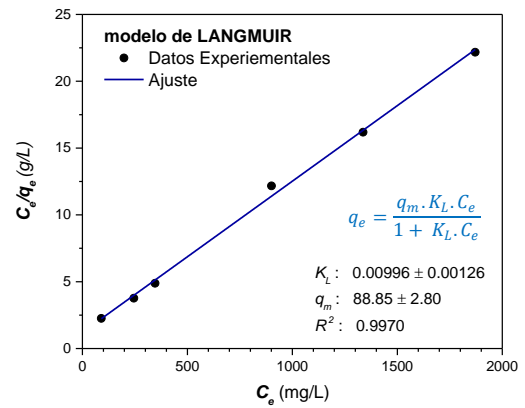
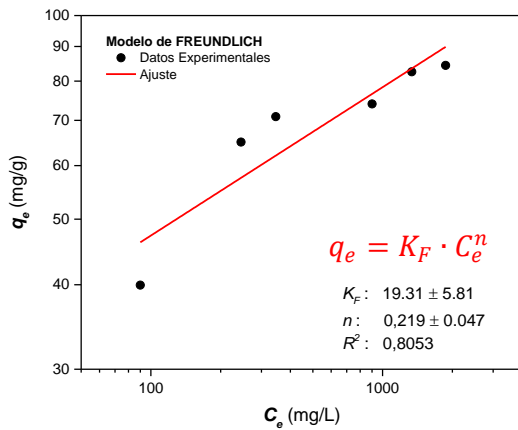
El modelo de Freundlich es un modelo empírico que describe la adsorción sobre superficies heterogéneas, donde existen sitios con diferentes energías de adsorción y puede producirse la formación de multicapas.

Este modelo se aplica mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = k_F \cdot C_e^n$$

El parámetro  $K_F$  se asocia con la capacidad de adsorción del material, mientras que el exponente  $n$  está relacionado con la favorabilidad del proceso; valores de  $n$  entre 0 y 1 indican una adsorción favorable y una fuerte interacción adsorbente–adsorbato.

La Figura 2.13 presenta los ajustes de la isoterma de adsorción en etanol anhidro y la Figura 2.14 los ajustes en medio acuosos.



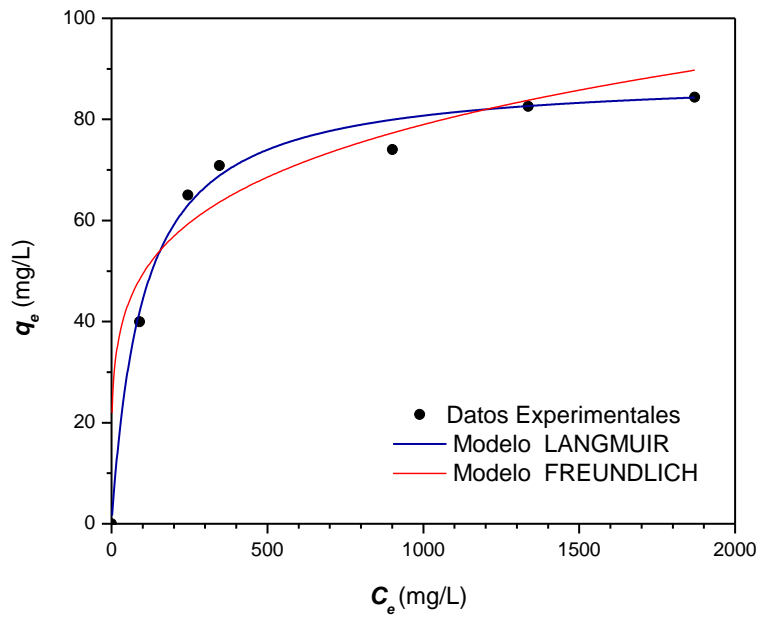
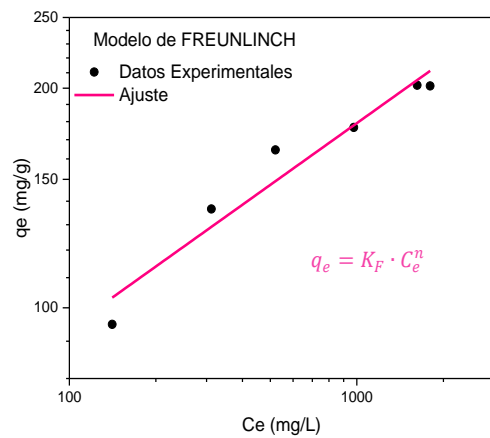
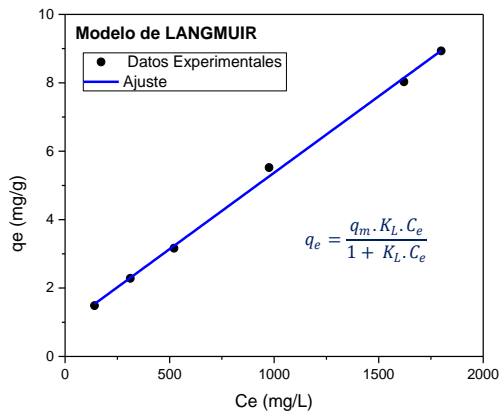


Figura 2.13. Isotherma de adsorción de iones  $\text{Ag}^+$  sobre nanopartículas MSN- $\text{NH}_2$  en medio etanólico, de acuerdo con los modelos de Langmuir y Freundlich.



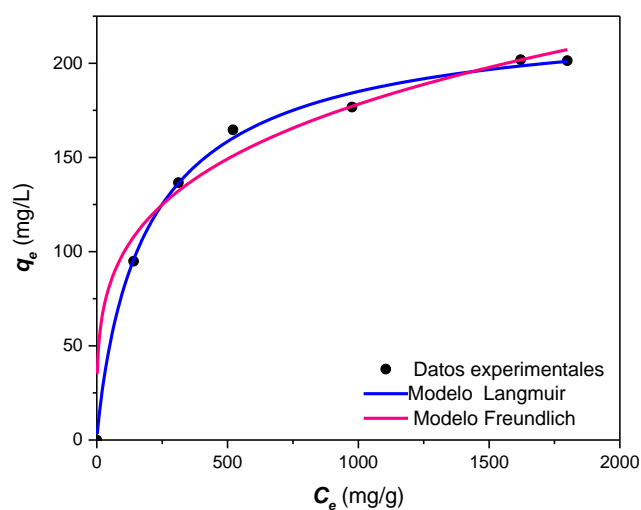


Figura 2.14. Isotherma de adsorción de iones  $\text{Ag}^+$  sobre nanopartículas  $\text{MSN-NH}_2\text{-Ag}$  en medio acuoso de acuerdo con los modelos de Langmuir y Freundlich.

En la Tabla 2.4 se observa de forma comparativa los parámetros obtenidos por los diferentes modelos.

Tabla 2.4. Modelos comparativos de isothermas de adsorción aplicados.			
MODELO	PARÁMETRO	en ETANOL	en AGUA
LANGMUIR	$R^2$	0,9970	0,9395
	$K_L$ (L/mg)	$0,00996 \pm 0,00126$	$0,00524 \pm 0,00048$
	$q_m$ (mg/g)	$88,85 \pm 2,80$	$221,20 \pm 4,81$
FREUNDLICH	$R^2$	0,8053	0,9396
	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$ )	$19,31 \pm 5,81$	$30,29 \pm 6,63$
	$n$	$0,219 \pm 0,047$	$0,257 \pm 0,032$

Puede observarse que, en el caso del medio etanólico, el mejor ajuste lo da el modelo de Langmuir, con lo que es posible afirmar que se cumplen las siguientes suposiciones:

- a) El proceso de adsorción se produce en una superficie con una distribución homogénea de sitios de adsorción, con energía de adsorción uniforme.

b) Los iones de plata se adsorben homogéneamente hasta que toda la superficie se cubre con una monocapa.

Es decir, la superficie de la estructura mesoporosa presenta un tipo dominante de sitios activos en lugar de diferentes sitios con diferentes afinidades hacia la adsorción de iones de plata, como podría ser la presencia simultánea de grupos silanol y amino superficiales. Por lo tanto, se puede asumir que la superficie mesoporosa de sílice se funcionalizó, mediante el proceso de silanización, promoviendo un mecanismo de adsorción que involucra la coordinación de  $\text{Ag}^+$  con ligandos amino en lugar de la interacción electrostática con grupos silanol, esperable en el sistema MSN-OH<sup>20</sup>.

Por otra parte, se observa un aumento considerable en la capacidad de adsorción cuando el proceso de adsorción tiene lugar en solución acuosa, lo cual se pueden comprobar con los valores de  $q_m$  en medio acuoso. La capacidad máxima de adsorción alcanza un valor de valor de  $q_m = 221,2 \text{ mg/g}$ , mientras que en medio etanólico este valor disminuye a  $q_m = 88,85 \text{ mg/g}$ . Este comportamiento es debido a que en el medio anhidro solo existe un solo sitio activo correspondiente a los grupos aminos  $\text{NH}_2$  donde la  $\text{Ag}^+$  se une a ellos, a diferencia del medio acuoso donde existen 2 sitios activos: los aminos ( $\text{NH}_2$ ) y los silanoles provenientes de la hidrólisis de los grupos etoxi.

Esto se puede observar en la Figura 2.15 siguiente donde se observa la nanopartícula silanizada (a) y luego cuando se introduce en los diferentes medios en el medio anhidro (b) solo se observa la unión de los iones plata con los grupos  $\text{NH}_2$  y en el medio acuoso (c) donde aumenta la cantidad de iones plata por la existencia de 2 tipos de sitios activos.

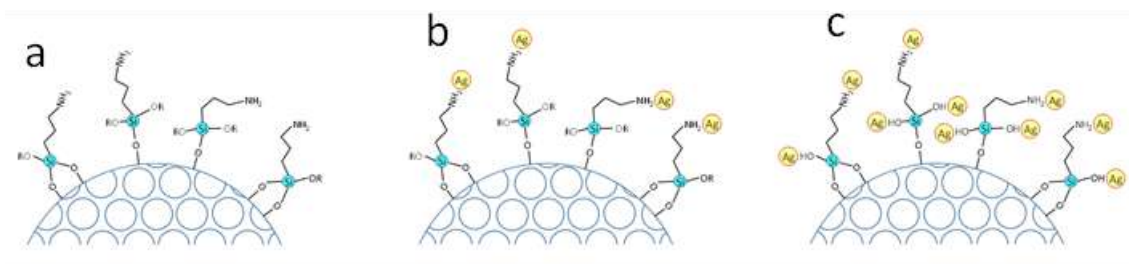


Figura 2.15. Esquema representativo de MSN-NH<sub>2</sub> (a) y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> obtenidas en medio etanólico anhidro (b) y acuoso (c).

## 2.5.2. NANOPARTÍCULAS MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> OBTENIDAS EN MEDIO ACUOSO.

Para analizar el efecto de la funcionalidad superficial de las nanopartículas mesoporosas sobre el resultado del proceso de carga de plata, se expusieron nanopartículas, tanto MSN-NH<sub>2</sub> como MSN-OH, a una solución acuosa de nitrato de plata, a razón de 20 g/L de AgNO<sub>3</sub> y 16,7 g/L de nanopartículas mesoporosas, lo que equivale a una relación Ag/nanopartículas de 760 mg/g. Dichas concentraciones fueron seleccionadas para asegurarse la disolución completa de la sal de plata a temperatura ambiente, y una dispersión óptima de las nanopartículas mesoporosas en el medio líquido y un exceso de iones disueltos maximizando la tasa de adsorción. Las suspensiones se mantuvieron durante 24 h con agitación orbital a temperatura ambiente y protegidas de la luz. Posteriormente se separaron por centrifugación, se lavaron tres veces con agua desionizada y se secaron a 100 °C durante 4h, este proceso de carga se puede apreciar a través del esquema ilustrativo (ver Figura 2.16), donde se observa el proceso genérico para la carga con Ag<sup>+</sup> de las nanopartículas.

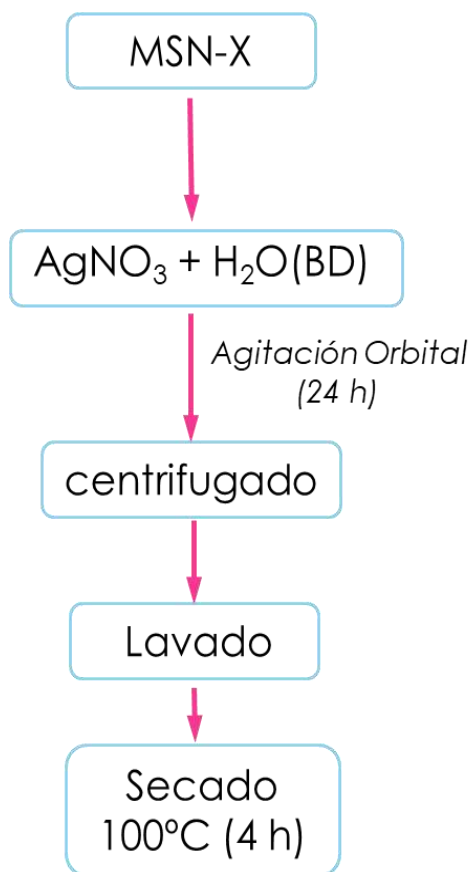


Figura 2.16. Proceso de carga de las MSN-X con  $\text{Ag}^+$ , donde X representa al grupo funcional -OH o - $\text{NH}_2$ .

En la Figura 2.17 se observan las diferentes morfologías de las nanopartículas de plata desarrolladas sobre los sustratos mesoporosos en medio acuoso. En el caso de nanopartículas MSN-OH, se desarrollaron nanopartículas de Ag aisladas, no ancladas a la estructura mesoporosa y con crecimiento descontrolado durante el proceso de secado. Contrariamente, cuando la superficie está previamente funcionalizadas con grupos - $\text{NH}_2$ , MSN- $\text{NH}_2$ , se observa un claro control dimensional de las nanopartículas de Ag desarrolladas sobre la estructura mesoporosa y distribuidas homogéneamente sobre la superficie mesoporosa, el cual fue favorecido por el proceso de anclaje más efectivo. Esto evidencia la relevancia del proceso de silanización de la superficie para obtener un anclaje homogéneo, estabilización y desarrollo de las nanopartículas de plata.

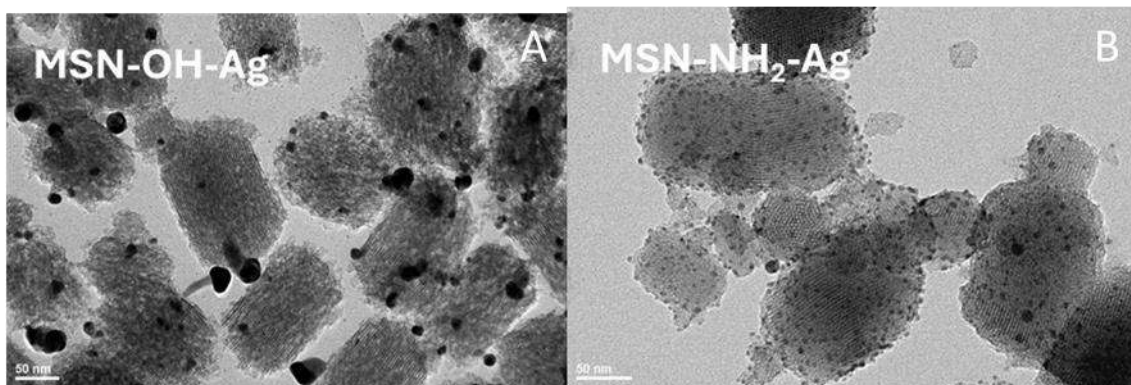


Figura 2.17. Nanopartículas de sílice mesoporosa con plata adsorbida en medio acuoso y tratadas a 100 °C.

### 2.5.3. NANOPARTÍCULAS MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> OBTENIDAS EN MEDIO ANHIDRO

Para este desarrollo de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup>, los iones de plata se cargaron en medio etanólico anhidro, evitando así la hidrólisis de los grupos etoxi residuales presentes en las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> y priorizando el anclaje de iones sólo en grupos amino. Con el fin de alcanzar la saturación de los sitios de anclaje, la adsorción de plata se realizó mediante la suspensión de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, a una concentración de 29 g/L, en una solución etanólica con una concentración de Ag<sup>+</sup> de 3600 mg/L. Esta mezcla se mantuvo en un mezclador rotatorio de tubos a temperatura ambiente durante 20 h en condiciones de oscuridad. Las muestras resultantes de MSN-NH<sub>2</sub>-Ag se separaron por centrifugación a 14.000 xg, se lavaron con etanol anhidro y se centrifugaron nuevamente para eliminar los iones Ag<sup>+</sup> remanentes no adsorbidos. Posteriormente, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag se secaron al vacío a 20 °C durante 24 h. La Figura 2.18 muestra las micrográficas MEB de las nanopartículas antes y después del proceso de adsorción, confirmando que la estructura *rod-like* se ve inalterada por la incorporación de iones Ag<sup>+</sup>.

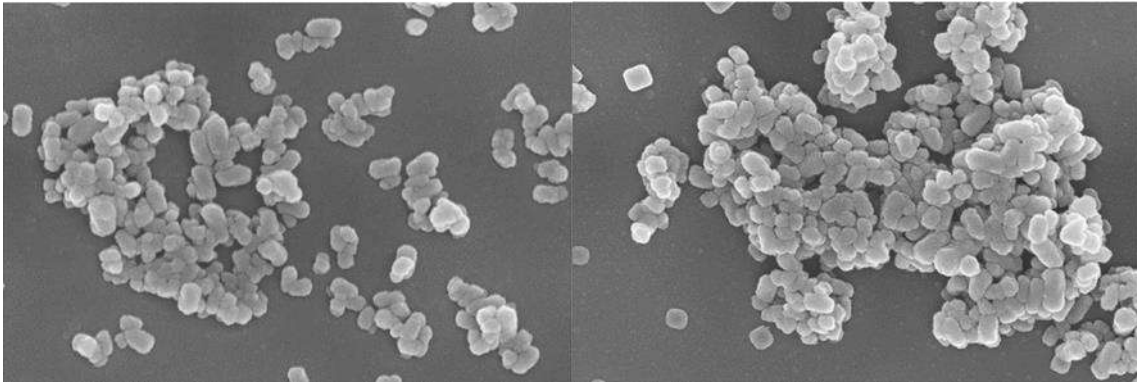


Figura 2.18. Imagen MEB de las MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag.

El análisis de FRX de las muestras permitió determinar una tasa de adsorción efectiva, Ag/SiO<sub>2</sub>, de  $86,4 \pm 2,8$  mg/g. La Figura 2.19 muestra el espectro de FRX de la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> donde pueden observarse los picos de la señal K $\alpha$  del silicio y de las señales L $\alpha$  1, L $\beta$ 1 y L $\beta$ 2 de la plata.

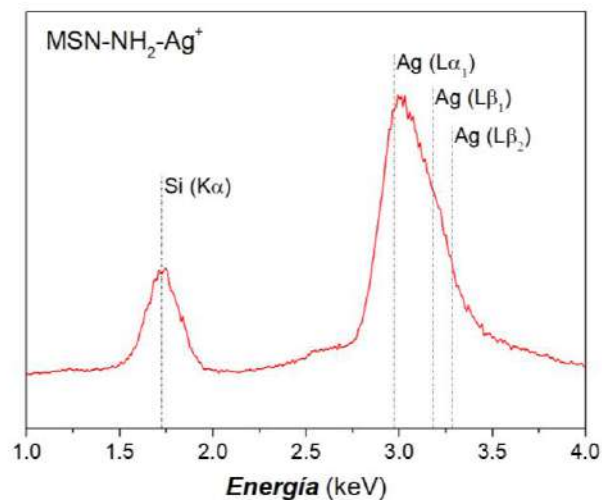


Figura 2.19. Espectro de Fluorescencia de la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> obtenida en medio etanólico anhidro.

La Figura 2.20 muestra los espectros FTIR de las muestras MSN, MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag, y la Tabla 2.5 resume las bandas de absorción observadas y sus correspondientes asignaciones. En los espectros pueden observarse las bandas atribuidas a la estructura de sílice del andamiaje mesoporoso, a su funcionalización amino y a la incorporación de plata. Así, a 441 y 795 cm<sup>-1</sup>, los enlaces siloxano presentan las bandas asociadas a los modos de flexión y estiramiento simétrico, respectivamente.

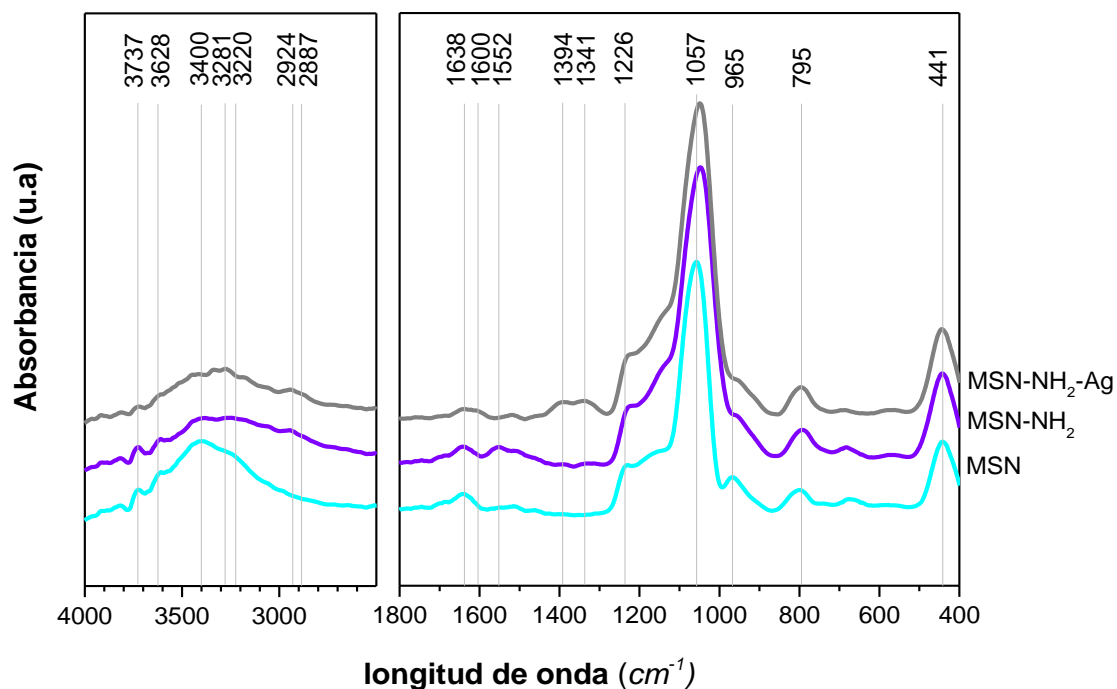


Figura 2.20. Espectro de FTIR correspondiente a las muestras MSN, MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag.

Tabla 2.5 Bandas de absorción FTIR correspondientes a las muestras MSN, MSN-NH <sub>2</sub> y MSN-NH <sub>2</sub> -Ag.		
Grupo funcional relacionado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
Si-OH	965	Estiramiento Si-O
	1057	Estiramiento antisimétrico (modo TO)
	1226	Estiramiento antisimétrico (modo LO)
	3628	Estiramiento Si-O-H (silanol enlazado por puente de hidrógeno)
	3737	Grupos silanol aislados
H <sub>2</sub> O	1638	Flexión (H <sub>2</sub> O)
	3220, 3400	Estiramiento (H <sub>2</sub> O)
NH <sub>2</sub>	1525, 1600	Flexión simétrica
	3281	Estiramiento simétrico N-H
CH <sub>2</sub>	2887, 2924	Estiramiento C-H del grupo -CH <sub>2</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1341, 1394	Estiramiento antisimétrico N-O

Adicionalmente, la estructura de sílice presenta una banda intensa a  $1057\text{ cm}^{-1}$  y un hombro agudo a  $1226\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos a las vibraciones de estiramiento antisimétrico en los modos óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO) de los enlaces Si–O–Si, respectivamente. Cabe destacar que la banda a  $1226\text{ cm}^{-1}$  se observa comúnmente en materiales obtenidos por el método sol–gel y se relaciona con la porosidad de las estructuras de sílice, donde la radiación infrarroja se dispersa dentro de los poros y activa el modo vibracional LO<sup>3,4</sup>.

Tras el proceso de silanización, en las muestras MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag, la banda de estiramiento simétrico a  $1057\text{ cm}^{-1}$  presenta un leve corrimiento hacia  $1048\text{ cm}^{-1}$  y un ensanchamiento, lo cual probablemente se deba a la superposición con la banda correspondiente a los enlaces Si–O–C de grupos etoxi residuales del APTES, ubicada en  $1083\text{ cm}^{-1}$ .

Los grupos silanol y agua adsorbida se observan en todas las muestras de nanopartículas. Los grupos silanol presentan bandas a  $965$  y  $3628\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a sus modos de vibración por estiramiento, y a  $3737\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a su presencia en forma aislada. Asimismo, la presencia de agua adsorbida se evidencia a través de las bandas de vibración por flexión y estiramiento de los grupos silanol enlazados por puentes de hidrógeno a  $1638$ ,  $3220$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ <sup>5,6</sup>.

La modificación superficial con APTES puede observarse en las muestras MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> mediante las bandas a  $1552$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a la vibración de flexión simétrica del grupo NH<sub>2</sub>, la banda a  $3281\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento simétrico, y las bandas a  $2887$  y  $2924\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos CH<sub>2</sub>, respectivamente<sup>7,8</sup>.

Es importante destacar que, tras la adsorción de plata, las bandas a  $1552$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  modifican significativamente sus intensidades, lo cual probablemente se atribuya a diversos procesos de interacción física y química entre los iones Ag<sup>+</sup> sobre los grupos –NH<sub>2</sub><sup>15</sup>.

La adsorción de  $\text{Ag}^+$  también puede observarse de manera indirecta en la muestra  $\text{MSN-NH}_2\text{-Ag}^+$ , a través de las bandas a  $1394$  y  $1341\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen al modo de vibración por estiramiento asimétrico de los enlaces N–O, correspondientes a la presencia de iones nitrato libres, que proporcionan la electroneutralidad necesaria para la presencia de los iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos<sup>16–19</sup>.

Por todo lo descrito, el análisis y comparación entre los espectros FTIR pone de manifiesto la estructura de sílice de la estructura mesoporosa, su funcionalización con grupos amino y, de manera indirecta, la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos. Tras su adsorción, incluso en condiciones de oscuridad y en ausencia de agentes reductores, los iones  $\text{Ag}^+$  son susceptibles de experimentar un proceso de agregación.

#### 2.5.4. ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE FUNCIONALIZACIÓN Y ADSORCIÓN INTEGRADAS

Debido a que el proceso de síntesis que conduce a la producción de las nanopartículas de plata soportadas sobre las  $\text{MSN-NH}_2$  comprende un número elevado de pasos, se exploró la posibilidad de realizar la carga de plata evitando el proceso intermedio de secado y redispersión de las  $\text{MSN-NH}_2$ . Así, partiendo de las  $\text{MSN-NH}_2$  dispersas en tolueno (inmediatamente luego del proceso de silanización de las  $\text{MSN}$ ) se incorporó la plata a través de dos procesos alternativos:

**STE** (Sistema Tolueno-Etanol), en el que la sal  $\text{AgNO}_3$  se incorpora a la suspensión como solución pre-diluida en etanol anhidro, manteniendo una relación Tolueno/Etanol=1

**STA** (Sistema Tolueno-Agua), en el que la sal  $\text{AgNO}_3$  se incorpora a la suspensión como solución pre-diluida en agua, manteniendo una relación Tolueno/Agua=1.

Una vez obtenidos, ambos sistemas se mantuvieron durante 24 h a temperatura ambiente, en oscuridad y con agitación orbital. En el sistema STE se observó que la mezcla adquirió una coloración ámbar, evidenciando un proceso de reducción de la plata iónica incorporada. Por otra parte, en el sistema

STA, siendo el tolueno y el agua inmiscibles entre sí, se observó la formación de un sistema bifásico, con una fase acuosa y otra de fase de tolueno. Tras el contacto entre ambas fases, es esperable que las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> migren hacia la fase acuosa, donde están los iones Ag<sup>+</sup> en dilución. Es importante considerar que la sal AgNO<sub>3</sub> es insoluble en tolueno, por lo que no se espera la migración de los iones Ag<sup>+</sup> cabe destacar que, inmediatamente luego del contacto entre la suspensión de MSN-NH<sub>2</sub> en tolueno y la solución acuosa de AgNO<sub>3</sub>, se observó un blanquecimiento de la fase acuosa, lo cual puede considerarse como resultado de la migración de las MSN-NH<sub>2</sub> hacia esta fase. Con el transcurso de las 24 h en agitación orbital, la fase acuosa adquirió una coloración ligeramente rojiza atribuida a un proceso de formación de nanopartículas de plata.

En la Figura 2.21, se presentan fotografías de los sistemas STE y STA en sus respectivos Erlenmeyer. Posteriormente, las nanopartículas se separaron de los líquidos sobrenadantes, se lavaron y se secaron durante 4 h a 100 °C. Se realizó un análisis de FRX para determinar las relaciones atómicas entre Ag y Si en las muestras STE y STA. Se observó que el sistema STE alcanzó un contenido de plata 24,7% superior al registrado en el sistema STA.



Figura 2.21. Fotografías de los sistemas de síntesis secuencial evaluados. De izquierda a derecha: STE y STA. El STE presentó una coloración ámbar, evidenciando la reducción de plata iónica. En el STA se aprecia un sistema bifásico en una fase de tolueno y otra de agua.

En la Figura 2.22, se muestran los espectros FTIR correspondientes a las muestras obtenidas mediante los dos sistemas de síntesis y, de modo comparativo, el espectro de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag obtenido mediante

el sistema secuencial tradicional. Se observa la banda principal que corresponde a la estructura de sílice a  $1054\text{ cm}^{-1}$  junto a  $1227\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos a las vibraciones de estiramiento antisimétricas en los modos óptico transversal (TO) y longitudinal (LO) de los enlaces Si-O-Si, respectivamente y a los  $793\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento simétrico. A los  $954\text{ cm}^{-1}$  y  $1234\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los modos de vibración de estiramiento del grupo silanol, a  $1546\text{ cm}^{-1}$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los modos vibracionales de los grupos aminos y del agua absorbida. Como era de esperar, no se observan diferencias en las bandas correspondientes a las estructuras de la sílice mesoporosa, sin embargo, a través de la banda ubicada a los  $1335\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al modo de vibración correspondiente a la presencia de iones nitrato  $\text{NO}_3^-$ , es sensiblemente más intensa en las nanopartículas obtenidas del modo secuencial tradicional. Esta diferencia estaría atribuida al proceso de reducción de los iones de plata, observado tanto durante el proceso de adsorción como a consecuencia del tratamiento de secado a  $100\text{ °C}$ .

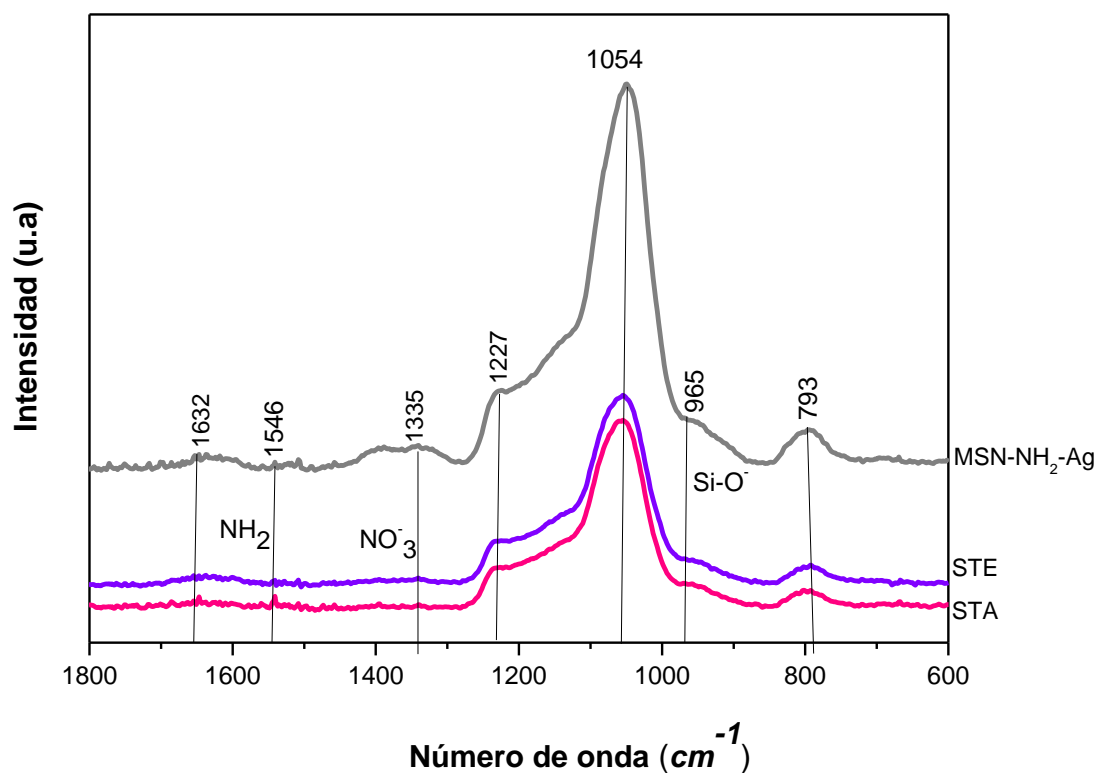


Figura 2.22. Espectros de absorción IR para las muestras de las nanopartículas mesoporosas cargadas con plata por los sistemas STE y STA.

Las micrografías de la Figura 2.23, corresponden a muestras obtenidas mediante los procesos STE y STA. Se observó que en el sistema STE hay una mejor calidad del compuesto de nanopartículas mesoporosas con plata, sin aglomerados y con nanopartículas de plata mucho más pequeñas que las desarrolladas en el sistema STA. Esto evidencia que el sistema STE presentó un mejor anclaje y morfología de las nanopartículas de plata.

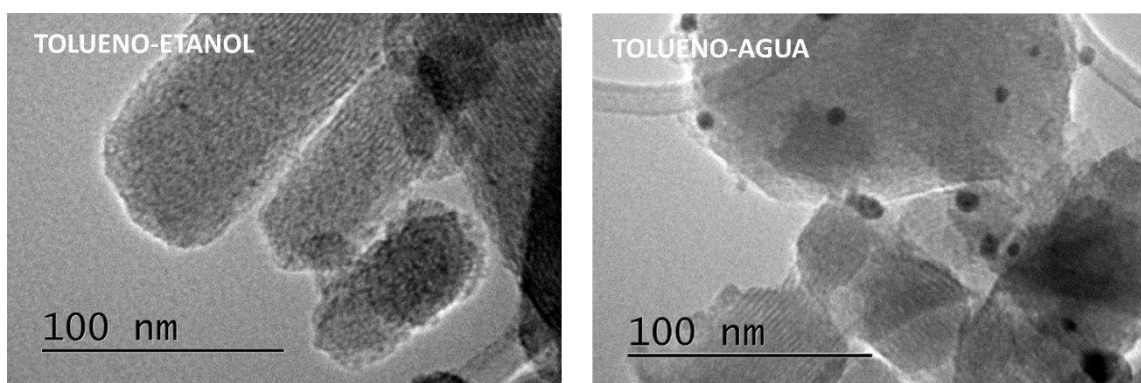


Figura 2.23. Micrografías correspondientes a las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag obtenidas con los sistemas STE y STA y secadas a 80 °C.

