

DESARROLLO DE ESMALTES CERÁMICOS CON PROPIEDADES BACTERICIDAS Y FUNGICIDAS

J.F. Noguera, A. Moreno, A. Gozalbo, M.J. Orts

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)

Universitat Jaume I. Castellón. España

RESUMEN

En los últimos años se han desarrollado técnicas que permiten la síntesis de materiales que, al menos en una de sus dimensiones, son de tamaño nanométrico (1-100 nm), por lo que presentan propiedades y funciones significativamente diferentes a las observadas en los materiales tradicionales de tamaño micrométrico. Los nanomateriales tienen un amplio rango de aplicaciones potenciales, especialmente en electrónica, ciencia de los materiales, comunicaciones y sistemas biológicos. Los análisis económicos pronostican que el mercado de la nanotecnología moverá entre 750000 millones y 2 billones de euros a partir de 2015.

Sin embargo, en el sector cerámico todavía no se ha comenzado a trabajar con los nanomateriales, por lo que las potenciales ventajas de los mismos no han podido ser valoradas convenientemente. Es lo que ocurre con las propiedades antimicrobianas, que determinados nanomateriales pueden aportar a las baldosas cerámicas.

La aparición de esta nueva generación de materiales puede permitir la obtención de productos cerámicos con propiedades bactericidas y fungicidas, cuyas superficies sean capaces de impedir y eliminar el crecimiento de microorganismos patógenos, manteniendo de este modo mejores condiciones de seguridad e higiene ambiental. Con ello, el sector cerámico puede desarrollar productos innovadores, de mayor calidad y de alto valor añadido, con el objeto de aumentar su competitividad.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la salud pública es un tema de interés social. Las noticias sobre contaminación por microorganismos patógenos en zonas críticas, como hospitales, mataderos, restaurantes, instalaciones industriales, etc., crean alarma y preocupación en la sociedad.

Los materiales y productos antimicrobianos son objeto de una creciente demanda por parte de un mercado cada vez más amplio. Así, en los últimos tiempos han aparecido vidrios, plásticos, pinturas, barnices, etc. con características antimicrobianas.

Entre los iones metálicos que exhiben propiedades antimicrobianas, la plata en forma de Ag(I) es bien conocida por su efecto biocida frente a un amplio espectro de microorganismos [1-3]. Por ello, en el sector cerámico se han realizado en el pasado varios intentos de dotar a las baldosas de características antimicrobianas [4-11], utilizando mayoritariamente dicho elemento.

Estudios recientes han demostrado que las partículas de plata de tamaño nanométrico (1-100 nm) también muestran propiedades antimicrobianas [12-19]. Rong ha establecido que las nanopartículas de plata muestran de hecho mayor actividad antimicrobiana que el nitrato de plata a la misma concentración [20]. Este resultado, junto con su baja toxicidad, sugiere que las nanopartículas de plata podrían ser un agente antimicrobiano de interés.

Este trabajo presenta por primera vez un estudio sistemático de las propiedades bactericidas de las nanopartículas de plata en baldosas cerámicas.

2. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales.

Se utilizaron los siguientes materiales: plata coloidal, con un 73% de Ag, y un caolín 'plateado', que contiene un 22% de Ag.

La plata coloidal contiene plata de tamaño nanométrico y una proteína como estabilizante. A partir de ella se pueden preparar suspensiones acuosas de nanopartículas de plata. Estas fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) (figura 1), pudiéndose apreciar la existencia de nanopartículas de plata con tamaños menores de 20 nm.

