
ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN DE LA PLATA COMO BIOCIDA EN SUPERFICIES CERÁMICAS ESMALTADAS

**M.C. Bordes⁽¹⁾, M.F. Gazulla⁽¹⁾, L. M. Scalschi⁽²⁾, R. de Llanos⁽³⁾, B. Vicedo⁽²⁾,
J.García-Ten⁽¹⁾**

(1) Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

(2) Grupo de Bioquímica y Biotecnología, Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural. Universitat Jaume I. Castellón. España.

(3) Grupo MicroBío, Unidad Predepartamental de Medicina, Facultad de Salud. Universitat Jaume I. Castellón. España.

1. INTRODUCCIÓN

La pandemia de COVID-19 ha puesto de manifiesto la importancia de la desinfección para proteger la salud pública [1-3]. Hoy en día, las autoridades públicas y los ciudadanos son más conscientes de la necesidad de proteger sus hogares, edificios y ciudades para anticiparse a futuras pandemias y conseguir entornos más saludables, por lo que la demanda de productos con propiedades biocidas ha aumentado considerablemente.

Actualmente existen compuestos que contienen plata, cobre, cinc o dióxido de titanio que presentan características biocidas [4-5]. La introducción de estos compuestos en bienes de consumo obtenidos mediante procesos a baja temperatura (<500°C) no altera las características de estos biocidas, lo que facilita su utilización en productos como pinturas, textiles, polímeros, etc.

El uso de materiales con propiedades biocidas con el objeto de dotar a las superficies cerámicas de propiedades bactericidas se ha investigado tanto en baldosas de pavimento como de revestimiento cerámico [6-8]. Sin embargo, la existencia de una etapa térmica a elevada temperatura (>1000°C) en la fabricación cerámica, modifica las características de los compuestos biocidas y condiciona su comportamiento. Así, pueden integrarse en la fase vítrea que se forma a elevada temperatura, permanecer inalterados, reaccionar con otros compuestos para formar nuevas especies cristalinas e incluso sublimar durante la cocción. Esta es la gran dificultad de disponer de materiales

cerámicos biocidas, dado que en función del entorno químico en el que se encuentra el biocida, su capacidad para ejercer este efecto se verá modificada en mayor o menor medida o incluso anulada.

En este trabajo se ha estudiado la activación de la plata como biocida en esmaltes para baldosas cerámicas, con el fin de comprobar la influencia del entorno químico generado en el esmalte en el proceso de cocción sobre su actividad bactericida. Con este fin, se ha utilizado un esmalte para baldosas de revestimiento que da lugar a vidriados brillantes y se han introducido distintos contenidos en plata. Mediante microscopía electrónica de barrido se ha observado la superficie de los vidriados comprobándose la integración de las nanopartículas del biocida en la fase vítrea. La determinación del color de los vidriados obtenidos a diferentes temperaturas ha puesto de manifiesto la interacción con la plata en las propiedades estéticas de las superficies finales. Por otra parte, se han realizado ensayos microbiológicos para determinar la actividad bactericida de las superficies y químicos para evaluar su capacidad de lixiviación de iones.

2. EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se partió de una composición de esmalte para azulejo compuesta por un 92 % de una frita cristalina y un 8% de caolín, a partir de la cual se prepararon 3 esmaltes con un contenido en Ag de 0,1, 0,2 y 0,4% mediante la adición de distintas proporciones de una suspensión de nanopartículas de Ag.

Los vidriados obtenidos tras la aplicación y cocción de los esmaltes formulados a una temperatura máxima de 1100°C se caracterizaron determinando su color y brillo, y realizando una observación y análisis de su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Además, se llevó a cabo la evaluación de la actividad bactericida de las superficies utilizando la bacteria *Escherichia coli* según la norma ISO 22196:2011. En este ensayo la actividad bactericida de una superficie se determina comparando las unidades formadoras de colonias (UCF) del microorganismo en dicha superficie (UCF/cm²) y en una de control (blanco), trascurridas 24 h a partir de un inóculo conocido del microorganismo sobre cada una de las muestras a una temperatura de 35°C. Con el fin de evaluar si el esmalte de partida sin Ag presentaba actividad bactericida se utilizó un vidrio sodocálcico como segundo blanco.

