

**Título:** Materiales Cerámicos Biocidas

**Acrónimo:** BIOCERAM

**Referencia:** CONV21/DGINN/12

**Participantes:** ITC-AICE



<b>Entregable</b>	<b>E2.1</b> Informe sobre materiales biocidas I
<b>PT Asociado</b>	<b>Paquete de trabajo 2.</b> Revisión de materiales biocidas
<b>Fecha</b>	Diciembre 2021
<b>Nivel de diseminación</b>	PU

## Índice

1. Introducción.....	2
2. Microorganismos patógenos .....	2
3. Materiales biocidas .....	5
4. Efecto biocida de la plata. Mecanismos de activación .....	6
5. Aplicaciones de la plata como biocida en el sector cerámico .....	9
6. REFERENCIAS.....	12

## 1. Introducción

Este informe recoge los resultados de la búsqueda bibliográfica durante 2021 realizada por ITC-AICE en el marco del proyecto BIOCERAM sobre los materiales biocidas, sus mecanismos de activación y su aplicación en productos cerámicos.

## 2. Microorganismos patógenos

Los microorganismos consisten en una amplia variedad de organismos, en su mayoría imperceptibles a simple vista, que incluyen bacterias, hongos, virus, algas y protozoos. Un patógeno se define generalmente como un microorganismo que causa o puede causar una enfermedad. Las bacterias son los microorganismos vivos más numerosos del mundo, son células procariotas, no tienen núcleo dentro de la célula y no contienen orgánulos. El diámetro medio de las bacterias esféricas (cocos) es de unos 0,5-2  $\mu\text{m}$ , mientras que la media de las bacterias filamentosas (bacilos) es de 0,25-10  $\mu\text{m}$  [1]. Existen diferentes tipos de bacterias que son responsables de la mayoría de las enfermedades en los seres humanos y las plantas. En cambio, los virus tienen un diámetro medio de 20-250 nm y están formados esencialmente por partículas de código genético (ADN y/o ARN) encapsuladas en una vesícula de proteínas (cápside) rodeada en algunos casos una envoltura formada por fosfolípidos y proteínas (pericápside)[2][3] como es el caso del coronavirus SARS-CoV-2 (Figura 2) [4]. Los virus no son capaces de reproducirse (replicarse) por sí mismos y sólo pueden hacerlo dentro de las células de los tejidos objetivo del organismo, provocando su destrucción o, en el caso de algunos virus concretos, la transformación en células cancerosas [5].

Los hongos son un grupo amplio y diverso de microorganismos con células eucariotas que tienen un núcleo definido, orgánulos y una pared celular compuesta por diferentes polisacáridos y su tamaño medio oscila entre 1,5 y 10  $\mu\text{m}$  [1].

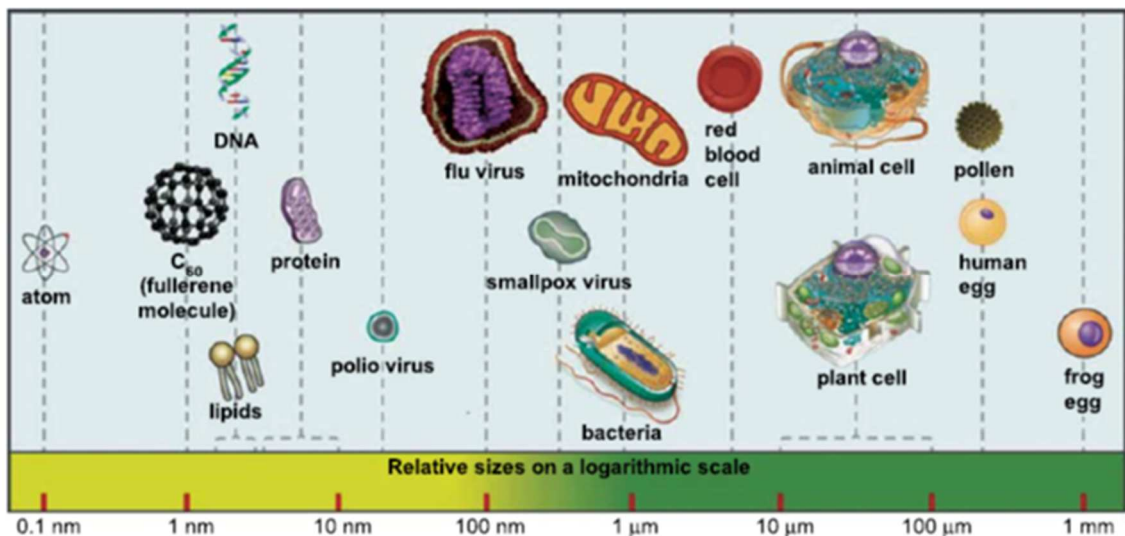


Figura 1. Dimensiones de los microorganismos y las células en escala nano, micro y milimétrica [4].

La pandemia de COVID-19 ha puesto de manifiesto la importancia de la desinfección para proteger la salud pública, ya que está afectando a 213 países, 383 millones de personas y 5,7 millones de

muerdes<sup>1</sup>. Sin embargo, ésta no es la primera ni la última pandemia, ya que en las dos últimas décadas han aparecido cepas altamente patógenas de la familia Coronaviridae (3333, MERS-CoV de 2012 en Arabia Saudí y SARS-CoV de 2003 en China) y existe una importante amenaza de patógenos virales reemergentes, de nueva evolución y zoonóticos.

