

INFORME CIENTÍFICO DE ENTRENAMIENTO (BENTR14)

*“SÍNTESIS DE MATERIALES MICRO Y
MESOPOROSOS PARA SU EMPLEO EN
CUBIERTAS SUPERFICIALES”*

**ALVAREZ DÁVILA, Manuel
DNI 34.462.313
CITEMA - UTN FRLP
Período 1/10/14 - 30/09/15**

OBJETIVOS

Desarrollar formulaciones de tipo base acuosa, empleando diversos materiales formadores de película, para incorporar material zeolítico sintetizado a partir de un residuo alúmino-silíceo proveniente de la industria, que funcionará como captor de cationes biocidas inorgánicos inocuos para el medio ambiente.

EXPOSICIÓN SINTÉTICA

Los estudios desarrollados hasta el presente incluyeron la evaluación de las condiciones de síntesis para la producción de sólidos microporosos obtenidos en laboratorio a través de diferentes fuentes de sílice y alúmina, la caracterización de los productos por diferentes técnicas fisicoquímicas y finalmente la evaluación del comportamiento como intercambiadores de cationes pesados para utilizarlos en productos específicos.

Se estudiaron las variables de impregnación con cationes Ag^{+1} y Zn^{+2} con el fin de proveerles propiedades biocidas a los sólidos para su uso posterior en las formulaciones de recubrimientos superficiales. Con el fin de realizar estudios de interés científico-tecnológico, la selección de los cationes para el estudio de las reacciones de intercambio iónico se basó en sus propiedades de utilidad tecnológica y además en sus características fisicoquímicas variadas (diferencias en la formación de aquo-especies, carga de valencia, etc.) lo que permite realizar no sólo una amplia gama de estudios cinéticos y de equilibrio de intercambio catiónico propiamente dicho sino también de procesos mixtos que incluyan probablemente fenómenos asociados de adsorción y/o precipitación.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MICROPOROSOS

En todas las experiencias se utilizó como fuente de sílice el catalizador agotado proveniente de una unidad comercial de FCC situada en la localidad de Ensenada,

Buenos Aires, Argentina, cuyos análisis químicos revelaron una composición de 60% SiO₂, 0,46% Na₂O, 1,99% TiO₂ y 0.45% Fe₂O₃, V₂O₅, NiO, Cu, La (valores expresados % P/P). El propósito fue emplear un residuo de la industria del refino que tiene asociados inconvenientes en su disposición como consecuencia del alto volumen que se desecha (más de 400.000 ton/año) y convertirlo en un material de elevado interés tecnológico.

El primer paso fue la síntesis de los sólidos silíceos mediante síntesis hidrotérmica en medio alcalino, utilizando como materia prima los catalizadores exhaustos. Se emplearon reactores de propileno y de acero inoxidable, y las experiencias de síntesis se llevaron a cabo en un baño termostático. La mezcla de síntesis en general está formada por un sólido y un gel en equilibrio con un medio líquido que por reacciones de disolución, hidrólisis y policondensación conducen a la obtención del material rico en zeolita húmedo, con posteriores etapas de secado y tratamiento térmico del mismo.

La versatilidad del método permitirá obtener micropartículas con un alto control de la porosidad, morfologías y tamaños dentro de la fase zeolítica, factores muy importantes para la mencionada aplicación tecnológica.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS POR SÍNTESIS HIDROTÉRMAL

Los tipos de productos zeolíticos y otras fases cristalinas se determinaron mediante la comparación de perfiles de difracción con datos publicados. El método Rietveld fue utilizado para la evaluación cuantitativa de las fases cristalinas. El tamaño y la morfología de las partículas obtenidas se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando muestras cubiertas con una película de oro bombardeada. El producto obtenido a partir de los catalizadores FCC mantuvo la morfología del catalizador inicial (Figura 1). El análisis correspondiente a la muestra NaA indica que el producto se compone de cristales cúbicos de tamaño menor (Figura

2). FCC y muestras NaA posteriormente fueron utilizados para la reacción de intercambio de Ag^{+1} .

