

Superfícies Cerâmicas com Ação Microbiológica para Ambientes Hospitalares

Antonella Tucci^a, Anna Nanetti^b, Luca Malmusi^c, Giorgio Timellini^{a*}

^aCentro Ceramico Bologna, via Martelli, 26 – Bologna, Itália

^bU.O. Microbiologia e Virologia Università degli Studi di Bologna, Itália

^cEmilceramica S.p.A, Via Ghiarola Nuova – Florano, Itália

*e-mail: timellini@cencerbo.it

Resumo: No presente estudo, amostras de porcelanato com características antibactericidas foram preparadas, tendo sua superfície dopada com prata. As microestruturas das amostras queimadas foram estudadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura, equipado com um acessório de dispersão de energia de raios X. Foram avaliadas a dureza Vickers e rugosidade superficial. A presença de prata não altera significativamente as características físicas e mecânicas das superfícies padrão e com prata adicionada. A atividade antibactericida contra *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) foi examinada, através de uma metodologia útil para superfícies duras. Os resultados alcançados permitiram identificar os principais problemas de processamento, tais como formulações modificadas com prata, para um possível desenvolvimento industrial futuro.

Palavras-chave: superfície cerâmica, atividade antibactericida, prata, grês porcelanato .

1. Introdução

A capacidade de higienizar uma superfície cerâmica é de fundamental importância para os usuários finais. Em particular, a possibilidade de ter superfícies cerâmicas antibactericidas, como obstáculo ao crescimento de bactérias, torna-se particularmente útil para a vida todos os dias. Devido ao crescente interesse na segurança e qualidade de vida, poderia representar uma real inovação para a indústria de cerâmicas.

É conhecido, a muito tempo que, pequenas quantidades de íons metálicos podem ter efeitos bactericidas^{1,2}. Em particular prata e seus sais têm uma atividade antibactericida muito intensa, os quais têm sido utilizados no tratamento de água³ ou colocados em uma matriz orgânica para usos diversificados, desde roupas⁴ a dispositivos médico/cirúrgicos⁵. A prata age na proteína da bactéria, combinando com o grupo de enzimas thiol, que causa sua inatividade⁶. Deste modo, o DNA da bactéria perde sua habilidade de reprodução e sua proliferação é limitada.

Íons de prata podem ser imobilizados em matrizes porosas, tendo assim um tempo bastante longo para liberação dos íons. Até mesmo materiais orgânicos que suportam prata são mais fáceis de processar, sua baixa durabilidade química impede um maior uso. Devido a alta estabilidade, os materiais orgânicos são considerados mais promissores, os quais fosfato de cálcio, zeólita, nanotubos de carbono, nanoesferas de vidro de sílica foram estudados, como matrizes hospedeiras de prata⁷⁻⁹.

É esperado que o vidro hospedeiro de prata seja um excelente candidato para a obtenção de superfícies antibactericidas, devido a sua alta resistência química e capacidade de liberar íons Ag⁺ em soluções aquosas. Íons de prata, até mesmo aprisionados em uma matriz vítrea, podem ser trocados na presença de água, com hidrônio H₃O⁺ ou íons de sódio¹⁰, tendo assim íons livres disponíveis na superfície. Diversas patentes e artigos têm sido publicados^{11,12}. Em particular, o processamento através do método sol-gel parece mostrar diversas vantagens, isto é, temperatura baixa de processamento, alta pureza e homogeneidade.

Ao contrário, poucos estudos tratam sobre revestimentos cerâmicos, e até mesmo em algumas patentes são citados revestimentos de parede, nenhuma informação é citada no que diz respeito a

vestimentos cerâmicos de chão, tendo superfícies antibactericidas, para aplicação industrial. É importante ressaltar que, para esta última aplicação, a possibilidade para aplicar um filme fino antibactericida não é usual devido ao desgaste bastante elevado para o qual são sujeitas tais superfícies.

