

ESMALTES CERÁMICOS BACTERICIDAS. INFLUENCIA DEL CICLO DE COCCIÓN

M.C. Bordes⁽¹⁾, F.J. García-Ten⁽¹⁾, L. Scaschi⁽²⁾, B. Vicedo⁽²⁾, R. Zejudo⁽³⁾, R. de Llanos⁽³⁾, S. Arrufat⁽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 Biología, Bioquímica y Ciencias del medio natural. Universitat Jaume I. Castellón. España.

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

RESUMEN

Las propiedades biocidas son una de las funcionalidades más demandadas en la actualidad en el sector cerámico para la generación de entornos higiénicos y seguros. La plata, generalmente incorporada de diversas maneras en el esmalte, es el elemento más utilizado para el desarrollo de este tipo de propiedades en las superficies cerámicas. Sin embargo, su incorporación en la pieza cruda plantea problemas debido a las transformaciones químicas y físicas que sufre el esmalte, y el propio biocida durante la cocción de la pieza. Por otra parte, las elevadas temperaturas (superiores a 1000°C) empleadas en la fabricación cerámica generan una variabilidad de resultados en la actividad biocida obtenida dependiendo de distintas variables como la composición del esmalte, el método de incorporación de biocida, el ciclo térmico e incluso del método de ensayo microbiológico.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de las variables del ciclo térmico en el desarrollo de superficies cerámicas con propiedades bactericidas. Para ello, se han preparado vidriados cerámicos con plata mediante su introducción en distintas composiciones de azulejo y gres porcelánico tanto en la masa del esmalte como pulverizada en forma de suspensión sobre la capa cruda. Las piezas así obtenidas se han cocido a diferentes temperaturas utilizando el ciclo térmico adecuado para cada composición. El análisis mediante microscopía electrónica ha permitido evaluar la evolución del contenido en biocida en el esmalte durante la cocción. Los resultados obtenidos han mostrado la disminución del contenido en plata en la superficie vítrea con el aumento de la temperatura máxima y la duración del tratamiento térmico. Por otra parte, la validación de las propiedades biocidas de las superficies de azulejo y gres porcelánico obtenidas ha mostrado que presentan una actividad bactericida elevada y muy similar en ambos casos.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades biocidas son una de las funcionalidades más demandadas en la actualidad en el sector cerámico para la generación de entornos higiénicos y seguros [1]. La plata, generalmente incorporada de diversas maneras en el esmalte, es el elemento más utilizado para el desarrollo de este tipo de propiedades en las superficies cerámicas [2][3].

La acción biocida de la plata en las superficies cerámicas se atribuye a su efecto oligodinámico, que es la capacidad que presentan ciertos metales para ejercer un efecto tóxico sobre los microorganismos. En estos materiales la difusión de los iones Ag^+ de la matriz cerámica en la que se encuentran integrados ejerce un efecto tóxico sobre las bacterias alterando sus procesos biológicos que las inactiva e impide así su proliferación [4][5]. Una de las especies bacterianas más utilizadas para evaluar la acción biocida es *Escherichia coli*, bacteria Gram negativa, que está presente en nuestro intestino y puede indicar contaminación fecal[6][7]. Además, debido a que puede adquirir resistencia a antibióticos con facilidad, puede considerarse como un microorganismo de difícil control[8].

La incorporación de la plata en la pieza cruda plantea problemas debido a las transformaciones químicas y físicas que sufre el esmalte, y el propio biocida durante la cocción de la pieza [9][10]. Por otra parte, en muchas ocasiones se observa una variabilidad de resultados en la actividad biocida obtenida dependiendo de distintas variables como la composición del esmalte, el método de incorporación de biocida, el ciclo térmico e incluso el método de ensayo microbiológico.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de las variables del ciclo térmico en el desarrollo de superficies de baldosas cerámicas con propiedades bactericidas.

2. EXPERIMENTAL

En este estudio se ha analizado la influencia del ciclo de cocción en el desarrollo de superficies de baldosas cerámicas preparadas con plata para obtener un efecto bactericida. Para ello, se utilizaron dos composiciones de esmalte de azulejo y gres porcelánico, a los que se incorporó plata (Ag) utilizando una suspensión comercial de nanopartículas.

En la primera parte del estudio se comparó el comportamiento de la Ag en los esmaltes de azulejo y gres porcelánico con el de un esmalte de porcelana sanitaria y otro de porcelana de mesa. Para ello, se obtuvieron piezas de cada uno de los materiales aplicando por pulverización sobre la capa cruda de esmalte la suspensión de nanopartículas con un gramaje de Ag depositado de 4 g/m². Además, con el fin de conocer la influencia del método de incorporación del biocida en las composiciones de azulejo y gres porcelánico, se ensayó como método alternativo la incorporación de Ag en la masa del esmalte. Para ello, se prepararon los esmaltes con un contenido en Ag del 1% en peso mediante la adición de la proporción adecuada de la suspensión de nanopartículas de Ag. En la Tabla 1 se indican las piezas preparadas y las referencias asignadas en cada caso.

Esmalte	Incorporación de la Ag	Contenido en Ag	Referencia
Azulejo	Pulverización	4 (g/m ²)	AZ-P
Gres porcelánico			POR-P
Porcelana sanitaria			SAN-P
Porcelana de mesa			VAJ-P
Azulejo	En masa en el esmalte	1 % en peso	AZ-M
Gres porcelánico			POR-M

Tabla 1. Superficies preparadas mediante la pulverización e incorporación de la Ag en la masa del esmalte.