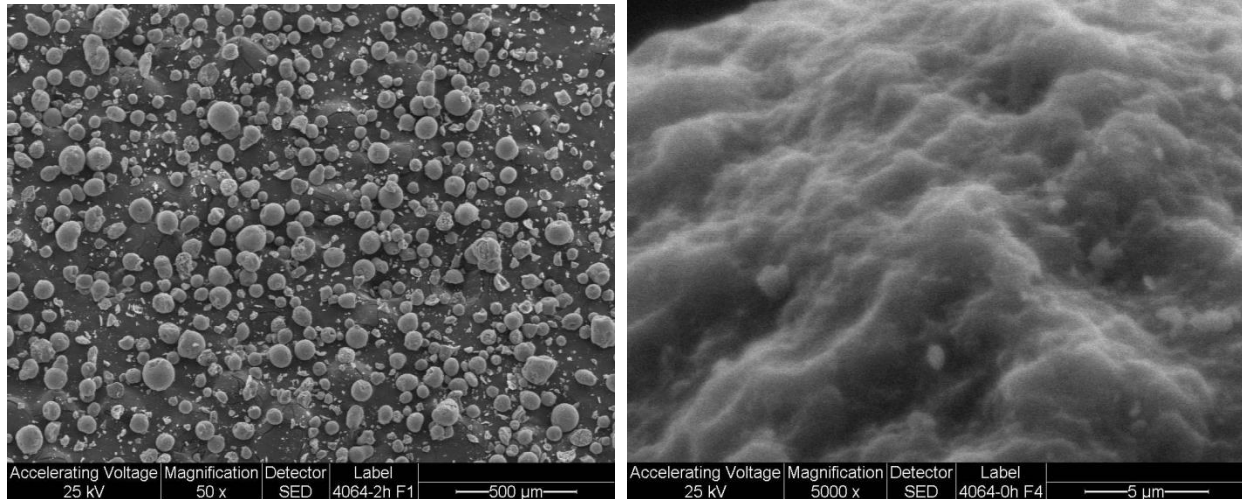


Figura 1: Micrografías correspondientes a muestras sólidas obtenidas en el momento de síntesis: 0h. Izquierda: Inicio de las microesferas FCC (escala: 500 micras), Derecha: Superficie de una microesfera (escala: 5µm)

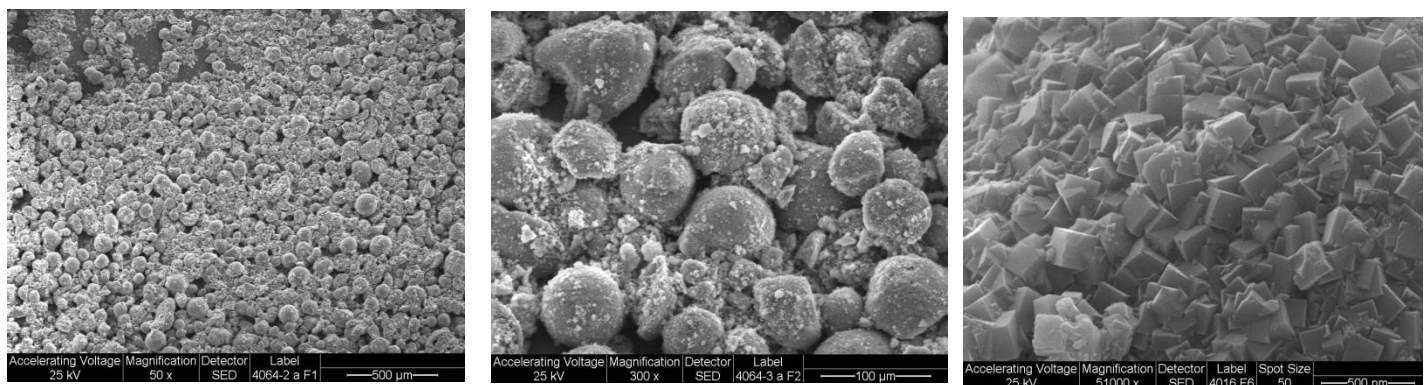


Figura 2: Micrografías correspondientes a muestras sólidas obtenidas en el momento de síntesis: 5h. Izquierda: (escala: 500 micras). Centro: (escala: 100 micras), Microesferas FCC. Derecha: Superficie de microesferas (escala: 500 nm).

Además, se realizaron espectroscopias Infrarrojas por Transformadas de Fourier (FTIR) para la zeolita NaA obtenida mediante el método de síntesis hidrotermal. Las muestras se deshidrataron a 100°C durante 24 h y después se prepararon por el método estándar de gránulos de bromuro de Potasio (KBr). El mismo, con grado espectroscopía, se secó a 200°C durante 24 h. Se pudo observar, que las señales principales se encuentran en el rango de longitud de onda de 4000 - 200 cm^{-1} .

