

DESARROLLO DE PROPIEDADES BACTERICIDAS EN ESMALTES PARA CERÁMICA SANITARIA

por

Pablo Abad Mejía¹, & Carlos Mario Restrepo Restrepo¹

Resumen

Abad Mejía, P. & C.M. Restrepo: Desarrollo de propiedades bactericidas en esmaltes para cerámica sanitaria. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 387-396. 2006. ISSN 0370-3908.

Con el objetivo de inducir efectos bactericidas en la superficie de una cerámica sanitaria esmaltada en condiciones propias de la industria, se incluyeron diferentes concentraciones de TiO₂ en una composición estándar de referencia y se realizaron variaciones en el tratamiento térmico. Análisis ópticos de espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría, análisis de control estructural y la posterior evaluación del comportamiento bactericida sobre una cepa de *Escherichia coli* de muestras seleccionadas; permitieron determinar disminución en la población respecto al esmalte de referencia, y relacionar este comportamiento con una absorción óptica mayor en el intervalo 310-380 nm, emisión fluorescente más alta en el intervalo 620-635 nm y notable presencia de cristales de rutilo.

Palabras clave: Esmalte, semiconductor, fotocatalisis, absorción óptica, fluorescencia, luminiscencia, bactericida.

Abstract

With the objective of inducing germicide effects on the surface of a sanitary ceramic enameled under characteristic conditions of the industry, different concentrations of TiO₂ were included in a standard composition of reference and there were carried out variations in the thermal treatment. Optic analysis of spectrophotometry UV/VIS and spectrofluorimetry, analysis of structural control, and the later evaluation of the germicide behaviour of selected samples on a family of *Escherichia coli*, allowed us to determine decrease in the population regarding the reference enamel, and to relate this behaviour with a larger optic absorption in the interval 310 - 380 nm, higher fluorescent emission in the interval 620-635 nm, and notable presence of rutile crystals.

Key words: Enamel, semiconductor, photocatalysis, optic absorption, fluorescence, luminescence, germicide.

Introducción

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo *n* que incluye, como propiedad especialmente interesante para aplicaciones ambientales, su acción fotocatalizadora capaz de degradar compuestos orgánicos. La secuencia del mecanismo de fotocatalisis heterogénea generado, consiste en la absorción de radiación ultravioleta o visible, la generación del par hueco-electrón en el semiconductor por la transición de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), y la participación de las especies fotogeneradas en reacciones redox en las que el hueco en la BV es fuertemente oxidante y el electrón en la BC es moderadamente reductor (**Doménech X., Jardim W. & Litter M.** en línea). La interacción con las moléculas de agua y oxígeno adsorbidas en la superficie de la partícula, generan en el medio los iones superóxido (O_2^-) y los radicales hidroxilo (OH^\cdot) de corta duración y altamente reactivos, que reaccionan con los tejidos externos de microorganismos tales como las bacterias (**Fujishima A, Rao T. & Tryk D.** 2000).

Parte de los pares hueco-electrón fotogenerados, se recombinan rápidamente liberando el exceso de energía como calor (recombinación no radiativa) y como emisión de fotones por luminiscencia, sin reaccionar con el agua y el oxígeno presentes en el exterior de la partícula. Es decir, se ha evidenciado que además del mecanismo de fotocatalisis, es posible generar mutaciones en las bacterias mediante la emisión de radiación en el visible, particularmente a 633 nm para la *Escherichia coli*, por lo que no se descarta la acción de dicho mecanismo paralelamente con la fotocatalisis, (**Voskanyan K. a, b.** en línea) dándose procesos competitivos entre sí.

Las bacterias se caracterizan por su capacidad de generar miles de réplicas idénticas a sí mismas en un intervalo de tiempo muy corto, siempre que las condiciones ambientales sean compatibles con su estructura funcional. Para causar alteraciones significativas en su ADN o en su estructura corporal que conlleven a la detención del proceso de reproducción o del ciclo vital, las técnicas de esterilización convencionales aplican diferentes alternativas, entre ellas, los efectos nocivos de altas presiones, ultrasonido, condiciones de acidez o basicidad y radiaciones ionizantes o no ionizantes. Las aplicaciones fotocatalíticas basadas en las propiedades del dióxido de titanio abren un amplio campo de investigación que progresivamente ofrece soluciones a aquellas situaciones no cubiertas por las técnicas convencionales de esterilización (**Fujishima A. & Honda K.** 1972).

Una vez comprobado que en presencia de la luz solar se pueden tratar aguas contaminadas con pesticidas o

materia orgánica adicionándoles cierta cantidad de TiO_2 en polvo, (**Mills A, Lepre A, Elliott N, Bhopal S, Parkin IP. & O'Neill SA.** 2003) (**Candal RJ, Rodríguez J. & Colón G,** en línea) se quiso superar los inconvenientes asociados al uso del material en polvo investigando la posibilidad de inmovilizar las partículas en películas o recubrimientos aplicados sobre diversos tipos de sustrato. Entre los primeros reportes de películas delgadas de TiO_2 se encuentran los trabajos de Mathews (**Matthews RW.** 1987), Heller (**Heller A.** 1995), Anderson (**Anderson C & Bard AJ.** 1995) y Fujishima (**Fujishima A, Rao T. & Tryk D.** 2000), quien desarrolló esmaltes con efecto bactericida y autolimpiador en baldosas cerámicas.

