

EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LA IGNIMBRITA CON POLISILOXANO FUNCIONALIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Paslinda Rodríguez Cruz¹, Julia Zea Álvarez^{1,2}, Corina Vera Gonzales^{1,2},
María Elena Talavera Núñez^{1,2*}

RESUMEN

El deterioro de las construcciones hechas con ignimbrita en el centro histórico de Arequipa, es un problema causado por el intemperismo, emisión de contaminantes industriales y biológicos, afectando su preservación. Se evaluó aplicar a la ignimbrita, polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS-AgNPs), como recubrimiento para disminuir su porosidad, evitar su degradación y darle un efecto protector a su superficie.

Las nanopartículas de plata (AgNPs) se sintetizaron, por reducción de nitrato de plata (AgNO_3) con borohidruro de sodio (NaBH_4), el polisiloxano se sintetizó por hidrólisis del clorosilano en agua y éter dietílico; que fue funcionalizado con AgNPs, mezclando soluciones acuosas de PXS y de AgNPs, obteniéndose un gel de color amarillo lechoso. Se aplicó PXS-AgNPs a la superficie de la ignimbrita y se realizaron pruebas de adsorción con solución de azul de metileno 1ppm, que se contrastó con ignimbrita sin PXS-AgNPs. Encontrando en la ignimbrita con PXS-AgNPs un porcentaje de recubrimiento del 85,98 % y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs un porcentaje de recubrimiento del 61,04%, existiendo una diferencia de 36,65% de adsorción, demostrándose que con el PXS-AgNPs se mejora la protección de la ignimbrita.

Se caracterizó la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, por SEM EDX observando una estructura con cristalizaciones y una tenue capa cubriéndolas del PXS-AgNPs; por EDX se observa una señal por la presencia de plata; por FT/IR bandas a 981 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} del siloxano; en el análisis por TGA una inflexión a 362.65°C del punto de fusión del PXS, a $630,22^\circ\text{C}$ por la descomposición del PXS, lo que indica que tiene resistencia térmica; en el análisis por ICP-masa se encontró 0.48 mg/K de Ag por su presencia en el PXS-AgNPs.

En cuanto a la actividad antimicrobiana del PXS-AgNPs, se encontró la disminución de mesófilos totales de 3950 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 125 UFC/g en la ignimbrita con PXS-AgNPs; los hongos disminuyeron de 4 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 1 UFC/g en la ignimbrita con PXS-AgNPs, lo que demuestra la efectividad del PXS-AgNPs ante la actividad microbiana.

Todas las pruebas realizadas demuestran la efectividad del PXS-AgNPs como recubrimiento, tanto en el aspecto fisicoquímico como en la actividad microbiana, mejorando la protección de la ignimbrita.

Palabras clave: Ignimbrita, composito, polisiloxano, nanopartículas de plata.

¹ 1 Departamento Académico de Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Santa Catalina 117, Arequipa. Código Postal: 04001. Autor correspondiente: mtalaveran@unsa.edu.pe

² 2 Laboratorio de preparación, caracterización e identificación de nanomateriales (LAPCI-NANO) de la UNSA.

“EVALUATION OF THE COAT OF THE IGNIMBRITE USING POLISYLOXAN GEL FUNCTIONED WITH SILVER NANOPARTICLES”

ABSTRACT

The deterioration of buildings made with ignimbrite in the historic center of Arequipa is a problem caused by weathering, emission of industrial and biological pollutants, affecting its preservation. It was evaluated to apply to the ignimbrite, polysiloxane functionalized with silver nanoparticles (PXS-AgNPs), as a coating to reduce its porosity, prevent its degradation and give a protective effect to its surface.

Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized by reducing silver nitrate (AgNO_3) with sodium borohydride (NaBH_4), polysiloxane was synthesized by hydrolysis of chlorosilane in water and diethyl ether; which was functionalized with AgNPs, mixing aqueous solutions of PXS and AgNPs, obtaining a milky yellow gel. PXS-AgNPs were applied to the surface of the ignimbrite and adsorption tests were performed with 1ppm methylene blue solution, which was contrasted with ignimbrite without PXS-AgNPs. Finding in the ignimbrite with PXS-AgNPs a coverage percentage of 85.98% and in the ignimbrite without PXS-AgNPs a coverage percentage of 61.04%, with a difference of 36.65% adsorption, showing that with the PXS-AgNPs are enhanced protection of the ignimbrite.

Ignimbrite coated with PXS-AgNPs was characterized by SEM EDX observing a structure with crystallizations and a thin layer covering them of PXS-AgNPs; by EDX a signal is observed by the presence of silver; by FT/IR bands at 981 cm^{-1} and 1243 cm^{-1} of the siloxane; in the TGA analysis, an inflection at 362.65°C of the melting point of the PXS, at 630.22°C due to the decomposition of the PXS, which indicates that it has thermal resistance; in the ICP-mass analysis, 0.48 mg/K of Ag was found due to its presence in the PXS-AgNPs.

Regarding the antimicrobial activity of PXS-AgNPs, a decrease in total mesophiles was found from 3950 CFU/g in the ignimbrite without PXS-AgNPs to 125 CFU/g in the ignimbrite with PXS-AgNPs; fungi decreased from 4 CFU/g in the ignimbrite without PXS-AgNPs to 1 CFU/g in the ignimbrite with PXS-AgNPs, which demonstrates the effectiveness of PXS-AgNPs against microbial activity.

