

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

OBTENÇÃO DE MATERIAIS BIOCIDAS VIA PROCESSO SOL-GEL

Kênia Warmling Milanez

Florianópolis
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

OBTENÇÃO DE MATERIAIS BIOCIDAS VIA PROCESSO SOL-GEL

Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Kênia Warmling Milanez

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Co-Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis, março de 2008.

Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Maura, e a minha irmã Hiana, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos por todo suporte técnico para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor Nivaldo Cabral Kuhnen, pela atenção e confiança neste trabalho.

Ao meu co-orientador, Professor Humberto Gracher Riella, por sua orientação e toda a contribuição para esta tese.

À Prof^a. Alicia Durán, pela orientação, apoio e carinho dado durante toda minha permanência no Instituto de Cerâmica e Vidro de Madri, através do programa de doutorado sanduíche.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo apoio financeiro através da concessão de uma bolsa de estudos na Espanha.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao Edwilson Silva, secretário da Pós-Graduação, por sua atenção e dedicação em todos os momentos.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), por todo companheirismo e atenção.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para me ajudar, sempre acreditando e me incentivando. Também por todo carinho, amor e educação que me proporcionaram.

Agradeço à minha irmã, e melhor amiga, por todos estes anos de dedicação, amizade e carinho.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Deus por tudo.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, e sim em ter novos olhos”.

Marcel Proust

RESUMO

A conhecida versatilidade do método sol-gel para a obtenção de materiais de distintas composições e aplicações apresenta-se como uma via propícia para o desenvolvimento de materiais com propriedades biocidas. Este trabalho descreve o desenvolvimento de materiais biocidas inorgânicos e híbridos pela técnica sol-gel com a incorporação de íons metálicos. Os sóis inorgânicos foram obtidos através da hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS) em meio ácido. Os íons incorporados neste sistema foram a prata, cobalto, cobre, zinco, cromo e manganês. Foram preparados sóis híbridos a partir de tetraetoxissilano (TEOS), 3-3-metacrilóxi-propiltrimetoxissilano (MPS), metiltriethoxissilano (MTES) e suspensão de sílica coloidal em meio ácido. Nestes sóis a prata foi introduzida no sistema na forma de nitrato de prata. A estabilidade dos diferentes tipos de sóis foi avaliada pela medida de viscosidade, apresentando um comportamento Newtoniano. O efeito de envelhecimento foi insignificante após um mês de preparação. Com os sóis desenvolvidos foram obtidos recobrimentos através da técnica de imersão com diferentes velocidades de extração, seguido do tratamento térmico entre 130 e 400 °C. Pós foram obtidos pela secagem e tratamento térmico dos sóis desenvolvidos. A evolução dos sóis, recobrimentos e pós foi avaliada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foram obtidos também vidros de borossilicato de sódio dopados com prata, os quais foram introduzidos nos recobrimentos através de partículas de vidro com tamanho de aproximadamente 20 µm. As partículas de vidro foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX), Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e liberação de íons em meio aquoso. A propriedade biocida dos pós e recobrimentos foi analisada em *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, mediante a técnica de difusão em ágar. Os recobrimentos desenvolvidos apresentam capacidade de liberar íons biocidas impedindo o crescimento de bactérias. Deste modo, possuem aplicações potenciais para prevenir e eliminar a contaminação por microorganismos.