La capacidad de lixiviación de iones Ag⁺ de los esmaltes se determinó mediante ICP-OES. Para ello, previamente se prepararon por colado probetas cilíndricas a partir de las suspensiones de los esmaltes, que una vez secas se cocieron siguiendo el ciclo térmico utilizado para las piezas a una temperatura máxima de 1100°C. Las probetas obtenidas tras la cocción se sumergieron en una disolución acuosa al 4% de ácido acético, realizándose medidas de la concentración de iones lixiviados transcurridos 3 días desde el inicio del ensayo. Los ensayos se realizaron en una cámara climática manteniendo una temperatura constante de 35°C.

3. RESULTADOS

La Tabla 1 muestra los resultados de la determinación de las propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a partir del esmalte de partida y de las composiciones formuladas mediante la adición de distintas proporciones de Ag. La introducción de la Ag en la composición del esmalte produce una modificación de las coordenadas cromáticas y los índices de blancura y amarillez. Dicha modificación es de mayor

magnitud en el caso de la coordenada b^* , cuyo aumento junto con el del índice de amarillez, indica que la adición progresiva de nanopartículas de Ag en la composición incrementa el tono amarillo del vidriado. Por otra parte, la incorporación del biocida no da lugar a cambios en los valores de brillo lo que indica que no se producen cristalizaciones ni incrementos de la viscosidad que modifiquen la rugosidad de la superficie.

Tabla 1. Coordenadas cromáticas, índices de amarillez y blancura y brillo del esmalte de partida (ETR) y de los esmaltes con distintos contenidos en Ag: ETN1, ETN2 y ETN3 cocidos a 1100°C.

Muestra	Ag (% en peso)	L*	a*	b*	la	lb	Brillo
ETR	0	91,5	-0,14		10,1	54,9	96
ETN3	0,1	91,8	0,04	5,57	10,8	54,3	96
ETN2	0,2	91,6	-0,11	5,87	11,3	52,2	96
ETN1	0,4	91,3	-0,05	6,18	11,9	50,0	95

En la Figura 1 se muestran las micrografías superficiales a distintos aumentos del esmalte de partida (a y b) y del que contiene un 0,4% de Ag añadida (c y d). La introducción de Ag no modifica la microestructura del vidriado resultante, observándose en ambas muestras una separación de fases en la fase vítrea junto con la presencia de cristales desvitrificados a partir de la frita. Los análisis realizados por EDX indican que las desvitrificaciones corresponden a la fase cristalina dióxido de silicio. Por otra parte, en las micrografías de los vidriados no se detectó la presencia de partículas de Ag lo que indica que durante el tratamiento térmico se ha producido la disolución de las nanopartículas, por lo que éstas se encuentran integradas en la fase vítrea, permaneciendo en el vidriado en las proporciones indicadas en la tabla de la Figura 1 como muestran los análisis realizados por EDX.