Um produto cerâmico destinado para piso, o grês porcelanato, tem uma melhor performance técnica comparada com as outras classes de revestimentos. Sua baixa porosidade e características mecânicas superiores permitem utilizá-los em diversos locais, onde fortes requisitos como: resistência mecânica alta, resistência à abrasão alta e resistência ao manchamento são exigidos¹³. Este produto é o resultado de um processo industrial que através de uma seqüência preliminar de etapas, tais como moagem de uma mistura de matérias-primas (uma composição típica contém 25-30% de caulim e argila de cor de queima clara, 50-60% de feldspatos, e 5-10% de areia de quartzo), preparação de uma barbotina e atomização desta, atinge a preparação de um pó, normalmente para a preparação de revestimentos, queimados a uma temperatura máxima em torno de 1210 °C. O material denso final contém alta concentração de fase vítrea inserida em resíduos de quartzo e mulita, cristalizados durante a sinterização¹⁴.

A possibilidade de fixar prata na fase vítrea desta matriz cerâmica, pode ser muito atrativa, mesmo se diversos problemas tiverem que ser considerados. Possíveis problemas poderiam surgir em virtude da temperatura alta utilizada no processo. É conhecido que em altas temperaturas, o fenômeno de redução de íons de prata nos átomos de prata metálica é favorecido. Este último tem um baixo efeito bactericida¹⁵ e pode causar fenômenos de degradação das características antibacterianas.

No presente estudo, iniciamos de uma formulação de grês porcelanato, preparando amostras queimadas com uma camada de prata na superfície. Para evitar um uso de prata excessivo e desnecessário, amostras tendo somente uma camada superficial grosseira no topo da amostra cerâmica foram preparadas pela técnica da dupla prensagem. A atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) foi avaliada. Os resultados permitiram identificar os principais problemas de processamento de tais formulações modificadas com prata para um possível desenvolvimento industrial futuro.

2. Experimental

2.1. Material

Uma formulação utilizada na produção industrial de grês porcelanato foi selecionada como uma referência. As composições química e mineralógica desta são exibidas nas Tabelas 1 e 2.

Como aditivo bactericida foi utilizado pó de óxido de prata (I). O pó, com pureza de 98 % (em massa), é constituído por partículas muito finas e arredondadas, com um diâmetro menor que 1 µm, parcialmente aglomeradas, Figura 1.

Foram preparadas duas diferentes misturas: o material de referência STD, e a mistura contendo 2% (em massa) de prata, STD-A. As matérias-primas foram moídas à úmido em moinho de bolas, adicionando-se 0,6% (em massa) de agente defloculante, FLUICER CF 907 (*Ceramco, Zschimmer & Schwarz Group/ D*), utilizando suspensões com 33% (em massa) de água. As suspensões foram secas em estufa a 105 °C por 24 h, e os aglomerados secos moídos e passados na malha de abertura 125 µm para a obtenção dos pós para prensagem. O material STD-A foi preparado, adicionando-se ao pó padrão, 2% (em massa) de prata, como o óxido de prata, e moídos à seco. As amostras STD e STD-A foram preparadas na forma de discos com diâmetro de 40 mm adicionando-se 5% (em massa) de água nos pós peneirados prensando-os uniaxialmente com 52 MPa em laboratório. Além disso, foram preparadas amostras na forma de camadas utilizando a técnica de dupla prensagem, sempre com 52 MPa. Estas amostras foram constituídas por bases de STD no topo da qual uma camada de STD-A foi prensada, a espessura da camada a verde no topo foi de 1,8 mm. Estas amostras foram denominadas STD-AA.

