

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag A RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ POR LAS TÉCNICAS DE DOPADO E IMPREGNACIÓN

COMPARATIVE STUDY OF Ag NANOPARTICLES INCORPORATION IN TiO₂ COATINGS BY DOPING AND IMPREGNATION TECHNIQUES.

M. V. Roldán¹, P. De Oña², Y. Castro³, R. Grau², A. Durán³ y N. Pellegrini¹

¹Laboratorio de Materiales Cerámicos – FCEIyA – IFIR – CONICET - UNR, Av. Pellegrini 250, 2000, Rosario, Argentina

²Facultad de Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas – UNR – CONICET, Suipacha 531, 2000, Rosario, Argentina

³Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, España

e-mail: pellegrini@fceia.unr.edu.ar

Recibido: 19/12/12 – *Aprobado:* 09/08/13

En el presente estudio se incorporan nanopartículas de Ag sintetizadas mediante un proceso coloidal a recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ mediante el dopado de los precursores sol-gel. En otra técnica, los recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ se impregnaron con iones Ag⁺ para luego producir la foto-reducción. La caracterización de las nanopartículas de Ag se hizo por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X con haz rasante (GXR) y espectroscopia UV-Visible antes y después de incorporarse a los distintos soles, observando que el estado de oxidación depende del entorno. También se estudiaron recubrimientos con estructura jerarquizada mediante la combinación de las distintas composiciones y se los analizó por TEM, GXR y degradación fotocatalítica de naranja de metilo. Se observó una intensa actividad fotocatalítica bajo iluminación UV. El factor clave en la eficiencia fotocatalítica de los sistemas de recubrimientos multicapas reside en el estado metálico de las nanopartículas de Ag que pueden reducir la recombinación de los electrones y agujeros foto-generados los cuales incrementan la eficiencia en la transferencia de portadores de carga. La mejor eficiencia fue obtenida para los sistemas SiO₂/Ag-TiO₂ denso y mesoporoso impregnados y Ag-SiO₂/TiO₂ mesoporoso dopado con un porcentaje de degradación 36% mayor que la referencia de los sistemas no dopados. Finalmente se realizaron ensayos bactericidas, revelando una potente actividad bactericida en el caso de las tres cepas estudiadas, notablemente aumentada para todas las muestras dopadas con Ag.

Palabras Claves: fotocatalisis, bactericida, titania, nanopartículas metálicas

In the present study, Ag NPs have been synthesized by colloidal process and incorporated into SiO₂ and TiO₂ coatings by doping of sol-gel precursors. In other technique, SiO₂ and TiO₂ films were impregnated by Ag⁺ ions and then they were photoreduced. Ag nanoparticles characterization was carried out through Transmission Electron Microscopy (TEM), Grazing X-ray diffraction (GXR) and UV- visible spectroscopy before and after being combined with the different sols, observing that the oxidation state of Ag NPs depends on the environment. Coatings doped with Ag nanoparticles were also prepared with hierarchical structures built by combining the different composition and analysed by TEM, GXR and photocatalytic degradation of methyl orange. High photocatalytic efficiency was observed under UV illumination. The key factor in the photocatalytic efficiency of the multilayer coating systems resides in the metallic state of Ag NPs that could reduce the recombination of photo-generated electrons and holes thus increasing the transfer efficiency of the charge carriers. The best efficiency was obtained for SiO₂/Ag-TiO₂ dense and mesoporous impregnated and Ag-SiO₂/TiO₂ mesoporous system with a percentage of degradation 36 % higher than the reference of non-doped systems. Finally, bactericide assays were performed, showing a strong bactericide activity over the three strains tested, remarkably increased for all the samples doped with Ag.

Key Word: photocatalysis, bactericide, titania, metal nanoparticles

I. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio o titania (TiO_2) es un material semiconductor ampliamente utilizado en la purificación de aguas y aire ya que posee actividad fotocatalítica y biocida que permite la degradación de contaminantes orgánicos perjudiciales y la eliminación de agentes patógenos como bacterias. Por todo esto, en conjunto con sus excelentes propiedades ópticas el TiO_2 resulta un material de interés para ser aplicado en ambientes sanitarios, interiores de edificios, etc⁽¹⁾.