Los esmaltes se caracterizan por ser capas delgadas y continuas con naturaleza física y química de vidrios duros, insolubles e impermeables a líquidos y gases; preparados a partir de mezclas que funden sobre superficies cerámicas y sobre metales (**Durán A.** 2004) (**Fernández Navarro JM.** 1991) (**Sánchez E.** 1997) (**Galindo Urquijo J.** 2001). Las propiedades fotocatalíticas del agente modificador dióxido de titanio se pueden utilizar para generar propiedades bactericidas en esmaltes, induciendo el crecimiento de cristales de anatasa y rutilo en su matriz amorfa (**Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z.** 2003). Tichell (**Tichell M, Pascual A. & Bakali J.** 1998) y la empresa cerámica Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG reportaron la producción de recubrimientos para baldosa sanitaria con propiedades bactericidas sin desgaste en el tiempo, basados en el efecto fotocatalítico del dióxido de titanio y óxidos de tierras raras, esto es, combinando las propiedades del TiO_2 puro con materiales dopantes y fotosensibilizadores (**Kemmitt T, Al-Salim NI, Waterland M, Kennedy VJ. & Markwitz A.** 2004) (**Xie Y. & Yuan C.** 2003) (**Karvinen S. & Lamminmäki RJ.** 2003).

En general, los desarrollos logrados a nivel mundial para estos materiales permanecen como secreto industrial; por lo tanto, el diseño de dichos esmaltes además de plantear un reto en investigación y desarrollo, resulta de interés para la industria cerámica en Colombia. Con un fin inicialmente exploratorio en el que sólo se estudia el comportamiento del agente TiO_2 para el desarrollo de esmaltes bactericidas, se definió la siguiente metodología: a) Adicionar concentraciones progresivas de TiO_2 a la composición estándar de un esmalte y evaluar, además de las características propias de un esmalte comercial, las propiedades ópticas generadas mediante espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría, b) Inducir crecimiento de cristales mediante tratamiento térmico controlado, tomando como referencia un programa temperatura-tiempo de planta industrial, c) correlacionar el comportamiento óp-

tico con la evolución microestructural de los esmaltes modificados, d) evaluar el posible comportamiento bactericida de las muestras seleccionadas según los resultados de la caracterización óptica y microestructural.

Materiales y métodos

Se investigó el efecto de la concentración de dióxido de titanio sobre las propiedades ópticas, estructurales y potencialmente bactericidas de un esmalte convencional. Para las mediciones de propiedades ópticas y biológicas, se prepararon cuatro réplicas de cada ensayo de concentración y de cada programa térmico. Inicialmente la cocción de las series de probetas se realizó en hornos industriales vinculados a cadenas de producción de baldosas esmaltadas; el programa de temperatura-tiempo seleccionado por la buena calidad de las piezas, se tomó como referencia para ensayar en el laboratorio modificaciones del programa térmico encaminadas a inducir en la matriz vítrea del esmalte el crecimiento de cristales de rutilo y anatasa, claves para el desarrollo de la actividad fotocatalítica.

El comportamiento óptico de las muestras, tanto de absorción como de emisión, se determinó mediante espectrofotometría UV/VIS y espectrofluorimetría respectivamente. Los espectros de absorción y emisión fueron correlacionados con la concentración del agente modificador y con el programa térmico. Las muestras cuya longitud de onda en el espectro de emisión se aproximaba a los intervalos reportados como de aniquilación o inactivación bacteriana (Voskanyan K. a, en línea) (Voskanyan K. b, en línea), se caracterizaron microestructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy SEM). En forma paralela se caracterizó el esmalte comercial tomado como referencia o grupo de control. Para complementar la caracterización óptica y microestructural de los esmaltes, se evaluó la capacidad bactericida inducida, y se correlacionaron estos resultados con las propiedades ópticas y estructurales observadas.

Formulación y preparación de esmaltes

El esmalte de referencia fue seleccionado por su apariencia externa de alto brillo y blancura, excelentes resistencias química y mecánica, así como por su dureza. Sus intervalos de formulación se presentan en la Tabla 1 que adicionalmente, presenta la composición química calculada a partir de la fórmula de carga, mediante un programa que también permite calcular valores de parámetros físicos cuya predicción es importante para la calidad del esmalte; entre ellos, el coeficiente de expansión térmica

que debe ser compatible con el soporte cerámico a esmaltar. El porcentaje de dióxido de titanio que aparece en la composición química corresponde a trazas aportadas por algunos insumos y no hace parte de las concentraciones de los esmaltes modificados.

Para estudiar la incidencia del contenido porcentual en peso del reactivo TiO₂ sobre las propiedades finales del esmalte, se elaboraron muestras con concentraciones de 10, 15, 20 y 30%. La adición se realizó a la mezcla en seco, sustituyendo en relación molar 1:1 la sílice (arena) por dióxido de titanio marca Kronos Titanium con 99% de pureza. El peso en seco de todos los insumos del esmalte base corresponde al 100%. No fue factible obtener un esmalte con un porcentaje mayor de dióxido de titanio debido a la cantidad tan significativa de arena que debería ser sustituida, lo que implica pérdida de las propiedades mecánicas. Los insumos en polvo se mezclaron junto con la respectiva concentración de dióxido de titanio en un molino de bolas Rossetti de 500 gramos de capacidad, por un período de 15 minutos. Después de un período de añejamiento mínimo de 12 horas con el fin de lograr la estabilización de la mezcla predispersada en agua de todos los insumos del esmalte, se procedió al control del peso/litro y a ajustar la viscosidad a valores estandarizados. Los esmaltes fueron aplicados sobre soportes cerámicos de 10 cm x 10 cm mediante esmaltado por cortina.

Tabla 1. Fórmula de carga y composición química para el esmalte de referencia.