En la Figura 2.24 se presentan las curvas de ATG y ATD correspondientes a las nanopartículas obtenidas a través de los sistemas STE y STA. Se observan eventos exotérmicos centrados en 250°C y 450°C que pueden ser atribuidos a la descomposición de los componentes orgánicos de las nanopartículas. El primer evento, que presenta las mismas características de rango térmico e intensidad, está atribuido a la descomposición de los grupos etoxi residuales de APTES, no condensados sobre las MSN-OH. El segundo evento exotérmico está atribuido a la conjunción de la degradación de los grupos aminopropilo, aportados por el APTES, y de los contraiones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> asociados a los iones de plata adsorbidos. Puede observarse que este último evento transcurre mucho más lentamente en el caso de las nanopartículas del sistema STE. Esto puede ser considerado como un indicio de un mayor ingreso de los iones de plata dentro de la estructura mesoporosa de las nanopartículas mediante STE. Es esperable que, con un mayor grado de ocupación y carga de los poros por los grupos

aminopropilos y la plata adsorbida, la eliminación de los productos derivados de la descomposición térmica se vea ralentizada.

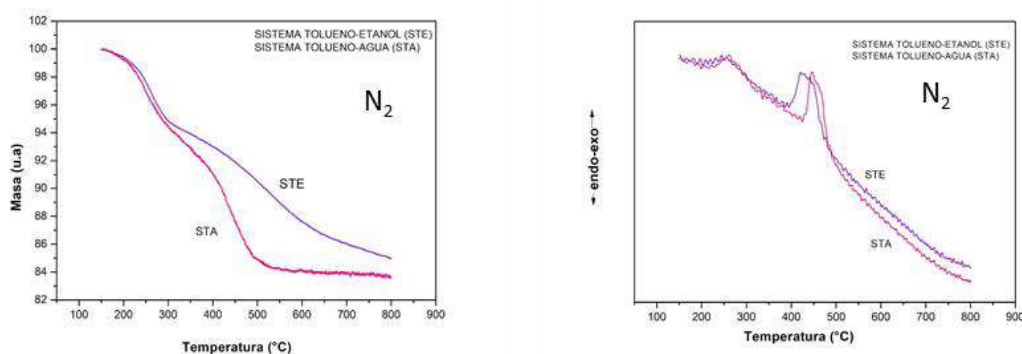


Figura 2.24. Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial de las nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con plata sintetizadas mediante la síntesis secuencial.

En la Figura 2.25 se presentan los espectros UV-visible de las partículas obtenidas con los sistemas STE y STA y secadas a 100 °C. Puede observarse que en el sistema STE la banda plasmónica monomodal, centrada en 420 nm, indica la existencia de nanopartículas de plata esférica y monodispersa. Por el contrario, en el espectro del sistema STA se observa una banda plasmónica bimodal, con sus máximos de absorción en 360 y 426 nm. Tanto el corrimiento del máximo a mayores longitudes de onda como la aparición de la resonancia a 360 nm, son indicativos del desarrollo de nanopartículas de plata de mayor tamaño; este fenómeno puede ocasionar una redistribución superficial de carga y una división de niveles energéticos, lo que deriva en la aparición de una resonancia cuadrupolar a 360 nm<sup>37</sup>.

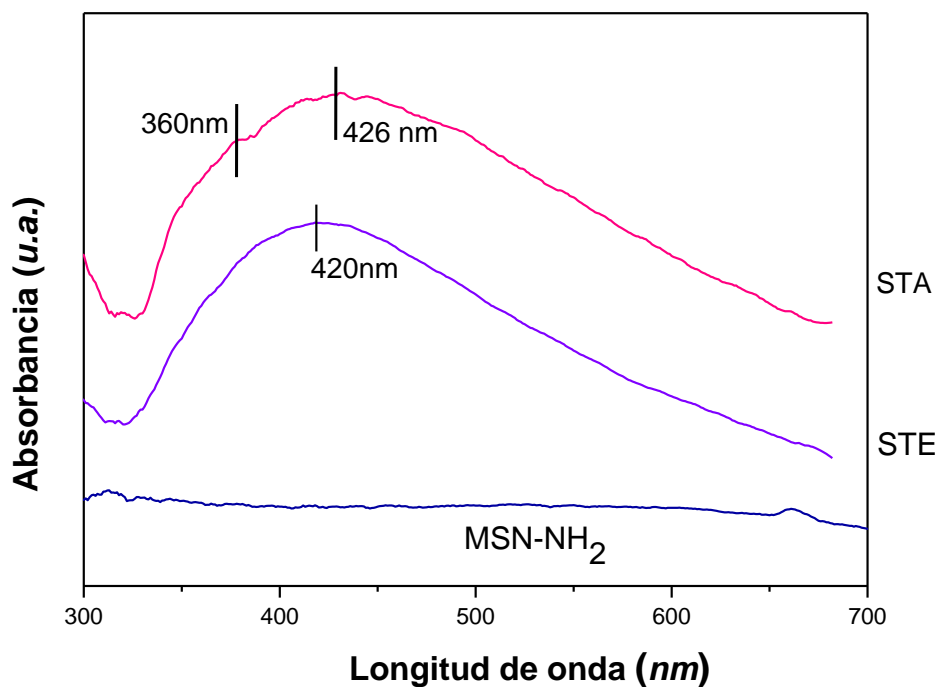


Figura 2.25. Espectros de absorción UV-VIS de las nanopartículas obtenidas mediante los sistemas STE, STA y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag del sistema secuencial tradicional.

## 2.6. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS CON PLATA METÁLICA (MSN-Ag<sup>0</sup>)

Para la realización de este estudio, se partió de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> obtenidas en medio anhidro (punto 2.5.3).

El efecto de la incorporación de plata sobre la estabilidad térmica de las nanopartículas mesoporosas, se estudió a través de ATD y ATG, La estabilidad térmica de las nanopartículas se estudió a través de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, en el rango de 20 a 900 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y aire, empleando una tasa de calentamiento de 10 °C/min. En la Figura 2.26, se observan las curvas correspondientes a las muestras MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag.

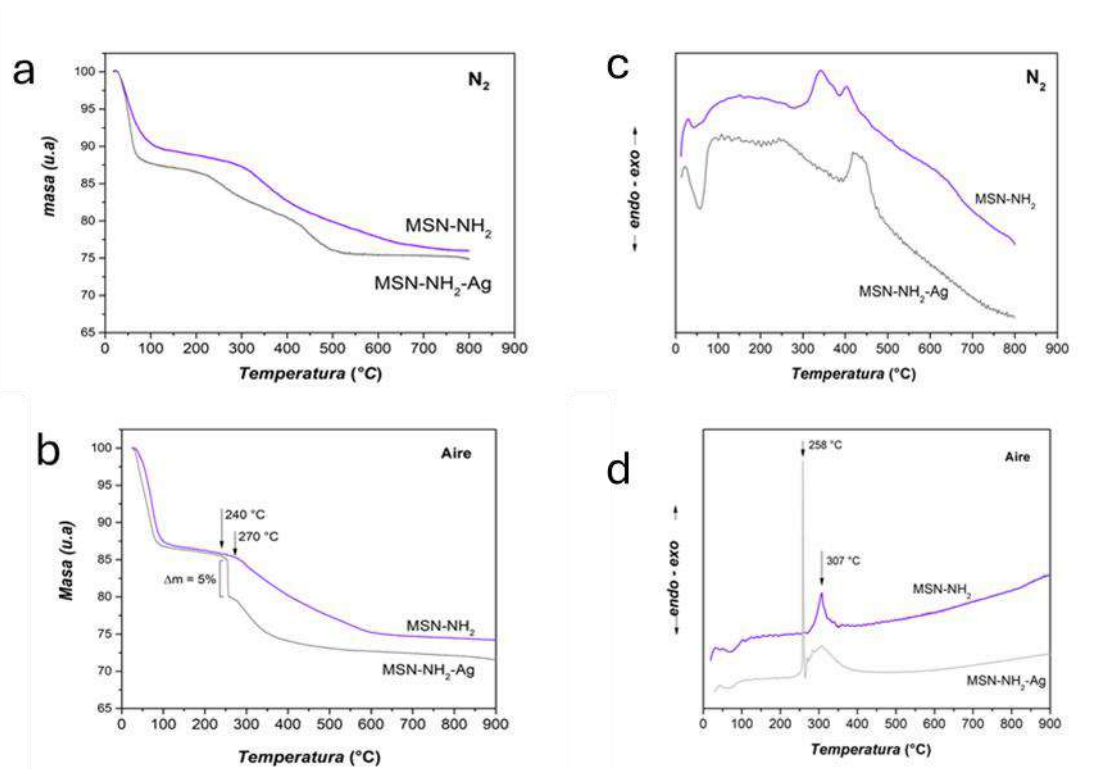


Figura 2.26. a) y c) Curvas de TGA y DTA de muestras de MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag bajo atmósfera de nitrógeno, y b) y d) curvas de TGA y DTA bajo atmósfera de aire.

En ambos casos, tanto en atmósfera de N<sub>2</sub> como de Aire, se observa un evento endotérmico por debajo de 100 °C, acompañado de una marcada pérdida de masa. Este fenómeno se atribuye a la evaporación del agua físicamente adsorbida, la cual representa aproximadamente entre 10 y 13 % en peso de la masa total inicial de cada muestra.

Bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, la muestra MSN-NH<sub>2</sub> inicia su proceso de degradación térmica a alrededor de 310 °C, el cual se extiende hasta temperaturas superiores a 700 °C. Este proceso de degradación ocurre en dos etapas principales:

- (i) Entre 310 y 400 °C, correspondiente a la descomposición térmica de los grupos etoxi residuales provenientes del proceso de silanización con APTES.
- (ii) Entre 400 y 700 °C, asociada a la descomposición térmica de los grupos aminopropilo, con una liberación lenta de subproductos orgánicos confinados dentro de los mesoporos.

En la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag, luego de la evaporación del agua, se observan también dos eventos exotérmicos. El primero, entre 230 y 390 °C, se atribuye a la descomposición térmica de los grupos etoxi residuales, mientras que el segundo, entre 390 y 550 °C, puede atribuirse a la descomposición térmica de los grupos aminopropilo y de los contraiones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aportados por la sal de nitrato de plata. Cabe destacar que el nitrato de plata funde a 212 °C<sup>21</sup> lo cual coincide con el inicio más temprano de la degradación térmica de los componentes orgánicos observada en la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag. En consecuencia, puede asumirse que la presencia de nitrato de plata acelera las reacciones químicas involucradas en la degradación térmica del material.

Además, considerando que la pérdida de masa observada entre 390 y 560 °C (5,1 % en peso) se atribuye completamente a la descomposición térmica de los grupos aminopropilo y los contraiones NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y asumiendo que los iones plata (y sus contraiones) se adsorben a una razón de 4,07 mmol/g, puede determinarse una relación molar Ag<sup>+</sup>/-NH<sub>2</sub> = 0,71. Este resultado indica que cada ion plata se coordina, en promedio, con 1,4 grupos amino y que, además de contribuir a la electroneutralidad de la superficie de las nanopartículas, los contraiones nitrato ejercen un efecto estérico que impide la ocupación completa de los sitios activos de adsorción.

Cuando los ensayos termogravimétricos se realizan bajo atmósfera de aire (Figura 2.26.b y Figura 2.26.d), las curvas resultantes son muy diferentes. Luego del evento endotérmico asociado a la evaporación del agua, la muestra MSN-NH<sub>2</sub> exhibe un único evento exotérmico amplio entre 270 y 600 °C. Esta pérdida de masa, que representa aproximadamente 14,2 % en peso respecto a la muestra seca, se atribuye a la superposición de los procesos de degradación de todos los componentes orgánicos, es decir, los grupos etoxi residuales y los grupos aminopropilo.

Por otro lado, la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag presenta dos eventos exotérmicos solapados, que si bien comienzan simultáneamente a 240 °C, evolucionan de manera diferente. El primero corresponde a un evento exotérmico agudo, asociado a una pérdida de masa abrupta del 5 %, y se atribuye a la descomposición térmica de los grupos etoxi residuales de las moléculas de

APTES unidas a las nanopartículas de sílice mesoporosa. El segundo evento, que se extiende entre 240 y 500 °C, se atribuye a la descomposición de los grupos aminopropilo y de los contraiones  $\text{NO}_3^-$  del nitrato de plata.

En concordancia con lo observado para la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, la presencia de nitrato de plata introduce diferencias significativas en los mecanismos de degradación térmica. En particular, la presencia simultánea de oxígeno y nitrato de plata induce un fenómeno sinérgico en la degradación térmica de los componentes orgánicos, permitiendo su eliminación completa a aproximadamente 500 °C, una temperatura que no debería afectar la estructura mesoporosa de la sílice.

Para analizar la evolución del proceso de reducción térmica, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag que fueron tratadas en grupos a 20, 300 y 500 °C. Dichos tratamientos térmicos se realizaron en aire empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min, mantenimiento de 1 hora a la temperatura seleccionada y enfriamiento a 5 °C/min.

Se realizó ATR-FTIR para las muestras de nanopartículas mesoporosas cargadas con plata y calcinadas a diferentes temperaturas 20, 300 y 500°C.

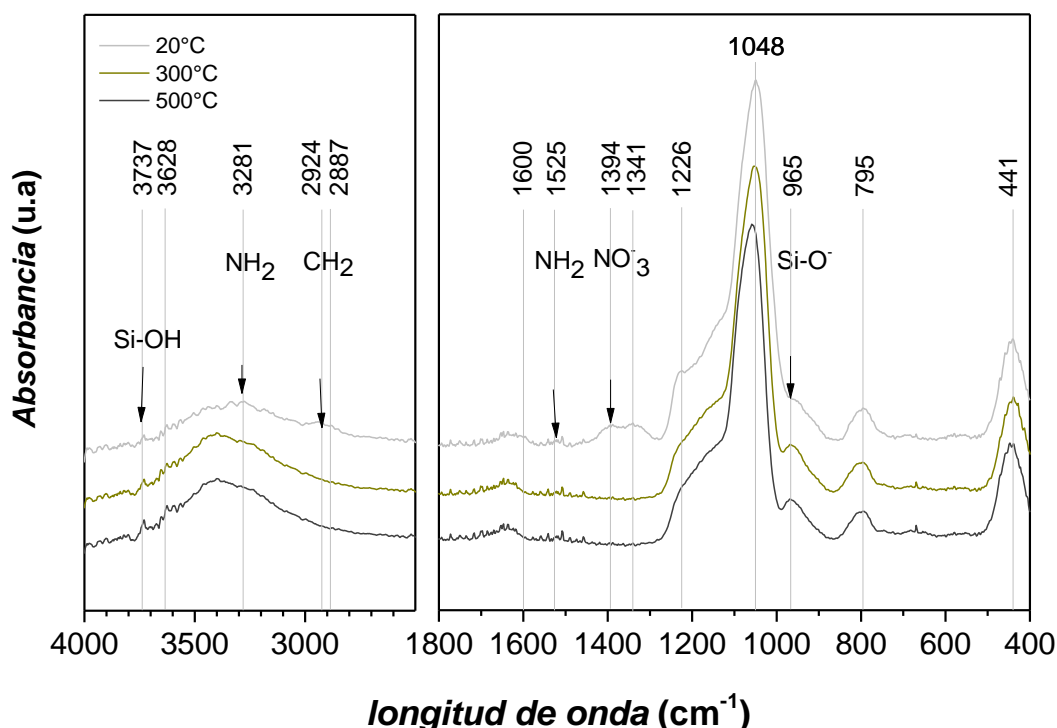


Figura 2.27. Espectro superficial (ATR-FTIR) para las muestras de las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag a 20, 300 y 500°C.

En la Figura 2.27, se puede observar el espectro superficial de infrarrojo correspondiente a las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag con tratamientos térmicos a 20, 300 y 500°C. Las bandas más intensas del espectro, ubicadas a 1048 cm<sup>-1</sup> y 1226 cm<sup>-1</sup>, son atribuidas a las vibraciones de estiramiento antisimétricas de los enlaces Si-O-Si, en sus modos vibracionales óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO), respectivamente. También a los 441 y 795 cm<sup>-1</sup>, los enlaces de siloxano exhiben las bandas asociadas con sus modos de flexión y estiramiento simétrico, respectivamente<sup>10</sup>. Luego se destacan las bandas a 965 y 3647 cm<sup>-1</sup> atribuidas a los grupos silanol y corresponden a sus modos de vibración de estiramiento a los 3737 cm<sup>-1</sup> atribuidas a su presencia de forma aislada. Además, la presencia de agua adsorbida se evidencia a través de las bandas de vibración de flexión y estiramiento de los grupos OH unidos por puentes de hidrógeno a 1638 y 3200-3410 cm<sup>-1</sup> <sup>22,23</sup>. Sólo en las nanopartículas secadas a 20 °C se pueden observar las bandas a 1525 y 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a la vibración de flexión simétrica del

NH<sub>2</sub>, la banda a 3281 cm<sup>-1</sup>, atribuida al estiramiento simétrico, y las bandas a 2887 y 2924 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos CH<sub>2</sub>, respectivamente<sup>8,24-27</sup>.

En la Figura 2.28, se puede observar cómo evolucionó la microestructura y el color de las nanopartículas en función de la temperatura del tratamiento térmico en atmósfera de aire. Se observa un cambio de color desde blanco (nanopartículas silanizadas) a un color beige claro con la incorporación de Ag y secado a 20 °C, para luego cambiar a marrón claro, a 300 °C, y finalmente gris claro, a los 500 °C. En las micrografías MET se puede observar que a 20°C (Figura 2.28 A) se desarrollaron, eventualmente, pequeñas nanopartículas de Ag. Se debe señalar que la estructura mesoporosa restringe el desarrollo de las nanopartículas de plata de tamaño superior a 4 nm en el interior de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, dificultando su observación. A 300 °C, Figura 2.28 B, la temperatura a la que se alcanza la mayor velocidad del proceso de degradación, se observa con mayor frecuencia el desarrollo de nanopartículas de plata en la estructura mesoporosa. Finalmente, con el tratamiento térmico a 500 °C, Figura 2.28 C, sin presencia de componentes orgánicos, se observa claramente el desarrollo de nanopartículas de plata, con un tamaño inferior a 10 nm y cubriendo abundantemente la estructura mesoporosa.

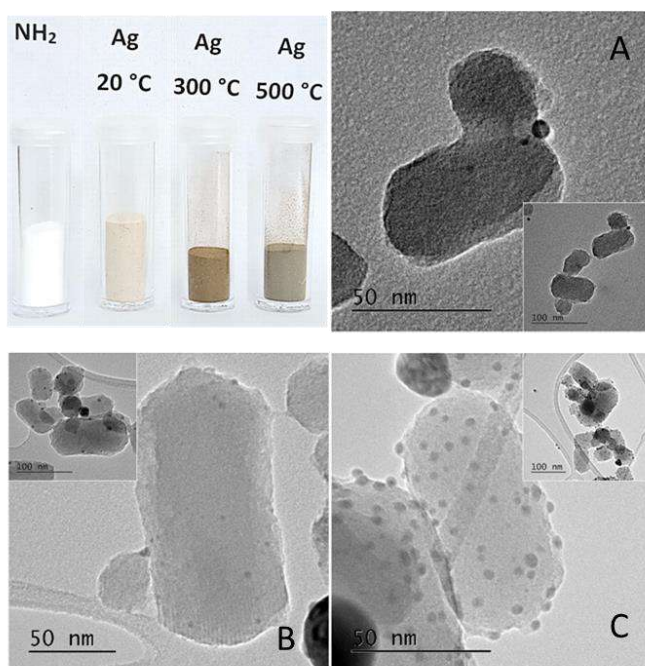


Figura 2.28. Muestra de las nanopartículas de MSN-NH<sub>2</sub>-Ag: A: 20°C, B: 300°C y C: 500°C con sus respectivas temperaturas, junto a las micrografías y el respectivo crecimiento de las nanopartículas de plata.

El desarrollo de nanopartículas de plata en función de la temperatura también se estudió mediante UV-visible. En la Figura 2.29, se muestran los espectros de las MSN-NH<sub>2</sub> y MSN-NH<sub>2</sub>-Ag secadas en vacío y con el tratamiento térmico a las diferentes temperaturas. En el espectro de la muestra MSN-NH<sub>2</sub> solo se observa una fuerte absorción por debajo de 350 nm, atribuida a su estructura de sílice<sup>28,29-32</sup>. Con la incorporación de los iones de plata, y a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, se puede ver cómo evoluciona la banda plasmónica. A los 20 °C se observa una pequeña banda con un máximo de 415 nm, que se puede atribuir al desarrollo inicial de nanopartículas de plata. Dicha banda también se observa en las muestras a 100 °C y 300 °C. Con el aumento de la temperatura, a los 300 °C, se observa una nueva banda centrada en 340 nm. El desarrollo de esta banda estaría asociado a la degradación de la componente orgánica de las nanopartículas mesoporosas y la consiguiente descomposición de los grupos -NH<sub>2</sub>, que actúan como sitios de anclaje en la superficie de las nanopartículas mesoporosas, propiciando la formación de pequeños clústeres de plata<sup>33-35</sup>. A 500°C, el tratamiento a mayor temperatura, se observa una única banda plasmónica con su máximo a 373 nm.

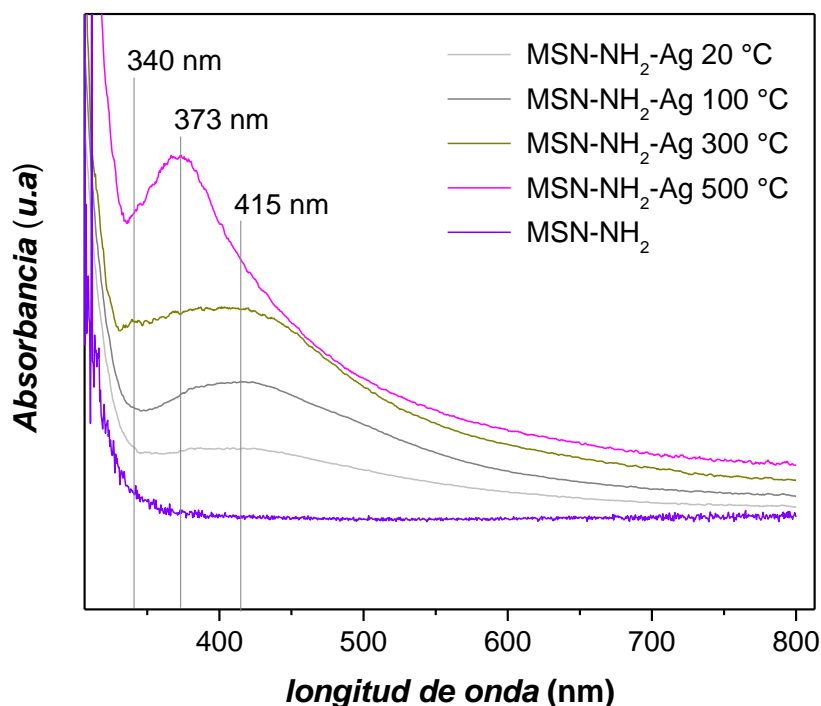


Figura 2.29. Espectros de absorción UV-VIS obtenidos por esfera integradora para las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag con tratamiento térmico: 20, 100, 300 y 500 °C, respectivamente.

En la Figura 2.30, se pueden ver los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las nanopartículas mesoporosas con tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se observa que a 20 °C la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag no evidencia ninguna estructura cristalina asociada a la plata, lo cual indica una gran estabilidad de la plata iónica adsorbida sobre la superficie de las nanopartículas mesoporosas. Con las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag secadas a 100 °C (*inset*) revela un desarrollo muy leve de plata metálica. En este caso, se observa un pequeño pico a 38,2°, correspondiente al plano de reflexión (100) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata metálica (JCPDS n.º 65-2871).

A medida que se incrementó la temperatura, en coincidencia con la eliminación de los componentes orgánicos, se observó el desarrollo de picos a 38,06 y 44,30° correspondientes a los planos (111) y (200) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), [JCPDS no. 65-2871], la cual se atribuye a

las nanopartículas de plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) desarrolladas sobre la estructura mesoporosa.

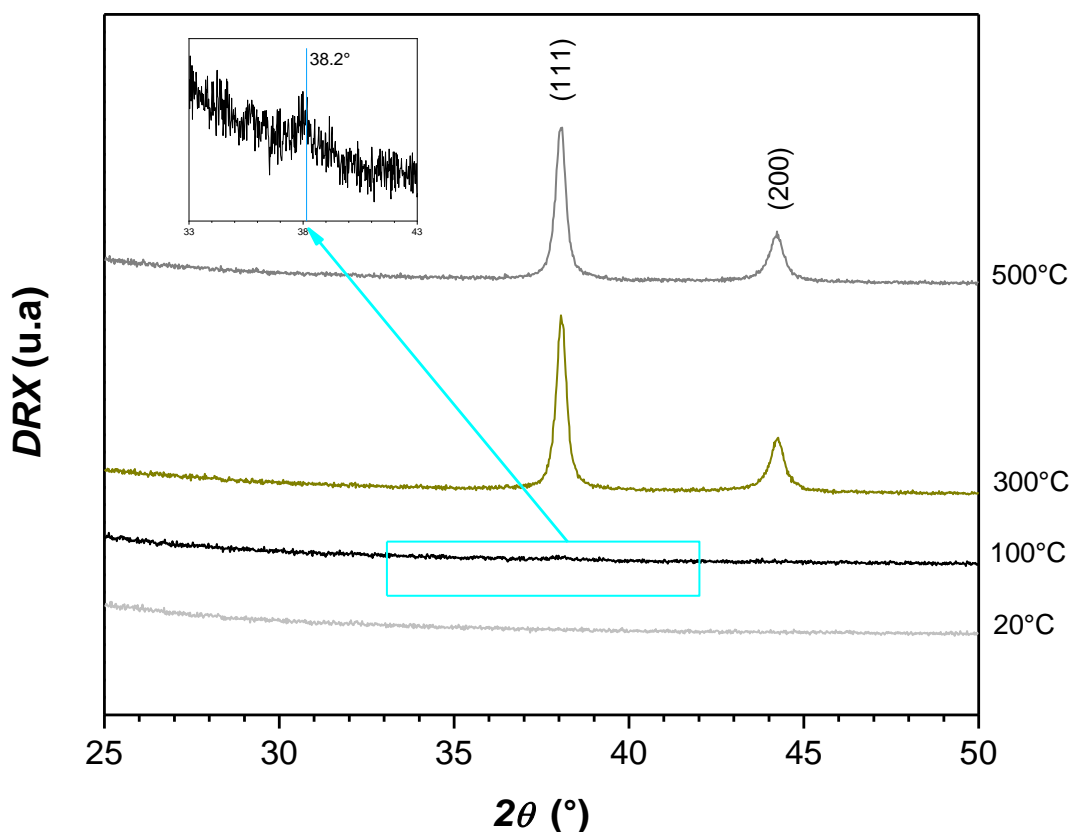


Figura 2.30. Espectros DRX de nanopartículas de MSN-NH<sub>2</sub>-Ag tratadas térmicamente a 20, 100, 300 y 500 °C.

Los estudios de superficie y porosidad de las nanopartículas, ahora con plata con tratamiento térmico a 20 y 500 °C, se realizaron mediante mediciones de adsorción de N<sub>2</sub>. Siguiendo la clasificación de la IUPAC, y considerando valores de presión relativa entre 0,1 y 0,9, las muestras MSN-NH<sub>2</sub>-Ag 20 °C (Figura 2.31) y MSN-Ag 500 °C (Figura 2.32) presentan isothermas de adsorción-desorción tipo IV, acompañadas de un lazo de histéresis tipo H1 (reversible). Ambas muestras presentan tamaños de poro de 30 y 35 nm, respectivamente, junto con áreas superficiales específicas de 67,59 m<sup>2</sup>/g para las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag 20 °C y de 48,91 m<sup>2</sup>/g para las MSN-Ag 500 °C. Estos resultados indican la presencia de poros cilíndricos uniformes, característicos de materiales mesoporosos del tipo MCM-41<sup>36</sup>.

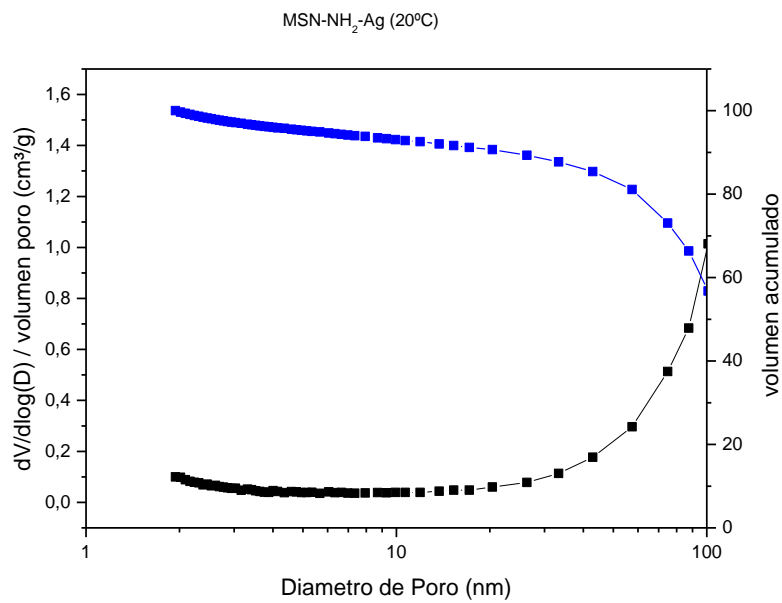
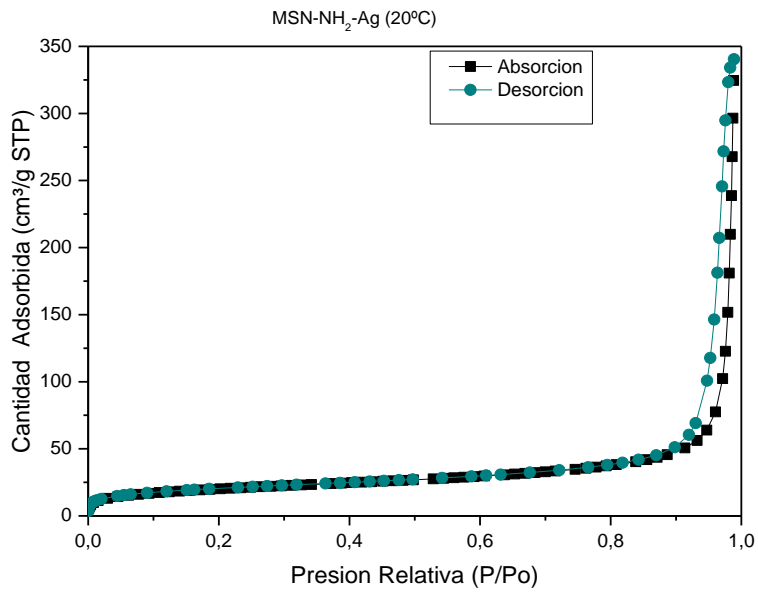


Figura 2.31 a) Isotherma de adsorción (negro) y desorción (azul) a 20°C de la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag (20°C). b) BJH Adsorción  $dV/dD$  volumen poro (azul) vs volumen de poro acumulado (negro), para determinar el tamaño del poro para la muestra MSN-NH<sub>2</sub>-Ag (20°C).

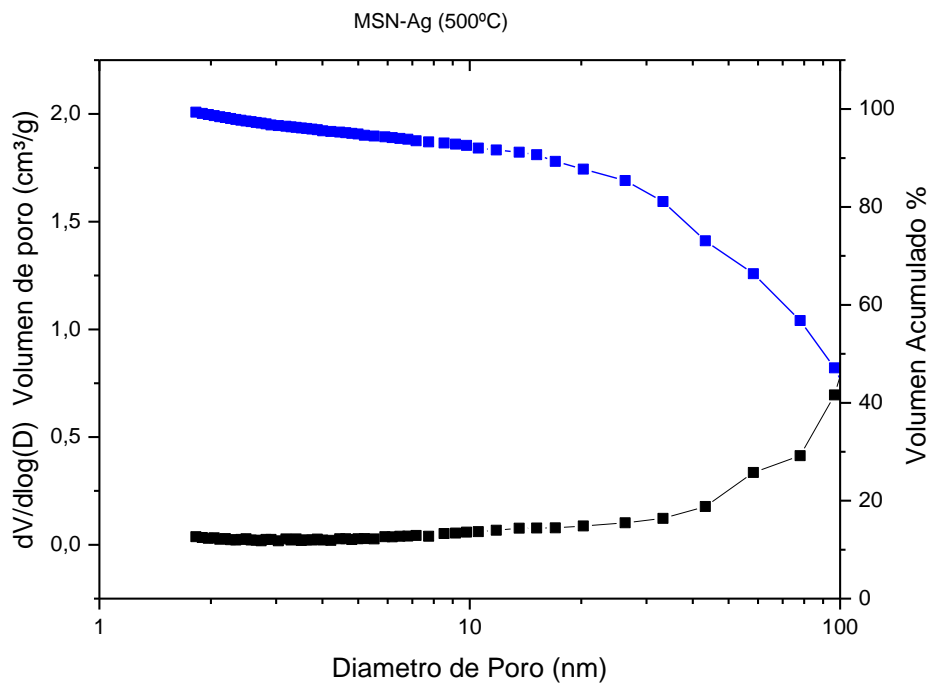
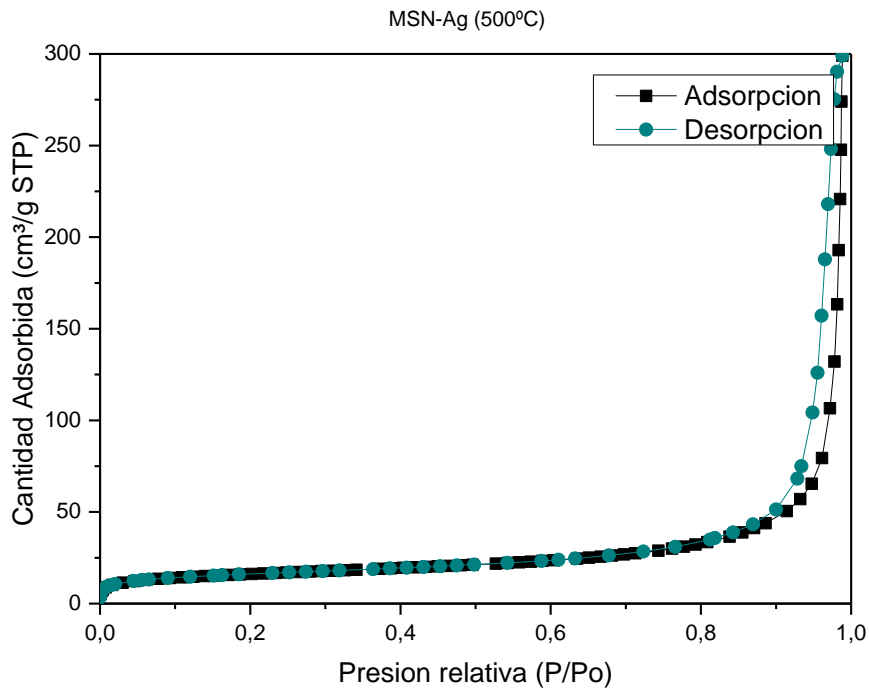


Figura 2.32. a) Isotherma de adsorción (negro) y desorción (azul) de la muestra MSN-Ag (500°C). b) BJH Adsorción dV/dD volumen poro (azul) vs volumen de poro acumulado (negro), para determinar el tamaño del poro para la muestra MSN-Ag (500°C).