El espectro de NaA en las bandas entre 1600 cm^{-1} hasta 1700 cm^{-1} sugiere la presencia de agua en la zeolita. En este caso, el rango está dominado por una banda ancha a 3360 cm^{-1} . Esta señal se asocia con el estiramiento H-O-H de los enlaces de H que enlazan el agua adsorbida con el Oxígeno en la superficie. Además, esta banda se superpone con el estiramiento del grupo OH⁻, coordinado a los cationes Aluminio en la capa tetraédrica. El pico a 1647 cm^{-1} podría ser atribuido a la flexión H-O-H del agua adsorbida.

Para este tipo de zeolita se puede observar un pico fuerte alrededor de 993 cm^{-1} , asociado a los estiramientos asimétricos de los tetraedros internos de Si-O (Si) y Al-O (Al). Las bandas conectadas con las vibraciones pseudoreticulares de unidades estructurales aparecen en 462 cm^{-1} y 669 cm^{-1} . Estos corresponden a la flexión Si-O-Al y a las vibraciones de estiramiento Si-O-Al, respectivamente. Por último, la banda de absorción a 553 cm^{-1} evidencia dobles anillos del tetraedro SiO₄ o AlO₄.

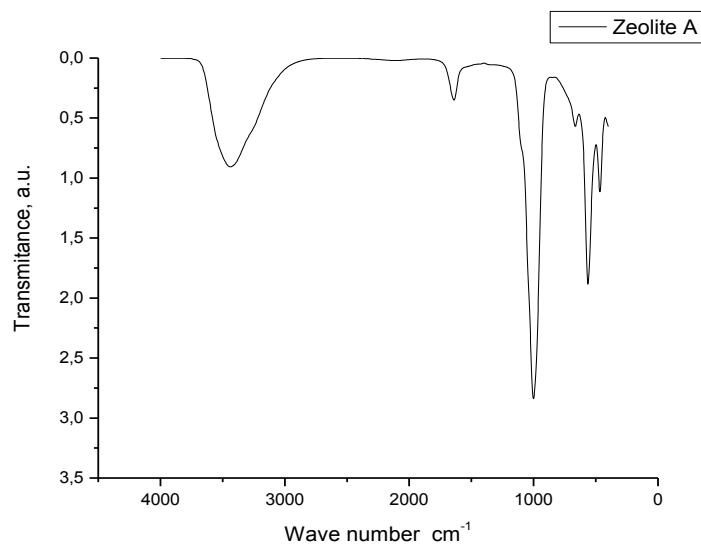


Figura 3: espectroscopias FTIR para la zeolita NaA.

UTILIZACIÓN DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS EN REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO.

Los materiales sintetizados fueron evaluados como captadores de metales utilizando un sistema tipo batch. En primer lugar se estudiaron los intercambios con Ag^{+1} , luego con Zn^{+2} y finalmente en batch con Ag^{+1} y Zn^{+2} simultáneamente. Los mencionados intercambios se investigaron a través del método de equilibrio en serie con distintas concentraciones de la solución y a diferentes pH, hasta encontrar el óptimo para cada muestra.

Intercambios con Ag^{+1} y con Zn^{+2} .

Los datos para las isotermas de intercambio cationico se obtuvieron tratando 200 mg de muestra en vasos de precipitado con 40 ml de solución acuosa de AgNO_3 (Merck) o $\text{Zn(NO}_3)_2$ (Merck) en concentraciones de 10, 25, 100, 150, 200 y 400 mg/L a 20°C . En cada una se ajustó el pH inicialmente a 5,0 luego se realizó agitación continua por un período de 3,00 h, separando, al finalizar, por filtración al vacío con

filtro millipore-papel genuine Whatman N° 41 el sólido del líquido, hasta desaparición en las aguas de lavado de la presencia de ión Ag^{+1} o Zn^{+2} respectivamente. Los sólidos obtenidos se secaron en estufa a 60°C durante 24,00 h. Luego se estudiaron por Absorción Atómica (Perkin Elmer Analyst 700) para determinar la cantidad de cationes biocidas obtenidos en cada ensayo.

Para la obtención de la curva de moles de metal retenidos en función del tiempo, los resultados obtenidos para el sólido se compararon con estudios sobre la fase líquida. Los resultados también se utilizaron para determinar la cinética de intercambio. Se procedió a la toma de muestra líquida del batch, se filtró para evitar la presencia de sólido y la concentración de metal en los líquidos se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AA). Asimismo, se determinó la dependencia de la eficacia del intercambio en función de la relación líquido/sólido y en función del pH del medio.