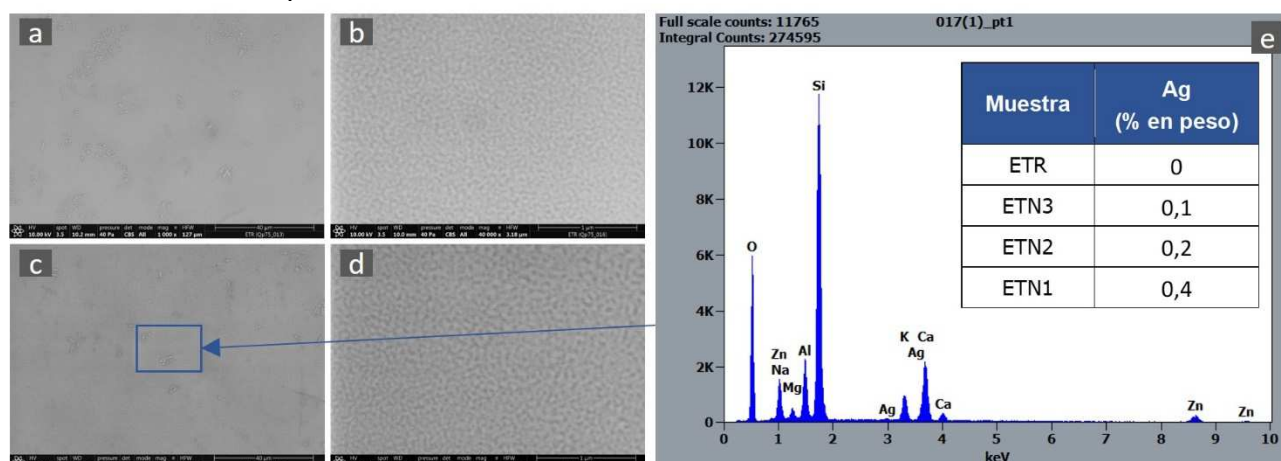


Figura 1. Micrografías superficiales a distintos aumentos de las muestras ETR (a y b) y ETN1 (c y d) (izqda.). Análisis EDX de las superficies (dcha.).

Con el fin de comprobar la distribución de la Ag y de los elementos presentes en las fases cristalinas se realizó un *mapping* de la superficie del esmalte con mayor contenido

en Ag (ETN1). En la Figura 2 izquierda se muestra la superficie del vidriado ETN1 obtenida empleando la señal de electrones retrodispersados. En la derecha se muestran los resultados del *mapping*, comprobándose que existe una distribución prácticamente homogénea de la Ag y que el Ca y el Mg se concentran en las zonas con cristales confirmando que se trata de desvitrificaciones de dióxido.

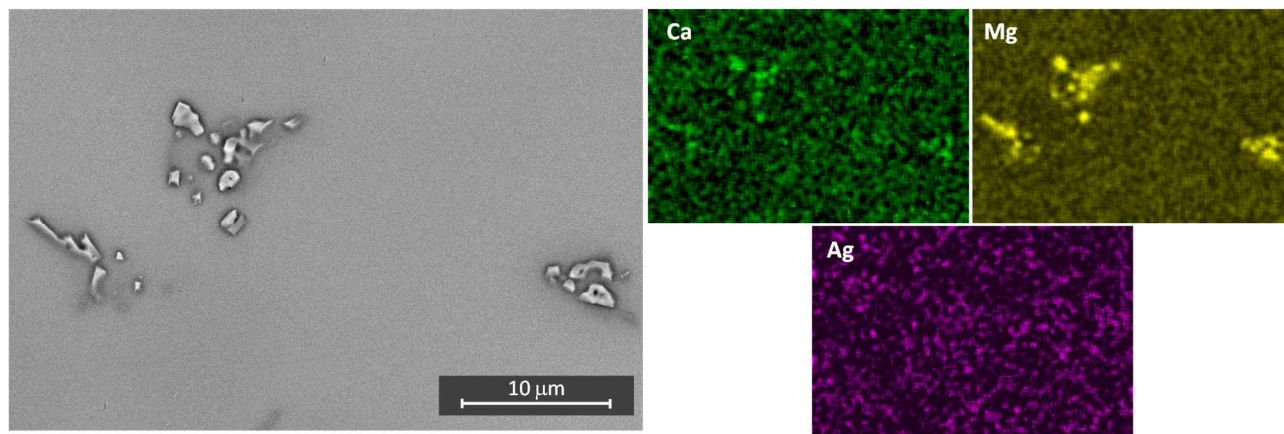


Figura 2. Micrografía de la superficie del esmalte ETN1 (izqda.) y *mapping* (dcha.).

La Figura 3 muestra los resultados de la determinación de la actividad bactericida de los vidriados expresados como UFC/cm² trascurridas 24 h a partir de un inóculo conocido de la bacteria *E. coli* sobre cada una de las superficies. La diferencia entre el número de CFU entre los esmaltes ETN1, ETN2 y ETN3, y el esmalte ETR y el vidrio utilizado como blanco, muestra la actividad bactericida de las muestras preparadas con Ag, resultando más efectivo el esmalte con mayor proporción de Ag añadida (ETN1). Por otra parte, el esmalte de partida (ETR) no muestra actividad bactericida alguna, puesto que es en el que se recupera el mayor número de bacterias al finalizar el ensayo, siendo comparable al del vidrio sodocálcico si se tiene en cuenta la incertidumbre asociada al ensayo.