A continuación, se presenta la tabla 2.6, en la cual se muestran los parámetros de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (4V/A)

obtenidos a partir de la curva acumulativa de Adsorción BJH para las muestras MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> y MSN-Ag<sup>0</sup>.

Tabla 2.6. Parámetros de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (4V/A) obtenidos a partir de la curva acumulativa de Adsorción BJH.

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial</b> m <sup>2</sup> /g	<b>Volumen de poro</b> cm <sup>3</sup> /g	<b>Tamaño de poro</b> nm
<b>MSN-NH<sub>2</sub>-Ag (20 °C)</b>	67,59	0,506	29,96
<b>MSN-Ag (500 °C)</b>	48,91	0,423	34,56

Para el caso de las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag (20°C) y MSN-Ag (500°C), los resultados indicarían una estructura predominantemente macroporosa. Sin embargo, dado que estas muestras provienen del mismo material base que las anteriores, la diferencia radica en que en estas últimas se incorporaron nanopartículas de plata (Ag). Esto sugiere que las nanopartículas de Ag se estarían nucleando dentro de los poros y, a medida que crecen con incrementos de temperatura, los van obstruyendo, lo que impediría realizar la medición precisa del tamaño de poro mediante el método de adsorción de gases. Este bloqueo parcial o total de los poros también podría explicar una disminución del área superficial Bet, respecto al material base, del volumen total de poro y genera un aumento aparente del tamaño del poro observados en estas muestras.

## 2.7. CONCLUSIONES

Mediante el método sol-gel se obtuvieron nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN) tipo MCM-41. Se observó que, mediante el cuidado de los parámetros de síntesis, como las concentraciones relativas y los tiempos de reacción, el proceso de síntesis es perfectamente reproducible, permitiendo

obtener nanopartículas mesoporosas con tamaños, estructura mesoporosa hexagonal uniforme, alta área superficial y gran estabilidad fisicoquímica.

La superficie de las nanopartículas mesoporosas fue efectivamente modificada mediante un proceso de activación en medio ácido, produciendo nanopartículas MSN-OH, seguido de una silanización en medio anhidro con APTES, produciendo nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>. Aunque la modificación superficial produjo una disminución del área superficial y porosidad de las nanopartículas, permitió su enriquecimiento en grupos amino superficiales sin evidenciar efectos de aglomeración entre nanopartículas o de homopolimerización entre moléculas de APTES. La tasa de funcionalización alcanzada en las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, por determinación termogravimétrica, fue de -NH<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ≈ 0,12.

La funcionalización de las nanopartículas mesoporosas a través de la silanización con APTES favoreció de manera significativa la adsorción de iones Ag<sup>+</sup>. Tanto los grupos funcionales -NH<sub>2</sub> como los -OH, eventualmente generados por hidrólisis de los grupos etoxi residuales, actúan como sitios efectivos de anclaje iónico. Así, mientras la isoterma de adsorción en medio etanólico anhidro se ajusta claramente al modelo de Langmuir, con q<sub>m</sub> = 88,85 mg/g (Ag/SiO<sub>2</sub>), en medio acuoso se activa la posibilidad de anclaje iónico sobre grupos silanoles, alcanzando un valor q<sub>m</sub> = 221,2 mg/g.

La incorporación de iones de plata en la estructura mesoporosa propició un mayor grado de inestabilidad térmica acelerando los procesos de descomposición de los componentes orgánicos de las nanopartículas mesoporosas. Aunque con un tratamiento térmico de 300 °C en aire se produce una descomposición completa de todos los componentes orgánicos, el procesamiento a 500 °C permite alcanzar el desarrollo de un sistema completamente inorgánico de nanopartículas de sílice mesoporosa con nanopartículas de plata metálica, de menos de 10 nm de diámetro y regularmente distribuidas. Aunque la estructura mesoporosa es claramente observada a través de MET, los análisis BET de las nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup> presentaron un valor de superficie específica marcadamente inferior a la obtenida para las nanopartículas MSN (650,7 vs. 48,91 m<sup>2</sup>/g). Este resultado podría ser atribuido a la obstrucción de la estructura mesoporosa por el

desarrollo de nanopartículas tanto en el exterior como confinadas dentro de los poros, indicando el potencial de este tipo de nanopartículas mesoporosas como reservorio de nanopartículas de plata metálica.

Finalmente, la síntesis con funcionalización y adsorción integrada posibilita una mejor incorporación de plata en las MSN-NH<sub>2</sub> sin necesidad de etapas intermedias de secado y redispersión. La carga con plata se efectúa sobre las MSN-NH<sub>2</sub> dispersas en tolueno en dos sistemas alternativos: el sistema Tolueno-Agua (STA) y el sistema Tolueno-Etanol (STE), siendo este último el que posibilita una mayor eficiencia en la incorporación con un contenido en plata un 24,7 % superior al del sistema STA. Estos resultados demuestran el impacto del medio de adsorción en la eficiencia de carga de plata.

## 2.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sayari, A. (1996). Periodic mesoporous materials: Synthesis, characterization and potential applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 102. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81398-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81398-4).
2. Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5, 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
3. Innocenzi, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra–microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01637-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01637-X)
4. Pellice, S., Galliano, P., Castro, Y., Durán, A., & Durán, D. (2003). Hybrid sol–gel coatings produced from TEOS and  $\gamma$ -MPS. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28. <https://doi.org/10.1023/A:1025641204648>.
5. Warring, S. L., Beattie, D. A., & McQuillan, A. J. (2016). Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy. *Langmuir*, 32, 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506>.

6. Sassi, Z., Bureau, J. C., & Bakkali, A. (2002). Spectroscopic study of TMOS–TMSM–MMA gels: Identification of the networks inside the hybrid material. *Vibrational Spectroscopy*, 28(2). [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00009-7).
7. Pham, D. D., Nguyen, H., To, T. C., Bach, L., Tinh, M., Mau, T., & Khieu, D. (2019). Aminopropyl functionalised MCM-41: Synthesis and application for adsorption of Pb(II) and Cd(II). *Advances in Materials Science and Engineering*, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2019/8573451>
8. Majoul, N., Aouida, S., & Bessaïs, B. (2015). Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, 331, 388–391. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>.
9. Yohai, L., et al. (2019). Nanocomposite functionalized membranes based on silica nanoparticles cross-linked to electrospun nanofibrous support for arsenic(V) adsorption from contaminated underground water. *RSC Advances*, 9, 8280–8289. <https://doi.org/10.1039/C8RA09866B>
10. Groen, J. C., Peffer, L. A. A., & Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1).
11. Wang, X., Chen, L., & Guo, Q. (2015). Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 260, 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>
12. Feitosa, L., Pozes, B., Silva, A., Castro, L., Chinelatto, L., Quitete, C., & Fraga, M. (2020). Surface molecular design of organic–inorganic mesoporous hybrid materials for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104951>
13. Quaglia, G., Ambrogi, V., Pietrella, D., Nocchetti, M., & Latterini, L. (2021). Solid state photoreduction of silver on mesoporous silica to enhance antifungal activity. *Nanomaterials*, 11, 2340. <https://doi.org/10.3390/nano11092340>
14. Wichner, N. M., Beckers, J., Rothenberg, G., & Koller, H. (2010). Preventing sintering of Au and Ag nanoparticles in silica-based hybrid gels using

phenyl spacer groups. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3840–3847.<https://doi.org/10.1039/C000105H>.

15. Jin, J., Yang, G., & Zhang, F. (2024). Preparation of nano-silver/mesoporous silica composite materials and its antibacterial properties. *Journal of Beijing Forestry University*, 46, 145–153.<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129242>.

16. Ma, F., Du, C., Zheng, S., & Du, Y. (2020). Infrared attenuated total reflectance spectroscopy for nitrate monitoring in leafy vegetables Using Mid-Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy coupled with Intelligent Algorithm.<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-20060/v1>.

17. Procaccini, R. A., Studdert, C. A., & Pellice, S. A. (2014). Silver doped silica-methyl hybrid coatings: Structural evolution and antibacterial properties. *Surface and Coatings Technology*, 244, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.036>.

18. Baltrusaitis, J., Schuttlefield, J., Jensen, J. H., & Grassian, V. H. (2007). FTIR spectroscopy combined with quantum chemical calculations to investigate adsorbed nitrate on aluminium oxide surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 4970–4980.<https://doi.org/10.1039/B705189A>.

19. Goebbert, D. J., et al. (2009). Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions  $\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ . *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 7584–7592. <https://doi.org/10.1021/jp9017103>.

20. Frattini, A., Pellegrini, N., Nicastro, D., & De Sanctis, O. (2005). Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. *Materials Chemistry and Physics*, 94, 148–152.<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.023>.

21. Giraldo Mejía, H. F., et al. (2017). Epoxy–silica/clay nanocomposite for silver-based antibacterial thin coatings: Synthesis and structural characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 332–341.<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.058>

22. Darmakkolla, S. R., Tran, H., Gupta, A., & Rananavare, S. B. (2016). A method to derivatize surface silanol groups to Si-alkyl groups in carbon-doped

silicon oxides. RSC Advances, 6, 93219–93230. DOI <https://doi.org/10.1039/C6RA20355H>.

23. Warring, S. L., Beattie, D. A., & McQuillan, A. J. (2016). Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy. *Langmuir*, 32, 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506>.

24. Sassi, Z., Bureau, J. C., & Bakkali, A. (2002). Spectroscopic study of TMOS–TMSM–MMA gels. *Vibrational Spectroscopy*, 28(2). [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00009-7)

25. Peña-Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. (2007). Study of the hydrolysis and condensation of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 42, 595–603.

26. Berktaş, I., et al. (2020). Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives. *Molecules*, 25. <https://doi.org/10.3390/molecules25040886>.

27. Portaccio, M., et al. (2011). FT-IR microscopy characterization of sol–gel layers prior and after glucose oxidase immobilization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57, 204–211. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2343-1>.

28. Mironov, L. Y., et al. (2023). Formation and photophysical properties of silver clusters in bulk of photo-thermo-refractive glass. *Ceramics*, 6, 1546–1558. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030096>.

29. Campos, A., et al. (2019). Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments. *Nature Physics*, 15, 275–280. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0345-z>.

30. Henglein, A., Mulvaney, P., & Linnert, T. (1991). Chemistry of silver aggregates in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 36, 1743–1745. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85037-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85037-8)

31. Chi, Fangting & Yan, Lianghong & Yan, Hongwei & Jiang, Bo & Lv, Haibing & Yuan, Xiaodong. (2012). Ultralow-refractive-index optical thin films through nanoscale etching of ordered mesoporous silica films. *Optics Letters*. 37. 1406–1408. <https://doi.org/10.1364/OL.37.001406>.

32. Gurin, V., & Petranovskii, V. (2004). Copper clusters in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 1661–1669. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80692-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80692-X)
33. Baltrusaitis, J., Schuttlefield, J., Jensen, J. H., & Grassian, V. H. (2007). FTIR spectroscopy combined with quantum chemical calculations to investigate adsorbed nitrate on aluminium oxide surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 4970–4980. <https://doi.org/10.1039/B705189A>.
34. Van der Linden, M., et al. (2016). Characterisation, degradation and regeneration of luminescent Ag<sub>29</sub> clusters in solution. *Nanoscale*, 8, 19901–19909. <https://doi.org/10.1039/C6NR04958C>.
35. Joshi, C. P., Bootharaju, M. S., Alhilaly, M. J., & Bakr, O. M. (2015). [Ag<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]-: The 'golden' silver nanoparticle. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 11578–11581. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07088>.
36. Mikhlin, Y. L., et al. (2014). Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping. *Applied Surface Science*, 297, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.081>
37. Liu, X., et al. (2015). Tunable dipole surface plasmon resonances of silver nanoparticles by cladding dielectric layers. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep12555>.

## CAPÍTULO 3.

# RECUBRIMIENTOS NANOCOMPUESTOS

### 3.1. INTRODUCCIÓN

El proceso sol-gel permite la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos homogéneos y de máxima pureza a partir de precursores organosilánicos, tales como TEOS, APTES y GPTMS, entre otros (Figura 3.1), permitiendo la co-condensación controlada de unidades orgánicas e inorgánicas sin comprometer la estabilidad térmica y mecánica del óxido de silicio<sup>1,2</sup>.

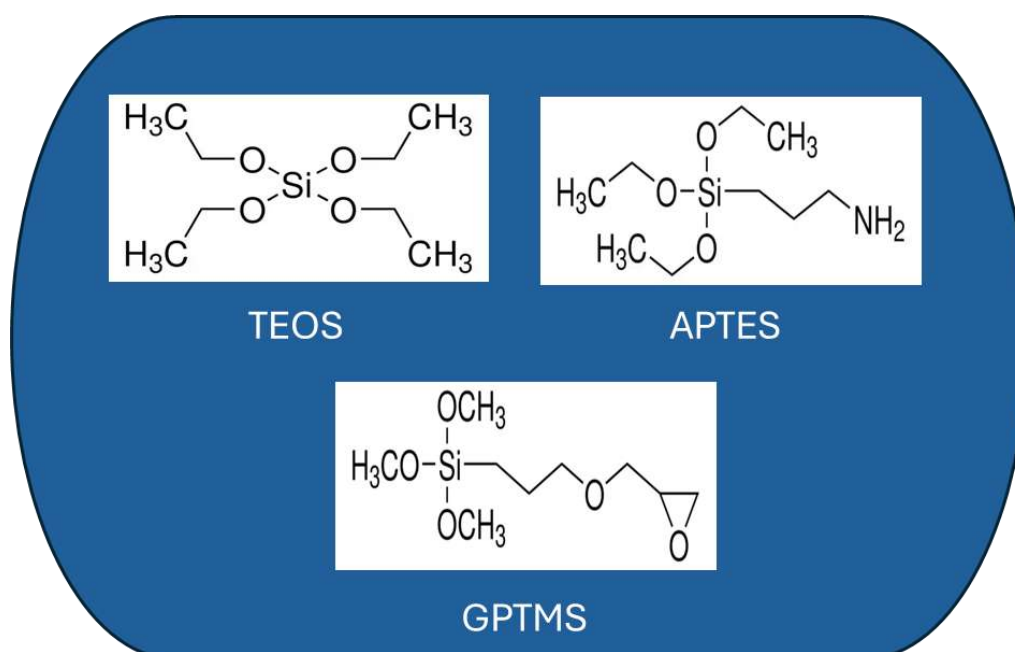


Figura 3.1 Estructura de los principales organosilanos empleados en la síntesis de materiales híbridos destacando TEOS, APTES, y GPTMS.

Debido a su capacidad para generar estructuras híbridas orgánico-inorgánicas, la química sol-gel basada en compuestos de silicio se ha consolidado en las últimas décadas como una de las metodologías más relevantes en la ciencia de materiales<sup>3</sup>. Estos materiales se distinguen por la incorporación de grupos funcionales orgánicos mediante el uso de silanos organomodificados como precursores, lo que permite obtener redes estables gracias a la alta resistencia de los enlaces silicio-carbono frente a la hidrólisis en

medio acuoso. Con ello, es posible incorporar grupos con funcionalidad orgánica dentro de la matriz sin comprometer su estabilidad. En este contexto, los materiales híbridos orgánico-inorgánicos conforman una clase multifuncional de compuestos en los que las fases orgánica e inorgánica se integran a escala molecular mediante interacciones físicas o enlaces covalentes, originando efectos complementarios que combinan las propiedades estructurales y funcionales de ambos componentes<sup>4</sup>.

Esta versatilidad ha favorecido el desarrollo de recubrimientos protectores, materiales biomédicos, dispositivos ópticos y sistemas con actividad antibacteriana.<sup>5,6</sup> En particular, la incorporación de nanopartículas metálicas, como la plata, dentro de la matriz híbrida, confiere propiedades antimicrobianas y mejora la durabilidad superficial, mientras que la fase orgánica promueve la adherencia y flexibilidad del recubrimiento<sup>7</sup>. En conjunto, los materiales híbridos obtenidos por vía sol-gel representan una plataforma tecnológica avanzada para el diseño de recubrimientos multifuncionales con propiedades ajustables según su composición y estructura.

Una vez constituida la solución precursora de la matriz híbrida (sol híbrido) y cargada con nanopartículas mesoporosas y con plata, se obtienen los recubrimientos. En la actualidad existen diversos métodos de deposición basados en el proceso sol-gel, entre los cuales están:

*Dip-coating* (recubrimiento por inmersión-extracción), el sustrato se sumerge en la solución y luego se retira a una velocidad controlada;

*Spin-coating* (recubrimiento mediante giro), se deposita una gota de sol sobre el sustrato que gira para extender la capa y luego se solidifica;

*Spray-coating* (recubrimiento por pulverización), se pulveriza la solución sobre el sustrato y se forma la capa al evaporarse el solvente;

*Electrodeposición*, la cual consiste en formar un recubrimiento sobre un sustrato conductor aplicando una corriente eléctrica en una celda electrolítica.

Estos procesos de recubrimiento junto al proceso sol gel se puede apreciar en la Figura 3.2

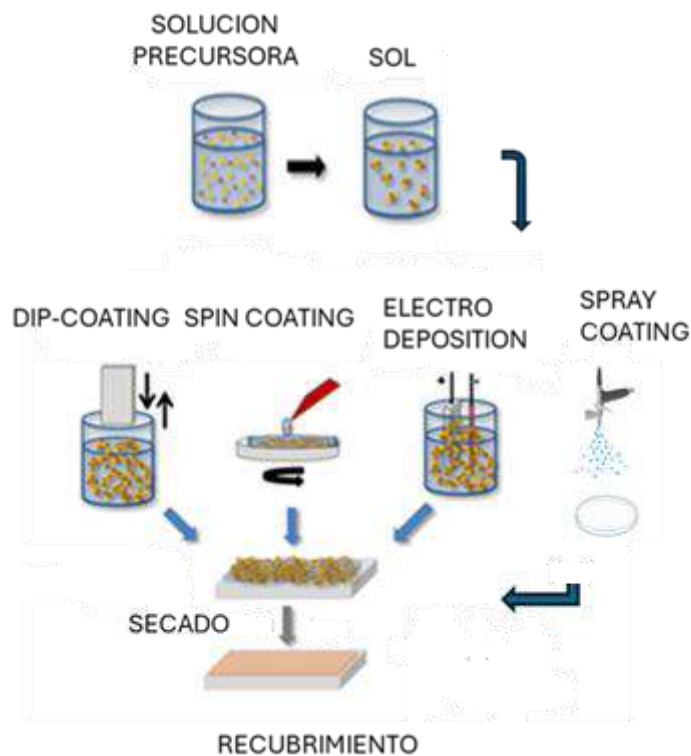


Figura 3.2 Esquema representativo del proceso sol gel y los diferentes métodos de deposición (modificado de Figuera et al<sup>5</sup>)

La técnica empleada para obtener recubrimientos a partir de los soles sintetizados a lo largo de esta investigación fue la de *dip-coating*. Para esto se utilizó un equipo automatizado con control local de la velocidad de extracción del sustrato. Este proceso constituye el método de deposición más utilizado en la producción de recubrimientos sol-gel y consta de cuatro pasos bien definidos:

1. Preparación del sustrato.
2. Inmersión del sustrato en la solución precursora.
3. Extracción a velocidad constante.
4. Secado a temperatura ambiente y consolidación térmica.

El equipo utilizado para realizar los recubrimientos y el esquema representativo del proceso de recubrimiento se observa a continuación en la Figura 3.3.

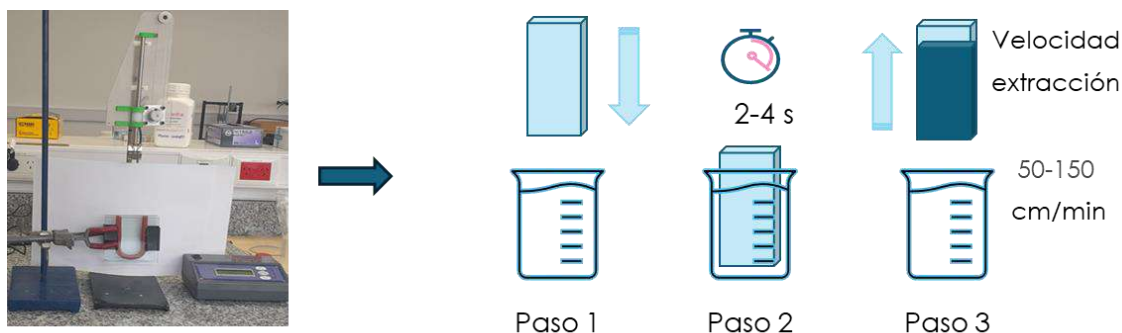


Figura 3.3. Equipo de elaboración artesanal utilizado para recubrimientos y esquema del proceso paso a paso.

En este capítulo se presenta el desarrollo y estudio de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos obtenidos mediante el proceso sol-gel y nanocompuestos con nanopartículas mesoporosas y plata, tanto en estado iónico como metálico. En primera instancia, se aborda la preparación de los soles híbridos con el fin de generar las matrices funcionales capaces de incorporar diferentes tipos de nanopartículas. Posteriormente, se desarrollan las soluciones cargadas tanto con iones  $\text{Ag}^+$ , como con las nanopartículas MSN-OH, MSN-NH<sub>2</sub>, MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> y MSN-Ag<sup>0</sup> presentadas en el Capítulo 2. Estas formulaciones se aplican sobre sustratos planos de vidrio sodocálcico mediante la técnica de inmersión-extracción, buscando obtener películas íntegras, homogéneas y adherentes. Finalmente, se analizan las características fisicoquímicas y estructurales de los recubrimientos obtenidos.

## 3.2. PARÁMETROS EXPERIMENTALES

### Deposición de Recubrimientos por Inmersión (*dip-coating*)

Los sustratos de vidrio sodocálcico se acondicionaron mediante lavado con agua jabonosa y posterior enjuague con agua desionizada e inmersión en baño de ultrasonidos con alcohol isopropílico.

Los recubrimientos se obtuvieron mediante la técnica *dip-coating*, para lo cual se sumergieron en una cubeta conteniendo la solución precursora de cada formulación y se extrajeron a velocidad constante, entre 10 y 150 cm/min. Antes

de cada extracción, se empleó un tiempo de inmersión mínimo de 2 s con el fin de estabilizar la superficie del líquido y asegurar la obtención de un recubrimiento uniforme. Tiempo de secado 30 minutos a temperatura ambiente y luego un proceso de consolidación térmica 150°C.

### **Dureza superficial**

Se hicieron análisis de dureza superficial sobre los recubrimientos, usando lápices calibrados de acuerdo con la norma **ASTM D3363** de acuerdo a la escala de valores (Figura 3.4), indicando el grado de dureza que produjo una modificación en la superficie del recubrimiento.

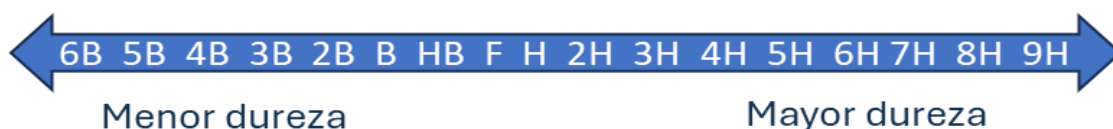


Figura 3.4. Escala de dureza superficial de acuerdo con la norma ASTM D3363.

### **Microscopía Óptica**

Para observar las modificaciones superficiales en los recubrimientos debido a los estudios de dureza se empleó un microscopio óptico marca Zeiss Axioncam Erc 5s con magnitud x10.

### **Microscopía Electrónica de Barrido**

Se prepararon muestras para su observación por microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo FESEM FUB marca ZEISS modelo Crossbeam 350, con detectores EDS y EBSD, marca Oxford modelo Ultimex 100. La preparación de las muestras se realizó a partir de la fractura de los recubrimientos, llevada a cabo tanto a temperatura ambiente como en condiciones criogénicas. En este último caso, se utilizó nitrógeno líquido para evitar fenómenos de deformación plástica.

## Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto se midieron usando un goniómetro Ramé-Hart modelo 500 equipado con el software DROPimage Advanced. Las mediciones se realizaron empleando 5 microL de agua BD, depositada sobre los recubrimientos mediante una micropipeta automática Eppendorf research plus, tras depositar la gota se procedió a capturar la imagen con una cámara de alta resolución acoplada al sistema óptico del goniómetro bajo iluminación uniforme. El ángulo de contacto se determinó mediante el análisis digital de contorno de gota con el software DROPimage Advanced, promediando los valores obtenidos en ambos lados de la gota (Figura 3.5).

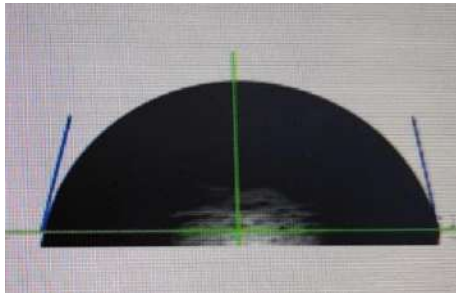


Figura 3.5. Cálculo de los ángulos de contacto de la gota de agua sobre un sustrato.

## Rugosimetría

La rugosidad superficial de los recubrimientos se caracterizó mediante los parámetros  $R_a$ ,  $R_t$  y  $R_q$ , definidos según la norma ISO 4287. El parámetro  $R_a$  corresponde a la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil de rugosidad respecto de la línea media dentro de la longitud de evaluación.  $R_t$  representa la altura total del perfil, definida como la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo registrados en dicha longitud. Por su parte,  $R_q$  es la desviación cuadrática media (RMS) del perfil de rugosidad, siendo más sensible a variaciones pronunciadas de altura que  $R_a$ .

Se utilizó un rugosímetro modelo Surtronic S3<sup>+</sup> (Taylor Hobson). Este equipo consta de un captador sujeto a un eje impulsor. El captador es un transductor tipo reluctancia variable que se suspende sobre la superficie que se

desea medir por medio de un deslizador, a medida que el captador se desplaza a través de la superficie, los movimientos del palpador, relativos al deslizador, son detectados y convertidos en una señal eléctrica.

## **FTIR**

Para el seguimiento de la evolución química de los recubrimientos híbridos y la identificación de las principales transformaciones estructurales asociadas al proceso sol-gel, se empleó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific), acoplado a un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

## **UV-visible**

La presencia de plata desarrollada en los recubrimientos y su comportamiento dentro de la matriz híbrida se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3600 Plus equipado con una esfera integradora. Los espectros UV-Visible se registraron en modo de absorbancia en el intervalo de 200-800 nm, utilizando sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como estándar de reflectancia.

## **3.3. SOLUCIONES PRECURSORAS HÍBRIDAS**

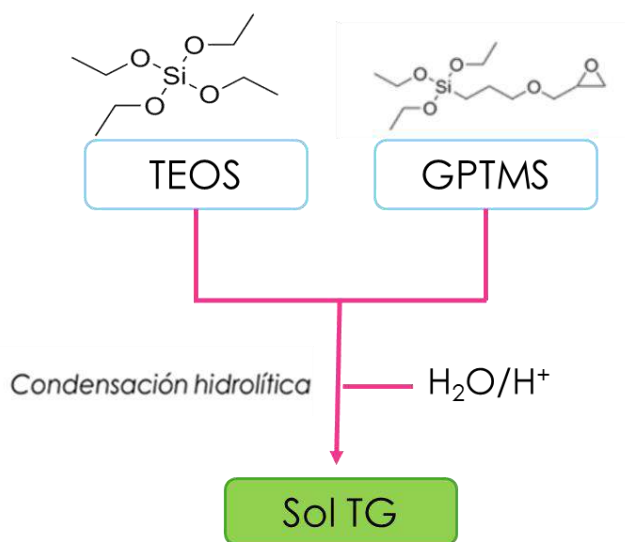
Las soluciones precursoras híbridas son aquellos soles híbridos orgánico-inorgánicos que se sintetizan mediante la química sol-gel <sup>8,9</sup> y que combinan una estructura reticular inorgánica, como la de la sílice, con componentes orgánicos que aportan funcionalidad y control sobre las propiedades finales del material. En este trabajo, para su utilización como matriz de los recubrimientos híbridos, se sintetizó un sol base, denominado sol TG, con tetraetoxisilano (TEOS) como precursor principal de la red inorgánica.

La componente orgánica del sol TG es aportada por el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). Esta posee un anillo epoxi que, además de compatibilizar el sol con las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, puede generar

un entrecruzado orgánico a través de la homopolimerización epoxi <sup>10-13</sup>. Así, esta composición permite generar una red híbrida orgánico-inorgánica flexible y funcional, compatible con otras fases y apta para la obtención de recubrimientos funcionales.

Como precursor de la matriz de recubrimientos nanocompuestos, se sintetizó un sol híbrido orgánico-inorgánico a partir de la condensación hidrolítica de TEOS (Aldrich, > 98 %) y GPTMS (Aldrich, 99 %) en relación molar TEOS/GPTMS = 3/2. Se utilizó agua desionizada en proporción molar estequiométrica (grupos alcoxi/H<sub>2</sub>O = 2) y la reacción se catalizó con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 0,47% vol.). Para sintetizar 50 ml de sol TG se utilizaron: 26,4 ml de TEOS, 17,3 ml de GPTMS, 6,3 ml de agua desionizada y 0,26 ml de ácido nítrico. Debido a la inmiscibilidad del agua con los alcóxidos y al carácter exotérmico de la reacción, la síntesis se llevó a cabo bajo agitación vigorosa, a 1500 rpm, y en baño de agua con hielo hasta obtener una solución homogénea transparente.

A continuación, en la figura 3.6 se muestra un esquema ilustrativo del proceso para la obtención del sol TG.



3.6. Figura 3.6. Esquema representativo del proceso de síntesis del sol TG.

### 3.4. INTERACCIONES SOL / MSN-NH<sub>2</sub> / Ag<sup>+</sup>

La estabilidad de un sol nanocompuesto con nanopartículas mesoporosas y plata dependerá de las interacciones entre cada componente del sistema, interacciones sol / nanopartículas, sol / Ag<sup>+</sup> y nanopartículas /Ag<sup>+</sup>. La Figura 3.7 presenta el esquema de las interacciones existentes entre los componentes de un sol nanocompuesto.

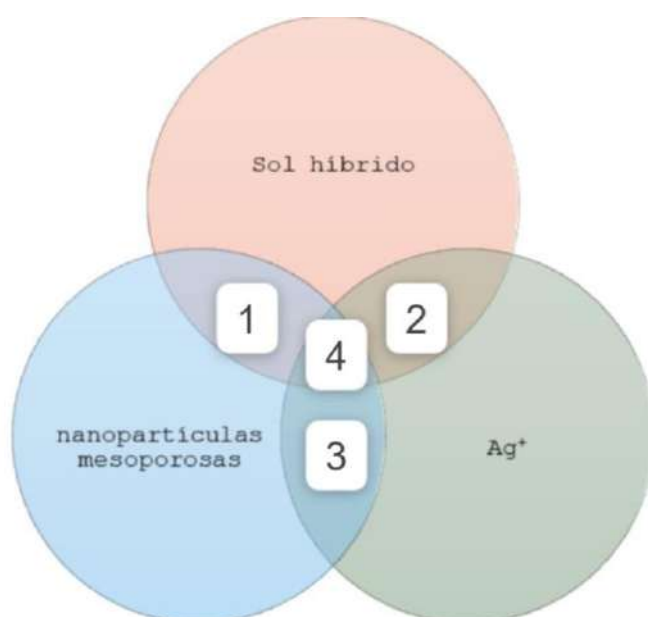


Figura 3.7. Esquema interacción entre las MSN-NH<sub>2</sub>, el sol híbrido y los iones de Ag.

#### **1\_ Interacciones entre el sol híbrido y las nanopartículas mesoporosas.**

En los soles predomina la presencia de grupos alcoxi, silanoles y, en el caso del sol TG, grupos epoxi. Por otra parte, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> son muy ricas en grupos amino, además de grupos etoxi y silanoles residuales. Así, la configuración química del sistema sol híbrido / nanopartículas mesoporosas presenta múltiples posibilidades de reacciones químicas de entrecruzamiento, tanto reacciones de condensación hidrolítica como reacciones epoxi-amina, lo que permite una integración entre ambos componentes. De todos modos, también existe la posibilidad de precipitación de aglomerados de nanopartículas, tanto preexistentes como formados a partir de las reacciones químicas entre sus grupos funcionales.

## ***2\_ Interacciones entre los iones $Ag^+$ y el sol híbrido.***

Los iones  $Ag^+$  presentes en un sol híbrido pueden coordinarse con moléculas de agua, alcoholes, grupos silanol y otros oxígenos donadores de la matriz ( en grupos éteres, alcoxis, hidroxilos secundarios, oxígenos no puenteados), lo que contribuye a su estabilización. Durante la condensación sol-gel disminuye la densidad de sitios coordinantes, aunque persisten silanoles residuales capaces de estabilizar a los iones. Sin embargo, la estabilidad de los iones puede comprometerse por condiciones que generen especies electrónicas (fotoexcitación, UV/visible, temperaturas elevadas y reductores orgánicos), ocasionando la reducción de  $Ag^+$  a  $Ag^0$ .

## ***3\_ Interacciones entre los iones $Ag^+$ y las nanopartículas mesoporosas.***

Como se vio en el Capítulo 2, las interacciones entre los iones de plata y las nanopartículas mesoporosas están dominadas principalmente por los grupos funcionales (-OH, -NH<sub>2</sub>) presentes en la superficie de las nanopartículas, los cuales tienen la capacidad de coordinar iones  $Ag^+$ , siendo mayor en el grupo amino debido a la elevada estabilidad de la unión  $Ag^+$ -N.

## ***4\_ Interacciones en el sol híbrido nanocompuesto con iones $Ag^+$ .***

Las interacciones presentes entre el sol híbrido, las nanopartículas mesoporosas y los iones  $Ag^+$  estarán dominadas por los grupos reactivos presentes. Además, la conformación estructural y la estabilidad del sistema estarán también influenciadas por las concentraciones y cantidades relativas de cada componente.

Estas interacciones se analizaron a partir de un sol nanocompuesto TG/MSN-NH<sub>2</sub>/ $Ag^+$ . Para ello, a partir de la dilución con etanol absoluto, se obtuvo un sol TG con una concentración  $[SiO_2] = 180$  g/L, posteriormente se incorporó nitrato de plata alcanzando una concentración de 1000 ppm de  $Ag^+$  y, finalmente, se incorporaron las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> a una tasa del 10 % de sílice. Así, 100 mL de sol TG/MSN-NH<sub>2</sub>/ $Ag^+$  contiene 18 g de sílice en matriz, 1,8 g de sílice en nanopartículas (2,18 g MSN-NH<sub>2</sub>) y 100 mg de  $Ag^+$ .

Es importante considerar que se requirió de aproximadamente 1 hora de agitación magnética a temperatura ambiente para disolver completamente la sal de plata en el sol TG de 180 g/L. Asimismo, la relación  $\text{Ag}^+$ /sílice de nanopartículas = 55.6 mg/g es considerablemente inferior a los valores de  $q_m$  observados para la adsorción de plata tanto en medio acuoso como en medio etanólico anhidro (sección 2.4.1).

Se tomaron alícuotas correspondientes a cada una de las etapas de preparación del sol TG/MSN-NH<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>, el cual fue luego centrifugado a 14000 xg durante 10 minutos para separar las nanopartículas del sobrenadante. Las muestras fueron analizadas para determinar las interacciones existentes en el sistema. La Figura 3.8 muestra el esquema del proceso de preparación utilizado.