El proceso de fotocatalisis se basa en la activación por radiación en el UV de la formación de pares electrón-agujero (e^-/h^+). Estos pares difunden en la superficie de la titania reaccionando con agua adsorbida, grupos hidroxilos y oxígeno molecular generando radicales activos que reaccionan con los compuestos orgánicos⁽²⁾. Con el objeto de mejorar esta velocidad de reacción y la eficiencia fotocatalítica se han abordado distintas estrategias sobre este material como por ejemplo la modificación de la estructura cristalina para la generación de vacancias⁽³⁾. Por otro lado, para la obtención del mismo en forma de recubrimiento, se han empleado distintas técnicas⁽⁴⁾ pero entre todas la de sol-gel presenta muchas ventajas ya que permite la obtención de capas con estructuras controladas como ser mediante el uso de surfactantes por el método EISA (*Evaporation Induced Self-Assembly*) que logra estructuras mesoporosas con altísima área específica⁽⁵⁾ mejorando de esta manera la actividad catalítica. Los materiales mesoporosos así obtenidos son de alta aplicabilidad y mejoran las prestaciones actuales de las zeolitas por el control de tamaño de poro logrado.

Por otro lado, la incorporación de metales nobles a la estructura mejora la actividad fotocatalítica a través de la reducción de la velocidad de recombinación e^-/h^+ , la disminución del band-gap u otros fenómenos asociados a la absorción del plasmón de superficie⁽⁶⁾. Varios autores incorporaron nanopartículas de Ag en recubrimientos de TiO_2 (en fase anatasa), para mejorar la actividad fotocatalítica y biocida, ya que estas alteran la estructura de la titania mejorando la eficiencia de la separación de pares electrón-agujero fotogenerados y mejorando la eficiencia en la transferencia de los portadores de carga al material circundante.

Además, la propiedad antimicrobiana de la plata es bien conocida en biología y está relacionada con la cantidad y la velocidad de liberación de sus cationes. En su estado metálico es inerte pero reacciona con la humedad en la piel y el fluido de las heridas y se ioniza. La plata ionizada es altamente reactiva, ya que se une a proteínas de los tejidos y provoca cambios estructurales en la pared celular bacteriana y la membrana nuclear que lleva a la distorsión y la muerte celular. La plata también se une al ADN y ARN bacteriano y los desnaturaliza inhibiendo la replicación bacteriana.

En este trabajo las cepas utilizadas para la determinación de las propiedades antimicrobianas de los materiales obtenidos fueron *Escherichia coli enterohemorrágica* (ECEH), *Staphylococcus aureus* y *Listeria monocytogenes*. La ECEH es un patógeno Gramnegativo, que produce una toxina citotóxica que

actúa en el colon. La *S. Aureus* es una bacteria Grampositiva que puede producir una amplia gama de enfermedades, que van desde infecciones cutáneas y de las mucosas a enfermedades de riesgo vital, como meningitis, sepsis, endocarditis o neumonía. En la actualidad, este microorganismo se encuentra como el principal causante de las infecciones hospitalarias. *Listeria monocytogenes* es un bacilo Grampositivo patógeno causante de infecciones alimentarias muy virulentas que es capaz de proliferar en un amplio rango de temperaturas (1 °C a 45 °C) y una elevada concentración de sal.

El objetivo de este trabajo fue obtener e incorporar nanopartículas de Ag coloidales (Ag NPs) en recubrimientos combinados de SiO_2 denso y de TiO_2 denso y mesoporoso preparados por la técnica sol-gel y EISA. Se comparan dos métodos de incorporación de las Ag-NPs a los recubrimientos: **1-dopado**) preparación *ex-situ* de las Ag NPs por técnicas coloidales seguida de su adición al precursor sol-gel de los recubrimientos, y **2-impregnación**) obtención de los recubrimientos seguido de impregnación del recubrimiento con Ag^+ con posterior fotorreducción. Se estudió la actividad fotocatalítica de las distintas combinaciones de recubrimientos dopados con Ag-NPs mediante degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV mostrando una altísima eficiencia. Además se completó el estudio verificando la actividad biocida de los distintos recubrimientos infiriéndoles un carácter multifuncional.

II. MÉTODOS

Preparación de los recubrimientos:

Los recubrimientos se obtuvieron por la técnica sol-gel a partir de un proceso de multicapas que permitió la combinación de diferentes composiciones y porosidades. En una primera etapa se prepararon recubrimientos compuestos de una capa de sílice seguida de otra de TiO_2 densa o mesoporosa sin nanopartículas de Ag como se describe a continuación.

Se prepararon soluciones precursoras de capas SiO_2 a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), etanol y agua con una relación final de 1TEOS:12EtOH:1H₂O usando HCl 0,1 N como catalizador en reflujo a 90 °C.

Las soluciones precursoras de TiO_2 se prepararon a partir de Isopropóxido de titanio (TISP, Aldrich) y ácido acético en relación molar TISP/AcOH=1, etanol y agua con una relación final de 1TEOS:12EtOH:1H₂O y usando HCl 0,1 N como catalizador.

Para obtener soluciones precursoras de films mesoporosos de TiO_2 se agregó (polietilenglicol) 20 hexadecil éter (Brij58, Sigma) como surfactante.