En este sentido, las superficies de contacto se han descrito a menudo como fuente de propagación del virus y de infecciones nosocomiales [6]. La resistencia de los virus en el medio ambiente es relativamente baja, aunque algunos virus respiratorios como el coronavirus pueden sobrevivir durante más tiempo debido a las condiciones ambientales locales condiciones ambientales locales y el tipo de sustrato en el que las partículas del virus pueden asentarse.

En el caso del coronavirus SARS-CoV-2, las dimensiones se han identificado en torno a 0,06-0,15  $\mu\text{m}$ , similares a las del CoV-1 del SARS [2][3]. Las partículas virales pueden permanecer en el ambiente como un aerosol secundario, pero sobre todo se depositan en forma de gotas: si son mayores de 100 micras, desde una altura de 2 m se depositan en superficies planas en 3-6 segundos y llegan horizontalmente a unos 1,5 m, luego se evaporan rápidamente, se secan y se convierten en material sólido. Este material alcanza el tamaño de 2-3  $\mu\text{m}$  y se ha demostrado que es un material biológico secundario y aerosol inhalables [4].

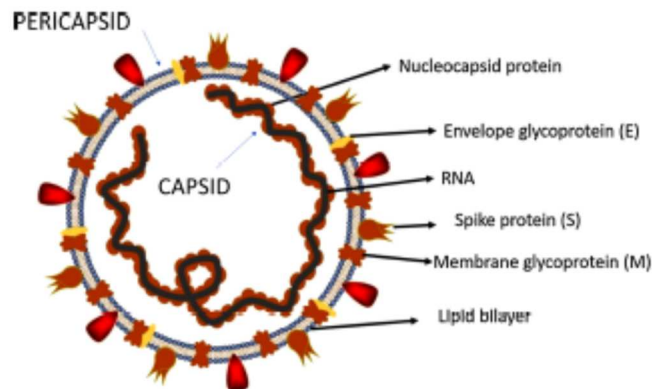


Figura 2. Estructura simplificada del coronavirus SARS-CoV-2 [2][4].

Diversos estudios muestran que los virus sobreviven en las superficies inanimadas desde varias horas a unos pocos días e indican que el contacto frecuente con las superficies contaminadas puede ayudar a propagar las enfermedades derivadas de los mismos [7][8]. Estos estudios ponen de manifiesto la importancia de adoptar soluciones adoptan soluciones con efecto desinfectante en lugares públicos concurridos y especialmente en los hospitales, donde, como se puede ver en la Figura 3, hay numerosos patógenos en el aire, especialmente virus de tamaño de partícula muy pequeño [4].

<sup>1</sup> COVID-19 Dashboard by the Center for Systems Science and Engineering (CSSE) at Johns Hopkins University (JHU). [online: 2022-02-02] <https://gisanddata.maps.arcgis.com/apps/opsdashboard/index.html#/bda7594740fd40299423467b48e9ecf6>

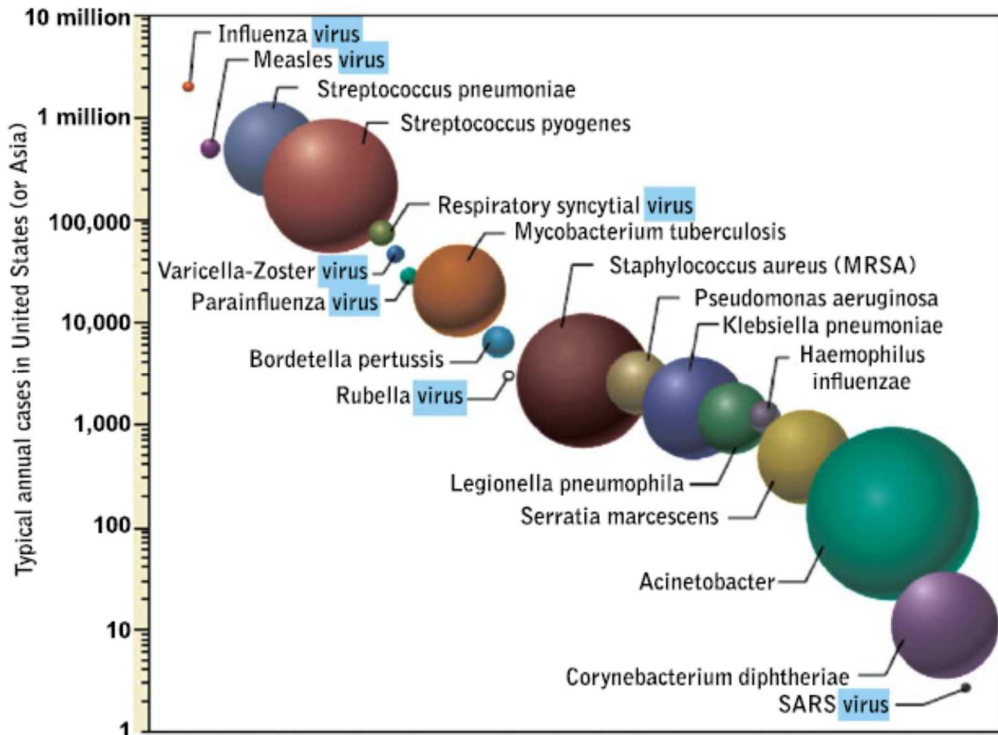


Figura 3. Principales patógenos nosocomiales presentes en el aire. Las esferas representan el tamaño relativo de los microbios [4].