ABSTRACT

The known versatility of the process sol-gel for the attainment of materials of distinct compositions and applications is presented as a propitious way for the development of materials with properties biocides. This work describes the inorganic and hybrid biocide materials development for the technique sol-gel with the metallic ions incorporation. The inorganic sols were obtaining through hydrolysis and condensation of the tetraetoxysilane (TEOS) in acid medium. The incorporated ions in this system were been the silver, cobalt, copper, zinc, chromium and manganese. Hybrid sols from tetraetoxysilane (TEOS), 3-(methacryloxypropyl) trimethoxysilane (MPS), methyltriethoxysilane (MTES) and colloidal silica were prepared in acid medium. In these sols the silver was added in the system through silver nitrate. The stability of the different sols was evaluated by viscosity measurements; the sols showed a Newtonian behavior and the ageing effect was negligible even after one month from their preparation. Coatings were obtained by dipping and heat-treated between 150 and 400°C. The evolution of sols, coatings and powders were evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). A glass of sodium borosilicate system doped with silver were introduced in coatings by glass particles with size around 20 μm . The glass particles had been characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), X Rays Diffraction (XRD), distribution of the size of particles and release ions in water. The biocide effects of powders and coatings against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were examined by the plate counting method. The developed coverings present capacity to liberate biocides ions hindering the growth of bacteria. In this way, these materials possess potential applications to prevent and to eliminate the contamination for microorganisms.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	14
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO II – JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	23
2.1 Justificativas	23
2.2 Objetivo Geral	23
2.3 Objetivos Específicos	24
CAPÍTULO III – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 Processo Sol-Gel	25
3.1.1 Precursores	26
3.1.2 Hidrólise e Condensação	28
3.1.3 Efeito dos Catalisadores	30
3.1.4 Transição de Sol a Gel	31
3.1.5 Secagem e Tratamento Térmico	31
3.1.6 Recobrimentos Obtidos pela Técnica Sol-Gel	33
3.1.6.1 Recobrimentos Inorgânicos	34
3.1.6.2 Recobrimentos Orgânico-Inorgânicos	34
3.1.6.3 Recobrimentos Biocidas	35
3.1.6.4 Processo de Obtenção do Recobrimento por Imersão	36

3.1.6.5 Secagem dos Recobrimentos-----	39
3.1.6.6 Adesão dos Recobrimentos ao Substrato -----	42
3.1.6.7 Tratamento Térmico dos Recobrimentos -----	42
3.2 Materiais Biocidas-----	43
CAPÍTULO IV – MATERIAIS INORGÂNICOS -----	47
4.1 Introdução -----	47
4.2 Sínteses-----	48
4.2.1 Caracterização dos Sóis-----	51
4.2.1.1 Estabilidade dos Sóis-----	51
4.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier-----	52
4.3 Obtenção dos Recobrimentos -----	53
4.3.1 Substratos -----	53
4.3.2 Processo de Imersão-----	53
4.3.3 Tratamento Térmico -----	54
4.4 Obtenção dos Materiais Vítreos -----	55
4.5 Caracterização dos Recobrimentos e Materiais Vítreos -----	55
4.5.1 Homogeneidade e Integridade-----	55
4.5.2 Medida da Espessura por Perfilometria -----	55
4.5.3 Testes Microbiológicos-----	57
4.5.4 Difração de Raios X -----	61
4.6 Resultados dos Materiais Inorgânicos -----	62
4.6.1 Resultados dos Recobrimentos Vítreos -----	67
4.6.2 Resultados dos Materiais Vítreos. -----	70
CAPÍTULO V – MATERIAIS HÍBRIDOS -----	77
5.1 Sistema TEOS e MTES - TMT-----	77
5.1.1 Resultados do Sistema TMT -----	80

5.2 Sistema TEOS, MPS e HEMA - TMH-----	84
5.2.1 Resultados do Sistema TMH-----	88
5.3 Sistema TEOS, MTES e Si coloidal - TMTS -----	92
5.3.1 Resultados do Sistema TEOS, MTES e Si coloidal - TMTS-----	95
CAPÍTULO VI – MATERIAIS HÍBRIDOS COM PARTÍCULAS DE VIDRO -----	98
6.1 Obtenção das Partículas de Vidro com Prata -----	98
6.2 Caracterização dos Vidros Fundidos-----	99
6.2.1 Análise Química -----	100
6.2.2 Viscosidade -----	100
6.2.3 Difração de Raios X -----	100
6.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) -----	101
6.2.5 Moagem e Distribuição do Tamanho de Partículas -----	101
6.2.6 Ensaio de Resistência Hidrolítica e Liberação de Íons -----	102
6.2.7 Ensaio Microbiológicos -----	103
6.3 Resultados da Caracterização dos Vidros Fundidos -----	103
6.4 Obtenção das Suspensões e Recobrimentos com Partículas de Vidro -----	110
6.5 Resultados dos Recobrimentos com Partículas de Vidro -----	110
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES -----	112
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mecanismo de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS) em meio básico. (BUCKLEY, 1994).	29
Figura 3.2 - Mecanismo de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS) em meio ácido. (BUCKLEY, 1994).	29
Figura 3.3 - Estágios do processo de deposição por imersão e extração do substrato (BRINKER, 1990).	36
Figura 3.4 - Esquema do fluxo de líquido durante as etapas de deposição e drenagem U = velocidade de extração, e = espessura da capa depositada, E = ponto de estagnação, δ = camada de fronteira (entre o filme e o interior da solução) (BRINKER, 1991).	37
Figura 3.5 - Estrutura da parede celular de bactérias gram-negativas (MADIGAN, 2003).	45
Figura 3.6 - Estrutura da parede celular de bactérias gram-positivas (MADIGAN, 2003).	45
Figura 4.1 - Estruturas químicas dos reagentes utilizados na preparação das soluções inorgânicas e híbridas.	48
Figura 4.2 - Aparato para a síntese dos sóis.....	50
Figura 4.3 - Esquema do processo de preparação dos sóis de tetraetoxissilano (TEOS).	50
Figura 4.4 - Esquema do dispositivo utilizado para a deposição dos recobrimentos por imersão.....	54
Figura 4.5 - Determinação da espessura de um recobrimentos por perfilometria.	56
Figura 4.6 - Esquema do procedimento utilizado para a diluição inicial das bactérias.	58
Figura 4.7 - Capela de fluxo laminar para a realização dos testes microbiológicos. .	59

