

TRANSFORMACIÓN QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE UN ALÚMINOSILICATO ZEOLÍTICO COMO MATERIAL DE POTENCIAL ACCIÓN BACTERICIDA.

R.D. Mojica Sepúlveda^{a,b}, M. F. Agosto^c, E. Grumel^{d,1}, M. Trivi^{d,1,2}, D. B. Soria^a, C. I. Cabello^{b,1,2}.

^aCEQUINOR, CCT Conicet La Plata-UNLP, 47 y 115 (1900) La Plata.

^bCINDECA, CCT Conicet La Plata-UNLP, 47 N° 257, ¹Fac. de Ing. UNLP, ²CICPBA, (1900) La Plata.

^cUniv. De Río Negro-Sede Atlántica, Viedma, Argentina.

^dCIOP, CICPBA-CCT CONICET La Plata Casilla de Correo 3, (1897) Gonnet-La Plata, UID Optimo, ¹Fac. Ing. UNLP y ²CICPBA.

INTRODUCCIÓN

Los minerales ricos en aluminosilicatos, abundantes y de bajo costo como arcillas (caolinita, montmorillonita) y zeolitas como la clinoptilolita, se utilizan como adsorbentes para la eliminación de bacterias [1]. Se ha probado que la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno, así como fuerzas de atracción electrostáticas superficiales de zeolitas modificadas con surfactantes aniónicos y/o catiónicos son efectos significativos en el proceso de eliminación de microorganismos. El mineral rico en clinoptilolita, es un aluminosilicato cristalino hidratado, de fórmula general $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, con una estructura compuesta de tetraedros AlO_4 y SiO_4 , formando canales y cavidades ocupados por agua y cationes intercambiables tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . El tipo de catión intercambiable y sus posiciones específicas dentro de la red, desempeñan un rol importante en aplicaciones como la eliminación de contaminantes (amonio, metales pesados) [2], en la alimentación animal [3], en la adsorción de gases [4] etc. El tratamiento de la superficie zeolítica con ácidos o bases concentrados, también modifica sus características higroscópicas. En este trabajo se presentan los avances en la preparación y caracterización de materiales a base de un mineral rico en clinoptilolita de origen nacional y sus formas ácida y básica, que sirvieron como soporte para la incorporación de un complejo binario de sulfadiazina de cobalto, promisorio en el diseño de drogas antibacteriales, fungicidas, antiinflamatorios [5] etc.

METODOLOGÍA

Síntesis de los materiales

El tratamiento de la zeolita con ácido se realizó con HNO_3 (10 ml, 65%), mientras que para la modificada con base, se empleó 10 ml de NH_4OH (10 ml, 25%), a una temperatura de 70°C. Sobre estos minerales, original y modificados, se incorporó un complejo metálico, preparado a partir de una mezcla de soluciones acuosas de sulfadiazina de sodio y $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en relación estequiométrica L:Me 2:1 con cantidades adecuadas para obtener un 5 % de metal en el soporte. La suspensión de color rosado, se mantuvo en agitación durante 12 horas y luego fue llevada a sequedad en estufa a 80 °C por el término de 12 horas. El estudio de la estabilidad térmica se realizó en una mufla durante dos horas a 250°C y luego a 500°C.

Caracterización

Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía FTIR (BRUKER EQUINOX 55), DRx (Philips PW 1714), equipado con una fuente de $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1,5417$) y filtro de Ni), SEM-EDS (Microscopio Electrónico de Barrido Philips 505), Speckle Dinámico (laser He-Ne $\lambda = 632,8$ nm, potencia = 5 mW y una cámara CCD PULNIX conectada a una PC provista de un digitalizador de imágenes (IT 151) [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La modificación del mineral con HNO_3 y con NH_4OH fue estudiada por EDS, indicando la pérdida de los cationes intercambiables, especialmente la cantidad de sodio, respecto al mineral sin modificar.

Se realizaron estudios espectroscópicos de FTIR y DRX con el propósito de analizar los posibles cambios estructurales.

Los espectros de FTIR de los materiales estudiados, muestran bandas alrededor de 3500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} debidas a las moléculas de agua de coordinación. También se observa, una banda muy intensa aproximadamente a 1000 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento T-O de las unidades estructurales en las que participan los grupos tetraédricos TO_4 (SiO_4 y AlO_4). Esta banda muestra un desplazamiento hacia mayores números de ondas con el tratamiento ácido de la zeolita, mientras que en la muestra con el complejo soportado, el desplazamiento ocurre hacia menores números de ondas.

Con la ayuda de los diagramas de Rayos X de las muestras originales y modificadas con ácido y con base se pudo observar una variación en el tamaño de la celda cristalina. La menor cantidad de sodios intercambiables se manifiesta notablemente con la disminución del tamaño de celda. Por otra parte la incorporación del complejo en el mineral no modifica la estructura cristalina pero el desplazamiento de los picos a menores ángulos sugiere un aumento en el tamaño de la celda.

El tratamiento ácido de la zeolita conduce a un incremento de la porosidad y de la capacidad de hidroadsorción, debido a que el reemplazo de cationes mono y divalentes hidratados (de considerable tamaño) conduce al incremento del espacio intra-red disponible. Este efecto se observa claramente mediante las medidas de Speckle dinámico, donde la muestra modificada con ácido presenta una velocidad de absorción de agua, mayor respecto a los otros materiales.

Los espectros FTIR de los materiales calcinados, no manifiestan cambios respecto a aquellos a temperatura ambiente. Sin embargo en los diagramas de rayos X, se observa una ligera disminución de su cristalinidad, lo que corrobora su alta estabilidad térmica [7].

Conclusiones

La zeolita fue modificada químicamente con ácidos y bases. Estos materiales sirvieron de soporte para un complejo de sulfadiazina de cobalto. Las modificaciones producen una disminución en el tamaño de la celda cristalina debido al proceso de intercambio catiónico y la incorporación del complejo produce un aumento en el tamaño de la red. Las medidas de FTIR, Rayos X, EDS y Speckle confirman estos resultados.

Referencias

- [1] A. Rivera, T. Farías, *Microporous and Mesoporous Materials* 80, 337 (2005)
- [2] A. Top, S. Ulku, *Appl. Clay Sci.* 27, 13 (2004).
- [3] F.A. Mumpton, *PNAS* 96, 3463 (1999).
- [4] M. Karsheva, E. Ivanova, *Sep. Purif. Technol.* 73, 429 (2010).
- [5] C. T. Supuran, *Nature Rev. Drugs Discov.* 7, 168 (2008).
- [6] M. Trivi en *Dynamic Laser Speckle and Applications* Cap 2. H.J. Rabal, R. Braga, Eds. CRC Press Taylor and Francis, Boca Raton FL. (2009).
- [7] I.L. Botto, M.E. Canafoglia, I.D. Lick, C.I. Cabello, I.B. Schalamuk, G. Minelli, G. Ferraris. *Journal of the Argentine Chemical Society*, 92, 139 (2004).