Una de las medidas adoptadas por las autoridades para minimizar la propagación de los virus es la desinfección masiva con productos químicos agresivos en los espacios urbanos y de interior<sup>23</sup>.



Figura 4. Tareas de desinfección masiva realizadas en entornos exteriores.

<sup>2</sup> World Health Organization. WHO/2019-nCoV/Disinfection/2020.1 Cleaning and disinfection of environmental surfaces in the context of COVID-19: Interim guidance. [online: 2021-02-05] <https://www.who.int/publications/i/item/cleaning-and-disinfection-of-environmental-surfaces-in-the-context-of-covid-19>

<sup>3</sup> <https://bit.ly/2Z7wWwb>

Estas prácticas repercuten en los ecosistemas y en la salud humana, ya que estas sustancias químicas acaban directamente en el medio ambiente a través del sistema público de alcantarillado de aguas pluviales (desinfección de exteriores) o indirectamente a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales (desinfección de interiores) debido al aumento de la toxicidad del agua tratada [9]. El Reglamento CE nº 1272/2008 identifica el hipoclorito de sodio y el dióxido de cloro como peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, ya que están clasificados como agudos acuáticos 1 H400 (muy tóxicos para la vida acuática) y corrosivos para la piel 1B. Además, la presencia de estos productos químicos en el medio ambiente aumenta la resistencia de las bacterias a los antibióticos, reduciendo las opciones terapéuticas contra los patógenos bacterianos.

### 3. Materiales biocidas

Los biocidas son sustancias o mezclas compuestas que actúan sobre los microorganismos destruyéndolos o inactivándolos. Cuando un biocida se utiliza específicamente para la inactivación de bacterias se denomina bactericida, viricida en el caso de que su acción sea específica sobre virus y fungicida si es sobre hongos. Generalmente existen dos tipos de agentes biocidas, los orgánicos y los inorgánicos. Los agentes biocidas orgánicos están representados por antibióticos y compuestos orgánicos complejos y los inorgánicos se agrupan en sales o iones metálicos [10][11]. En la Figura 5 a y b se muestra un diagrama conceptual sobre los patógenos emergentes (bacterias, virus y hongos) y los mecanismos de actuación antimicrobiana en superficies y en la Figura 5c se representan las aplicaciones de recubrimientos biocidas sobre varios sustratos [12].

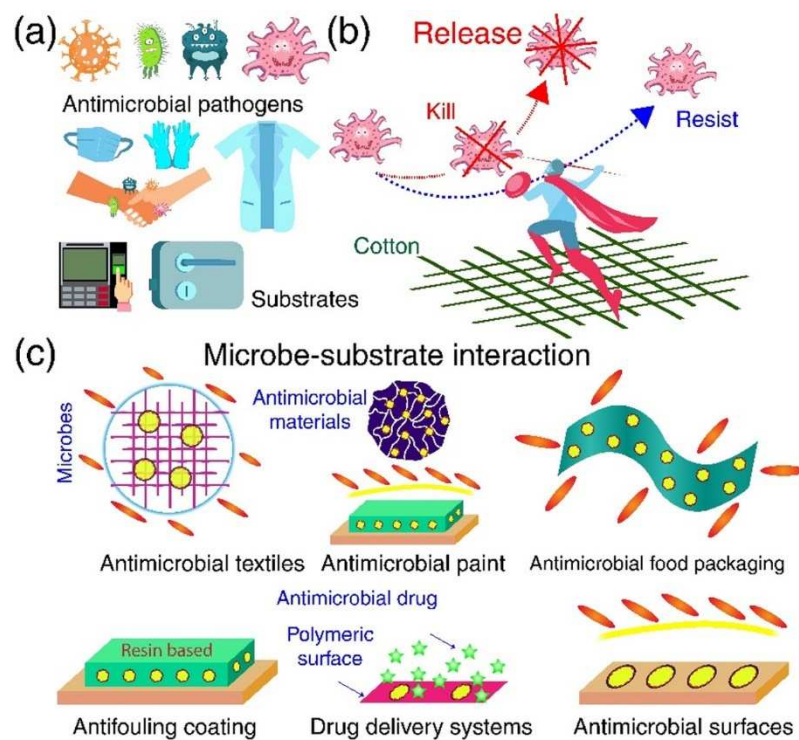
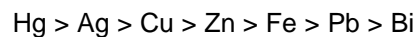


Figura 5.a) Patógenos emergentes (virus, bacterias y hongos), b) Mecanismos de actuación antimicrobiana en superficies c) aplicaciones de recubrimientos biocidas sobre varios sustratos [12].

Entre los métodos utilizados para la obtención de superficies antimicrobianas se encuentran la aplicación de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) cuyo efecto se basa en sus propiedades fotocatalíticas. No obstante, el principal inconveniente que presenta el  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico es que requiere de la incidencia de radiación UV para activarse y generar los radicales oxidantes que dan lugar, entre otros, a su efecto biocida, por lo que sólo resulta útil en ambientes exteriores limitando así su aplicación en muchos materiales [4][13].

