

Obtenção de Tintas Bactericidas para Impressão por Jato de Tinta Baseadas em Nano Compósitos de Ag

M. D. Palacios^a, S. Mestre^a, A. Belda^a, V. Nos^b, J. Cabedo^b, J. Zaragoza^b

^aInstituto de Tecnología Cerámica – ITC, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas - AICE, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

^bEndeka Ceramics S.A.R., Vall d'Alba, Castellón, Espanha

Resumo: Neste trabalho foram desenvolvidas tintas cerâmicas com propriedades bactericidas adequadas para aplicação por tecnologia de decoração por jato de tinta (ink-jet). As tintas contêm nano compósitos de prata e foram aplicadas sobre suportes cerâmicos crus e esmaltados, obtendo-se assim placas cerâmicas por monoqueima. Os nano compósitos de prata foram obtidos a partir de distintos precursores que foram tratados para se obter estruturas mais estáveis, que além de incorporar os componentes bactericidas são capazes de reduzir sua reatividade e sua dissolução no interior da matriz vítrea durante a etapa de queima da placa cerâmica, evitando a consequente perda das propriedades. Também foi estudada como a natureza do esmalte base afeta a reatividade dos nano compósitos obtidos, selecionando-se o esmalte base que mantém os compostos bactericidas sobre a superfície das placas.

Palavras-chaves: tinta bactericida, nano compósitos de Ag, superfícies funcionais.

1. Introdução

Nos últimos anos a pesquisa em placas cerâmicas está centrada no desenvolvimento de superfícies funcionais. Estas superfícies são obtidas preferencialmente com camadas finas de materiais com propriedades especiais, elétricas, térmicas, físicas ou químicas. Dentre os últimos destacam-se os materiais com propriedades autolimpantes, os bactericidas e os fungicidas¹⁻³. Genericamente, uma camada superficial de material ativo poderia ser obtida sobre a placa cerâmica por dois processos:

- Aplicação por imersão, pulverização ou outro método similar de um precursor preferencialmente líquido sobre a superfície do vidro já queimado, seguido de tratamento térmico suave para sua fixação.
- Aplicação do precursor sobre o esmalte cru seguido de tratamento de monoqueima.

A vantagem do primeiro método seria que a camada de material fica retida na superfície do vidro. Se o tratamento térmico é controlado adequadamente pode-se obter uma camada com estrutura, mineralogia e espessura desejadas. O segundo método somente implica na etapa de monoqueima e o processo produtivo atual não teria de ser modificado. No entanto, o problema é obter um material que não seja atacado durante o tratamento térmico a alta temperatura. Os materiais que cumprem este requisito são os pigmentos cerâmicos, ou seja, um material já processado com tamanho de partícula adequado e que por sua natureza ou por estar devidamente protegido pode suportar o processo de monoqueima.

Os metais nobres são substâncias biocidas usados na medicina há várias décadas. Atualmente, com o auge na nanotecnologia, sabe-se que as nanopartículas destes metais têm propriedades distintas e na maioria dos casos melhores em relação aos materiais em escala macroscópica. Embora não esteja muito claro qual mecanismo é responsável pela atividade bactericida, foi comprovado que as nanopartículas de prata exibem esta propriedade quando têm um tamanho (menor que 100 nm), uma forma e uma dispersão superficial determinada⁴.

A introdução destas nanopartículas nos esmaltes é uma questão delicada, pois as nanopartículas de prata não resistiriam a um tratamento de monoqueima. Uma possível via seria introduzir estas nanopartículas protegidas por um material refratário para evitar os ataques térmico e químico durante a queima.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma tinta que contenha nanopartículas de prata e que possa ser utilizado com a tecnologia de impressão jato de tinta para gerar vidrados com propriedades antibacterianas após serem queimados utilizando-se os ciclos de monoqueima habituais para placas cerâmicas.

2. Procedimento Experimental

Os reagentes empregados na síntese foram:

- Como precursores das nanopartículas de prata: carbonato de prata (Ag_2CO_3), uma suspensão de prata comercial (16 g/L de concentração, tamanho médio de partícula de $5,5 \pm 1,2$ nm e densidade 0,72 g/mL) e nitrato de prata em concentrações 0,1 M e 2,5% v/v;
- Como precursores da camada protetora: tetraetil-orto-silicato (TEOS) e sílica coloidal com 50% de conteúdo em sólidos; e
- Para elaboração das tintas foi utilizado um solvente comercial usado na produção de tintas pigmentadas, frita transparente fundente, quartzo G40 e um dispersante.

