

Tesista: Vanessa Carolina Volcanes Moreno

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

Tema: “Desarrollo de materiales mesoporosos nanocompuestos para su aplicación en tecnologías médicas, sanitarias y de saneamiento ambiental”

Director de tesis: Dr. Sergio A. Pellice

Co-director: Dr. Raúl A. Procaccini

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 08 de julio de 2025

Jurados:

Dr. Josefina Ballarre (CdS, INTEMA-UNMdP)

Dra. María Soledad Legnoverde Rey (Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata)

Dra. Gabriela Inés Lacconi (Universidad Nacional de Córdoba)

RESUMEN

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)-triethoxisilano (APTES) para modificar superficialmente las nanopartículas con grupos –NH₂, obteniendo nanopartículas denominadas como MSN-NH₂.

Una vez obtenidas, las MSN-NH₂ 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 isothermas de adsorción. Complementariamente, el proceso de adsorción de Ag⁺ en medio acuoso también se estudió mediante ensayos de conductimetría en corriente continua. Finalmente, se estudió la estabilidad del sistema MSN-NH₂/Ag⁺ y el proceso de degradación orgánica y reducción térmica de los iones de plata que lleva a un sistema inorgánico compuesto de nanopartículas MSN-Ag⁰.

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⁺. 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⁺ en el recubrimiento, tanto mediante la incorporación vía el dopado de la matriz como pre-adsorbida en las nanopartículas MSN-NH₂. Alternativamente, se estudiaron sistemas nanocompuestos en los que la plata fue incorporada en forma de nanopartículas metálicas soportadas en sílice mesoporosa (MSN-Ag⁰).

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⁺ 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.

ABSTRACT

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 –NH₂ groups, yielding MSN-NH₂.

The MSN-NH₂ were then loaded with silver ions (Ag⁺), and the adsorption process was studied in detail in both ethanolic and aqueous media through adsorption isotherms. Complementarily, Ag⁺ adsorption in aqueous medium was investigated by direct-current conductimetry. The stability of the MSN-NH₂/Ag⁺ system was further examined, along with the organic decomposition and thermal reduction of silver ions, leading to an inorganic MSN-Ag⁰ 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⁺ ions) were analyzed. A hybrid matrix based on the hydrolytic condensation of TEOS and glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), corresponding to the sol TG, was selected. Strategies were evaluated to maximize the stable incorporation of Ag⁺ into the coatings, either through matrix doping or pre-adsorption in amino-functionalized mesoporous silica (MSN-NH₂). Alternatively, nanocomposite systems were studied in which silver was incorporated as metallic nanoparticles supported on mesoporous silica (MSN-Ag⁰).

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⁺ 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.