All the tests carried out demonstrate the effectiveness of PXS-AgNPs as a coating, both in the physicochemical aspect and in the microbial activity, improving the protection of the ignimbrite.

Keywords: Ignimbrite, composite, polysiloxane, silver nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el deterioro de las construcciones con ignimbrita del centro histórico de Arequipa es un problema debido al intemperismo, emisión de contaminantes industriales y biológicos, afectando su preservación. Actualmente para su mantenimiento se usan métodos

como: geomembranas, abrasión, arenado, vaporización y otros que dañan el material. Por lo que se funcionalizó polisiloxano con nanopartículas de plata para aplicarlo a la ignimbrita como recubrimiento.

La ignimbrita es parte de los depósitos piroclásticos que se forman por fragmentación del magma generado en una actividad volcánica tipo explosiva. Este material es empleado en la ciudad de Arequipa en construcciones históricas, monumentos, fachadas. La UNESCO declaró a esta ciudad como patrimonio cultural de la humanidad en el año 2000¹.

Según Perrini Paquereau, se han realizado estudios en los que se diferencian cuatro afloramientos de ignimbrita en la ciudad de Arequipa: toba cuaternaria en Yura; ignimbrita blanca y rosada en el aeropuerto de Arequipa; ignimbrita de La Joya y la ignimbrita del Río Chili; diferenciadas por características de la toba vítrea que les dio origen, volumen de afloramiento, composición química y mineralógica².

La ignimbrita ha sido muy utilizada en la construcción de varios edificios, como el del ex convento de San Francisco en Morelia (México). Como resultado de la degradación de este material se identificaron neoformaciones minerales predominando sulfatos (yeso), cloruros (halita), fosfatos de calcio y en menor proporción carbonatos (calcita, ankerita), que causan resistencia mecánica a los procesos de intemperismo³.

Se caracterizaron los sillares blanco y rosado de Arequipa, por SEM, DRX y espectroscopía Mossbauer, encontrando pátinas de neoformaciones tipo calcín y sulfín ocasionadas por el intemperismo natural, contaminación ambiental, uso de combustibles fósiles, contaminantes de la industria, estiércol de palomas y conducta humana. Los resultados confirman los efectos de las emisiones atmosféricas por el parque automotor⁴.

Se aplicó nanopartículas coloidales de SiO₂ en un edificio histórico (siglo XVI) con signos de degradación, para estudiar su eficacia como producto consolidante, se determinó la influencia de la humedad relativa (HR) en los cambios físicos de las propiedades hídricas y mecánicas en la piedra de carbonato silíceo. Se caracterizó por: TEM-EDS, ESEM-EDS, DRX, DTA-TG, espectrofotometría, SEM, resistencia a la micro perforación y ensayos petrofísicos no destructivos⁵.

Para la conservación del patrimonio pétreo, se aplicó tratamientos basados en nanopartículas de hidróxido de calcio sobre rocas carbonáticas (dolomitas), se evaluó la efectividad de los tratamientos por pruebas de rugosidad, resonancia magnética nuclear, tomografía de rayos X computarizada, microscopía raman-confocal y resistencia a la perforación (micro drilling)⁶.

Se funcionalizó polisiloxano con nanopartículas de plata (AgNPs), mezclando solución de polisiloxano con solución de AgNPs; obteniéndose un gel de color amarillo lechoso de PXS-AgNPs que se caracterizó por DLS, FTIR, TGA⁷.

El polidimetilsiloxano es una de las macromoléculas más flexibles y elásticas con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 115°C y un intervalo de elasticidad entre -40°C a 250°C , lo que origina la facilidad de torsión de los enlaces de la cadena principal, por la longitud de enlace Si-O de $1,64 \text{ \AA}$ y sus ángulos de enlace alternados Si-O entre 110° y 143° ⁸.

En la síntesis de AgNPs por el método organometálico se forman nanopartículas entre (2-3 nm), usando precursores como perhalofenilderivados con ligandos alquílicos de cadena larga y agentes estabilizantes como la polivinilpirrolidona (PVP) en tetrahidrofurano (THF)⁹.

En un mortero de recubrimiento con textura lisa se encontró que por la adición de nanopartículas de dióxido de titanio y polisiloxano ($1,0\% \text{TiO}_2 - 0,5\% \text{Si}$), este presenta propiedades de auto limpieza, foto catalíticas e hidrofóbicas. La caracterización fue por: DRX; irradiación UV para degradar el colorante rodamina B, monitoreando la variación de color con un espectrofotómetro en escala CIEL*a*b*, análisis termogravimétrico, permeabilidad al agua y decoloración por irradiación con luz ultravioleta¹⁰.

En sistemas de recubrimiento comerciales de altos sólidos (75-90 % V/V), aplicados a láminas de acero al carbono hot rolled, se evaluó el comportamiento anticorrosivo, por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los sistemas de recubrimiento estudiados fueron: masilla epóxica de aluminio y sistema epóxico rico en zinc con acabado de polisiloxano. Sometiéndolos a ensayos de corrosión acelerada en cámaras (inmersión total en NaCl y Na_2SO_4 , niebla salina, prohesión que es una prueba de exposición a la corrosión) por 5000 horas¹¹.