Como resultado de los intercambios, obtenidos por AA, se obtuvo para la zeolita intercambiada sólo con catión Plata, una concentración en el sólido de 17,3% del catión. Para el caso de la impregnación combinada, 13% Ag^{+1} y 10% Zn^{+2} .

Durante las experiencias se observaron algunas particularidades en los sólidos impregnados. Por ejemplo, en el caso de las zeolitas intercambiadas con Ag^{+1} , éstas presentaron una coloración grisácea debida al proceso de fotooxidación. Lo mismo ocurrió cuando posteriormente fueron incorporadas en las formulaciones de las pinturas. En todos los casos, a medida que se incrementó la concentración de Ag^{+1} , aumentó la intensidad del color. Para los sólidos a los cuales se les incorporó Zn^{+2} , las muestras presentaron coloración amarilla debido a la formación de óxido de Zinc termocromático. Según bibliografía, el intercambio a pH mayor a 6, generaría la precipitación de hidróxido de Zinc dentro de las cajas zeolíticas. Este hidróxido, por calentamiento se deshidrata formando óxido de Zinc que a altas temperaturas provoca la termocoloración amarilla. Las muestras que fueron secadas a 60°C no evidenciaron coloración.

Intercambios con cationes Ag^{+1} y Zn^{+2} combinados.

Se obtuvo tratando 100 mg de sólido microporoso acondicionado a 110°C en vasos de precipitado con 30 ml de solución de NH_4NO_3 1,5 M, 40 ml de solución acuosa de $AgNO_3$ (Merck) 0,06 M y solución acuosa de $Zn(NO_3)_2$ (Merck) 0,4 M. El pH se mantuvo en un valor de 5,0 en toda la experiencia para evitar la precipitación de hidróxido de Zinc dentro de las cajas zeolíticas; se realizó agitación continua por un período de 24,00 h manteniendo la temperatura a 40°C. Al finalizar el intercambio, por filtración al vacío con filtro millipore-papel genuine Whatman N° 41 se separó el sólido del líquido. Los sólidos obtenidos se secaron en estufa a 60° C durante 24,00 h y posteriormente fueron analizados por AA determinándose un 13 % de Ag^+ y un 10% de Zn^{+2} .

EMPLEO DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS EN APLICACIONES ESPECÍFICAS

En lo referente a las pinturas ecológicas de características biocidas, la particularidad de esta investigación es que se utilizó como soporte del aditivo biocida a los materiales zeolíticos. Como los mismos han sido probadamente aptos para su utilización en procesos de adsorción y de intercambio catiónico, se planteó analizar la viabilidad de su utilización como matrices para asegurar la liberación controlada de sustancias biocidas de tamaño micrométrico tales como el ión Ag^{+1} y emplearlos como constituyentes en formulaciones de pinturas higiénicas.

Cabe mencionar que la adición de biocidas a los recubrimientos resulta necesaria para prevenir el ataque y deterioro por acción de los microorganismos tanto en el envase como en la película seca. Los biocidas deben ser móviles para que puedan migrar hacia la zona de interfase del recubrimiento y además para atacar la membrana de la célula del agente microbiano. Sin embargo, las pérdidas de biocida por lixiviación acuosa requieren la adición de niveles iniciales relativamente altos. Esto involucra serios problemas ya que son tóxicos y suponen un riesgo para la salud; actualmente la legislación vigente a nivel internacional tiene por objetivo reducir la cantidad de biocida liberado al medio ambiente.

Más adelante, los avances en este estudio pretenden mejorar la retención del tóxico sobre la superficie de las matrices porosas ofreciendo un medio para inhibir la extracción acuosa del biocida y además conducir a la liberación en forma controlada del tóxico en las cantidades mínimas demandadas para asegurar el proceso inhibitorio por un tiempo prolongado.

Se comenzó estudiando el comportamiento de las estructuras zeolíticas como matrices para este proceso considerando su naturaleza microporosa y la posibilidad de aumentar su área externa. El proceso utilizado para la fabricación del material biocida fue el conocido como intercambio iónico. Los biocidas catiónicos de tamaño inferior a la abertura de poro zeolítico fueron retenidos y liberados por procesos de intercambio catiónico que ocurren en el interior de dichos poros. Asimismo, se realizaron ensayos normalizados para determinar la lixiviación del biocida adsorbido en la matriz porosa.