Todas las soluciones precursoras se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis (Jasco V-530) y GXRD (PANalytical) y la viscosidad se midió mediante un viscosímetro vibracional SV 1A de A&D Company.

Para obtener los recubrimientos con la composición final deseada (Tabla 1) los soles correspondientes se depositaron consecutivamente sobre portaobjetos de

vidrio sílico-calco-sódico por el método de *dip-coating* a distintas velocidades de extracción y recibieron un tratamiento térmico de 450°C durante 30 min (recubrimientos SiO₂) y a 10°C/min hasta 450 °C durante 1 hora (recubrimientos de TiO₂ densos y mesoporosos).

Los recubrimientos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrum 100, por espectroscopia UV-Vis, GXR, D, microscopía electrónica de transmisión (TEM, Hitachi H-7100, las muestras se tomaron a partir de pequeñas escamas retiradas mecánicamente de los recubrimientos) y elipsometría espectroscópica con un equipo WVASE32, (“Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer”, J.A. Co., Woollam M-2000UTM) para determinar espesor, índice de refracción y porosidad. La determinación de esta última se hizo usando el modelo de aproximación de medio efectivo de Bruggeman (BEMA).

Incorporación de las nanopartículas de plata a los recubrimientos:

Método 1: Dopado

En un primer paso se prepararon *ex-situ* las NPs de Ag por métodos de síntesis de química coloidal en medios continuos empleando dos modificadores superficiales (N-(3- trimetoxisililpropil)dietilentriammina (ATS, Aldrich) (Ag-ATS)⁽⁷⁾ y polivinilpirrolidona (PVP, Aldrich) (Ag-PVP)⁽⁸⁾ siguiendo técnicas desarrolladas previamente.

La caracterización de las mismas se realizó mediante TEM, espectroscopia UV-Vis y difracción de rayos X en modo haz rasante (DRX).

Para preparar recubrimientos de SiO₂ dopados con NPs de Ag a las soluciones antes descritas se les agregó NPs de Ag-ATS disueltas en etanol.

Para obtener luego recubrimientos de TiO₂ con NPs de Ag por la técnica de dopado se agregaron nanopartículas Ag-PVP a los precursores sol-gel de TiO₂.

Método 2: Impregnación

Por otro lado, la técnica de impregnación consistió en la inmersión de los recubrimientos ya sinterizados con capas de TiO₂ (denso o mesoporoso) en una solución de AgNO₃ seguida de posterior fotorreducción del catión con luz UV⁽⁹⁾ Utilizando una lámpara de 6 W (365 nm, Philips F/TL/6W/08, Holland).

En la Tabla 1 se presentan las 10 combinaciones de recubrimientos preparadas. En el esquema de la FIGURA 1 se muestra cómo quedaron las capas depositadas sobre el sustrato de vidrio común.

Actividad fotocatalítica:

La actividad fotocatalítica fue estimada a partir de la degradación de Naranja de Metilo (NM) en solución acuosa (3mg/L, pH = 2). Cada una de las muestras de la Tabla 1 se sumergieron en la solución de NM y se irradiaron con una lámpara UV de 6 W (365 nm, Philips F/TL/6W/08, Holland). Sucesivamente se tomaron alícuotas de la solución y se analizaron por espectroscopia UV-Vis siguiendo la disminución de

intensidad de la banda de 508 nm que indica la degradación del NM con el tiempo.

Tabla 1: COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

#	Composición
1	vidrio sustrato sin recubrir
2	Ag-SiO ₂
3	SiO ₂ / TiO ₂ denso
4	Ag-SiO ₂ / TiO ₂ denso
5	SiO ₂ / Ag-TiO ₂ denso
6	SiO ₂ / TiO ₂ mesoporoso
7	Ag-SiO ₂ / TiO ₂ mesoporoso
8	SiO ₂ / Ag-TiO ₂ mesoporoso
9	SiO ₂ / Ag-TiO ₂ denso impregnado
10	SiO ₂ / Ag-TiO ₂ mesoporoso impregnado

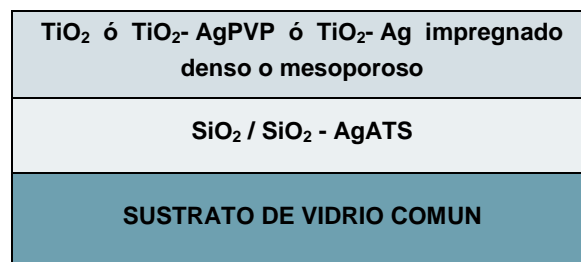


Figura 1: Esquema general de la composición de las muestras

Estudios de actividad bactericida:

Con el objeto de estudiar el comportamiento de los recubrimientos preparados como material bactericida (capacidad de causar la muerte de bacterias al estar en contacto con el material) se efectuaron una serie de ensayos. Cada recubrimiento fue limpiado con etanol y colocado en una placa de petri estéril. Se les colocó en la superficie unas gotas de un cultivo líquido de ECEH, *S. aureus* o *L. monocytogenes* alternativamente. Todas las muestras así dispuestas fueron irradiadas con lámpara UV (CLEO Professional 80W-R, con un rango de emisión entre 300 y 400 nm). Luego de 45 minutos se retiró el líquido y se contaron las unidades formadoras de colonias (UFC) sobrevivientes. Para realizar el conteo las células se observaron por contraste de fase y microscopía de fluorescencia (Axiostar Plus Microscope, Carl Zeiss Inc.). El resultado se refirió al 100% de las UFC sobrevivientes en el vidrio sin recubrimiento.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Mediante la técnica coloidal de obtención de NPs de Ag descrita anteriormente se obtuvieron nanopartículas Ag-ATS esféricas con un tamaño de $17 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$, permaneciendo estables en suspensión coloidal de color amarillo por al menos 30 días. El espectro UV-Vis mostró una banda de absorción a los 406 nm asociada a la resonancia del plasmón de superficie (LSPR) típico para NPs de $\text{Ag}^{(10)}$ (ver Figura 2).

Las nanopartículas Ag-PVP también resultaron esféricas de $7 \pm 2 \text{ nm}$ de diámetro con una banda de absorción en el espectro UV-Vis a los 402 nm (Figura 2). A partir de los espectros de difracción de RX (no mostrados aquí) se determinó que las NPs de Ag-ATS y Ag-PVP presentan una estructura cristalina *fcc*.

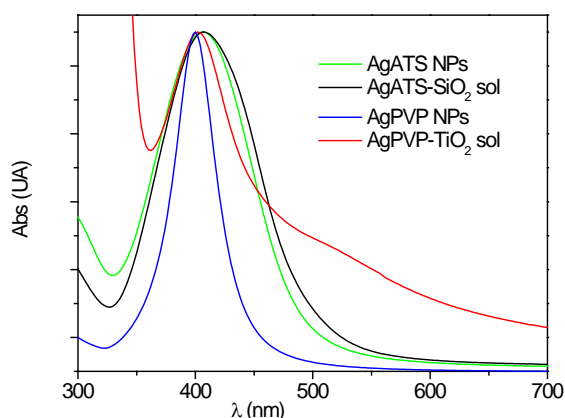


Figura 2. Espectros UV-Vis de nanopartículas coloidales y soles precursores dopados

En la Figura 2 se muestran los espectros UV-Vis de los soles dopados precursores de los recubrimientos de SiO_2 con NPs de Ag-ATS y de TiO_2 y TiO_2 con Brij58 dopados con Ag-PVP, indicando la presencia de las nanopartículas a partir de las absorciones de LSPR para cada composición.

Con estos soles se prepararon los recubrimientos multicapas dopados (método 1). Por espectrometría elipsométrica se determinó el espesor y porosidad de cada capa y para cada composición preparada. Los espesores obtenidos en las capas de SiO_2 y de SiO_2 con Ag-ATS (210 nm y 380 nm de espesor respectivamente), son suficientes para evitar la difusión de Na^+ desde el sustrato de vidrio hacia las capas de TiO_2 , preservando así las propiedades semiconductoras de este último. Los recubrimientos de TiO_2 denso y TiO_2 con Brij58 mesoporoso dopados con NPs de Ag-PVP incrementaron notablemente sus espesores al incorporar las NPs de Ag (de 90 nm a 290 nm en los densos y de 140 nm a 300 nm los mesoporosos), a causa del incremento de la viscosidad de los respectivos soles precursores. Además, en todos los recubrimientos de TiO_2 dopados con Ag-PVP se observó una disminución del índice de refracción (desde 2.09 a 1.80 aprox.) probablemente debido al aumento de porosidad proveniente del quemado de los orgánicos introducidos con las NPs.

En la Figura 3 se presentan los espectros de DRX de los recubrimientos de SiO_2 con Ag-ATS, y TiO_2 denso y mesoporoso dopados con Ag-PVP así como también los recubrimientos impregnados (método 2).