Los recubrimientos formulados a partir de polisiloxano, tienen estructura química menos susceptible a la degradación por radiación ultravioleta, presentan buenas características de desempeño y valor, superiores a las de poliuretanos acrílicos como: menores impactos ambientales, libres de isocianatos, resistencia a la degradación por la intemperie, propiedad de repelencia, mayor flexibilidad, mayor resistencia a la abrasión, mejor retención de brillo y color¹².

Se funcionalizó fibras de polipropileno por adición de nanopartículas de plata para darles propiedades antibacterianas, antifúngicas y aplicarlas en el campo textil de uso médico; se usó un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante, se estudió la influencia de la relación de estirado, concentración de nanopartículas de plata, propiedades térmicas, mecánicas y bioactivas de los hilos funcionalizados. Siendo evaluados por: DRX, SEM, TEM y TGA¹³.

En el presente estudio, se aplicó PXS-AgNPs a la ignimbrita, para mejorar sus características superficiales y que actúe como un recubrimiento protector del intemperismo natural y efectos medioambientales. Se identificó los cambios fisicoquímicos en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS- AgNPs por: ICP-MS, SEM - EDX, FTIR, DRX, TGA; asimismo se realizó el análisis bacteriológico para comprobar los factores antibacterianos del PXS-AgNPs.

PARTE EXPERIMENTAL

La ignimbrita se muestreó en las canteras de Añashuayco, situadas al norte de Arequipa en el distrito de Cerro Colorado, su ubicación es a 16°21'33,8'' S y 71°36'32,4'' O, a una altitud de 2386 msnm.

1. Obtención del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS- AgNPs)

Las nanopartículas de plata (AgNPs) se sintetizaron, por reducción de nitrato de plata (AgNO₃) 1 mM, con borohidruro de sodio (NaBH₄) 2mM, en base a la siguiente reacción:



El polisiloxano se sintetizó por hidrólisis del clorosilano en agua y éter dietílico en medio ácido; la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se funcionalizó el polisiloxano con AgNPs, mezclando soluciones acuosas de PXS y de AgNPs, obteniéndose un gel de color amarillo lechoso de PXS-AgNPs⁷.

2. Aplicación del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS- AgNPs) a la ignimbrita

Se fraccionó la ignimbrita en láminas de 1 cm x 1 cm x 0,3 cm, se aplicó PXS-AgNPs, con un pincel en tres capas, dejando secar por 12 horas antes de aplicar la siguiente capa. En la Figura 1 se observan las láminas de ignimbrita preparadas para la prueba de adsorción.



Figura 1. Láminas de ignimbrita.

3. Adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y por la ignimbrita sin PXS-AgNPs

Se colocó una lámina de ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, en un vaso de precipitados, se agregó 40 ml de solución de azul de metileno de 1 ppm, se agitó por 30 minutos con agitador magnético a temperatura ambiente, se retiró la lámina de ignimbrita y se centrifugó la solución a 250 RPM por 30 minutos, para asegurar que no hayan partículas que interfieran en la lectura, se separó la solución sobrenadante y se realizó la lectura de absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible Espectronic Instrument a la longitud de onda de 660 nm.

La cantidad de azul de metileno adsorbido por unidad de masa de ignimbrita, q_e (mg/g) fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M}$$

Donde:

V = volumen de la solución de azul de metileno en mL

C_o y C_e = concentración inicial y final (mg/L) de azul de metileno en la solución.

M = masa de adsorbente usada (g)

El porcentaje de adsorción se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

La evaluación del porcentaje de adsorción se realizó con ignimbrita sin recubrimiento y la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, para comparar los resultados.

4. Caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

La caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), marca Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific, en el rango espectral de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} de longitud de onda y con 4 cm^{-1} de resolución, la muestra fue colocada en el cristal ATR directamente.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo marca Discovery SDT 650 en celdas de porcelana en atmosfera de aire y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, desde la temperatura ambiente hasta 630°C .

Para la caracterización por SEM-EDX se utilizó un equipo marca Carl Zeiss, EVO 10 MA, con un voltaje de aceleración en el rango de 1 a 20 KV, corriente de aire de 1 a 500Pa y detector de electrones secundarios, acoplado a un analizador por EDX.

La caracterización por espectrometría de masas se efectuó en un espectrofotómetro con plasma de acoplamiento inductivamente ICP-MS, en un equipo marca iCAP TQ ICP-MS.

Se caracterizó la ignimbrita por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractor de rayos X marca BRUKER D8 ADVANCE. La fuente de rayos X es un tubo de cerámica con ánodo de cobre de 2.2 kW, cuyas condiciones de operación son de hasta 40 kV y 40 mA.

5. Evaluación de la actividad antimicrobial de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS-AgNPs

Para evaluar la actividad antimicrobial de la ignimbrita se realizó dos determinaciones:

5.1. Determinación de mesófilos viables totales

Se pesó 10,0 g de ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en una placa Petri estéril, se pasó a un matraz Erlenmeyer que contenía 90,0 mL de solución de agua peptonada al 0,1%; se homogenizó la muestra durante 10 minutos, esta es la dilución primaria. De esta dilución, se tomó 1,0 mL, se transfirió a un tubo de ensayo con 9,0 mL de solución de agua peptonada al 0,1%, se agitó y se repitió esta operación tantas veces como diluciones fueron necesarias. Con esta dilución se hizo el cultivo en una placa Petri. Los resultados de los recuentos se expresaron en unidades formadoras de colonias por gramo de muestra (UFC/g).