Las piezas aplicadas se cocieron siguiendo el tratamiento térmico adecuado para cada uno de los productos cerámicos ensayados. En el caso de las muestras de azulejo y gres porcelánico se utilizaron temperaturas máximas de 1100 y 1200°C respectivamente con una duración total del ciclo térmico de 60 minutos. Mientras que en el de las piezas de porcelana sanitaria y de mesa las temperaturas máximas de cocción fueron 1260°C y 1360°C con una duración total del ciclo térmico de 600 y 420 minutos en cada caso. La microestructura y composición de las superficies obtenidas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) tanto en crudo como en cocido, con el fin de comprobar la distribución de la Ag en el esmalte y su integración en la fase vítrea tras la cocción. Para ello, las muestras se observaron y fotografiaron en superficie y en sección empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX).

En la segunda parte del trabajo, con el fin de comprobar la influencia de la temperatura en el comportamiento de la Ag en los distintos esmaltes, se llevó a cabo el estudio de su evolución durante la cocción de las piezas. Para ello, siguiendo el ciclo térmico correspondiente a cada producto, se obtuvieron muestras a las siguientes temperaturas intermedias: 500, 950 y 1000°C. En el caso del gres porcelánico y de la porcelana de sanitaria adicionalmente se ensayó la temperatura de 1100°C y en de la porcelana de mesa 1100 y 1200°C. La superficie de las muestras obtenidas se analizó mediante MEB-EDX para determinar la evolución del contenido en Ag durante la cocción en cada uno los materiales ensayados.

En la tercera parte del estudio se determinó la actividad bactericida de las piezas de azulejo y gres porcelánico desarrolladas mediante las dos metodologías de incorporación de la Ag ensayadas. Para ello, se aplicó la metodología descrita en la norma ASTM E3031-15 (*Standard Test Method for Determination of Antibacterial Activity on Ceramic Surfaces*) desarrollada específicamente para superficies cerámicas y en la que se ensaya la bacteria *Escherichia coli* [1][11]. En este ensayo la actividad bactericida de la 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.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

En primer lugar, se estudió la distribución de la Ag en las superficies aplicadas en crudo y como en cocido comprobando la influencia del tipo de esmalte en el proceso de cocción.

En la Figura 1 se muestran las micrografías superficiales obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de las piezas de azulejo crudas preparadas con la Ag incorporada por pulverización (AZ-P, Figura 1a) y en la masa de esmalte (AZ-M, Figura 1d). Se observan superficies irregulares compuestas por las partículas de las materias primas del esmalte sin fundir, comprobándose en las micrografías ampliadas (Figura 1b y e) que la Ag está distribuida sobre las partículas crudas de frita en forma de agregados de nanopartículas. El análisis global de las superficies obtenido por EDX indica contenidos en Ag₂O del 2,1 y 1,1% en peso. Las micrografías superficiales de los esmaltes de gres porcelánico, vajillas y sanitario ensayados muestran un aspecto muy similar al de los esmaltes de azulejo, observándose en todas ellas las nanopartículas de Ag como agregados depositados sobre las partículas crudas de los esmaltes.

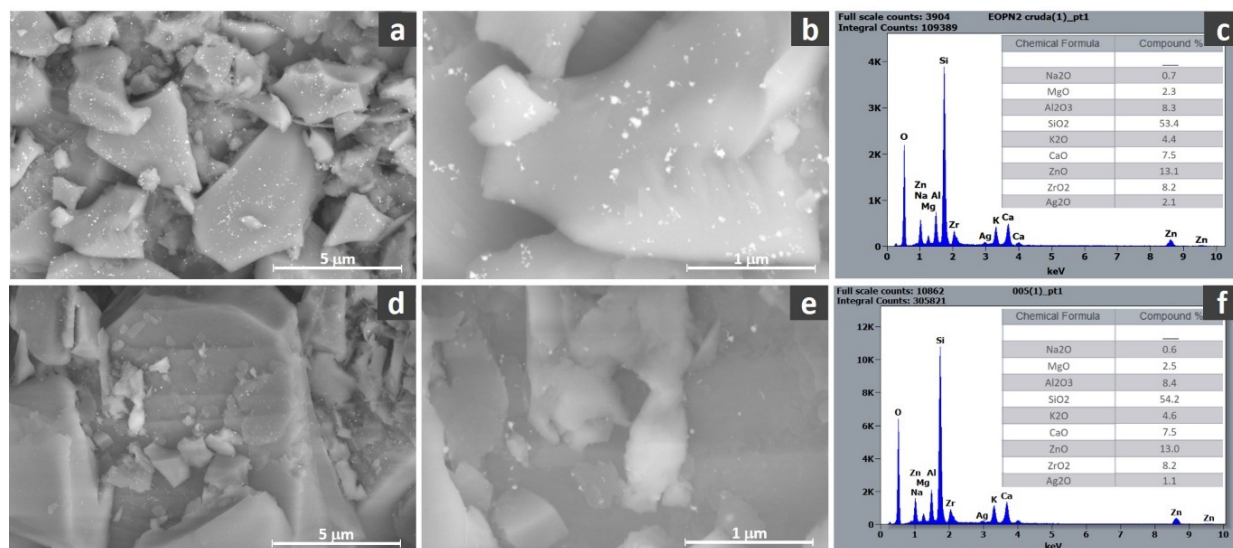


Figura 1 Micrografías MEB y análisis EDX de la superficie de las muestras AZ-P (a,b,c) y AZ-M (d,e,f) crudas.

En la Tabla 2 se muestra el contenido en Ag₂O obtenido en los análisis MEB-EDX de las superficies crudas ensayadas.

Muestra	Ag ₂ O (% en peso)
AZ-P	2,1
POR-P	1,9
SAN-P	1,9
VAJ-P	1,6
AZ-M	1,1
POR-M	1,1

Tabla 2. Contenido en Ag₂O detectado en la superficie de las piezas crudas.