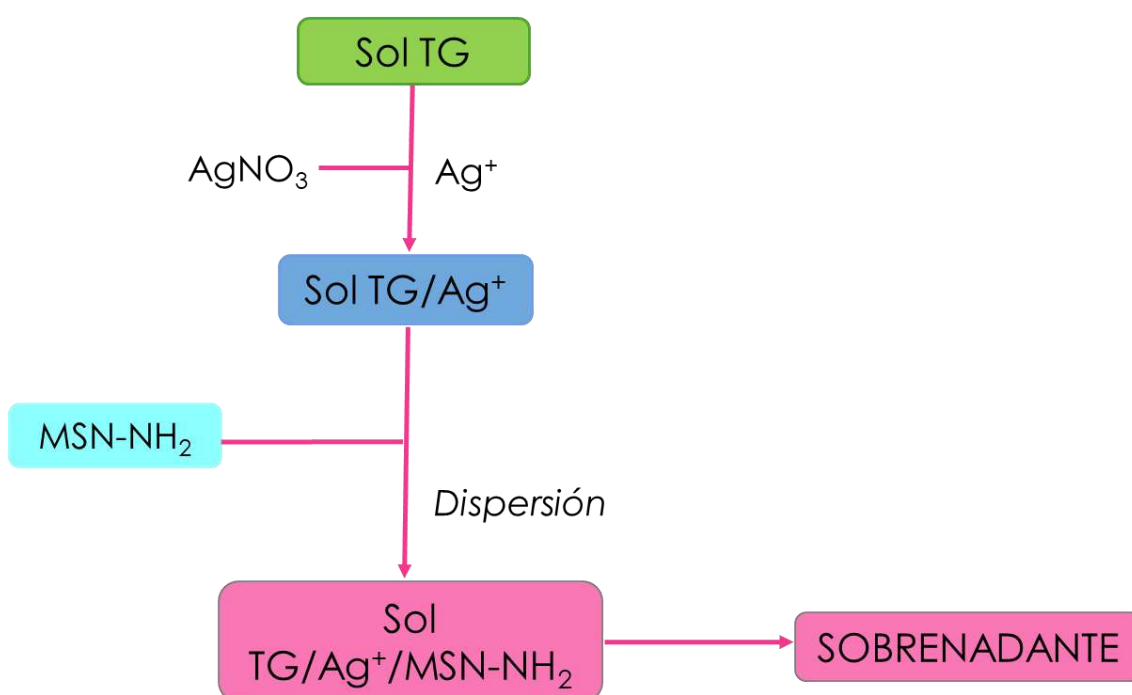


Figura 3.8. Esquema del proceso de preparación de los soles.

En la Figura 3.9 se presentan los espectros FTIR correspondientes a los soles TG, TG/Ag<sup>+</sup> y al sobrenadante (SN) del sol TG/MSN-NH<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>. El análisis cuantitativo de los espectros es complejo debido al solapamiento existente entre las bandas presentes.

La Tabla 3.1 presenta las bandas principales correspondientes a los reactivos y solventes presentes en los soles. En la región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran solapadas las bandas correspondientes a los grupos alcóxido (TEOS y GPTMS), alcoholes (etanol y metanol) y vibraciones TO3 y TO4 de la sílice. En la región 900-975 están solapadas las bandas de los grupos etoxi (TEOS) y epoxi (GPTMS) junto con las correspondientes a las vibraciones de grupos silanoles. Durante el proceso de dopado con plata (diferencias entre los espectros del sol TG y TG/Ag<sup>+</sup>), las bandas correspondientes al etanol y al metanol (880 y 1022  $\text{cm}^{-1}$ ) no evidencian cambios significativos. Lo mismo ocurre en la región espectral 900-975  $\text{cm}^{-1}$ , donde coexisten bandas atribuidas a los grupos silanoles junto con las de los grupos etoxi y alcoxi (960 y 909  $\text{cm}^{-1}$ ). La estabilidad de esas bandas indicaría que la incorporación del nitrato de plata no introdujo cambios en el estado de hidrólisis del sistema híbrido. Los iones Ag<sup>+</sup> estarían siendo coordinados por los grupos Si-OH, brindando cierta estabilidad al sistema. Sin embargo, puede observarse un claro aumento de intensidad en la región dominada por las vibraciones TO de los enlaces siloxano, evidenciando el desarrollo de una red inorgánica más entrecruzada. Estos cambios observados entre estos espectros estarían indicando el desarrollo de un posible equilibrio dinámico, donde los grupos Si-OH se forman y consumen a tasas similares, lo cual estaría propiciado por la cantidad de agua estequiométrica incorporada inicialmente en el sistema, lo que limita una hidrólisis completa, pero permite una condensación sostenida entre especies parcialmente hidrolizadas.

Luego, al incorporar las MSN-NH<sub>2</sub> en el sol TG/Ag<sup>+</sup>, pueden ocurrir diferentes interacciones: a) hidrólisis de los grupos Si-OR residuales de las MSN-NH<sub>2</sub>, b) reacciones de condensación entre los grupos Si-OH y Si-OR residuales, presentes tanto en las nanopartículas mesoporosas como en el sol TG/Ag<sup>+</sup>, y c) coordinación de los iones Ag<sup>+</sup> por parte de los grupos Si-OH y -NH<sub>2</sub> presentes en las MSN-NH<sub>2</sub>. El resultado de estas interacciones puede verse en el espectro del sobrenadante del sol nanocompuesto, TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub> (SN), el cual constituirá finalmente la matriz del recubrimiento nanocompuesto. A través de FTIR, puede verse que entre los espectros del sobrenadante y del sol TG/Ag<sup>+</sup> no hay cambios significativos en la zona espectral asociada a los enlaces siloxano, así como Si-OR y alcoholes (entre 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, puede

observarse una clara disminución de la intensidad del espectro en la zona asociada a los grupos Si-OH. Este fenómeno puede atribuirse a que parte de los silanoles, originalmente presentes en el sol, condensaron con los grupos etoxi presentes en las MSN-NH<sub>2</sub>, indicando la formación de enlaces covalentes entre las nanopartículas mesoporosas y la matriz híbrida del sistema nanocompuesto.

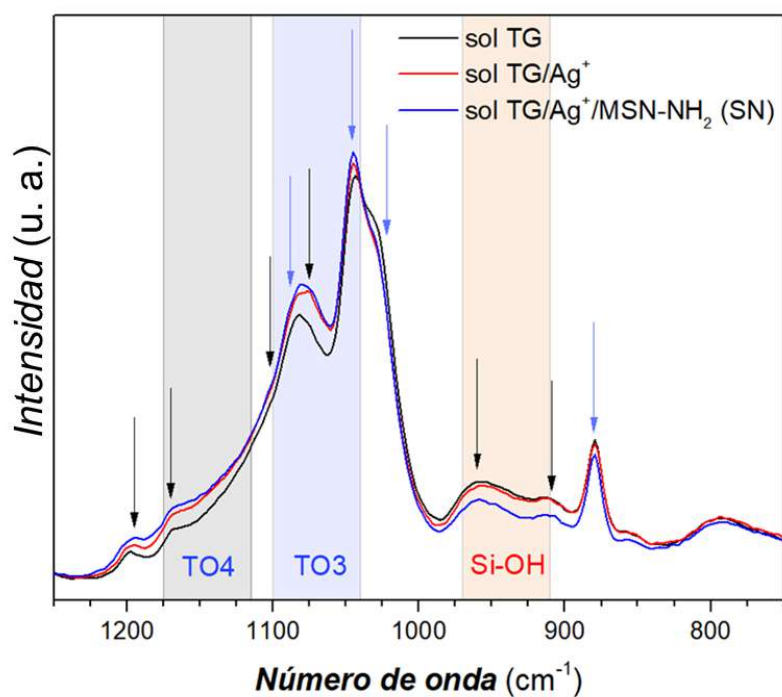


Figura 3.9. Espectros FTIR correspondientes a los soles TG, TG/Ag<sup>+</sup> y al sobrenadante (SN) del sol TG/MSN-NH<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>.

Tabla 3.1 Bandas de absorción FTIR correspondientes a los reactivos y solventes presentes en los soles TG, TG/Ag<sup>+</sup>, TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub> (sobrenadante)

Compuesto	Enlace	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )
TEOS	Si-OR	1170
	Si-O-Si (asimetrico)	1102
	Si-O-R	1075
	Si-OH	960
GPTMS	Si-OR	1191
Etanol	Si-O-Si(asimetrico)	1075
	C-O-C Epoxi (oxirano)	909
	C-O del grupo alcohol	1088
	C-O(Estiramiento)	1046
	C-C-O.	880

Metanol	C–O (estiramiento)	1022
---------	--------------------	------

A través de espectroscopía de FRX se analizaron los soles TG y TG/Ag<sup>+</sup> y el sobrenadante (SN) del sol TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub>, Figura 3.10. En las tres muestras se observa el pico correspondiente a la señal K $\alpha$  del silicio presente en la estructura híbrida de la matriz TG. Por otra parte, la plata se observa, a través de la suma de sus señales L $\alpha$ <sub>1</sub>, L $\beta$ <sub>1</sub> y L $\beta$ <sub>2</sub>, solamente en la muestra del sol TG/Ag<sup>+</sup>. Particularmente, en el espectro del sobrenadante del sol TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub>, donde todas las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> han sido retiradas, presenta las mismas señales características del sol TG, con la total ausencia de las señales correspondientes a la plata. Esto permite comprobar que las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> retiradas del sol TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub>, por centrifugación, han adsorbido prácticamente la totalidad de la plata presente en el mismo, dejando una matriz híbrida virtualmente libre de iones Ag<sup>+</sup> en disolución.

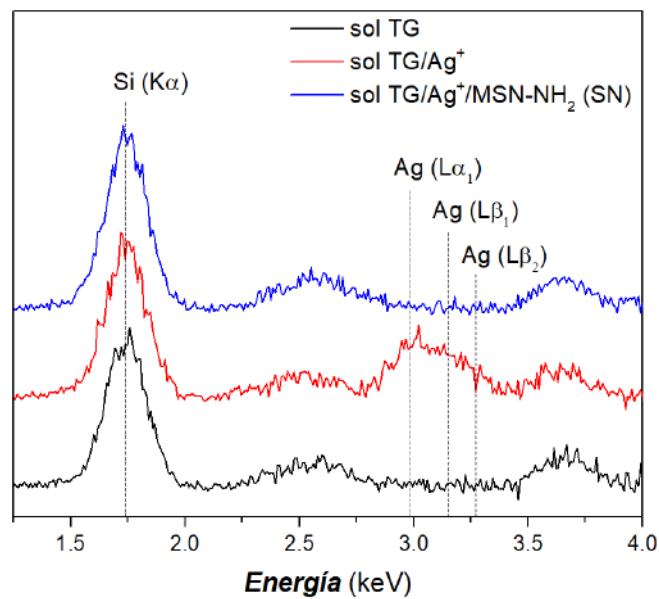


Figura 3.10. Espectroscopía de FRX de los soles TG y TG/Ag<sup>+</sup> y el sobrenadante (SN) del sol TG/Ag<sup>+</sup>/MSN-NH<sub>2</sub>, con los picos característicos de Si y Ag<sup>+</sup> en los soles.

### 3.5. RECUBRIMIENTOS CON PLATA IÓNICA

Se trabajó con tres sistemas basados en el sol TG, los cuales fueron identificados como TG1, TG2 y TG3, diferenciándose por la cantidad de plata incorporada, la proporción de nanopartículas mesoporosas empleadas y el procedimiento de obtención de los respectivos soles y recubrimientos.

**El sistema TG1** se formuló con el fin de evaluar la compatibilidad del sistema nanocompuesto. Para ello, al sol TG concentrado,  $[\text{SiO}_2] = 234 \text{ g/L}$ , se le incorporó nitrato de plata hasta alcanzar una concentración de 500 ppm de  $\text{Ag}^+$  y nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> con relación  $\text{AgNO}_3/\text{MSN-NH}_2 = 1 \text{ p/p}$ . De este modo, la relación  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  alcanzada en el sistema fue de 2,14 mg/g.

**El sistema TG2** se desarrolló incrementando la carga de plata hasta 1000 ppm en el sol TG, predisuelto a  $[\text{SiO}_2] = 180 \text{ g/L}$ , e incorporando nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> a una razón de 18 g de sílice por litro. De este modo, se superó la cantidad necesaria de nanopartículas para adsorber la totalidad de los iones de plata en solución, propiciando su estabilización en estado iónico, y se alcanzó una relación de 5,56 mg/g de  $\text{Ag}^+$  con respecto a la sílice total del sistema.

**El sistema TG3** se desarrolló con el fin de maximizar la carga de plata iónica en el sol TG. Para esto, las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup>, con los iones de plata adsorbidos en medio anhidro, se incorporaron en el sol TG disuelto a  $[\text{SiO}_2] = 30 \text{ g/L}$ . De este modo, se maximizó la carga alcanzando una relación de 28,7 mg/g de  $\text{Ag}^+$  con respecto a la sílice total del sistema.

La Tabla 3.2 presenta las composiciones de los tres sistemas de recubrimientos desarrollados a partir del sol TG, nanopartículas mesoporosas y plata. Es importante observar que la concentración de  $\text{Ag}^+$ , determinada en mg/L, corresponde a la cantidad de plata iónica presente en el sol nanocompuesto de cada sistema TG. Por otra parte, la concentración relativa  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , determinada en mg/g, es un parámetro directamente relacionado con el contenido de plata presente en el recubrimiento obtenido en cada sistema TG.

Tabla 3.2. Composiciones de los sistemas nanocompuestos desarrollados. Las concentraciones de los soles TG y MSN-NH<sub>2</sub> se expresan en función de la cantidad de sílice aportada.

Sistema	Sol TG	MSN-NH <sub>2</sub>	Ag <sup>+</sup>	Ag/SiO <sub>2</sub>
	g/L	g/L	mg/L	mg/g
<b>TG1</b>	234	1,32	500	2,14
<b>TG2</b>	180	18	1000	5,56
<b>TG3</b>	30	10	860	28,7

### 3.5.1. SISTEMA TG1 (2,14 mg/g)

El sistema TG1 se desarrolló para estudiar la compatibilidad y estabilidad de los sistemas nanocompuestos a partir del sol base TG, las nanopartículas mesoporosas y la plata iónica. Dentro de este sistema, a modo comparativo, se prepararon soluciones precursoras para obtener recubrimientos denominados **TG1 (0/0)**, sin carga, **TG1 (0/1)**, cargados solo con plata, y **TG1 (1/1)**, cargados con plata y nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>.

Las composiciones correspondientes a este sistema se observan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composición del sistema nanocompuesto TG1. Las concentraciones de los soles TG y MSN-NH<sub>2</sub> se expresan en función de la cantidad de sílice aportada.

Sistema	Sol TG	MSN-NH <sub>2</sub>	Ag <sup>+</sup>
	g/L	g/L	mg/L
<b>TG1 (0/0)</b>	234	0	0
<b>TG1 (0/1)</b>	234	0	500
<b>TG1 (1/1)</b>	234	1.32	500

Para la preparación del sol TG1 (0/1), la sal de plata se incorporó sobre el sol TG mediante agitación magnética hasta su disolución completa. Posteriormente, para la obtención del sol TG1 (1/1) las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, secadas previamente en estufa a 100 °C, se incorporaron y dispersaron en el sol TG1 (0/1) con agitación por ultrasonidos.

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos planos de vidrio sodocálcico mediante *dip-coating* utilizando una velocidad de extracción constante entre 10 y 30 cm/min. Posteriormente, las muestras obtenidas se secaron a temperatura ambiente durante un mínimo de 30 minutos, protegidas de la exposición a la luz, para luego ser llevadas a tratamiento de densificación térmica a 150 °C durante 30 minutos. En la Figura 3.11 se muestra el esquema representativo de la preparación de los soles y recubrimientos del sistema TG1.

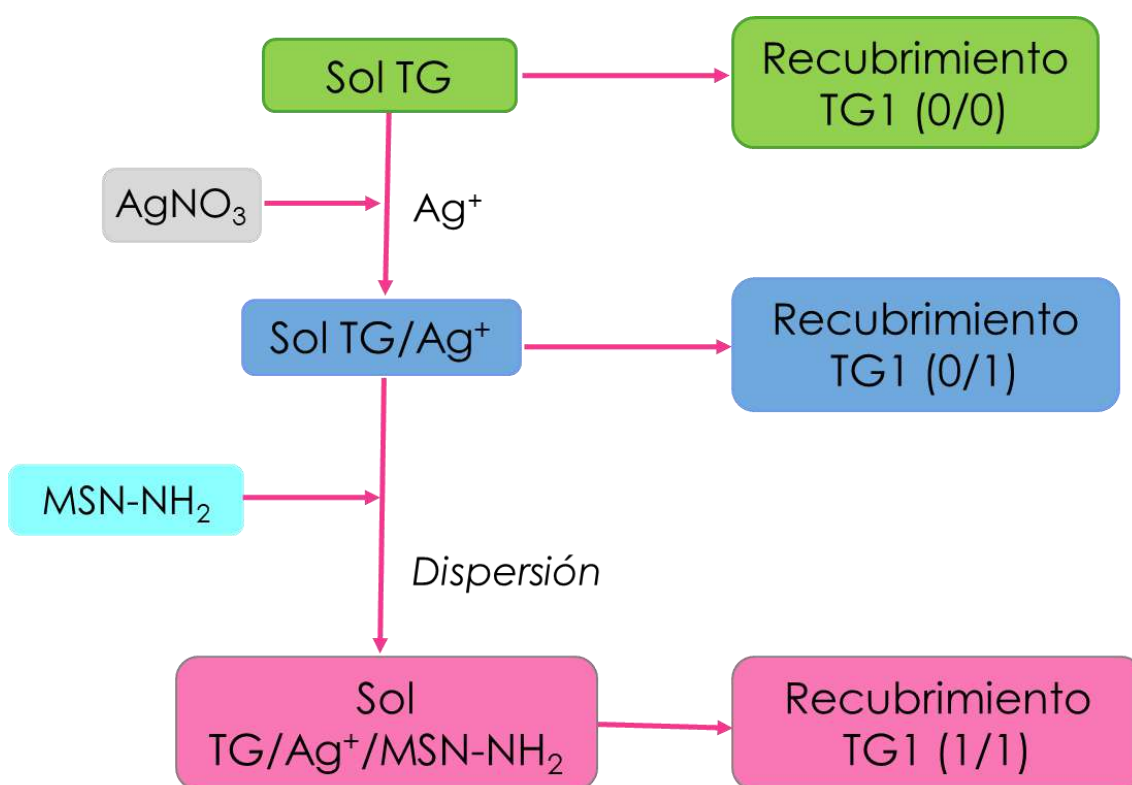


Figura 3.11 Esquema representativo general del proceso de obtención de los soles y sus respectivos recubrimientos

Los soles sobrantes fueron guardados bajo refrigeración y protegidos de la luz. Así, pudo observarse que, a lo largo de más de dos años de almacenamiento, no desarrollaron la formación de precipitados, coloración ni gelificación, evidenciando una gran estabilidad a largo plazo.

En la Figura 3.12 se presentan las fotografías de los recubrimientos obtenidos, rotulados con su composición nominal. Puede observarse que los

recubrimientos son completamente transparentes y con una coloración amarillenta muy ligera, en los que contienen plata, TG1 (0/1) y TG1 (1/1). Dicha coloración, de mayor intensidad en el recubrimiento TG1 (0/1), indica la presencia de nanopartículas de plata desarrolladas durante el tratamiento térmico. Es importante destacar que no se observaron problemas de mojado ni de falta de adherencia en los recubrimientos, indicando buena compatibilidad fisicoquímica tanto entre los componentes de los recubrimientos como entre los recubrimientos y el sustrato de vidrio.

Por otra parte, la Figura 3.13 presenta las imágenes de microscopía óptica correspondientes a los recubrimientos TG1 obtenidos con una velocidad de extracción de 10 cm/min. En los recubrimientos con carga, especialmente con nanopartículas mesoporosas, puede observarse la presencia de pequeñas incrustaciones. En el caso del recubrimiento TG1 (0/1), esos aglomerados pueden atribuirse a las partículas de plata desarrolladas durante el tratamiento térmico, mientras que, en el recubrimiento TG1 (1/1), las incrustaciones observadas pueden atribuirse tanto a las partículas de plata como a la persistencia de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> aglomeradas. Esto puede ser debido a una fuerte interacción entre los iones plata y los grupos aminos, lo cual favorece al proceso de aglomeración durante el proceso de recubrimiento y secado.



Figura 3.12. Recubrimientos correspondientes a las formulaciones TG1 (0/0), TG1 (0/1) y TG1 (1/1).

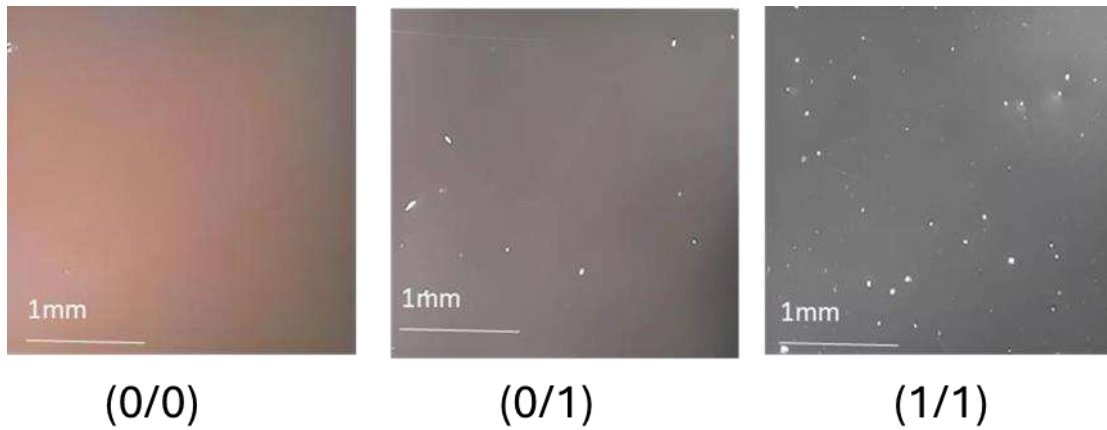


Figura 3.13. Imágenes con lupa digital de los recubrimientos TG1 (0/0), TG1 (0/1) y TG1 (1/1) a diferentes concentraciones.

La sección transversal del recubrimiento TG1 (1/1) con velocidad de extracción de 10 cm/min, se analizó mediante MEB a partir del corte criogenico, Figura 3.14. Pudo observarse que el mismo posee un espesor homogéneo de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , está constituido por una matriz continua y uniforme contiene protuberancias aisladas, posiblemente atribuidas a las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>.

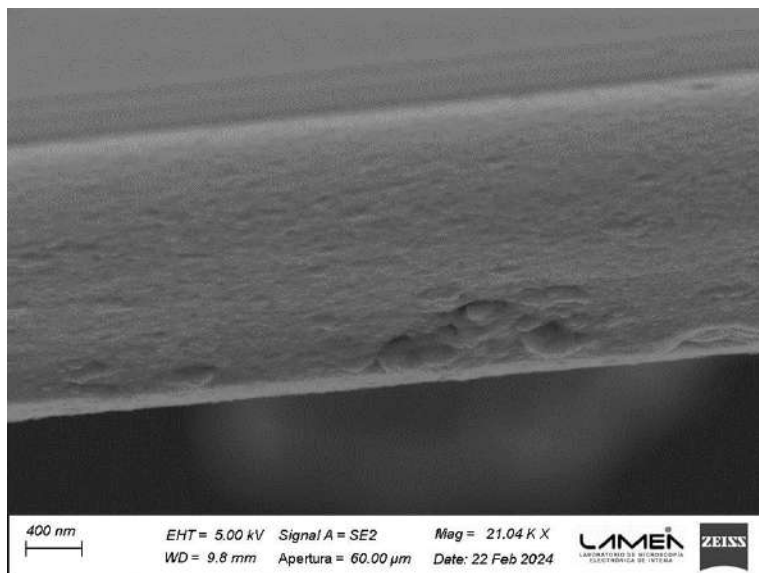


Figura 3.14 Micrografía de la sección transversal de la muestra TG1 (1/1), con velocidad de extracción de 10 cm/min cortado mediante fractura criogénica.

La Figura 3.15 presenta los espectros UV-visible de los recubrimientos obtenidos con el sistema TG1. El espectro del recubrimiento TG1 (0/0), compuesto únicamente por la matriz sol-gel, se caracteriza por una absorbancia mínima y prácticamente constante en todo el rango espectral analizado. En el caso de TG1 (0/1) se evidencia un incremento en la absorbancia, asociada a la presencia de nanopartículas de plata desarrolladas durante el tratamiento térmico en la matriz sol-gel, las cuales se identifican a través de la banda plasmónica de la Ag, ubicada aproximadamente alrededor de 430 nm. Finalmente, en TG1 (1/1) también se observa dicha banda plasmónica, indicando la presencia de nanopartículas de plata.

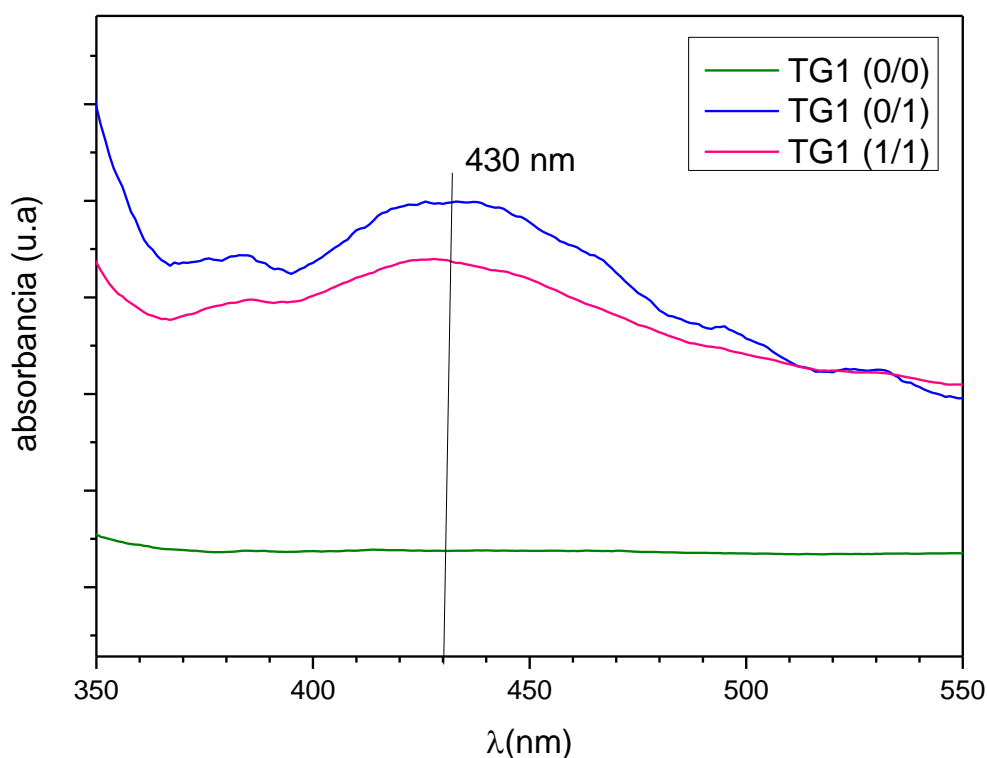


Figura 3.15. Espectros UV-visible de los recubrimientos obtenidos con el sistema TG1.

Más allá de la gran estabilidad de los soles nanocompuestos y de las características de homogeneidad superficial de los recubrimientos, a nivel macroscópico, el desarrollo de partículas de plata en los recubrimientos TG1 (0/1) y TG1 (1/1) evidencia la inestabilidad del estado iónico de la plata incorporada en los recubrimientos obtenidos. Los iones  $\text{Ag}^+$ , eventualmente coordinados por los silanoles en la muestra TG1 (0/1), fueron reducidos

conforme el tratamiento térmico alcanzó los 150 °C. Este fenómeno también estuvo presente en la muestra TG1 (1/1), lo cual habría sido ocasionado por una relación  $\text{Ag}^+/\text{MSN-NH}_2$  superior a la capacidad de adsorción de iones de plata por parte de las nanopartículas mesoporosas incorporadas en la formulación. Los iones eventualmente no adsorbidos por las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> fueron susceptibles al proceso de reducción durante el tratamiento térmico del recubrimiento, formando nanopartículas de plata.

### 3.5.2. SISTEMA TG2 (5,56 mg/g)

Con el desarrollo del sistema TG2 se buscó maximizar el nivel de carga de iones  $\text{Ag}^+$  a través de su disolución en el sol TG y maximizar su estabilidad iónica en el recubrimiento desarrollado a través de la incorporación de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> en una proporción suficiente para garantizar la adsorción completa de iones.

Primero se preparó un sol TG, al que se le añadió etanol anhidro hasta alcanzar una concentración nominal de sílice de 180 g/L. Esta solución, a la que denominamos TG2 (0/0), presentó una viscosidad  $\eta=4,99$  mPa.s a 24 °C.

A continuación, a un sol TG2 (0/0), se le incorporó nitrato de plata hasta alcanzar una concentración de  $\text{Ag}^+$  de 1000 ppm. Esta solución, denominada TG2 (0/1), presentó una viscosidad  $\eta=5,81$  mPa.s a 24,4 °C.

Finalmente, a un sol TG2 (0/1) se le incorporaron nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> en una proporción  $\text{Ag}^+/\text{MSN-NH}_2 = 55,6$  mg/g (un valor inferior a las capacidades de adsorción determinadas tanto en agua como en alcohol anhidro). Esta solución, denominada TG2 (1/1), presentó una viscosidad  $\eta=6,03$  mPa.s a 24,4 °C.

Las composiciones correspondientes a este sistema se observan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composición del sistema nanocompuesto TG2. Las concentraciones de los soles TG y MSN-NH <sub>2</sub> se expresan en función de la cantidad de sílice aportada.			
Sistema	Sol TG	MSN-NH <sub>2</sub>	Ag <sup>+</sup>
	g/L	g/L	mg/L
TG2 (0/0)	180	0	0
TG2 (0/1)	180	0	1000
TG2 (1/1)	180	18	1000

El incremento de la viscosidad observado al incorporar el nitrato de plata puede explicarse por la acción del ion Ag<sup>+</sup> como puente entre las cadenas de siloxanos,  $\equiv\text{Si-OH}\cdots\text{Ag}^+\cdots\text{HO-Si}\equiv$ . Debido a su afinidad por los grupos silanol, la plata puede coordinarse simultáneamente con múltiples ligandos, actuando como un punto de unión que conecta oligómeros y aumenta la resistencia interna al flujo. Paralelamente, el ion metálico puede actuar como un catalizador de Lewis, polarizando los silanoles y acelerando la reacción de condensación de la sílice produciendo especies de mayor volumen hidrodinámico. La concurrencia de estos fenómenos justificaría el salto medido de 4,99 a 5,81.

La incorporación de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> al sistema resultó en un incremento adicional de la viscosidad, alcanzando los 6,03 mPa.s. Este comportamiento puede atribuirse a un fenómeno de transferencia de carga y de refuerzo estructural. Los grupos amino de las nanopartículas pueden capturar los iones de plata previamente dispersos en el sol, integrándolos en su estructura porosa. Al mismo tiempo, las MSN-NH<sub>2</sub> actúan como un relleno nanométrico que establece interacciones superficiales con los oligómeros de la matriz TG, limitando la movilidad de las cadenas y consolidando una red coloidal más compleja y viscosa. Además, considerando que el aumento es moderado (de 5,81 a 6,03) sugiere que las partículas están bien dispersas en el sol nanocompuesto.

Con estas soluciones se recubrieron sustratos planos de vidrio sodocálcico, por el método de *dip-coating*, a diferentes velocidades entre 10 y 50 cm/s. Luego se secaron a temperatura ambiente por un mínimo de 30 minutos,

protegidos de la luz, y se trataron a 120 °C durante 30 minutos. Con los soles TG2 (0/0) y (1/1) se obtuvieron películas homogéneas, incoloras y bien adheridas al sustrato. Por el contrario, con el Sol TG2 (0/1) se obtuvieron recubrimientos defectuosos en los que generalmente se produjeron fenómenos de escurrimiento por problemas de mojado surgidos, con la evaporación del solvente, durante el proceso de secado. Probablemente, la coordinación de los iones de plata con los silanoles del sol limitaría la interacción de éstos con el sustrato. Además, es importante destacar que los recubrimientos TG2 (0/1) no gelificaron tras la evaporación del solvente. Sin embargo, luego del tratamiento térmico, se produjo la solidificación del sistema acompañada de una coloración ámbar típica del desarrollo de nanopartículas de plata. Estas observaciones permiten dimensionar la importancia de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> como elemento estabilizador de los iones Ag<sup>+</sup> incorporados en el sistema, evitando no solo su reducción a Ag<sup>0</sup> sino también la interferencia de los iones Ag<sup>+</sup> dentro del proceso de condensación hidrolítica y la formación de recubrimientos. La Figura 3.16 presenta una fotografía de los recubrimientos obtenidos con el sistema TG2.



Figura 3.16. Fotografía de cada recubrimiento obtenido del sistema TG2.

La rugosidad superficial es un parámetro importante en la caracterización de recubrimientos, ya que afectan a su homogeneidad y propiedades

funcionales. En este caso, la topografía superficial de los recubrimientos sol-gel está fuertemente influida por la matriz y la incorporación de componentes adicionales, tales como plata y las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> <sup>14</sup>. De acuerdo a lo mencionado, se analizó la rugosidad de los recubrimientos del sistema TG2 para investigar la influencia de sus componentes sobre la topografía superficial. La Figura 3.17 y la Tabla 3.5 presentan los perfiles obtenidos en cada muestra del sistema y los valores de los parámetros Ra, Rt y Rq obtenidos para cada una de ellas.

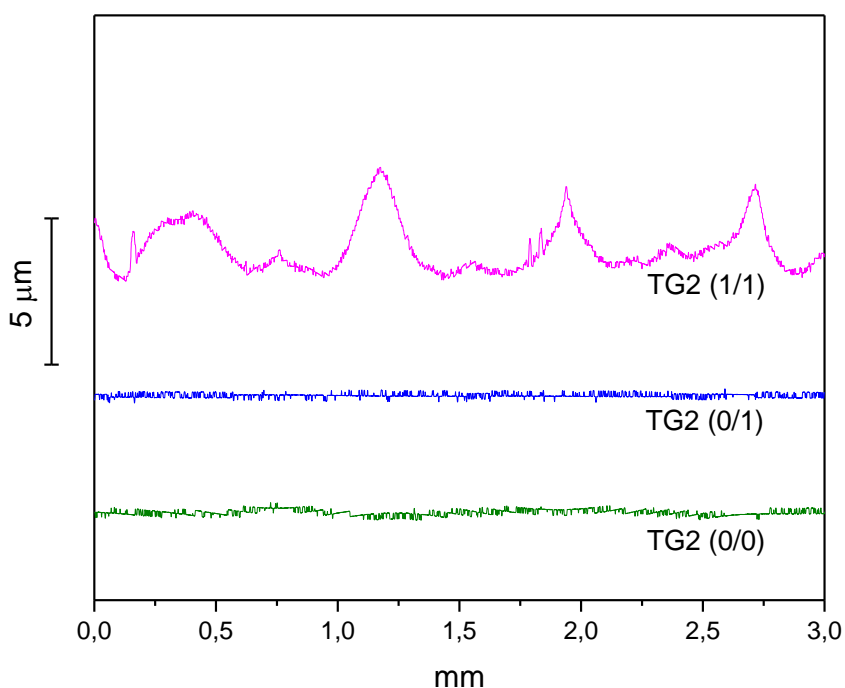


Figura 3.17. Perfiles de los recubrimientos del sistema TG2, correspondientes al TG2(0/0), TG2(0/1) y TG2(1/1).