5.2. Determinación de hongos y levaduras

Se tomó 10 g de ignimbrita, se diluyó en 90 mL de agua de peptonada 0,1%, se hizo diluciones hasta 10^{-5} , se codificó siendo la muestra A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs, muestra B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs. Se sembró por duplicado cada una de las diluciones y se incubó, mohos y levaduras a 25 °C de 5 a 7 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Evaluación de la propiedad adsorbente de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

En la Figura 2 se observa una imagen del proceso de adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y por la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

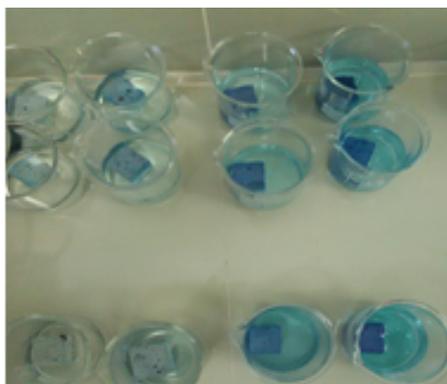


Figura 2. Adsorción del azul de metileno por la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.

A continuación, en la figura 3 se observa la gráfica de los resultados obtenidos en la evaluación del porcentaje de adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs comparado con la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

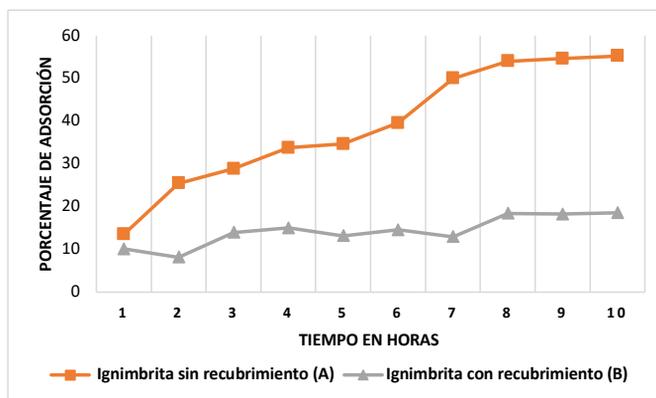


Figura 3. Evaluación de la adsorción de azul de metileno por la ignimbrita sin PXS-AgNPs (A) y la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (B).

En la Figura 3, se observa la gráfica del porcentaje de adsorción VS el tiempo en horas, para la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se obtiene un porcentaje de adsorción de 10,12% a la primera hora y 18,56% a las 10 horas; se observan mediciones irregulares por el acondicionamiento del material de recubrimiento, el espesor de la película y las características reológicas que relacionan el esfuerzo y deformación en los materiales que influyen en la disminución de la adsorción¹². En la ignimbrita sin PXS-AgNPs el porcentaje de adsorción es 13,5% a la primera hora y 55,21% a las 10 horas. Los resultados demuestran la protección ejercida superficialmente por el PXS-AgNPs, hay una diferencia de 36,65% de adsorción entre ambas ignimbritas. Lo que demuestra el efecto de recubrimiento del PXS-AgNPs.

2. Caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs g y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

La caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se realizó por SEM-EDX, TGA, espectrofotometría FTIR, ICP-MS, DRX; que se analiza a continuación.

2.1. Caracterización por SEM-EDX

En la Figura 4, se observan las micrografías por SEM-EDX de la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.

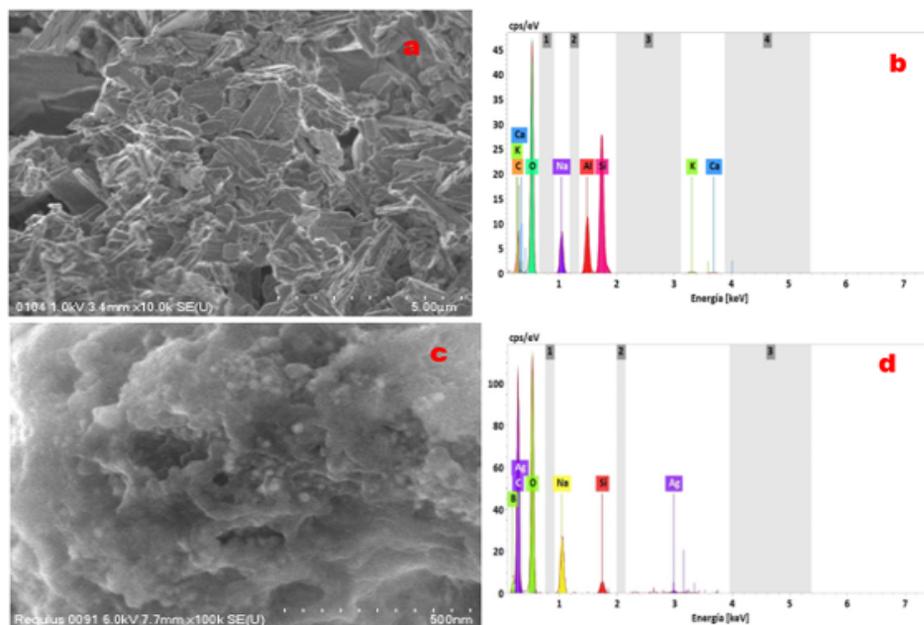


Figura 4. Micrografías por SEM-EDX de la ignimbrita sin recubrimiento (a, b) y de la ignimbrita con recubrimiento del PXS-AgNPs (c, d).

