

## EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LA IGNIMBRITA EMPLEANDO GEL DE POLISILOXANO FUNCIONALIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Rosa Aída Balvín Beltrán<sup>a</sup>, Julia Lilians Zea Álvarez<sup>a,b</sup>, Corina Vera Gonzales<sup>a,b</sup>,  
Luis De Los Santos Valladares<sup>c,d,e</sup>, María Elena Talavera Núñez<sup>\*a,b</sup>

### RESUMEN

En la presente investigación presentamos un compuesto de polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (NPs-Ag). Se sintetizó NPs-Ag, por reducción de una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), las NPs-Ag se caracterizaron por el método espectrofotométrico UV-visible, encontrando que entre 400 – 410 nm se formó el típico pico de las NPs-Ag por la resonancia de plasmón superficial. En el análisis por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de las NPs-Ag se encontró una distribución polidispersa con dos poblaciones de 59,78 nm en un 70 % y de 4,33 nm en un 30%. Seguidamente, se sintetizó el gel de polisiloxano por hidrolización de clorosilano, usando como disolvente éter dietílico, el polisiloxano obtenido se caracterizó por espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En el espectro se observan picos en la región de  $1258,88 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al metilo, entre  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  un pico correspondiente al enlace Si-O-Si y una banda a  $792,10 \text{ cm}^{-1}$  característica de los siloxanos, confirmando la presencia del polisiloxano.

Se funcionalizó el gel de polisiloxano (PS) con NPs-Ag, obteniéndose un gel de color amarillo lechoso, debido a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales. El análisis por DLS del gel de PS-NPs-Ag, mostró una distribución monodispersa con un tamaño promedio de 158,7 nm en un 100 %, debido a que el gel incluye en su estructura las NPs-Ag. Se caracterizó el gel de PS-NPs-Ag por FTIR observándose un pico entre  $1000$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al Si-O-Si y una banda a  $803,33 \text{ cm}^{-1}$  propia de los siloxanos; asimismo, se observa una banda de absorción a  $3384 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las NPs-Ag. En el análisis termogravimétrico (TGA) del gel de PS-NPs-Ag se muestra que a la temperatura de  $374,96^\circ\text{C}$  alcanza el punto de fusión, característico de un polisiloxano y a  $630,22^\circ\text{C}$  la muestra se descompone. Mediante

---

<sup>a</sup> Departamento Académico de Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Código Postal: 04001. Email: mtalaveran@unsa.edu.pe.

<sup>b</sup> Laboratorio de preparación, caracterización e identificación de nanomateriales (LAPCI-NANO) de la UNSA.

<sup>c</sup> School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, No 11, Lane 3, Wenhua Road, Heping District, Shenyang 110819, People's Republic of China.

<sup>d</sup> Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J. Thomson Ave., Cambridge CB3 0HE, UK.

<sup>e</sup> Laboratorio de Materiales Funcionales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14.0149, Lima, Perú.

Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se encontró una concentración de plata de 5,2 ppm. Por SEM-EDX se observa la morfología típica del gel de PS-NPs-Ag, además se observa una señal que corresponde a la presencia de plata.

**Palabras clave:** funcionalización, polisiloxano, nanopartículas de plata, gel

## FUNCTIONALIZATION OF THE POLISILOXAN GEL WITH SILVER NANOPARTICLES AND ITS CHARACTERIZATION

### ABSTRACT

In the present investigation we present a polysiloxane composite functionalized with silver nanoparticles (NPs-Ag). NPs-Ag was synthesized, by reduction of a silver nitrate solution ( $\text{AgNO}_3$ ) with sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), the NPs-Ag were characterized by the UV-visible spectrophotometric method, finding that between 400 - 410 nm the typical peak of NPs-Ag by surface plasmon resonance. In the Dynamic Light Scattering (DLS) analysis of the NPs-Ag, a polydisperse distribution was found with two populations of 59.78 nm in 70% and 4.33 nm in 30%. Subsequently, the polysiloxane gel was synthesized by hydrolyzing chlorosilane, using diethyl ether as the solvent, the obtained polysiloxane was characterized by infrared Fourier transform spectrophotometry (FTIR). In the spectrum peaks are observed in the region of  $1258.88 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to methyl, between  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  a peak corresponding to the Si-O-Si bond and a band at  $792.10 \text{ cm}^{-1}$  characteristic of the siloxanes, confirming the presence of the polysiloxane.

The polysiloxane (PS) gel was functionalized with NPs-Ag, obtaining a milky yellow gel, due to the resonance absorption of the surface plasmons. DLS analysis of the PS-NPs-Ag gel showed a monodisperse distribution with an average size of 158.7 nm at 100%, because the gel includes NPs-Ag in its structure. The PS-NPs-Ag gel was characterized by FTIR, observing a peak between  $1000$  and  $1100 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to Si-O-Si and a band at  $803.33 \text{ cm}^{-1}$  typical of siloxanes, as well as a band absorption at  $3384 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to NPs-Ag. In the thermogravimetric analysis (TGA) of the PS-NPs-Ag gel it is shown that at the temperature of  $374.96 \text{ }^\circ\text{C}$  it reaches the melting point, characteristic of a polysiloxane and at  $630.22 \text{ }^\circ\text{C}$  the sample decomposes. Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), a silver concentration of 5.2 ppm was found. SEM-EDX shows the typical morphology of the PS-NPs-Ag gel, and a signal corresponding to the presence of silver is also observed.