Figura 4.8 - Esquema seqüencial da prova de Bauer e colaboradores modificado. (Koneman <i>et al.</i> , 1993)	60
Figura 4.9 - Esquema apresentando o halo de inibição do crescimento bacteriano ao redor de uma peça cerâmica com efeito bactericida	61
Figura 4.10 - Curva reológica do sol de TEOS com prata (1%) mostrando seu comportamento Newtoniano.....	63
Figura 4.11 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do TEOS, C ₂ H ₅ OH e a hidrólise parcial da solução de TEOS, C ₂ H ₅ OH, água, ácido nítrico e 1% molar de prata em 4 minutos de reação (T- Ag4m).....	64
Figura 4.12 - Espectro de infravermelho da reação de hidrólise e condensação do sol com 1% molar de prata (T-Ag1).	65
Figura 4.13 - Espectro de FTIR completo do sol T-Ag1 sob agitação em variados tempos.....	66
Figura 4.14 - Espectros de FTIR para os sóis de cobre, cobalto, cromo, zinco e manganês após a hidrólise e condensação.....	67
Figura 4.15 - Imagens de recobrimentos T-Ag (1%) obtidos a (a) 32 min/s e (b) 12 min/s.....	68
Figura 4.16 - Variação da espessura dos recobrimentos (e) com a temperatura de tratamento térmico para o recobrimento T-Ag1.....	68
Figura 4.17 - Velocidade de extração versus espessura dos recobrimentos de cobre, cromo e cobalto.	70
Figura 4.18 - Evolução sol T-Cu10 até o tratamento térmico a 400°C avaliada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	71
Figura 4.19 - Evolução sol T-Ag1 até o tratamento térmico a 400°C avaliada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	72
Figura 4.20 - Espectro de Infravermelho (FTIR) de materiais vítreos T 400 e TAg1- 400 tratados a 400°C.....	73
Figura 4.21 - Difratoograma de raios X do gel T-Ag1 seco a 50°C durante 24 horas.	73

Figura 4.22 - Teste de difusão em ágar com <i>Escherichia coli</i> para os materiais T-Cu, T-Cr e T-Co tratados a 400°C.....	75
Figura 4.23 - Efeito da ação biocida nas bactérias <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) e <i>Staphylococcus aureus</i> (<i>S. aureus</i>) do material T-Ag1 tratado a diferentes temperaturas.....	75
Figura 4.24 - Resultados dos ensaios microbiológicos realizados com <i>Escherichia coli</i> (a) sem prata e (b) com prata no material T-Ag1.	76
Figura 5.1 - Esquema do processo de preparação dos sóis de TEOS + MTES (TMT).	78
Figura 5.2 - Rota de síntese do sol TMT-Ag com acetonitrilo.....	79
Figura 5.3 - Curva reológica do sol de TMT-Ag1 mostrando seu comportamento Newtoniano.....	81
Figura 5.4 - Espectro de infravermelho do TMT-Ag1.	81
Figura 5.5 - Relação da velocidade de extração do substrato com a espessura do recobrimento do sistema TMT e TMT-Ag1.	82
Figura 5.6 - Imagens dos recobrimentos obtidos com sol TMT-Ag (a) sem a utilização de acetonitrilo (b) com a utilização do acetonitrilo TMT-Ag1.	83
Figura 5.7 - Resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMT, utilizando a bactéria <i>Escherichia coli</i> . (a) TMT-Ag1 (b) TMT.	84
Figura 5.8 - Atuação do MPS como conector entre a rede orgânica e inorgânica.....	85
Figura 5.9 - Polimerização orgânica e inorgânica no sol TMH.....	86
Figura 5.10 - Esquema dos procedimentos para a preparação das soluções híbridas TMH em duas etapas.	87
Figura 5.11 - Espectroscopia de infravermelho da primeira etapa da síntese do sol TMH.....	89
Figura 5.12 - Evolução da viscosidade e polimerização do grupo C=C durante a segunda etapa da síntese do sol TMH.	90
Figura 5.13 - Espectros de FTIR durante o tratamento térmico das capas de TMH-Ag 0,5 a 65°C durante 48 horas.....	91