Los compuestos de plata (Ag), cobre (Cu), cinc (Zn) o bismuto (Bi) presentan características biocidas. Las propiedades biocidas de estos vienen dadas por su efecto oligodinámico sobre los microorganismos, impidiendo su crecimiento (efecto bacteriostático), o eliminándolos (efecto bactericida) [13]. La efectividad de los metales pesados como biocidas se debe a la elevada afinidad de las proteínas celulares por los iones metálicos. Las células de las bacterias mueren por los efectos acumulativos de los iones dentro de la célula. Este efecto puede observarse incluso en dosis extremadamente bajas [14]. Los metales que muestran generalmente un fuerte efecto oligodinámico son (en orden de actividad decreciente):



De los metales con efecto oligodinámico el cinc en forma de óxido de cinc ( $\text{ZnO}$ ) podría resultar adecuado para su uso en aplicaciones cerámicas, puesto que se utiliza como fundente en algunos sistemas de esmaltes: sin embargo, los contenidos no resultan suficientemente elevados para dar lugar a un efecto antimicrobiano. El mercurio, el plomo y el bismuto presentan toxicidad y/o problemas medioambientales asociados, mientras que los compuestos de hierro eliminarían a la posibilidad de producir piezas blancas. Comparado con el cinc, la plata y sus sales ejercen un efecto antimicrobiano mucho más fuerte contra las bacterias comunes tales como el *Staphylococcus Aureus* y la *Escherichia Coli*. Por tanto, la Ag, es uno de los metales con mayor actividad biocida, por ello este informe se ha centrado en la búsqueda de las aplicaciones de la Ag como biocida y en la información disponible sobre su mecanismo de activación.

#### 4. Efecto biocida de la plata. Mecanismos de activación

La plata y sus compuestos se han utilizado en medicina durante décadas como componentes antimicrobianos de apósitos para heridas, tratamientos cutáneos externos, agentes de desbridamiento y medicamentos para los ojos. En la actualidad, el uso de la plata en revestimientos abarca desde catéteres venosos centrales hasta catéteres del tracto urinario e implantes ortopédicos revestidos. **Aunque todavía se está investigando el mecanismo exacto por el que la plata demuestra su eficacia, en general se cree que el efecto antimicrobiano se debe a su forma iónica. En la mayoría de los productos antimicrobianos existentes basados en la plata, los iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) se difunden pasivamente desde la capa superficial incorporada.** Se ha comprobado, a través de modelos animales in vivo y de experiencias clínicas, que las prótesis médicas recubiertas sólo con plata no demuestran necesariamente un efecto antimicrobiano discernible. Así, la lenta tasa de liberación de iones de plata se convierte en el principal cuello de botella de la eficacia antimicrobiana de la mayoría de los implantes médicos de plata existentes [15].

El efecto oligodinámico fue descubierto en 1893 por el suizo Karl Wilhelm von Nägeli como un efecto tóxico de los iones de metales pesados sobre las células vivas incluso en concentraciones relativamente bajas. Para acelerar el proceso oligodinámico, Spadaro et al. conectaron la plata al electrodo positivo (ánodo) de una fuente de energía y activaron la liberación de  $\text{Ag}^+$  mediante una corriente continua de baja intensidad (LIDC, 0,02-20  $\mu\text{A}$ ). Este proceso se conoce como iontoforesis oligodinámica. Una serie de experimentos in vitro confirmaron la gran eficacia de esta configuración para inhibir el crecimiento bacteriano[15].

La bibliografía consultada indica que la acción bactericida de la Ag puede desarrollarse mediante tres formas distintas: en la forma metálica sobre la superficie de las bacterias inhibiendo el proceso de respiración y los mecanismos de absorción y liberación de moléculas esenciales para las

bacterias; como nanopartículas, liberando una gran cantidad de iones  $\text{Ag}^+$ ; y como iones  $\text{Ag}^+$ , que es el método más utilizado como principio activo de numerosas superficies, formando complejos con el ADN y el ARN de las bacterias lo que detiene la división celular y la creación de colonias, y modificando la síntesis de proteínas, lo que termina causando la muerte a las bacterias.

En el caso de los materiales cerámicos, la existencia de una etapa de cocción en su proceso de fabricación, con temperaturas que pueden alcanzar los  $1400^\circ\text{C}$ , modifica las características de las nanopartículas de  $\text{Ag}$  como biocida. Así, pueden integrarse en la fase vítrea que se forma a elevada temperatura o reaccionar con otros compuestos para formar nuevas especies cristalinas. 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.

La integración de la  $\text{Ag}$  en la matriz cerámica dificulta o impide en muchos casos que se produzcan los mecanismos de inactivación de los microorganismos por acción directa de las nanopartículas sobre ellos. Así, es necesario que se produzcan fenómenos de lixiviación para permitir la salida de los iones biocidas de la matriz cerámica en la que se encuentran hacia la superficie para ejercer la actividad biocida. La difusión de cationes plata,  $\text{Ag}^+$ , presentes en el esmalte cerámico desactiva o destruye las enzimas que favorecen el aporte de oxígeno a las bacterias, y así se destruye la membrana celular impidiendo su proliferación [16].