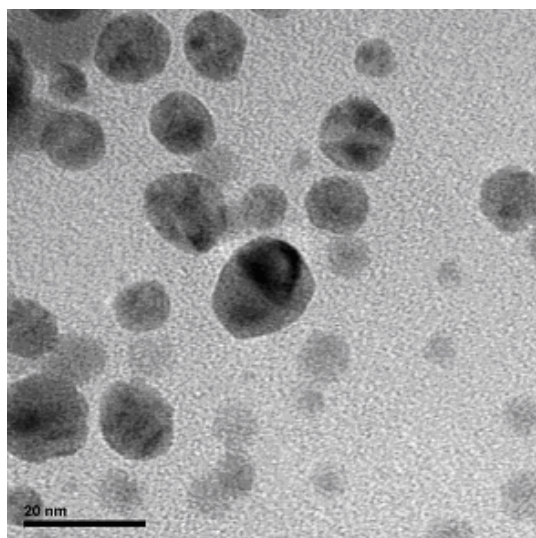


Figura 1. Micrografía de la plata coloidal por MET.

En el caolín 'plateado', el mineral caolín actúa como un soporte inorgánico, sobre el que se han depositado nanopartículas de plata por un proceso de adsorción.

2.2. Preparación de la película bactericida para su aplicación sobre baldosas vidriadas.

Se prepararon tintas serigráficas adicionando la cantidad necesaria de caolín 'plateado' a una determinada cantidad de frita y de vehículo serigráfico y, a continuación, sometiendo la mezcla a agitación hasta conseguir la total homogeneización del sólido en el medio líquido. Como vehículo serigráfico se utilizó una mezcla de alcoholes y espesantes de tipo celulósico, de manera que las tintas preparadas presentaban las condiciones adecuadas para ser aplicadas por serigrafía sobre baldosas vidriadas. En concreto, se utilizaron baldosas de gres porcelánico recubiertas con un vidriado mate.

Tras la impresión serigráfica, cada muestra se secó en una estufa de laboratorio a 110°C durante 30 min.

Finalmente, las muestras se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio con el siguiente ciclo:

- Subida rápida hasta 500°C.
- Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$).
- Permanencia a la $T_{\text{máx}}$ durante seis minutos.
- Enfriamiento rápido desde $T_{\text{máx}}$ hasta 590°C.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

La temperatura máxima de cocción fue de 1040°C.

2.3. Preparación de la película bactericida para su aplicación sobre baldosas esmaltadas crudas.

La preparación de las tintas se llevó a cabo en este caso adicionando la cantidad necesaria de plata coloidal a una determinada cantidad de vehículo serigráfico y, a continuación, sometiendo la mezcla a agitación hasta conseguir la total homogeneización del sólido en el medio líquido. Como vehículo serigráfico se utilizó una mezcla de alcoholes y espesantes de tipo celulósico, de manera que las tintas serigráficas preparadas presentaban las condiciones adecuadas para ser aplicadas por serigrafía sobre baldosas esmaltadas crudas. Concretamente, se utilizaron soportes crudos de gres porcelánico sobre los que se habían aplicado esmaltes habitualmente utilizados sobre este tipo de productos.

Tras la impresión serigráfica, cada muestra se secó en una estufa de laboratorio a 110°C durante 30 min.

Finalmente, las muestras se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio con el siguiente ciclo:

- Subida rápida hasta 500°C.
- Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$).
- Permanencia a la $T_{\text{máx}}$ durante seis minutos.
- Enfriamiento rápido desde $T_{\text{máx}}$ hasta 590°C.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.
- La temperatura máxima de cocción fue de 1180°C.

2.4. Medida de la eficacia antimicrobiana.

El valor de la eficacia antimicrobiana se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma JIS Z 2801 en un laboratorio de ensayo acreditado por ENAC (EN ISO 17025). La norma JIS Z 2801 ha sido adoptada a nivel internacional como referencia para evaluar la eficacia antimicrobiana de superficies cerámicas, plásticos, etc.

Según la norma mencionada, la actividad antimicrobiana se determina comparando los resultados obtenidos en una superficie tratada y en una de control (blanco), después de un periodo de incubación del microorganismo de 24 horas a una temperatura óptima para su crecimiento (figura 2).