A moagem da tinta foi feita usando-se um moinho de microesferas de laboratório (SLM Dispermat). As moagens foram realizadas a uma potência de 200 W durante 6 horas. As tintas obtidas foram aplicadas ou por serigrafia ou por pulverização controlando-se a quantidade depositada sobre os vidrados ensaiados (branco, transparente e mate). Os tratamentos térmicos foram adequados ao tipo de vidro e são detalhados nos resultados.

As peças obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura para se conhecer a microestrutura das superfícies e o tamanho das nanopartículas, no caso de identificação por EDS. A atividade microbiana das placas foi determinada segundo o procedimento descrito em norma japonesa⁵. Esta norma determina a atividade e eficácia antimicrobiana sobre a superfície de produtos utilizando duas bactérias, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Estas bactérias devem ser quantificadas e depositadas sobre as superfícies que contêm o tratamento antimicrobiano, bem como superfícies de controle sem o tratamento para se conhecer a redução da carga bacteriana existente na superfície. Para o cálculo da atividade biocida utiliza-se a equação:

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

Onde R é o valor da atividade antimicrobiana, A é a média da contagem de bactérias viáveis obtidas pela deposição dos microrganismos nas superfícies de controle (brancos), B é a média da contagem de bactérias viáveis obtidas após incubação por 24 horas e C é a média da contagem de bactérias viáveis após incubação das amostras tratadas com o aditivo biocida por 24 horas.

3. Resultados

3.1. Amostras preliminares com Ag

Com o objetivo de avaliar a atividade bactericida da prata foi realizado um estudo prévio no qual foram aplicadas suspensões de compostos de prata diretamente na forma de gota, tanto sobre placas cruas quanto queimadas. Como matérias-primas foram empregadas três tipos de precursores de prata: uma suspensão de nanopartículas de prata (10 g/L) em heptano; dissolução de carbonato de prata (10 g/L) em 2-propanol; nitrato de prata 2,5% v/v.

Os precursores de prata foram ensaiados sobre três tipos de esmaltes como indicado na Tabela 1, dos tipos transparente, branco de zircônio e mate, tanto crus como queimados em diferentes temperaturas entre 800 e 1100 °C.

Em uma primeira avaliação visual as amostras sobre os vidrados transparente e mate foram excluídas pois se observou a dissolução do precursor de prata sobre a matriz vítrea. No entanto, no caso do vidrado branco foram observadas visualmente as gotas de prata aplicadas mesmo na máxima temperatura ensaiada.

3.2. Caracterização microestrutural das amostras

Previamente aos ensaios bactericidas foi realizada a caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS para comprovar se a prata ficava retida nas superfícies das

placas. Foram selecionadas as amostras B3 (monoqueima a 1100 °C), B4 (biqueima a 800 °C), B5 (biqueima a 1000 °C) e B6 (biqueima a 1100 °C). Em cada caso as referências -1, -2 e -3 significam suspensão de nanopartículas de Ag metálica, dissolução de carbonato de prata e dissolução de nitrato de prata, respectivamente.

De forma resumida os resultados obtidos foram:

- Amostra B3 (aplicação sobre esmalte branco cru): não se observou prata sobre a superfície dos vidrados independentemente do precursor e da temperatura de queima;
- Amostra B4 (aplicação sobre vidrado branco queimado e requeimado a 800 °C): foram observadas partículas esféricas de prata de aproximadamente 1 µm de diâmetro quando foi utilizada a suspensão de nanopartículas ou a dissolução de nitrato de prata, obtendo-se agregados grossos ao se usar carbonato de prata;
- Amostra B5 (aplicação sobre vidrado branco queimado e requeimado a 1000 °C): foram observadas partículas esféricas com os três precursores, mas em menor proporção e maior tamanho quando foi utilizado o carbonato de prata; e
- Amostra B6 (aplicação sobre vidrado branco queimado e requeimado a 1100 °C): foram observadas partículas esféricas de prata isoladas usando-se nanopartículas ou carbonato de prata; com nitrato de prata observa-se maior quantidade de esferas de prata.

