

## ENCAPSULACIÓN DE BIOCIDA COMERCIAL EN MATERIALES SILÍCEOS NANOPOROSOS

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

<sup>1</sup> CINDECA-CONICET, e-mail: lucasmardones@hotmail.com

### RESUMEN

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

**Palabras Clave:** SBA-15, MCF, adsorción

### **Introducción:**

Las isotiazolinonas se utilizan para controlar el crecimiento de microorganismos tales como bacterias, hongos y levaduras, y son generalmente compatibles con la mayoría de componentes de formulaciones industriales. Estos biocidas han demostrado elevada eficacia y rendimiento en el control microbiano para diversas aplicaciones industriales, tales como sistemas de agua de enfriamiento, tanques de almacenamiento de combustible, sistemas de agua de pulpa y papel, sistemas de extracción de petróleo, conservación de la madera y agentes antiincrustantes, L. Coulthwaite, et al. (2005). La mayor aplicación es en la industria de la pintura. Sin embargo, los biocidas son propensos a la lixiviación bajo condiciones húmedas debido a su alta solubilidad en agua, lo que resulta en un aumento de las concentraciones requeridas durante el procesamiento inicial.

La encapsulación de los biocidas en los materiales inorgánicos nanoporosos es un enfoque prometedor que puede superar algunos de estos problemas y podría ser apropiado para la obtención de una protección a largo plazo contra el ataque de hongos a las pinturas expuestas al medio ambiente. El biocida adsorbido en las matrices porosas podría ser liberado sólo a demanda debido a que las interacciones de adsorción entre las moléculas de adsorbato y la matriz inorgánica hacen al biocida más resistente a la lixiviación, M. Edge, et al. (2001).

En este estudio, se utilizaron sílices mesoporosas como matrices para la estabilización de biocidas basados en isotiazolinonas y se evaluaron sus propiedades antifúngicas frente a *Aspergillus Niger*. Las matrices utilizadas (SBA-15 y MCF) son materiales silíceos amorfos con diámetro de poro entre 2nm y 50nm. Su alta porosidad le confiere a estos materiales una elevada superficie específica. Estas dos propiedades los convierten en posibles matrices para encapsular moléculas voluminosas.

### **Metodología:**

## SEXTAS JORNADAS DE INGENIERÍA QUÍMICA SUSTENTABLE

Villa Dominico - 28, 29 y 30 de Septiembre 2016

Los reactivos utilizados en este estudio fueron: El copolímero de tres bloques, de fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  (Pluronic P123, MW: 5800, Aldrich), tetraetoxisilano (TEOS, 98%, Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, 37%, Anedra).

Se sintetizaron dos tipos de matrices porosas: SBA-15 y espuma sílice mesocelular (MCF) siguiendo la metodología descrita por D. Zhao, et al. (1998). El Pluronic fue utilizado como estructurante para la SBA-15 y Pluronic/mesitileno para la MCF. En ambos casos el tetraetoxisilano fue utilizado como fuente de sílice.

Para caracterizar los materiales se utilizaron los siguientes equipos: Microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips 505. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Leo EM-910 operado a 120 kV. Difractómetro modelo XEUSS 1.0 XENOCSS (Grenoble) con radiación de CuK $\alpha$  (1.5419 Å) para la difracción de rayos x a bajo ángulo (SAXS). La adsorción-desorción de nitrógeno se llevó a cabo a la temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C) usando el equipo Micrometrics ASAP 2020. Antes de la adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 100 °C y con vacío, con una presión inferior a  $3 \times 10^{-2}$  mm Hg por 12 h. El área superficial se calculó con la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El diámetro de poro se obtuvo por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El volumen de poro se extrajo del punto  $P/P_0 = 0.989$ . Para los espectros FTIR se utilizó el equipo Shimadzu IR Affinity-1 y se midió en el rango de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo sumergiendo los materiales en una solución de biocida comercial (metilisotiazolinona 0.375 %p/p y 1.125 %p/p clorometilisotiazolinona.). La concentración del biocida se midió por espectroscopía UV-vis a 274 nm (UV-1800 Shimadzu, Japan). A la SBA-15 y la MCF con el biocida incorporado se los denominó SBA-15/bio y MCF/bio respectivamente.