En la patente WO2013041751 [16] se indica que la ventaja de la incorporación de plata tanto en forma de nanopartículas de plata como en forma de cationes plata en la red vítrea, es que las propiedades superficiales del esmalte cerámico se mantienen. Su uso se encuentra limitado por el coste de la aplicación así como por el riesgo medioambiental que supone la lixiviación incontrolada de cationes plata. El principal inconveniente que presenta la presencia de cationes plata en los esmaltes cerámicos es la durabilidad del efecto bactericida. Para que se produzca el efecto bactericida es necesaria la migración de iones plata desde el seno de la matriz vítrea hacia el medio donde están las bacterias. La existencia de un número finito de átomos de plata y la naturaleza protectora de la matriz vítrea para su liberación, limitan fuertemente en tiempo la respuesta bactericida de estos esmaltes, en claro contraste con la alta durabilidad exigible a los productos cerámicos esmaltados.

En la publicación de agosto de 2020 de la revista Nature Nanotechnology [17] se señala que la nanotecnología podría desempeñar un papel decisivo en la lucha contra la propagación de virus como el SARS-CoV-2 mediante su aplicación en el desarrollo de nanomateriales con actividad viricida, capaces de garantizar una eficaz desinfección tanto del aire, el agua y superficies. En el citado artículo se propone la utilización de nanopartículas metálicas de plata ( $\text{Ag}$ ) y cobre ( $\text{Cu}$ ) como una potente alternativa a los desinfectantes químicos dada su actividad biocida de amplio espectro, su efecto prolongado en el tiempo y su elevada eficacia en pequeñas dosis.

Galdiero et al. [18] sugirieron que el efecto de las nanopartículas metálicas en la inactivación de los virus puede desempeñar un papel antes y después de que los virus entren en las células del huésped (Figura 6a). En primer lugar, el virus puede ser adsorbido en la superficie del metal, y las glicoproteínas del virus interactúan con las partículas metálicas y se vuelven inactivas. En segundo lugar, las nanopartículas metálicas pueden entrar en las células e interactuar con los ácidos nucleicos virales para ejercer su capacidad antiviral [19].



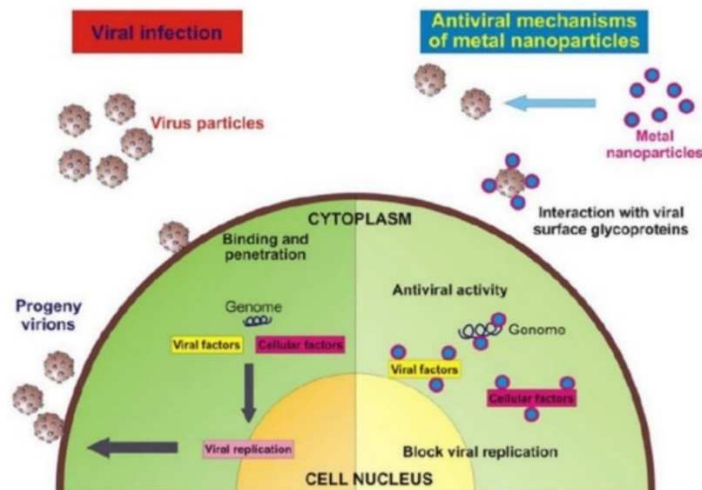


Figura 6. Modelo esquemático de infección de virus en células eucariotas y mecanismo antiviral de las nanopartículas metálicas [18].

Las nanopartículas de Ag o Nano Ag han demostrado ser uno de los materiales antibacterianos más utilizados debido a su elevada superficie específica y a sus propiedades químicas y físicas únicas [20]. Sus propiedades antivirales también han sido ampliamente estudiadas. Según la bibliografía, el mecanismo antiviral propuesto para la nano Ag es el siguiente **(1)** La nano Ag tiene un fuerte efecto de adsorción sobre el virus y puede interactuar con la envoltura viral o la proteína de superficie, afectar a la interacción entre el virus y el receptor celular, impidiendo así que el virus invada la célula [21]. Este efecto de adsorción puede estar relacionado con el efecto del tamaño de la nano Ag [22]. **(2)** La nano Ag combinada con el virus puede liberar iones de Ag, que reaccionan con las proteínas virales y las inactivan o reaccionan con los ácidos nucleicos virales para evitar que los virus se repliquen [23]. **(3)** La superficie de nano-Ag puede activar el oxígeno para producir radicales oxidantes (ROS), que oxidan el virus y dañan gravemente su estructura [24].

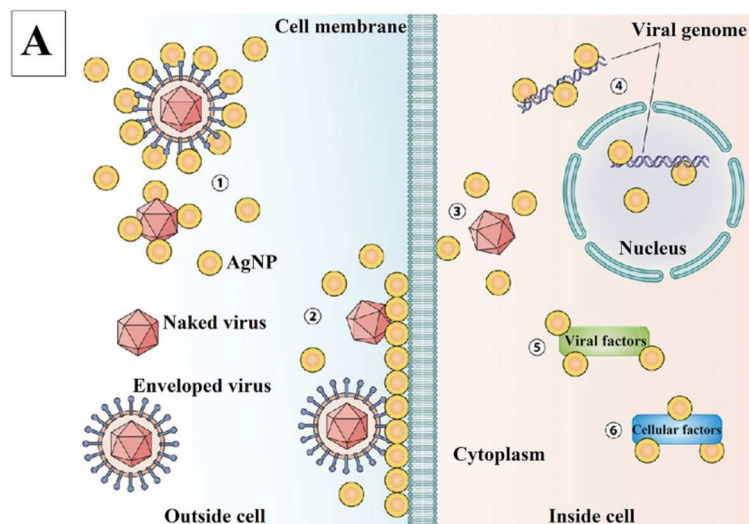


Figura 7. Mecanismo antiviral de las nanopartículas de Ag metálica [25].