Como resumo, poder-se-ia dizer que as partículas de prata isoladas na superfície somente são identificadas nas amostras obtidas por biqueima e que ao se aumentar a temperatura de tratamento térmico diminui a quantidade de prata superficial, pois esta se dissolve no substrato vítreo. As Figuras 1 e 2 mostram micrografias de MEV e análises por EDS de alguns dos vidrados.

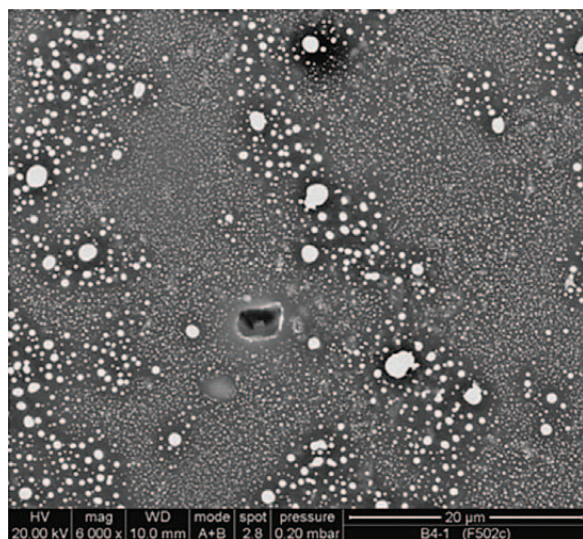
3.2.1. Estudo da atividade antimicrobiana

Após os estudos preliminares foram preparados dois tipos de suspensões para aplicação sobre placas queimadas: uma mistura a partir de uma tinta para aplicação por jato de tinta e a suspensão de nanopartículas de prata (referência A), segundo a Tabela 2; e a suspensão original de nanopartículas de prata (referência H2).

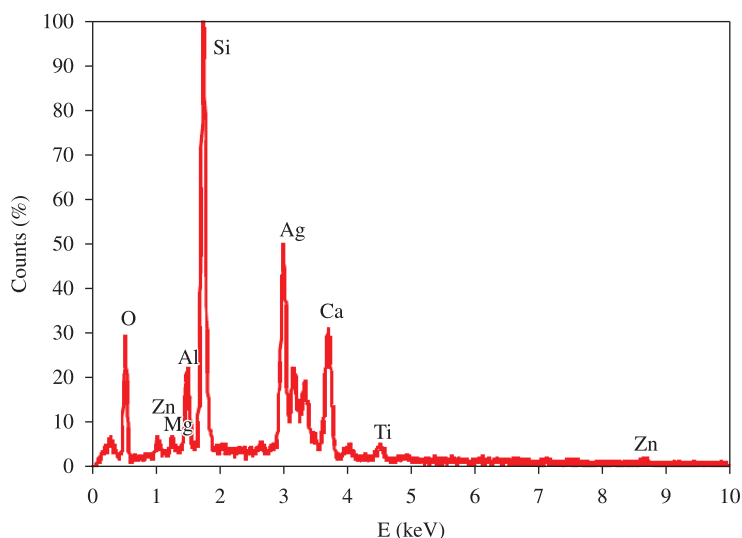
Ambas as suspensões foram pulverizadas sobre placas queimadas (5 cm × 5,5 cm). As quantidades aplicadas são mostradas na Tabela 3. Posteriormente, as placas foram queimadas a 1100 °C com um tempo de permanência de 1 minuto na máxima temperatura.

Tabela 1. Referências e condições de obtenção das amostras preparadas nos ensaios prévios.

		800 °C	1000 °C	1100 °C
Transparente	Cru	C1	C2	C3
	Queimado	C4	C5	C6
Branco	Cru	B1	B2	B3
	Queimado	B4	B5	B6
Mate	Cru	M1	M2	M3
	Queimado	M4	M5	M6



(a)



(b)

Figura 1. a) Aspecto da amostra B4-1 (MEV) e b) análise EDS das partículas esféricas.

Os ensaios de atividade bactericida correspondentes mostraram que os vidrados analisados apresentavam atividade biocida frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Escherichia coli* (ATCC 8739). A Tabela 4 mostra os resultados obtidos no ensaio.