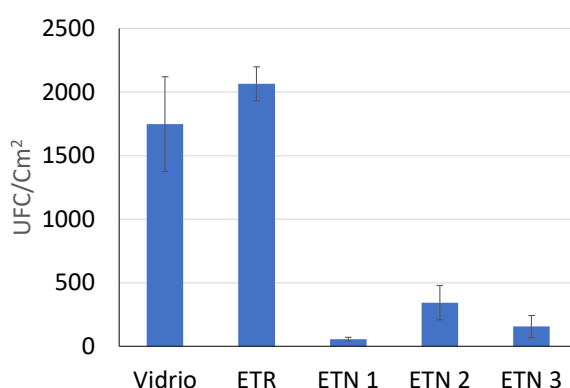


Figura 3. Número de UCF de *E. coli*/cm² al finalizar el periodo de incubación en los esmaltes con distintos contenidos en Ag (ETN1, ETN2 y ETN3), el esmalte de partida (ETR) y el vidrio utilizado como control.

En la tabla siguiente se indica la concentración de iones determinada tras la permanencia de las probetas de esmalte en la disolución lixivante durante un tiempo de 3 días a 35°C. Los resultados obtenidos muestran que existe lixiviación del ion Ag⁺ en los tres esmaltes ensayados y que la concentración lixiviada está relacionada con la

proporción de Ag introducida en el esmalte. Este resultado indica que uno de los mecanismos de actuación de la plata podría estar relacionado con su lixiviación desde la fase vítrea.

Tabla 2. Concentración de iones Ag^+ lixiviados de los esmaltes ETN1, ETN2 y ETN3 transcurridos 3 días desde el inicio del ensayo.

Muestra	[Ag] _{contenido} (% en peso)	[Ag] _{lixiviado} (mg L ⁻¹)
ETN3	0,1	0,12
ETN2	0,2	0,31
ETN1	0,4	0,41

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se extraen de este estudio son:

- La adición progresiva de nanopartículas de Ag en la composición produce un cambio de color del vidriado que incrementa su amarillez, aunque no modifica el brillo.
- El análisis microestructural de las superficies indica que las nanopartículas de Ag se disuelven en durante el tratamiento térmico integrándose en la fase vítrea, y que su distribución es prácticamente homogénea en la superficie del vidriado.
- Los ensayos de actividad bactericida muestran que los vidriados con Ag presentan una reducción del crecimiento de la bacteria *E coli*, siendo ésta mayor cuanto mayor es el contenido en biocida introducido.
- En las condiciones ensayadas existe una lixiviación del ion biocida Ag^+ en los esmaltes formulados con Ag, siendo dicha lixiviación uno de los posibles mecanismos de activación del biocida. Además, para un mismo entorno químico la lixiviación del biocida viene determinada por la proporción de Ag introducida en la composición.
- Se están realizando ensayos adicionales con el objeto de estudiar en profundidad el mecanismo de activación de la plata y su relación con el efecto bactericida obtenido.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Consellería de Innovación, Universidades, Ciencia y Sociedad Digital dentro del programa "Ajudes als IITT per a projectes d'innovació en col·laboració amb empreses en el marc de l'Especialització intel·ligent 2021".

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] WARNES, S.L., et al. Human coronavirus 229E remains infectious on common touch surface materials. *mBio* 6, 2015, e01697-15.

- [2]REN, S.Y., et al. Stability and infectivity of coronaviruses in inanimate environments. *World Journal of Clinical Cases* 8, (2020), 1391-1399.
- [3]KAMPF, G. et al. Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents. *Journal of Hospital Infection* 104, (2020), 246-251.
- [4]TALEBIAN, S. et al. Nanotechnology-based disinfectants and sensors for SARS-CoV-2. *Nature Nanotechnology* 15, (2020) 618-621.
- [5]RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V., et al. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 270,118853, (2020).
- [6]TUCCI, A. et al. Ceramic surfaces with microbiological action for healthcare building. *CFI Ceramic Forum International* 84 (2007), E47-E50.
- [7]NOGUERA, J.F. et al. Desarrollo de esmaltes cerámicos con propiedades bactericidas y fungicidas. XI QUALICER. Castellón 15-16 febrero, 2010.
- [8]SYNNOTT, D., et al. Self-cleaning tiles and glasses for eco-efficient buildings, *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering 2013, Pages 327-342.