Figura 5.14 - Resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMH, utilizando a bactéria <i>Escherichia coli</i> . (a) TMH-Ag0,5 (b) TMH.	92
Figura 5.15 - Processo de preparação dos sóis TMT com sílica coloidal (TMTS).....	93
Figura 5.16 - Imagens de microscopia ótica dos recobrimentos TMTS10Ag 0,4 obtidos a velocidade de extração de (a)11cm/min e (b) 32 cm/min.....	96
Figura 5.17 - Difratoograma de raios-X do pós TMTS10Ag1 seco a 50°C durante 24 horas.....	96
Figura 5.18 - Imagens do mapeamento da Si e Ag por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado com Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS), do gel TM10SAg1 seco a 50°C durante 24 horas.	97
Figura 6.1 - Diagrama ternário do sistema Na ₂ O–B ₂ O ₃ –SiO ₂ (LEVIN, 1969).....	99
Figura 6.2 - Viscosidade dos vidros NaBSiO10 e NaBSiO35.....	104
Figura 6.3 - Difratoograma de Raios X dos vidros AgNaBSiO10, AgNaBSiO35, NaBSiO10 e NaBSiO35.....	105
Figura 6.4 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos vidros (a) NaBSiO10 e (b) NaBSiO35.....	105
Figura 6.5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos vidros (a) AgNaBSiO10 e (b) AgNaBSiO35.....	106
Figura 6.6 - Curvas de distribuição acumulada de tamanho de partículas dos vidros NaBSiO e AgNaBSiO.	107
Figura 6.7 - Curvas da variação da massa normalizada pela área da amostra em função do tempo de ataque	108
Figura 6.8 - Variação da quantidade de íons de prata na solução de ataque com o tempo.....	108
Figura 6.9 - Resultado do ensaio microbiológico realizado com <i>Staphylococcus aureus</i> no vidro AgNaBSiO35.....	109
Figura 6.10 - Recobrimentos com partículas de vidro AgNaBSiO35 no sistema TMT (a) velocidade de extração de 12 cm/min. (b) velocidade de extração de 18 cm/min.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Espessura crítica dos recobrimentos inorgânicos tratados a 400°C.	69
Tabela 4.2 - Diâmetro médio do halo de inibição em mm para os materiais T-Cr10, T-Co10 e T-Cu10 frente à <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i>	74
Tabela 5.1 - Resultado dos ensaios microbiológicos do sistema TMT.....	83
Tabela 5.2 - Relações molares dos monômeros, água e iniciador do sistema TMH.	85
Tabela 5.3 - Resultado dos ensaios microbiológicos do TMH e TMH-Ag 0,5.....	91
Tabela 5.4 - Composição molar e nomenclatura das soluções de sóis TMTS.....	93
Tabela 5.5 - Composição molar e nomenclatura das soluções de sóis TMTS com prata.	94
Tabela 6.1 - Composições teóricas e analisadas dos vidros Na ₂ O–SiO ₂ –B ₂ O ₃	103
Tabela 6.2 - Resultado das análises dos íons de sódio, silício, boro e prata presentes nas soluções de ataque a 50°C, para o tempo de 8 horas.....	109