Las piezas preparadas por pulverización muestran una mayor concentración de Ag que las de azulejo y de gres porcelánico con la Ag adicionada en la masa del esmalte (AZ-M y POR-M). Además, en estas últimas el contenido en Ag₂O detectado (1,1 % en peso) resulta muy próximo al 1% en peso de la Ag metálica introducida en la masa del esmalte.

El distinto contenido en Ag_2O detectado en las muestras con Ag aplicada en superficie se debe a la distinta penetración de la suspensión biocida durante la pulverización, poniendo de manifiesto la influencia de las características de la capa cruda de esmalte sobre el recubrimiento depositado. El papel del esmalte en la interacción recubrimiento-esmalte ha sido estudiado anteriormente en distintos trabajos en los que se examinó la interacción de tintas aplicadas mediante inkjet con la capa cruda de esmalte [12][13], obteniéndose una relación entre la distribución de tamaños de partícula del esmalte y la estructura porosa de la capa cruda con la penetración de la tinta. Estos trabajos señalaron que a medida que disminuía el tamaño medio de las partículas de esmalte y la anchura de distribución también lo hacía la penetración de la tinta. Las diferentes tipologías de producto ensayadas en este trabajo reflejan este efecto en el contenido en Ag detectado en la superficie tras la aplicación.

La Figura 2 presenta la sección transversal de la pieza de azulejo cruda con la Ag incorporada por pulverización (AZ-P). Las micrografías obtenidas a distintos aumentos muestran la presencia de las nanopartículas de Ag en el interior de la capa cruda de esmalte, confirmando la penetración de la suspensión biocida durante la pulverización. De igual manera, en las micrografías de las piezas crudas de gres porcelánico, porcelana sanitaria y de mesa obtenidas también por pulverización se observan nanopartículas de Ag a distintas profundidades como consecuencia del efecto de penetración de la suspensión en la capa de esmalte.

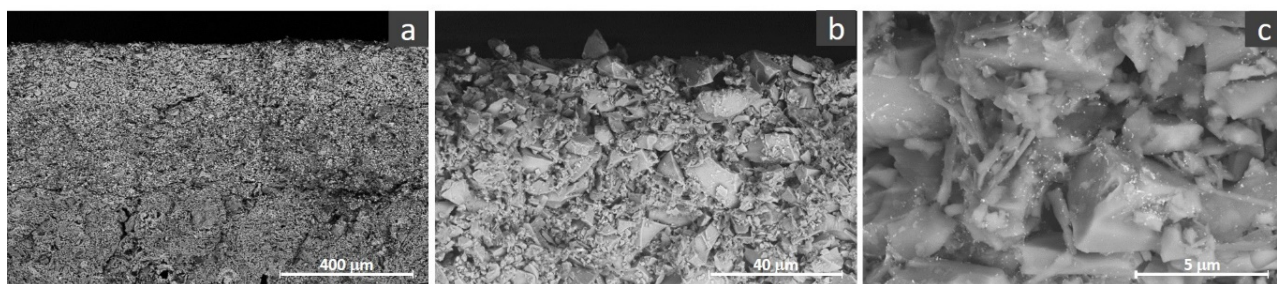


Figura 2 Micrografías MEB a distintos aumentos de la sección transversal de la muestra AZ-P cruda.

La figura siguiente muestra las micrografías superficiales a distintos aumentos y los análisis realizados por MEB-EDX de los esmaltes aplicados con Ag pulverizada y cocidos según los ciclos térmicos y las temperaturas máximas adecuados para cada uno de los materiales ensayados. En las micrografías de los esmaltes de azulejo (AZ-P, Figura 3 a,b) y gres porcelánico (POR-P, Figura 3d,e) se observa la presencia de cristales desvitrificados, que en el caso de la muestra AZ-P son blancos y de forma acicular y corresponden a silicato de circonio, y en el de la muestra POR-P son de mayor tamaño y de forma laminar y corresponden a fases cristalinas cálcicas.

Los esmaltes de porcelana (SAN-P, Figura 3g,h) y (VAJ-P, Figura 3j,k), muestran una microestructura distinta a la de los esmaltes de las baldosas, en ellos se observa también la presencia de partículas cristalinas inmersas en la fase vítrea, pero en este caso no se trata de desvitrificaciones si no que proceden de infundidos de las materias primas cristalinas que componen el esmalte. Los análisis EDX puntuales de estas partículas indican que son principalmente de silicato de circonio en el caso de la porcelana sanitaria y de cuarzo en el de la porcelana de mesa. La observación de los esmaltes a mayores aumentos no muestra la presencia de partículas de Ag, por lo que es posible que éstas se hayan disuelto durante el tratamiento térmico y se encuentran integradas en la fase vítrea, permaneciendo en los vidriados en las proporciones detectadas en los análisis EDX. Si se comparan los contenidos en Ag_2O de los distintos vidriados, se comprueba que en los esmaltes de azulejo y gres porcelánico (Figura 3c,f) se ha producido una reducción del contenido en Ag respecto al de las superficies crudas (Tabla 2), aunque en ambas muestras se sigue detectando un 0,8% en peso de Ag_2O en la superficie final. Sin embargo, en los esmaltes de porcelana (Figura 3i,l) la reducción de la Ag es más acusada, obteniéndose un 0,2 y 0,1% en peso de Ag_2O tras la cocción. El diferente contenido final de Ag en las muestras cocidas respecto al de las crudas indica la influencia del ciclo térmico en su evolución en los vidriados.