La Figura 4(a) Micrografía por SEM de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, observada a 10 X, presenta una magnificación de las superficies, se observa la estructura de la ignimbrita con cristalizaciones en su interior. La Figura 4(b) Análisis EDX de la ignimbrita sin recubrimiento, muestra mayor proporción de oxígeno, silicio, aluminio, carbono, sodio. La figura 4(c) Micrografía por SEM de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs observada a 100 X, presenta una magnificación de las superficies, se observan cristalizaciones y una tenue capa que cubre la ignimbrita que corresponde al PXS-AgNPs. La figura 4(d) Análisis EDX de la ignimbrita con PXS-AgNPs, muestra mayor proporción de oxígeno, carbono, silicio, sodio, plata y boro, estos dos últimos elementos por la presencia de Ag en el PXS-AgNPs y por los residuos del borohidruro de sodio.

2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 5(a) corresponde al termograma de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, la figura 5(b) termograma de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, la figura 5(c) termograma del PXS-AgNPs

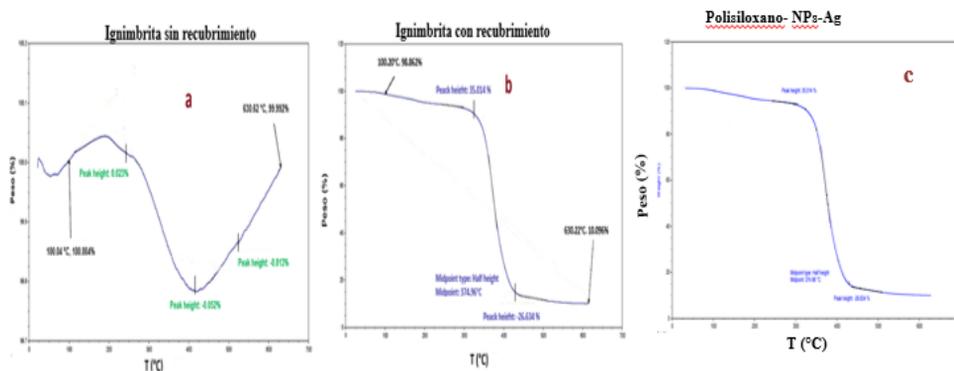


Figura 5. Termogramas (a) Ignimbrita sin PXS-AgNPs (b) Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (c) PXS-AgNPs.

En la Figura 5(a) Termograma de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se observa que a 100°C no presenta ninguna eliminación de compuestos volátiles, a la temperatura 225,39°C es el primer punto de eliminación de productos volátiles, a 416,29°C con 0.05% de pérdida de masa. A partir de este punto se presenta un incremento del peso; por los materiales volátiles que discurren por la estructura de la ignimbrita.

En la Figura 5(b) Termograma de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, se observan seis eventos termogravimétricos, asociados a etapas de pérdida de masa, por efecto de la temperatura controlada. El primer evento térmico entre 50,2°C–100,91°C pérdida de masa de 0,27% por deshidratación superficial. El segundo evento térmico entre 100,91°C – 225,00°C pérdida de masa de 2,57%, por la deshidratación superficial. El tercer evento térmico entre 225,00°C – 353,72°C pérdida de masa de 13,42%, por eliminación de agua intrarreticular. El cuarto evento térmico entre 353,72°C -375,89°C pérdida de masa de 22,04% por fusión del PXS-AgNPs y pérdida de agua cristalina. El quinto evento térmico entre 375,89°C – 408,0°C pérdida de masa de 29,90% por la disgregación del grupo (OH)- en el interior de la estructura. El sexto evento térmico entre 408,0°C - 634,22°C pérdida de masa de 31,69%, cerca de 570°C cambio de fase cristalina de pequeñas cantidades de cuarzo- α a cuarzo- β . A 630,22°C el PXS-AgNPs se descompone. Las lecturas indican que la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs tiene resistencia térmica.

La Figura 5(c) Termograma del PXS-AgNPs, se observa que a 374,96°C llega al punto de fusión y a 630.22 °C la descomposición del PXS-AgNPs es total con desprendimiento de gases. Como se observa hay similitudes entre los termogramas 5(a) con 5(b) y entre 5(b) con 5(c) coincidiendo en las temperaturas de fusión y de descomposición del PXS-AgNPs.

2.3. Espectrofotometría Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La Figura 6(a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, Figura 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs.