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	temperatura de transição vítrea
U	velocidade de extração
e	espessura da capa depositada
E	ponto de estagnação
η	viscosidade
ρ	densidade do líquido
g	aceleração gravitacional
γ_{LV}	tensão superficial líquido-vapor
c_1	constante para deposição de sólidos
P	tensão capilar no líquido
r_m	raio de curvatura do menisco
r_p	raio dos poros
θ	ângulo de contato
E_y	modulo de Young
σ	tensão de cisalhamento
ν	coeficiente de Poisson
f_s	fração volumétrica de solvente no ponto de solidificação
f_r	fração volumétrica do solvente residual no recobrimento seco
e_c	espessura crítica da capa depositada
K_{IC}	fator crítico de intensidade de tensões
Ω	função entre o módulo elástico do recobrimento e do substrato
$\dot{\gamma}$	gradiente de velocidade de cisalhamento
A	absorbância

- I_0 intensidade de luz incidente
- I_T intensidade de luz transmitida
- T transmitância

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AcH	Ácido acético
AIBN	azobisisobutironitrila
ATCC	American Type Culture Collection
ATP	Adenosina trifosfato
BHI	Brain Heart Infusion
CMI	Concentração mínima inibitória
DCCA	Drying control chemical
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HEMA	2-hidroxietilmetacrilato
HUD	Head-up-display
ICP	Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo
LPS	lipopolissacarídios
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHB	Mueller Hinton Broth
MOR	Microscopia ótica de reflexão
MPS	3-metacrilóxi-propiltrimetoxissilano
MTES	Metiltriethoxissilano
NCCLS	National Committee for Clinical Laboratory Standards
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

TEOS	Tetraetoxissilano
TMH	Sistema TEOS + MPS + HEMA
TMT	Sistema TEOS + MTES
TMTS	Sistema TEOS + MTES + Sílica coloidal
UFC	Unidades formadoras de colônia

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A sociedade atual busca cada vez mais um estilo de vida saudável, tanto para o corpo humano quanto para o ambiente que a cerca. A preocupação com medidas de higiene, principalmente quanto aos alimentos que consumimos, cresceu muito ao longo das últimas décadas. Microorganismos como fungos e bactérias são alguns dos responsáveis pela contaminação das águas, do ar e de muitos outros produtos consumidos em nossa rotina diária. Isto nos leva a discutir medidas que diminuam ou até mesmo impeçam a atuação nociva destes microorganismos.

Para refrear este processo de contaminação ambiental, vários estudos buscam o desenvolvimento de produtos biocidas de alto desempenho, segurança e baixa toxicidade. Convencionalmente, os produtos biocidas inorgânicos possuem um agente de forte ação bactericida, tais como: prata, cobre, zinco, entre outros.

Os íons metálicos de ação biocida devem estar presentes nos materiais, de forma que a disponibilidade do agente bactericida no meio torna-se gradual, constante e duradoura.

Existem várias técnicas para obter vidros dopados com íons metálicos, como o método sol-gel, fusão de vidros, implantação de íons, troca iônica, “sputtering”. (MENNIG,1997; NORIAKI,1993; MAGUDAPATHY, 2001; TANAHASHI, 1995). Especialmente o método sol-gel apresenta muitas vantagens como alta pureza, homogeneidade, temperatura baixa de processamento e a vantagem de fazer vidros com novos compostos.

Cao *et al.* (2001) demonstraram em seus estudos, a possibilidade de preparar vidros do sistema ternário Ag-SiO₂-Al₂O₃ pelo método sol-gel para a obtenção de catalisadores suportados com prata.

O método sol-gel é uma técnica freqüentemente utilizada para produzir recobrimentos de vidros à base de silício e livre de fissuras. Uma das maiores

vantagens deste método está nas baixas temperaturas utilizadas durante o tratamento térmico.

Os recobrimentos são aplicados sobre vidros, materiais cerâmicos, metais, plásticos, etc., com a finalidade de proporcionar uma maior resistência mecânica ou química, ou provê-los de determinadas características superficiais como óticas, elétricas, refratárias etc.(NAVARRO, 2003).

No Japão, um grande número de recobrimentos de sol-gel é comercializado com diversas aplicações como: painéis transparentes (HUD Head-Up-Display, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), filmes de proteção para aços, filmes de absorventes seletivos para tubos de raios catódicos, recobrimentos anti-reflexo ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, SnO_2), filmes repelentes à água para automóveis, filmes para proteção ultravioleta para automóveis, filmes protetores para materiais da construção civil, fotocatalisadores transparentes e filmes coloridos para garrafas recicladas (FENG, *et al.*, 2001).