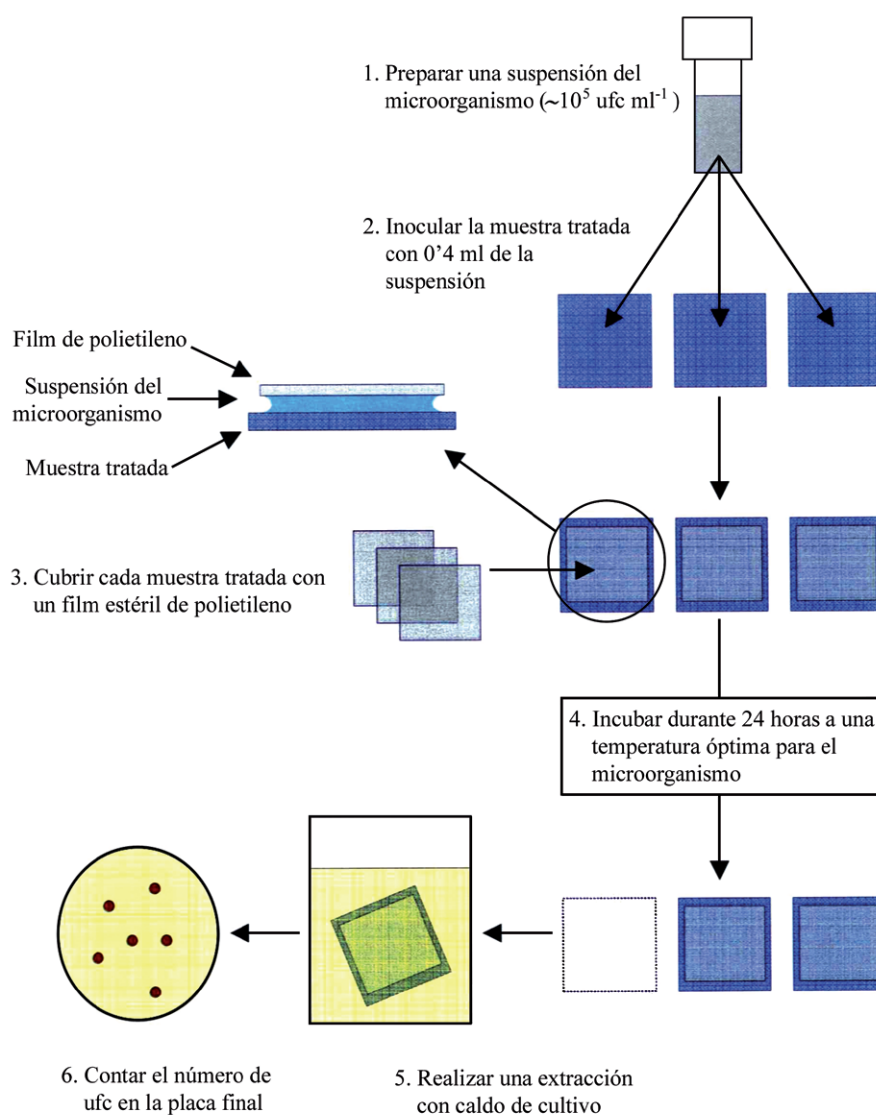


Figura 2. Esquema del procedimiento descrito en la norma JIS Z 2801.

3. RESULTADOS

En la figura 3 se muestra la disminución del número de unidades formadoras de colonia (ufc) por ml en las muestras tratadas, con respecto a un blanco, después de 24 horas. Los valores que aparecen en la figura 3a corresponden a la aplicación de una tinta, que contiene el caolín 'plateado' (concentración de Ag en la tinta: 0,3% en peso), y los valores que muestra la figura 3b corresponden a la aplicación de una tinta que contiene plata coloidal (concentración de Ag en la tinta: 3% en peso).

Se puede observar que el número de ufc en las muestras tratadas es mucho menor que en los respectivos blancos, lo que indica la efectividad bactericida de las películas aplicadas.

