

Tesista: Hugo Fernando Giraldo Mejía

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Desarrollo y evaluación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de interés biotecnológico preparados a partir de la química sol-gel”

Director de tesis: Dr. Sergio Antonio Pellice

Co-director: Dr. Raúl Procaccini

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 26 de marzo de 2018

Jurados:

Dra. Nora Pellegrini (UNR-CONICET, IFIR)

Dra. Mónica Alicia Fernández Lorenzo de Mele (UNLP-CONICET, INIFTA)

Dra. Silvia Ceré (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

Resumen

En el presente trabajo se han desarrollado y evaluado materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en tetraetoxisilano (TEOS) y en glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) modificados con cargas de nanoarcilla sintética tipo esmectita denominada Laponite® S482 y dopados con una fuente de plata iónica.

En la primera parte de esta tesis se presentan los procesos de síntesis y caracterización de los diferentes soles híbridos precursores utilizados en el desarrollo de la investigación. La metodología de síntesis incluye etapas de exfoliación y funcionalización, mediante reacciones de silanización entre las nanopartículas de arcilla y el organosilano GPTMS, y una etapa de condensación hidrolítica posterior con TEOS en medio ácido.

De acuerdo a los parámetros del proceso de síntesis y las características de los reactivos utilizados, durante el proceso de desarrollo y optimización del material diseñado se ha obtenido una secuencia de tres materiales híbridos cargados con nanoláminas de arcilla con diferentes grados de silanización y sintetizados bajo catálisis ácida con diferentes niveles de pH.

Uno de los pasos principales para la síntesis del material obtenido en este trabajo es la reacción de *grafting*, previa a la síntesis hidrolítica, entre el GPTMS y la nanoarcilla sintética. La efectividad de este proceso tiene la finalidad de compatibilizar las nanopartículas inorgánicas con la matriz híbrida del recubrimiento y permitir un grado de exfoliación óptimo.

El proceso de silanización, o *grafting*, y los recubrimientos obtenidos por la técnica de *dip-coating*, fueron analizados por medio de técnicas de caracterización estructural que permitieron evaluar la estabilidad, intercalación y exfoliación de las nanoláminas de arcilla

dentro de los materiales híbridos. Del mismo modo, se determinó el efecto de las nanoláminas de arcilla sobre el desarrollo y estabilidad de las nanopartículas formadas a partir de los iones de plata introducidos en la formulación de los materiales.

Mediante técnicas de caracterización electroquímica y de ensayos de lixiviación en agua se estudiaron las propiedades de permeabilidad e integridad estructural de los recubrimientos, así como, la relación entre el contenido de nanoarcillas y la liberación de plata iónica desde las matrices híbridas.

Finalmente, el comportamiento antibacteriano de los recubrimientos híbridos funcionalizados frente a cultivos de *E. coli*, fue evaluado mediante diferentes ensayos microbiológicos obteniendo resultados muy prometedores que permiten suponer que el recubrimiento nanocompuesto desarrollado actúa como reservorio de plata iónica, confiriendo el efecto antibacteriano a largo plazo, constituyendo así un material con alto valor en el campo biotecnológico.

Abstract

In the development of the present work, hybrid organic-inorganic materials, based in tetraethoxysilane (TEOS) and glycidoxypopyl-trimethoxysilane (GPTMS), modified with synthetic clay nanoparticles (Laponite® S482) and doped with ionic silver, were developed and studied.

In the first part of this thesis, the synthesis processes and characterization of the different precursor hybrid sols developed throughout this research work are presented. Synthesis methodology includes stages of exfoliation and functionalization, through silanization reactions between clay nanoparticles and GPTMS organosilane, and a subsequent hydrolytic condensation stage with TEOS in acidic medium.

According to the parameters of the synthesis process and the own characteristics of the used reagents, along of the development process and optimization of the designed material, a sequence of three hybrid materials, loaded with clay nanosheets with different silanization degrees and synthesized under acidic catalysis at different pH values, had been obtained.

One of the main steps involved in the synthesis of the obtained materials is the grafting reaction performed between GPTMS and the synthetic nanoclay. Effectiveness of such grafting process has the objective of facilitate the compatibility between the inorganic nanoparticles and the surrounding hybrid matrix and allow an optimum exfoliation degree. At this point it is a key factor to understand the mechanisms of reaction and bonding between organosilane and clay nanosheets.

Grafting process by silanization, and coatings obtained by the dip-coating technique, were analyzed by means of structural characterization techniques allowing the evaluation of stability, intercalation and exfoliation of clay nanosheets within the hybrid materials. In the same way, the effect of clay nanosheets on the growing and stability of nanoparticles developed from silver ions was determined.

Through electrochemical technics and lixiviation tests performed in steady water, permeability properties and structural integrity of coatings, were studied, as well as the relationship between the nanoclays content and the silver release.

Finally, the antibacterial behavior of functionalized hybrid coatings was evaluated by means of different microbiological tests against *E. coli* cultures. Very promising results were obtained, which allows assuming that the developed nanocomposite coating works as an ionic silver reservoir, conferring the antibacterial effect in the long term and granting it a very important biotechnological value.