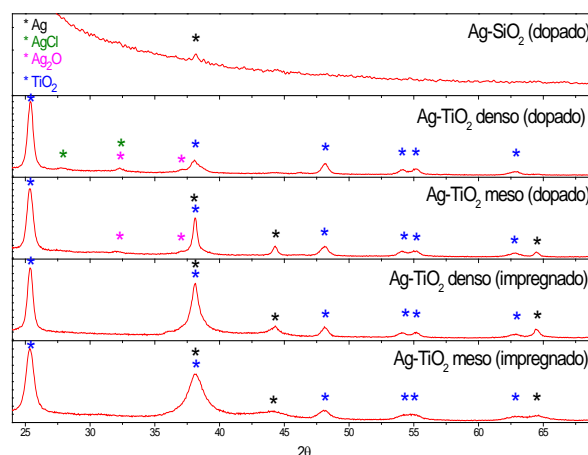


Figura 3: DRX de todos los recubrimientos monocapa sobre Si dopados e impregnados

Para el recubrimiento Ag- SiO_2 se presenta un pico a los $38,2^\circ$ correspondiente a Ag metálica, plano (111) en una estructura *fcc*. Para ambas muestras de TiO_2 dopados con Ag-PVP, se reconoce la presencia de TiO_2 en fase anatasa. El pico ancho a $38,1^\circ$ se lo atribuye a la contribución de Ag metálica junto con anatasa, mientras que los picos a $32,3^\circ$ y $37,1^\circ$ corresponden a Ag_2O y los picos a $27,8^\circ$ y $37,2^\circ$ en la TiO_2 -densa (dopada) corresponden a AgCl. Por lo tanto parte de las NPs de plata se revelaron oxidadas como Ag^+ . Para los recubrimientos de TiO_2 -Brij58 mesoporosos dopados con Ag-PVP, también se observa la presencia de anatasa y Ag metálica, además Ag_2O está presente. La presencia de Brij58 favorece la conservación de Ag^0 (metálica). Esto se debe a que en contacto con el sol precursor de TiO_2 se observó que las NPs de Ag-PVP se oxidan pero luego del tratamiento para la sinterización de los recubrimientos de TiO_2 (densos y mesoporosos), la plata se vuelve a reducir. La presencia de mayor cantidad de Ag^0 en los recubrimientos mesoporosos se debe al efecto reductor del surfactante Brij58⁽¹¹⁾. En el caso de los recubrimientos de TiO_2 impregnados (método 2) se observan claramente los picos de TiO_2 anatasa y Ag metálica sin ninguna evidencia de la existencia de otros compuestos de Ag^+ .

En las Figuras 4 y 5, se presentan las imágenes TEM de distintos tipos de recubrimientos dopados con NPs. En todos se observa la presencia de las NPs de Ag o compuestos relacionados indicadas por flechas. En los films de SiO_2 con Ag-ATS las NPs conservaron los tamaños originales de las mismas en suspensión coloidal mientras que en los films de TiO_2 y TiO_2 con Brij58 dopados con Ag-PVP, presentaron un tamaño menor. El PVP por otro lado produce un aumento de la porosidad en los films (TiO_2 con Ag-PVP) con respecto a los recubrimientos sin dopar con NPs de Ag.

Las NPs formadas en los recubrimientos mesoporosos impregnados presentaron mayor

distribución de tamaños, mientras que no se pudo registrar imágenes de nanopartículas en los recubrimientos densos impregnados por esta técnica microscópica. Sin embargo, la presencia de Ag en este último recubrimiento queda confirmada por el difractograma de RX (como se mostró previamente en la Figura 3), y del ancho de los correspondientes picos de difracción se infiere que la Ag se compone de cristales nanométricos.

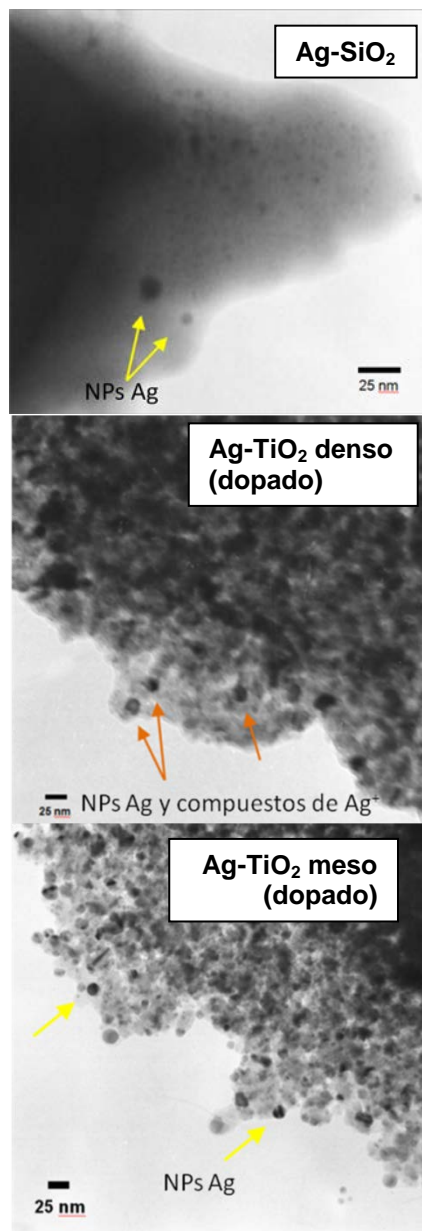


Figura 4. Imágenes TEM de recubrimientos dopados

Actividad fotocatalítica.

