



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Estudio de dos tierras de diatomeas para su aplicación como soportes de nanopartículas de plata con actividad antimicrobiana

L. Barberia Roque^{a*}, G.P. Lopez^{ab}, M. R. Viera^b y N. Bellotti^{ac}

^a Área de Recubrimientos Antimicrobianos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), (FI-UNLP, CONICET, CICPBA) Av. 52 e/ 121 y 122 AYB La Plata, Buenos Aires, AR, B1900

^b Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, Calle 115 s/n, B1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

^c Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Avenida 122 y 60 s/n, B1900

*Correo Electrónico: l.barberia@cidepint.ing.unlp.edu.ar

Resumen

Frecuentemente hongos y bacterias logran adherirse y crecer sobre materiales estructurales y recubrimientos en sistemas protectores. El deterioro causado por la actividad vital de las biopelículas provoca pérdidas económicas y afecta la salud de las personas expuestas. El uso de nanopartículas de plata con actividad antibacteriana adsorbidas en un soporte para la formulación de pinturas busca extender la vida útil del material previniendo el biodeterioro. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de plata adsorbidas en dos tierras de diatomeas procedentes de yacimientos argentinos. Para ello se utilizó un método de síntesis verde a partir del extracto acuoso de *Senna occidentalis*. Se realizaron curvas de adsorción para ambas tierras. Además, se compararon ambas tierras y los productos de síntesis obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Se caracterizaron estos productos usando, además, FT-IR, difracción de rayos X y EDS. Se determinó la actividad antibacteriana frente a *E. coli* y *S. aureus*. Los resultados mostraron diferencias tanto físicas como químicas entre TD1 y TD2. Esto se tradujo en mayor capacidad de adsorción de plata en el caso de TD2 lo cual propició que los productos obtenidos a partir de esta también exhibieran mayores potencialidades antimicrobianas.

Palabras clave: adsorción de plata, nanopartículas antimicrobianas, tierra de diatomeas.

Introducción

En los últimos años se ha explorado con éxito el uso de materiales bioactivos basados en nanopartículas de plata (AgNPs) frente un amplio espectro de patógenos. Una de las ventajas de su uso radica en la acción inespecífica de las nanopartículas en contacto con cualquier membrana celular microbiana lo cual evita la selección y desarrollo de cepas resistentes¹. Las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de las AgNPs, como la alta relación superficie/volumen debido al tamaño nanométrico y la carga superficial que determinan sus potencialidades antimicrobianas, también facilitan su unión con otros materiales usados generalmente como soporte. Esto último, tiende a aumentar el tiempo de vida media y la durabilidad de las nanopartículas, protegiéndolas de los efectos de su alta reactividad y tendencia a la oxidación. No obstante, esta unión interfiere en la estrecha interacción de las nanopartículas con las membranas celulares². Se han estudiado varios métodos como la impresión, la adsorción sobre materiales como sílices y matrices de carbono para soportar las nanopartículas manteniendo sus propiedades de interés. En este trabajo se estudiaron dos tierras de diatomeas (TDs) como soportes para la adsorción de iones plata y su posterior reducción a AgNPs mediante síntesis verde para ser aplicadas como aditivo antimicrobiano en la formulación de pinturas.

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Materiales y métodos

En el presente trabajo se utilizaron 2 tierras de diatomeas (TD1 y TD2). Ambas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y para conocer la composición se realizó difracción de rayos X con identificación de fases y cuantificación por refinamiento de Rietveld. Posteriormente se realizó la activación alcalina de las tierras de diatomeas dispersándolas en medio acuoso y llevando a ebullición durante 2 horas en una solución de NaOH, se realizaron lavados hasta obtener un pH cercano a 7³. Luego, se puso en contacto por 24 horas distintas cantidades de TDs con un volumen de solución de nitrato de plata 10⁻²M, se determinó la concentración de plata por medio de la titulación del sobrenadante (método de Möhr) para luego poder calcular la cantidad de plata adsorbida. La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo poniendo en contacto las TDs/Ag con el extracto acuoso de *Senna occidentalis*. Luego, se observaron las estructuras obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) lo cual permitió observar la forma y tamaño de las nanopartículas y su distribución en los gránulos de las TDs. Se realizó microscopía electrónica de barrido acoplada a EDS. Además, se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Por último, se evaluó su actividad antimicrobiana mediante el método de difusión en agar, frente a *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 1122. Estas cepas bacterianas son recomendadas por ATCC para la prueba con sustancias antimicrobianas.