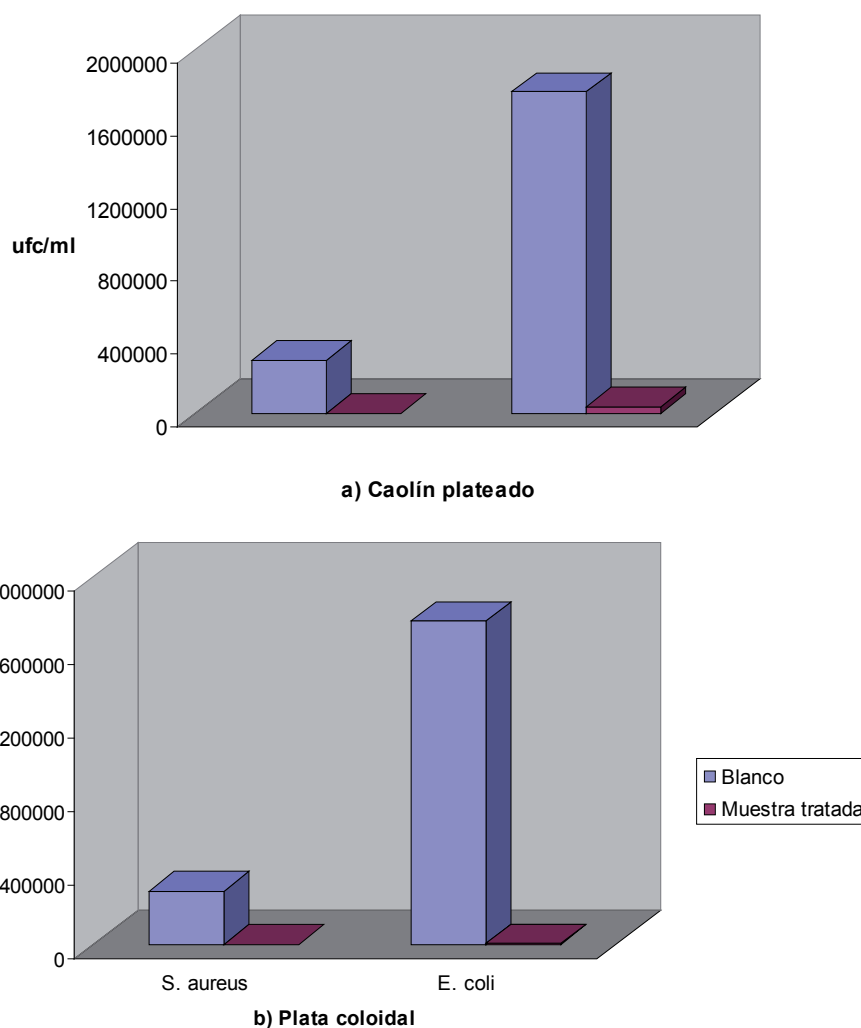


Figura 3. Número de ufc/ml en las muestras tratadas con a) caolín plateado y b) plata coloidal con respecto a un blanco, para cada microorganismo.

La norma JIS Z 2801 define la actividad antimicrobiana de una superficie, R, como la diferencia entre el número de bacterias en la muestra de control (blanco) y el número de bacterias en la muestra tratada, según la ecuación 1.

$$R = \log B - \log C$$

Ecuación 1.

donde, B es el número de ufc por ml en la muestra de control (blanco) después de 24 horas.

C es el número de ufc por ml en la muestra tratada después de 24 horas.

A partir del número de ufc en las muestras tratadas y en las muestras de control se calculó el valor de la actividad antimicrobiana R según la ecuación 1. En la tabla 1 se muestra los valores de R obtenidos para cada microorganismo y para cada material.

Material	Ag en la tinta (%)	Cocción	Norma JIS Z 2801			
			Staphylococcus aureus		Escherichia coli	
			R	Reducción relativa (%)	R	Reducción relativa (%)
Caolín plateado	0,3	3 ^{er} fuego	2,6	-99,7	1,7	-98,0
Plata coloidal	3	Monococ.	4,3	-99,99	2,9	-99,9

Tabla 1. Actividad antimicrobiana R y porcentaje de reducción de bacterias obtenidos para los materiales estudiados.

Es importante destacar que la plata utilizada es efectiva a concentraciones muy bajas, <0,3%, y concentraciones más altas no mejoran significativamente su actividad antimicrobiana, lo que unido al coste de la plata, desaconseja trabajar con concentraciones elevadas.