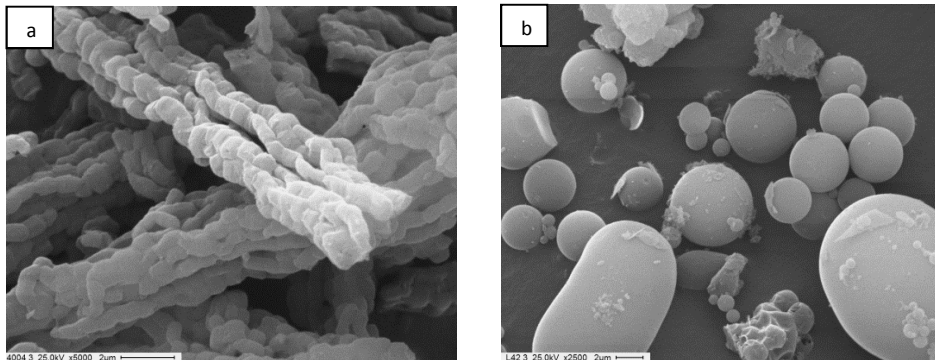
Para evaluar el desempeño de SBA-15/bio y MCF/bio frente a *Aspergillus Niger*, se utilizó el método de concentración mínima inhibitoria (CMI), que

se define como la concentración mínima a la que el biocida lleva la tasa de multiplicación de hongos a cero. Este valor se determinó por el método de dilución en agar, dejando el agar con el hongo inoculado por 48hs. J. Hindler, (2004).