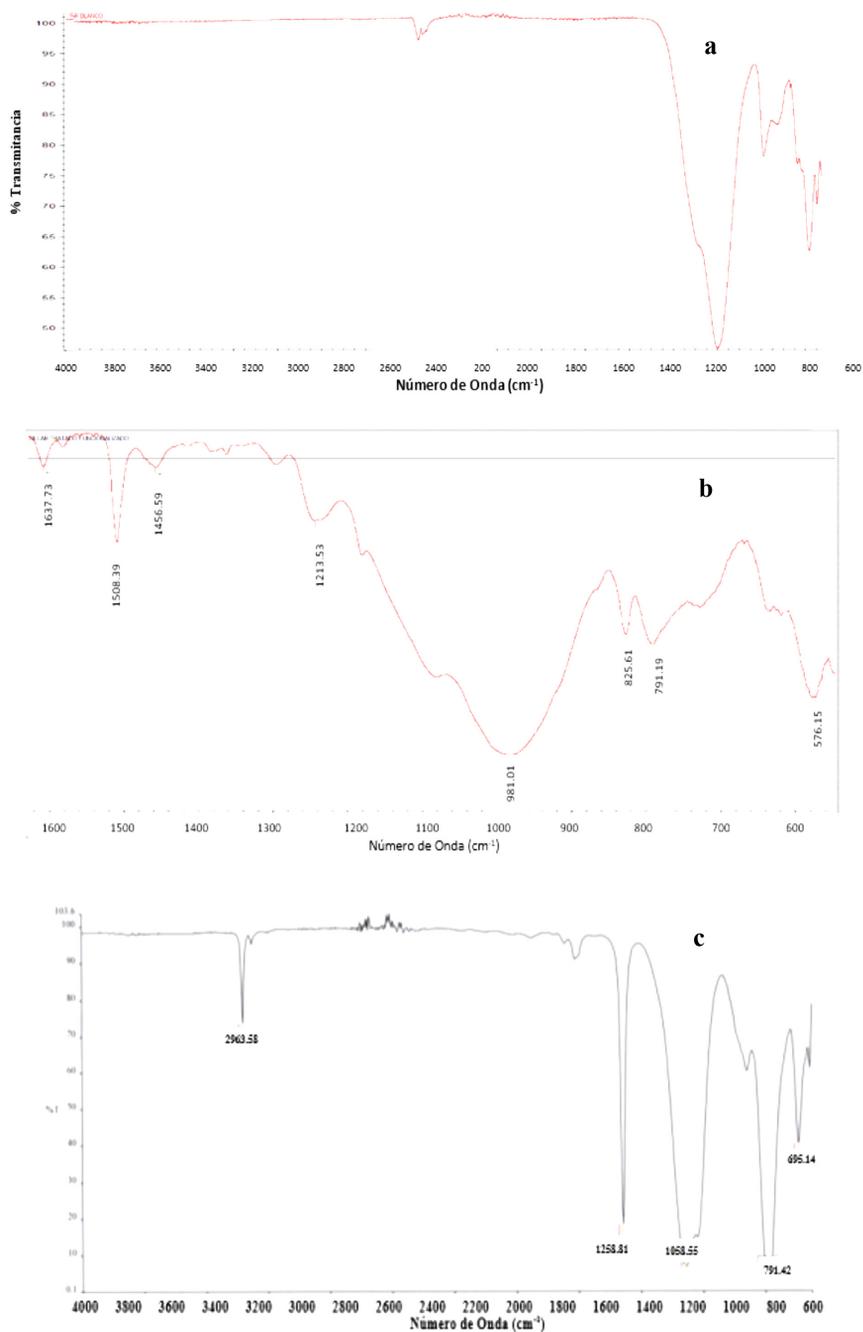


Figura 6. (a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs.

La Figura 6(a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se observan bandas del grupo O-H de pequeña amplitud entre 2900 - 2950 cm^{-1} , bandas del grupo Si-O-Si a 1000 cm^{-1} y entre 700 a 810 bandas correspondientes tensión metal-oxígeno.

La Figura 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, se observan bandas entre 791,1 a 825,6 cm^{-1} de las uniones C-Si, bandas del grupo CH_3 a 1508 cm^{-1} , una banda a 981,61 cm^{-1} del grupo Si-O-Si, una banda a 1213,5 cm^{-1} por las uniones Si- CH_3 de los siloxanos; bandas a 981 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} del siloxano.

La Figura 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs, se observan bandas a 981 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} por el enlace Si- CH_3 del siloxano, una banda a 1000 cm^{-1} por el grupo Si-O-Si del siloxano¹⁶ y una banda a 792,10 cm^{-1} del enlace Si-C.

Comparando las Figuras 6(a), 6(b) y 6(c) referidas a los resultados de los espectros FTIR, se observa que en los espectros 6 (a), 6 (b) hay bandas similares de las vibraciones del grupo Si-O-Si a 1000 cm^{-1} y entre 700 a 810 vibraciones correspondientes a la tensión C-Si. En los espectros 6 (b), 6 (c), se observan bandas similares entre 792 cm^{-1} y 825 cm^{-1} por el enlace Si-C, entre 1000 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} por el enlace Si-O-Si de la ignimbrita, entre 1101 cm^{-1} y 1258 cm^{-1} por el enlace Si-O. Lo que demuestra que el PXS-AgNPs está presente en la muestra y se adhirió a la ignimbrita.

3.4. Análisis por espectrometría de emisión con fuente de ionización (ICP-MS)

En la Tabla 1 se listan los resultados del análisis por ICP-MS para ambas muestras

Tabla 1. Resultados del análisis por ICP-MS para la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

Metales Determinados	<i>Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (mg/kg)</i>	<i>Ignimbrita sin PXS-AgNPs (mg/kg)</i>	<i>Incremento (mg/kg)</i>
Boro Total (B)	1,89	1,24	0,65
Plata Total (Ag)	0,4	<0,02	0,38

La Tabla 1 corresponde a los resultados por ICP-MS, hay presencia de boro como residuo de la obtención de las nanopartículas de plata, donde se usó borohidruro de sodio como reductor, las lecturas son de 1,24 mg/kg y 1,89 mg/kg, con un incremento de 0,65 mg/kg. En el caso de la plata las lecturas son de <0,02 mg/kg y 0,4 mg/kg, con un incremento de 0,38 mg/kg por la presencia de las nanopartículas de plata en el PXS-AgNPs.