Deste primeiro estudo foram obtidas as seguintes conclusões:

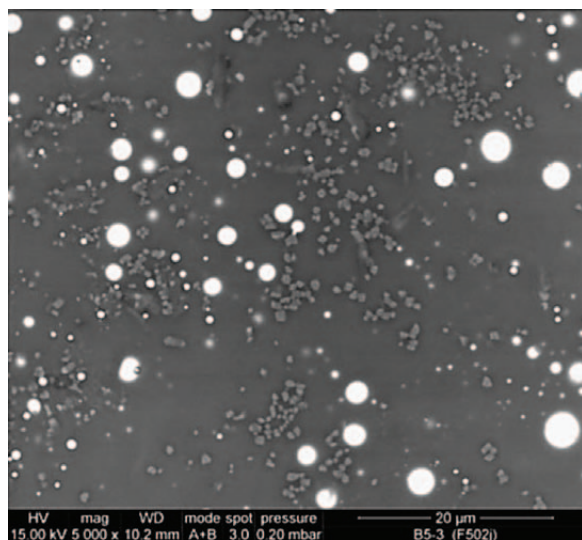
- Foi demonstrado que a obtenção de partículas de prata com tamanho menor ou igual a 1 µm sobre um vidro produz uma superfície com atividade biocida;
- A quantidade de prata depositada sobre os vidrados foi bastante elevada. Os valores obtidos para os vidrados A e H2 são similares,

Tabela 2. Preparação da mistura A.

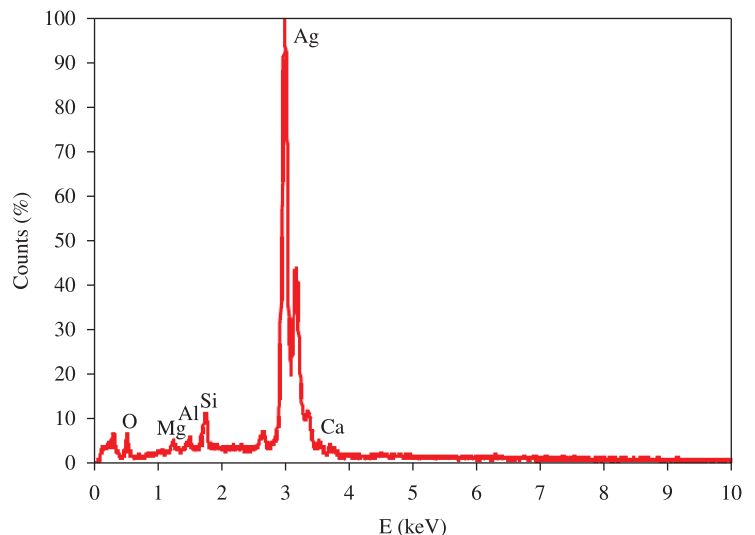
Componente	(%) em massa
Prata metálica	7,2
Tinta amarela	24,9
Heptano	67,9

Tabela 3. Quantidades de prata e suspensão depositadas.

Referência	Suspensão/peça (g)	Ag/m ² (g)
Tratamento A	0,06	26,7
Tratamento H2	0,40	100,0



(a)



(b)

Figura 2. a) Aspecto da amostra B5-3 (MEV) e b) análise EDS das partículas esféricas.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de atividade bactericida.

Microrganismo	Referência	Tempo de exposição	Contagem (UFC/amostra)	Valor da atividade antimicrobiana
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Controle sem recobrimento	0 horas	6,2 10 ⁴	2,02
		24 horas	1,8 10 ⁴	
	Referência A	24 horas	1,7 10 ²	
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 8739)	Controle sem recobrimento	0 horas	1,3 10 ⁵	4,07
		24 horas	1,2 10 ⁵	
	Referência A	24 horas	<10	
Microrganismo	Referência	Tempo de exposição	Contagem (UFC/amostra)	Valor da atividade antimicrobiana
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Controle sem recobrimento	0 horas	6,2 10 ⁴	2,53
		24 horas	1,8 10 ⁴	
	Referência H2	24 horas	53	
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 8739)	Controle sem recobrimento	0 horas	1,3 10 ⁵	4,07
		24 horas	1,2 10 ⁵	
	Referência H2	24 horas	<10	

embora o H2 apresente uma atividade ligeiramente superior para *Staphylococcus aureus*. Na Tabela 3 verifica-se que a quantidade depositada da suspensão H2 (nanopartículas de prata em suspensão) é quatro vezes maior que a depositada de A. Os valores tão similares de ambas as amostras podem ser devidos a que a dissolução das nanopartículas de prata quando aplicadas na forma de suspensão são menos estáveis na superfície do vidro, sendo provavelmente mais atacadas pelo vidro durante o tratamento térmico. A mistura A, por ter as nanopartículas de prata no meio da tinta, as faz mais estáveis e a concentração de prata em ambas as superfícies deve ser similar; e

- Por último, deve-se ter em conta que tanto a mistura A quanto a suspensão H2 são aplicadas sobre vidrados queimados, o que reduz em certa medida o ataque do vidro fundido durante o tratamento térmico.