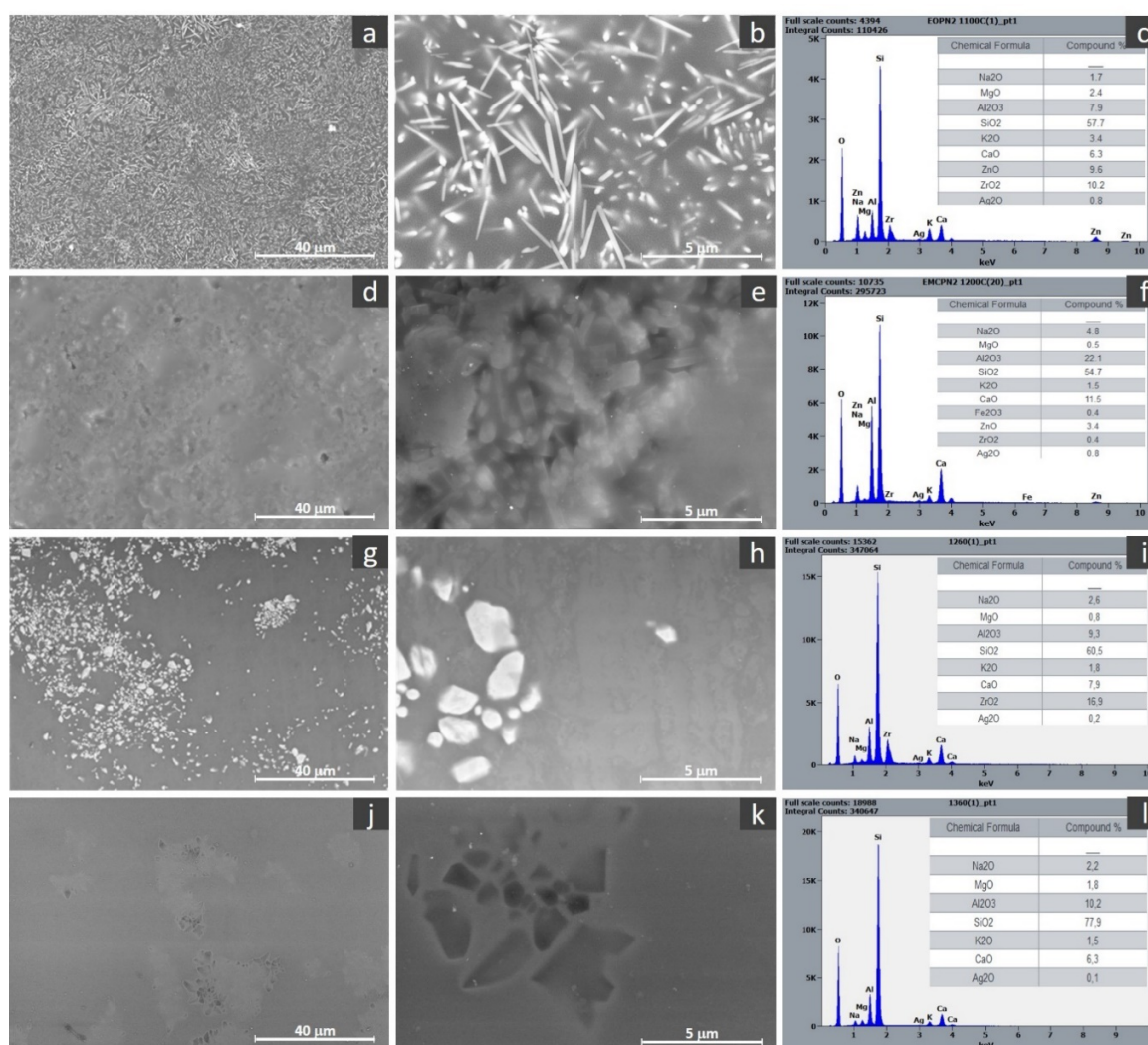


Figura 3. Micrografías superficiales a distintos aumentos y análisis EDX de las muestras AZ-P (a,b,c) y POR-P (d,e,f).

Las micrografías superficiales de los esmaltes AZ-M y POR-M (Figura 4), muestran que la incorporación de la Ag en la masa del esmalte no produce modificaciones en la microestructura de los vidriados respecto a la obtenida cuando la Ag se incorpora pulverizada (Figura 3). Los análisis EDX revelan también una reducción del contenido en Ag en las superficies cocidas respecto al de las superficies crudas (Tabla 2), detectándose un porcentaje de Ag_2O del 0,5 y 0,3% en peso respectivamente.