**Key words:** functionalization, polysiloxane, silver nanoparticles, gel

## INTRODUCCIÓN

Los polisiloxanos son polímeros inorgánicos que están adquiriendo gran importancia por sus propiedades fisicoquímicas, en su cadena principal presentan átomos diferentes al carbono, en comparación con sus homólogos orgánicos. Los principales polímeros inorgánicos de silicio son los polisilanos, polifosfocenos y polisiloxanos como el polidimetilsiloxano (PDMS), el cual es un derivado del siloxano que presenta propiedades de gran interés como alta flexibilidad, alta estabilidad química, hidrofobicidad, resistencia a la radiación ultravioleta y biocompatibilidad<sup>1</sup>.

La tabla 1 lista algunos métodos para funcionalizar polisiloxano con distintos materiales usando diferentes metodologías reportadas en la literatura. Algunos de los materiales funcionales reportados son, sales de amonio cuaternario, nanopartículas de silica,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$  y  $Fe_2O_3$ <sup>2,3</sup>.

Buenas candidatas para la funcionalización de polisiloxanos son las nanopartículas de plata, que destacan por su versatilidad, ya que son aplicables en optoelectrónica, catálisis, procesos de remediación ambiental, aplicaciones biomédicas, por sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y estructurales, fotoactividad, que las promueve como agentes antimicrobianos (bactericidas, fungicidas) y han resultado ideales para marcaje celular<sup>4</sup>.

A pesar de la importancia de las NPs-Ag, hasta el momento hay pocos trabajos que reportan la funcionalización del polisiloxano con estos materiales, la poca literatura reporta la síntesis de una composición de goma de silicona antimicrobiana curable, que comprende una matriz orgánica que contiene nanopartículas de plata metálica de un tamaño de 1 a 50 nm, en una concentración de plata eficaz como antimicrobiano pero no citotóxica de más de 1 nmol/L a menos de 1  $\mu$ mol/L<sup>5</sup>.

Asimismo, se obtuvo el compuesto de fibras de nylon con NPs-Ag y evaluadas sus propiedades antimicrobianas. Las NPS-Ag se obtuvieron por reducción del nitrato de plata con ácido ascórbico, borohidruro de sodio y citrato trisódico; que mostraron un tamaño de 50-150 nm y una longitud de onda máxima de 418.5 nm. Las NPs-Ag se depositaron en fibra de nylon con adición de polisiloxano y alcohol polivinílico (PVA) como estabilizador. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) del compuesto de NPs-Ag-Nylon mostraron picos atribuidos al grupo nanoplata-amida, alcohol vinílico y siloxano. La prueba antibacteriana del compuesto se realizó por el método de unidades formadoras de colonias (UFC). Las nanopartículas de plata coloidal mostraron propiedades antibacterianas para las bacterias *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. En estas pruebas antibacterianas se demostró que la concentración de polisiloxano al 2 % y el tiempo de deposición de 5 minutos dieron la estabilidad del antibacteriano con el tratamiento de varias veces de lavado<sup>6</sup>.

Además se obtuvo una membrana de silicona con partículas de plata para recubrir estent (stent), en el que cumple una función protectora y antibacteriana. Para reducir el crecimiento de tejido o tumor, se colocaron stents metálicos autoexpandibles (SEMS) cubiertos. La

efectividad de los SEMS cubiertos puede verse atenuada por la formación de lodos o cálculos o por obstrucción del stent debido a la formación de una biopelícula en la membrana de cobertura. En este estudio, se probó la hipótesis que una membrana de silicona que contiene partículas de plata (P-Ag) evitaría el lodo y la formación de biopelícula en los SEMS cubiertos. *In vitro*, la membrana de cobertura de polímero de silicona integrada con P-Ag exhibió actividad antibacteriana sostenida, y no hubo liberación definitiva de iones de plata de la membrana de polímero de silicona integrada con P-Ag<sup>7</sup>.

Igualmente, se estudió la incorporación de NPs-Ag en espumas de poliuretano (PU) para ser utilizadas como filtros de agua potable y eliminar la contaminación bacteriana. Se incorporaron nanopartículas de plata en espumas de poliuretano (PU) por exposición nocturna de las espumas en soluciones de nanopartículas, lavado repetido y secado al aire produciéndose una espuma de PU con un revestimiento uniforme, que puede ser utilizada como filtro de agua potable donde la contaminación bacteriana del agua superficial es un riesgo para la salud, las nanopartículas son estables en la espuma y no son arrastradas por el agua. La morfología de la espuma se conservó después del recubrimiento con las nanopartículas, la unión se debe a su interacción con el átomo de nitrógeno del PU. Las pruebas se realizaron con un filtro de agua prototípico. A un caudal de 0,5 L/min, en cuyo tiempo de contacto era del orden de un segundo, en la salida el recuento de *Escherichia coli* fue nulo y el agua de entrada tenía un carga bacteriana de 105 unidades formadoras de colonias (UFC) por ml. Combinado con el bajo costo y efectividad en sus aplicaciones, la tecnología puede tener grandes implicaciones en los países en desarrollo<sup>8</sup>.

También se sintetizaron NPs-Ag usando como precursor el compuesto organometálico  $[Ag(C_6F_5)]$  y se caracterizaron. Se efectuaron métodos de síntesis de NPs-Ag por reacciones en disolución modificando parámetros para un control en el tamaño, forma, monodispersidad y superficie de las NPs-Ag, se caracterizaron por espectrofotometría UV-visible mostrando una banda correspondiente al plasmón superficial a 412 nm indicando la presencia de NPs-Ag, esféricas pequeñas. Este resultado se confirmó por microscopía de transmisión electrónica (TEM) observándose NPs-Ag uniformes de 9,8 nm de tamaño. Su naturaleza cristalina se confirma mediante difracción de rayos X de polvos donde se obtiene el patrón característico de la plata metálica con estructura cúbica centrada en las caras<sup>9</sup>.