Tabla 3.5. Valores de los parámetros de Rugosimetría para el sistema TG2			
	Ra (μm)	Rt (μm)	Rq (μm)
TG2 (0/0)	0,06	0,53	0,08
TG2 (0/1)	0,06	0,49	0,07
TG2 (1/1)	0,52	2,95	0,66

Ra: Desviación Media Aritmética del Perfil rugosidad  
Rt: Altura Total Perfil rugosidad  
Rq: Desviación Raiz-Media-Cuadrática (RMS) Perfil rugosidad

Los sistemas TG2 (0/0) y TG2 (0/1) muestran valores bajos y comparables de Ra y Rq, coherentes con los perfiles de baja amplitud observados en la figura, lo que indica superficies lisas y homogéneas. En contraste, el sistema TG2 (1/1) presenta un aumento marcado de todos los parámetros de rugosidad, particularmente de Rt, lo cual se refleja en el perfil correspondiente mediante la presencia de picos de mayor altura y una mayor dispersión de las desviaciones respecto de la línea media. En conjunto, estos resultados confirman una modificación significativa de la topografía superficial en TG2 (1/1), asociada al desarrollo de una textura más heterogénea como consecuencia de la incorporación de nanopartículas mesoporosas dentro del recubrimiento.

Con el propósito de estudiar cómo la composición química afecta la hidrofiliidad de los recubrimientos, se determinaron sus ángulos de contacto con agua. Se observó que, aunque todos los recubrimientos presentaron un carácter hidrofílico, el recubrimiento TG2 (0/0) presentó un ángulo de contacto inferior a los obtenidos por los recubrimientos TG2 (0/1) y (1/1). Esta disminución del carácter hidrofílico en los recubrimientos con plata podría estar asociada a una disminución de silanoles libres en la matriz del recubrimiento. La figura 3.18 muestra las fotografías de las gotas sobre cada uno de los recubrimientos y los valores obtenidos para sus ángulos de contacto.

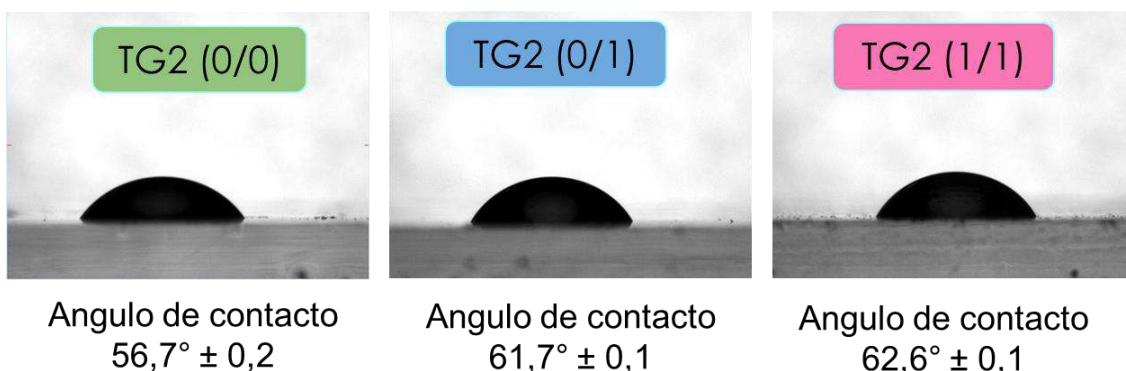


Figura 3.18. Fotografías de las gotas sobre cada recubrimiento y sus respectivos ángulos de contacto del sistema TG2.

La dureza superficial de los recubrimientos, determinada mediante la técnica de *pencil hardness test*, arrojó valores de 4H para las muestras TG2 (0/0) y TG2 (0/1), y de H para la muestra TG2 (1/1). Estos resultados pueden considerarse satisfactorios, ya que se sitúan en un rango igual o superior al de recubrimientos típicos de formulaciones de barnices (clearcoat) automotrices<sup>15</sup> Particularmente, la elevada dureza de los recubrimientos TG2 (0/0) y (0/1) puede ser atribuida a un alto grado de condensación desarrollado en la matriz. La incorporación de plata no modificó este valor. Por otra parte, la dureza del recubrimiento TG2 (1/1) resulta sensiblemente inferior a la de los otros recubrimientos evaluados. Esta disminución podría atribuirse al carácter rugoso de la superficie, donde la presencia de aglomerados de nanopartículas actúa como concentrador de tensiones, incrementando la susceptibilidad del recubrimiento nanocompuesto frente a contactos abrasivos. Asimismo, la disminución también se puede asociar a la interrupción de la continuidad de la red híbrida y a la presencia de interfaces nanopartícula-matriz que generan discontinuidades y heterogeneidad superficial. En conjunto, estos resultados indican que las MSN no actuarían como refuerzos mecánicos en la matriz TG.<sup>16</sup> La Figura 3.19 presenta las fotografías de las superficies ensayadas correspondientes a las muestras TG2 (0/1) y (1/1). En ningún caso se observó daño adhesivo del recubrimiento.

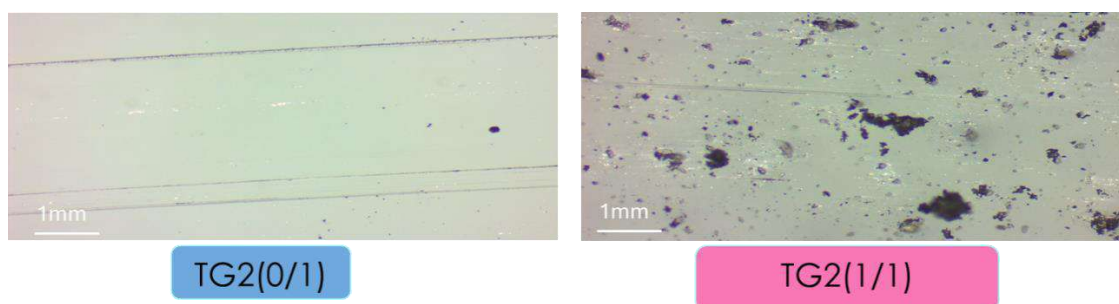


Figura 3.19. Micrográficas correspondientes a los ensayos de dureza para los recubrimientos TG2(0/1) y TG2 (1/1) (escala 1mm).

El análisis FTIR (Figura 3.20) mostró que, en las regiones del espectro dominadas por las vibraciones antisimétricas LO y TO de los enlaces siloxano, no se observaron diferencias significativas entre los recubrimientos del sistema TG2. En cambio, en la región de los grupos silanol, alrededor de  $950\text{ cm}^{-1}$ , la

absorción fue ligeramente mayor en los recubrimientos con plata TG2 (0/1). Este incremento podría deberse a un enmascaramiento residual de sitios silanol por iones  $\text{Ag}^+$ , lo que habría limitado su condensación durante el tratamiento térmico de consolidación. Es importante destacar que, en el recubrimiento TG2 (1/1) los iones de plata presentes no habrían limitado el proceso de condensación de los grupos silanol, lo que podría explicarse por su coordinación preferencial en los grupos amino de las nanopartículas  $\text{MSN-NH}_2$ .

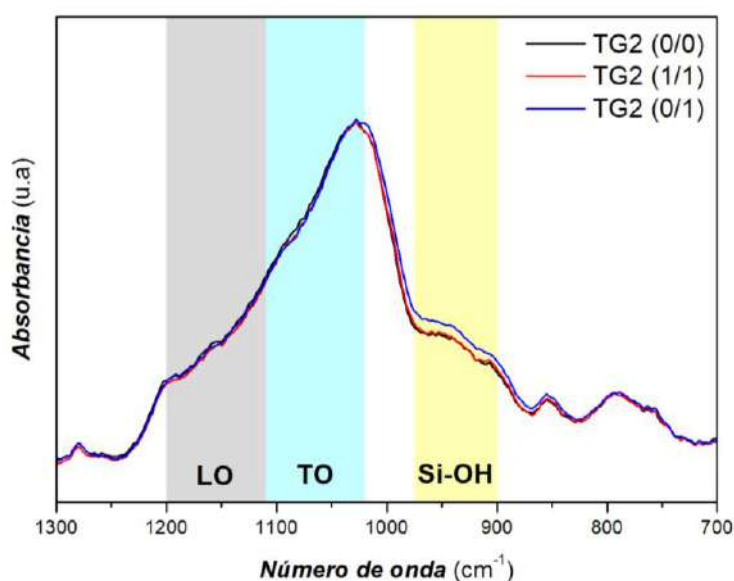


Figura 3.20. Análisis FTIR de los recubrimientos del sistema TG2.

Por otra parte, el análisis UV-visible (Figura 3.21) permitió comprobar la alta efectividad de las nanopartículas  $\text{MSN-NH}_2$  como componente estabilizador de los iones  $\text{Ag}^+$ . En el espectro de absorción correspondiente al recubrimiento TG2 (1/1) no se observó el desarrollo de una banda plasmónica asociada a la presencia de nanopartículas de plata, lo cual evidencia la estabilización de la plata en estado iónico dentro del recubrimiento. Sin embargo, en el espectro correspondiente al recubrimiento TG2 (0/1) se observó una ancha banda plasmónica centrada en  $445 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando el desarrollo de nanopartículas de plata durante el tratamiento térmico. Esta banda plasmónica, desplazada a mayor longitud de onda que la observada para las muestras del sistema TG1, indica el desarrollo de nanopartículas de plata de mayor tamaño, lo que podría

ser el resultado de una mayor concentración de iones de plata incorporados en el sistema.

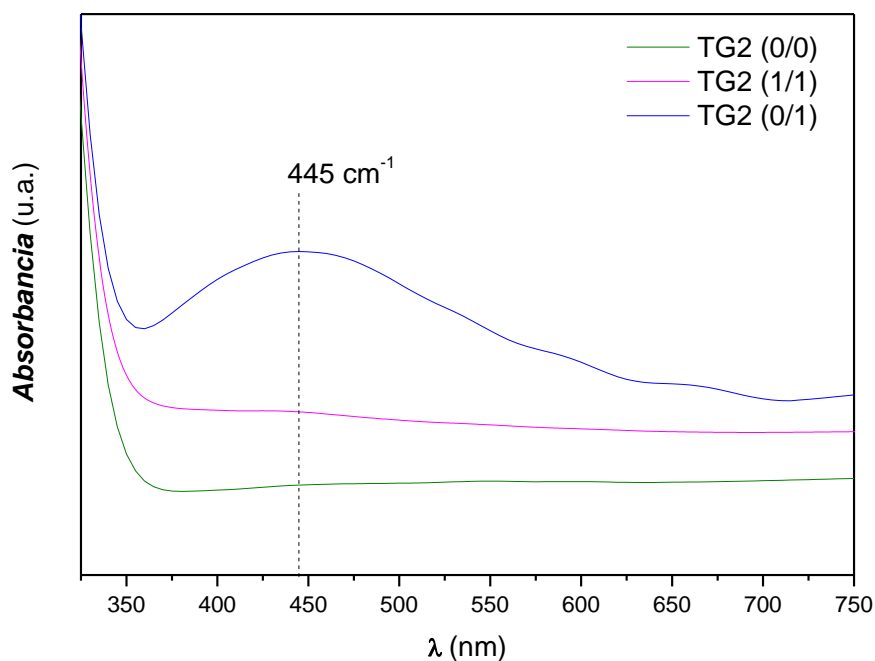


Figura 3. 21. Espectros UV-visible de los recubrimientos obtenidos con el sistema TG2, mostrando la presencia de la banda plasmónica de la Ag<sup>0</sup> a 445 cm<sup>-1</sup>.

La Figura 3.22 presenta la microestructura interna (sección transversal) y superficial del recubrimiento TG2 (1/1) observada mediante MEB. Puede verse que el recubrimiento presenta una microestructura compacta en la que las nanopartículas se encuentran tanto embebidas como en la superficie del mismo. El recubrimiento, obtenido a 100 cm/min, tiene una elevada homogeneidad y su espesor es constante, de aproximadamente 3,25 μm. Por otra parte, en la Figura 3.23 y en la Tabla 3.6 se presentan los resultados del análisis de EDS obtenido sobre la superficie del recubrimiento. Aunque el mapeo de plata no pudo obtenerse, debido a su baja concentración relativa, se observa una alta homogeneidad y regularidad composicional del recubrimiento. Además, aunque con grandes márgenes de incertidumbre, la cuantificación elemental arroja una relación  $Ag/SiO_2 = 5,46 \pm 4,37$  mg/g, la cual es coherente con la relación composicional determinada a partir de la formulación del recubrimiento (ver Tabla 3.4).

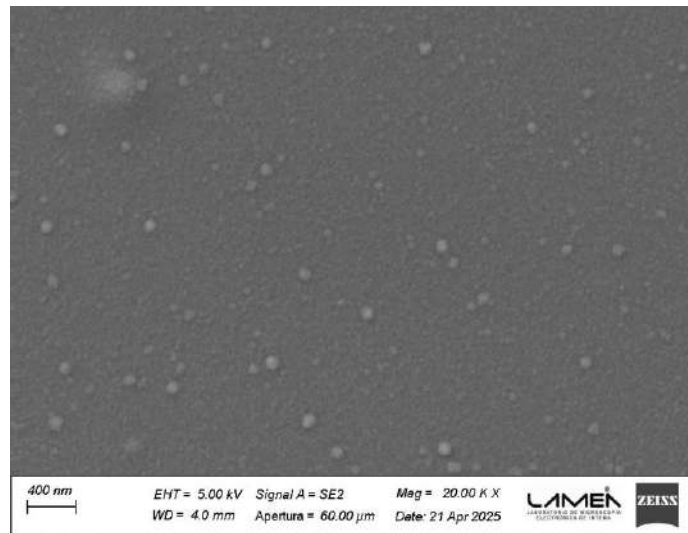
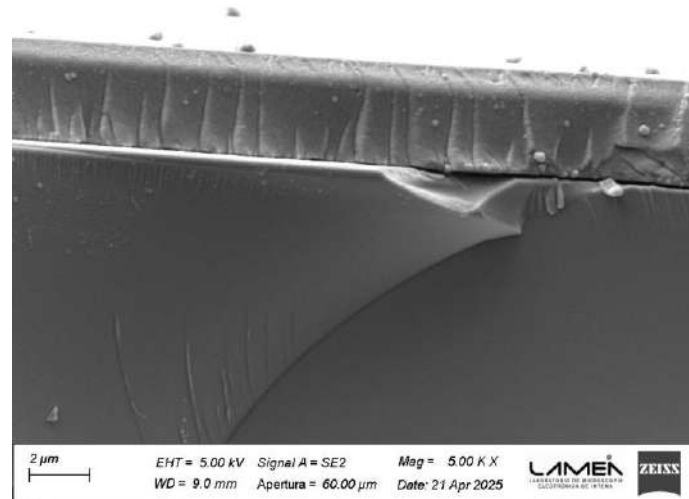


Figura 3.22. Micrografía de sección transversal del recubrimiento de la muestra TG2 (1/1).

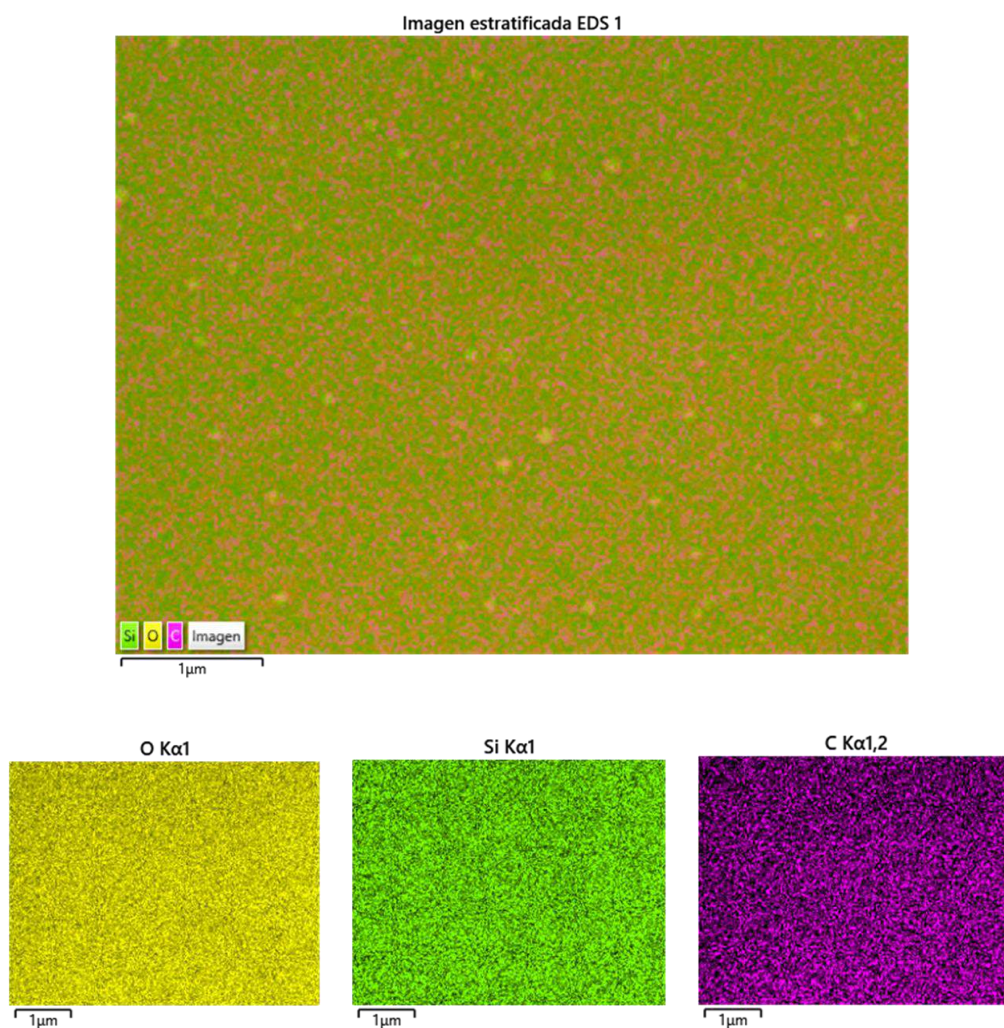


Figura 3.23. Imagen estratificada del recubrimiento y mapeos de oxígeno, silicio y carbono del recubrimiento TG2 (1/1).

Tabla 3.6. Análisis elemental de la superficie del recubrimiento TG2 (1/1)	
Elemento	% peso
O	77,95 ± 0,19
Si	21,41 ± 0,10
Ag	0,25 ± 0,20

### 3.5.3. SISTEMA TG3 (28,7 mg/g)

En este sistema se maximizó la concentración de plata iónica en el sol a través de la incorporación de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> en el sol TG. A su

vez, se maximizó la proporción de sílice aportada por las nanopartículas mesoporosas, siendo ésta de un 25% en peso con respecto a la sílice total presente en el sistema. Esta proporción fue seleccionada para garantizar una alta dispersión de las nanopartículas dentro de la solución precursora y hacer que la matriz TG actúe como fase aglutinante efectiva. De este modo, se puede obtener una estructura compacta y homogénea a la vez que se asegura la cohesión de un recubrimiento altamente cargado con nanopartículas mesoporosas y  $\text{Ag}^+$ .

Primeramente, para obtener la solución precursora del sistema TG3 con nanopartículas mesoporosas y plata, TG3 (1/1), las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> obtenidas en medio anhidro (punto 2.4.3.) se dispersaron con sonda ultrasónica en etanol, a razón de 17,7 g/L. Luego, a dicha dispersión se le incorporó el sol TG concentrado (punto 3.3.1.), al 25 % vol., y la mezcla obtenida se homogeneizó mediante agitación magnética. De la misma forma se obtuvo un sistema análogo, con nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> y sin plata, denominado TG3 (1/0). La composición con plata y sin nanopartículas mesoporosas de este sistema, TG3 (0/1), no se analizó debido a que sería un caso particular de la TG2 (0/1) pero con una  $\text{Ag}^+/\text{SiO}_2$  mucho mayor; los problemas de mojado y la reducción de los iones de plata serían mayores a los ya observados. La composición correspondiente a este sistema se observa en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Composición del sistema nanocompuesto TG3, Las concentraciones de los soles TG y MSN-NH <sub>2</sub> se expresan en función de la cantidad de sílice aportada.			
Sistema	Sol TG	MSN-NH <sub>2</sub>	Ag <sup>+</sup>
	g/L	g/L	mg/L
TG3 (1/0)	30	10	0
TG3 (1/1)	30	10	860

En la Figura 3.24 se presenta el esquema general del proceso de obtención del sistema TG3 (1/1) y su recubrimiento respectivo.

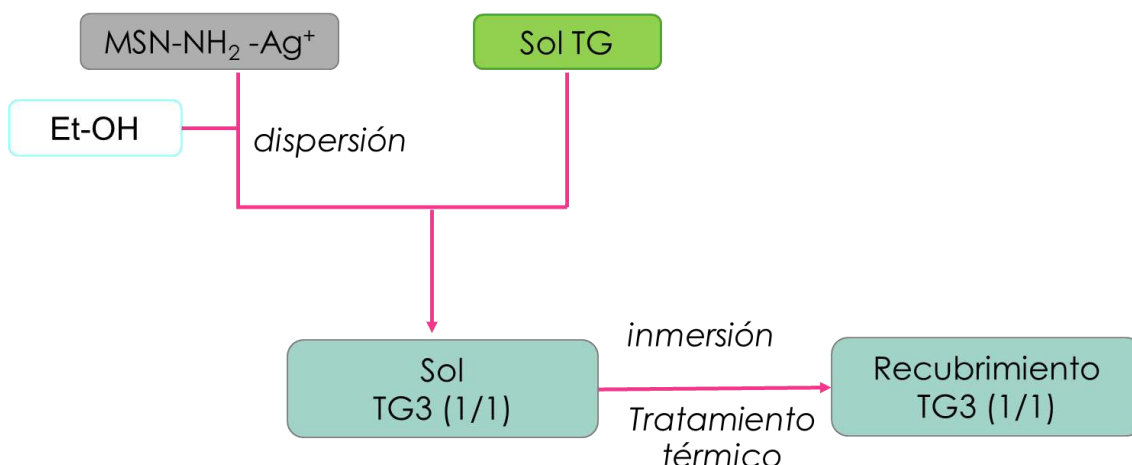


Figura 3.24. Esquema del proceso de obtención del sistema TG3 y sus recubrimientos.

Los recubrimientos se realizaron mediante el método de *dip-coating* empleando velocidades de extracción entre 10 y 120 cm/min. Con el fin de evitar la sedimentación de las partículas suspendidas, la cubeta con el sol precursor se mantuvo en baño ultrasónico entre cada deposición. Finalmente, las muestras recubiertas se dejaron secar al aire durante al menos 30 minutos y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico en estufa a 120 °C durante 30 minutos, dejándolas enfriar lentamente en su interior.

La Figura 3.25 muestra una fotografía de los recubrimientos hechos con el sol TG sin carga, y los recubrimientos TG3 (1/0) y (1/1). Puede observarse un grado de translucidez de los recubrimientos compactos, cargados con nanopartículas mesoporosas, en comparación con la transparencia del recubrimiento TG sin carga. En ninguna de las muestras obtenidas se observó la presencia de fisuras.

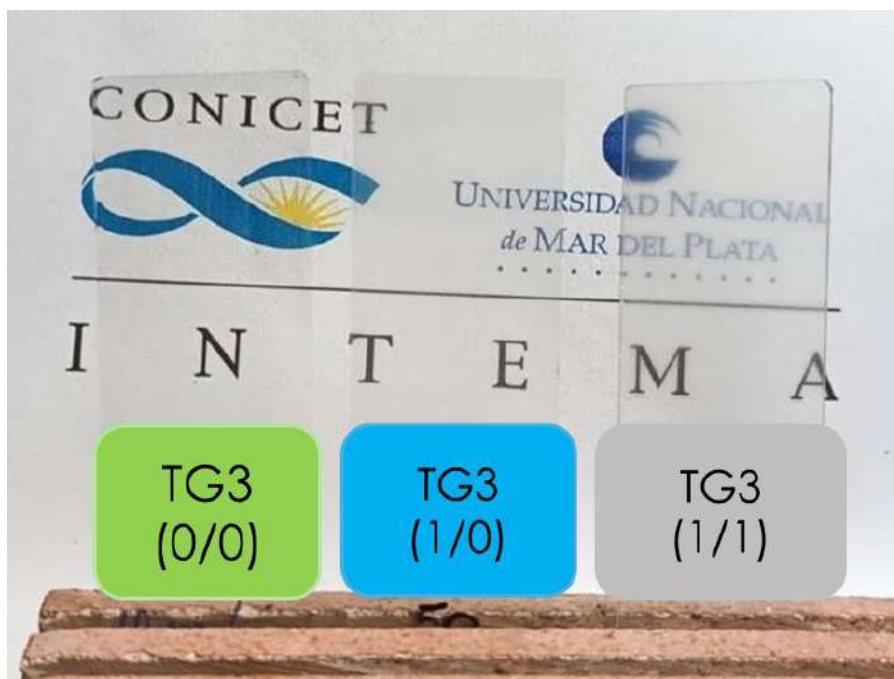


Figura 3.25. Fotografías correspondientes a los recubrimientos del sistema TG3.

El ángulo de contacto de agua sobre los recubrimientos TG3 (1/0) y (1/1) se observa en la Figura 3.26. y presentó valores de  $62^\circ$  y  $58,7^\circ$ , respectivamente. El menor grado hidrofílico de la muestra sin plata podría estar relacionado con la interacción de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> con los grupos Si-OH del sol. Como se mencionó previamente, punto 3.2.3., la presencia de grupos etoxi residuales en las nanopartículas pueden condensar con los grupos silanol del sol, disminuyendo su cantidad relativa en la matriz y superficie del recubrimiento. Sin embargo, cuando las nanopartículas mesoporosas están cargadas con iones de plata, la superficie específica de las nanopartículas disminuye sensiblemente, limitando la accesibilidad y el contacto de sus grupos etoxi con los grupos silanol del sol.

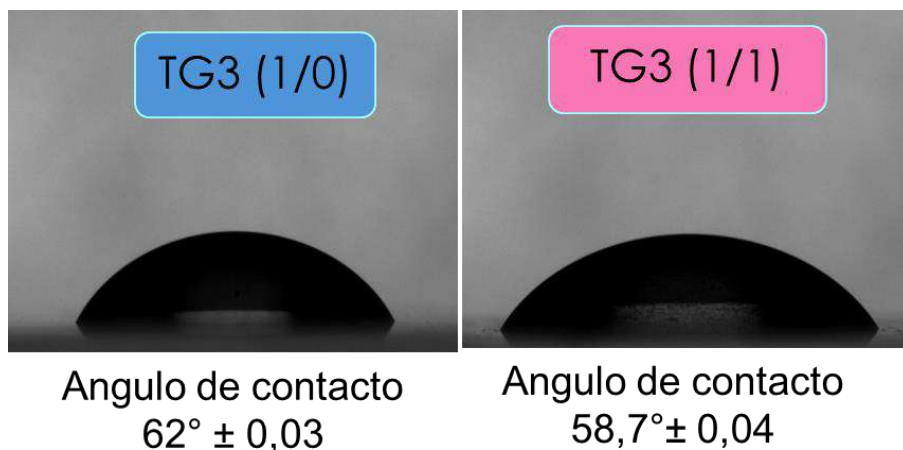


Figura 3.26. Fotografías de las gotas sobre cada recubrimiento y sus respectivos ángulos de contacto.

La dureza superficial de los recubrimientos se determinó mediante la técnica de dureza de lápices arrojando valores de F y H para las muestras TG3 (1/0) y (1/1), respectivamente. El valor de dureza ligeramente inferior para la muestra sin plata también podría estar relacionado con la mayor captación de los grupos Si-OH del sol por los grupos etoxi residuales de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, lo que podría haber ocasionado un menor grado de desarrollo de la estructura reticular de la sílice en la matriz del sistema nanocompuesto. Sin embargo los valores de dureza obtenidos son muy similares con los del recubrimiento nanocompuesto TG2 (1/1). El incremento de la carga de nanopartículas mesoporosas no habría significado un cambio apreciable en las propiedades mecánicas del recubrimiento. La Figura 3.27, presenta las fotografías de las superficies ensayadas correspondientes a las muestras TG3 (1/0) y (1/1). En ningún caso se observó daño adhesivo del recubrimiento.

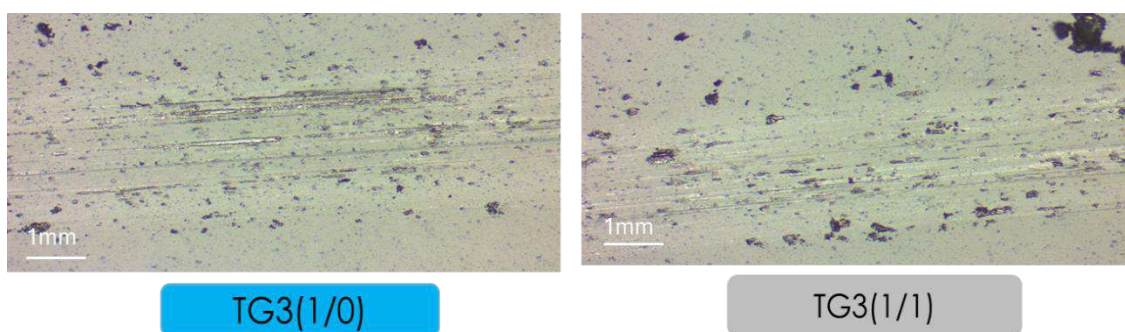


Figura 3.27. Micrografías correspondientes a los ensayos de dureza para los recubrimientos TG/MSN-NH<sub>2</sub> y TG/MSN-NH<sub>2</sub>/Ag, (escala 1mm)

La Figura 3.28 presenta los espectros de FTIR de las muestras TG3 (1/0 y 1/1). Puede observarse que tanto la banda atribuida a la vibración simétrica de la sílice, a  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ , como la de los grupos Si-OH, a  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ , son prácticamente iguales en ambas muestras, indicando que la composición de la sílice es básicamente la misma. Sin embargo, la vibración antisimétrica de la sílice, en su modo óptico transversal (TO) es sensiblemente inferior para la muestra TG3 (1/0). Una banda TO menor en la sílice se asocia a una menor densidad estructural (con una red más abierta, menos compacta) y a un mayor grado de desorden estructural (más defectos o enlaces menos rígidos). Esta diferencia puede relacionarse con un menor grado de polimerización del gel de la matriz del recubrimiento TG3 (1/0), lo cual es coherente con la interacción esperada entre los grupos etoxi de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> y los Si-OH del sol.

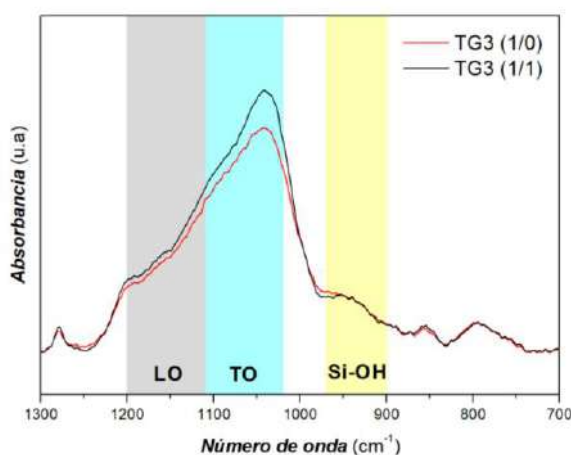


Figura 3.28. Espectros de FTIR de las muestras TG3 (1/0 y 1/1).

El estudio de los espectros UV-visibles de las muestras del sistema TG3, Figura 3.29, evidenció una virtual inexistencia de la banda plasmónica en la muestra con plata TG3 (1/1), en la que la señal de absorbancia alcanzó los valores propios del recubrimiento sin plata TG3 (1/0), con valores de absorbancia por debajo del 0,05%. Este resultado, correlacionado con la falta de coloración en la muestra, evidencia la gran estabilidad del recubrimiento nanocompuesto, mediante la ausencia práctica del desarrollo de nanopartículas de plata durante su proceso de preparación.

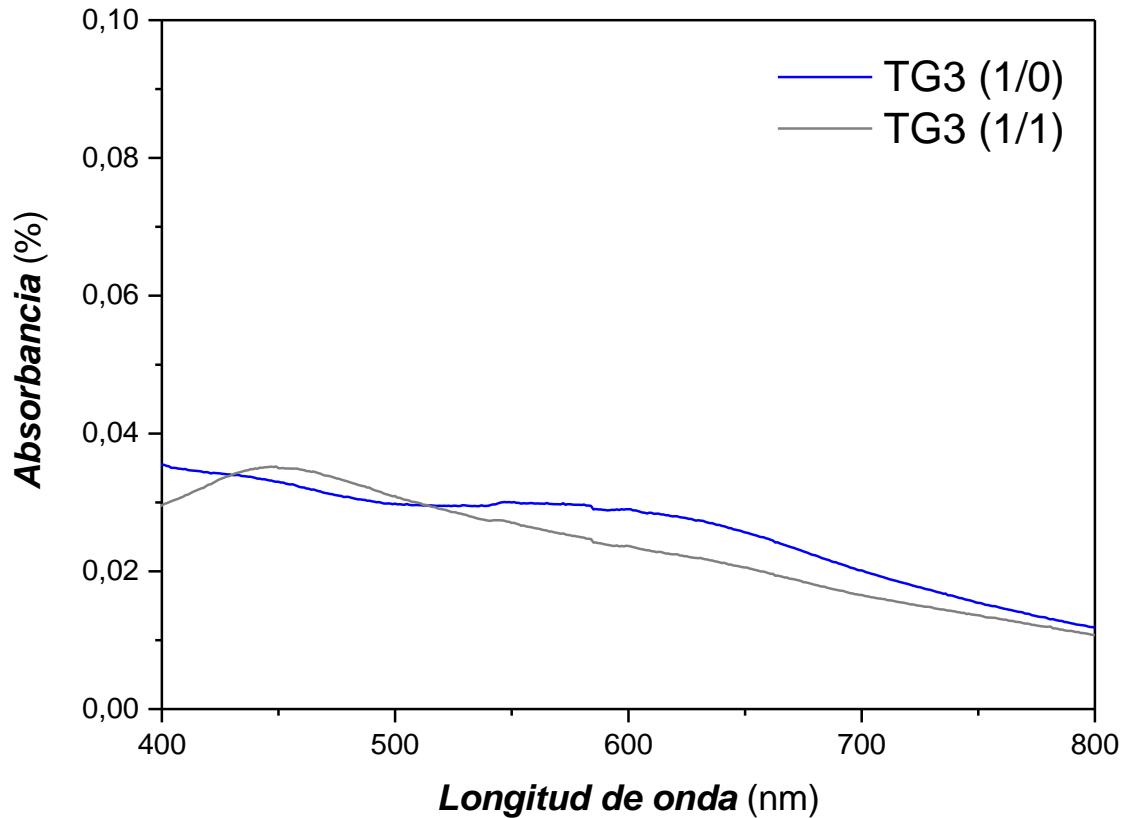


Figura 3.29. Espectros UV-visibles de las muestras del sistema TG3.