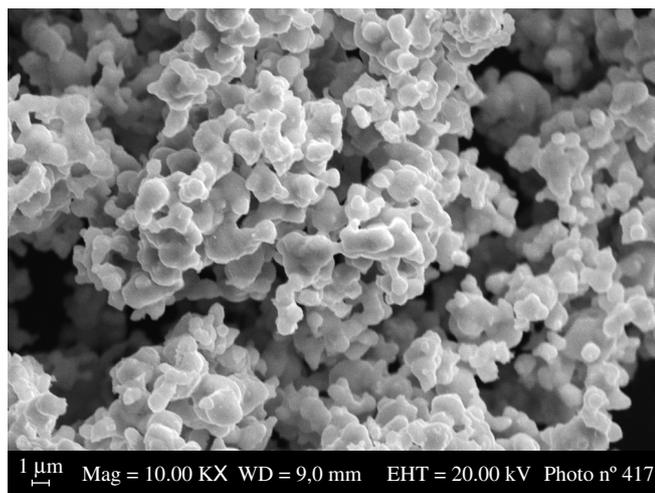


Figura 1. Micrografia (MEV) do pó de óxido de prata.

Tabela 1. Composição química, (% em massa), formulação padrão STD.

L.O.I:	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
STD	3,47	70,60	17,80	0,54	0,55	0,63	0,30	1,91	3,90

Tabela 2. Composição mineralógica da formulação padrão STD.

Fase cristalina	% em massa
Quartzo	30,3
K-Feldspato	6,6
Calcita	0,5
Na-Ca-Feldspato	32,5
Mica/Ilita	13,4
Caulinita	16,6

A sinterização dos discos secos foi efetuada em forno elétrico de laboratório, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min, até a temperatura máxima de 1195 °C. As amostras foram deixadas no forno sob resfriamento natural até a temperatura ambiente.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pela técnica de imersão de Arquimedes. O comportamento na sinterização das amostras foi avaliado com base na retração linear e absorção de água, este último seguindo o método padrão recomendado na ISO 10545-3¹⁶ para revestimentos cerâmicos. O comportamento dilatométrico das amostras STD e STD-A foram avaliados com um dilatômetro (402ES, Netzsch) com uma taxa de aquecimento de 3 K/min.

As superfícies das amostras queimadas foram caracterizadas através da medição da rugosidade (rugosidade média R_a e rugosidade máxima R_m), utilizando um rugosímetro (*Hommel Tester, T2000, D*) e dureza Vickers pela técnica de indentação, com um equipamento de micro-dureza semi-automático, aplicando-se uma carga de indentação de 9,81 N.

A microestrutura das amostras queimadas foi analisada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (*Zeiss, LEO EVO 40 XVP-M*), equipado com um acessório de dispersão de energia de raios X. A composição mineralógica das matérias-primas e amostras queimadas foi determinada pela análise difratométrica de raios X (*PW3830 Philips*).

2.2. Teste antibactericida

O teste antibactericida permitiu avaliar quantitativamente a atividade antimicrobiana das superfícies cerâmicas. *Escherichia coli* ATCC 25922, uma bactéria Gram negativa em forma de bastão, foi escolhida para o teste. Pelo fato de que estes antimicrobianos exigem um contato forte com a célula microbiana para máxima atividade, os microorganismos inoculados foram veiculados com uma suspensão de agar, o qual reduz a tensão superficial do portador salino inoculado e promove um contato mais efetivo deste com a superfície a ser testada.

Uma suspensão bacteriana de *Escherichia coli* foi preparada pela cultura de bactérias por uma noite à 37 °C em trypticase soy broth (Tryptic Soy Broth, *Biolife Itália*). Estas culturas originaram um crescimento de 18-24 h das placas de cultura. As culturas bacterianas foram ajustadas para 1-5 x 10⁸ colônias formando unidades (CFU)/mL, com espectrofotômetro, 1,0 mL desta cultura de *Escherichia coli* foi colocada em 100 mL de suspensão de agar e equilibrada em 45 °C, tendo uma concentração final de 1-5 10⁶ CFU/mL em suspensão de agar fundido. A suspensão de agar foi constituída de 0,85 g de NaCl e 0,3 g Agar-Agar em 100 mL de água deionizada. Na área a ser testada, delimitada por um cilindro de vidro colado nas superfícies cerâmicas ambas amostras antibacterianas e de controle, foi pipetado 1 mL de suspensão de agar fundido, inoculado com uma cultura padronizada de células bacterianas. A amostra de controle é necessário confirmar a condição da bactéria e fazer o cálculo da taxa de sobrevivência do padrão.