En el presente trabajo se reporta la funcionalización del gel de polisiloxano con nanopartículas de plata, el polisiloxano fue obtenido por el método de hidrolización del diclorodimetilsilano en agua y éter etílico y funcionalizado con NPs-Ag. Lo que se busca es obtener un nanocomposito con propiedades protectoras, de recubrimiento y bactericidas.

**Tabla 1.** Fórmulas de Parámetros de Control del Reactor Termófilo.

Método	Síntesis	Caracterización	Referencia
Funcionalización de poli (dimetilsiloxanocometilhidrosiloxano) con sales de amonio cuaternario	Reacción de hidrosililación catalítica.	RNM de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , y $^{29}\text{Si}$ , con un sistema acoplado de GPC/LS, caracterización fisicoquímica, viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) peso molecular promedio viscoso ( $M_v$ ).	[2]
Síntesis de goma de silicona antimicrobiana curable dispersa con nanopartículas plata de tamaño de 1 a 50 nm	En la matriz orgánica goma de organopolisiloxano se dispersó homogéneamente nanopartículas de plata.	Morfología por SEM y TEM. Viscosidad intrínseca ( $\eta$ ), tamaño y	[5]
Método Stöber: Nanopartículas de sílica de dos tamaños diferentes con geometría esférica	Las nanopartículas de sílica fueron funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPS) en medio básico.	Se determinó efectividad de la funcionalización de las nanopartículas por $^{29}\text{Si}$ RMN, FTIR y TGA, su tamaño y morfología por SEM y TEM, su estabilidad por TGA.	[3]
Obtención de hule silicón con trimetoxipropilsilil isocianato (ITPS) y NPs- $\text{SiO}_2$	Polimerización aniónica viviente	Espectrofotometría de escaneo UV-VIS-NIR, SEM, TEM, AFM, ATG.	[10]
Determinación de la influencia de la humedad relativa (HR) en nanopartículas coloidales de $\text{SiO}_2$	La nanosilice coloidal si se expone a ambientes con alta HR, forma nanopartículas esféricas aglomeradas de sílice amorfa con menor cantidad de grupos de silanol en la superficie	Espectrofotometría TEM-EDS, ESEM-EDS, XRD, DTA-TG. Microscopía SEM	[11]
Se incorpora NPs en el sistema de recubrimiento epóxico	Incorporación de nanopartículas: $\text{ZrO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{SiO}_2$ , y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de refuerzo. El stents tiene actividad antibacteriana sostenida.	Propiedades mecánicas, TGA, TEM, SEM	[12]
Para reducir el crecimiento de tejido, se han colocado stents metálicos autoexpandibles (SEMS) con recubrimientos de silicona con P-Ag	El stents tiene actividad antibacteriana sostenida.	Recubrimientos de membrana de silicona que contienen partículas de plata (P-Ag)	[7]
Se incorporaron nanopartículas de plata en espumas de poliuretano (PU)	Exposición nocturna de las espumas a soluciones de nanopartículas de plata.	Las nanopartículas de plata son estables en la espuma de PU y en un filtro tienen propiedades antibacterianas.	[9]

Fuente: Elaboración propia

## PARTE EXPERIMENTAL

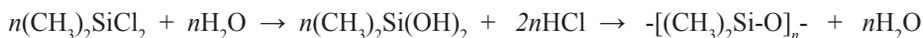
### 1. Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de nanopartículas de plata se realizó por reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 1 mM, con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) 2mM, con agitación constante, produciéndose la siguiente reacción:



### 2. Obtención del gel de polisiloxano

Para la obtención del gel de polisiloxano se mezcló éter dietílico con diclorodimetilsilano en un matraz con refrigerante a reflujo colocado sobre un agitador magnético. Se adicionó 10 ml de agua gota a gota, manteniendo la agitación por 10 min. Transcurrido este tiempo, se extrajo la mayor cantidad de agua posible con una pipeta Pasteur. A continuación se agregó al matraz por la parte superior del refrigerante 5 ml de disolución de bicarbonato de sodio al 10 % gota a gota y manteniendo la agitación. Una vez que el desprendimiento gaseoso se detuvo, se retiró el refrigerante y se separó la mayor parte de la fase acuosa de la orgánica usando una pipeta Pasteur. Se comprobó el pH de la fase acuosa resultante neutralizando hasta que la fase acuosa no presentó pH ácido. La disolución etérea resultante se secó añadiendo  $\text{MgSO}_4$  anhidro y filtrando (lavando luego con dos porciones de éter) pasando el polímero a la fase orgánica. La reacción que se produce es la siguiente:



En la figura 1 se observan imágenes de la secuencia de síntesis del polisiloxano, la cual se realiza en tres etapas.



**Figura 1.** Secuencia de síntesis del polisiloxano a) Éter con diclorodimetilsiloxano b) Equipo de reacción a reflujo c) Polisiloxano.

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 2 se muestran las características fisicoquímicas del polisiloxano obtenido, como color, olor, textura, solubilidad.