Estudos têm demonstrado que a incorporação de prata na composição de vidros bioativos do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ obtidos pela técnica sol-gel, resultou em propriedades antimicrobianas sem comprometer sua bioatividade (BELLANTONE, 2000; SARANAPAVAN, 2004).

Jeon *et al.* (2003) desenvolveram filmes de Ag-SiO_2 com excelentes propriedades bactericidas contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Os filmes de materiais inorgânicos têm algumas limitações, como microfissuras, porosidade residual e de espessura. A incorporação de grupos não hidrolisáveis, como grupos metil através do metiltrietoxissilano (MTES), tem reduzido algumas destas limitações.

Nos últimos anos foram desenvolvidos recobrimentos híbridos orgânico-inorgânicos para melhorar as propriedades mecânicas, óticas e superficiais de diferentes tipos de substratos (JOSÉ, 2005).

Sanchez (2004) utiliza a natureza da interface ou das ligações e interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos para classificar os materiais híbridos dentro de dois tipos principais. Os materiais de Classe I incluem todos os sistemas onde um componente está preso dentro de uma rede formada por outro componente. Nestes sistemas os componentes orgânicos e inorgânicos apresentam somente interações fracas, como pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals,

interações $\pi - \pi$ ou forças eletrostáticas. A Classe II reúne os materiais híbridos onde ao menos uma fração dos componentes orgânico e inorgânico está ligada através de ligações químicas fortes (covalentes, iônico-covalentes ou ligações ácido-base de Lewis).

Os desafios oferecidos pelos materiais híbridos orgânico-inorgânicos são de extremo interesse, tanto para aplicações práticas, quanto para estudos no campo da ciência dos materiais. Através da escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos adequados e de uma síntese controlada, podemos obter um enorme número de combinações de estruturas, gerando materiais com diversas aplicações (GUGLIELMI, 2007).

Gallardo *et al.* (2004) utilizaram recobrimentos híbridos obtidos através o processo sol-gel, utilizando como precursores tetraetoxissilano (TEOS) e metiltrietoxissilano (MTES), para obter proteção contra corrosão em aço inox para aplicações médicas.

Este trabalho aborda o desenvolvimento de recobrimentos e materiais vítreos com propriedade biocida. Em relação à estrutura do trabalho, o Capítulo III aborda uma revisão bibliográfica sobre o processo sol-gel e materiais biocidas. O Capítulo IV refere-se ao desenvolvimento de materiais inorgânicos através da técnica de sol-gel, utilizando como precursor o tetraetoxissilano (TEOS) para a obtenção dos sóis. Para apresentar a propriedade biocida foram introduzidos íons metálicos na forma de nitratos.

No Capítulo V será apresentada a síntese de materiais híbridos, orgânicos e inorgânicos, que necessitam temperaturas inferiores de tratamento e podem gerar recobrimentos com maior espessura quando comparados aos materiais somente de caráter inorgânico. Serão apresentadas três séries de materiais híbridos. A primeira série é referente aos materiais híbridos obtidos com tetraetoxissilano (TEOS) e metiltrietoxissilano (MTES) e será designada como TMT. A segunda série, designada como TMH, refere-se aos materiais obtidos com o tetraetoxissilano (TEOS), 3-3-metacrilóxi-propiltrimetoxissilano (MPS) e 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), com a síntese dividida em duas etapas. Na última série ocorre a introdução de sílica coloidal no sistema TMT, sendo designada como TMTS. Em todas as séries

ocorre a introdução da prata na síntese do material, apresentando assim a propriedade biocida.

O Capítulo VI apresenta a obtenção de vidros de borossilicato de sódio com prata que serão introduzidos nos recobrimentos sintetizados com tetraetoxissilano (TEOS) e metiltrietoxissilano (MTES) na forma de partículas.

No Capítulo VII serão apresentadas as conclusões gerais referentes aos capítulos anteriores.

CAPÍTULO II – JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

2.1 Justificativas

Este trabalho de pesquisa consiste no desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos bactericidas com adição de íons metálicos utilizando o método sol-gel.