3.3. Síntese dos nano compósitos de prata protegidos

O próximo passo do trabalho foi obter um nano compósito de prata protegido capaz de se estabilizar em uma tinta para aplicação por jato de tinta e capaz de suportar o ataque do vidro fundido. Isto permitiria a aplicação da tinta contendo o nano compósito de prata

sobre o esmalte cru e após um tratamento de monoqueima obter nanopartículas de prata na superfície do vidro.

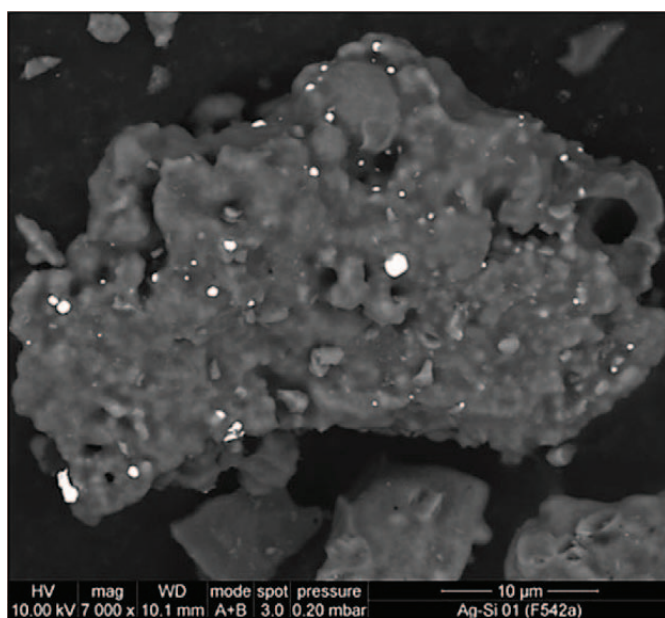
Para a proteção das nanopartículas de prata foi obtida uma rede porosa de sílica onde as nanopartículas de prata estavam dispersas. Não se desejava obter uma cápsula demasiado impermeável porque a prata ficaria isolada dentro da sílica. O ideal seria um envoltório que pudesse protegê-las durante o tratamento térmico para evitar sua dissolução no vidro fundido mas que permitisse o contato com a superfície ao final do tratamento.

Para se obter a proteção das nanopartículas foram consideradas duas vias: a combinação de sílica coloidal com nitrato de prata, submetendo-se a mistura a um tratamento adequado de secagem para reduzir a prata e consolidar a cápsula; a síntese de um precursor

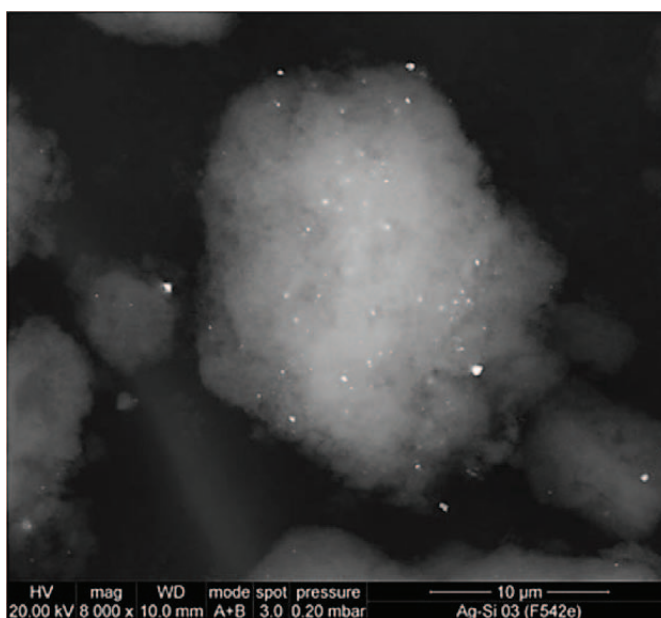
de sílica funcionalizada com grupos afins à prata metálica, seguida de adição de nitrato de prata, finalizando com a redução química do metal.