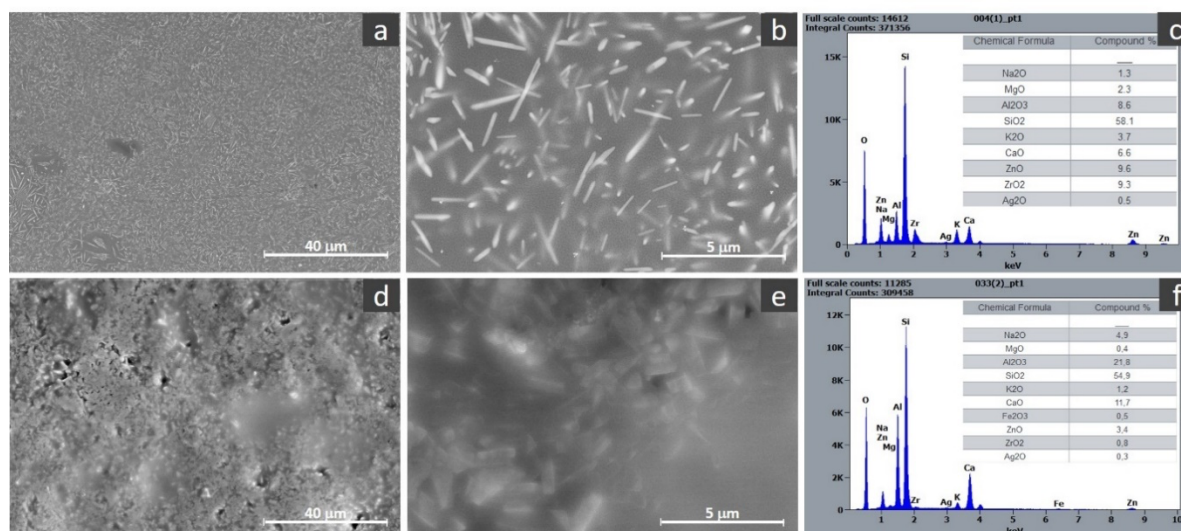


Figura 4. Micrografías superficiales a distintos aumentos y análisis EDX de las muestras AZ-M (a, b, c) y POR-M (d, e, f).

3.2 INFLUENCIA DEL CICLO TÉRMICO EN EL CONTENIDO EN AG DEL ESMALTE

Con el objeto de conocer los motivos que producen la reducción del contenido en Ag en las superficies tras la cocción y la influencia de la duración y la temperatura del ciclo térmico empleado, se llevó a cabo un estudio de su evolución en los esmaltes durante la cocción. Para ello, se prepararon probetas con los distintos esmaltes y se cocieron según el ciclo térmico correspondiente a cada material obteniéndose muestras a distintas temperaturas según se indica en el apartado 2. Las piezas cocidas a las distintas temperaturas se analizaron mediante MEB-EDX para determinar la evolución del contenido en Ag en la superficie durante la cocción.

En la Figura 5 se muestran las micrografías a distintos aumentos y los análisis EDX de las piezas de gres porcelánico obtenidas mediante pulverización superficial de la Ag (POR-P) en crudo y cocidas a 500, 950, 1000, 1100 y 1200°C. El aspecto de las superficies a las distintas temperaturas muestra la evolución de la microestructura del esmalte con el progreso del ciclo térmico. A 500°C (Figura 5d,e) la superficie presenta un aspecto muy similar al de la probeta cruda (Figura 5a,b), observándose las partículas de las materias primas y depositadas sobre ellas las nanopartículas de Ag. El aumento de la temperatura hasta 950°C (Figura 5g,h) muestra el inicio de la fusión del esmalte y de la generación de fase vítrea, observándose la presencia de algunos poros. Dado que la temperatura de fusión de la Ag metálica se sitúa en 960°C, y tal y como indica la bibliografía la reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica produce una disminución de dicha temperatura [14][15], es posible que a 950°C se haya producido la fusión de las nanopartículas y la Ag se encuentre disuelta en la fase vítrea.

Las micrografías de las probetas cocidas a 1000 (Figura 5j,k) y 1100°C (Figura 5m,n) revelan el desarrollo microestructural propio de un vidriado con fases cristalinas cálcicas [16][17], observándose el inicio de la desvitrificación de los cristales y la presencia de poros de gran tamaño y con forma irregular. Finalmente, a la temperatura máxima de cocción (Figura 5p,q) se aprecia que se ha producido el crecimiento de los cristales y el aumento de la densificación de la capa de esmalte, habiendo disminuido el número y tamaño de los poros por la generación de fase vítrea. Por otra parte, en las micrografías no se distinguen partículas blancas de plata, apreciándose únicamente algunas de alto contenido en circonio. El desarrollo microestructural del esmalte de gres porcelánico preparado con la Ag en la masa del esmalte (POR-N) resulta muy similar al observado con Ag pulverizada. De igual manera, los esmaltes de azulejo AZ-P y AZ-M muestran una evolución muy similar, con la salvedad de la tipología de esmalte desvitrificado, con la temperatura confirmando el comportamiento observado a las temperaturas máximas de cocción.