En consecuencia, la obtención de zeolitas a partir de catalizadores usados de FCC que normalmente se acumulan en las refinerías de petróleo a la espera de una disposición final adecuada y costosa, resulta una opción técnicamente viable con la posibilidad de utilizar los productos en la solución de problemas de medio ambiente.

Como ya se ha mencionado, los materiales zeolíticos impregnados con cationes Plata, Zinc y combinación de ambos se utilizaron en la formulación de pinturas en base acuosa. Estos materiales reemplazarían a los biocidas orgánicos convencionales que poseen como desventaja la rápida evaporación desde la película seca (tiempos cortos de protección de la película contra hongos y bacterias) y además son nocivos desde el punto de vista medio ambiental.

En tal sentido, concluida la etapa de ajuste de la síntesis y el estudio del proceso de adsorción y respuesta a los cambios de pH, se estudió la concentración mínima inhibitoria (MIC) de los cationes Plata y Zinc para el hongo *Aspergillus niger*, que es el principal contaminante fúngico presente en las pinturas en base acuosa y además, dado sus características microbiológicamente complejas, resulta ser el más difícil de combatir. Así, se determinará la cantidad mínima necesaria de tóxico que es necesario incorporar en la pintura para inhibir el crecimiento de este organismo complejo que resulta ser el principal y mayor contaminante de las películas en servicio.

Determinación de la concentración mínima inhibitoria (MIC).

Para ello se utilizaron las técnicas de microbiología habituales. Se preparó en todos los casos un medio mínimo de sales mineral (1 L de H₂O destilada; 0,7 g de Potasio dihidrógeno ortofosfato, KH₂PO₄; 0,7 g de sulfato de Magnesio, MgSO₄.7H₂O; 1 g de sulfato de amonio, (NH₄)₂SO₄; 0,005 g de cloruro de Sodio, NaCl; 0,002 g de sulfato ferroso, FeSO₄.7H₂O; 0,001 g de sulfato manganoso, MnSO₄.H₂O; 0,7 g de Potasio monohidrógeno ortofosfato, K₂HPO₄; 0,002 g de sulfato de Zinc, ZnSO₄.7H₂O. Se incorporó al medio 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 ppm de Ag⁺¹. Se volcó la zeolita impregnada en cápsulas de Petri y luego se añadió el medio de agar derretido. Como testigos se emplearon medios de sal sin agregado de zeolita y medio de sales con maltosa (0,3 g cada 10 ml). Las cápsulas se inocularon con una cepa de *Aspergillus niger*, se incubaron en estufa a 36°C y se investigó el crecimiento de las colonias fúngicas. Se prepararon tres cápsulas para cada concentración y cajas para control con medio de sales solo y medio de sales con maltosa agregada (0,3 g por cada 10 ml.). El mismo procedimiento se realizó en el caso de la zeolita impregnada simultáneamente con Ag⁺¹ y Zn⁺².

Una vez obtenida la MIC para los sólidos impregnados con Ag⁺¹ (a partir de 250 ppm no se observó crecimiento) y con Ag⁺¹ y Zn⁺² (a partir de 150 ppm de Ag⁺¹ y 132 ppm de Zn⁺² no se observó crecimiento), se utilizó este dato para llevar a cabo la formulación de las pinturas.



Figura 4: Izquierda: cultivo de *Aspergillus* en agar-agar. Derecha: cultivo de *Aspergillus* en agar-agar con la zeolita biocida incorporada, no se registró crecimiento del hongo.

Formulación de pinturas al látex.

Se realizó el diseño de las formulaciones de las pinturas higiénicas de base acuosa a las cuales se les incorporaron los sólidos mencionados. Los recubrimientos formulados se basaron en una emulsión acrílica estirenada y una resina vinílica. En todos los casos se empleó dióxido de Titanio (TiO_2) como pigmento opaco y carbonato de Calcio (CaCO_3) como pigmento extendedor. Se realizaron ensayos preliminares de laboratorio donde se determinaron los valores de concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) para todas las formulaciones. Ello permitió definir el rango de concentración de pigmento en volumen (PVC) más conveniente para estudiar en cada caso. Las pinturas se elaboraron en equipos discontinuos de alta velocidad de agitación provistos de una camisa para el control termostático del sistema durante la dispersión del pigmento con la metodología convencionalmente empleada para la manufactura de pinturas al látex. Se seleccionó formular pinturas de base acuosa (exentas de solvente orgánico) con el fin de minimizar, también en esta etapa, el impacto generado al medio ambiente.