Resultados y discusión

Los resultados mostraron que las TDs poseían diferentes grados de conservación de las estructuras originales de las diatomeas, siendo TD2 la que conserva mayor cantidad de estructuras características. Se dilucidó que TD1 está compuesta fundamentalmente por fases cristalinas de Cuarzo (SiO₂) que representa el 55% de la estructura del producto y Pirofilita Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ que representa el 36%. Mientras que en TD2 el Cuarzo representa el 11% y los componentes mayoritarios son Calcita (CaCO₃) al 38% y 26% de Plagioclasia ((Na Ca) (Si,Al)₄O₈). Se determinó que TD2 fue más eficiente al adsorber los iones plata del sistema dado que no fueron detectables con cantidades bajas (2,5-5g de TD) en comparación con TD1.

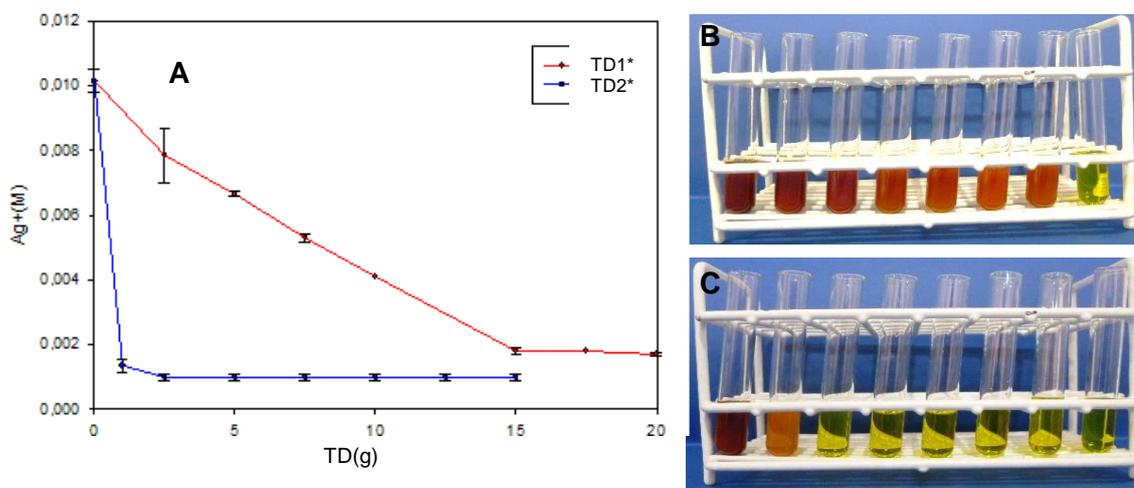


Figura 1: Gráfico de concentración de iones Ag⁺ en el sobrenadante en función de las distintas cantidades agregadas de las TD1 Y TD2 (A). Registros fotográficos de la aplicación del método de Möhr en el sobrenadante TD1(B) y TD2(C) aparición de ppdo naranja (Ag₂CrO₄) evidencia la presencia de iones Ag⁺