**Tabla 2.** Fórmulas de Parámetros de Control del Reactor Termófilo.

<b>Color</b>	Traslucido
<b>Olor</b>	Característico a silicona
<b>Textura</b>	Aceitoso
<b>Solubilidad</b>	Soluble en alcohol, éter dietílico, insoluble en agua

*Fuente: Elaboración propia*

En la tabla 2 se listan las características fisicoquímicas del polisiloxano obtenido. Se efectuaron pruebas de solubilidad para elegir el solvente adecuado para realizar la funcionalización del polisiloxano con nanopartículas de plata, de acuerdo a los resultados obtenidos se escogió el éter dietílico como disolvente.

### 3. Funcionalización del polisiloxano

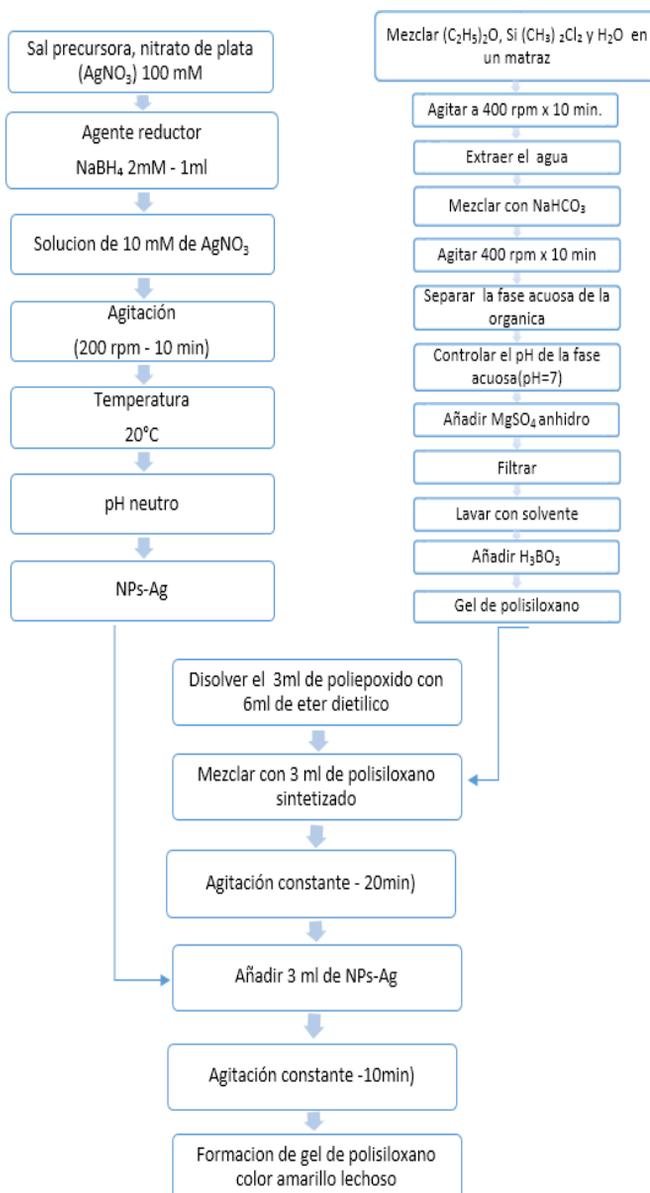
Para la funcionalización del polisiloxano, se disolvió 3 ml de poliepóxido con éter dietílico en la proporción de 1:2 se mezcló con 3 ml del polisiloxano y se añadió 3 ml de solución de nanopartículas de plata, agitando en un zonicador por 20 minutos a temperatura ambiente para dispersar las nanopartículas y asegurar que no se formen agregados. En la figura 2 se observa la imagen del polisiloxano funcionalizado:

**Figura 2.** Nanocomposito de polisiloxano funcionalizado con NPs-Ag.

*Fuente: Elaboración propia.*

En la figura 2 se observa que al funcionalizar el polisiloxano con nanopartículas de plata, se forma un gel de color amarillo opalescente.

A continuación, en la figura 3 tenemos el diagrama de bloques del proceso de obtención del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata, el cual se realizó en tres etapas:



**Figura 3.** Diagrama de bloques del proceso de obtención del polisiloxano funcionalizado con NPs-Ag.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3 se observa el diagrama de bloques del proceso de obtención del polisiloxano funcionalizado con NPs-Ag, que se realizó en tres etapas: en la primera se sintetizó y caracterizó las NPs-Ag, en la segunda se obtuvo el gel de polisiloxano y en la tercera se funcionalizó el gel de polisiloxano con NPs-Ag.

#### 4. Caracterización de las NPs-Ag y del nanocomposito

La caracterización de las NPs-Ag se realizó por espectroscopia de absorción de luz UV-Visible, en un equipo SPECTRONIC© 20 GENESYS TM con celdas de cuarzo con 1 cm de longitud de paso óptico, con un rango espectral de 300 a 1100 nm. Asimismo, se caracterizaron por Dispersión de Luz Dinámica (Dynamic Light Scattering) usando un equipo DLS marca ZETASIZER NANO ZS.

El gel de polisiloxano se caracterizó en un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR), marca Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific, en el rango espectral de 800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  de longitud de onda y con 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución, igualmente, se hizo el análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo marca Discovery SDT 650 en celdas de porcelana con flujo de aire y una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde la temperatura ambiente hasta  $630^\circ\text{C}$ . Se caracterizó por SEM-EDX en un equipo marca Carl Zeiss, EVO 10 MA, con un voltaje de aceleración en el rango de 1 a 20 KV y corriente de haz de 1 a 500 Pa y detector de electrones secundarios, acoplado a un analizador por EDX. Asimismo, se caracterizó por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivamente ICP-MS, en un equipo marca iCAP TQ ICP-MS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la obtención de las NPs-Ag, se observó una coloración amarilla que indica la formación de las nanopartículas, este color es debido a la absorción por la resonancia de los plasmones superficiales. El seguimiento de la formación de NPs-Ag fue por espectroscopia UV-Visible, el espectro se presenta en la figura 4.