## 5. Aplicaciones de la plata como biocida en el sector cerámico

Actualmente existen muchos materiales en el mercado que hacen uso de las propiedades bactericidas de la Ag, así podemos encontrar productos como espráis y pomadas que la utilizan como antiséptico, plásticos, tejidos o papel con multitud de aplicaciones en diversos productos como electrodomésticos, tablas de cortar, envases alimentarios, interruptores de luz y un largo etcétera. En estos materiales, la ausencia de tratamientos térmicos a elevada temperatura en su proceso de fabricación permite que las nanopartículas de Ag mantengan sus propiedades y puedan ejercer su efecto bactericida de forma directa en el producto final.

Hoy en día las baldosas cerámicas debido a sus propiedades técnicas y estéticas pueden utilizarse para cubrir cualquier tipo de superficie (suelo/paredes, exterior/interior). La cerámica resulta un material idóneo para acondicionar espacios exteriores gracias a sus características de durabilidad, resistencia al desgaste y el fácil mantenimiento. En los ambientes interiores los revestimientos y pavimentos cerámicos, a diferencia de otros materiales, poseen beneficios, como su inalterabilidad, su resistencia a los arañazos, su condición ignífuga y no tóxica y su reciclabilidad, que los convierten en la opción perfecta para cualquier espacio de la vivienda.

Por otra parte, la impermeabilidad, nula porosidad de su superficie y resistencia mecánica hacen de la porcelana esmaltada el material más utilizado para la fabricación de vajillas y aparatos sanitarios. Sin embargo, debido a los usos finales de estos productos, debe llevarse a cabo una cuidadosa limpieza y desinfección sus superficies puesto que pueden ser fuentes de propagación de enfermedades infectocontagiosas provocadas por bacterias, virus y hongos.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y la plata (Ag) son los materiales con propiedades biocidas que han sido empleados, aunque en escasa medida, en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos con el objeto de dotar a las superficies cerámicas de propiedades bactericidas, especialmente en entornos donde deben extremarse las condiciones de higiene y seguridad, tales como hospitales, cocinas, etc. Así, existen en el mercado algunas baldosas cerámicas con propiedades bactericidas, autolimpiables y purificadoras de aire, basadas en las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, estos productos necesitan la incidencia de radiación ultravioleta para activarse por lo que únicamente resultan válidos para espacios exteriores. En el caso de la Ag los avances más recientes en cerámicas bactericidas se basan en formulaciones que incorporan Ag en forma de nanopartículas, que, a diferencia de las cerámicas fotocatalíticas, no requieren de activación mediante luz ultravioleta. Los únicos ejemplos conocidos de este tipo de cerámicas bactericidas de nueva generación serían la línea Lifekeer Plus+ (desarrollada por Keraben) y el gres porcelánico Biostop de Rosa Gres [26].

A pesar de su disponibilidad comercial y su funcionalidad bactericida, este tipo de baldosas no se han utilizado ampliamente debido a que su durabilidad a largo plazo no está garantizada y a que su valor añadido no ha sido apreciado por los usuarios finales, representando en el año 2019 únicamente un 0,1% del total de ventas de producto cerámico. Hoy en día esta situación ha cambiado radicalmente, ya que las autoridades públicas y los ciudadanos son ahora 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 aceptación de productos con propiedades biocidas ha aumentado considerablemente.

En el caso de los productos de porcelana, no se conoce la existencia de productos de este con propiedades biocidas en el mercado. En ese sentido, la fabricante valenciana de vajillas PORVASAL realizó investigaciones para el desarrollo de vajillas de porcelana bactericidas utilizando compuestos de plata como biocida. Sin embargo, debido a la dificultad en la obtención de estas propiedades dada la elevada temperatura alcanzada en los procesos de cocción de estos materiales  $1400^\circ\text{C}$ , este producto no alcanzó el mercado.

En el sector cerámico, se han realizado varios intentos de dotar a las superficies cerámicas de características biocidas. Así, Tichell y colaboradores [27] desarrollaron una frita que contenía un

óxido formado por tierras raras, que actúa como bactericida. Sin embargo, la propiedad bactericida y fungicida únicamente era posible obtenerla cuando la superficie cerámica se irradiaba con una radiación UV de longitud de onda comprendida entre 200 y 400 nm.

En otro trabajo Jaquotot y colaboradores [27] desarrollaron un esmalte nanoestructurado mediante la incorporación en su composición de una dispersión formada por nanopartículas metálicas dispersas en fibras de sepiolita, que mediante la incorporación de compuestos biocidas podría dar lugar a superficies multifuncionales con potencial efecto bactericida, fungicida y autolimpiante. Sin embargo, no testaron dichas propiedades.

La investigación realizada por el grupo de Angiletto [29] describe método de intercambio iónico par el desarrollo de un vidrio bactericida, aunque no se explica el modo de integración de este vidrio en un esmalte cerámico.