Así, se diseñó un látex de interior blanco según la siguiente formulación en peso: 37,6% de agua destilada; 0,2% de espesante celulósico; 0,1% de amoníaco, NH_3 ; 0,1%

de antiespuma; 0,4% de hexametáfosfato, $\text{Na}_{16}\text{O}_{43}\text{P}_{14}$; 0,4% de dispersante; 0,1% de tensioactivo; 10,7% de dióxido de Titanio, TiO_2 ; 9,8% de carbonato de Calcio micronizado, CaCO_3 ; 5,3 % de silicato de Magnesio, MgSiO_3 ; 20,8% de carbonato de Calcio precipitado, CaCO_3 ; 13,0% de emulsión acrílica; 0,1 % de etilenglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; 1% de espesante asociativo y 0,3% de espesante celulósico. Se empleó para la manufactura una dispersora de alta velocidad de agitación modelo Combimil, verificando que las bolillas del molino nunca se encuentren secas.



Figura 5: Molino Combimil Mini instalado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la UTN- FRLP

Posteriormente a la elaboración se determinó el peso específico, cuyo resultado fue de 1.4 g.cm^{-3} . Se dividió el látex en partes iguales a las que se les agregó cantidades crecientes de sólidos impregnados con Ag^+ (250, 300, 500, 600, 800 y 1000) y con Ag^+ y Zn^{+2} (100 ppm Ag^+ y 88 ppm Zn^{+2} ; 150 ppm Ag^+ y 132 ppm Zn^{+2} ; 200 ppm Ag^+ y 177 ppm Zn^{+2} ; 250 ppm Ag^+ y 222 ppm Zn^{+2} ; 300 ppm Ag^+ y 265 ppm Zn^{+2}).

Se contó con un patrón en blanco (sin biocida) y con otro patrón con biocida comercial.

Ensayos microbiológicos sobre vidrios recubiertos con pinturas.

Una vez obtenidas las muestras con sus respectivas concentraciones de zeolita, se las extendió sobre una de las caras de portaobjetos limpios de vidrio transparente de 76,2 x 25,4 x 1 mm para realizarle el análisis microbiológico (ensayos por triplicado). Además, se extendieron cada una de las muestras sobre un papel blanco para observar si la zeolita modifica el color del látex utilizando un espectrofotómetro de medición de color.

Los vidrios pintados fueron esterilizados en cámara con luz UV y posteriormente colocados sobre la superficie del medio nutritivo de agar-extracto de malta en cápsulas de Petri estériles. Se inoculó con una cepa de *Aspergillus niger* alrededor de los bordes de los portaobjetos, teniéndose en cuenta en este ensayo las características anaeróbicas para el crecimiento de la especie, siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D 3273 y ASTM D 3274.

Otros factores de rendimiento que se tuvieron en cuenta en lo referente a la película en servicio además de la durabilidad o la retención de la actividad antimicrobiana son la mínima degradación de las características de la superficie; la apariencia; la resistencia a sustancias ácidas o alcalinas, a los disolventes, a las grasas o aceites, al agua, a la abrasión, a los rayos UV; la retención del color, etc.

Finalmente, luego de incubar 20 días en estufa a 36°C, se realizó la observación por lupa estereoscópica y se determinó el crecimiento del moho hacia el centro. Con esa medida, se calculó la superficie colonizada por el moho, tomando como referencia la superficie pintada, en promedio 65 x 25,4 mm o 1651 mm².



Figura 6: Pintura al látex con zeolita impregnada con Ag^{+1} en el cultivo de *Aspergillus niger*, ($600 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ag}^{+1}$).



Figura 7: Pintura al látex con zeolita impregnada con Ag^{+1} y Zn^{+2} en el cultivo de *Aspergillus niger*, ($260 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ag}^{+1}$ 200 mg.L^{-1} de Zn^{+2}).