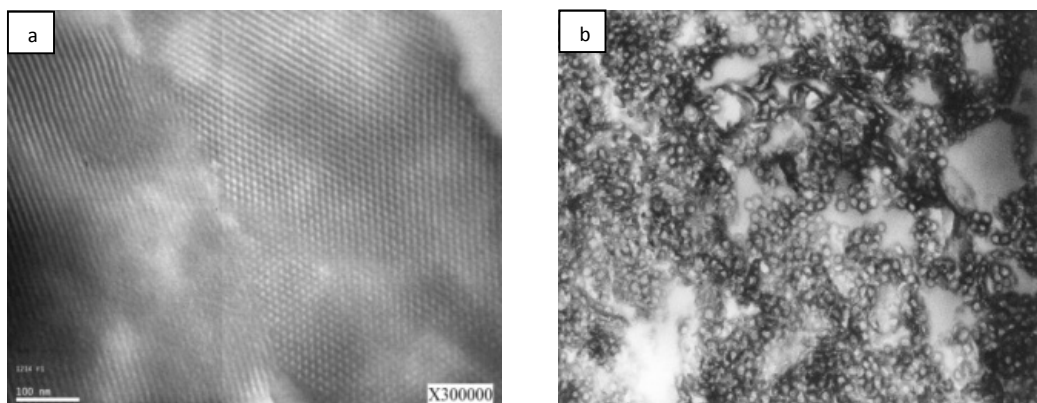
**Resultados y análisis:**

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

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



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

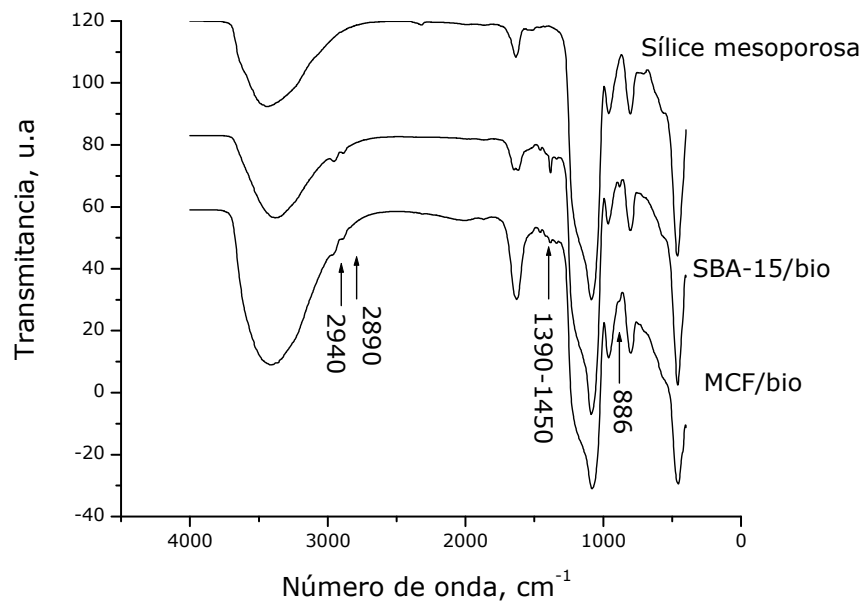


**Figura 2.** Micrografías TEM de SBA-15 (a) y MCF (b).

En ambos soportes, la adsorción del biocida conduce a una disminución significativa de las propiedades texturales (Tabla 1), indicando la presencia del adsorbato dentro de los mesoporos. Adicionalmente, los espectros FTIR de los materiales cargados con el biocida muestran bandas atribuidas a las isotiazolinonas (Fig. 3). Las bandas en 2940, 2890 y 886  $\text{cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones por estiramiento del C-H mientras que las bandas de vibración por flexión del C-H se observan en el intervalo 1450-1390  $\text{cm}^{-1}$ , G. Mille, et al. (1978). Las sílices que presentan desorden estructural y altos valores de área superficial son las matrices más eficaces para la encapsulación biocida.

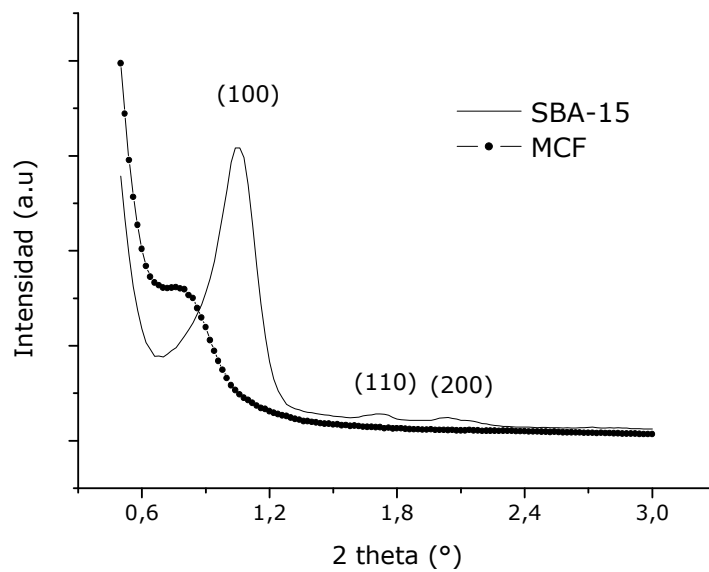
	S BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vol. Poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño de poro (nm)
SBA-15	578	0.48	3.5
MCF	713	0.71	4.0
SBA-15/bio	291	0.32	3.2
MCF/bio	415	0.51	3.6

**Tabla 1.** Propiedades texturales



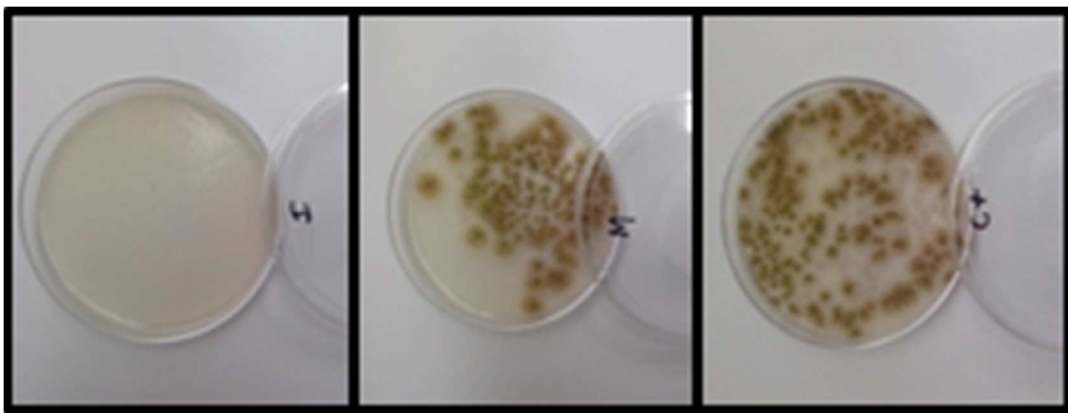
**Figura 3.** Espectro FTIR de los materiales antes y después de la adsorción del biocida.