Composición en peso		Composición química	
Insumo	% peso	Compuesto	% peso
Caolín	5-10	CaO	11-13
Arcilla	2-7	BaO	4-10
Feldespatos	11-19	MgO	0,5-1,5
		MnO	0,01
Wollastonita	7-13	K ₂ O	2-5
Arena	25-30	Na ₂ O	1-3
Caliza	3-9	Al ₂ O ₃	10-13
Sienita	5-9	Fe ₂ O ₃	0,1-0,5
Dolomita	3-5	SiO ₂	56-65
Carbonato de Bario	5-9	TiO ₂	0,1-0,5
Alúmina	2-7	PPI	8-13
Opacificante	12-18		

Además del peso/litro, la viscosidad representa una de las variables críticas para la operación de esmaltado, pues determina el grosor del esmalte que cubrirá la pieza. Se midió con un viscosímetro de torsión Brookfield modelo LVDV-IMAX, del cual se obtienen lecturas en 30 segundos, luego de haber agitado la suspensión por dos minutos. Una vez ajustados los parámetros de los esmaltes en todas las composiciones, se procedió al esmaltado de los soportes cerámicos siguiendo las etapas sucesivas de aplicación sobre las probetas, secado y cocción en el horno.

Programas térmicos

Para definir los programas térmicos se siguieron tres rutas: a) cocción bajo un primer programa térmico de planta, b) cocción de muestras bajo un segundo programa térmico de planta y c) cocción de muestras en el laboratorio tanteando programas térmicos resultantes de modificar el segundo programa de planta con el cual se lograron los mejores esmaltes, utilizando reportes bibliográficos e información obtenida del Análisis Térmico Diferencial (DTA) que proporciona información sobre la dinámica de transformaciones de fases en los esmaltes modificados. Finalmente, se trabajó con un programa térmico de planta y dos programas térmicos en el laboratorio.

En la curva del DTA obtenida utilizando un equipo Universal V3.0 TA Instruments a una tasa de calentamiento de 5°C/min, realizado a una muestra representativa del esmalte en crudo con 20% de TiO_2 , se observaron un leve hombro alrededor de los 500°C, seguido de dos picos bien definidos a temperaturas superiores a los 700°C. De acuerdo con los estudios de cristalización llevados a cabo por Mecner y colaboradores (Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z. 2003), el primer hombro corresponde a la región de nucleación y posterior crecimiento de cristales de TiO_2 , el pico observado alrededor de 720°C corresponde a la transición de fase anatasa-rutilo propia del TiO_2 , en un intervalo de temperatura ligeramente modificado por la matriz que lo contiene.

La temperatura máxima y el tiempo de permanencia del programa de planta seleccionado, fueron de 1.240°C y 50 horas. Estos valores se utilizaron en la primera secuencia de laboratorio con variaciones en los períodos de permanencia a temperaturas intermedias. El segundo programa de laboratorio fue de 1.240°C durante 43 horas, igualmente con periodos de permanencia intermedios y variaciones en las pendientes de los intervalos de tiempo-temperatura. Cabe anotar que la temperatura necesaria para un buen esmalte supera la de transición de la fase anatasa, más favorable para el comportamiento fotocatalítico, a la fase rutilo.

Es de mencionar que muestras de esmaltes con TiO_2 y dopadas con CeO_2 , procesadas bajo el primer programa térmico de planta con temperatura máxima más baja, presentaron superficies sobrecocidas en forma de “crispeta” conocido como efecto de hervido. Si bien no se desarrolla en la presente investigación, esta observación implica una disminución de la temperatura de cocido de los esmaltes TiO_2 - CeO_2 , lo que los hace interesantes para una investigación posterior porque además, el CeO_2 refuerza el efecto bactericida por fotosensibilización del TiO_2 (Xie Y. & Yuan C. 2003) (Karvinen S. & Lamminmäki R.J. 2003).

Determinación de propiedades ópticas, microestructurales y bactericidas

La espectroscopía UV/VIS para determinar la longitud de onda de máxima absorción y efectos de coloración, se realizó en un espectrofotómetro Ocean Optics 2000. La espectrofluorimetría UV/VIS para determinar los espectros de emisión por fluorescencia se realizó en un Espectrofluorímetro Spectra Max Gemini. Los espectros de Difracción de Rayos X (DRX) para identificar las fases presentes en la matriz vítrea, se obtuvieron de un Difractómetro Rigaku Miniflex 5000 con lámpara de cobre. Por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observaron variaciones de morfología en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5910LV. Finalmente, la Evaluación Bactericida para estudiar el efecto de la superficie esmaltada sobre colonias de *Escherichia coli* donadas por la Facultad Nacional de Salud Pública, se realizó siguiendo un protocolo reproducible en el Laboratorio de Microbiología Industrial de la Universidad Nacional.

Resultados y discusión

Análisis óptico

Los gráficos a) y b) de la figura 1, obtenidos utilizando el paquete estadístico SAS alimentado por los valores de intensidad de absorción a 380 nm que se aprecian en los espectros de la imagen d), indican un aumento significativo en la absorbancia de los esmaltes producida por la concentración de TiO_2 , en tanto que no se presenta una diferencia sustancial de la absorbancia respecto al tratamiento térmico, como se puede apreciar en el gráfico c) para el 20%.