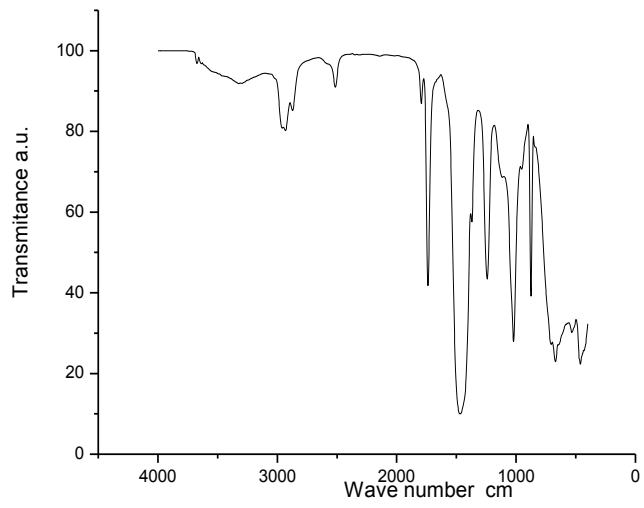


Figura 8: FTIR de pintura al látex sin biocida

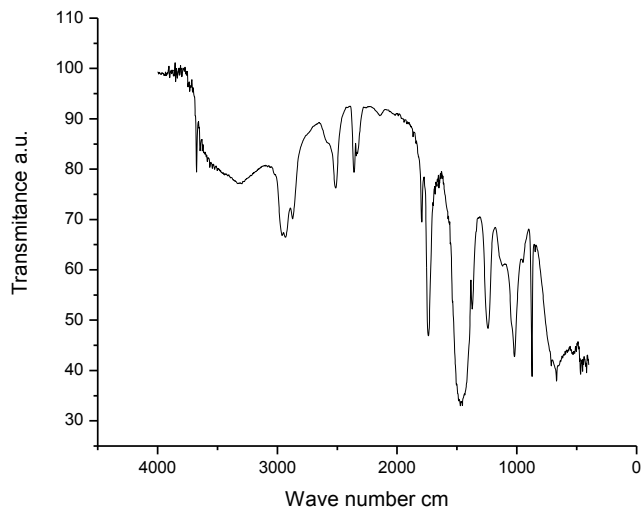


Figura 9: FTIR de pintura al látex con biocida comercial.

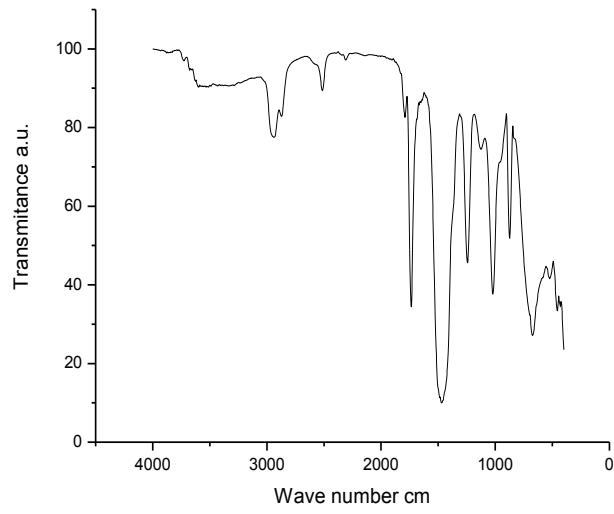


Figura 10: FTIR de pintura al látex con 200 ppm de Ag

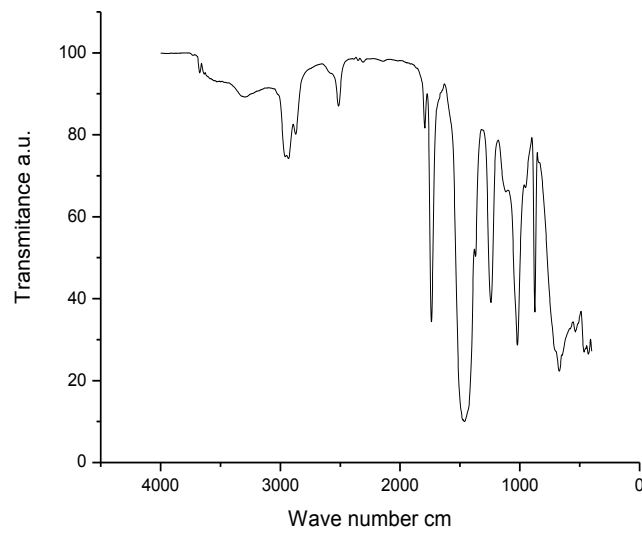


Figura 11: FTIR de pintura al látex con 400ppm de Ag.