4. CONCLUSIONES

El trabajo presentado permite constatar la viabilidad de la aplicación industrial de nanopartículas de plata, para dotar a la baldosa cerámica de propiedades bactericidas y fungicidas, ambas funcionalidades de alto valor añadido.

La deposición de nanopartículas de plata, en forma de tinta serigráfica sobre las baldosas cerámicas, no requiere ninguna modificación del proceso de fabricación de las mismas, pudiéndose utilizar los mismos sistemas de aplicación de esmaltes y tintas y los mismos ciclos de cocción que se emplean en la actualidad. Además, permite todas las posibilidades de diseño de la cerámica actual.

La integración de las nanopartículas de plata en una matriz, orgánica o inorgánica, evita o minimiza 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.

Por otro lado, la utilización de matrices que contienen las nanopartículas de plata minimiza el riesgo laboral asociado al empleo y manipulación de partículas de tamaño nanométrico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo de la Conselleria d'Indústria, Comerç i Innovació de la Generalitat Valenciana, a través del IMPIVA (nº expediente: IMIDIC/2009/10) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] SLAWSON, R.M. et. al. Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. *Plasmid*, 27(1), 72-79, 1992.
- [2] KLASSEN, H.J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. *Burns*, 26(2), 131-138, 2000.
- [3] SILVER, S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiol. Rev.*, 27, 341-353, 2003.
- [4] TICHELL, M., et al. Desarrollo de vidrios cerámicos con propiedades bactericidas aplicados como esmaltes sobre azulejos cerámicos. *Téc. Cerám.*, 280, 48-52, 2000.
- [5] JAQUOTOT, P., et al. Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 48(2), 95-98, 2009.
- [6] ANGILETTO, E.; RIELLA, H.G.; CADORE, J.C.; SMANIA, A. 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*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2002, vol. III, pp. Pos121-Pos128.
- [7] TUCCI, A.; NANETTI, A.; MALMUSI, L.; TIMELLINI, G. Ceramic surfaces with microbiological action for healthcare buildings. *CFI, Ceram. Forum Int.*, 84(3), E47-E50, 2007.
- [8] MICROBAN PRODUCTS COMPANY. Ceramic glaze having antimicrobial property. WO2008103621 A1, 2008-08-28.
- [9] MATSUMOTO, A., et al. Glass layered ceramic product. US7488442 B2, 2009-02-10.
- [10] CHEN Z.; MCHALE J.M. Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content. US2009117173 A1, 2009-05-07.
- [11] ADACHI N.; SHIGA M.; UENO T.; HORIUCHI S.; MACHIDA M. Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member. EP0808570 A1, 1997-11-26.
- [12] KIM, J.S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*, 3(1), 95-101, 2007.
- [13] LOK, C.N. et al. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 12(4), 527-534, 2007.

- [14] MORONES, J.R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 2346-2353, 2005.
- [15] MELAIYE, A. et al. (I)-imidazole cyclophane gem-diol complexes encapsulated by electrospun tectophilic nanofibers: formation of nanosilver particles and antimicrobial activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2285-2291, 2005.
- [16] BAKER, C.; PRADHAN, A.; PAKSTIS, L.; POCHAN, D.J.; SHAH, S.I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *J Nanosci. Nanotechnol.*, 5(2), 244-249, 2005.
- [17] SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. Coli* as a model for Gram-negative bacteria. *J. Colloid. Interface Sci.*, 275, 177-182, 2004.
- [18] ALT, V. et al. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. *Biomaterials*, 25, 4383-4391, 2004.
- [19] CHI, G.J.; YAO, S.W.; FAN, J.; ZHANG, W.G.; WANG, H.Z. Antibacterial activity of anodized aluminum with deposited silver. *Surf. Coat. Technol.*, 157, 162-165, 2002.
- [20] RONG, C. Synthesis, characterization and biological applications of inorganic nanomaterials. Hong Kong: University of Hong Kong, 2006. Tesis Doctoral.