Dadas las condiciones de atmósfera oxidante durante la cocción y la composición sílico – sódico - cálcica de la matriz vítrea, la configuración más probablemente adoptada por el titanio dentro de los esmaltes es de unidades tetraédricas [TiO_4] asociadas a la especie Ti^{4+} , que presen-

tan como característica una fuerte banda de absorción UVC en el intervalo 310 - 380 nm ocasionada por la transferencia de carga $O \rightarrow Ti$ (Kumar M, Uniyal A, Chauhan APS & Singh SP. 2003). Esta absorción da paso al comportamiento de emisión observado en los espectros de la figura 2 a), en los que se observa un valor óptimo de la emisión en el esmalte con 20% de TiO_2 , acompañado de un ligero desplazamiento del máximo hacia los 633 nm, valor reportado como nocivo para la bacteria *Escherichia coli* (Voskanyan K. a) (Voskanyan K. b). Los esmaltes obtenidos bajo el segundo programa térmico de laboratorio presentan una respuesta de emisión significativamente superior (figura 2 b); la conjunción del segundo tratamiento térmico de laboratorio y una concentración de 20% permiten obtener la mejor respuesta en emisión a 630 nm

(figura 2 c). Considerando el carácter competitivo entre los fenómenos de emisión por luminiscencia y el proceso fotocatalítico, no se descarta la actividad bactericida en los esmaltes con menor intensidad de emisión.

Análisis microestructural

Los espectros DRX de la figura 3, indican una mayor cristalización de TiO_2 en forma de rutilo cuyo pico principal se ubica a $2\theta = 27,4^\circ$ para los esmaltes procesados en el laboratorio respecto a los esmaltes de planta, presentándose picos más definidos y de mayor intensidad para el tratamiento 2 con 20% de TiO_2 . Se observa la coexistencia con otras fases cristalinas como wollastonita, cristobalita y badeyeita (óxido de circonio) típicas de estos esmaltes comerciales.

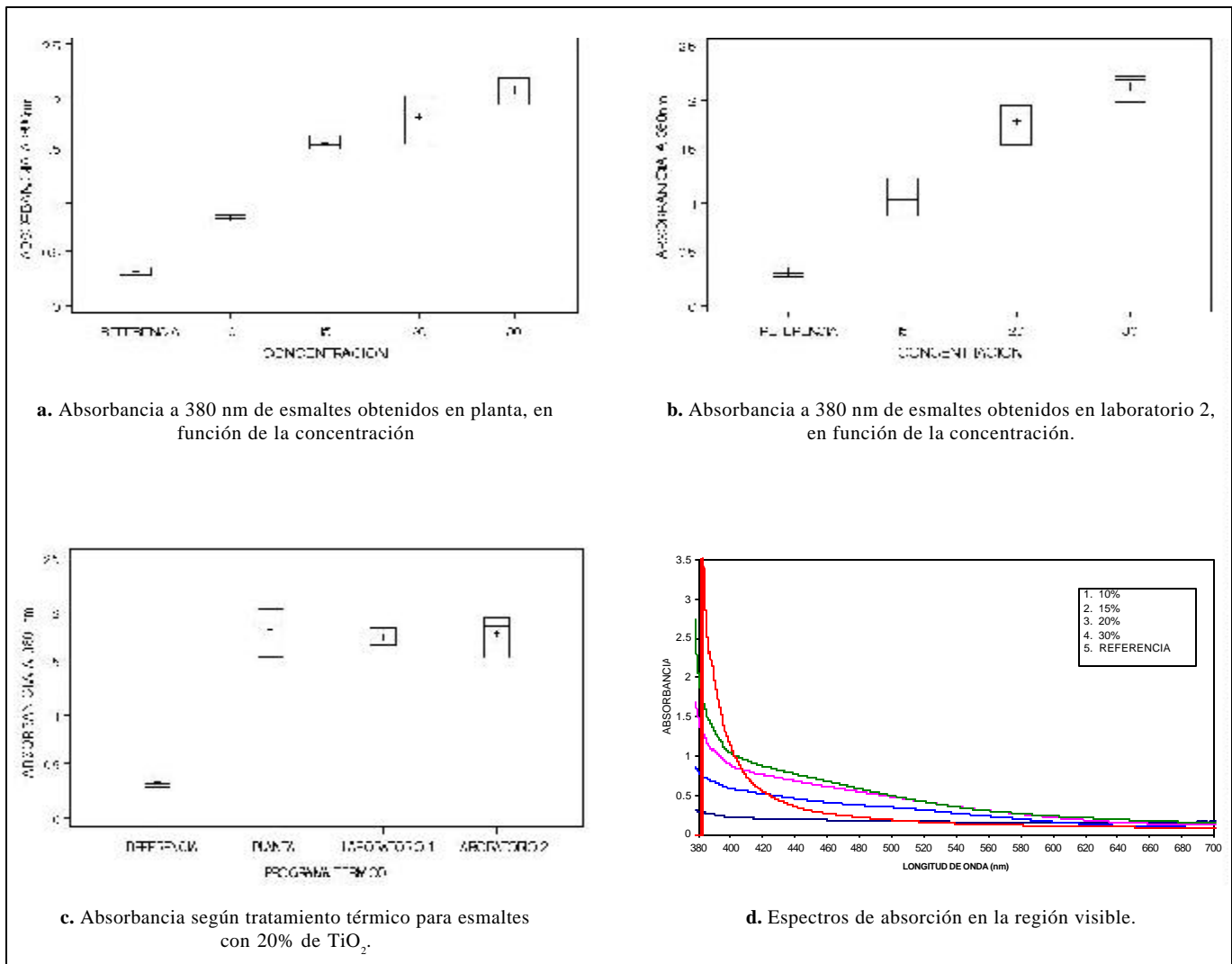


Figura 1. Comportamiento de absorción a 380 nm.