Após 24 horas de contato, 100 mL de suspensão de agar foram inoculados em placas de agar e incubadas em 37 °C por 24 horas. O número de bactérias sobreviventes foi contabilizado e a taxa de sobrevivência S foi obtida por comparação do número de bactérias sobreviventes na amostra de revestimento examinada Ne com aquele da amostra de revestimento convencional Nc¹⁷, seguindo a relação: S = 100 (Ne/Nc).

3. Resultados e Discussão

As características físico-mecânicas das amostras queimadas STD e STD-A são exibidas na Tabela 3.

A adição de prata na quantia de 2% (em massa) na formulação do grês porcelanato não modificou significativamente o comportamento na queima do material padrão. O mesmo ciclo de queima utilizado

Tabela 3. Características físicas e mecânicas das amostras queimadas: STD, STD-A e STD-AA.

	Densidade (g/cm ³)	Retração (%)	Absorção de água (% em massa)	HV _{9,81} (GPa)	R _a (μm)	R _M (μm)
STD	2,37	6,34	0,01	5,52	2,5 ± 0,3	28,8 ± 3,6
STD-A	2,38	6,11	0,02	5,37	1,3 ± 0,1	11,6 ± 3,3
STD-AA	2,36	6,09	0,01	5,40	1,1 ± 0,2	12,7 ± 2,9

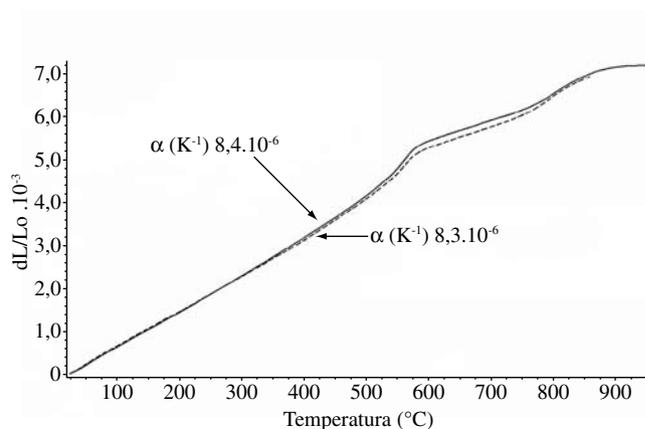
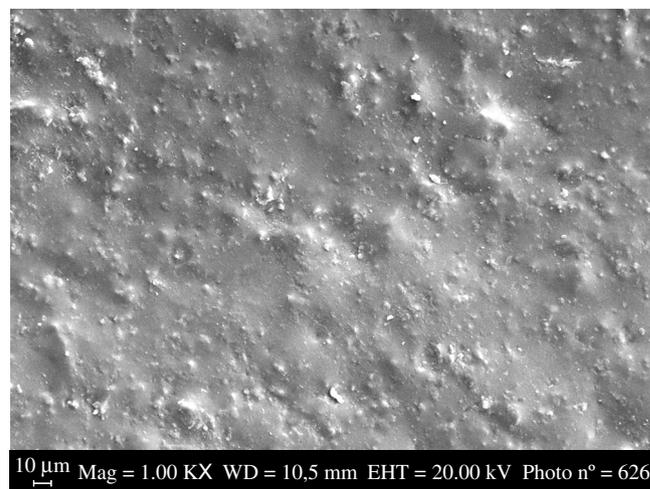
para a amostra STD é utilizado para a sinterização da formulação modificada, permitindo alcançar valores muito baixos de absorção de água, mais baixos que 0,5% (em massa) que é característico da classe de grês porcelanato¹⁶, e uma densidade final similar.