4. Caracterización de la ignimbrita sin PXS-AgNPs por Difracción de Rayos X (DRX)

Se encontró que la ignimbrita, se trata básicamente de dos minerales: sanidina que es un aluminosilicato de potasio, sodio y cristobalita que es un óxido de silicio, polimorfo del cuarzo, tridimita, coesita, stishovita. Además de los elementos de su fórmula, suele tener como impurezas: Fe, Ca, Al, K, Na, Ti, Mn, Mg, P. La Figura 7 corresponde espectro DRX de la ignimbrita sin PXS-AgNPs:

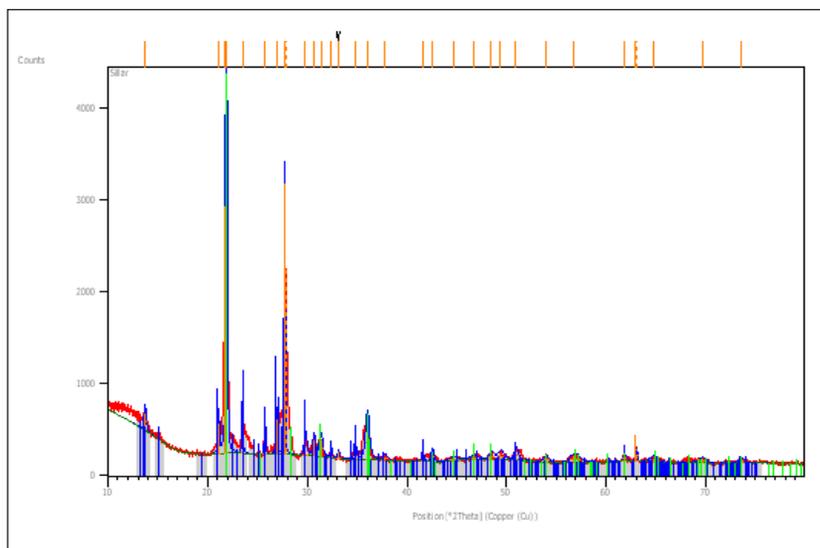


Figura 7. Espectro DRX de la ignimbrita sin PXS-AgNPss.

5. Evaluación de la actividad antimicrobial de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

Se realizaron dos determinaciones:

5.1. Determinación de mesófilos viables totales, de hongos y levaduras

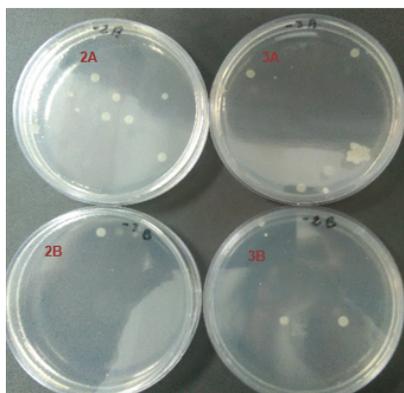
El análisis se realizó de acuerdo a la técnica de recuento en placa por dilución según la comisión internacional de especificaciones microbiológicas en alimentos (ICMSF).

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los microorganismos presentes en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs, tanto de mesófilos viables totales como de hongos y levaduras.

Tabla 2. Microorganismos en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

Código	Muestra	Resultados	
		Mesófilos Viables Totales	Hongos y Levaduras
A	Ignimbrita sin PXS-AgNPs	3950 UFC/g	4 UFC/g
B	Ignimbrita recubierta con PXS- AgNPs	125 UFC/g	1 UFC/g

En la Figura 8 se observan las placas Petri después de la incubación para la determinación de mesófilos viables totales en la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.

**Figura 8.** Placas Petri de la determinación de mesófilos viables totales A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs y B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs.

En la Figura 8 se observa en las placas 2A y 3A la presencia de mesófilos viables totales, en la ignimbrita sin PXS-AgNPs se encontró 3950 UFC, comparando con la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en las placas 2B y 3B se encontró 125 UFC, se observa una disminución por los efectos bactericidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs, ya que el valor baja de 3950 UFC/g a 125 UFC/g.

Se considera que un compuesto con nanopartículas de plata libera iones Ag^+ , los cuales interactúan con las proteínas que contienen azufre en la pared celular bacteriana, este fenómeno es el principal mecanismo de la actividad antimicrobiana de las AgNPs.

En la Figura 9 se observan las placas después de la incubación de la determinación de hongos y levaduras en la Muestra A y en la Muestra B.

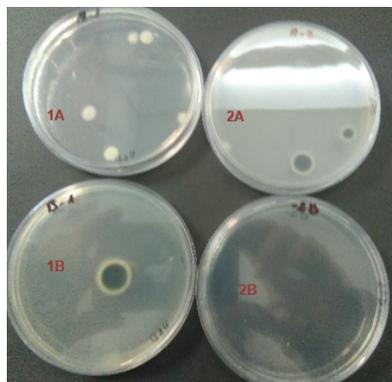


Figura 9. Determinación de hongos y levaduras en la Muestra A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs y B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs.