Material a partir de uma mistura de sílica coloidal e nitrato de prata:

- Foram preparadas diferentes misturas de sílica coloidal (50% de conteúdo em sólidos) e nitrato de prata. Às misturas foi adicionado amoníaco para manter o pH da sílica básico e também uma dissolução de carboximetilcelulose (CMC) para impedir a aglomeração das partículas de prata, mantendo-se em agitação por 30 minutos. Após a secagem foram obtidos dois sólidos de cor branco-rosada que foram calcinados em um forno em duas temperaturas, 300 e 1000 °C, durante 1 hora. Os produtos foram referenciados como M-01 e M-02, respectivamente.

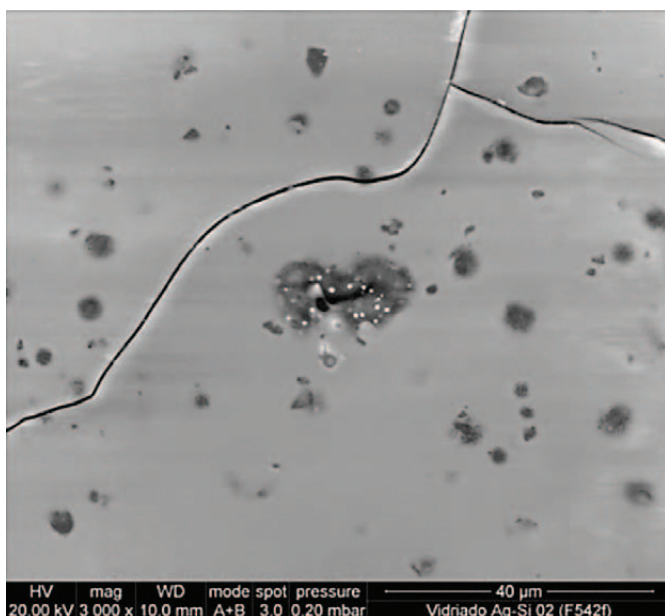


(a) Amostra M-01

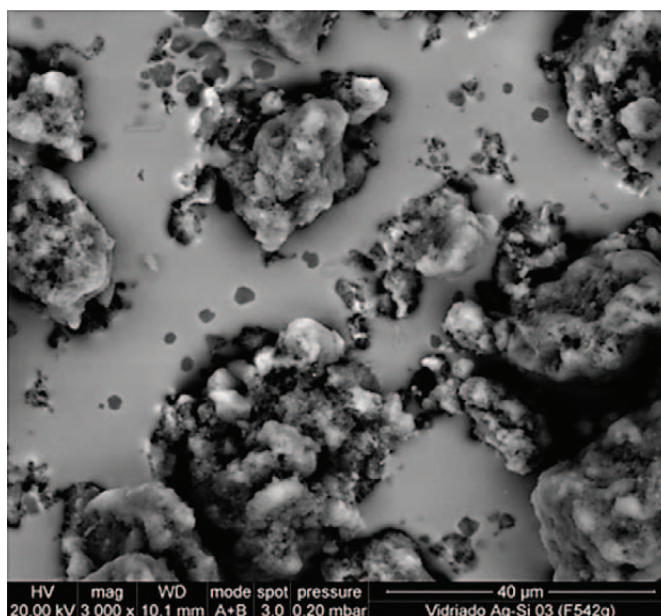


(b) Amostra M-03

Figura 3. a) Amostra M-01; b) amostra M-03.



(a) Vidrado com M-01



(b) Vidrado com M-03

Figura 4. a) Vidrado com M-01; b) Vidrado com M-03.

Material a partir de um precursor de sílica funcionalizada e nitrato de prata:

- Consistiu em uma síntese em duas etapas. Na primeira foi sintetizada uma sílica funcionalizada a partir de silicato de sódio e 3-aminopropiltoxissilano tal como descrito na literatura⁵. A segunda etapa consistiu na mistura da sílica funcionalizada com uma dissolução de nitrato de prata e posterior redução do íon Ag(I) a Ag(0) com NaBH₄. Após a secagem o sólido obtido foi referenciado como M-03.