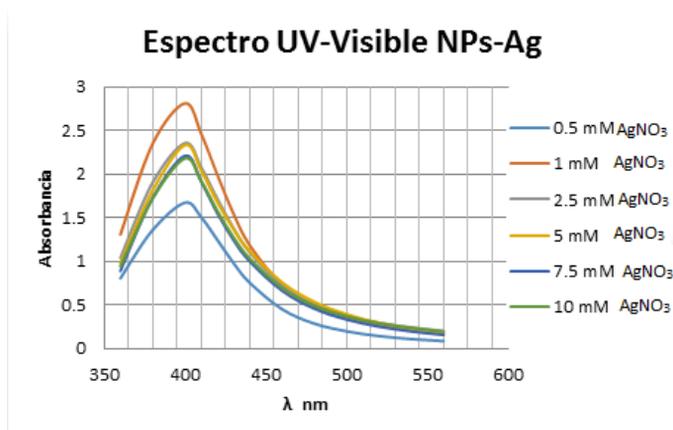
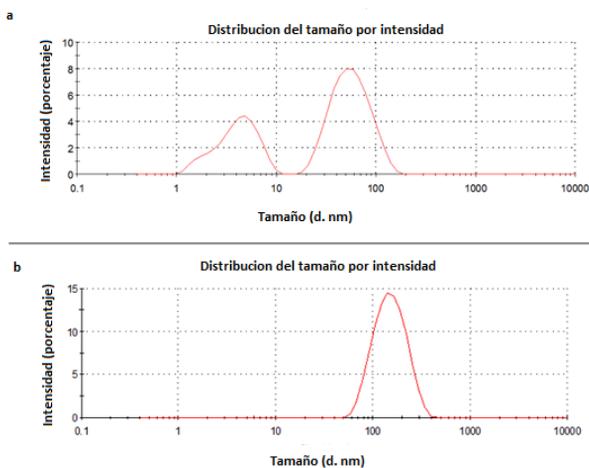


Figura 4. Espectro UV-Visible de las nanopartículas de plata

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 4 del Espectro UV-Visible de las NPs-Ag, se observa un máximo de absorbancia en la longitud de onda entre 400 a 410 nm, debido a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales. Esto se produce debido a los electrones libres en la banda de conducción de la superficie de las nanopartículas, que reciben un haz de luz incidente, esto induce a una excitación de estos electrones libres y, como consecuencia, se produce una oscilación coherente deslocalizada de los electrones de la superficie de las nanopartículas metálicas, la excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie. Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón; a este fenómeno se le llama resonancia del plasmón de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas, lo que se asocia a un determinado color<sup>13</sup>. Se experimentó con varias concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ , se eligió para trabajar la concentración 1mM en la que el espectro es más estable por presentar el pico más alto y definido.

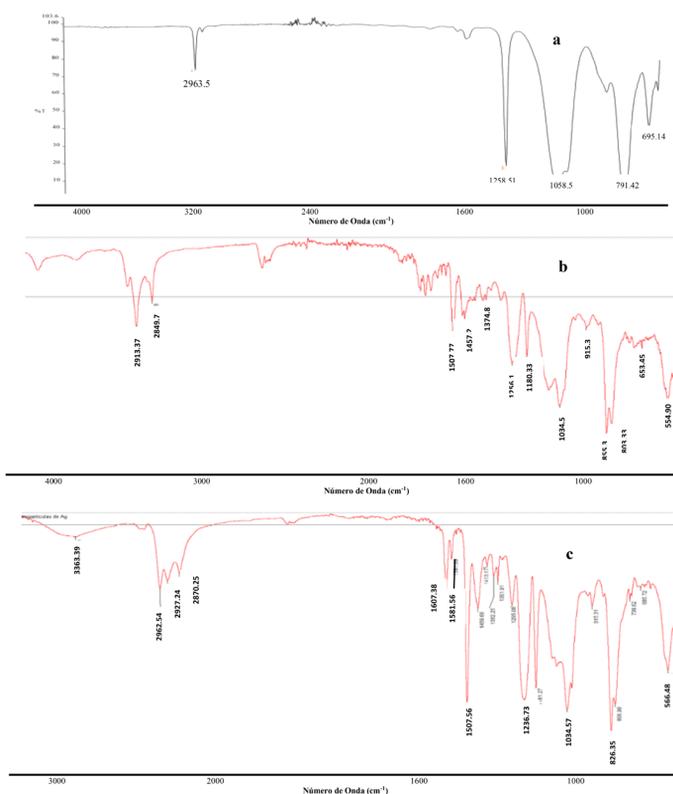
En la evaluación del tamaño de las nanopartículas de plata y del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata se usó la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). En la figura 5 se muestran los histogramas correspondientes.



**Figura 5.** (a) Histograma de los diámetros hidrodinámicos de las NPs-Ag, 5 (b) Histograma del nanocomposito de PS-NPs-Ag por DLS  
Fuente: Elaboración propia.