Para determinar la estructura interna de los recubrimientos, se prepararon muestras para su observación por MEB mediante la fractura a temperatura ambiente y en condiciones criogénicas. En la Figura 3.30 pueden observarse las secciones transversales de los recubrimientos TG3 (1/0) y (1/1) obtenidas en condiciones de fractura a temperatura ambiente. En la misma se observa que ambas muestras presentan estructuras compactas en las que las nanopartículas mesoporosas están densamente agrupadas en todo el volumen del material. A su vez, es claramente visible la gran deformación plástica sufrida en ambas superficies de fractura debido al esfuerzo mecánico producido a temperatura ambiente. Por otra parte, en la Figura 3.31 se muestra la sección transversal de los recubrimientos obtenidos en condiciones de fractura criogénica. En este caso, habiéndose minimizado las posibilidades de deformación plástica durante el proceso de corte, es posible observar la presencia eventual de microporos en el espesor del recubrimiento, indicando que el nivel de carga de nanopartículas

estaría en el límite de su valor óptimo. Asimismo, se determinó que los recubrimientos poseen una elevada homogeneidad estructural y distribución de nanopartículas. Los espesores resultantes de las muestras TG3 (1/0) y TG3 (1/1), obtenidas a 100 y 120 cm/min respectivamente, fueron de 614 y 880 nm, respectivamente.

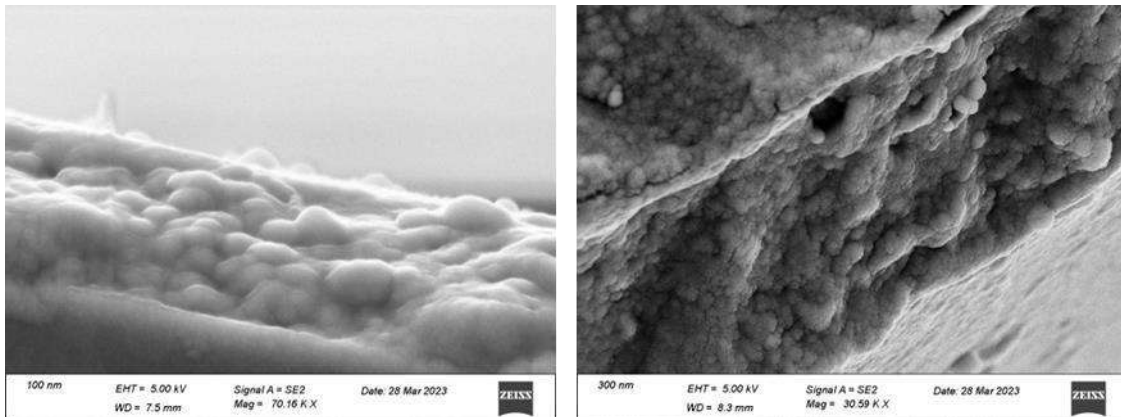


Figura 3.30. Micrografías de muestras cortadas mediante fractura a temperatura ambiente. Izquierda: TG3 (1/0), derecha: TG3 (1/1).

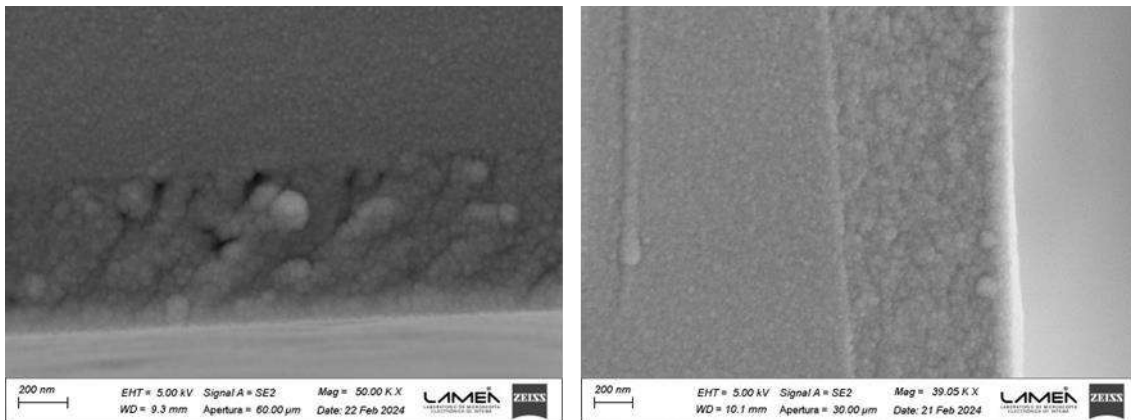


Figura 3.31. Micrografías de muestras cortadas mediante fractura criogénica. Izquierda: TG3 (1/0), derecha: TG3 (1/1).

## 3.6. RECUBRIMIENTOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

### 3.6.1 SISTEMA TG4 (TG / MSN-Ag<sup>0</sup>)

Este sistema se obtuvo mediante la combinación de nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup>, obtenidas a 500 °C, con el sol TG. Se utilizó una proporción de sólidos de 2/1 en masa, considerando la masa de sólidos correspondiente a la matriz TG con respecto a los de las nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup>.

El contenido de sólidos del sol TG (punto 3.2.1) se determinó a partir de la cantidad de gel resultante luego de un proceso de secado de 24 h a temperatura ambiente seguido de un tratamiento de consolidación térmica a 120 °C durante 24 horas adicionales. Como resultado, se determinó que el contenido de sólidos del sol TG es de 470 g/L.

Así, para obtener 30 mL de sol nanocompuesto con MSN-Ag<sup>0</sup>, Sistema TG4, con un contenido total de sólidos de 100 g/L y proporción de sólidos 2/1 (matriz/carga), se mezclaron: 4,3 mL de sol TG (2 g de sólidos), 25,7 mL de alcohol isopropílico y 1 g de nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup>. Con el fin de mejorar la dispersión de las nanopartículas, se optó por utilizar alcohol isopropílico como solvente, en lugar de etanol, debido a su mayor viscosidad. La Figura 3.32 presenta el esquema representativo del proceso de obtención del sistema TG4 y de su recubrimiento.

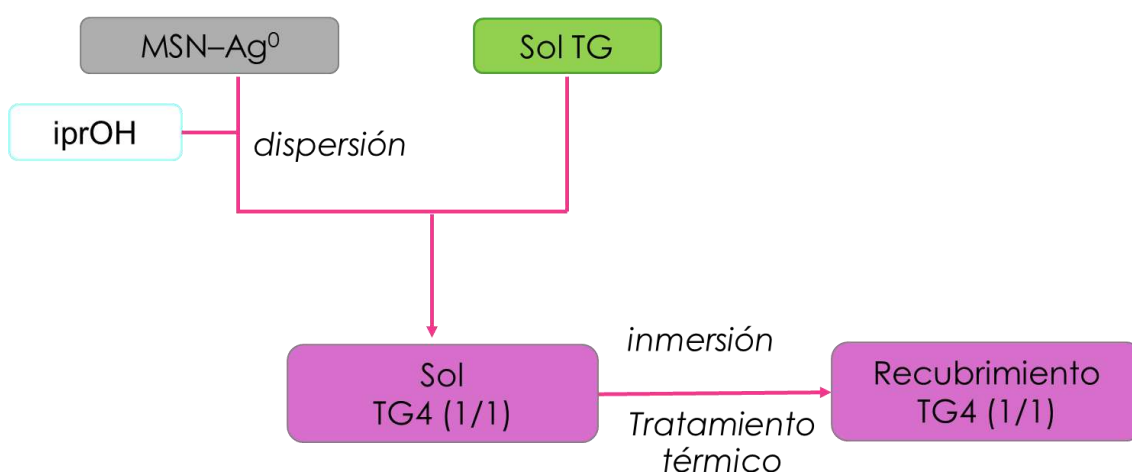


Figura 3.32. Esquema del proceso de obtención del sistema TG4 y sus recubrimientos.

La Tabla 3.8 resume la composición del Sistema TG4 en función de la concentración de sólidos aportados por el sol TG y los aportados por las

nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup>. Asimismo, considerando que las nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup> tienen una relación Ag/SiO<sub>2</sub> de aproximadamente 86,4 mg/g, se presenta el contenido estimado de plata tanto en el sol nanocompuesto como respecto a los sólidos totales en el sistema.

Tabla 3.8. Composición del sistema nanocompuesto TG4. La concentración del sol TG y MSN-Ag <sup>0</sup> se expresa en función de la cantidad de sólidos aportados.				
Sistema	Sol TG	MSN-Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>0</sup>	
	g/L	g/L	mg/L	mg/g <sub>sólidos</sub>
<b>TG4</b>	66,7	33,3	~ 2650	26,5

Los recubrimientos se realizaron mediante la técnica de *dip-coating*, a 50, 100 y 150 cm/min. Los sustratos de vidrio se sumergieron en una cubeta con el sol TG4, la cual se mantuvo en baño ultrasónico para evitar la sedimentación entre cada deposición. Finalmente, las muestras recubiertas se dejaron secar al aire durante al menos 30 minutos, se sometieron a tratamiento térmico a 120 °C durante 30 minutos y se enfriaron lentamente en el interior de la estufa. En la Figura 3.33 se presenta una fotografía y una micrografía del recubrimiento TG4, en modo de transmisión. Puede observarse el grado de opacidad, característico de los recubrimientos compuestos con nanopartículas mesoporosas, así como una distribución homogénea de aglomerados incrustados en el recubrimiento.

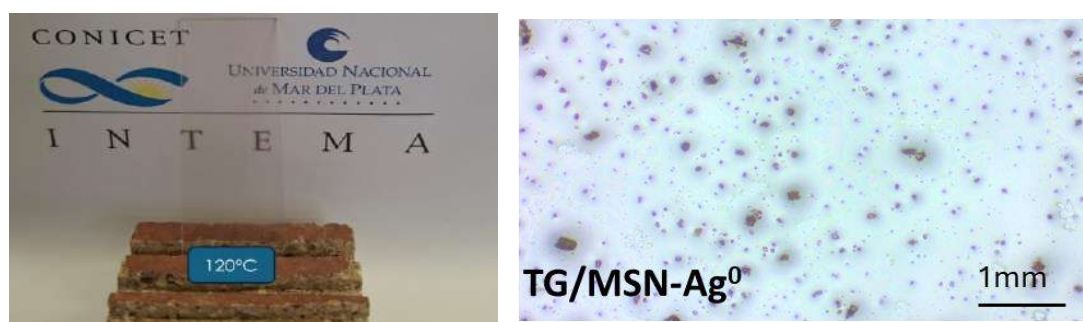


Figura 3.33. a) Fotografía y b) micrografía del recubrimiento TG4 obtenido por dip-coating y tratado a 120°C. (escala 1 mm).

La Figura 3.34 presenta el perfil de rugosimetría determinado para la muestra a través de una sección de 3 mm de longitud. El mismo evidencia una topografía caracterizada por fluctuaciones continuas y picos distribuidos de manera relativamente uniforme a lo largo de la longitud de evaluación. Este perfil indica una rugosidad homogénea, asociada a una textura superficial sin defectos excesivamente pronunciados.

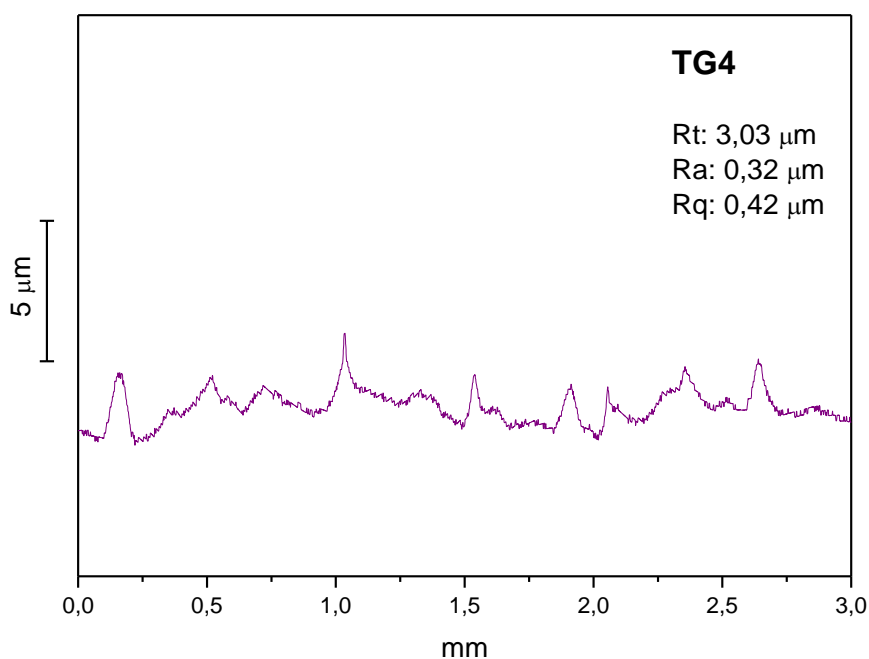


Figura 3.34. Perfil de rugosimetría del sistema TG4.

El ángulo de contacto de agua sobre el recubrimiento TG4 resultó de  $61,2^\circ \pm 0,1$ ; un valor ligeramente mayor que el obtenido con el recubrimiento TG3 (1/1), su análogo con plata iónica. Asimismo, el valor de dureza superficial del recubrimiento arrojó un valor ligeramente inferior, siendo igual a F.

El espectro UV-visible de la muestra TG4, Figura 3.35, presentó una banda plasmónica relativamente estrecha y centrada en 425 nm, característica de la presencia de nanopartículas de plata esféricas. Esta banda plasmónica se encuentra sensiblemente desplazada hacia una menor longitud de onda que la observada en la muestra TG2 (0/1) (445 nm), con ausencia de nanopartículas

mesoporosas que permitan controlar el desarrollo de nanopartículas de plata. Por otra parte, también se puede observar que la banda plasmónica del recubrimiento TG4 se encuentra desplazada hacia mayores longitudes de onda si la comparamos con la observada en la muestra de nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup> obtenidas a 500 °C (373 nm) (ver Figura 2.29). Este desplazamiento podría estar relacionado con un proceso de Ostwald Ripening de las nanopartículas de plata incorporadas en la formulación y/o un efecto óptico atribuido a la diferencia entre los índices de refracción del entorno en el cual se encuentran las nanopartículas de plata (aire en la muestra MSN-Ag<sup>0</sup> y matriz TG en la muestra TG4).

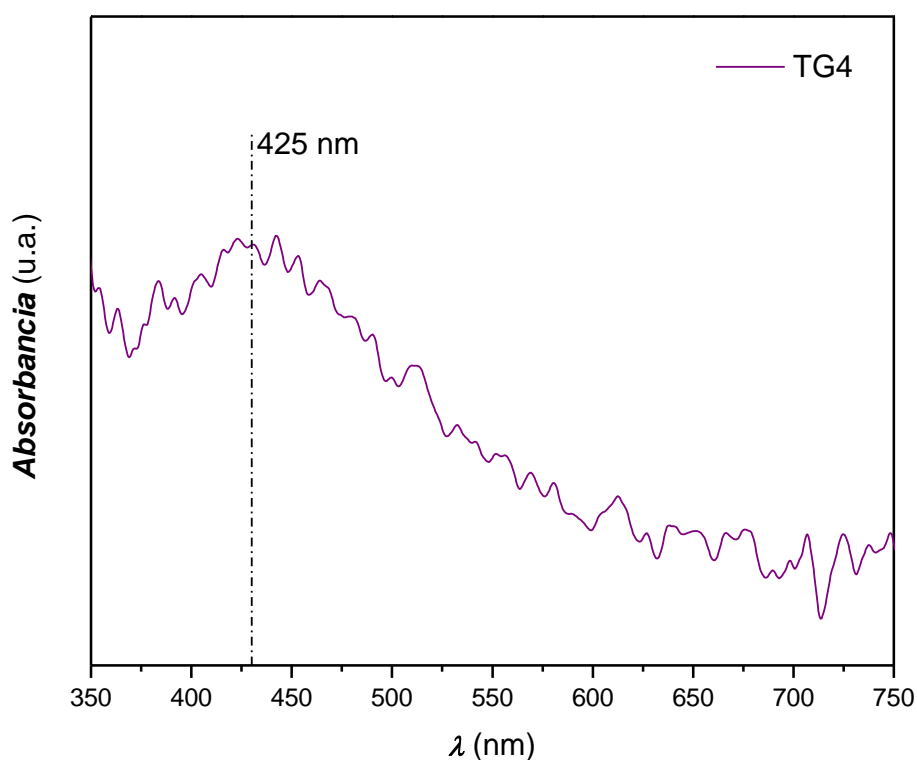


Figura 3.35. Espectro UV-vis del sistema TG4, donde se compara con las bandas plasmónicas del sistema TG2(0/1) y la de las MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>0</sup>

Tanto la microestructura interna como la superficie del recubrimiento TG4 se observaron mediante MEB, Figura 3.36. En la sección transversal del recubrimiento, obtenida mediante fractura a temperatura ambiente, puede observarse el desarrollo de un recubrimiento compacto y adherido sobre el

sustrato, con un espesor regular de aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, las micrografías de la superficie permiten observar la presencia de nanopartículas mesoporosas regularmente distribuidas, tanto en incrustaciones de aglomerados como integradas en la matriz TG.

Por otra parte, en la Figura 3.37 y en la Tabla 3.9 se presentan los resultados del análisis de EDS obtenido sobre la superficie del recubrimiento TG4, donde se determina alta homogeneidad y regularidad en la composición del recubrimiento. Por otra parte, la cuantificación elemental de la plata arrojó una relación  $\text{Ag}/\text{SiO}_2 = 4,14 \pm 2,26 \text{ mg/g}$ , la cual es similar a la obtenida en la muestra TG2 (1/1) y coherente con la formulación del recubrimiento.

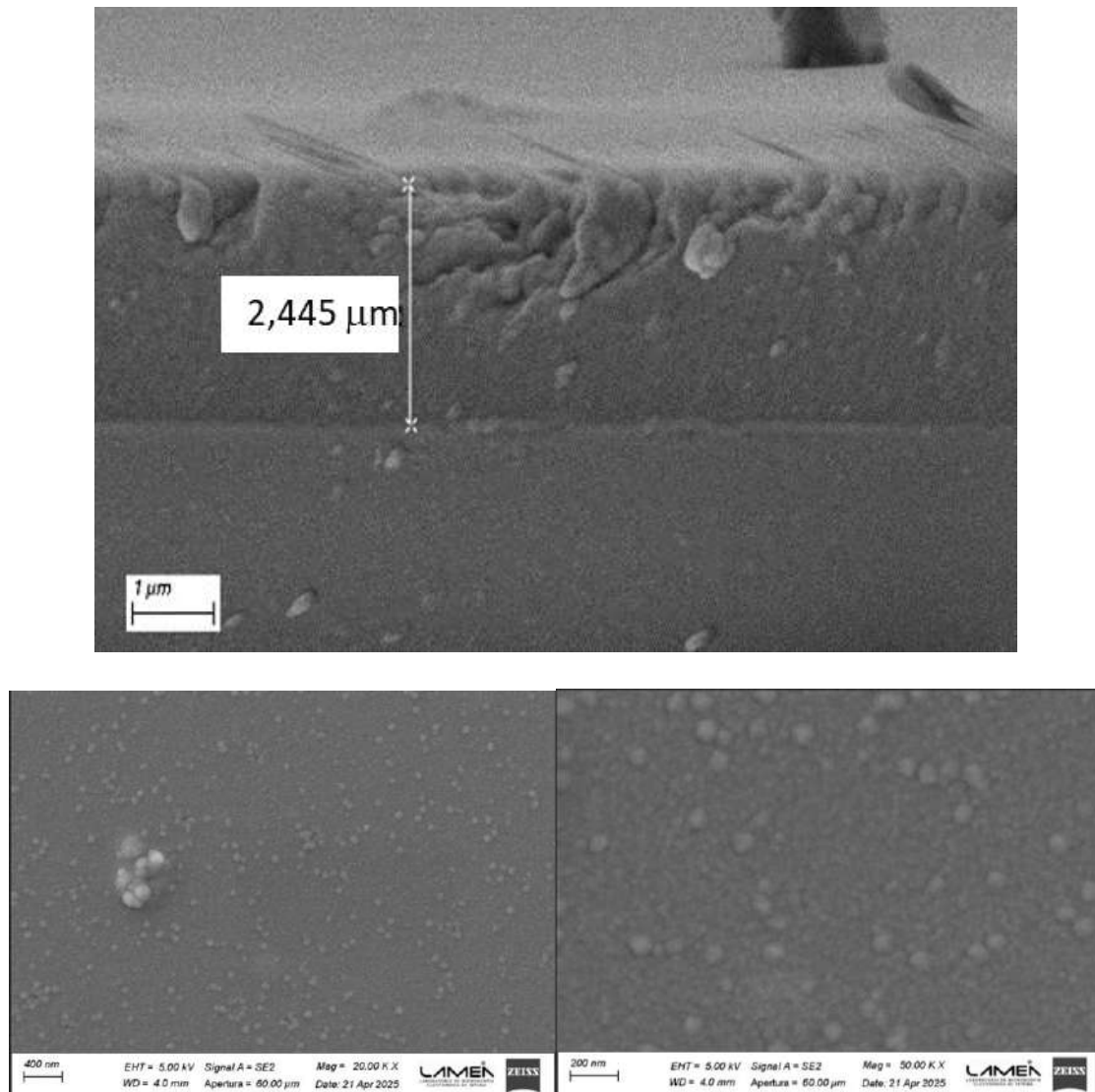


Figura 3.36. Micrografía correspondiente a la TG4 medida del espesor de la muestra.

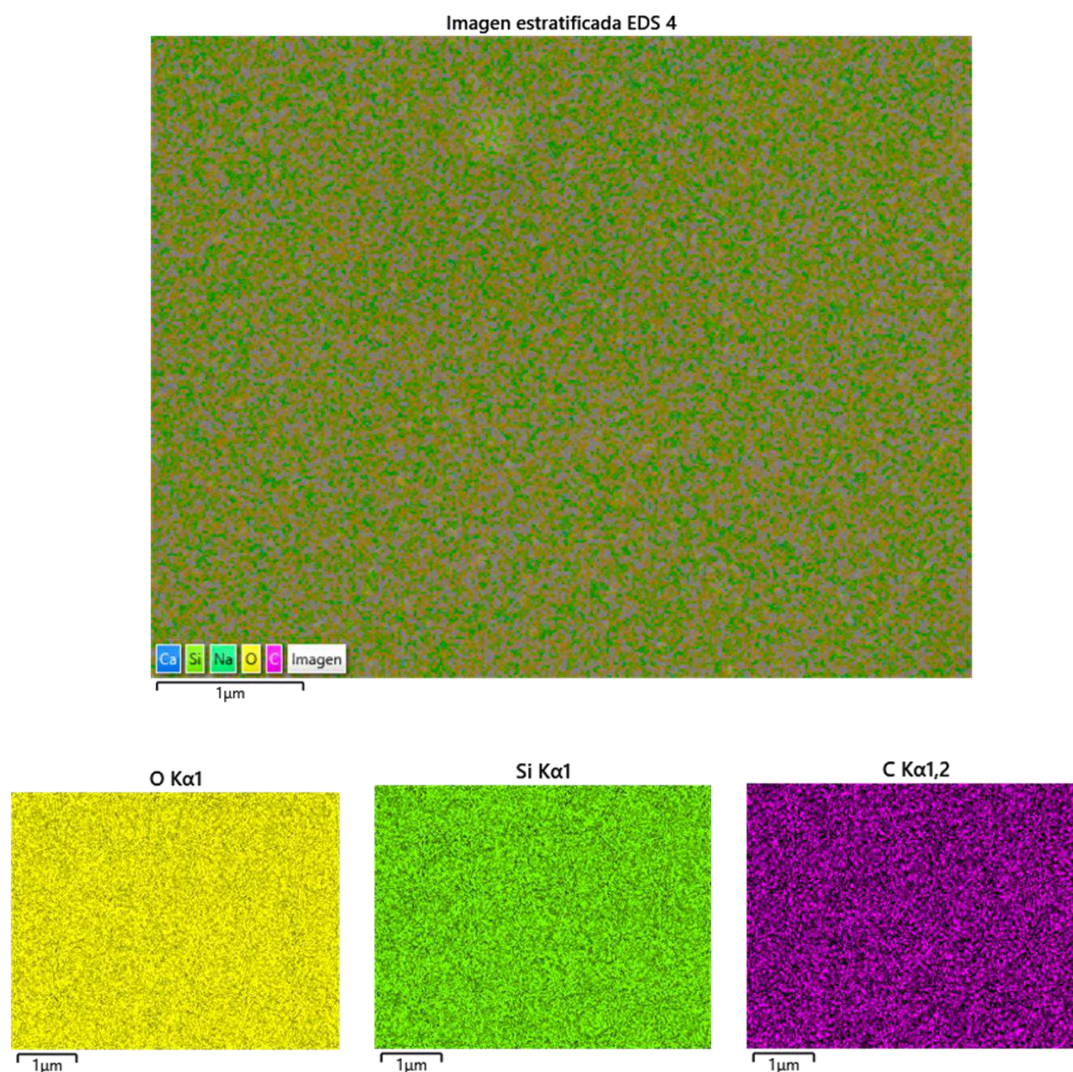


Figura 3.37. Imagen estratificada del recubrimiento y mapeos de oxígeno, silicio y carbono del recubrimiento TG4.

Tabla 3.9. Análisis elemental de la superficie del recubrimiento TG4	
Elemento	% peso
O	72,6 ± 0,11
Si	24,9 ± 0,07
Ag	0,22 ± 0,12

### 3.7. CONCLUSIONES

En este capítulo se desarrollaron y caracterizaron recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos cargados con nanopartículas mesoporosas funcionalizadas y plata, depositados sobre sustratos de vidrio sodocálcico mediante la técnica de inmersión (*dip-coating*). El estudio permitió establecer relaciones claras entre la formulación del sol, el contenido y el estado químico de la plata, y la proporción de nanopartículas mesoporosas incorporadas.

Los resultados obtenidos demuestran que la matriz híbrida TG, obtenida a partir de la condensación hidrolítica de TEOS y GPTMS, constituye una plataforma versátil y adecuada para la obtención de recubrimientos homogéneos, adherentes y mecánicamente óptimos. Asimismo, la incorporación de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> resulta clave para modular la estabilidad de la plata iónica dentro de la microestructura de los recubrimientos.

Para evaluar la compatibilidad de los elementos constituyentes, así como las distintas posibilidades de incorporación de plata, tanto en estado iónico como de nanopartículas metálicas, en la formulación híbrida, se desarrollaron distintos sistemas de recubrimientos con matriz TG.

El estudio del sistema TG1 permitió verificar la compatibilidad entre todos los componentes empleados en la formulación de los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos. Asimismo, se estableció que la estabilización de la plata en su estado iónico depende directamente de la cantidad de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> incorporadas, siendo necesario un contenido suficiente para garantizar la adsorción completa de los iones Ag<sup>+</sup>. Estos resultados confirman el rol fundamental de las nanopartículas funcionalizadas como agentes estabilizantes dentro de la matriz híbrida.

El análisis integral del sistema TG2 permitió establecer de manera consistente el efecto de la incorporación de nanopartículas mesoporosas sobre la estructura, la química superficial y las propiedades del recubrimiento. Los resultados de UV-Visible y FTIR confirman la preservación de la matriz híbrida, indicando una integración tanto física como química de las nanopartículas

mesoporosas sin alterar la arquitectura de la red orgánico-inorgánica. Las observaciones por MEB, junto con el análisis rugosimétrico, evidenciaron una evolución morfológica desde superficies homogéneas hacia estructuras más texturizadas, en las que las nanopartículas mesoporosas se encuentran bien dispersas dentro de la matriz híbrida. En conjunto, los resultados demuestran que el contenido de nanopartículas constituye un parámetro eficaz para ajustar simultáneamente la microestructura, la topografía y las propiedades interfaciales, sin comprometer la integridad química del recubrimiento.

El sistema TG3 permitió alcanzar la máxima carga de plata iónica estudiada en este trabajo mediante la incorporación directa de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup>. Esta estrategia demostró ser efectiva para evitar la reducción de Ag<sup>+</sup> durante el procesamiento y tratamiento térmico de los recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos presentaron una estructura compacta, íntegra, homogénea y con buena adherencia, aun con una alta fracción de nanopartículas mesoporosas (25 % de la sílice total). La ausencia de banda plasmónica y la falta de coloración confirmaron la notable estabilidad de la plata iónica, incluso a relaciones Ag/SiO<sub>2</sub> significativamente superiores a las de los sistemas TG1 y TG2.

Finalmente, el sistema TG4, basado en la incorporación de nanopartículas MSN-Ag<sup>0</sup> en la matriz TG, permitió obtener recubrimientos nanocompuestos con plata en estado metálico. Estos recubrimientos se caracterizaron por presentar una distribución homogénea de las nanopartículas, buena adherencia y espesor controlado. La presencia de una banda plasmónica definida confirmó la estabilidad de la plata metálica dentro del recubrimiento, mientras que las propiedades mecánicas y de mojabilidad resultaron comparables a las de los sistemas con plata iónica. Estos resultados demuestran que las nanopartículas de sílice mesoporosa permiten incorporar nanopartículas metálicas uniformemente distribuidas en una matriz TG, ampliando el rango de diseño de materiales funcionales.

### 3.8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Wen, J., & Wilkes, G. L. (1996). Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, 8(8), 1667–1681. <https://doi.org/10.1021/cm9601143>.
2. Indumathy, B., et al. (2023). A comprehensive review on processing, development and applications of organofunctional silanes and silane-based hyperbranched polymers. *Polymers*, 15. <https://doi.org/10.3390/polym15112517>.
3. Fernando, H., & Mejía, G. (2015). Desarrollo y evaluación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de interés biotecnológico preparados a partir de la química sol-gel (Tesis de grado). Universidad de Antioquia, Colombia.
4. Gomez-Romero, P., Pokhriyal, A., Rueda-García, D., Bengoa, L. N., & González-Gil, R. M. (2024). Hybrid materials: A metareview. *Chemistry of Materials*, 36, 8–27. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01878>
5. Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R., & Pereira, E. V. (2016). Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation. *Coatings*, 6. <https://doi.org/10.3390/coatings6010012>
6. Barrino, F. (2024). Hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel and sol–gel-coating method for biomedical use: Study and synthetic review of synthesis and properties. *Coatings*, 14. <https://doi.org/10.3390/coatings14040425>
7. Duman, H., et al. (2024). Silver nanoparticles: A comprehensive review of synthesis methods and chemical and physical properties. *Nanomaterials*, 14. <https://doi.org/10.3390/nano14181527>
8. Hernández-Barrios, C. A., et al. (2014). Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Facultad de Ingeniería*, 72, 251–261.
9. Procaccini, R., Ceré, S., & Pellice, S. (2011). Development and thermal evolution of silver clusters in hybrid organic-inorganic sol-gel coatings. *Surface*

and Coatings Technology, 205, 5464–5469. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.018>.

10. Gül, C., Albayrak, S., Durmuş, H., & Çömez, N. (2021). Characterization of SiO<sub>2</sub> sol-gel coated Ti6Al4V alloy obtained by using TEOS and GPTMS. *Science of Sintering*, 53, 461–473. <https://doi.org/10.2298/SOS2104461G>.

11. Contreras, G. A., et al. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS:GPTMS:APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su compuesto AA2124-T4/25% SiCp. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35. <http://www.rimm.org>

12. Rivero, P. J., et al. (2011). An antibacterial coating based on a polymer/sol-gel hybrid matrix loaded with silver nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-305>

13. Li Petri, G., Ciriminna, R., & Pagliaro, M. (2024). Advancing SilverSil sol-gel chemistry towards practical application. *ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-nj473>

14. Vivar Mora, L., et al. (2017). Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 324, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.063>.

15. Ulbrich, D., Kowalczyk, J., Jósko, M., Sawczuk, W., & Chudyk, P. (2021). Assessment of selected properties of varnish coating of motor vehicles. *Coatings*, 11. <https://doi.org/10.3390/coatings11111320>.

16. Vivar Mora, L., et al. (2018). Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings. *Surface and Coatings Technology*, 342, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.080>

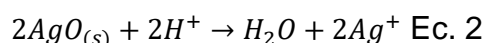
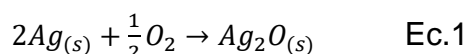


## CAPÍTULO 4

# DESEMPEÑO DE LOS RECUBRIMIENTOS NANOCOMPUESTOS CON NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS Y PLATA.

### 4.1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata pueden generar iones  $Ag^+$  a través de un proceso de disolución oxidativa. Cuanto más pequeñas son las nanopartículas de plata, mayor es la relación área/volumen y mayor es su reactividad superficial<sup>1</sup>. En consecuencia, sus propiedades antibacterianas se ven intensificadas. Dicho proceso de disolución oxidativa implica la formación de una capa de óxido de plata,  $Ag_2O$ , en la superficie de las nanopartículas de plata metálica. Luego, la disolución de dicha capa de óxido resulta en la liberación de iones  $Ag^+$  en un proceso global del tipo EC (por sus siglas en inglés): electroquímico-químico. Por lo tanto, el mecanismo de liberación de plata puede involucrar las siguientes reacciones superficiales<sup>2</sup>:



Por otra parte, los materiales híbridos orgánico-inorgánicos obtenidos por sol-gel, derivados de la condensación hidrolítica de TEOS y GPTMS (como la matriz TG), así como las nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizadas con grupos amino (como las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>), han demostrado una estabilidad comprobada bajo condiciones de inmersión en agua<sup>2</sup>. De hecho, las MSN funcionalizadas con grupos amino han sido ampliamente estudiadas como componentes para la liberación de fármacos en Fluido Corporal Simulado (SBF) y como adsorbentes de metales pesados en aguas contaminadas<sup>3,4</sup>. Asimismo, las propiedades fisicoquímicas de las matrices derivadas de TG se destacan por

sus capacidades anticorrosivas y bioactivas, mostrando una estabilidad satisfactoria cuando se las sumerge en SBF y en soluciones acuosas salinas<sup>5,6</sup>. Además, estas matrices son bien conocidas por sus propiedades estructurales, que facilitan la lixiviación de los iones plata almacenados internamente<sup>7</sup>.

## 4.2 PARÁMETROS EXPERIMENTALES

### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Una manera de determinar la lixiviación de plata iónica hacia la superficie del material, y por tanto su funcionalidad biocida, es a través de la determinación de la movilidad iónica por medidas de impedancia electroquímica del material sólido en una celda específica, denominada celda de 4 hilos. Dicha celda se muestra a continuación:

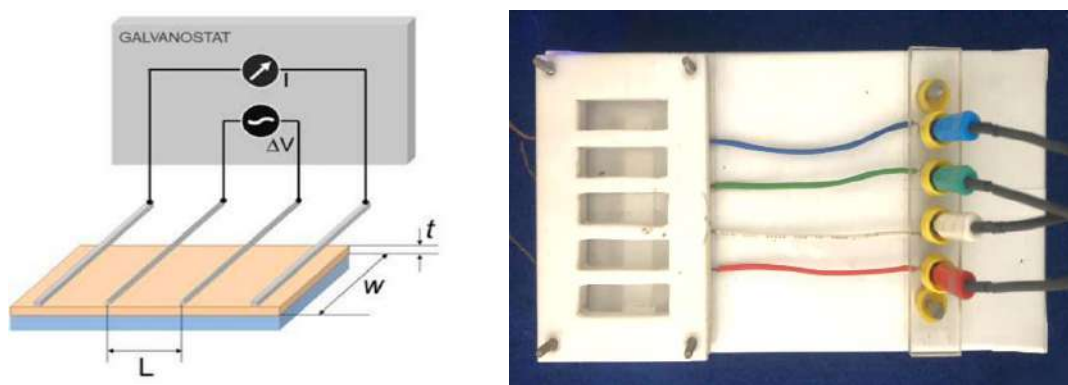


Figura 4.1. Celda para medidas de conductividad (derecha) y diagrama de la geometría característica (izquierda).