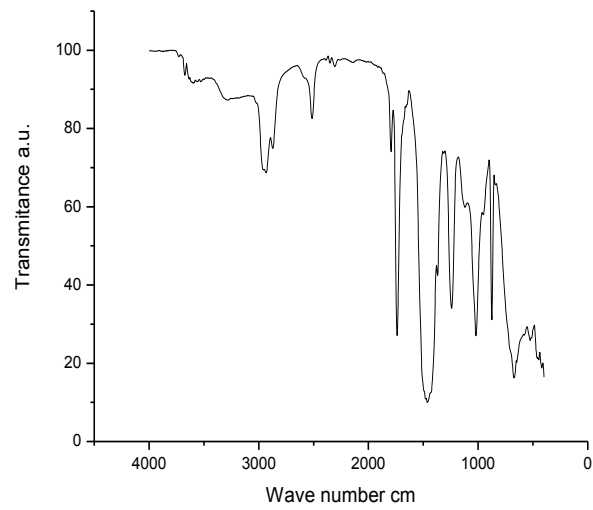


Figura 12: FTIR de pintura al látex con 600 ppm de Ag.

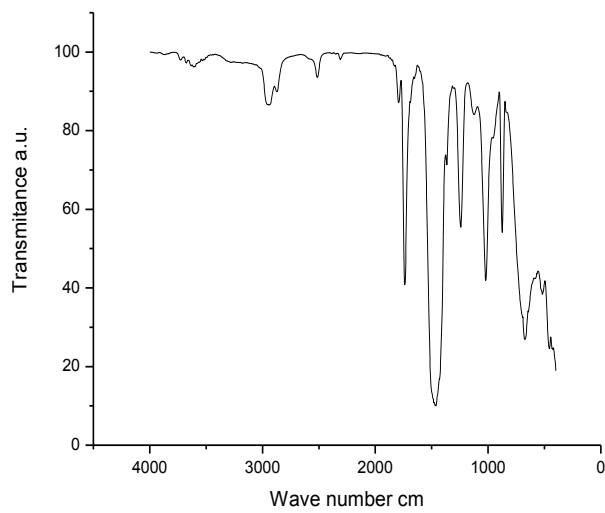


Figura 13: FTIR de pintura al látex con 800 ppm de Ag.

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados surge que las pinturas formuladas con zeolita impregnada con Ag^{+1} y Zn^{+2} no alteraron su coloración, excepto el ennegrecimiento causado por el moho en las zonas colonizadas. Además, se observó que con el agregado de Zn^{+2} se produce un efecto sinérgico, de modo que se alcanzan efectos inhibitorios con menores cantidades de ion Ag^{+1} , se debe señalar que en promedio la concentración de 160 ppm Ag^{+1} y 144 ppm Zn^{+2} tiene resultados bastante similares a los que se alcanzan con 800 ppm de ion Ag^{+1} . Por consiguiente el agregado de catión Zinc al material zeolítico permite diseñar formulaciones con un biocida de menor costo e idéntica performance que el que contenía sólo cationes Plata; asimismo se evitaría la fotooxidación en la película de pintura causada por la elevada concentración de iones Ag^{+1} .

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- J.B. Nagy; P.Bodart; I. Hannus; I. Kiricsi, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", Editorial DecaGen, 1998.
- R.A.Flinn; P.K. Trojan, "Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones", Editorial John Wiley & Sons, 1998.
- B.S. Mitchell, "An introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers", Editorial John Wiley & Sons, 2004.
- J.C.Moreno Piraján, "Sólidos Porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones", Ediciones Uniandes, 2007.
- Andrea M. Pereyra; Elena I. Basaldella; Héctor A. Videla; Marcia Teresa S. Lutterbach, "An environmentally friendly non conventional approach for MIC prevention and protection", NACE - International Corrosion Conference Series, Volume 1, 2012, Pages 519-525, ISBN 978-162276078-7, Houston, Estados Unidos de América, 2012.
- Giudice, C. A., Benítez, J. C., Pereyra, A. M., "Influence of extender type on performance of modified lamellar zinc primers", Journal of Coatings Technology, Estados Unidos de América, Federation of Societies for Coatings Technology /Springer, 2004.
- Giudice, C. A., Pereyra, A. M., "Concentración crítica de pigmento en volumen en pinturas al látex. Formación de grietas y su eliminación" Revista Inpra Latina, Coatings & Corrosión Control for Latin America, Medellín, Colombia, 2008.
- Maximiliano R. Gonzalez, Arrieta Nora, Andrea M. Pereyra, Elena I. Basaldella, "Reconversión de catalizadores de FCC en productos de interés industrial", Libro de II Jornadas Patagónicas de Biología, I Jornadas Patagónicas de Ciencias Ambientales IV Jornadas Estudiantiles de Ciencias Biológicas, Trelew, Argentina, 2011.
- J. Schaffer y otros, "Ciencia y diseño de materiales para Ingeniería", Editorial CECSA, 2000.