

Desenvolvimento de Vidrados Cerâmicos com Propriedades Bactericidas e Fungicidas

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

^aInstituto de Tecnologia Cerâmica – ITC,
Associação de Investigação das Indústrias Cerâmicas – AICE,
Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

Resumo: Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas que permitem a síntese de materiais que, ao menos em uma de suas dimensões, são de tamanho nanométrico (1 a 100 nm), apresentando assim propriedades e funções significativamente diferentes das observadas nos materiais tradicionais de tamanho micrométrico. Os nanomateriais têm uma ampla faixa de aplicações especiais, especialmente em eletrônica, ciência dos materiais, comunicações e sistemas biológicos. As análises econômicas indicam que o mercado de nanotecnologia movimentará entre 750 milhões e 2 bilhões de euros a partir de 2015. No entanto, no setor cerâmico ainda não se começou a trabalhar com nanomateriais, pois as potenciais vantagens destes materiais ainda não foram valoradas convenientemente. É o que ocorre com as propriedades antimicrobianas que determinados nanomateriais podem aportar aos revestimentos cerâmicos. A aparição desta nova geração de materiais pode permitir a obtenção de produtos cerâmicos com propriedades bactericidas e fungicidas, cujas superfícies sejam capazes de impedir e eliminar o crescimento de organismos patogênicos, mantendo deste modo as melhores condições de segurança e higiene ambiental. Com isto, o setor cerâmico pode desenvolver produtos inovadores, de maior qualidade e alto valor agregado, com objetivo de aumentar sua competitividade.

Palavras-chave: vidrados cerâmicos, propriedades bactericidas e fungicidas, nanotecnologia, prata.

1. Introdução

Atualmente, a saúde pública é um tema de interesse social. As notícias sobre contaminação com microorganismos patogênicos em zonas críticas como hospitais, matadouros, restaurantes, instalações industriais, etc., geram alarme e preocupação na sociedade. Os materiais e produtos antimicrobianos são objeto de uma crescente demanda por parte de um mercado cada vez mais amplo. Deste modo, nos últimos tempos têm aparecido vidros, plásticos, pinturas, vernizes, etc., com características antimicrobianas.

Entre os íons metálicos que apresentam propriedades antimicrobianas a prata, em forma de Ag(I) é bem conhecida por seu efeito biocida frente a um amplo espectro de microorganismos¹⁻³. Por isto, no setor cerâmico foram realizadas no passado várias tentativas de dotar as placas com características antimicrobianas⁴⁻¹¹, utilizando majoritariamente este elemento.

Estudos recentes demonstraram que partículas de prata de tamanho nanométrico (1 a 100 nm) também mostram propriedades antimicrobianas¹²⁻¹⁹. Dong estabeleceu que as nanopartículas de prata mostram maior atividade antimicrobiana que o nitrato de prata em mesma concentração²⁰. Este resultado, junto com sua baixa toxicidade, sugere que as nanopartículas de prata poderiam ser um agente antimicrobiano de interesse.

Este trabalho apresenta pela primeira vez um estudo sistemático das propriedades bactericidas de nanopartículas de prata em placas cerâmicas.

2. Materiais e Método Experimental

2.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais: prata coloidal, com 75% de Ag, e um caulim “prateado”, com 22% de Ag. A prata coloidal contém prata de tamanho nanométrico e uma proteína como estabilizante. A partir dela foram preparadas suspensões aquosas de nanopartículas de prata. Estas foram observadas por microscopia

eletrônica de transmissão (MET) (Figura 1), podendo-se verificar a presença de nanopartículas de prata com tamanhos menores que 20 nm.

No caulim “prateado” o mineral caulim atua como um suporte inorgânico, sobre o qual foram depositadas nanopartículas de prata por um processo de adsorção.

2.2. Preparação da película bactericida para sua aplicação sobre placas vidradas

Foram preparadas tintas serigráficas adicionando-se a quantidade necessária de caulim “prateado” a uma determinada quantidade de frita e de veículo serigráfico e, em seguida, a mistura foi submetida à agitação até se obter a total homogeneização do sólido em meio líquido. Como veículo serigráfico foi utilizada uma mistura de alcoóis e espessantes de tipo celulósico, de forma que as tintas preparadas apresentavam as condições adequadas para serem aplicadas por serigrafia sobre placas vidradas. Foram utilizadas placas de grés porcelânico recobertas com um vidro mate.

Após impressão serigráfica, cada amostra foi seca em estufa de laboratório a 110 °C durante 30 minutos. Finalmente, as amostras foram queimadas em um forno elétrico de laboratório com o seguinte ciclo: aquecimento rápido até 500 °C; aquecimento a uma velocidade de 25 °C/min de 500 °C até a temperatura máxima ($T_{máx}$); permanência à $T_{máx}$ durante 6 minutos; resfriamento rápido da $T_{máx}$ até 590 °C; resfriamento a 5 °C/min desde 590 até 540 °C; resfriamento rápido até a temperatura ambiente. A temperatura máxima foi de 1040 °C.

2.3. Preparação da película bactericida para aplicação sobre placas vidradas cruas

A preparação das tintas foi levada a cabo neste caso adicionando-se a quantidade necessária de prata coloidal a uma determinada quantidade de veículo serigráfico e, em seguida, submetendo-se a mistura à agitação até se obter a total homogeneização do sólido em

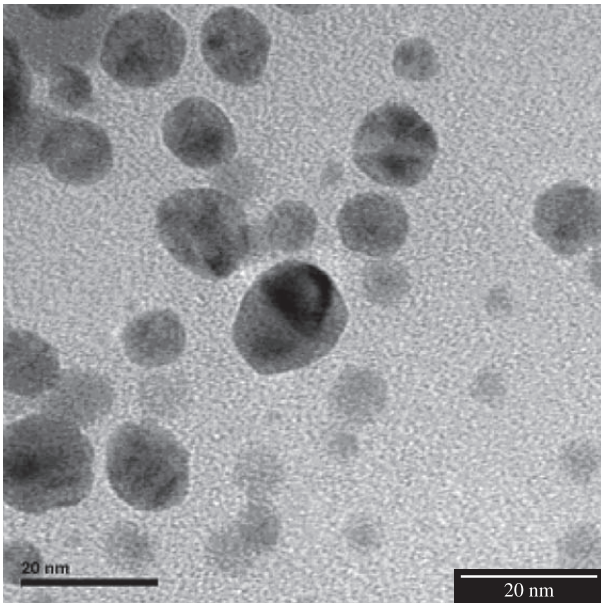


Figura 1. Micrografia de prata coloidal por MET.

meio líquido. Como veículo serigráfico foi utilizada uma mistura de alcoóis e espessantes de tipo celulósico, de forma que as tintas preparadas apresentavam as condições adequadas para serem aplicadas por serigrafia sobre placas vidradas cruas. Foram utilizadas placas de grés porcelânico cruas sobre as quais haviam sido aplicados vidrados normalmente utilizados sobre este tipo de produto.

Após impressão serigráfica, cada amostra foi seca em estufa de laboratório a 110 °C durante 30 minutos. Finalmente, as amostras foram queimadas em um forno elétrico de laboratório com o seguinte ciclo: aquecimento rápido até 500 °C; aquecimento a uma velocidade de 25 °C/min de 500 °C até a temperatura máxima ($T_{máx}$); permanência à $T_{máx}$ durante 6 minutos; resfriamento rápido da $T_{máx}$ até 590 °C; resfriamento a 5 °C/min desde 590 até 540 °C; resfriamento rápido até a temperatura ambiente. A temperatura máxima foi de 1180 °C.

2.4. Medição da eficácia antimicrobiana

O valor de eficácia antimicrobiana foi determinado segundo o procedimento descrito na norma JIS Z 2801 em um laboratório de análise acreditado pelo ENAC (EN ISO 17025). A norma JIS Z 2801 foi adotada internacionalmente como referência para avaliar a eficácia antimicrobiana de superfícies cerâmicas, plásticas, etc.

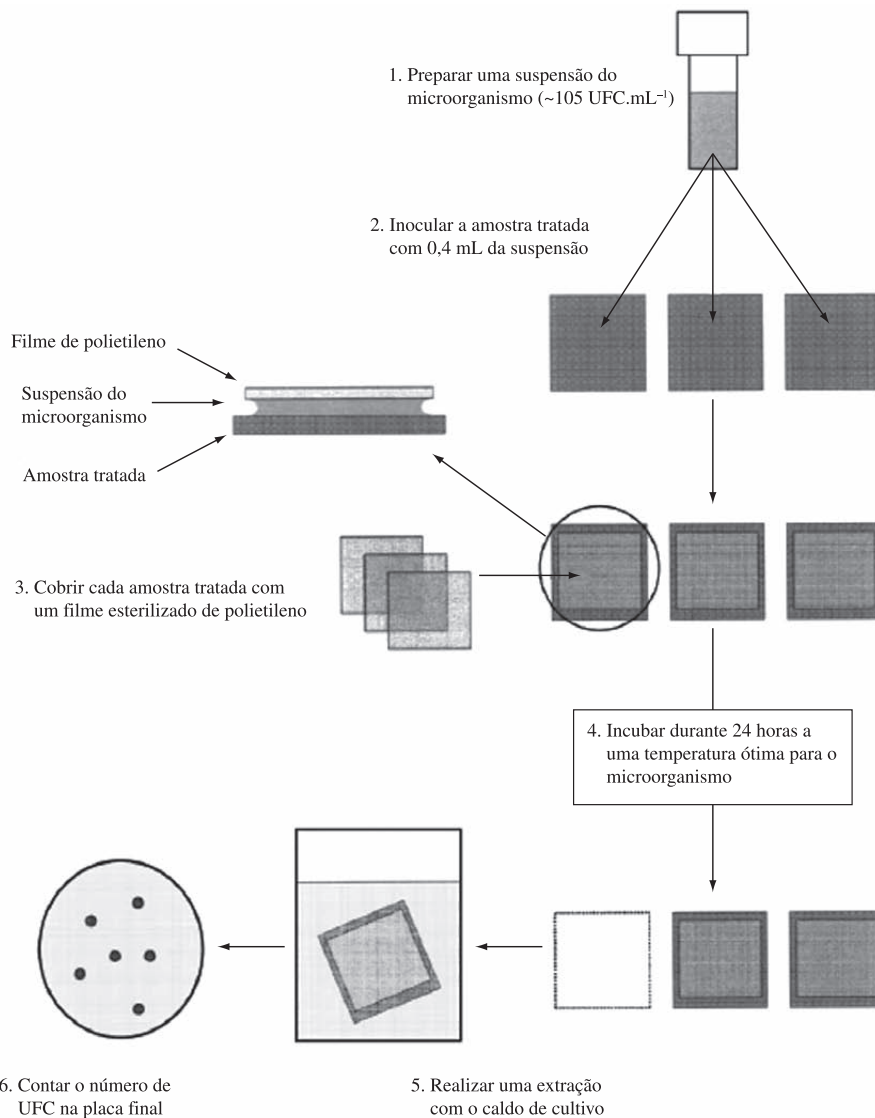


Figura 2. Esquema do procedimento descrito pela norma JIS Z 2801.

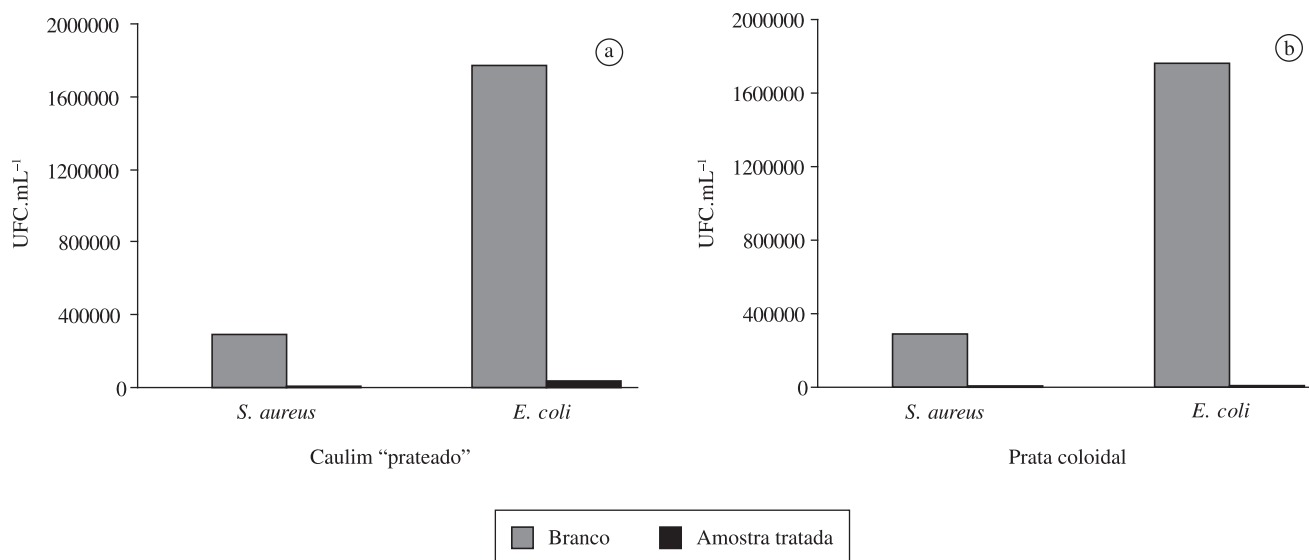


Figura 3. Número de UFC.mL⁻¹ nas amostras tratadas com: a) caulim "prateado" e b) prata coloidal em relação a um branco, para cada microorganismo.

Tabela 1. Atividade antimicrobiana R e percentual de redução de bactérias obtidos para os materiais estudados.

Material	Ag na tinta (%)	Queima	Norma JIS Z 2801			
			<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
			R	Redução relativa (%)	R	Redução relativa (%)
Caulim "prateado"	0,3	3 ^a queima	2,6	-99,7	1,7	-98,0
Prata coloidal	3	monoqueima	4,3	-99,99	2,9	-99,9

Segundo a norma mencionada, a atividade antimicrobiana é determinada comparando-se os resultados obtidos em uma superfície tratada em relação a uma de controle (branco), depois de um período de incubação do microorganismo de 24 horas a uma temperatura ótima para seu crescimento (Figura 2).

3. Resultados

A Figura 3 mostra a diminuição do número de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) por mL nas amostras tratadas, em relação a um branco, depois de 24 horas. Os valores que aparecem na Figura 3a correspondem à aplicação de uma tinta que contém o caulim "prateado" (concentração da Ag na tinta: 0,3% em massa), e os valores da amostra da Figura 3b correspondem à aplicação de uma tinta que contém prata coloidal (concentração da Ag na tinta: 3% em massa). Pode-se perceber que o número de UFC na amostra tratada é muito menor que nos respectivos brancos, o que indica a efetividade bactericida das películas aplicadas.

A norma JIS Z 2801 define a atividade antimicrobiana de uma superfície R como a diferença entre o número de bactérias na amostra de controle (branco) e o número de bactérias na amostra tratada, segundo a Equação 1.

$$R = \log B - \log C \quad (1)$$

Onde: B é o número de UFC por mL na amostra de controle (branco) depois de 24 horas; e C é o número de UFC por mL na amostra tratada depois de 24 horas. A partir do número de UFC nas amostras tratadas e nas amostras de controle, calculou-se o valor R da atividade antimicrobiana segundo a Equação 1. Na Tabela 1 são mostrados os valores de R obtidos para cada microorganismo para cada material.

É importante destacar que a prata utilizada é efetiva em concentrações muito baixas, 0,3%, e concentrações mais altas não melhoram significativamente sua atividade antimicrobiana o que, em conjunto com o custo da prata, mostra não ser aconselhável trabalhar-se com concentrações elevadas.

4. Conclusões

O trabalho apresentado permite constatar a viabilidade da aplicação industrial de nanopartículas de prata para dotar placas cerâmicas com propriedades bactericidas e fungicidas, ambas as funcionalidades com alto valor agregado.

A deposição de nanopartículas de prata em forma de tinta serigráfica sobre placas cerâmicas não requer nenhuma modificação do processo de fabricação das mesmas, sendo possível utilizar os mesmos sistemas de aplicação de vidrados e tintas e os mesmos ciclos de queima que são empregados atualmente. Além disso, permite todas as possibilidades de desenho da cerâmica atual.

A integração das nanopartículas de prata em uma matriz, orgânica ou inorgânica, evita ou minimiza sua agregação, favorecendo sua estabilidade durante a preparação e aplicação da tinta, assim como durante o subsequente tratamento térmico. Isto implica que o efeito bactericida pode ser obtido com quantidades muito pequenas de prata e, portanto, com redução dos custos de fabricação.

Por outro lado, a utilização de matrizes que contenham nanopartículas de prata minimiza o risco laboral associado ao emprego e manutenção de partículas de tamanho nanométrico.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado graças ao apoio do Conselho da Indústria, Comércio e Navegação da Generalitat Valenciana, através do IMPIVA (nº de expediente IMIDIC/2009/10) e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.

Referências

1. SLAWSON, R. M. et al. Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. **Plasmid**, v. 27, n. 1, p. 72-79, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0147-619X\(92\)90008-X](http://dx.doi.org/10.1016/0147-619X(92)90008-X)
2. KLASSEN, H. J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. **Burns**, 26, n. 2, p. 131-138, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0305-4179\(99\)00116-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0305-4179(99)00116-3)
3. SILVER, S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, p. 341-353, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00047-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00047-0)
4. TICHELL, M. et al. Desarrollo de vidrios cerámicos con propiedades bactericidas aplicados como esmaltes sobre azulejos cerámicos. **Técnica Cerámica**, v. 280, p. 48-52, 2000.
5. JAQUOTOT, P. et al. Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica**, v. 48, n. 2, p. 95-98, 2009.
6. ANGILETTO, E. et al. Producción de vidrio de intercambio iónico para su uso en materiales cerámicos con propiedades bactericidas. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 7., 2002, Castellón. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2002, v. 3, p. Pos121-Pos128.
7. TUCCI, A. et al. Ceramic surfaces with microbiological action for healthcare buildings. **CFI - Ceramic Forum International**, v. 84, n. 3, p. E47-E50, 2007.
8. MICROBAN PRODUCTS COMPANY. **Ceramic glaze having antimicrobial property**. WO2008103621 A1, 28 ago. 2008.
9. MATSUMOTO, A. et al. **Glass layered ceramic product**. US7488442 B2, 10 fev. 2009.
10. CHEN, Z.; MCHALE, J. M. **Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content**. US2009117173 A1, 07 maio 2009.
11. ADACHI, N. et al. **Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member**. EP0808570 A1, 26 nov. 1997.
12. KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine**, v. 3, n. 1, p. 95-101, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>
13. LOK, C. N. et al. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 527-534, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-007-0208-z>
14. MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2353, 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
15. MELAIYE, A. et al. (1)-imidazole cyclophane gem-diol complexes encapsulated by electrospun terephthalic nanofibers: formation of nanosilver particles and antimicrobial activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 2285-2291, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/ja040226s>
16. BAKER, C. et al. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. **Journal for Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 244-249, 2005. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2005.034>
17. SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. Coli as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 177-182, 2004. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2005.034>
18. ALT, V. et al. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. **Biomaterials**, v. 25, p. 4383-4391, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.078>
19. CHI, G.J. et al. Antibacterial activity of anodized aluminum with deposited silver. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, p. 162-165, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00150-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00150-0)
20. RONG, C. **Synthesis, characterization and biological applications of inorganic nanomaterials**. 2006. Tesis (Doctor of Philosophy)-University of Hong Kong, Hong Kong, 2006.