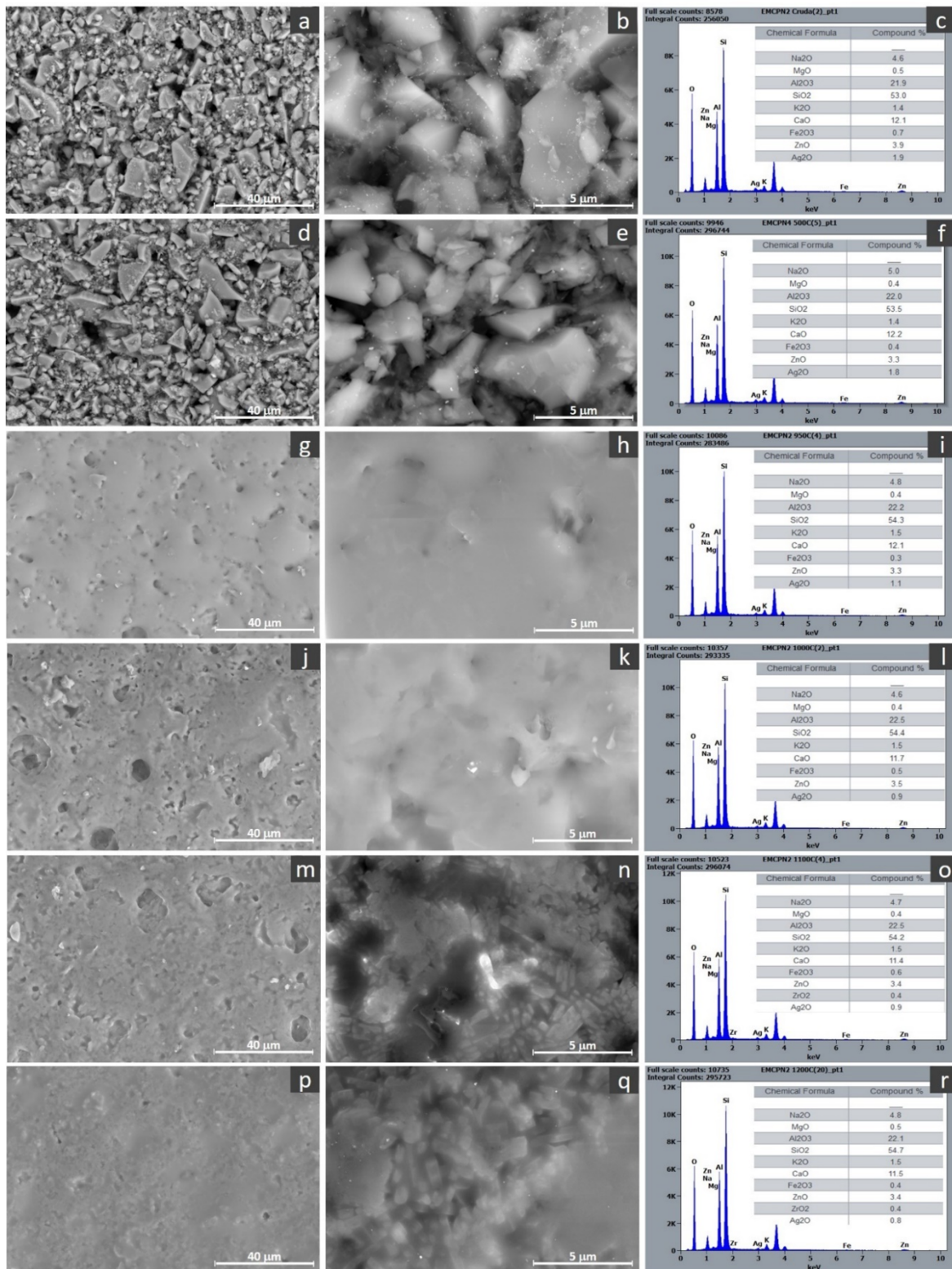


Figura 5. Micrografías superficiales a distintos aumentos y análisis EDX de las muestras POR-P cruda (a,b,c) y cocida a 500 (d,e,f), 950 (g,h,i), 1000 (j,k,l), 1100°C (m,n,o) y 1200°C (p,q,r).

En la Figura 6 se han representado los contenidos en Ag_2O detectados en los análisis EDX realizados para cada esmalte a las distintas temperaturas de cocción ensayadas. Las curvas obtenidas indican la evolución del contenido en Ag en la superficie durante la cocción para cada esmalte. En todos los materiales ensayados hasta los 950°C el contenido en Ag es muy similar al detectado en las superficies crudas. Sin embargo, a partir de esta temperatura en la que se produce la fusión de la Ag se detecta una disminución del contenido superficial de Ag_2O en el esmalte, que es más acusada en las piezas preparadas por pulverización. Esta tendencia se ve acentuada con el aumento de la temperatura y la duración del ciclo de cocción, produciéndose en las porcelanas (Figura 6 c,d), que son los materiales con tratamientos térmicos de mayor duración (420 y 600 min) y en los que se alcanzan temperaturas máximas más elevadas (1260 y 1360°C), la reducción casi completa de la Ag en los vidriados finales ($0,1$ y $0,2\%$ en peso de Ag_2O). En los esmaltes de azulejo y gres porcelánico (Figura 6 a,b) también se observa la disminución del contenido en Ag en las superficies finales, aunque debido a que se han cocido a menores temperaturas (1100 y 1200°C) y con ciclos térmicos cortos (60 min), dicha disminución no resulta tan acusada y no se detectan grandes diferencias entre ambas tipologías de esmalte a pesar de las distintas temperaturas máximas de cocción empleadas.

Para estos tipos de esmalte si se compara la evolución de las probetas obtenidas mediante los dos métodos de incorporación del biocida ensayados, se observa que en las muestras preparadas mediante pulverización (AZ-P y POR-P) se detecta una mayor proporción de Ag puesto que ésta se encuentra concentrada en la superficie, mientras que en aquellas que contienen la Ag introducida en masa (AZ-M y POR-M), está distribuida de forma homogénea en toda la capa de esmalte. En ambos tipos de muestras la disminución de la Ag en el vidriado final es de aproximadamente un 50% respecto a la que se detecta en la pieza cruda. Estos resultados ponen de manifiesto que, con la suspensión biocida y las condiciones empleadas en este trabajo, la pulverización es un método de preparación más eficiente puesto que con menor cantidad de Ag incorporada en el esmalte se obtienen mayores concentraciones de Ag_2O en la superficie del vidriado final.