La figura 5 (a) corresponde al histograma de los diámetros hidrodinámicos de las nanopartículas de plata, donde se relaciona el inverso del tamaño de partícula con el movimiento browniano que tienen las partículas dispersas en un medio, el diámetro hidrodinámico es afectado por los iones presentes en el medio y las modificaciones superficiales<sup>14</sup>. Se observa una distribución polidispersa de dos poblaciones, con tamaños hidrodinámicos de 4,33 nm un 30 % y de 59,78 nm un 70 %, por ser el tamaño menor a 100 nm lo que confirma la presencia de nanopartículas. La figura 5 (b) corresponde al histograma de los diámetros hidrodinámicos del nanocomposito del PS-NPs-Ag, se observa una distribución de una población monodispersa, con un tamaño hidrodinámico de 158,7 nm en un 100 %, debido a que el polímero al funcionalizarse aumenta de tamaño, por contener en su estructura matriz las nanopartículas de plata.

Igualmente se caracterizó el polisiloxano, polisiloxano epóxico y polisiloxano epóxico funcionalizado con nanopartículas de plata por Espectrofotometría Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR), identificándose sus modos vibracionales característicos. En la figura 6 se observan los espectros IR: 6 a) Polisiloxano sintetizado, 6 b) Polisiloxano epóxico, 6 c) Polisiloxano-NPs-Ag.



**Figura 6.** a) Espectro FTIR del polisiloxano, 6 b) Espectro FTIR del Polisiloxano epóxico, 6 c) Espectro FTIR del polisiloxano epóxico funcionalizado con nanopartículas de plata

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 6 (a) correspondiente al espectro FTIR del polisiloxano se observa que en la región de  $1258,88\text{ cm}^{-1}$  aparecen las deformaciones simétricas correspondientes al dimetilo. A  $1000\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$  aparece una doble banda correspondiente a cambios en la distancia del enlace Si-O-Si ("stretching") y a  $792,10\text{ cm}^{-1}$  se observa las bandas correspondientes a modificaciones en el ángulo del enlace  $\text{CH}_3$  ("rock") y los cambios en la distancia del enlace Si-C ("stretching") con lo que queda confirmada la síntesis del polisiloxano por la presencia de los grupos del siloxano.

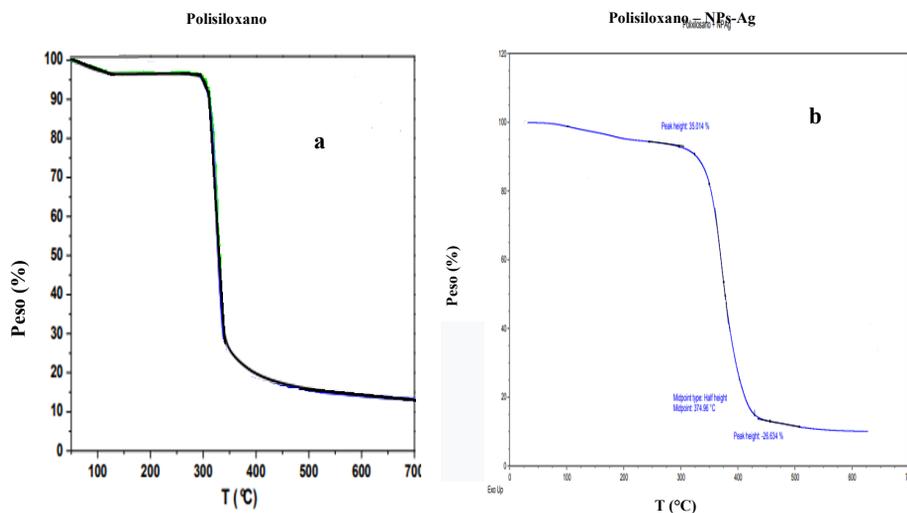
En la figura 6 (b) correspondiente al espectro por FTIR del polisiloxano epóxico, se observa el pico del grupo oxirano en la región  $970\text{ cm}^{-1} - 914\text{ cm}^{-1}$ , característico del grupo epoxi, en el rango de  $1000\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$  se observa una doble banda correspondiente a cambios en la distancia del enlace Si -O- Si ("stretching"), a  $803,33\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas correspondientes a modificaciones en el ángulo del enlace  $\text{CH}_3$  ("rock") y a los cambios en la distancia del enlace Si- C ("stretching") picos característicos del polisiloxano.

En la figura 6 (c) correspondiente al espectro por FTIR del polisiloxano epóxico funcionalizado con nanopartículas de plata, se observa una banda ancha de absorción a  $3384\text{ cm}^{-1}$  provocada por la tensión del -OH proveniente de las moléculas de agua asociadas a la solución de nanopartículas de plata, asimismo se evidencia el pico  $1581\text{ cm}^{-1}$  característico de la plata, además de los picos característicos del polisiloxano.

Comparando las figuras 6(a), 6(b) y 6(c) referidas a los resultados del FTIR de los polisiloxanos, que fueron caracterizados a fin de determinar de manera experimental sus principales bandas (correspondientes a los enlaces presentes en sus estructuras químicas), y posteriormente determinar el efecto de la funcionalización del polisiloxano con nanopartículas de plata. En todos los casos se observan picos similares entre  $792\text{ cm}^{-1}$  y  $825\text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento del enlace Si-C, entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento del enlace Si-O-Si, entre  $1101\text{ cm}^{-1}$  y  $1258\text{ cm}^{-1}$  debidos al estiramiento del enlace Si-O. También son evidenciadas bandas características para cada uno de ellos: a  $914\text{ cm}^{-1}$  corresponde los grupos epoxi ( $\text{CH}_2\text{-O-CH-}$ ), a  $1581\text{ cm}^{-1}$  característico de la plata, una banda ancha de absorción a  $3384\text{ cm}^{-1}$  por las moléculas de agua asociadas a la solución de nanopartículas de plata.