O estudo da obtenção desses materiais cerâmicos com propriedades biocidas pode ser justificado pelo elevado índice de contaminação por microorganismos existentes nos mais variados locais, como hospitais, banheiros públicos, aeroportos, podendo ocasionar problemas de saúde pública. A utilização de vidros processados através da técnica sol-gel com propriedades bactericidas visa à utilização desta nova tecnologia para obtenção de produtos com valor agregado. Em relação ao âmbito científico, pode-se destacar que a melhor compreensão do desenvolvimento desses materiais cerâmicos via processo sol-gel pode originar materiais com propriedades mais duradouras.

2.2 Objetivo Geral

O trabalho de pesquisa tem como objetivo geral o desenvolvimento e a caracterização de materiais biocidas obtidos via processo sol-gel com a adição de íons metálicos para a obtenção de recobrimentos e aditivos com propriedades bactericidas e de fácil aplicação.

2.3 Objetivos Específicos

Relacionando os fatores e a inovação tecnológica que envolvem o processamento de materiais cerâmicos via sol-gel, faz-se necessário um desenvolvimento teórico e experimental que fundamente e direcione as diversas etapas do processo. Os objetivos específicos podem ser resumidos em:

- a) Formular materiais com diversos tipos de íons metálicos e avaliar sua propriedade biocida, para a prevenção do crescimento de microorganismos patogênicos;
- b) Estudar o processo sol-gel para obtenção dos vidros bactericidas com adição de íons metálicos;
- c) Obter de sóis híbridos com sílica em sua composição, bem como de suspensões preparadas pela adição de partículas de vidro;
- d) Obter e caracterizar partículas de vidro contendo prata que serão adicionadas aos recobrimentos vítreos.
- e) Desenvolver e analisar formulações de vidros bactericidas via fusão;
- f) Sintetizar recobrimentos inorgânicos via o processo sol-gel que contenham íons metálicos com propriedade biocida em sua composição;
- g) Sintetizar materiais híbridos em nível molecular que contenham prata com atividade bactericida em sua composição;
- h) Avaliar e quantificar as propriedades antimicrobianas dos materiais obtidos;
- i) Adquirir conhecimentos que possibilitem a avaliação das propriedades bactericidas dos materiais obtidos, buscando métodos para sua utilização.

CAPÍTULO III – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um método químico que permite a síntese de materiais vítreos, vitrocerâmicos e cerâmicos a temperaturas muito mais baixas que os métodos de processamento convencionais. Este método envolve reações químicas entre partículas coloidais em um sol ou entre espécies poliméricas em uma solução, para formar uma rede que geleifica. A fase líquida do gel pode ser removida em um processo posterior. O gel seco e poroso resultante pode ser sinterizado a temperaturas relativamente baixas, entre 400°C e 10 00°C, para formar um sólido amorfo e denso (STRAWBRIDGE, 1992).

Entre as vantagens do processo sol-gel pode-se citar a elevada pureza dos compostos obtidos, a diversidade de composições, a estabilidade química e térmica, as baixas temperaturas de densificação necessárias para a obtenção de materiais em comparação com os métodos convencionais, e os diferentes produtos que podem ser obtidos como fibras, recobrimentos, peças monolíticas, pós e membranas. Entretanto, não existem somente vantagens no processo sol-gel. Alguns inconvenientes que a técnica apresenta incluem o alto custo dos materiais de partida e a dificuldade para se obter peças maciças e recobrimentos com uma espessura considerável, devido à elevada contração que o material sofre durante a secagem e a sinterização (MACKENZIE, 1982; SCHIMDT, 1998).

Para se obter materiais através do método sol-gel, podem ser seguidas duas rotas diferentes: rota coloidal ou polimérica.

Na rota coloidal, a síntese baseia-se na dispersão das partículas, isoladas ou misturadas com íons alcalinos ou alcalinos terrosos, em um meio líquido (sol). Logo após, o sol é desestabilizado pela adição de um eletrolítico e ocorre a

formação do gel. O gel é secado lentamente, aquecendo-o até uma temperatura, que varia entre 1000°C e 1400°C, até a formação de um vidro (DURÁN,1986).