A continuación se presenta el estudio de actividad fotocatalítica de recubrimientos (ver Tabla 1) a través de la degradación bajo irradiación UV del Naranja de Metilo en solución acuosa. En la Figura 6 se muestran las curvas de decaimiento de la concentración del mismo en función del tiempo. La actividad fotocatalítica de la muestra de Ag-SiO_2 es despreciable mientras que

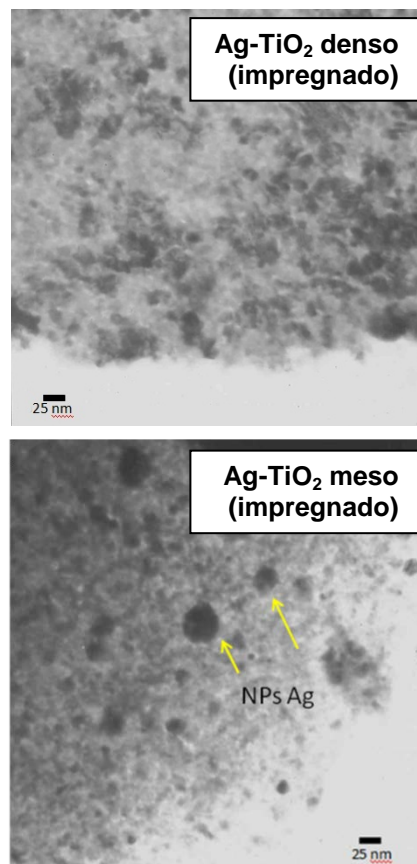


Figura 5. Imágenes TEM de recubrimientos impregnados.

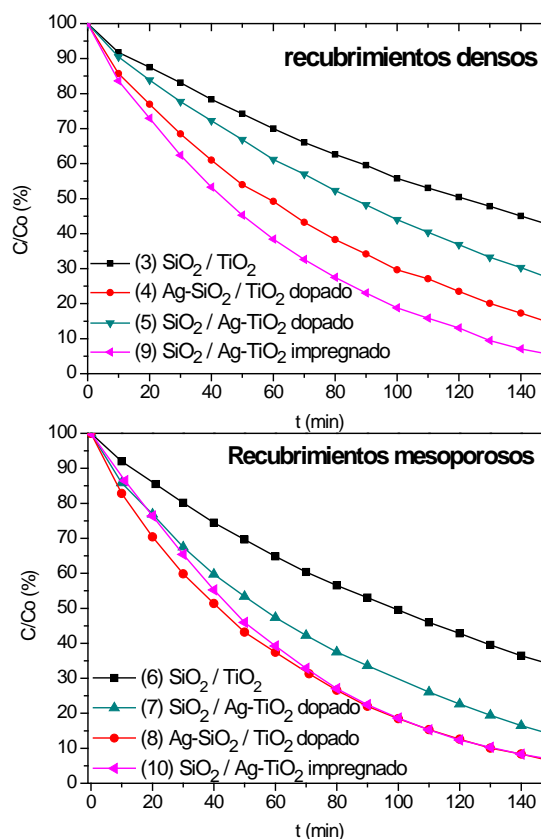


Figura 6: Cinética de degradación de naranja de metilo

la combinación de capas de SiO₂ y TiO₂ son todas activas.

La inclusión de NPs de Ag en las capas de SiO₂ y TiO₂ ya sea por dopaje o impregnación, produce en todas las muestras un incremento de la actividad fotocatalítica, indicando que las reacciones de fotodegradación y eficiencia del semiconductor (TiO₂) se potencian con las NPs de Ag.

Además la incorporación del surfactante (Brij58) provoca una mejora importante de la actividad fotocatalítica debida al incremento del área superficial específica por el aumento de la porosidad.

De entre todas las muestras, las impregnadas (método 2) se incluyen entre las de mayor velocidad de degradación de NM, degradando un 94 % del compuesto en 2h 30 min de exposición al UV. Dentro del grupo de las muestras impregnadas las características de la superficie (densa o mesoporosa) no generó diferencias en la velocidad de fotocatalisis.

Comparando las muestras dopadas (método 1) entre sí se observa que los recubrimientos mesoporosos de Ag-SiO₂/TiO₂ presentan el mejor efecto fotocatalítico llegando a una degradación del 94% seguido por las muestras de Ag-SiO₂/TiO₂ densas y de SiO₂/ Ag-TiO₂ mesoporosas con 86% de degradación a las 2 h 30 min de exposición al UV.