3.3.1. Caracterização microestrutural dos sólidos

Os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas análises por EDS para identificar as partículas de prata presentes nas amostras. A Figura 3a mostra uma micrografia do material M-01. Observa-se um sólido compacto com algumas partículas de prata de diferente tamanho. A Figura 3b mostra uma micrografia do sólido M-03 na qual se observa a formação de um sólido esponjoso dentro do qual se encontram embebidas partículas de prata com tamanhos entre 50 e 100 nm.

Tabela 5. Proporções dos materiais usados na preparação da tinta T3.

	M-01	Sílica	Frita	Veículo	Dispersante
Massa (g)	22	118	60	200	6
Percentual (%)	5,4	29	14,8	49	1,5

Tabela 6. Quantidades de tinta e de prata aplicadas.

Referência	Tinta/m ² (g)	Ag/m ² (g)
T31	22	0,17
T32	44	0,33

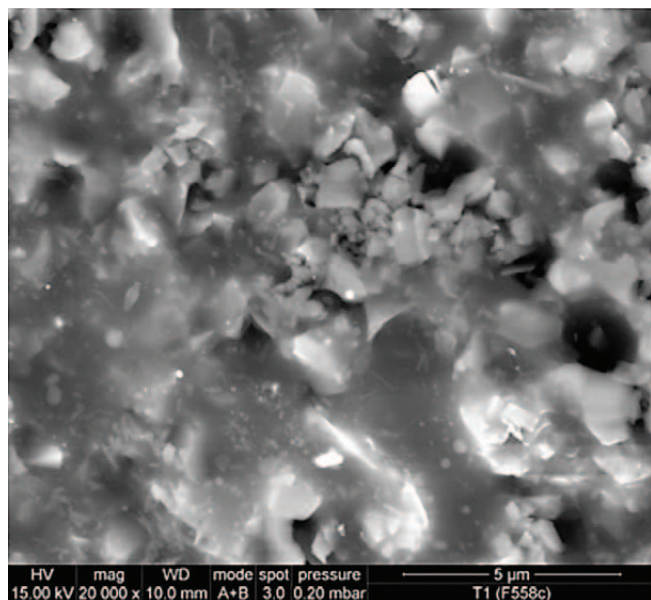


Figura 5. Amostra de vidro T31.

Tabela 7. Resultado da exposição das amostras sobre o inóculo de *E. coli* (ATCC 8739).

Referência	Tempo de exposição (h)	Contagem (UFC/amostra)	Valor de atividade antimicrobiana
Amostra de controle	0 horas	2,5 10 ⁶	
	24 horas (B)	6,4 10 ⁶	
Amostra T31	24 horas (C)	<4,0 10 ²	>4,21
Amostra T32	24 horas	<4,0 10 ²	>4,21

3.3.2. Aplicações dos nano compósitos em vidrados

Com os nano compósitos M-01 e M-03 foram formuladas algumas suspensões a partir de um veículo serigráfico e um percentual de 10% de cada sólido, respectivamente. As suspensões foram depositadas por pulverização sobre os esmaltes brancos crus, com uma quantidade de 0,31 g/cm². As peças foram queimadas em um ciclo padrão para piso a uma temperatura máxima de 1120 °C e um tempo de permanência de 3 minutos nesta temperatura.

As peças apresentaram um ligeiro tom amarelado e eram muito rugosas devido à presença de uma grande quantidade de sílica nas tintas serigráficas aplicadas. As superfícies de ambas as peças foram caracterizadas por MEV⁶. No caso do vidro com o sólido M-01 (Figura 4a) foi observada a aparição de partículas de prata em distintas zonas da superfície. Estas partículas tinham tamanhos entre 60 e 200 nm. No entanto, a superfície do vidro com o sólido M-03 (Figura 4b) não apresentou prata em sua superfície, nem como partículas nem na análise por EDS global. Por outro lado pode-se destacar a maior integração das partículas de M-01 no esmalte.

3.4. Obtenção de uma tinta

Após a observação da prata no vidro tratado com a suspensão da amostra M-01, foi preparada uma tinta com a mistura calcinada a 1000 °C (M-01) para se comprovar o comportamento do nano compósito a ser submetido a um processo similar ao da preparação de tintas tipo jato de tinta. O veículo usado foi um produto comercial que se utiliza normalmente na preparação deste tipo de tinta. Por último foi adicionado um dispersante para a estabilização das tintas.