El recubrimiento es depositado sobre un sustrato inerte de vidrio portaobjeto, en este caso, se ubica entre las placas de material inerte (PTFE o poliacetal) rectangulares, en contacto con cuatro hilos de Pt con la geometría mostrada en la Figura 4.1. La celda de 4 hilos permite determinar la conductividad iónica ( $\sigma$ ) de una muestra delgada según la Ecuación 3, donde “w” es el ancho de la muestra, “L” es distancia entre los conductores del centro, “t” es el espesor del material depositado sobre el sustrato inerte y “R” la resistencia que se obtiene del gráfico de Nyquist, en la intersección con el eje X a bajas frecuencias (de impedancia real,  $Z_{real}$ ,

$$\sigma = L/RtW \quad \text{Ec.3}$$

En esta configuración de 4 electrodos, se logra una distribución uniforme de corriente en la superficie bajo estudio ya que la distancia entre los electrodos es mucho mayor que el espesor de la muestra. Los electrodos internos (de trabajo y de referencia) permiten aplicar la perturbación de potencial en corriente alterna, mientras que por los electrodos externos se obtiene la respuesta de corriente desfasada. Este arreglo de hilos (alambres) tiene la ventaja de utilizar una gran área de la muestra, considerando todas las imperfecciones que pueden existir<sup>8</sup>.

En este trabajo, las medidas de EIS por 4 hilos se utilizaron para obtener un valor de resistencia R que, combinado con la geometría de la celda y del material bajo estudio, permite determinar la conductividad iónica (S/cm) del material, para relacionarlo con la lixiviación de los iones  $\text{Ag}^+$  hacia la superficie del material.

### **UV-visible**

La presencia de plata desarrollada en los recubrimientos y su comportamiento dentro de la matriz híbrida se analizó mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3600 Plus equipado con una esfera integradora. Los espectros UV-Visible se registraron en modo de absorbancia en el intervalo de 200-800 nm, utilizando sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como estándar de reflectancia para realizar la línea de base. Las muestras se ubicaron en una de las ventanas de la esfera integradora de manera que el haz atraviesa las mismas antes de llegar a los detectores.

### **Ensayos de lixiviado**

Los recubrimientos fueron inmersos en agua Milli-Q y mantenidos a 37 °C durante los tiempos de contacto previamente establecidos. Finalizado cada ensayo, las muestras sólidas se separaron del medio líquido. Los sobrenadantes obtenidos se conservaron en refrigeración hasta su análisis, mientras que los recubrimientos fueron secados inicialmente durante 10 minutos a 37 °C y posteriormente almacenados. Todas las etapas del procedimiento se realizaron al resguardo de la luz. La cuantificación de plata en los sobrenadantes se llevó a cabo mediante espectrometría de masas con

plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

### **ICP-MS**

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se realizó con un equipo Agilent 7850 para la determinación cuantitativa de plata (Ag). El análisis se realizó introduciendo la muestra en forma de aerosol mediante un nebulizador, empleando argón como gas de plasma. La cuantificación se llevó a cabo utilizando una curva de calibración, preparada a partir de un patrón de Ag<sup>+</sup> certificado.

En este trabajo, la técnica ICP-MS permitió cuantificar con precisión la cantidad de plata liberada de los recubrimientos TG2, TG3 y TG4 en función del tiempo de inmersión, aportando información relevante sobre la cinética de liberación de plata en condiciones específicas de estudio.

### **Difusión en Agar**

*E.coli* RP437, cultivo o/n, (OD 2,95, aprox 10<sup>9</sup> céls/ml) diluido 1/100 en medio fresco. De esa dilución tomo 40ul para 4 ml de LB agar, lo mezclo y plaqueo en plaquitas de petri chicas. Incubación ~20hs.

### **Adhesión bacteriana**

Cultivo de *E.coli* en LB, o/n. Se incubó vidrio de portaobjetos solo, sin recubrimiento con una gota (10ul) de cultivo de *E.coli*, OD 1.3. Se incubaron 50 minutos. Se lavaron 3 veces suavemente con Buffer fosfato de Na pH7, 10 mM. Se observaron en microscopio de contraste de fase, objetivo 40x.

La viabilidad celular de las bacterias adheridas se evaluó mediante un ensayo de recuento de unidades formadoras de colonias (UFC) a corto tiempo, basado en la adhesión bacteriana a los materiales. Brevemente, suspensiones de *E. coli* se incubaron durante 1 h en contacto con las superficies en estudio; posteriormente, los materiales se enjuagaron cuidadosamente para eliminar las células no adheridas. Las bacterias adheridas se recuperaron mediante raspado mecánico con espátula, se resuspendieron en medio estéril y se sometieron a diluciones seriadas. Alícuotas de cada dilución se sembraron en placas de agar

y, tras la incubación, se realizó el recuento de colonias para determinar la cantidad de células viables adheridas, expresando los resultados como UFC/mL. La Figura 4.2 presenta un diagrama representativo del procedimiento utilizado para estos ensayos.

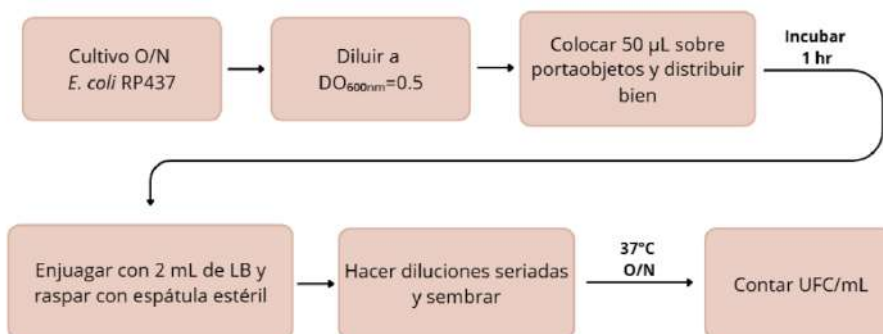


Figura 4.2. Diagrama representativo del procedimiento de ensayos de viabilidad celular.

### 4.3 MOVILIDAD DE LA PLATA IÓNICA

Para determinar la capacidad de los iones plata de desprenderse de las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> embebidas en la matriz TG y, posteriormente, ser liberados desde estas complejas y delgadas nanoestructuras hacia la superficie del material, se analizó la evolución de la impedancia para los recubrimientos TG2 y TG3 en función del tiempo de inmersión en agua desionizada a 37 °C, como una medida acelerada del proceso de migración iónica.

En la Figura 4.3 se observan los resultados experimentales de la medida de impedancia electroquímica realizada sobre una muestra del recubrimiento TG2 (1/1), luego de 3, 15 y 30 min de inmersión, y sin inmersión (tiempo 0). A medida que aumenta el tiempo de inmersión, se hace evidente la disminución de la impedancia total del sistema de estudio; en especial para Z<sub>real</sub>, relacionado con la resistencia del material a la migración de especies con carga, hay un aumento del valor en ese sentido. Esto último indica una mayor carga iónica en la superficie para mayores tiempos de inmersión, explicando un proceso inicial de movilidad de los iones plata hacia la superficie y por ende una caída en la resistividad del material. Es decir, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, migra la carga iónica hacia la superficie y la técnica de impedancia refleja un material menos resistivo. Esto se verifica con los cálculos de conductividad ( $\sigma$ )

mostrados en el *inset* de la Figura. Los valores de  $\sigma$ , mostrados en la Figura 4.3a, calculados a partir de la Ecuación 3, a partir de la resistividad a bajas frecuencias de una serie de muestras, indicaron los siguientes valores:  $5 \pm 2$ ,  $12 \pm 3$ ,  $13 \pm 4$  y  $19 \pm 2$  nS/cm para los recubrimientos inmersos durante 0, 3, 15 y 30 minutos, respectivamente.

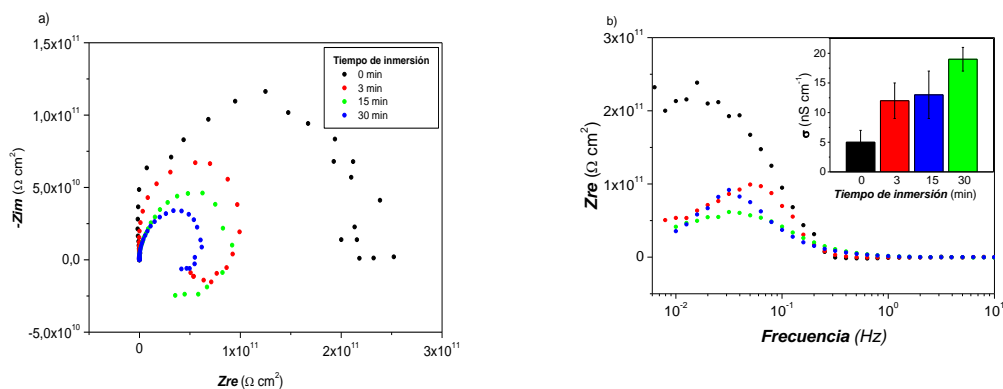


Figura 4.3. a) Representación de Nyquist de la muestra TG2 después de su inmersión en agua desionizada durante 0, 3, 15 y 30 min a 37 °C, y b) Representación del componente real de la impedancia,  $Z_{re}$ , en función de la frecuencia, obtenida a partir de las mediciones de EIS.

INSET: conductividad iónica,  $\sigma$ , obtenida a partir de los valores de resistencia a bajas frecuencias.

La Figura 4.4.a muestra los resultados de impedancia, en la representación de Nyquist, del recubrimiento TG3(1/1) después de 0, 3 y 30 min de inmersión. El tamaño del semicírculo cambia significativamente con el tiempo de inmersión; este fenómeno está claramente relacionado con un aumento de la resistencia eléctrica del material nanocompuesto a medida que permanece inmerso en agua. El componente real de la impedancia, Figura 4.4.b, evidencia el incremento de la resistividad del recubrimiento nanocompuesto con el tiempo de inmersión. Esta evolución electroquímica está directamente relacionada con un cambio en la densidad de portadores de carga, es decir, los iones plata, que se liberan gradualmente desde el recubrimiento hacia el medio acuoso. Cuanto menor es la densidad de portadores de carga en la muestra, mayor es la resistividad y menor el valor de conductividad.

Los valores de  $\sigma$ , mostrados en la Figura 4.4.b, se calcularon a partir de la resistividad a bajas frecuencias de una serie de muestras. Los resultados obtenidos fueron  $232 \pm 42$ ,  $105 \pm 28$  y  $88 \pm 46$  nS  $\text{cm}^{-1}$  para los recubrimientos inmersos durante 0, 3 y 30 minutos, respectivamente. Además de que los valores

observados concuerdan estrechamente con aquellos obtenidos en electrolitos poliméricos con nanopartículas de plata embebidas o dopados con iones plata<sup>9,10</sup>, la disminución de la conductividad indica una reducción de la densidad iónica de  $\text{Ag}^+$  en la película nanocompuesta con el tiempo de inmersión<sup>11</sup>. Este resultado demuestra que la estructura nanocompuesta obtenida permite la migración de iones plata desde el volumen del material hacia su superficie y el medio circundante, lo que la hace adecuada para aplicaciones biocidas.

Si se comparan estos resultados con los del sistema TG2, y teniendo en cuenta que dicho sistema posee 500 ppm de  $\text{Ag}^+$  en comparación con los 1000 ppm de TG3, parece haber un cambio en la dinámica de migración de iones  $\text{Ag}^+$  de TG2 a TG3; a bajas concentraciones de iones  $\text{Ag}^+$  la movilidad iónica permite la acumulación de los mismos en la superficie del material, mientras que a mayores concentraciones de iones  $\text{Ag}^+$  ya empieza a prevalecer un mecanismo de liberación de iones hacia el medio de inmersión.

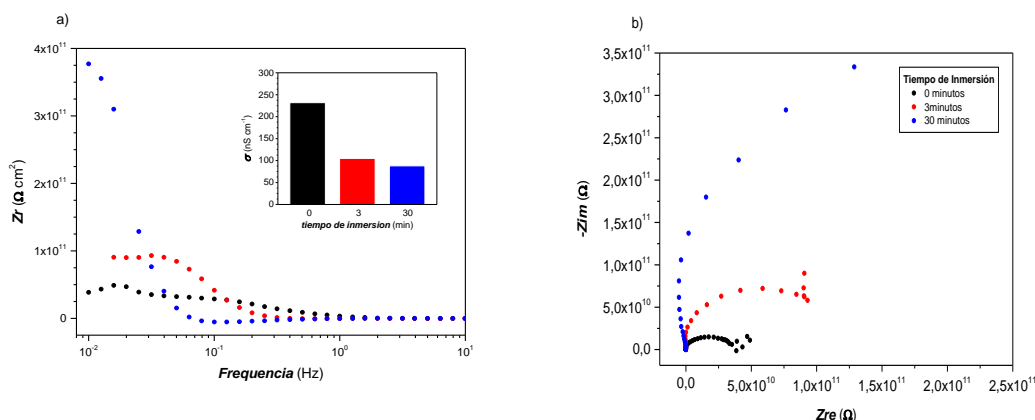


Figura 4.4 a) Representación de Nyquist de la muestra TG3 después de su inmersión en agua desionizada durante 0, 3, y 30 min a 37 °C, y b) Representación del componente real de la impedancia,  $Z_{re}$ , en función de la frecuencia, obtenida a partir de las mediciones de EIS.

*INSET*: conductividad iónica,  $\sigma$ , obtenida a partir de los valores de resistencia a bajas frecuencias.

Finalmente, en la Figura 4.5 se muestran los resultados preliminares del sistema TG4 luego del proceso de inmersión en agua desionizada a 37°C, a 3, 15, 30 y 60 minutos de inmersión y sin inmersión (tiempo 0). En primer lugar,

puede observarse una dispersión de puntos en frecuencia alta que lo obtenido para TG2 y TG3, indicando que el proceso de Ostwald Ripening referido en Capítulo 3, Sección 3.5.1 podría estar enmascarando la migración de iones  $\text{Ag}^+$  y por ende la posibilidad de extraer los valores de R en la zona de bajas frecuencias; en particular, para estas muestras medidas, no se observa independencia de la frecuencia para  $Z_{\text{real}}$ , invalidando el criterio para  $Z = R$ , como puede verse en la Figura 4.5 b.

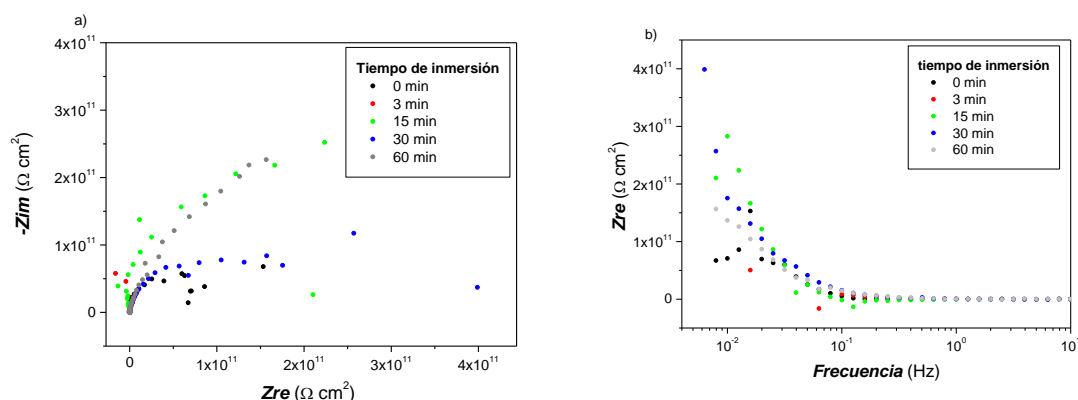


Figura 4.5 a) Representación de Nyquist de la muestra TG4 después de su inmersión en agua desionizada durante 0, 3, 15, 30 y 60 min a 37 °C, y b) Representación del componente real de la impedancia,  $Z_{\text{re}}$ , en función de la frecuencia, obtenida a partir de las mediciones de EIS.

#### 4.4. LIXIVIACIÓN

Considerando que en las muestras de los sistemas TG2 y TG3 los iones de plata están fuertemente adsorbidos por las nanopartículas mesoporosas y que no presentan el desarrollo de bandas plasmónicas, la liberación de iones de plata se estudió sobre las muestras de recubrimientos TG1 y TG4, las cuales sí cuentan con nanopartículas de plata embebidas en su matriz híbrida.

En un ensayo preliminar, se analizó la influencia de las nanopartículas mesoporosas sobre la liberación de plata desde los recubrimientos del sistema TG1. Para esto, se analizaron las muestras TG1 (1/1) y (0/1) antes y después de un proceso de 120 h de inmersión en agua desionizada a 37°C. Los resultados obtenidos, Figura 4.6, evidenciaron la disminución casi total de la banda plasmónica de la muestra TG1 (1/1), indicando la liberación mayoritaria

de la plata contenida dentro de la estructura cargada con nanopartículas mesoporosas. Por el contrario, bajo las mismas condiciones de lixiviación, en la muestra TG1 (0/1) se observó que la banda plasmónica continuó presente luego de las 120 h de inmersión, indicando un proceso de liberación de iones de plata más lento. Es importante destacar que:

- la matriz TG permitió el proceso de liberación iónica en ambos casos,
- la presencia de nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> permitiría un proceso de liberación más efectivo a corto plazo, y
- la banda plasmónica residual, de la muestra TG1 (0/1), está centrada a menor longitud de onda que la observada inicialmente, indicando un proceso de disminución del tamaño de las partículas de plata durante el proceso de lixiviación.

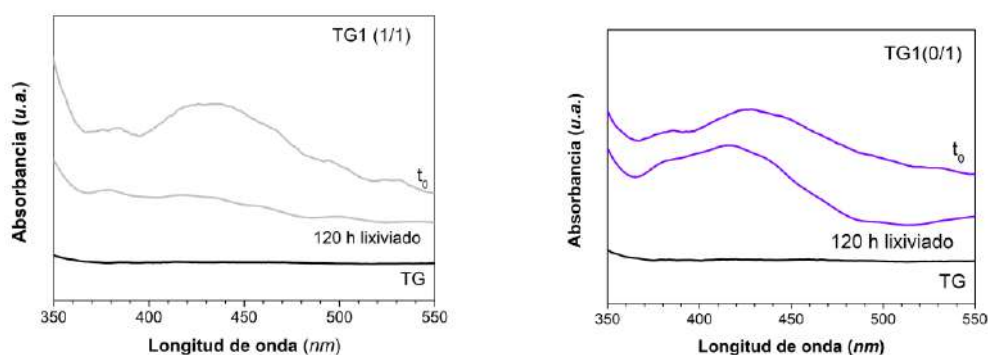


Figura 4.6. Espectrofotometría UV-visible de las muestras TG1 (1/1) y (0/1) antes y después del proceso de inmersión en agua a 20°C.

Con el fin de cuantificar de manera precisa el contenido de plata liberado desde los recubrimientos híbridos, se empleó la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La Figura 4.7 presenta la cantidad de plata liberada por el recubrimiento TG4 en función del tiempo de inmersión en condiciones de inmersión en agua a 37 °C.

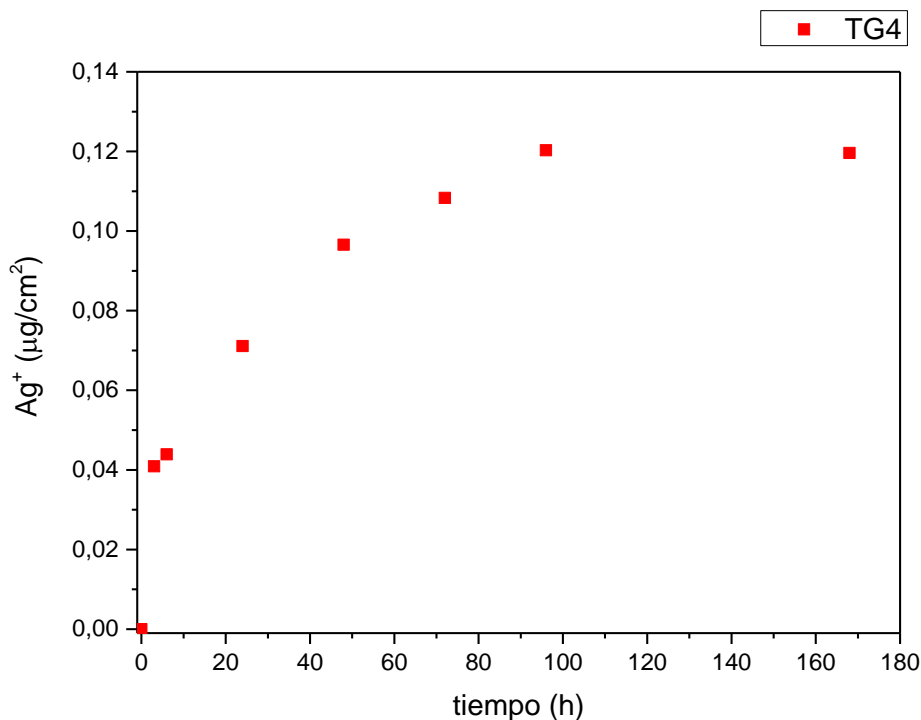


Figura 4.7. Cantidad de Ag<sup>+</sup> liberada por el recubrimiento TG4 en agua a 37°C.

La cinética de lixiviación de iones plata para el recubrimiento TG4 (Figura 4.7) exhibe un comportamiento característico de los sistemas de liberación controlada. Durante las primeras 40 horas de inmersión en agua a 37 °C, se observa una etapa de liberación constante, alcanzando una liberación aproximadamente 0,09 µg/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, el sistema evoluciona hacia una fase de liberación sostenida, estabilizándose en valores cercanos a los 0,12 µg/cm<sup>2</sup>. Este perfil sugiere que la difusión de los iones desde la matriz hacia el medio líquido es eficiente desde etapas tempranas y estabilizándose a largo plazo. Esta cinética indica un control sostenido del proceso por parte del recubrimiento TG4.

La liberación de plata a partir de los recubrimientos estuvo acompañada por una decoloración progresiva de los mismos y sin deterioro de su integridad física ni problemas de adherencia. Los recubrimientos expuestos al proceso de lixiviación fueron analizados a través de espectroscopia UV-visible, (Figura 4.8). Esta caracterización permite confirmar un cambio progresivo en las nanopartículas de plata en el recubrimiento conforme avanza el tiempo de inmersión. La banda de absorción característica del plasmón superficial evidencia un corrimiento hacia menores longitudes de onda desde el inicio del

experimento. Así, la banda plasmónica, inicialmente centrada en 445 nm se desplaza hasta alcanzar un equilibrio en 420 nm. Asimismo, también es evidente el angostamiento de la banda plasmónica a lo largo del proceso de lixiviación. Estos cambios espectrales son característicos de un proceso de reducción del tamaño de las nanopartículas, así como de un angostamiento de su distribución de tamaños.

La presencia clara y evidente de una banda plasmónica después de 168 horas de inmersión indicaría que la liberación de plata se mantendría de manera sostenible y controlada en el tiempo, en concordancia con la tasa de liberación obtenida por ICP-MS.

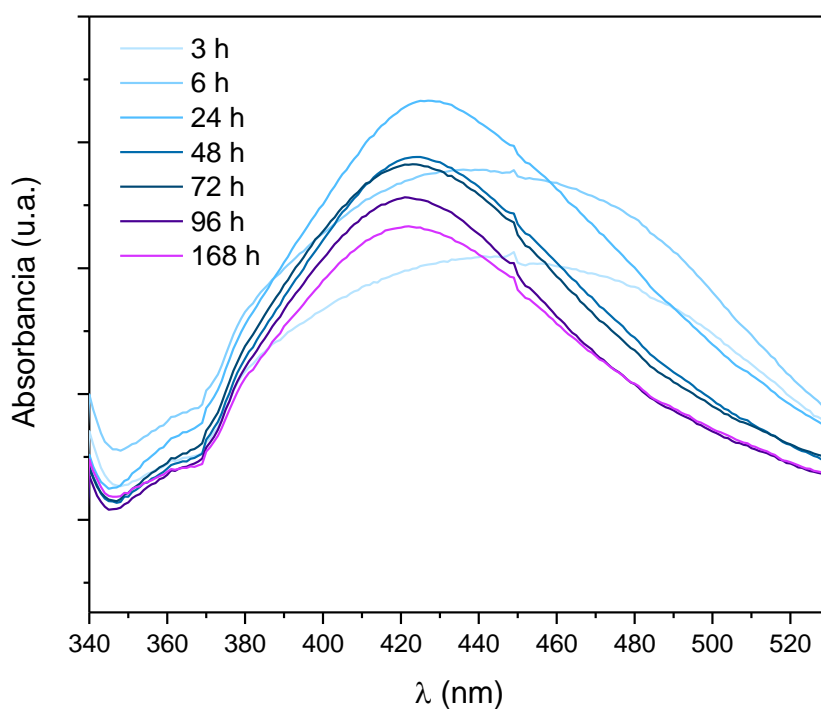


Figura 4.8. Evolución temporal de la banda plasmónica asociada a  $\text{Ag}^{\circ}$  en los recubrimientos TG4 en función del tiempo de inmersión (3–168 h).

## 4.5. ESTUDIOS MICROBIOLÓGICOS

### 4.5.1. HALOS DE INHIBICIÓN BACTERIANA

Los ensayos cualitativos de actividad antibacteriana frente a *E. coli* se realizaron sobre los recubrimientos correspondientes a los sistemas TG2 y TG4,

debido a que estos materiales presentan configuraciones de mayor estabilidad en cuanto a la incorporación y disponibilidad de la plata. En particular, el sistema TG2 permite evaluar el efecto de la plata en estado iónico estabilizado por las MSN-NH<sub>2</sub>, mientras que el sistema TG4 incorpora nanopartículas de plata soportadas en sílice mesoporosa, favoreciendo su exposición sin riesgos de liberación de nanopartículas al medio.

En la Figura 4.9 se muestran los resultados cualitativos de la actividad antibacteriana de los recubrimientos TG2 y TG4 frente a cultivos de *E. coli*. Las fotografías muestran los cultivos luego de un crecimiento de 24 horas a 37°C en presencia de muestras de vidrio recubiertas con los diferentes materiales nanocompuestos en el centro del cultivo. Para la muestra sin carga de plata, TG (0/0), las colonias crecen independientemente de la presencia de la muestra, lo cual la valida como control evidenciando la inercia microbiológica de la matriz TG de los recubrimientos. Para las muestras cargadas con plata, TG2 (0/1) y (1/1), se observa claramente una diferencia en el desempeño frente a las colonias bacterianas de *E. coli*. Mientras que con la muestra TG2 (0/1), en la que se desarrollaron nanopartículas de plata, se observa el desarrollo de un halo de inhibición bien definido, para la muestra TG2 (1/1), con la misma cantidad de plata pero estabilizada como iones adsorbidos por las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub>, resulta evidente la ausencia de un halo de inhibición bacteriana alrededor de la muestra. Efectivamente, la liberación de los iones de plata contenidos en la muestra TG2 (1/1) resultó nula o insuficiente para mostrar un efecto antimicrobiano mediante esta técnica experimental. Por otra parte, para la muestra TG4, en la que las nanopartículas de plata se incorporaron al sistema híbrido soportadas en nanopartículas de sílice mesoporosa, también se observó la formación de un halo de inhibición bien definido, en el que las colonias de *E. coli* no pudieron desarrollarse.

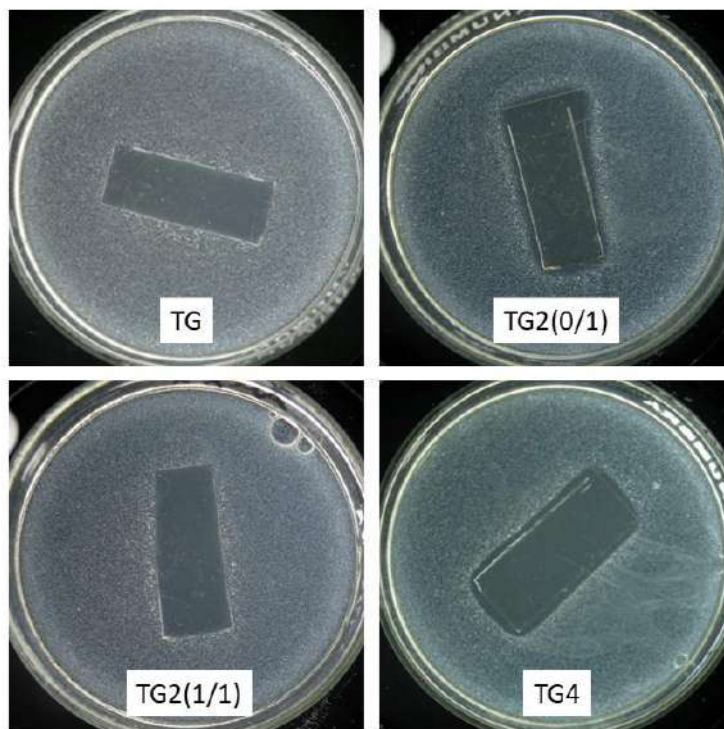


Figura 4.9. TG2 (0/0), TG2 (0/1), TG2 (1/1) y TG4.

#### 4.5.2. ADHESIÓN BACTERIANA

La Figura 4.10 presenta las colonias adheridas sobre las superficies de las muestras TG2 (0/0), TG2 (0/1) y TG2 (1/1) luego de 1 h de contacto con 10  $\mu$ L de suspensiones de *E. coli* ( $DO_{600nm} = 1,3$ ). Se observó que las muestras sin nanopartículas mesoporosas, TG2 (0/0) y TG2 (0/1), no presentaron diferencias en la cantidad de bacterias adheridas sobre la superficie. Por otra parte, en la muestra TG2 (1/1), donde la plata está presente en estado iónico, la cantidad de bacterias adheridas es muy superior. En primer lugar, estos resultados son muy llamativos si los comparamos con los obtenidos mediante el ensayo de difusión en agar, donde la muestra TG2 (0/1) presentó un halo de inhibición, claramente ausente en la muestra TG2 (0/0). Por otra parte, la fuerte adhesión de bacterias sobre la muestra TG2 (1/1), la cual no presentó desarrollo alguno de halo de inhibición, podría estar relacionada con un proceso de atracción electrostática. Debido a que este ensayo no permite, por sí solo, determinar si las bacterias adheridas están vivas o no, no pueden considerarse como definitorios sobre el desempeño antibacteriano de los recubrimientos. Para ello, es fundamental realizar ensayos de viabilidad celular de las bacterias adheridas y así determinar

la cantidad de bacterias vivas.

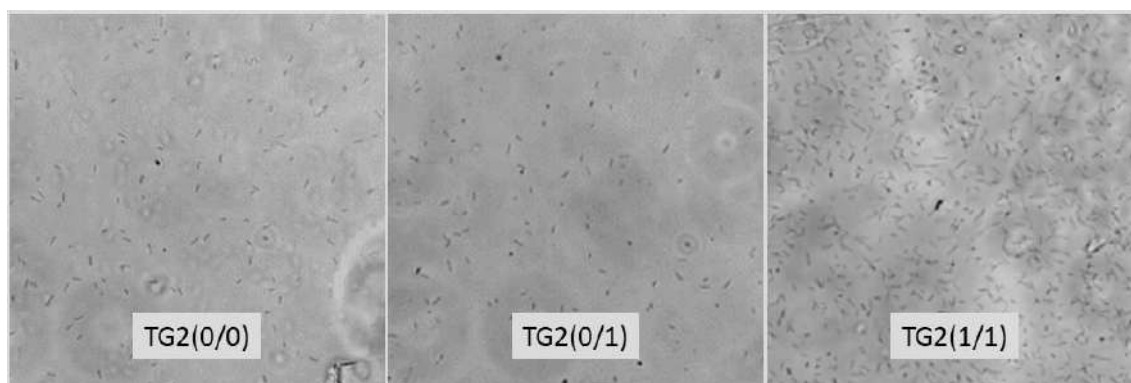


Figura 4.10. Bacterias *E.coli* adheridas sobre recubrimientos TG2 (0/0), TG2 (0/1) y TG2 (1/1) luego de 1 h de incubación a 37 °C. Magnificación: 40x.

La Tabla 4.1 presenta los resultados de ensayos de viabilidad celular obtenidos para los recubrimientos TG (0/0), TG2 (1/1) y TG4. Para este ensayo, 50  $\mu\text{L}$  de cultivos de *E. coli* ( $\text{DO}_{600\text{nm}} = 0,5$ ) se pusieron en contacto con las superficies analizadas durante 1 h y, posteriormente, las bacterias adheridas se separaron con 2 mL de caldo LB, se hicieron dos diluciones seriadas y se cultivaron durante una noche a 37 °C para, finalmente, hacer el recuento de unidades formadoras de colonias (UFC/mL). En los cultivos con mayor dilución ( $10^{-5}$ ) sólo se obtuvieron colonias en el control, TG (0/0), y en el recubrimiento con plata iónica, TG2 (1/1), siendo menor en esta última. Por otra parte, en el recubrimiento con nanopartículas de plata, TG4, no hubo crecimiento alguno. En los cultivos con menor dilución ( $10^{-4}$ ) se observó crecimiento en los tres recubrimientos, pero nuevamente con una marcada diferencia a favor de los recubrimientos TG4. Efectivamente, mientras que no se observó diferencia de viabilidad entre la muestra con iones de plata TG2 (1/1) y la muestra control TG (0/0), con solo 1 hora de exposición, la muestra del recubrimiento TG4 presentó un efecto antibacteriano muy favorable.

Tabla 4.1 Ensayos de Viabilidad celular a 1 hora		
	Dilución	
	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>
<b>TG</b>	3 x 10 <sup>7</sup> UFC/mL	7 x 10 <sup>6</sup> UFC/mL
<b>TG2</b>	2 x 10 <sup>7</sup> UFC/mL	7 x 10 <sup>6</sup> UFC/mL
<b>TG4</b>	-	1 x 10 <sup>6</sup> UFC/mL

Para los recubrimientos TG (0/0), TG2 (1/1) y TG4 también se realizó el ensayo de adhesión bacteriana durante una noche de contacto con la suspensión de bacterias y se realizó el recuento de las bacterias adheridas a partir de la observación de 7 campos diferentes por microscopía a 40 x. La Figura 4.11 muestra las fotografías obtenidas en un campo representativo de cada muestra, mientras que la Tabla 4.2 presenta los resultados del número de bacterias contabilizadas. Como en el ensayo de adhesión con 1 h de exposición, el resultado obtenido no mostró diferencias entre la muestra TG2 (1/1) y el control TG (0/0). Por otra parte, sobre la muestra TG4 se observó un recuento inferior de bacterias, en comparación con las otras muestras. Sin embargo, debe considerarse que, durante el transcurso del ensayo, la reproducción bacteriana puede haber sido considerable y, por ello, este resultado puede considerarse como conservador.

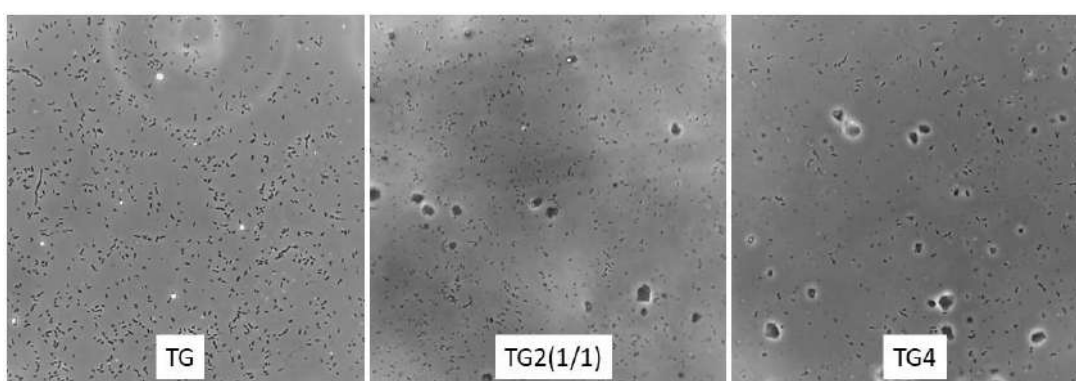


Figura 4.11 Adhesión 2. Bacterias E.coli adheridas sobre recubrimientos TG (0/0), TG2 (1/1) y TG4 luego del contacto con bacterias durante una noche.