La actividad fotocatalítica puede ser explicada a partir de varios mecanismos posibles no excluyentes entre sí donde los fenómenos de transferencia de carga se ven reforzados por la presencia de las NPs metálicas, entre ellos: 1) aumento del tiempo de vida media de los pares e⁻/h⁺ por transferencia electrónica efectiva del TiO₂ a las NPs de Ag, 2) reforzamiento del campo electromagnético cercano por efectos de resonancia de los plasmones superficiales de las NPs y/o 3) procesos de dispersión por parte de las NPs de Ag.

El primer mecanismo podría ser más significativo para las muestras de SiO₂/Ag-TiO₂ (dopadas con NPs de Ag-PVP e impregnadas) donde el metal y el semiconductor están en contacto directo. Los mecanismos de transferencia de carga desde el TiO₂ hacia las NPs de Ag favorecen la separación entre los pares e⁻/h⁺ y evitan su recombinación incrementando el tiempo de vida media que a su vez causa el aumento de la concentración de especies reactivas. Así, más h⁺ están disponibles para oxidar compuestos orgánicos como el NM. Este mecanismo es típico de compuestos fotocatalíticos donde las NPs metálicas están en contacto directo con el material semiconductor y así permiten una rápida transferencia de carga.

En el caso de las muestras con capas de Ag-SiO₂/TiO₂ densas y mesoporosas, el reforzamiento de la actividad fotocatalítica se puede atribuir principalmente al modelo 2, debido a la producción de fuertes campos eléctricos alrededor de las NPs por efecto de la resonancia de plasmones superficiales, cuyas intensidades decrecen con la distancia. Como la velocidad de formación de pares e⁻/h⁺ en un semiconductor es proporcional a la intensidad del campo eléctrico local, la presencia de resonancia de los plasmones superficiales puede incrementar en un par de órdenes de magnitud la formación de pares e⁻/h⁺. En

todos estos casos hay certeza de que las NPs de Ag permanecieron en estado metálico, no oxidadas, desde su formación *ex-situ*, su incorporación a las soluciones precursoras y durante el posterior tratamiento térmico del sistema de SiO₂ dopado con Ag-ATS, convirtiéndose en un sistema más eficiente a la hora de incorporar NPs metálicas que las capas de Ag-TiO₂.

Aunque para el caso de las muestras de SiO₂/Ag-TiO₂ dopadas (método 1), pueden coexistir dos mecanismos, el de transferencia de cargas y el de reforzamiento del campo eléctrico local, en estas muestras la eficiencia fotocatalítica fue menor que las de Ag-SiO₂/TiO₂. Esto se atribuye principalmente a la pérdida de NPs metálicas por oxidación parcial hacia Ag⁺ causada por reacción con TiO₂ tanto en las muestras densas como en menor medida en las mesoporosas de TiO₂. En concordancia con esta hipótesis, las muestras SiO₂/Ag-TiO₂ impregnadas (método 2) donde toda la Ag se incorporó como metal cerovalente, sin presencia de compuestos relacionados a Ag⁺ resultaron las de mayor actividad fotocatalítica.

Para todas nuestras muestras el mecanismo de transferencia de carga por dispersión de fotones está descartado ya que las NPs metálicas tendrían que ser mayores a 50 nm.

En resumen, la mayor eficiencia entre las muestras densas se presenta en la muestra SiO₂/Ag-TiO₂ impregnada y entre las mesoporosas la Ag-SiO₂/TiO₂ dopada, atribuido a la mejor conservación del carácter metálico de las NPs durante la preparación de las muestras, y la SiO₂/Ag-TiO₂ impregnada.

Actividad bactericida.

En la Figura 7 se presentan los distintos recubrimientos analizados con respecto a sus actividades bactericidas para distintas cepas de bacterias. Se pudo observar que el agregado de Ag al TiO₂ aumenta el efecto bactericida, sobre todas las cepas testeadas.

Para las tres bacterias ensayadas el comportamiento fue similar, independientemente de que sean grampositivas o gramnegativas. La combinación de TiO₂ y Ag fue la más efectiva, ya sea en muestras densas como mesoporosas, por lo que la porosidad de la superficie no juega un rol determinante en la eficiencia del recubrimiento como bactericida. El dopado con Ag de la capa interna de SiO₂ produce un efecto bactericida a pesar de que el contacto con el medio de cultivo no es tan directo, e incluso, para el caso de la *Listeria Monocytogenes* muy parecido al efecto observado cuando la Ag dopa la capa externa de TiO₂ densa o mesoporosa. Para un mayor entendimiento del comportamiento bactericida de estos materiales compuestos se necesitan más experimentos y análisis.