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

En el caso de TD1 la plata fue siempre detectable en el sobrenadante, no obstante, se observaron cantidades constantes a partir de los 15g de TD1, estos resultados se muestran en la Figura 1. A partir de esto se obtuvieron las TDs/Ag rotuladas como TD1A15 y TD2A5. La cantidad de plata adsorbida en TD1A15 y TD2A5 resultó de 4,0 y 14,8 mg por cada gramo de TD, respectivamente. A partir de estos resultados se realizó la síntesis de las AgNPs y se obtuvieron: TD1A15N y TD2A5N. Mediante la MET se pudieron observar estructuras como la que se muestra en la Figura 2, donde se puede ver la tierra de diatomeas, asociada a las AgNPs. Se obtuvieron nanopartículas de forma cuasi-esféricas de tamaño menor a 40 nm, esto coincide con resultados previos obtenidos mediante este método de síntesis verde⁴. El EDS permitió detectar la plata en TD1A15N siendo 0,3% de la masa superficial y en el caso de TD2A5N fue de 0.9%. esto corrobora los resultados del proceso de adsorción. Los espectros de FTIR no muestran cambios significativos entre las TDs. El ensayo de difusión en agar evidenció actividad positiva de todos los sólidos evaluados (TD1A15 y TD1A15N, TD2A5 y TD2A5N) frente a ambas bacterias destacándose en este caso los productos obtenidos a partir de TD2, lo cual puede estar relacionado con la mayor cantidad de plata que contienen. En comparación con un trabajo previo pudo constatar que se mantiene el amplio espectro de actividad antimicrobiana si bien se observa una disminución del halo de inhibición en relación con las AgNPs libres. Esto puede deberse en gran medida a la disminución de la capacidad de difusión de las AgNPs al estar asociadas a la TD lo cual resulta beneficioso en cuanto a su retención en el material.

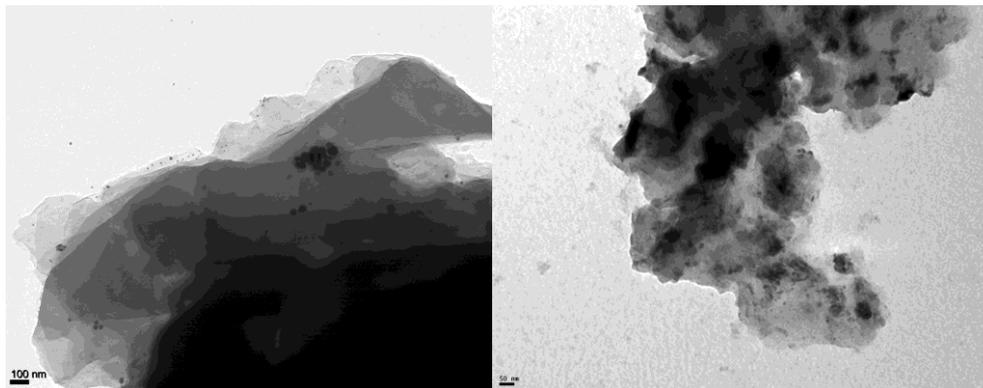


Figura 2: Imágenes de MET correspondientes a TD1A15N 80000x y TD2A5N 10000x respectivamente.

Conclusiones

TD1 y TD2 pueden ser aplicadas como soportes para la adsorción de plata y la posterior síntesis verde de nanopartículas. TD2 adsorbe mayor cantidad de iones plata en las mismas condiciones que TD1 lo cuál podría estar asociado a las diferencias de composición química y a los grados de conservación de la estructura microporosa original de las diatomeas. Con este método se logró mantener las potencialidades antibacterianas de las AgNPs.

Referencias

- 1- Elbourne A., Crawford R.J., Ivanova E.P., *Nano-structured antimicrobial surfaces: From nature to synthetic analogues*, J. Colloid Interface Sci. (2017).
- 2- Zheng K., Setyawati M.I., Leong D.T., Xie J., *Antimicrobial silver nanomaterials*, Coord. Chem. Rev. (2018).
- 3- Fernández M.A., Bellotti N., *Silica-based bioactive solids obtained from modified diatomaceous earth to be used as antimicrobial filler material*, Mater. Lett. 194 (2017) 130-134.
- 4- Barberia-Roque L., Obidi O.F., Gámez-Espinosa E., Viera M., Bellotti N., *Hygienic coatings with bioactive nano-additives from Senna occidentalis-mediated green synthesis*, NanoImpact. (2019).