Tabla 4.2. Ensayos de adhesión O/N	
Recubrimiento	Recuento de bacterias
TG	1593 ± 313
TG2	1560 ± 267
TG4	1050 ± 115

Una posible hipótesis para explicar la ausencia de actividad antibacteriana del recubrimiento TG2 es que los iones  $\text{Ag}^+$ , al encontrarse fuertemente adsorbidos y estabilizados por las nanopartículas mesoporosas funcionalizadas con grupos amino ( $\text{MSN-NH}_2$ ), no alcanzan una liberación efectiva hacia la interfaz sólido–bacteria durante los tiempos del ensayo. Esta fuerte interacción plata–matriz mesoporosa limitaría la disponibilidad local de  $\text{Ag}^+$ , impidiendo que se alcancen concentraciones inhibitorias suficientes para afectar la viabilidad bacteriana, tal como se evidencia en la ausencia de halo de inhibición y en los valores de UFC similares a los valores control.

#### 4.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se evaluó el desempeño funcional de recubrimientos nanocompuestos basados en matrices híbridas sol-gel con nanopartículas mesoporosas y plata, considerando la movilidad iónica, la lixiviación de  $\text{Ag}^+$  y la actividad antibacteriana.

Los estudios de impedancia electroquímica realizados sobre los sistemas TG2 y TG3 mostraron un comportamiento con un aparente mecanismo dependiente de la carga inicial de iones  $\text{Ag}^+$  presente en cada uno. Mientras que para TG2 se observó un aumento en los valores de conductividad iónica, observados como una disminución en la impedancia total real del material, para TG3 dicho comportamiento fue ciertamente opuesto, ya que se observó una disminución progresiva de la conductividad iónica con el tiempo de inmersión, asociada a un proceso inicial de migración de los iones plata hacia la superficie del recubrimiento y a una posterior reducción de la densidad de portadores de carga en la película. Este comportamiento observado para los recubrimientos TG3 confirma que la estructura nanocompuesta permite la movilidad controlada

de  $\text{Ag}^+$  sin comprometer la estabilidad del material. En cuanto al sistema TG4, la imposibilidad de extraer los valores de resistencia en la zona de bajas frecuencias sumado a la dispersión de datos para una misma muestra y entre muestras, indica la necesidad de estudiar mejor dicho sistema para poder extraer datos relevantes.

Los ensayos de lixiviación evidenciaron que la matriz híbrida TG permite la liberación de plata, siendo este proceso ajustable en función de la incorporación de nanopartículas mesoporosas. En el sistema TG1, la presencia de  $\text{MSN-NH}_2$  favoreció una liberación más rápida de plata a corto plazo, mientras que en el sistema TG4 se observó una cinética de liberación sostenida y controlada en el tiempo. Estos resultados confirman que el recubrimiento TG4 presenta un comportamiento más adecuado para aplicaciones que requieren una liberación prolongada y estable del agente antibacteriano.

Los ensayos microbiológicos demostraron que el desempeño antibacteriano depende fuertemente de la forma de incorporación de la plata. Mientras que los sistemas con plata iónica estabilizada no mostraron un efecto inhibitorio significativo, el recubrimiento TG4 exhibió una marcada actividad antibacteriana, evidenciada por la formación de halos de inhibición y la reducción de la viabilidad bacteriana.

En conjunto, los resultados indican que el sistema TG4 combina estabilidad, liberación controlada de plata y elevada eficacia antibacteriana, posicionándose como un recubrimiento promisorio para aplicaciones biomédicas y sanitarias.

## 4.7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Bréchignac, C., Houdy, P., & Lahmani, M. (Eds.). (2008). *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8>
2. Giraldo Mejía, H. F., et al. (2021). Antibacterial performance of hybrid nanocomposite coatings containing clay and silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 127307. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127354>

3. Lérica-Viso, A., Estepa-Fernández, A., García-Fernández, A., Martí-Centelles, V., & Martínez-Mañez, R. (2023). Biosafety of mesoporous silica nanoparticles: Towards clinical translation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 201, 115049. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2023.115049>
4. Taleb, M. A., et al. (2024). Recent advances in heavy metals uptake by tailored silica-based adsorbents. *Science of the Total Environment*, 955, 177093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177093>.
5. Kumar Aruchamy, U., et al. (2023). Polyorganosilazane/GPTMS functionalized silica coatings as an integrated corrosion–resistance system for AA2024-T3 aluminum alloy. *Results in Surfaces and Interfaces*, 13, 100180. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100147>
6. Lin, Z. T., et al. (2021). Study on preparation and in vitro anti-tumor activity of chitosan-modified mesoporous silica hybrids by GPTMS cross-linking agent. *Reactive and Functional Polymers*, 169, 105072. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105072>
7. Giraldo Mejía, H. F., et al. (2017). Epoxy-silica/clay nanocomposite for silver-based antibacterial thin coatings: Synthesis and structural characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.058>
8. Peterson, S. W., & Wheeler, D. R. (2014). Direct measurements of effective electronic transport in porous Li-ion electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 161, A2175–A2181. <https://doi.org/10.1149/2.0661414jes>
9. Morni, N. M., Mohamed, N. S., & Arof, A. K. (1997). Silver nitrate doped chitosan acetate films and electrochemical cell performance. *Materials Science and Engineering B*, 45, 140–146. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)02023-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)02023-5)

10. Aziz, S. B., Abidin, Z. H. Z., & Arof, A. K. (2010). Effect of silver nanoparticles on the DC conductivity in chitosan-silver triflate polymer electrolyte. *Physica B: Condensed Matter*, 405, 4429–4433. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.008>
  
11. Hu, Z., Li, D., & Xie, K. (2008). Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films. *Bulletin of Materials Science*, 31, 795–799.

## CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo central de esta tesis fue desarrollar materiales con propiedades estructurales y funcionales optimizadas mediante el control de su nanoestructura, combinando la química sol-gel con nanopartículas mesoporosas funcionalizadas y cargadas con plata. En este marco, se propuso la incorporación de nanopartículas mesoporosas como elementos estabilizadores de especies iónicas y metálicas de plata dentro de recubrimientos híbridos sílice-epoxi. Estas matrices, obtenidas a partir de la condensación hidrolítica de TEOS y GPTMS, se destacan por su afinidad química con diversos sustratos y por su versatilidad para generar recubrimientos homogéneos y funcionales.

A partir de la estructura MCM-41, caracterizada por su elevada superficie específica y mesoporos abiertos de distribución hexagonal, se sintetizaron nanopartículas de sílice que fueron modificadas superficialmente para:

- favorecer el anclaje y estabilización de iones de plata,
- actuar como reservorio de nanopartículas metálicas,
- optimizar la incorporación de plata en recubrimientos delgados.

La modificación superficial mediante activación ácida y silanización con APTES, aunque redujo la porosidad y el área específica, resultó reproducible y permitió enriquecer la superficie con grupos amino (-NH<sub>2</sub>) sin inducir aglomeración ni polimerización indeseada. Esta funcionalización fue clave para la adsorción eficiente de iones de plata, ya que tanto los grupos amino como los silanoles actuaron como sitios de anclaje. Con el tratamiento térmico de calcinación se logró, además, la formación de nanopartículas metálicas de plata menores a 10 nm, finamente distribuidas en la estructura mesoporosa, consolidando su rol como reservorio efectivo.

El desarrollo de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos basados en la matriz TG y cargados con nanopartículas mesoporosas funcionalizadas y plata permitió establecer un marco integral para el diseño de materiales nanocompuestos con propiedades ajustables y elevada estabilidad. La matriz TG demostró ser una plataforma versátil, capaz de generar recubrimientos homogéneos, adherentes y mecánicamente óptimos, mientras que la

incorporación de MSN-NH<sub>2</sub> resultó determinante para estabilizar la plata en estado iónico.

Los sistemas estudiados confirmaron la compatibilidad entre todos los componentes y evidenciaron que las nanopartículas MSN-NH<sub>2</sub> cumplen un rol esencial como agentes estabilizantes de Ag<sup>+</sup>. Su contenido constituye un parámetro eficaz para ajustar la microestructura, la topografía y las propiedades interfaciales sin comprometer la integridad química del recubrimiento. Asimismo, se verificó la viabilidad de incorporar nanopartículas metálicas de plata (Ag<sup>0</sup>) uniformemente distribuidas, manteniendo propiedades mecánicas y de mojabilidad comparables a las de los sistemas con plata iónica.

La evaluación funcional demostró que la matriz TG permite la movilidad iónica, la liberación de plata y la respuesta antibacteriana. El comportamiento electroquímico dependió directamente de la forma y cantidad de incorporación de Ag<sup>+</sup>, validando la capacidad del sistema para controlar la movilidad de los iones sin comprometer su estabilidad. En particular, la liberación de plata desde nanopartículas metálicas soportadas por MSN-Ag<sup>0</sup> mostró una cinética sostenida y estable, adecuada para aplicaciones que requieren un efecto prolongado.

Los estudios microbiológicos confirmaron que la eficacia antibacteriana depende del estado químico de la plata incorporada. Mientras los sistemas con plata iónica estabilizada no presentaron inhibición significativa, los recubrimientos con plata metálica exhibieron una marcada actividad antimicrobiana, evidenciada por halos de inhibición y reducción de la viabilidad bacteriana.

En síntesis, al integrar estabilidad química, capacidad de carga controlada y actividad antimicrobiana, los recubrimientos desarrollados muestran un alto potencial para su aplicación en tecnologías médicas, sanitarias y de saneamiento ambiental. La versatilidad de las nanopartículas mesoporosas funcionalizadas permite diseñar recubrimientos adaptables a distintos escenarios: desde superficies protectoras con liberación sostenida de agentes antimicrobianos hasta plataformas avanzadas para dispositivos biomédicos y sistemas de catálisis ambiental. La posibilidad de modular tanto la forma química de la plata como su cinética de liberación otorga a estos nanocompuestos un

carácter multifuncional, capaz de responder a necesidades críticas en prevención de infecciones, durabilidad de materiales y protección ambiental. De este modo, constituyen una base tecnológica prometedora con impacto directo en la salud pública y en la sostenibilidad ambiental.

Por su parte, los recubrimientos con plata iónica inmovilizada, aunque no presentan una acción biocida inmediata, ofrecen un notable potencial en otros ámbitos. Su principal ventaja radica en la estabilidad química y estructural que proporciona la inmovilización, evitando la lixiviación rápida y prolongando la vida útil del material. Además, pueden funcionar como reservorios latentes de plata, liberando cantidades mínimas bajo condiciones específicas (pH, degradación superficial, etc.) o transformándose en plata metálica mediante estímulos térmicos o fotoquímicos. Esta característica los convierte en sistemas seguros y regulatoriamente más aceptables, con aplicaciones en dispositivos biomédicos, sensores electroquímicos, recubrimientos protectores y plataformas de catálisis ambiental, donde la liberación controlada o mínima de plata resulta deseable. En este sentido, su valor estratégico no reside en la biocida directa, sino en su multifuncionalidad y adaptabilidad a escenarios donde la estabilidad y la seguridad son prioritarias.

# ANEXO I

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este Capítulo se presenta una descripción de las técnicas experimentales empleadas a lo largo del trabajo. Los puntos específicos relacionados con la preparación de las muestras y las condiciones particulares en que se realizó cada ensayo se detallan en cada Capítulo.

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización estructural que permite analizar el grado de orden y la estructura cristalina de los materiales a partir de la interacción de un haz de rayos X con la red atómica del sólido. El principio de la técnica se basa en la Ley de Bragg, que relaciona los ángulos de difracción con las distancias interplanares características de las fases presentes en el material. En el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice (MSN), la DRX se emplea para evaluar la naturaleza amorfa de la matriz de sílice, así como para analizar el grado de ordenamiento mesoporoso mediante la observación de reflexiones a bajos ángulos. Asimismo, la técnica permite detectar la presencia de nanopartículas de plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) a través de picos de difracción característicos correspondientes a su estructura cristalina cúbica centrada en las caras, mientras que los iones  $\text{Ag}^+$  no presentan señales difractométricas definidas debido a su carácter no cristalino o altamente disperso.

En este trabajo, la técnica DRX se utilizó para analizar la estructura de las MSN y evaluar la posible formación de fases cristalinas de plata en los sistemas estudiados. Los difractogramas se registraron utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), en un rango típico de  $2\theta$  entre  $1\text{--}10^\circ$  para el análisis del orden mesoporoso y entre  $10\text{--}80^\circ$  para la detección de fases cristalinas, empleando una velocidad de barrido adecuada para garantizar una correcta resolución de los picos de difracción

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica que permite identificar los grupos funcionales presentes en un material a partir de la absorción de radiación infrarroja, asociada a las vibraciones características de los enlaces químicos. Cada tipo de enlace presenta bandas de absorción a números de onda específicos, lo que posibilita el análisis cualitativo de la composición química y de las interacciones presentes en la muestra.

En el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice funcionalizadas con grupos amino (MSN-NH<sub>2</sub>), la espectroscopia FTIR permite confirmar la presencia de la red siloxano mediante las bandas características asociadas a las vibraciones Si–O–Si, así como identificar las señales correspondientes a los grupos orgánicos amino anclados a la superficie de la sílice. Asimismo, la técnica resulta útil para estudiar posibles interacciones entre los grupos –NH<sub>2</sub> y los **iones** plata (Ag<sup>+</sup>) o nanopartículas de plata (Ag<sup>0</sup>), las cuales pueden evidenciarse a través de desplazamientos, cambios de intensidad o ensanchamiento de las bandas características. Esta técnica se ha utilizado extensivamente en esta tesis, tanto en sólidos como en líquidos. En un rango desde 400-400 cm<sup>-1</sup> para nanopaticulas y desde 800 hasta 1200 cm<sup>-1</sup> para los soles y sobrenadante.

## ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (Uv-vis)

Es una técnica analítica que permite estudiar la absorción de radiación electromagnética en las regiones ultravioleta y visible del espectro, asociada a transiciones electrónicas de las especies presentes en la muestra. La interacción de la radiación con el material provoca excitaciones electrónicas que se manifiestan como bandas de absorción características, cuya posición e intensidad dependen de la naturaleza química y del entorno de dichas especies.

La espectrofotometría UV–Vis utilizados en sistemas que contienen iones plata (Ag<sup>+</sup>) y nanopartículas de plata (Ag<sup>0</sup>), es muy útil, debido a que los iones Ag<sup>+</sup> presentan bandas de absorción asociadas a transiciones electrónicas de tipo carga–transferencia, mientras que las nanopartículas de plata exhiben una

banda característica en la región visible atribuida al fenómeno de resonancia de plasmones superficiales localizados (LSPR). La presencia, posición y forma de esta banda permiten confirmar la formación de nanopartículas metálicas y obtener información cualitativa sobre su tamaño, dispersión y grado de agregación. La presencia de los iones y nanopartículas de Ag, se analizó mediante el uso de un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis-NIR, Shimadzu 3600 Plus) equipado con una esfera integradora con triple detector. Los espectros fueron tomados directamente de los recubrimientos en modo de absorbancia en el rango de longitudes de onda desde 200 nm hasta los 1000 nm, con una resolución de 1 nm, usando un estándar de refracción de sulfato de bario.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó para la caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas mesoporosas de sílice (MSN). Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con una muestra de espesor nanométrico, de manera que los electrones transmitidos contribuyen a la formación de la imagen.

El análisis por MET permite obtener información a escala nanométrica sobre el tamaño, la forma y la distribución de las nanopartículas, así como sobre su estructura interna y la presencia de mesoporosidad. En este trabajo, la técnica MET se utilizó para complementar la caracterización de las MSN, proporcionando evidencia directa de su morfología y organización estructural.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para el estudio de la morfología superficial y la microestructura de los recubrimientos obtenidos. La técnica se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra, generando diversas señales como electrones secundarios y electrones retrodispersados.

El análisis de estas señales permite obtener información detallada sobre la topografía, homogeneidad y características morfológicas de los recubrimientos, así como identificar posibles defectos superficiales, tales como

poros, fisuras o irregularidades. En este trabajo, la microscopía MEB permitió evaluar la calidad superficial y la uniformidad de los recubrimientos desarrollados.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Es una técnica que permite evaluar las variaciones de masa que experimenta un material en función de la temperatura, como resultado de un tratamiento térmico controlado. Las pérdidas de masa pueden atribuirse a procesos tales como la eliminación de agua y solventes adsorbidos, la descomposición de compuestos orgánicos o la volatilización de alguno de los componentes del material en estudio. Por su parte, las ganancias de masa pueden asociarse a la formación de productos de reacción entre el material y la atmósfera empleada durante el ensayo.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo utilizando un analizador TGA Shimadzu, serie 50. Las muestras se obtuvieron a partir de nanopartículas mesoporosas funcionalizadas con grupos amino (MSN-NH<sub>2</sub>), previamente pulverizadas en un mortero de ágata hasta homogeneizar el tamaño de partícula y sometidas a un tratamiento de secado a 100 °C con el fin de eliminar agua y solventes retenidos. Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura comprendido entre 20°C y 800 °C, bajo atmósfera de aire y N<sub>2</sub>, utilizando una tasa de calentamiento de 5 °C/min.

## ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

Es una técnica que permite estudiar los cambios térmicos asociados a procesos físicos y químicos que ocurren en un material al ser sometido a un tratamiento térmico controlado. La técnica se basa en el registro de la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia térmicamente inerte, ambos sometidos a las mismas condiciones experimentales. Durante el ensayo, la ocurrencia de procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra genera desviaciones de temperatura respecto a la referencia, las cuales se manifiestan como picos característicos en la curva ATD en función de la temperatura. Estos eventos térmicos pueden asociarse a fenómenos tales como la eliminación de solventes y agua adsorbida, reacciones de condensación de la red siloxano,

descomposición de grupos orgánicos y otros procesos relacionados con la estabilidad térmica del material. Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura comprendido entre 20°C y 800 °C, bajo atmósfera de aire.

## RUGOSIDAD SUPERFICIAL

La caracterización de la rugosidad superficial de los recubrimientos se llevó a cabo mediante perfilometría de contacto, utilizando un perfilómetro mecánico equipado con un palpador de diamante y el software de análisis TalyProfile Gold (versión 5.1.1.5374). El análisis se realizó conforme a los lineamientos establecidos por la norma ISO 4287, empleando parámetros de rugosidad de perfil.

Las mediciones se efectuaron realizando barridos lineales sobre la superficie de las muestras, registrando el perfil topográfico como función de la altura en relación con la distancia recorrida. Cada perfil se adquirió sobre una longitud total de 4,0 mm, utilizando una longitud de evaluación de 3,2 mm para el cálculo de los parámetros de rugosidad. La rugosidad es el componente principal del relieve y contiene las oscilaciones con las menores longitudes de onda de la muestra, mientras que la ondulación es un tipo de defecto compuesto por las oscilaciones de mayor longitud de onda y que refleja en método de fabricación del sustrato (por ejemplo, la laminación de un acero) Para separar la rugosidad de la ondulación suele utilizarse una operación de filtrado, que conduce a la definición de dos parámetros:

◆ ***Ra*** se define como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la línea media dentro de la longitud de medición.

◆ ***Rt*** es la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo dentro de la longitud de medición.

Debido a que la superficie del vidrio puede considerarse perfectamente plana (con una ondulación menor que 30 nm en 3 m<sup>2</sup>), no es necesario realizar el filtrado de la ondulación para determinar los valores de rugosidad de los recubrimientos obtenidos sobre vidrio. En estos casos, los parámetros *Ra* y *Rt*

Esta técnica se empleó en el Capítulo 3 para obtener la rugosidad de los recubrimientos de las series TG2 y TG4.

## IMPEDANCIA DE 4 HILOS (GENERACIÓN DE PLATA IÓNICA)

La técnica de impedancia electroquímica (EIS), es una técnica no invasiva (y por lo tanto, no destructiva) que permite evaluar procesos capacitivos, faradaicos y mecanismos de difusión y adsorción de especies en sistemas electroquímicos. Para ello, se aplica una excitación de potencial de corriente alterna, oscilando alrededor de la diferencia de potencial de reducción del sistema ( $E_{oc}$ ) con frecuencias entre 1 MHz y 1 mHz. En respuesta a esta acción, se genera una corriente que también es de tipo sinusoidal pero está desfasada en ángulo. El resultado es un potencial y una corriente que se comportan según las Ecuaciones 1 y 2, cuyo cociente permite determinar la impedancia (Ecuación 3) <sup>44</sup> Un aspecto importante de esta técnica es la amplitud de la excitación del sistema, que requiere el uso de valores muy pequeños, generalmente en el intervalo de 1 a 100 mV pico a pico (referido a los picos máximo y mínimo de intensidad de la onda sinusoidal de perturbación). Consecuentemente, la perturbación generada al sistema es mínima y, por lo tanto, se puede considerar que la respuesta es lineal.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ec. 1}$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Ec. 2}$$

$$Z(t) = E(t) / I(t)$$

$$Z(t) = Z_0 \sin(\omega t) / \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Ec. 3}$$

Utilizando la relación de Euler (Ecuación 4) se obtienen las Ecuaciones 5 a 10 a partir de las Ecuaciones 1 a 3 respectivamente<sup>45</sup>, De esa manera, se obtienen gráficos muy útiles a la hora de estudiar las componentes capacitivas y resistivas.

$$e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \sin \varphi \quad \text{Ec. 4}$$

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 5}$$

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{Ec. 6}$$

$$Z(\omega) = Z_0(j\omega) = Z_0 \cos \varphi + j \sin \varphi \quad \text{Ec. 7}$$

Como se puede observar en la Ecuación 7, la impedancia  $Z(\omega)$  se puede expresar como la suma de una componente real y una componente imaginaria. Mediante la disposición de la componente real en el eje X y la componente imaginaria en el eje Y se obtiene el *gráfico de Nyquist*, que permite identificar los procesos físicos que ocurren en el material. Allí, cada punto en el gráfico representa la impedancia del material a una frecuencia determinada. Otra forma de representación es el *gráfico de Bode*, que consiste en la disposición simultánea de la impedancia absoluta  $Z$  y el ángulo de fase  $\varphi$  en función de la frecuencia, permitiendo distinguir la cantidad y el tipo de respuestas eléctricas que ocurren en forma simultánea <sup>1</sup> Ambos gráficos se observan a continuación, en la Figura 1.

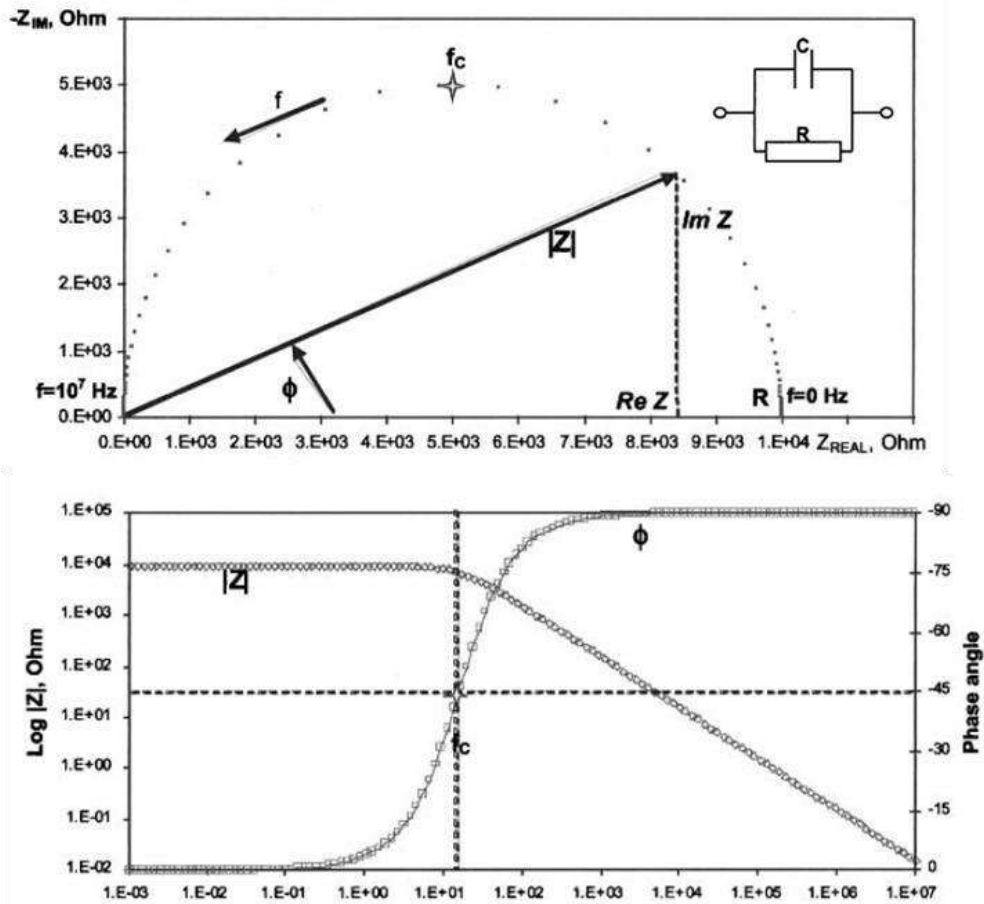


Figura 1. Gráficos de Nyquist (superior) y de Bode (inferior) en medidas de impedancia eléctrica 2

En este trabajo, las medidas de EIS por 4 hilos se utilizaron para obtener un valor de resistencia  $R$  que, combinado con la geometría de la celda y del material bajo estudio, permite determinar la conductividad iónica (S/cm) del material, para relacionarlo con la lixiviación de los iones  $Ag^+$  hacia la superficie del material. Las medidas de impedancia se realizaron en el Capítulo 4.

## ENSAYOS DE ÁNGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto es una técnica utilizada para evaluar la mojabilidad y la energía superficial de un material sólido a partir de la interacción entre una gota de líquido y la superficie del recubrimiento. El valor del ángulo de contacto ( $\theta$ ) se define como el ángulo formado entre la tangente a la gota en el punto de contacto y la superficie sólida. Valores de  $\theta$  menores a  $90^\circ$  indican superficies hidrofílicas, mientras que valores mayores a  $90^\circ$  corresponden a superficies hidrofóbicas.

En este trabajo, las mediciones de ángulo de contacto se emplearon para analizar el efecto de la formulación sol-gel, la incorporación de nanopartículas mesoporosas y la presencia de especies de plata sobre la afinidad superficial de los recubrimientos. Las mediciones se realizaron mediante el método de la gota sésil, depositando una gota de agua destilada sobre la superficie del recubrimiento y registrando su perfil mediante un sistema óptico acoplado a un software de análisis de imagen.

Cada valor reportado corresponde al promedio de varias mediciones realizadas en diferentes zonas de la muestra, con el objetivo de asegurar la representatividad de los resultados. Esta técnica se utilizó en el Capítulo 3 para correlacionar las propiedades de mojabilidad con la composición de los recubrimientos y su comportamiento frente a la interacción con medios acuosos.

## ENSAYO DE DUREZA (*pencil hardness test*)

Es un método sencillo y normalizado que permite evaluar de manera cualitativa la resistencia mecánica superficial de recubrimientos delgados frente a la deformación plástica y al rayado. La técnica se basa en el uso de lápices de grafito de diferente dureza, clasificados según la escala estándar que abarca desde grados blandos (B) hasta grados duros (H).

El procedimiento consiste en desplazar un lápiz de dureza conocida sobre la superficie del recubrimiento, aplicando una carga y un ángulo constantes. El valor de dureza del recubrimiento se define como el grado de lápiz más duro que no produce daño visible, tales como rayaduras, desprendimientos o marcas permanentes en la superficie.

En este trabajo, el ensayo de dureza se utilizó para comparar la resistencia mecánica superficial de los recubrimientos obtenidos a partir de diferentes formulaciones sol-gel y con distinta incorporación de nanopartículas y especies de plata. Los resultados se discuten en el Capítulo 3 en relación con la estructura de la matriz híbrida y el grado de reticulación del recubrimiento

## ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub> Y ANÁLISIS TEXTURAL (BET)

La caracterización textural de los materiales mesoporosos se llevó a cabo mediante adsorción-desorción física de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 77 K. Esta técnica permite determinar parámetros fundamentales como el área superficial específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro, los cuales resultan críticos para comprender el comportamiento de adsorción y la capacidad de incorporación y liberación de especies activas, como los iones plata, en sistemas nanocompuestos.

El área superficial específica se calculó a partir del modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual se basa en la adsorción multilaminar de gas sobre una superficie sólida. El método BET asume una superficie energéticamente homogénea, sin interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, y es aplicable en un rango específico de presiones relativas ( $P/P_0$ ), generalmente entre 0,05 y 0,30. A partir de la isoterma de adsorción, se obtiene el volumen de la monocapa adsorbida, que se utiliza para calcular el área superficial total del material.

Los materiales analizados presentan isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos con tamaños de poro comprendidos entre 2 y 50 nm. Este tipo de isoterma se distingue por un incremento progresivo de la cantidad de gas adsorbido a bajas presiones relativas, asociado a la formación de una monocapa

y posteriores multicapas, seguido de un aumento pronunciado de la adsorción a presiones intermedias debido al fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. La presencia de una región de condensación capilar confirma la existencia de una red de poros bien desarrollada, lo cual es consistente con estructuras mesoporosas ordenadas o parcialmente ordenadas, como las empleadas en este trabajo.

Las isothermas tipo IV (Figura 2) obtenidas se encuentran acompañadas por un lazo de histéresis tipo H1, el cual se asocia típicamente a materiales con poros de forma cilíndrica y una distribución de tamaño de poro relativamente estrecha. Este tipo de histéresis es indicativo de una estructura mesoporosa homogénea, con canales bien definidos y baja interconectividad compleja.

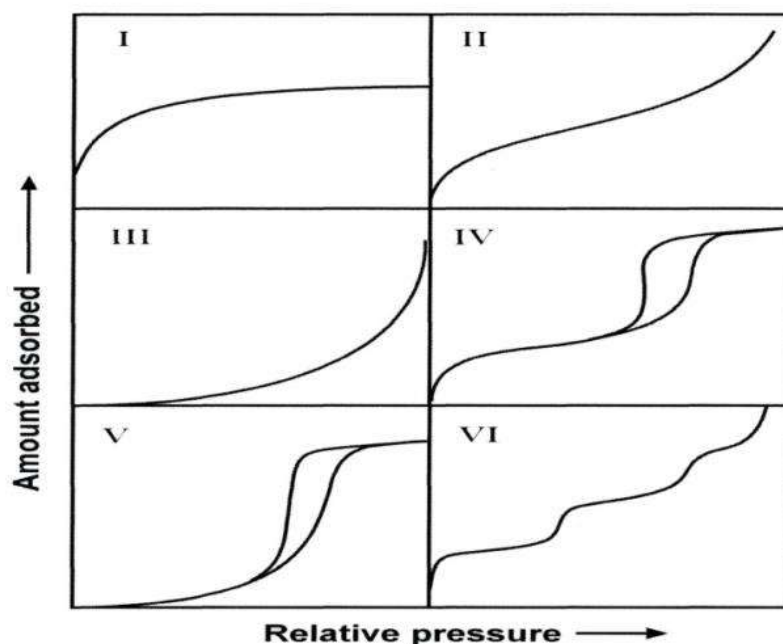


Figura 2. Clasificación de la IUPAC de las diferentes isothermas de adsorción<sup>3</sup>.

El carácter reversible del lazo de histéresis sugiere que los procesos de adsorción y desorción ocurren sin colapsos estructurales ni atrapamiento significativo del adsorbato dentro de los poros, lo que evidencia una buena estabilidad estructural del material. Esta característica resulta especialmente relevante para aplicaciones donde se requiere una interacción controlada con

especies activas, como la adsorción, estabilización y liberación de plata en recubrimientos nanocompuestos.

## ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

La cuantificación de plata en las muestras se realizó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), técnica ampliamente utilizada para la determinación de elementos traza en solución. Las muestras líquidas fueron introducidas mediante nebulización en un plasma de argón, donde se atomizaron e ionizaron, generando principalmente iones monovalentes.

Los iones producidos se separaron según su relación masa/carga ( $m/z$ ) en el analizador de masas y se detectaron mediante un multiplicador de electrones. La cuantificación se efectuó utilizando curvas de calibración externas preparadas con soluciones patrón de Ag. Las muestras, obtenidas a partir de ensayos de lixiviación de los recubrimientos, fueron adecuadamente diluidas en medio ácido para asegurar la estabilidad de los iones metálicos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lazanas, A. C. & Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. ACS Measurement Science Au vol. 3 162–193 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070> (2023)
2. Lvovich, V. F. . Impedance Spectroscopy : Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. (Wiley, 2015).
3. Alothman, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. Materials vol. 5 2874–2902 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ma5122874> (2012).

## ANEXO II.

### PRODUCCION CIENTIFICA

#### PUBLICACIONES

Vanessa Volcanes Moreno, Lucia Yohai, Raúl Procaccini, Sergio Pellice. "Silverfunctionalized mesoporous silica nanoparticle coatings: optimal thermal stability and ionic activity for antimicrobial applications". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.711. (136387) pp.1-12. 2025.

#### PATENTES

Procedimiento para la fabricación de compuesto nanoestructurado con actividad biocida y producto obtenido. Vanessa Carolina Volcanes Moreno, Lucía Yohai del Cerro, Raúl Ariel Procaccini, Sergio Antonio Pellice. Boletín de Patentes de Invención y Modelos de Utilidad (INPI) Nro. 1422, 26/2/2025 (P230103263). ISSN: 0325-6529.

#### CONGRESOS

- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Proccacini, Raúl; Pellice Sergio. "Recubrimientos biocidas nanocompuestos basados en Nanopartículas mesoporosas tipo MCM-41 y plata". Libro de actas del VII Encuentro Argentino de Materia Blanda 2021.
- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Proccacini, Raúl; Pellice Sergio. "Nanopartículas híbridas mesoporosas como material de carga y soporte de nanopartículas de plata. Libro de resúmenes del 20vo Congreso Internacional de Materiales 2022. Mar del Plata.
- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Proccacini, Raúl; Pellice Sergio. "Desarrollo y caracterización de nanopartículas mesoporosas híbridas tipo MCM-41 con nanopartículas de plata para aplicaciones biocidas". Libro de resúmenes XXI Encuentro de superficie y materiales nanoestructurados 2022. Rio Cuarto, Córdoba.
- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Proccacini, Raúl; Pellice Sergio. "Desarrollo de nanopartículas mesoporosas para su utilización como

elementos constitutivos de recubrimientos funcionales”. VII Jornada de Ingeniería de Materiales 2022. Mar del Plata. –

- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Proccacini, Raúl; Pellice Sergio. “Recubrimientos Antimicrobianos basados en Silice Mesoporosa modificada cargados con iones plata”. XII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Buenos Aires.2024.
- Volcanes, Vanessa; Yohai, Lucia; Ingrid Redersdorff, Karina Herrera Seitz, Proccacini, Raúl; Pellice Sergio “Estudio de nanopartículas mesoporosas como componente de estabilización iónica en materiales dopados con iones Ag<sup>+</sup> para aplicaciones sanitarias” *III Jornadas sobre Tecnología de Recubrimientos: Nuevas tendencias en materiales, superficies e interfaces*. 24 y 25 de abril de 2025. La Plata-Buenos Aires- Argentina.