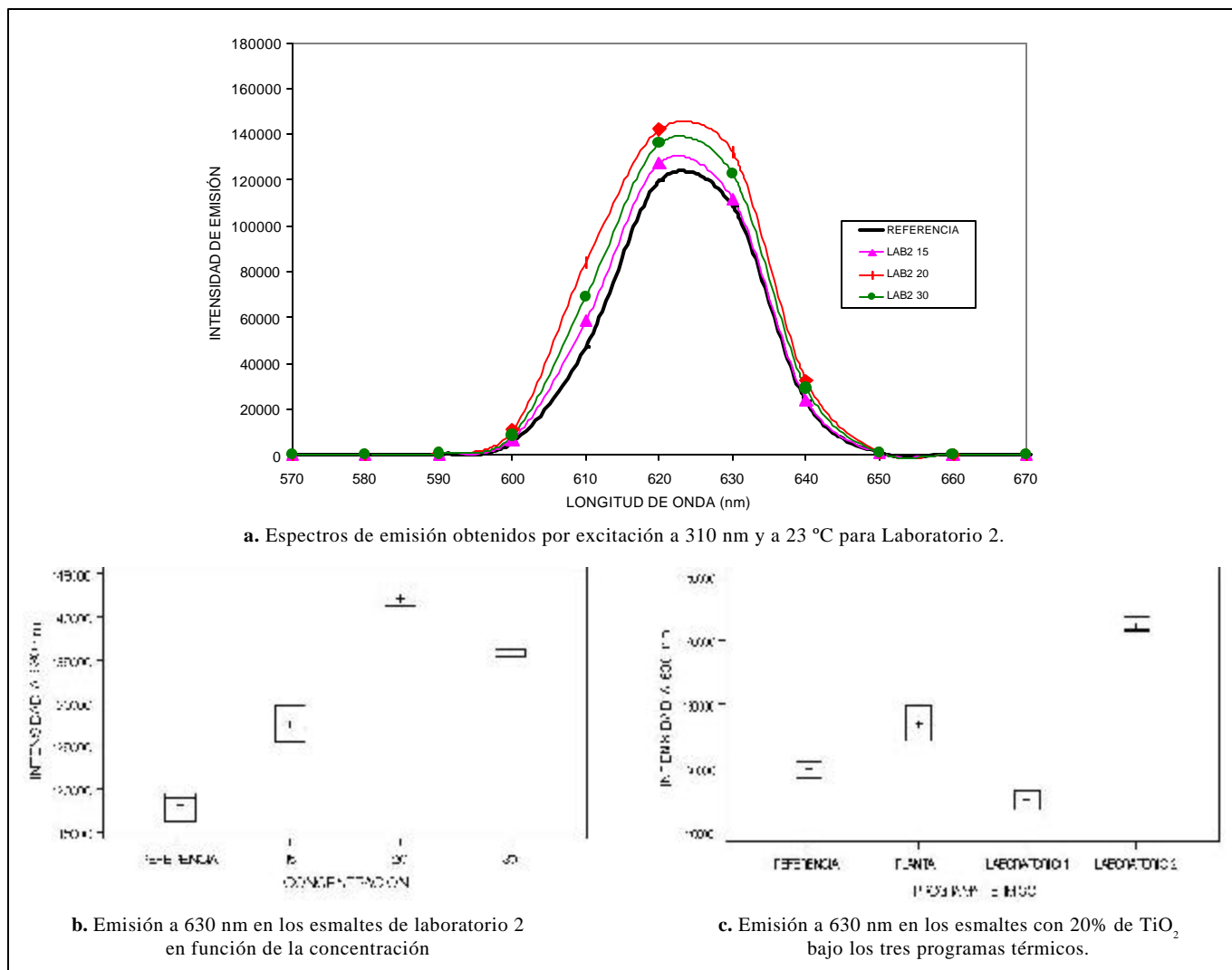


Figura 2. Comportamiento de emisión por luminiscencia bajo excitación a 310 nm.

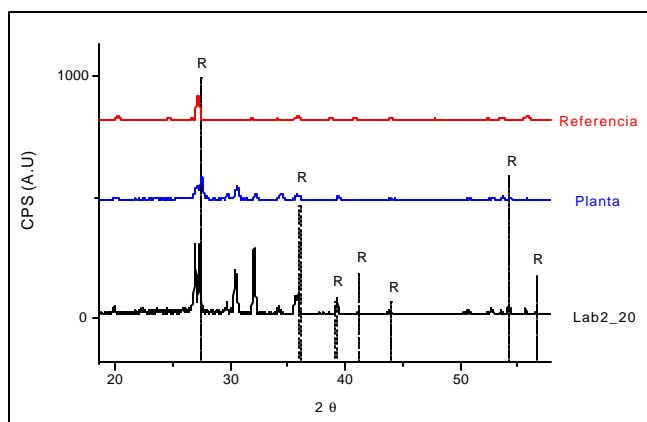


Figura 3. Superposición de espectros DRX según procesamiento térmico (base de datos mineralógica Mincrust).

Las imágenes de la figura 4 obtenidas por microscopía electrónica de barrido, evidencian la conservación de la matriz vítrea en los esmaltes e igualmente, tal como sugieren los análisis de DRX, revelan la complejidad de las fases cristalinas presentes ya identificadas. No obstante, se observan formaciones cristalinas más definidas en el esmalte procesado bajo el segundo programa de laboratorio con 20% de TiO₂, figura 4a, comparado con el esmalte de igual concentración elaborado en planta, figura 4b, y con el esmalte con 15% de TiO₂ igualmente logrado con el segundo programa térmico de laboratorio, figura 4c.

Evaluación de la actividad bactericida

Se definieron los siguientes parámetros para evaluar la actividad bactericida de los esmaltes sobre la bacteria

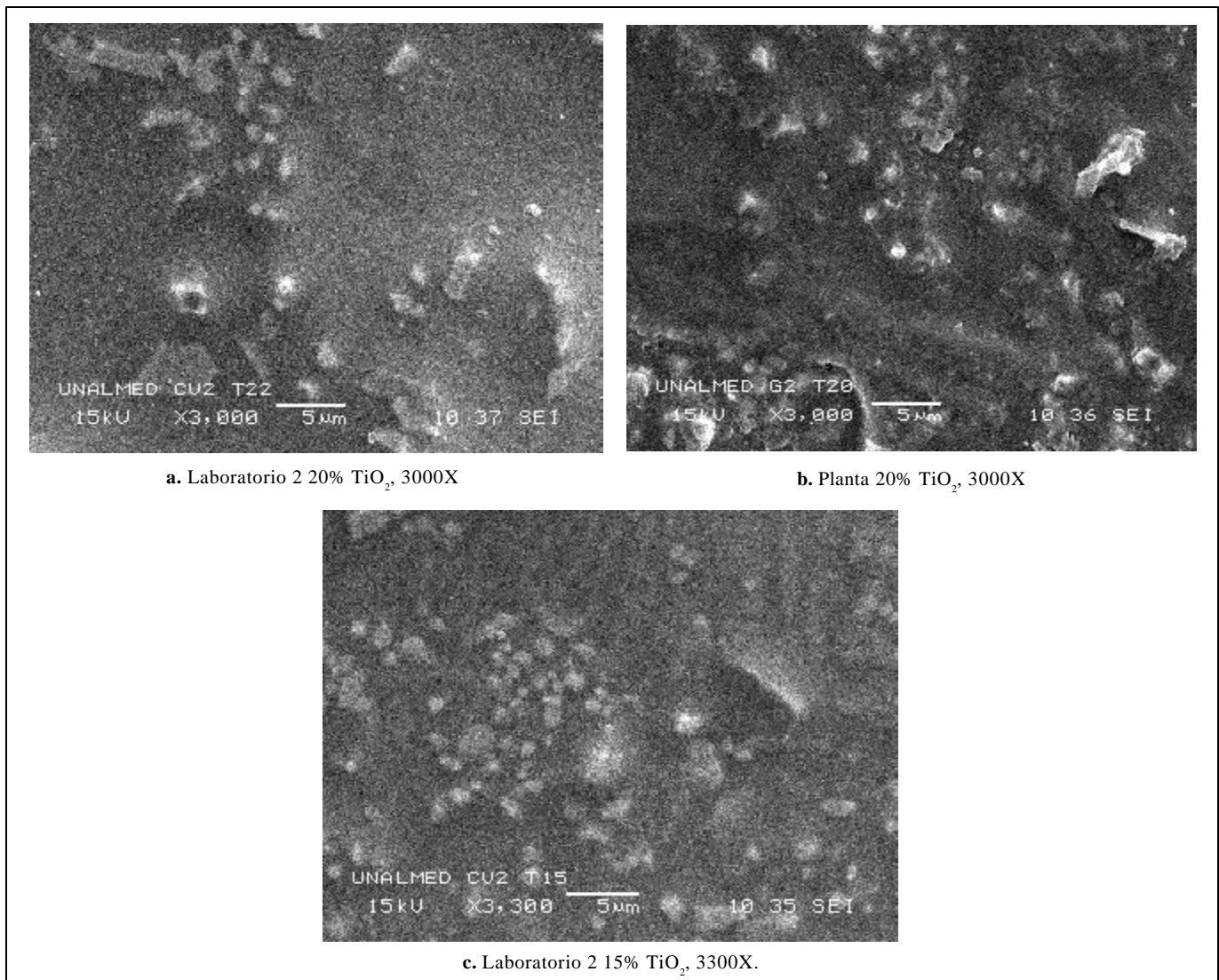


Figura 4. Morfologías de las superficies de los esmaltes de Laboratorio 2 y Planta.

Escherichia coli, usando cepa de la Facultad Nacional de Salud Pública:

- Concentración de la bacteria en solución acuosa (Patrón de McFarland): 0,001.
- Medio nutritivo Agar chocolate, utilizado como medio de cultivo luego de la exposición a la fuente de luz.
- Replicación del germen quincenal.
- Área superficial de las baldosas 4x4 cm².
- Número de réplicas 3 para cada tipo de esmalte.
- Fuente de luz una lámpara tungsteno-halógena de 75W.
- Distancia de la fuente a la probeta de 1 m.
- Tiempo de iluminación de las probetas inoculadas de 8 horas.
- Temperatura sobre las baldosas iluminadas de máximo 33°C.
- Tiempo de contacto del material inoculado con el medio nutritivo de 1 hora.
- Incubación de las colonias sobrevivientes durante 24 horas a 37°C.

La replicación de la cepa de *E. coli* se realizó en condiciones estériles controladas, en cámara de flujo sometida previamente a irradiación UV por 10 minutos. Las probetas de esmalte se sometieron a lavado y posteriormente se trataron en autoclave para garantizar las condiciones necesarias de esterilización. Se investigó el posible efecto bactericida de los esmaltes acudiendo a un método estimativo basado en la medición del área de ocupación de las colonias en cada probeta, mediante análisis de imagen empleando el programa Scion Image y siguiendo las etapas de:

a. Toma de registros iniciales utilizando una cámara digital Pixera.

- b. Conversión de los registros, trazado y medición del área de ocupación. Para cada tratamiento se realizó el procedimiento de medición del área superficial de ocupación cinco veces con el fin de minimizar el error asociado.
- c. Tratamiento estadístico de los valores de área de ocupación de las bacterias (comparación de medias y gráficos de dispersión) con el programa SAS.

La figura 5a presenta el aspecto de tres cultivos tras 24 horas de incubación de las bacterias sometidas a contacto con los esmaltes.

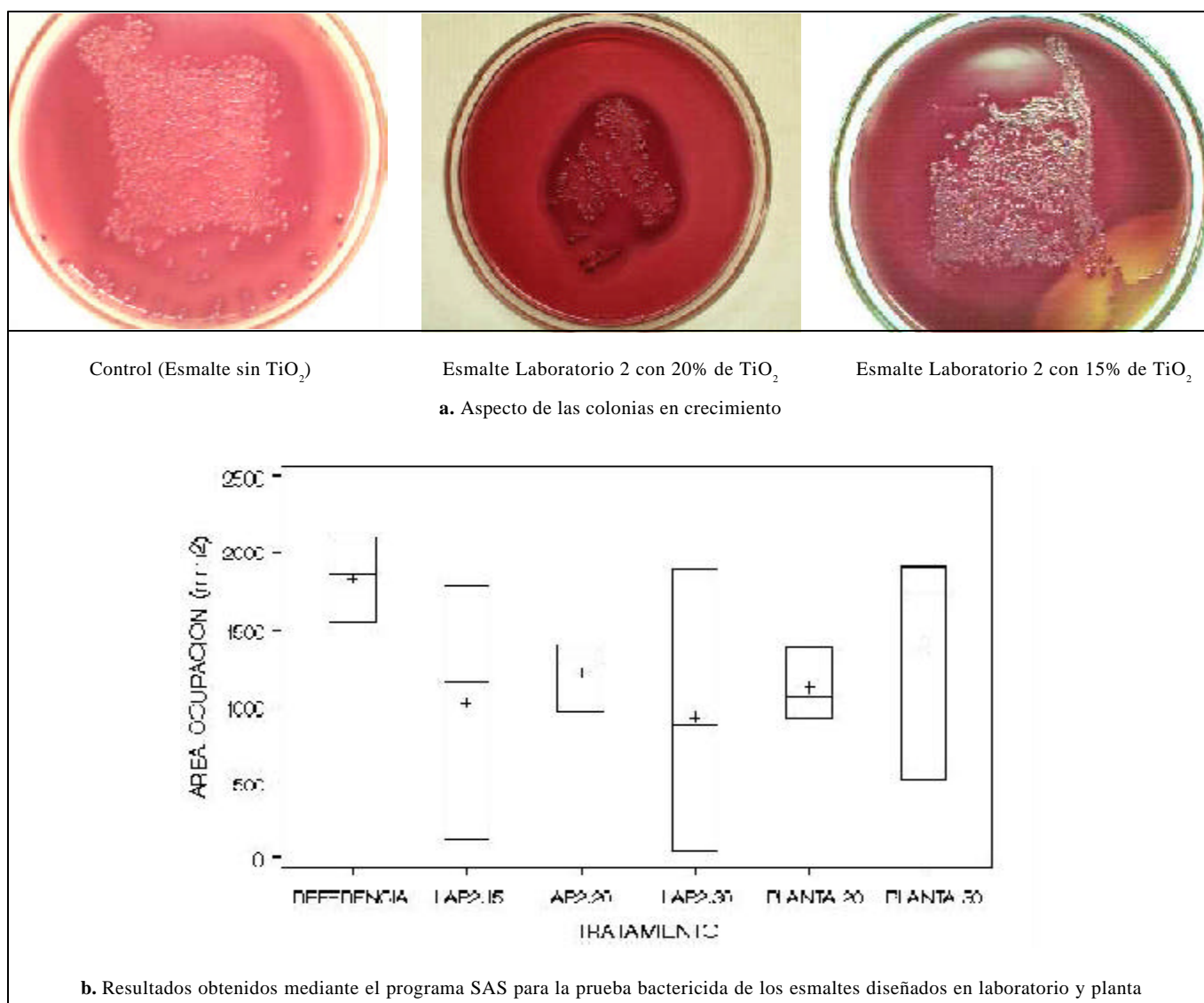


Figura 5. Fotografías y análisis estadístico de las colonias en crecimiento luego de 8 horas de exposición al esmalte iluminado y tras 24 horas de incubación de las colonias sobrevivientes.

La figura 5b resume los resultados obtenidos utilizando el programa SAS. Si bien la incertidumbre no permite una afirmación concluyente, se observa una tendencia de las medias de las áreas hacia valores inferiores respecto a la media del control, sin observarse diferencias estadísticamente significativas entre las distintas variaciones. Dado que en todos los tratamientos se logró la cristalización de rutilo, es posible que dicha fase cristalina afecte el crecimiento de las bacterias luego de su interacción con la luz, resultado acorde con el reporte de actividad bactericida de cristales de rutilo con orientación preferencial presentado por Mecner (**Mecner P, Krejcová Z, Hollerová I. & Sornad Z.** 2003). Debido al carácter vítreo de los esmaltes, es posible tener para el mismo ion Ti^{4+} variaciones en la orientación de los tetraedros $[TiO_4]$ que den cuenta de las ligeras diferencias en las formas de los picos de emisión obtenidos.

En resumen, comparados con la referencia comercial y con los esmaltes procesados en planta, los esmaltes con 15 y 20% de TiO_2 según el segundo tratamiento térmico de laboratorio, presentaron mayor absorción óptica en el intervalo 380 nm - 410 nm y picos de emisión más marcados que incluyen la longitud de 633 nm reportada por Voskanyan como nociva para *E. coli*. Este comportamiento óptico coincide con una más acusada cristalización de TiO_2 en forma de rutilo establecida por DRX y con formaciones cristalinas más definidas observadas por microscopía electrónica de barrido. Las expectativas creadas por estas observaciones ópticas y estructurales se vieron confirmadas por la generación de efecto bactericida sobre las cepas de *E. coli*. Esta evaluación bactericida depende bien sea del fenómeno óptico de emisión o del proceso de fotocatalisis, relacionados con la cristalización de TiO_2 lograda en la matriz vítrea del esmalte.

Conclusiones

Se desarrollaron concentraciones de TiO_2 y un programa térmico para inducir unos crecimientos preponderantes de cristales en forma de rutilo, inmersos en la matriz vítrea de un esmalte para cerámica sanitaria.

La respuesta de emisión bajo excitación a 310 nm de los esmaltes seleccionados, relacionada con mayor presencia de cristales de rutilo, permite confirmar que son precisamente los cristales de TiO_2 los centros ópticos de absorción tal como sugiere Kumar. De esta forma, puede afirmarse que existe relación entre la generación de centros ópticos de absorción (asociados a la nucleación y crecimiento de cristales de TiO_2) y la intensidad de emisión de los espectros obtenidos; igualmente, se favorece

la aparición del proceso fotocatalítico dado que su manifestación depende de la presencia de estos cristales en la superficie de los materiales. Los dos mecanismos pueden incidir en el desarrollo del efecto bactericida.

El efecto logrado mediante el segundo programa térmico en la cristalización de los esmaltes, puede interpretarse como una "afinación de la cristalización" favorecida por la permanencia en la etapa de nucleación y la supresión de la meseta a 680°C que podría favorecer el crecimiento de otras fases cristalinas además del rutilo. Las temperaturas que se requieren para la formación de un buen esmalte superan ampliamente la de transición de anatasa a rutilo, impidiendo la obtención de fases cristalinas de anatasa altamente fotocatalítica. Esta restricción de naturaleza termodinámica es ineludible, pues compromete la formación del esmalte.

Si bien no fue la línea principal de trabajo, sí se logró apreciar la influencia del cerio en la reducción de la temperatura de quema del esmalte, lo que resulta de interés inmediato por la posibilidad de obtener un esmalte dopado con CeO_2 que además de reforzar el efecto bactericida por fotosensibilización del TiO_2 , conserve las propiedades de color blanco y alto brillo originales, con la ventaja de temperaturas más bajas en el procesamiento.

Agradecimientos

A los ingenieros John Jairo Restrepo de Colcerámica y Juan Antonio Montoya de Sumicol por el apoyo logístico y la conformación de un grupo de trabajo para la realización de este proyecto. Al Grupo de Inmunogenética de la Universidad de Antioquia, especialmente a los profesores Luis Fernando García y Sara París. Al Grupo Cerámicos y Vítreos y al Laboratorio de Microbiología de la Universidad Nacional, en particular, a la bacterióloga Alejandra Giraldo por su aporte en las técnicas microbiológicas para la evaluación bactericida.

Bibliografía

- Anderson C., Bard A.J.** 1995. An improved photocatalyst of TiO_2/SiO_2 prepared by a sol-gel synthesis, *J. Phys. Chem.*; (99): 9882-9885.
- Candal R.J., Rodríguez J, Colón G.** Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Proyecto Universidad de Buenos Aires - Agencia de promoción Científica y Tecnológica. En línea: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/13cap07.pdf>.
- Doménech X., Jardim W. y Litter M.** Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CYTED, Proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05. En línea: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>.

- Durán A. (Ed).** 2004. Introducción a los esmaltes cerámicos. CYTED, Faenza Editrice Ibérica, Madrid, 224 p.
- Fernández Navarro J. M.** 1991. El vidrio. 2ª ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid.
- Fujishima A., Honda K.** 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*; (238): 37-38.
- _____, **Rao T., Tryk D.** 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (1): 1-21.
- Galindo Urquijo, J.** 2001. Viabilidad del uso de vidrio reciclado en la fabricación de frita para esmaltado cerámico [Trabajo Dirigido de Grado] Facultad Nacional de Minas, Universidad Nacional de Colombia.
- Heller, A.** 1995. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res*; (28): 503-508.
- Karvinen S, Lamminmäki R.J.** 2003. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase. *Solid State Sciences* (5): 1159-1166.
- Kemmitt T, Al-Salim N.I., Waterland M, Kennedy V.J., Markwitz A.** 2004. Photocatalytic titania coatings. *Current Applied Physics*; (4): 189-192.
- Kumar M., Uniyal A., Chauhan APS & Singh S.P.** 2003. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, (3): 335-341.
- Matthews R.W.** 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem*; (91): 3328-3333.
- Mecner P., Krejcová Z., Hollerová I., Sornad Z.** 2003. Controlled crystallisation of TiO₂ in alkaliborosilicate glass and its bactericidal properties. *Ceramics - Silikáty* 47 (2): 56-62.
- Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin IP., O'Neill S.A.** 2003. Characterisation of the photocatalyst Pilkington ActivTM: a reference film photocatalyst? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 160: 213-224.
- Sánchez, E.** 1997. Materias primas para la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos. Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universidad Jaume I, Castellón, España. *Cerámica Industrial* 2.
- Tichell M., Pascual A., Bakali, J.** 1998. Desarrollo de vidriados cerámicos con propiedades ópticas de absorción y emisión, aplicados como esmaltes para azulejos cerámicos con propiedades bactericidas. *Qualicer 98*. Castellón, España.
- Voskanyan K.** UV and visible Light induced mutations in *Escherichia coli*. Department of Radiobiology, Joint Institute of Nuclear Research, Russia. En línea (a)
- _____, Some general regularities of ionizing and 633 nm laser radiation action on bacteria. Laboratory of nuclear problems, Joint Institute of Nuclear Research, Russia. En línea (b) <http://www.photobiology.com/photobiology99/contrib/karin/index.html>
- Xie Y, Yuan C.** 2003. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-2B dye photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*; (46): 251-259.

Recibido el 25 de abril de 2006

Aceptado para su publicación el 18 de julio de 2006