Seguidamente, en la figura 7 a) se muestra la caracterización del polisiloxano<sup>15</sup> y en la figura 7 b) la caracterización del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata en el analizador termogravimétrico (TGA).

El intervalo de temperatura del ensayo abarcó desde la temperatura ambiental de  $24^\circ\text{C}$  hasta  $631^\circ\text{C}$ . Una vez calibrado el equipo de TGA se pesó la muestra, se colocó en un crisol de porcelana y luego en la balanza que está incorporada en el equipo TGA.



**Figura 7.** a) Análisis termogravimétrico del polisiloxano15, 7 b) Análisis termogravimétrico del nanocomposito del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 7 a) se observa una pequeña disminución del peso a una temperatura cercana a 110°C que corresponde a la pérdida del agua presente en la muestra y luego una disminución importante a 325°C que corresponde al punto de fusión del polisiloxano, a 610 °C la muestra se descompone totalmente<sup>15</sup>.

En la figura 7 b) se observa una pequeña disminución del peso a una temperatura cercana a 100 °C que corresponde a la pérdida del agua presente en la muestra y luego una disminución importante a 374,96°C que corresponde al punto de fusión del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata, a 630,22 °C la muestra se descompone totalmente, desprendiendo gases, estas lecturas nos indican que el PMS-NPs-Ag tiene buena resistencia térmica.

Comparando los termogramas 7 a) y 7 b), en el del polisiloxano, se observa que el punto de fusión es a 325°C, en el termograma del PMS- NPs- Ag el punto de fusión es 374,96 °C por lo que se puede indicar que la presencia de NPs-Ag en el PMS- NPs- Ag hace que aumente el punto de fusión y por lo tanto la resistencia térmica del material.

El polidimetilsiloxano conserva sus propiedades físicas en un rango de temperatura amplio (-100 °C a 250 °C), tiene flexibilidad a bajas temperaturas, es resistente a altas temperaturas y oxidación, tiene buena estabilidad en ambientes químicos, fisiológicos y buena resistencia a la intemperie, repelencia al agua y propiedades dieléctricas<sup>16</sup>.

En la caracterización del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivamente ICP-MS, se encontró 5,2 mg/L de plata, como se observa en la tabla 4.

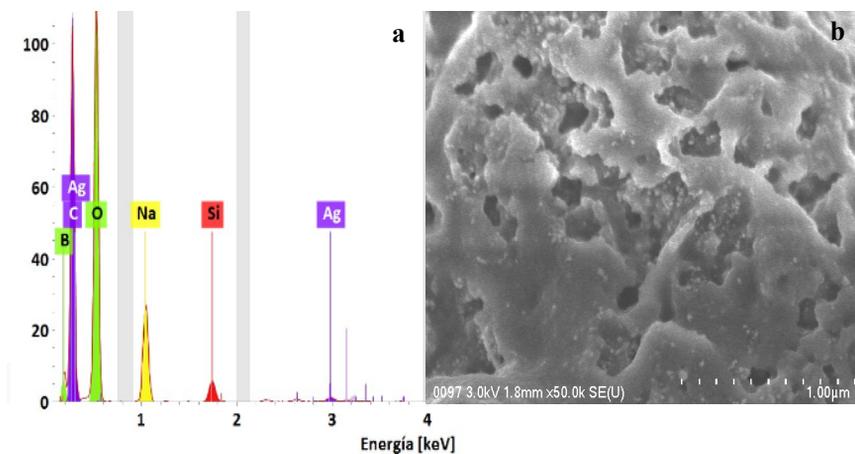
**Tabla 4.** Análisis por ICP-MS del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata.

N°	ELEMENTO	LECTURA mg/L
1	Aluminio total	0,13
2	Antimonio Total	<0,00005
3	Arsénico Total	0,00004
4	Bario Total	0,0321
5	Berilio Total	<0,00002
6	Bismuto Total	0,00008
7	Boro Total	0,039
8	Calcio Total	0,43
9	Cadmio Total	0,00001
10	Cerio Total	0,00019
11	Cobalto Total	0,00006
12	Cobre Total	0,002
13	Estaño Total	0,00015
14	Estroncio Total	0,0074
15	Fosforo Total	<0,02
16	Hierro Total	0,04
17	Litio Total	0,00058
18	Magnesio Total	0,05
19	Manganeso Total	0,0009
20	Mercurio Total	<0.0005
21	Molibdeno Total	0,00005
22	Níquel Total	0,0004
23	Potasio Total	<0,02
24	Plata Total	5,2
25	Plomo Total	0,0004

Fuente: Elaboración propia

La tabla 4 corresponde a los resultados de ICP-MS, se encontró 5,2 mg/L de plata, confirmando que las nanopartículas de plata se incorporaron en la estructura del polisiloxano.

En la figura 8 se observa la microfotografía del nanocomposito del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata por SEM-EDX.



**Figura 8.** Microscopía electrónica de barrido del polidimetilsiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata: a) Imagen de EDX y b) Imagen de SEM.  
Fuente: Elaboración propia.

Dispersión de energía (EDX), proporciona información complementaria en cuanto a la composición química de la muestra, se observan diferentes señales que muestran mayor proporción de plata por la presencia de nanopartículas de plata. Las zonas grises: 1, 2, 3, pertenecen a zonas sin lecturas.