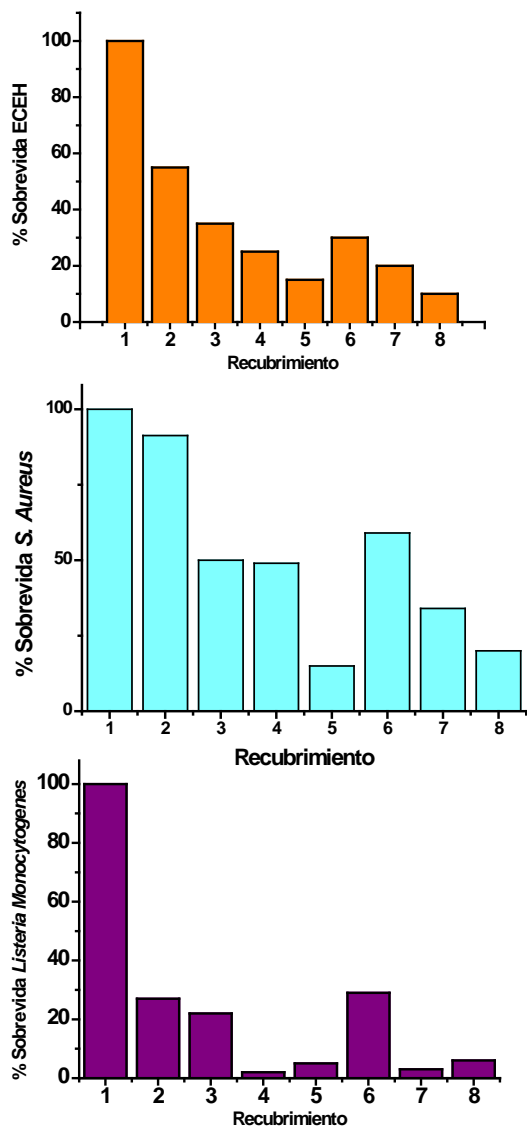


Figura 7: % de UFC sobrevivientes luego de estar en contacto durante 45 minutos con los respectivos recubrimientos

IV. CONCLUSIONES:

Se logró introducir plata metálica en recubrimientos fotocatalíticos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ haciendo uso de diferentes técnicas: dopado e impregnación.

La principal ventaja del método de dopado consiste en su capacidad de controlar el tamaño de las partículas de plata. Sin embargo, se produce una degradación parcial de las partículas durante su incorporación a la

capa de TiO_2 . A su vez, este efecto es parcialmente contrarrestado en la preparación de materiales mesoporosos debido al efecto reductor del surfactante durante el tratamiento térmico. La degradación de las partículas de plata por reacción con el TiO_2 durante la obtención del material puede evitarse incorporándolas en la capa inferior de SiO_2 .

Por su parte, el método de impregnación evita la aparición de compuestos de Ag^+ como Ag_2O o AgCl , aunque se ve reducido el control de tamaño de partícula. Todos los recubrimientos de TiO_2 exhibieron actividad fotocatalítica que se vio fuertemente reforzada por la incorporación del metal. El factor clave para lograr la mayor actividad fotocatalítica parece ser asegurar la conservación del carácter metálico de las NPs durante la preparación de las muestras.

Se estudió la actividad bactericida de las muestras dopadas y se observó que mejoró con la incorporación de las nanopartículas metálicas. En futuros experimentos esperamos encontrar un comportamiento similar en las muestras impregnadas.

Referencias

- 1 - H. Chen, C. Nanayakkara, V. Grassian. *Chem. Rev.*, **112**, 5919–5948 (2012).
- 2 - P. Pichat. *Applied Catalysis B: Environmental*, **99**, 428-434 (2010).
- 3 - A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Photoch. Photobio. A, **146**, 129-132, (2001).
- 4 - X. Chen, S. Mao. *Chem. Rev.*, **107**, 2891-2959 (2007).
- 5 - G. Soler-Illia, P. Angelomé, M. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. Bellino, E. Martínez. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **57**, 299-312 (2011).
- 6 - P. Christopher, D. Ingram, S. Linic. *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 9173-9177 (2010). Linic, P. Christopher, D. Ingram, *Nat. Mater.*, **10** 911-921 (2011).
- 7 - M.V. Roldán, L. Scaffardi, O. de Sanctis, N. Pellegri. *Mat. Chem. Phys*, **112**, 984-990 (2008).
- 8 - M.V. Roldán, H. Troiani, M. Granada, O. de Sanctis, N. Pellegri. *Anales de la Asociación Física Argentina*, **20**, 166-170. (2008).
- 9 - E. D. Martinez, M. G. Bellino and G. J. A. A. Soler-Illia. *ACS APPLIED Materials and Interfaces*, **1**, 746-749 (2009).
- 10 - K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, J. *Phys. Chem. B*, **107**, 668-677 (2003).
- 11 - A. Ismail, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **149**, 69-75(2012).