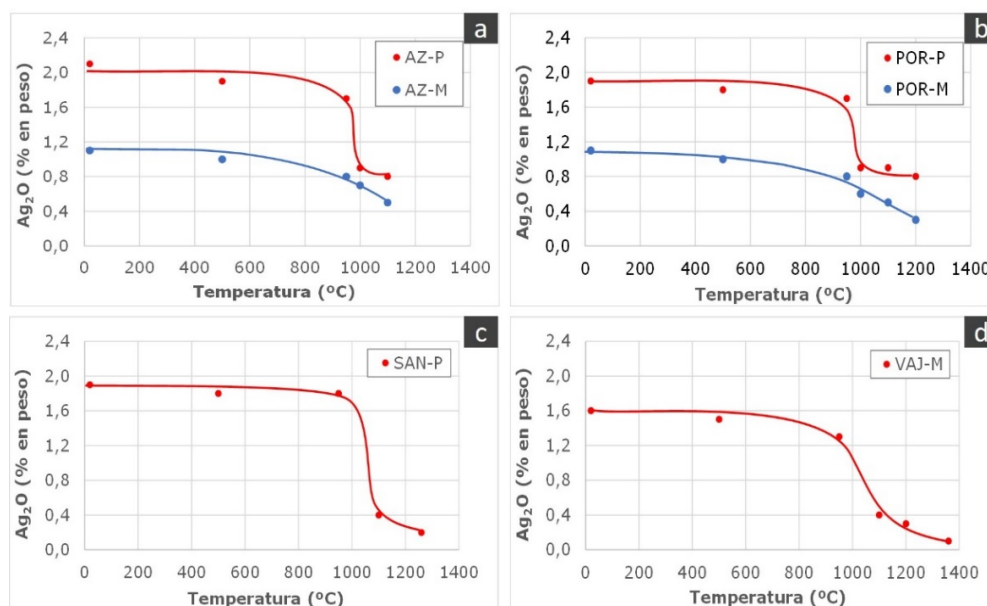


Figura 6. Evolución del contenido en Ag_2O en la superficie de los esmaltes: a) AZ-P y AZ-M, b) POR-P y POR-M, c) SAN-P y d) VAJ-P con la temperatura durante la cocción.

Con el fin de comprender las causas que producen la disminución del contenido en Ag en la superficie vidriada, se llevó a cabo un análisis MEB-EDX en sección de las piezas cocidas a la temperatura máxima para determinar su perfil de composición en profundidad. En la Figura 7 se muestra el contenido en Ag_2O medido desde la superficie hasta una profundidad de 50 μm en el esmalte de porcelana de mesa (VAJ-P) que es la muestra en la que se había producido una reducción mayor de Ag durante la cocción. El perfil de concentración obtenido muestra un contenido en Ag_2O próximo al 0,1 % a todas las distancias desde la superficie medidas. Los análisis realizados, considerando el error asociado a este tipo de determinaciones, revelan un comportamiento similar en los distintos esmaltes ensayados, detectándose a distintas profundidades contenidos en Ag_2O similares al de la superficie en el caso de la porcelana sanitaria e incluso inferiores en el de los esmaltes de azulejo y gres porcelánico. Estos resultados revelan que no se ha producido una migración de la Ag desde la superficie hacia el interior del vidriado por lo que la reducción del contenido en superficie puede deberse a una volatilización durante la cocción.

Este efecto del ciclo de cocción sobre el contenido en Ag obtenido en el vidriado final ya ha sido comprobado anteriormente por otros autores en un estudio realizado para la obtención de porcelana sanitaria bactericida. En este trabajo la reducción del contenido en Ag durante la cocción se asocia a la elevada presión de vapor que presentan la Ag y sus compuestos a temperaturas superiores a 1200°C [18].

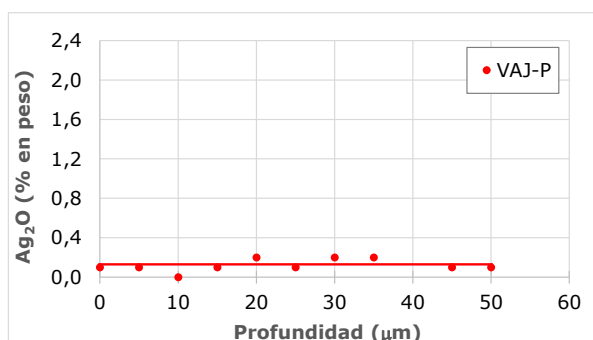


Figura 7. Contenido en Ag_2O a distintas profundidades determinado en el esmalte VAJ-P cocido a 1360°C.

3.3 ACTIVIDAD BACTERICIDA

Las propiedades biocidas de las superficies de los esmaltes de azulejo y de gres porcelánico ensayados con las dos metodologías de incorporación de Ag se evaluaron determinando su actividad bactericida. Para ello, se siguió la metodología descrita en la norma ASTM E3031-15 [1][11]. En la Tabla 3 se muestran los resultados de este ensayo expresados como reducción porcentual del número de unidades formadoras de colonias (UFC) de *E. coli* en los esmaltes preparados con Ag respecto a los mismos esmaltes sin ella (ER) y al vidrio flotado utilizado como blanco finalizado el tiempo de incubación. En la misma tabla se indica también el índice de actividad antimicrobiana (R) calculado como la diferencia entre el logaritmo de UFC de *E. coli* en las superficies con Ag respecto a cada esmalte sin Ag (ER) una vez finalizado el ensayo. La norma japonesa JIS Z 2801:2010[19] adoptada a nivel internacional como referencia para evaluar la eficacia antimicrobiana de materiales [9][20], establece que un producto se considera antimicrobiano cuando el valor de R es superior a 2. Los valores de R obtenidos indican la elevada actividad bactericida de las piezas tanto de azulejo como de gres porcelánico preparadas mediante las dos metodologías de incorporación de Ag ensayadas, como muestra la reducción casi completa de la población microbiana en las mismas.

Muestra	Reducción V (%)	Reducción ER (%)	R
AZ-P	99,886	99,913	3,8
AZ-M	99,994	99,996	5,1
POR-P	99,993	99,996	4,9
POR-M	99,999	99,999	5,2

Tabla 3. Reducción porcentual de UFC de *E. coli* e índice de actividad antimicrobiana (R) en las superficies con Ag respecto a los esmaltes sin Ag (ER) y al vidrio utilizado como blanco (V).