A análise das curvas dilatométricas de STD e STD-A (Figura 2) não exibem qualquer correspondência, e os valores dos coeficientes térmicos dilatométricos estão de acordo para um possível acoplamento de dois materiais. As amostras STD-AA obtidas pelo processo de dupla prensagem foram preparadas e queimadas com o mesmo ciclo de queima. As amostras sinterizadas não mostraram qualquer distorção ou delaminação na interface das duas camadas: padrão e camada de prata adicionada, estando de acordo com os resultados dilatométricos. Para a amostra STD-AA, a principal característica físico-mecânica foi similar aquela das amostras STD-A, Tabela 3. Os parâmetros de rugosidade superficial, R_a e R_m medidos para as amostras modificadas com prata foram muito baixos (Tabela 3). Mesmo este tipo de sistema vítreo não é extensamente estudado, é discutido¹⁸ como a presença de Ag⁺ pode diminuir o T_g e a viscosidade do vidro correspondente. No presente sistema STD-A, durante a queima uma fase líquida menos viscosa é provavelmente desenvolvida, capaz de promover na etapa de resfriamento a formação de uma superfície opaca. A observação das superfícies de STD e STD-AA por MEV, Figuras 3a e 3b, confirmam este comportamento. A superfície de STD-AA aparece perfeitamente selada e livre de aspereza (Figura 3a), ao contrário do que é observado para a superfície de STD, (Figura 3b), queimada nas mesmas condições. As superfícies fraturadas de ambas as amostras mostram uma porosidade fechada, que caracteriza esta classe de materiais^{13,14}. Parece ser similar com poros perfeitamente esféricos, distribuídos homogeneamente no volume dos materiais.

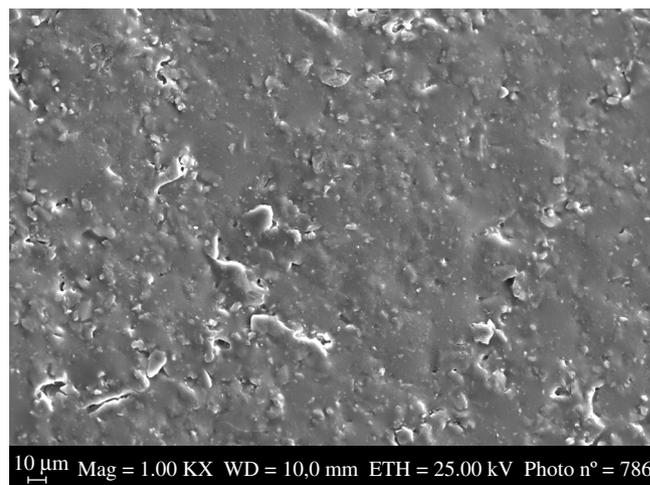
Os resultados dos testes antibactericidas, listados na Tabela 4, mostram diferenças nos efeitos antibacterianos existentes entre as amostras sem (STD) e com prata adicionada (STD-AA). Os testes foram executados em cinco espécimes para cada amostra, e os testes foram repetidos nestes espécimes por três vezes. Todos os resultados permaneceram inalterados. Da literatura^{9,10}, sabe-se como os íons de prata, mesmo que presos em uma matriz vítrea, podem ser trocados na presença de água, isto é, com os íons do hidrônio H₃O⁺ ou íons de sódio, ficando disponíveis como íons livres na superfície para matar as bactérias. Em altas temperaturas de sinterização, necessárias para densificar esta classe de produtos, parece não ter ocorrido a redução de quantidades significativas de Ag⁺ à Ag⁰. Alguns autores estudaram o mecanismo no qual, íons de prata presos na matriz de sílica, obtida por sol-gel¹⁹, sofrem influência da temperatura de sinterização. Se íons de Ag⁺ não estiverem bem presos na matriz de sílica, em altas temperaturas podem ser metalizados. O espectro de raios X conduzido na superfície das amostras STD-AA evidencia a presença do quartzo, mulita e fase vítrea, enquanto que prata metálica não foi determinada. Isso significa que esses íons de prata foram introduzidos dentro de sítios substitucionais na posição do Si na fase vítrea do material cerâmico.