En la Figura 9 se observa en las placas 1A y 2A de la presencia de hongos y levaduras, en la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se encontró 4 UFC/g, comparando con la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en las placas 1B y 2B se encontró 1 UFC/g, se observa una disminución por los efectos fungicidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs.

Dentro de las nanopartículas metálicas, una de las que han suscitado mayor interés, son las AgNPs, su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con su incorporación en diversos materiales, por su capacidad como bactericida contra microbios como bacterias y hongos¹³.

CONCLUSIONES

Al aplicar PXS-AgNPs a la ignimbrita y realizar pruebas de adsorción de solución de azul de metileno, se encontró un porcentaje de recubrimiento del 85,98 %, mientras que en la ignimbrita sin PXS-AgNPs se halló un porcentaje de recubrimiento de 61,04%; existiendo una diferencia de 36,65% de adsorción, confirmándose que aplicando el PXS-AgNPs a la ignimbrita, mejora su protección.

Al caracterizar la superficie de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, por SEM-EDX a un aumento de 500 nm, se observa la estructura con cristalizaciones en su interior y una tenue capa que la recubre del PXS-AgNPs; por EDX se observa una señal que pertenece a la presencia de plata. En el análisis por FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se confirmó la existencia de polisiloxano, por la banda entre 1637.7 cm^{-1} correspondiente al polisiloxano y una banda a 1213,5 cm^{-1} por las uniones Si-C de los siloxanos; por ICP-MS se encontró 0.4 mg/Kg de Ag por su presencia en el PXS-AgNPs; en el análisis por TGA se presenta una inflexión a 362,65°C característico del polisiloxano, indicando que a

esa temperatura se descompone totalmente, demostrándose la estabilidad térmica del PXS-AgNPs.

En cuanto a la actividad antimicrobial de la ignimbrita sin PXS-AgNPs se encontró un valor de mesófilos totales de 3950 UFC/g, disminuyendo a 125 UFC/g en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs; los hongos disminuyeron de 4 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 1 UFC/g en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, lo que demuestra los efectos bactericidas y fungicidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs.

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. Municipalidad Provincial de Arequipa. Diagnóstico del Centro Histórico de Arequipa. Arequipa, Perú: Municipalidad Provincial de Arequipa; 2000.
2. Lebti PP, Thouret J-C, Wörner G, Fornari M. Neogenic and quaternary ignimbrites in the Arequipa area, southern Peru: stratigraphic and petrological correlations. *J Volcanol Geotherm Res.* 2006;154(3):251-75.
3. Ostroumov M. Mineralogía y geoquímica de los procesos de degradación en monumentos históricos: primer acercamiento a un caso mexicano (Morelia, Michoacan). *Rev Mex de Cienc Geol.* 2003; 20(3): 223-232.
4. Guzmán R, de la Vera P, Ríos G, Bustamante A, Capel F, Bolmaro R. Caracterización y agentes de alteración del sillar como base de estudio para la preservación de los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa. Comité Interamericano de Sociedades de Microscopía Electrónica (CIASEM). *Acta Microscópica.* 2007; 16(1-2):(Supp.2).
5. Zornoza-Indart A, López-Arce P. Silica nanoparticles (SiO₂): Influence of relative humidity in stone consolidation. *J Cult Herit.* 2016; 18: 258-270.
6. Gómez L, López-Arce P, Fort González R, Álvarez M, Zornoza-Indart A. Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. [Internet]. La ciencia y el arte, III: ciencias experimentales y conservación del patrimonio. 2011. [Citado 12 noviembre 2021]. p. 39-57. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/115389>
7. Balvin R, Zea J, Vera C, de Los Santos L, Talavera M. Funcionalización del gel de polisiloxano con nanopartículas de plata y su caracterización. *Rev Soc Quím Perú.* 2020; 86(2): 175-191.
8. Conesa J. Curso básico de análisis térmico. San Vicente, España: Club Universitario; 2000. ISBN: 84-8454-018-9.
9. Santibáñez S. Síntesis de Nanopartículas de plata-sílice a través de un método organometálico. Logroño, España: Universidad de La Rioja; 2012.

10. Paiz J. Diseño y caracterización de un mortero de recubrimiento con textura lisa adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio y polisiloxano con propiedades fotocatalíticas e hidrofóbicas a la escala de laboratorio. [Tesis]. Ciudad de Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala; 2018.
11. Ocampo L. Evaluación de la Resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Medellín: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
12. Cabrales J. Polisiloxanos, la opción sustentable en recubrimientos industriales. *Petroquímex*. 2000; p. 66-68.
13. Fages E. Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con Nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil. [Tesis doctoral]. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia; 2013.
14. Costafreda J, Calvo B. Análisis del comportamiento térmico de la paragénesis Mordenita-Esmectita de cabo de Gata. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas; 2009.
15. Hoyos L, Espinel E, Quintero Y. Caracterización fisicoquímica de cuarzo en el municipio de La Playa de Belén, departamento de Norte de Santander. *Tecnura*. 2015; 19(45): 41-51.
16. Gutiérrez-Bouzán M, Rodríguez-Urrioz R. Detección de siliconas en tejidos defectuosos mediante espectrofotometría FTIR. Barcelona, España: Universidad Politécnica de Cataluña; 2010.