La figura 8 (b) que corresponde a la microfotografía del PS-NPs-Ag tomada por SEM, presenta una magnificación de las superficies de 10 mil veces, se observa la morfología típica de un gel, siendo las fases más dominantes, en este caso corresponden al gel de polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo nanopartículas de plata por reducción del nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  con borohidruro de sodio y se caracterizaron por espectroscopía UV-visible, presentando un plasmón con un máximo de absorbancia a 400 nm. Se encontró el tamaño hidrodinámico de las NPs-Ag por dispersión de luz dinámica (DLS), el histograma mostró una distribución polidispersa de dos poblaciones de 59,78 nm en un 70 % y de 4,33 nm 30 %.

Se sintetizó el polisiloxano por el método de hidrolización del clorosilano en agua y éter dietílico el cual se funcionalizó con NPs-Ag, que se caracterizó por espectrofotometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), en el que se observaron picos en la región de  $1258,88 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al metilo, a  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  un pico correspondiente al

enlace Si-O-Si y una banda a  $792,10\text{ cm}^{-1}$  característica de los siloxanos, confirmándose la presencia del polisiloxano, además se evidencia un pico a  $1581\text{ cm}^{-1}$  característico de la plata.

En la caracterización del PMS-NPs-Ag por análisis termogravimétrico (TGA) se encontró el punto de fusión a  $374,96^\circ\text{C}$  y el punto de descomposición a  $630,22^\circ\text{C}$ , lo que indica que la muestra tiene buena resistencia térmica, teniendo en cuenta que en el (TGA) del polisiloxano el punto de fusión es a  $325^\circ\text{C}$  y el punto de descomposición a  $610^\circ\text{C}$  se demuestra que la presencia de NPs-Ag en el PMS-NPs-Ag, hace que aumente el punto de fusión y la resistencia térmica del material.

Por ICP Masas se encontró  $5,2\text{ ppm}$  de plata en el gel de polisiloxano funcionalizado con NPs-Ag. Por SEM-EDX, se observó la morfología típica de un gel, por EDX se observan diferentes señales que revelan mayor proporción de plata, lo que se confirmó la presencia de plata en el gel de polisiloxano funcionalizado con NPs-Ag.

## AGRADECIMIENTO

Al Proyecto de Investigación Básica y Aplicada IBA-045-2016 – UNSA, titulado: “Funcionalización de un gel de polisiloxano con nanopartículas de plata y su potencial aplicación como recubrimiento para evitar la degradación del sillar (IGNIMBRITA)”.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meléndez Z, Gasca J, Jáuregui J, Amavisca M. Polisiloxanos Materiales para aplicaciones de alta tecnología. Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. XII Encuentro Participación de la mujer en la Ciencia. México; 2016.
2. Guerra J, Villegas J. Síntesis y caracterización de un polisiloxano funcionalizado: Estudio de sus propiedades en un disolvente polar. *Naturaleza y Tecnología*. 2013; 2: 22-26.
3. Echeverri M, Giraldo L, López B. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Revista Scientia et Technica, Universidad Tecnológica de Pereira*. 2007; 1(36): 169-173.
4. Gómez T, Arroyo MA, Hernández G, Acosta LS. Nanopartículas de plata: Aplicaciones biomédicas. [Internet] Repositorio Académico Digital de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). *Química Hoy*, 2013; 3 (3). ISSN 2007-1183. [Accesado 7 ene 2020]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/3508/>
5. Hanke B. Síntesis de goma de silicona antimicrobiana curable dispersa con nanopartículas plata de tamaño de 1 a 50 nm. España Patente N° 2286026. 2007
6. Laksmono J, Haryono A, Handaya A. Functionality of Polysiloxane in the Attachment of Silver Nanoparticles on Nylon Fiber Surface. *IJMSE*. 2014; 5(12): 2045-7057.

7. Lee TH, Jang BS, Jung MK, Pack CG, Choi JH, Park DH. Fabrication of a silver particle-integrated silicone polymer-covered metal stent against sludge and biofilm formation and stent-induced tissue inflammation. *Sci Rep.* 2016;6:35446. doi:10.1038/srep35446
8. Jain P, Pradeep T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. *Biotechnol Bioeng.* 2005; 90(1):59-63.
9. Monge M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An R Soc Esp Quím.* 2009; 1(1): 33-41.
10. Yeveerino C. Síntesis de materiales súper hidrófobos mediante la funcionalización de nanopartículas de sílice en hule silicona empleando polimerización aniónica viviente. [Tesis de maestría]. Saltillo, Coahuila (México): Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA); 2013.
11. Zornoza-Indart A, López-Arce P. (2016) Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>): Influence of relative humidity in stone consolidation. *J Cult Herit.* 2016; 18: 258-270.
12. Boumaza M, Khan R, Zahrani S. An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating. *Thin Solid Films.* 2016; 620: 160-164.
13. Sánchez M. Nanopartículas de plata: Preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos. [Tesis de master]. España: Universidad Nacional de Educación a Distancia (España). Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica; 2017
14. Portillo D. Potencial de Nanopartículas de plata inmovilizadas mediante la técnica de ultrasonido recubiertas en corcho granular como agente microbiano. [Trabajo de fin de master]. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña; 2015.
15. Qunwei Xu. Efecto de Pseudopolirrotaxanos como nanorrefuerzos en matrices poliméricas. Leganés, Madrid: Universidad Carlos II de Madrid Leganés, Escuela Politécnica Superior; 2012.
16. Prolongo SG. (2003). Termoestables Híbridos Órgano Inorgánicos. Síntesis, Caracterización y Propiedades. [Tesis Doctoral]. Leganés, Madrid: Universidad Carlos III de Madrid, España.