4. Conclusão

A possibilidade de preparar revestimentos cerâmicos com superfícies antibacterianas foi estudada. Partindo-se de uma mistura de grês porcelanato, preparou-se uma composição modificada com 2% em massa de prata, como o óxido de prata. Utilizando a técnica de prensagem dupla, amostras que tiveram uma camada superficial

**Figura 2.** Micrografia em MEV do pó de óxido de prata.

(a)



(b)

Figura 3. Micrografia em MEV da superfície queimada de a) STD-AA e b) STD.

Tabela 4. Resultados do teste antibactericida.

Amostra	Concentração inicial (cfu/mL)	Taxa de sobrevivência (%)
STD	10 ⁶	100
STD-AA	10 ⁶	0,1

de prata na mistura do corpo foram processadas e caracterizadas. O desempenho antibacteriano de tais superfícies, avaliado com o ataque da *Escherichia coli*, mostraram bons resultados. A prata parece estar completamente aprisionada na matriz de sílica da fase vítrea. Os resultados positivos permitem prever uma possibilidade de desenvolvimento industrial futuro.

Referências

1. Goetz, A. Water sanitation with silver. *J. American Water Works Association*, v. 35, p. 579-584, 1943.
2. Kang, H. Y.; Jung, M. J.; Jeong, Y. K. Antibacterial activity and the stability of an Ag⁺ solution made using metallic silver. *Korean Journal Biotechnology Bioengineering*, v. 15, p. 521-524, 2000.
3. Woodward, R. D. Bactericidal effectiveness of silver. *J. American Water Works Association*, v. 35, p. 881-886, 1963.
4. Oloffs, A. et al. Biocompatibility of silver-coated polyurethane catheters and silver-coated Dacron® material. *Biomaterials*, v. 15, p. 753-758, 1994.
5. Babu, R. et al. Antimicrobial activities of silver used as a polymerization catalyst for a wound-healing matrix. *Biomaterial*, v. 27, p. 4304-4314, 2006.
6. Feng, Q. L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *E. Coli* and *Staphylococcus Aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 52, p. 662-668, 2000.
7. Wen, L. X.; Wang, Z. H.; Chen, J. F. Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects. *Materials Chemistry and Physics*, v. 96, p. 90-97, 2006.
8. Kawashita, M. et al. Preparation of antibacterial silver-doped silica glass microspheres. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 66, 266-274, 2003.
9. Kawashita, M. et al. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. *Biomaterials*, v. 21, p. 393-398, 2000.
10. Angioletto, E. et al. Production of ion exchange glass for use in ceramics with bactericide properties. In: Qualicer 2002, v. III., **Proceedings...**, pos 121-127, 2002.
11. Oku, T. et al. Antibacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products. United States Patent 5807.641, 1998. [12] Atsumi, K.; Saito, T.; Komori, M. **Process for producing an antibacterial ceramic material**. United States Patent 5151, 122, 1992.
13. Esposito, L.; Tucci, A.; Naldi, D. The reliability of polished porcelain stoneware tiles. *J. Eur. Cer. Soc.*, v. 25, n. 9, p. 1487-1489, 2005.
14. Souza, G. P., et al. Microstructural variations in porcelain stoneware tiles as a function of flux system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 87, p. 1959-1966, 2004.
15. Ahmed, A. A.; Abdallah, E. W. Effect of ion exchange and heat treatment conditions on the diffusion of silver into a soda-lime glass. *Phys. Chem. Glasses*, v. 38, n. 1, p. 42-50, 1997.
16. Standard UNI EN ISO 10545-3. **Determination of water absorption, apparent density and bulk density**, 2000.
17. Machida, M.; Norimoto, K.; Kimura, T. Antibacterial activity of photocatalytic titanium dioxide thin with photodeposited silver on the surface of sanitary ware. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 95-100, 2005.
18. Rao, K. J. **Structural chemistry of glass**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2002.
19. Jeon, H. J.; Yi, S. S. C.; Oh, G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. *Biomaterials*, v. 24, p. 4921-4928, 2003.