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo son las siguientes:

- Se ha comprobado que durante la pulverización de la Ag en forma de suspensión de nanopartículas se produce la penetración de la suspensión en el interior de la capa cruda de esmalte. Este efecto da lugar a una reducción del contenido en Ag en la superficie que depende de la distribución granulométrica del esmalte y de la porosidad de la capa cruda.
- La incorporación de Ag pulverizada o en la masa del esmalte con las composiciones de azulejo y gres porcelánico y en las proporciones estudiadas en este trabajo no modifica la microestructura de los vidriados resultantes.
- En las piezas obtenidas mediante las dos metodologías de preparación investigadas existe un empobrecimiento de la Ag en la superficie del esmalte durante la cocción. Este comportamiento es más acusado cuanto mayor es la duración del ciclo térmico y la temperatura máxima empleada.
- Los análisis realizados mediante MEB-EDX en superficie y en sección indican que la disminución del contenido en Ag en las superficies ensayadas se inicia a temperaturas superiores a la de fusión de la Ag metálica (960°C) y puede estar asociada su evaporación desde la superficie durante el tratamiento térmico.
- La incorporación de Ag en forma de nanopartículas, con la suspensión biocida y las condiciones empleadas en este trabajo, resulta más eficaz cuando se realiza concentrada en la superficie que distribuida en toda la masa del esmalte, puesto que con menor cantidad de Ag incorporada en el esmalte se obtienen mayores concentraciones de Ag₂O en la superficie del vidriado final.
- Las dos metodologías de incorporación de Ag ensayadas con la suspensión utilizada en este trabajo permiten obtener superficies de azulejo y gres porcelánico esmaltadas con una actividad bactericida elevada y muy similar en ambos casos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio 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 2022". Los autores quieren agradecer su colaboración a las empresas Keraben, Colorobbia, Porvasal y Roca Sanitario.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Rangineni. Post-pandemic emphasis on hygiene–Ceramic tile and test methods. En: Qualicer 2022: XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación.
- [2] G.F. Liu. Effect of rare earth oxides on properties of nano antibacterial ceramic glaze. *Key Engineering Materials*, 852, 139–149, 2020.
- [3] M.P. Seabra, L. Grave, C. Oliveira, A. Alves, A. Correia, J.A. Labrincha. Porcelain stoneware tiles with antimicrobial action. *Ceramics International*, 40, 6063–6070, 2014.
- [4] V. La Torre, E. Rambaldi, G. Masi, S. Nici, D. Ghezzi, M. Cappelletti, M.C. Bignozzi, Validation of antibacterial systems for sustainable ceramic tiles. *Coatings*, 11, 1409, 2021.
- [5] Consejo superior de Investigaciones Científicas, KERAFRIT, S.A., NANOBIOMATTERS INDUSTRIES, S.L. Combination and method for obtaining bactericidal ceramic enamels for ceramic products. WO2013041751 A1. 2013-03-28.
- [6] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3, 95–101, 2007.
- [7] J. Gouyau, R.E. Duval, A. Boudier, E. Lamouroux, Investigation of nanoparticle metallic core antibacterial activity: Gold and silver nanoparticles against escherichia coli and staphylococcus aureus, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021).
- [8] K. Wolny-Koładka, A. Lenart-Boroń, Antimicrobial resistance and the presence of extended-spectrum beta-lactamase genes in *Escherichia coli* isolated from the environment of horse riding centers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 21789–21800, 2018.
- [9] J.J. Reinoso, E. Enríquez, V. Fuertes, S. Liu, J. Menéndez, J.F. Fernández. The challenge of antimicrobial glazed ceramic surfaces. *Ceramics International*, 48, 7393–7404, 2022.
- [10] M.C. Bordes, M.F. Gazulla, L.M. Scalschi, R.de Llanos, B. Vicedo, J.García-Ten. Estudio de la activación de la plata como biocida en superficies cerámicas esmaltadas. En: Qualicer 2022: XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación.
- [11] ASTM E3031-15. Standard Test Method for Determination of Antibacterial Activity on Ceramic Surfaces.
- [12] J.L. Amorós, A. Moreno, E. Blasco, J.J. Pérez, S. Navarro, S. Reverter. Inkjet technology for ceramic products. Influence of some process variables on ink penetration. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16, 2153–2160, 2019.
- [13] J.L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, C. Feliu, A.O. Boschi, N. Marín. Improvement of the mechanical and aesthetic properties of a coating by inkjet technology. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18, 937–946, 2021.
- [14] Z.A. Ratan, F.R. Mashrur, A.P. Chhoan, S.M. Shahriar, M.F. Haidere, N.J. Runa, S. Kim, D.H. Kweon, H. Hosseinzadeh, J.Y. Cho. Silver nanoparticles as potential antiviral agents. *Pharmaceutics*, 13, 2034, 2021.
- [15] T. Kumari, B.K. Pandey, J. Gupta, R.L. Jaiswal, S. Shukla. Unified model for the prediction of thermophysical properties of nanometals. *Solid State Communications*, 371, 115254, 2023.
- [16] J.L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, N. Marín, C. Feliu. Sinter-crystallisation kinetics of a SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–SrO glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 532, 119900, 2020.
- [17] J.L. Amorós, E. Blasco, C. Feliu, A. Moreno. Effect of particle size distribution on the evolution of porous, microstructural, and dimensional characteristics during sinter-crystallisation of a glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121093, 2021.
- [18] Ideal Standard International NV. Antimicrobial Glaze and Porcelain Enamel via Double Layer Glaze with High Zinc Content. US2021269370 A1. 2021-09-02.
- [19] JIS Z 2801:2010. Antibacterial products- Test for antibacterial activity and efficacy.
- [20] J.F. Noguera, A. Moreno, A. Gozalbo, M.J. Orts. Desarrollo de esmaltes cerámicos con propiedades bactericidas y fungicidas. En: X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación.