

Uso del Dióxido de Titanio para Generar Propiedades Antibacterianas en los Esmaltes de Baldosas

Daniela Zúñiga¹ Graciela Hurtado², Piercósimo Tripaldi³

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca, daniela.zuniga@ucuenca.edu.ec

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca

³Docente Universitario

Resumen. En este trabajo investigativo se propone estudiar y optimizar las condiciones de fijación del dióxido de titanio en la superficie de baldosas cerámicas para conferir propiedades antibacterianas a las mismas. El desarrollo se ejecutó en dos etapas: exploración y optimización de las variables. En la exploración se estudió el efecto de tres factores influyentes: el espesor de la capa de dióxido de titanio, la temperatura de fijación y el tiempo de fijación del dióxido de titanio, aplicando un diseño factorial completo a dos niveles. Posteriormente se sometió a cada pieza a las condiciones experimentales preestablecidas y se colocó una solución de coliformes de concentración conocida, posteriormente se expuso el conjunto a la luz UV para desencadenar la reacción de fotocatalisis, permitiendo una reducción de la carga microbiana. La respuesta experimental constituyó la razón de disminución de la población de los microorganismos. En la etapa de optimización se utilizó el método de Máxima Pendiente. Los resultados muestran importantes porcentajes de reducción de microorganismos.

Palabras Claves: Fotocatalisis, dióxido de titanio, coliformes, diseño experimental, optimización, máxima pendiente.

1. Introducción

Debido al empleo de sustancias químicas tóxicas para la limpieza y desinfección de pisos y paredes recubiertas con baldosas cerámicas se ha visto la necesidad de conferir a dichas piezas cerámicas propiedades antibacterianas. Para dar este valor agregado a las baldosas cerámicas, se ha recurrido a la aplicación de dióxido de titanio sobre la superficie de la pieza cerámica para que al contacto con el agua se desencadene, en la interfase, la reacción de fotocatalisis (1) por parte del dióxido de titanio al incidir un haz de luz sobre el sólido semiconductor haciendo que un electrón salte desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia generando iones altamente reactivos los cuales producirán reacciones simultáneas de oxidación y reducción sobre la especie que se encuentre depositada sobre la superficie del catalizador, con la consecuente eliminación de los microorganismos presentes en el medio (2). Para determinar las condiciones óptimas de fijación del dióxido de titanio sobre las piezas cerámicas, se realizó una serie de experimentos programados a través de una de las técnicas del Diseño Experimental (3). En esta investigación se empleó un Diseño Factorial a dos niveles. Las condiciones de recubrimiento de la baldosa han sido optimizadas mediante la técnica de máxima pendiente para alcanzar la máxima tasa de reducción de generadores de colonias de coliformes con respecto a un patrón de referencia.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Se ha trabajado con piezas cerámicas (4) de monococción de color semimate blanco obtenidas en un centro comercial, sobre las cuales se colocó una suspensión de dióxido de titanio en ácido acético ($\rho = 1,049 \text{ g/cm}^3$), se evapora el solvente en una estufa a una temperatura fija de 50°C. Para la fijación del dióxido de titanio se utilizó una mufla cuyos tiempos de calentamiento y temperatura máxima de fijación han sido determinados por el diseño experimental. Posteriormente se aplicó sobre la superficie una solución de concentración conocida de coliformes y se sometió a la acción de luz UV mediante una lámpara colocada a una distancia fija de 1.5 metros durante un tiempo de 120 minutos. Las pruebas microbiológicas se realizaron en el laboratorio de Microbiología, utilizando el material requerido para la siembra y conteo de la bacteria coliformes.

2.2 Métodos

Diseño factorial

Un diseño factorial completo (5) se denota como 2^k , donde k es cada uno de los factores a analizarse, en este tipo de diseños los factores a estudiar vienen colocados a dos niveles, uno bajo (-1) y otro alto (+1). El diseño factorial es una metodología de *screening* que permite determinar las variables experimentales y las interacciones que tienen una influencia significativa sobre el resultado. En otras palabras, permite estimar lo más correctamente posible cual puede ser la influencia que tendrá la respuesta al cambiar independientemente alguno de los factores y también la influencia del cambio contemporáneo e independiente de dos o más factores.

Optimización máxima pendiente

La máxima pendiente (6) es un método de optimización. En este método funciona solo si el dominio experimental ha sido definido con un grado razonable de certeza. Muy frecuentemente los experimentos iniciales (*screening*) permiten situar el área de interés del cual se parte para obtener el máximo. Máxima pendiente es útil incluso con muchas variables, sin embargo no es invariante al escalado de las variables y por lo general encuentra soluciones muy cercanas al óptimo.

Recuento en placa de coliformes

Para obtener los resultados empleamos la técnica de Recuento en Placa (REP) la cual consiste en el conteo directo de las colonias que se han desarrollado en las cajas Petri, posterior al período de incubación, para que los resultados sean significativos realizamos el recuento en una de las placas que contenga un número entre 30 y 300 colonias (7).

3. Resultados

Pruebas preliminares con azul de metileno

Se procedió a fijar el dióxido de titanio en la superficie de la pieza cerámica, a continuación se colocó una solución de azul de metileno sobre dicha pieza previamente tratada con el reactivo, y se procedió a realizar un barrido de absorbancia en el espectrofotómetro, entre $\lambda = 300 \text{ nm}$ y $\lambda = 900 \text{ nm}$, la primera lectura se realizó al

tiempo cero, posteriormente se expuso el conjunto a la acción de la luz y se repitieron las mediciones de absorbancia de la solución de azul de metileno en intervalos de quince minutos. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos.

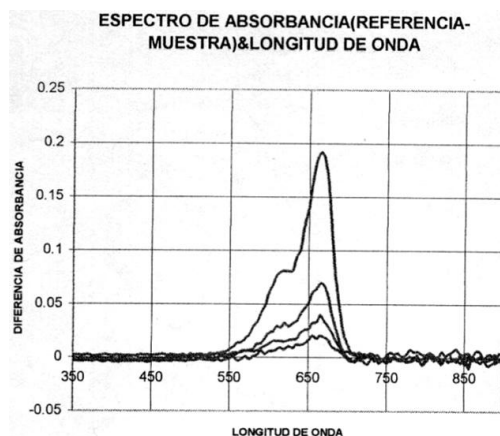


Figura 1. Barrido de absorción de la solución de azul de metileno entre 300 nm y 900 nm.

Del gráfico se verifica el desarrollo de la reacción de fotocatalisis del dióxido de titanio debido a que al reaccionar con la solución de azul de metileno ésta se reduce y se decolora, consecuentemente disminuye su absorbancia.

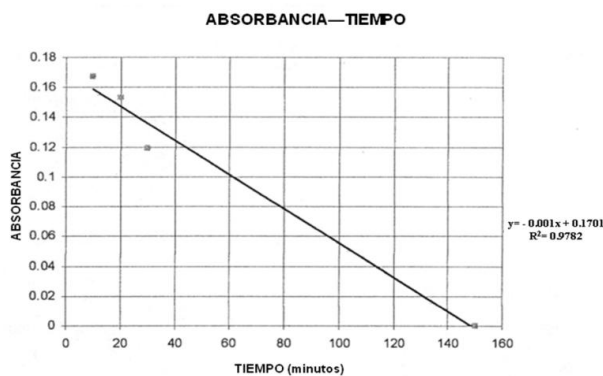


Figura 2. Absorbancia con respecto al tiempo.

La figura 2 se realizó tomando los picos de los espectros de absorción de la figura 1, y se graficaron dichos puntos con respecto al tiempo, de lo que notamos es que la reducción del azul de metileno se ajusta a una recta, por lo que se deduce que la cinética de la reacción es de orden cero.

Para programar los experimentos se empleó un diseño factorial a dos niveles, y tres factores, es decir 2^3 , en la tabla 1 se muestra el rango entre el cual se van a mover las tres variables que serán objeto de estudio.

Tabla 1. Definición del dominio experimental

ID	VARIABLE	UNIDAD	NIVEL BAJO (-1)	NIVEL ALTO (+1)
X ₁	Espesor capa TiO ₂	μm	1,06	1,12
X ₂	Temperatura de fijación	°C	800	900
X ₃	Tiempo de fijación	min	300	360

Según los parámetros definidos anteriormente, en la tabla 2 se muestran todas las combinaciones posibles entre las tres variables, lo que da las condiciones a las cuales se realizará cada uno de los experimentos. Una vez fijado el dióxido de titanio sobre la placa se colocó sobre la superficie 3 ml de una solución de coliformes y se expuso el conjunto durante dos horas a la luz visible. Adicionalmente se colocó un volumen igual de la solución de coliformes sobre una superficie de la pieza cerámica que no contenía el reactivo catalizador, con el objetivo que esta solución actúe como blanco. Como función respuesta se utilizó la razón entre el número de colonias finales presentes sobre las superficies tratadas con TiO₂ y el número de colonias finales presentes en la superficie de referencia.

Para realizar el análisis microbiológico luego de los 120 minutos en los cuales transcurrió la reacción se tomó una muestra tanto de la solución de coliformes que se sometió a la acción de la reacción de fotocatalisis como de la solución que actuó como blanco. De las muestras se realizaron diluciones de 10⁷, 10⁸, 10⁹. Los volúmenes correspondientes se colocaron en las cajas Petri, se colocó un Agar selectivo para la identificación simultánea de coliformes totales y E. Coli. Luego se colocó el conjunto en una estufa para la incubación a 37°C durante 24 horas. Transcurrido este período se realizó el conteo de las colonias siguiendo el método de Recuento en Placa (REP) (7).

Tabla 2. Matriz del modelo experimental

EXP.	I	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,017637
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,016821
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,020081
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,004032
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,010877
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,018928
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,012731
8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,021170

Una vez ejecutados los experimentos y medidas las respuestas, se calculó el modelo que permitió obtener la información necesaria para la toma de decisiones. Para el cálculo de los coeficientes del polinomio se utilizó la regresión de mínimos cuadrados ordinarios (*Ordinary Least Squares, OLS*) (8), el polinomio resultante es el siguiente:

$$Y = 0,015285 - 0,000047X_1 - 0,000781X_2 + 0,000642X_3 - 0,001856X_1X_2 + 0,004169X_1X_3 + 0,001805X_2X_3 + 0,001952X_1X_2X_3 \quad \text{Ec. (1)}$$

Para determinar cuáles son las variables realmente influyentes sobre la respuesta experimental se recurrió al método del *Half-Normal Plot* (9), en el cual se asume que los coeficientes que no son significativos tienen una distribución gaussiana acumulada como la que tiene el error experimental, para que la curva sigmoide se transforme en una recta se modifica la escala de las ordenadas reportando el valor de Z correspondiente a la probabilidad deseada, donde Z es la variable estandarizada de la función de distribución normal de probabilidad. Del estudio el gráfico resultante es el de la figura 3.

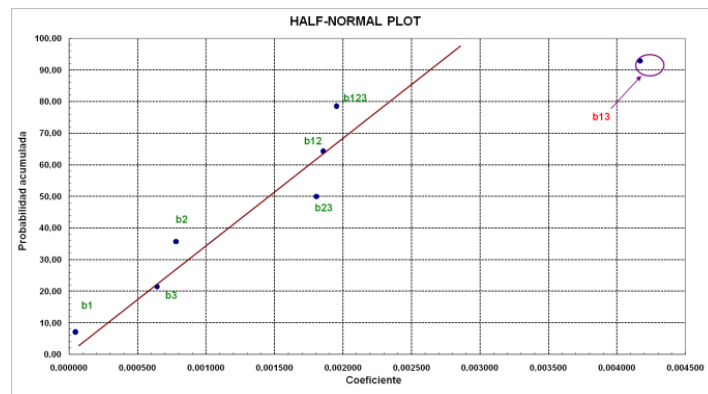


Figura 3. Determinación de los efectos significativos.

El *Half-Normal Plot* permitió determinar que el efecto realmente influyente sobre la respuesta es la interacción entre X_1 y X_3 , que corresponde al espesor de la capa de dióxido de titanio y el tiempo de fijación del mismo. Esto permite obtener el polinomio significativo, quedando únicamente de la siguiente forma.

$$Y = 0,015285 + 0,004169X_1X_3 \quad \text{Ec. (2)}$$

Como se observa, el coeficiente significativo tiene un valor positivo, esto indica que el comportamiento de la variable es sinérgico con respecto a la respuesta. Una vez identificadas las variables relevantes se procedió a la optimización de las mismas, para lo cual se utilizó el método de Máxima Pendiente. Como punto de partida se tomó el mejor de los experimentos, que en esta investigación fue el octavo, y a partir de este se obtuvieron las nuevas condiciones experimentales (tabla 3).

Tabla 3. Cálculo de las nuevas condiciones de experimentación para la optimización

Variable	Escalado	Coef.	K	Nueva Variable	Nuevo Valor Escalado	Variación Escalado	Rango Valor Real	Variación Real	Nuevo Valor Experimental
X_1	1	-0,000047	500	X_1'	0,976493	0,023507	0,03	0,0007052	1,12
X_3	1	0,000642	500	X_3'	1,320961	0,320961	30,00	9,6288365	369,63

Calculadas las condiciones del nuevo experimento se procedió a la ejecución, obteniendo un valor de disminución de la carga de microorganismos por área de 0.0215, mientras que el valor de reducción de microorganismos del mejor experimento fue de 0.0211. Comparando las dos respuestas y calculando el porcentaje se obtuvo un 1.4% de mejora sobre la respuesta del experimento de partida. Considerando que la mejoría que se obtuvo fue muy pequeña se truncó el procedimiento de búsqueda del máximo.

4. Conclusiones

Con la aplicación del diseño factorial 2^3 , se pudo establecer la relación entre la respuesta experimental y los factores en estudio: espesor de la capa de dióxido de titanio, temperatura de fijación y tiempo de fijación.

Se determinó a través del *Half-Normal Plot* que el efecto significativo corresponde a una interacción entre las variables X_1 (*espesor de la capa de dióxido de titanio*) y X_3 (*tiempo de fijación*), dicha interacción actúa de forma sinérgica con respecto a la respuesta experimental, lo cual indica que si se incrementa el grosor de la capa de dióxido de titanio y el tiempo de fijación del reactivo, se obtendrá una mayor disminución de la carga microbiana.

En cuanto a la variable temperatura, dentro del dominio experimental no tiene influencia, posiblemente debido a que el rango propuesto fue estrecho. Al optimizar las variables influyentes a través de la metodología de Máxima Pendiente se logró un 1,4 % de incremento sobre la respuesta, mostrando de esta manera que se trabajó cerca del valor real de optimización; puesto que cerca de un máximo las diferencias entre las etapas de optimización son mínimas.

Se deduce que el dióxido de titanio al formar parte de la composición del esmalte puede generar propiedades antibacterianas al contacto con el agua, reemplazando el uso de agentes químicos nocivos para la salud. Con el objetivo de llegar a una fase de industrialización se deberá realizar un estudio mucho más profundo y refinado de los datos, replicando los experimentos para verificar la repetitividad de la información y afianzar los resultados.

Referencias

1. Bertran Rusca Johan, Delgado Javier Núñez. 2002. Química Física Vol. II. Editorial Ariel.
2. Torrico, Fuentes, Flores. 2006. Aplicación de dióxido de titanio para mejorar la eficiencia del método Sodis.
3. Gutiérrez, H y De la Vara, R., Análisis y diseño de experimentos.2008. Editorial McGraw-Hill
4. Morales Gueto Juan. 2005 Tecnología de los Materiales Cerámicos, Ediciones Díaz Santos, España.
5. Lewis, GA., Mathieu, D. and Phan-Tan-Luu, R. 1999. Pharmaceutical Experimental Design.Marcel Dekker, Inc.
6. Carlson, R., Design and optimization in organic synthesis. 1992. Elsevier Science Publishers B.V.

7. Michael T. Madigan, John M. Martinko, Jack Parker. 2004. *Biología de los microorganismos de Brock*. Décima edición. Pearson Educación. S.A.
8. Draper, NR. and Smith, H. 1966. *Applied regression analysis*. John Wiley & Sons, Inc. New York. USA.
9. Box, G., Hunter, W. and Hunter S. 1978. *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley & Sons.