As tintas foram preparadas com os materiais indicados na Tabela 5. O percentual em massa de prata na tinta foi de 0,75%. O modo de preparação consistiu na mistura das quantidades indicadas por agitação magnética de todos os componentes e posterior traslado a um moinho de microesferas, onde as misturas foram moídas durante 6 horas a 200 W.

A tinta foi aplicada sobre peças com esmalte branco de zircônio com 5 cm × 5 cm. As quantidades de tinta depositadas sobre as peças foram de 22 g/m² e 44 g/m², o que equivale a 0,17 e 0,33 g de Ag por m² como indicado na Tabela 6. As peças foram queimadas em um ciclo padrão de piso a uma temperatura máxima de 1120 °C em um tempo de permanência de 3 minutos nesta temperatura.

A Figura 5 mostra uma micrografia (MEV) de uma região do vidro onde podem ser observadas partículas isoladas de prata identificadas por EDS. A caracterização foi difícil devido à presença de zinco e zircônio no vidro que se confundem com a prata devido à tonalidade e brilho similares. Além disso, a rugosidade da amostra não permite obter imagens nítidas e assim não se pode determinar com absoluta certeza se as partículas estão na superfície ou em uma camada inferior.

3.5. Estudo da atividade antimicrobiana

As peças referenciadas como T31 e T32 foram utilizadas para determinar sua atividade bactericida e os resultados são mostrados nas Tabelas 7 e 8. As amostras apresentaram uma atividade antimicrobiana

Tabela 8. Resultado da exposição das amostras sobre o inóculo de *S. aureus* (ATCC 6538).

Referência	Tempo de exposição (h)	Contagem (UFC/amostra)	Valor de atividade antimicrobiana
Amostra de controle	0 horas	8,1 10 ⁶	
	24 horas (B)	5,9 10 ⁶	
Amostra T31	24 horas (C)	8,2 10 ²	3,89
Amostra T32	24 horas	<4,0 10 ³	>4,21

importante em relação a ambas as bactérias, mesmo para aquelas com menor concentração do agente antimicrobiano. De fato, não foram constatadas diferenças significativas na atividade antimicrobiana entre as diversas amostras ensaiadas. O efeito antimicrobiano foi mais forte para a *E. coli*, provavelmente por se tratar de um tratamento com boa atividade para as bactérias Gram negativas. Não obstante, a confirmação da atividade para uma espécie e/ou cepa concreta deve ser obtida por mais ensaios.

4. Conclusões

Foi preparada uma série de amostras para avaliar a atividade biocida de vidrados cerâmicos com prata como agente bactericida. Os ensaios preliminares com precursores de prata do tipo sais ou nanopartículas mostraram que pode conseguir atividade com vidrados processados por biqueima, embora os vidrados sintetizados com tratamentos de monoqueima não apresentaram atividade.

Para se conseguir vidrados de monoqueima com atividade biocida foram preparados materiais nos quais a prata foi protegida com uma cápsula de sílica, material refratário, para impedir que as nanopartículas de prata fossem dissolvidas durante o tratamento térmico, mas mantendo a conexão com a superfície.

A partir destes nano compósitos de sílica-prata foram preparadas tintas para aplicação por jato de tinta (ink-jet) que foram aplicadas sobre esmaltes crus e submetidas a um ciclo de monoqueima.

Os resultados dos ensaios biocidas mostraram atividade bactericida para os vidrados tratados com a tinta preparada a partir de um nano compósito de sílica-prata.

Referências

1. RAVINDRA, S. et al. Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via "Green Approach". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, p. 31-40, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.013>
2. TOLAYMAT, T. M. et al. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 999-1006, 2010. PMID:19945151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.003>
3. KASSAEE, M. Z. et al. γ -Ray synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles with antibacterial activities. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 1074-1078, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.06.010>
4. GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomed-Nanotechnol**, v. 8, n. 1, p. 37-45, 2012. PMID:21703988. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2011.05.007>
5. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD - JIS. **Z 2801A1**: Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy. JIS, 2006.
6. QUANG, D. V. et al. Facile route for preparation of silver nanoparticle-coated precipitated silica. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4250-4256, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.031>