Tucci y colaboradores [30] estudiaron la obtención de baldosas de gres porcelánico con propiedades bactericidas mediante el aporte de óxido de plata en el soporte arcilloso. Sin embargo, el contenido en biocida necesario para desarrollar el efecto y su coste hace inviable su uso en el proceso de fabricación.

En la patente WO2008103621 [31] se describe la metodología de obtención de esmaltes bactericidas mediante la introducción de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  como biocidas. Sin embargo, la toxicidad y el coste de algunos de estos compuestos y los ciclos térmicos que requieren los esmaltes desarrollados hacen inviable su incorporación en un proceso de fabricación cerámico.

En las patentes US7488442 [32] y EP0808570 [33] se describe el desarrollo de esmaltes cerámicos bactericidas mediante la introducción de plata metálica. Sin embargo, el contenido de plata necesario para activar el efecto biocida es muy elevado, lo que conlleva un coste muy elevado para su aplicación industrial.

La patente ES2414282B1 [34] describe el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de un compuesto de sílice funcionalizado con plata. No obstante, la complejidad que conlleva su fabricación hace este producto dificulta su escalado en un entorno real de fabricación.

Las patentes US5882808 se refieren a un esmalte para sanitarios antimicrobiano, desarrollado mediante la adición de sales u óxidos de plata a la suspensión de esmalte. El esmalte se aplica y se cuece a temperaturas superiores a  $1100^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en estas formulaciones debido a la elevada presión de vapor de la plata y sus componentes a temperaturas próximas a  $1200^\circ\text{C}$  es necesario añadir al menos un 2% del compuesto de plata para obtener un efecto antimicrobiano eficaz a la pieza esmaltada. Debido al elevado precio de la plata esta solución resulta en un incremento de precio no asumible por el consumidor de este tipo de productos. Un problema adicional lo produce la vaporización y condensación de la plata en las paredes del horno que reduce el tiempo de vida en servicio de este revestimiento e incrementa aún más los costes de fabricación del producto.

En el estudio realizado por NOGUERA y colaboradores [36] se indica que entre los iones metálicos que exhiben propiedades antimicrobianas, la plata en forma de  $\text{Ag}(\text{I})$  es bien conocida por su efecto biocida frente a un amplio espectro de microorganismos. En algunos trabajos se ha demostrado que las partículas de plata de tamaño nanométrico (1-100 nm) también muestran propiedades antimicrobianas. Rong [37] comprobó que las nanopartículas de plata mostraban mayor actividad antimicrobiana que el nitrato de plata a la misma concentración indicando que las nanopartículas de plata podrían ser un agente antimicrobiano de interés.

En el trabajo liderado por NOGUERA [36] se utilizó plata coloidal (73% de  $\text{Ag}$ ) y caolín plateado (22% de  $\text{Ag}$ ) con los que se obtuvieron tintas mezclándolos con un vehículo y se aplicaron por serigrafía, sobre baldosas crudas esmaltadas de gres porcelánico en el caso de la plata coloidal y sobre baldosas cocidas de gres porcelánico en el caso del caolín plateado. Los autores del estudio

constataron que las superficies obtenidas presentaban actividad bactericida con distinta efectividad dependiendo de la bacteria utilizada en el ensayo y concluyeron que:

- La deposición de nanopartículas de plata, en forma de tinta serigráfica sobre las baldosas cerámicas, no requería ninguna modificación del proceso de fabricación de las mismas, pudiéndose utilizar los mismos sistemas de aplicación de esmaltes y tintas y los ciclos de cocción industriales.
- La integración de las nanopartículas de plata en una matriz, orgánica o inorgánica, evitaba o minimizaba su agregación, favoreciendo su estabilidad durante la preparación y aplicación de la tinta, así como durante el subsiguiente tratamiento térmico. Ello implica que el efecto bactericida puede lograrse con cantidades muy pequeñas de plata y, por lo tanto, una reducción de los costes de fabricación.

## 6. REFERENCIAS

- [1] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V., et al. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO<sub>2</sub>-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 270, 2020, 118853.
- [2] SHEREEN, M.A., et al. COVID-19 infection: Origin, transmission, and characteristics of human coronaviruses. *Journal of Advanced Research* 24, 2020, 91-98.
- [3] CASCELLA, M., et al. Evaluation and treatment coronavirus (COVID-19). StatPearls; Stat Pearls Publishing: Treasure Island, FL, 2020. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554776> [Consulta online: 2021-09-09].
- [4] GUERRINI, G.L. Photocatalysis and virus. From theory to applications. *Journal of Photocatalysis* 2, 2021, 25-34.
- [5] DAYARAM, T0, MARRIOTT, S.J. Effect of transforming viruses on molecular mechanisms associated with cancer. *J. Cell. Physiol.*, 216, 2008, 309-314.
- [6] KAMPF, G. et al. Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents. *Journal of Hospital Infection* 104, (2020), 246-251.
- [7] WARNES, S.L., et al. Human coronavirus 229E remains infectious on common touch surface materials. *mBio* 6, 2015, e01697-15.
- [8] REN, S.Y., et al. Stability and infectivity of coronaviruses in inanimate environments. *World Journal of Clinical Cases* 8, (2020), 1391-1399.
- [9] PIGNATA, C., et al. Chlorination in a wastewater treatment plant. *environ. Monit. Assess.* 184, (2012), 2091-2103.
- [10] LIU, Y. et al. Bactericidal activity of nitrogen-doped metal oxide nanocatalysts and the influence of bacterial extracellular polymeric substances (EPS). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190, 2007, 94-100.
- [11] FONTECHA, F. Estudio de la eficacia bactericida y bacteriostática de productos químicos embebidos en materiales. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona, 2014. Tesis doctoral.
- [12] BALASUBRAMANIAM, B., et al. Antibacterial and Antiviral Functional Materials: Chemistry and Biological Activity toward Tackling COVID-19-like Pandemics. *ACS Pharmacol. Transl. Sci.*, 2021, 4, 1, 8–54.
- [13] CUOGHI, L., ROMERO, J., VILLAR, C., FAUBEL; V., NOGUERA; J.F., GARCÍA, J., YAGÜE, A., DURÁN, A. M.A.B. Vitreous coatings with bactericidal and fungicidal properties. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 51, 2012, 27-33.
- [14] IDEAL STANDARD INT NV. Antimicrobial Glaze and Porcelain Enamel via Double Layer Glaze with High Zinc Content. US2021269370 A1. 2021-09-02.
- [15] TAN, G.Z., ORNDORFF, P.E., SHIRWAIKER, R.A. The Ion Delivery Manner Influences the Antimicrobial Efficacy of Silver Oligodynamic Iontophoresis. *Journal of Medical and Biological Engineering* 39, 2019, 622-631.