En la fig. 4 se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos x a bajos ángulos. Para la SBA-15 se observa el pico característico correspondiente al plano (100) de su estructura en  $2\theta=0.98^\circ$  y dos reflexiones de menor intensidad correspondientes a los planos (110) y (200). Esto concuerda con lo reportado por D. Zhao, et al. (1998). Para la MCF se obtuvo un pico a valores de  $2\theta$  de  $0.76^\circ$  indicando la existencia de mesoporos de mayor tamaño, es sabido que el incremento en el diámetro de poro desplaza la posición del plano (100) a valores de  $2\theta$  más bajos. Además, el pico observado en la MCF es más ancho que el de la SBA-15 en el mismo plano, lo que es indicativo de desorden en la estructura de los poros. Los resultados obtenidos por difracción de rayos x son consistentes con los obtenidos en las imágenes TEM.



**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos x de la SBA-15 y MCF

Se realizó la prueba microbiológica para SBA/bio y MCF/bio. Se determinó la CMI para crecimiento de *Aspergillus Niger*. En el caso de la SBA-15, no se observa crecimiento para concentraciones de biocida mayores a 560ppm (Fig.5), mientras que para la MCF la CMI fue de 2000 ppm. Esto puede explicarse considerando la geometría de poro de los materiales sintetizados. La MCF posee una forma de poro denominada "tintero" mientras que la SBA-15 tiene poros cilíndricos. Esta diferencia inicialmente permitirá una mayor capacidad de adsorción para la MCF, pero en el proceso de desorción el poro de la SBA-15 facilita el camino difusional del biocida.



**Figura 5.** Crecimiento de *A. Niger* con biocida encapsulado en SBA-15: 560ppm de biocida (Izquierda), 280 ppm de biocida (centro), 140 ppm de biocida (derecha).

## SEXTAS JORNADAS DE INGENIERÍA QUÍMICA SUSTENTABLE

Villa Dominico - 28, 29 y 30 de Septiembre 2016

### **Conclusiones:**

Se obtuvieron materiales silíceos mesoporosos con distinto grado de ordenamiento por el agregado de mesitileno. Comparando los resultados de los FTIR del material previo a la adsorción y postadsorción, muestran que el biocida conserva su estructura original dentro de los poros del material. La encapsulación proporciona un método para reducir la concentración del antifúngico utilizado en productos y su lixiviación en el ambiente.

### **Agradecimientos**

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

### **Referencias**

- D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Sci.* 279, 548–552, 1998.
- G. Mille, J.L. Meyer, J. Chouteau, "Δ-2 thiazoline et alkyl-2 Δ-2 thiazolines: etude vibrationnelle infrarouge et raman conformation", *J. Mol. Struct.* 50, 247-257, 1978.
- J. Hindler, "Clinical Microbiology Procedures Handbook", Washington DC, USA: American Society for Microbiology, 2004.
- L. Coulthwaite, K. Bayley, C. Liauw, G. Craig, J. Verran, "The effect of free and encapsulated OIT on the biodeterioration of plasticised PVC during burial in soil for 20 months", *Int. Biodeter. Biodegr.* 56, 86–93, 2005.
- M. Edge, N.S. Allen, D. Turner, J. Robinson, Ken Seal, "The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings", *Prog. Org. Coat.* 43, 10–17, 2001.