- [16] FERNÁNDEZ LOZANO, J.F., et al. Combination and method for obtaining bactericidal ceramic enamels for ceramic products. WO2013041751 A1. 2013-03-28.
- [17] TALEBIAN, S. et al. Nanotechnology-based disinfectants and sensors for SARS-CoV-2. *Nature Nanotechnology* 15, (2020) 618-621.
- [18] GALDIERO S, et al. Silver nanoparticles as potential antiviral agents. *Molecules* 16, 2011, 8894–8918.
- [19] LI, R., CUI, L., CHEN, M., HUANG, Y. Nanomaterials for Airborne Virus Inactivation: A Short Review. *Aerosol Science and Engineering* 5, 2021, 1-11.
- [20] MARAMBIO-JONES, C., A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanopart Res* 12, 2010, 1531-1551.
- [21] XIANG, DX., et al. Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro. *J Virol Methods* 178, 2011,137–142.
- [22] GAIKWAD, S., et al. Antiviral activity of mycosynthesized silver nanoparticles against herpes simplex virus and human parainfluenza virus type 3, 2013, *Int J Nanomed* 8, 4303–4314.
- [23] HU, Y.M., et al. On silver nano particles and silver bearing materials as virus and bacteria killing agents, 2020, *Acta Metall Sin* 56, 633–641.
- [24] BELANGER, J.M., et al. Effects of UVA irradiation, aryl azides, and reactive oxygen species on the orthogonal inactivation of the human immunodeficiency virus (HIV-1). *Virology* 417, 2011, 221–228.
- [25] SARAVANAN, M., MOSTAFAVI, E., VINCENT, S., et al. Nanotechnology-based approaches for emerging and re-emerging viruses: Special emphasis on COVID-19. *Microbial Pathogenesis* 156,104908, 2021.
- [26] VIGILANCER. I+D en tiempos de la COVID-19: Nanotecnología y cerámicas con actividad antivírica. [online: 2021-02-03] <https://www.vigilancer.es/index.php/2020/11/05/id-en-tiempos-de-la-covid-19-nanotecnologia-y-ceramicas-con-actividad-antivirica/>
- [27] TICHELL, M., et al. Desarrollo de vidrios cerámicos con propiedades bactericidas aplicados como esmaltes sobre azulejos cerámicos. *Técnica cerámica* 280, 48-52, 2000.
- [28] JAQUOTOT, P., et al., Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 48, 2009, 95-8.
- [29] ANGILETTO, E., et al. Producción de vidrio de intercambio iónico para su uso en materiales cerámicos con propiedades bactericidas. En: *Qualicer 2002: VII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico III*. Castellón: Cámara oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2002, Pos 121-Pos 128
- [30] TUCCI, A. et I., Ceramic surfaces with microbiological action for healthcare buildings. *CFI, Ceram. forum int.*, 84, 2007, E47-E50.
- [31] CAMPBELL A.L., et al. Antimicrobial ceramic glazing composition, useful for manufacturing glazed ceramic substrate, comprises ceramic glaze base and antimicrobial composition

- comprising antimicrobial agent e.g. silver carbonate and zinc oxide. WO2008103621. 2008-08-28.
- [32] MATSUMOTO, A. et al. Glass layered ceramic product. US7488442. 2009-10-02.
- [33] ADACHI, N. et al. Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member. EP0808570. 1997-11-26.
- [34] CABEDO, J., et al Nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas, tintas bactericidas multifuncionales obtenidas a partir de los mismos, y método de preparación. ES2414282B1. 2014-05-13.
- [35] OKU, T., et al. Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products. US5882808. 1999-03-16.
- [36] NOGUERA, J.F., MORENO, A., GOZALBO, A., ORTS, M.J. Desarrollo de esmaltes cerámicos con propiedades bactericidas y fungicidas. XI QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 15-16 febrero, 2010.
- [37] RONG, C. Synthesis, characterization and biological applications of inorganic nanomaterials. Hong Kong: University of Hong Kong, 2006. Tesis Doctoral.