A rota polimérica é geralmente a mais utilizada e inicia-se com a seleção dos precursores apropriados para a preparação do sol, os quais podem ser orgânicos (alcóxidos) ou inorgânicos. Os alcóxidos são compostos orgânicos metálicos precursores de monômeros inorgânicos que, na maioria dos casos, são solúveis em solventes comuns (SCHIMDT, 1998). Os alcóxidos dissolvem-se no solvente, que geralmente é um álcool, e depois da adição da água a solução converte-se em um sol, como resultado da formação de pequenas cadeias poliméricas a partir da hidrólise dos precursores.

A reação de condensação das espécies hidrolisadas conduz à geleificação, ou seja, à formação de um sistema composto por um esqueleto sólido e uma fase líquida contínua denominada gel úmido. O processo final consiste em remover o solvente do gel, por evaporação em condições normais (xerogeis) ou em condições supercríticas (aerogeis). Durante a conversão de sol para gel podem ser obtidos recobrimentos, fibras, peças modeladas, pós e membranas. Na maioria dos casos o material final é obtido a partir da sinterização do gel a temperaturas relativamente baixas (400-1000 °C).

De todas as aplicações do processo sol-gel, a obtenção de recobrimentos é talvez a mais promissora (BRINKER, 1996). É possível revestir mediante técnicas simples substratos metálicos, cerâmicos, vítreos e até plásticos, modificando suas propriedades superficiais ou conferindo novas.

3.1.1 Precursores

Os precursores mais utilizados em síntese de materiais através da via sol-gel são os alcóxidos metálicos, que são compostos nos quais os elementos estão unidos na metade da cadeia de um hidrocarboneto através de um oxigênio e apresentam uma alta reatividade na presença de água. Os alcóxidos podem ser derivados de álcoois, hidróxidos metálicos ou ácidos inorgânicos. Os alcóxidos metálicos formam parte dos organos-metálicos e podem ser designados como $M(OR)_n$, onde M é o metal ou semimetal, R é um grupo alquila como CH_3 , C_2H_5 , etc.,

e n é o número de valência do átomo do metal. Atualmente são conhecidos alcóxidos de quase todos os elementos da tabela periódica, destacando os alcóxidos de silício por sua estabilidade e facilidade de obtenção.

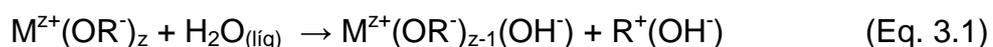
Entre os organos-metálicos os alquialcóxidos ($M(OR)_{n-x}(R)_x$) também podem ser utilizados para a síntese via sol-gel, onde um grupo alquila está unido diretamente ao átomo metálico. Estes grupos não são hidrolisáveis, sendo assim permanecem na estrutura do gel e são eliminados após o tratamento térmico, quando este ultrapassa a temperatura de 500°C. Da mesma maneira pode-se utilizar como precursores formatos, acetatos, sais inorgânicos, etc. (STRAWBRIDGE, 1992).

A seleção dos alcóxidos de partida é importante quando se trata de obter materiais compostos. Isto ocorre porque a solubilidade e reatividade dos alcóxidos variam amplamente, dependendo da eletronegatividade do metal e da sua capacidade de variar seu número de coordenação. A reação de hidrólise é o passo mais importante na conversão dos alcóxidos em óxidos. Devido a facilidade de hidrólise por parte dos alcóxidos estes são bons precursores na técnica sol-gel. Diferentes alcóxidos ou diferentes elementos mostram um amplo intervalo de atividade frente à água, dificultando a preparação de sistemas multicomponentes.

A autocondensação gerada pela mistura de componentes com velocidades diferentes de reação deve ser evitada. Isto é possível durante o processamento pela técnica de hidrólise seqüencial, na qual são adicionados ao sistema diferentes precursores reativos seguindo uma seqüência apropriada ou equiparando as reatividades. Para isto deve-se utilizar precursores apropriados ou alcóxidos duplos (STRAWBRIDGE, 1992; GUGLIELMI, 1988). Outra forma de controlar as velocidades de hidrólise e condensação é a modificação mediante a adição de ligantes multicondensados ou alcoolaminas que formam estruturas do tipo quelatos. Estas espécies criam um efeito estérico ao redor do átomo central e diminuem a capacidade de hidrólise (BRINKER, 1996; GUGLIELMI, 1988). Assim mesmo é possível pré-hidrolisar as espécies que hidrolisam mais lentamente.

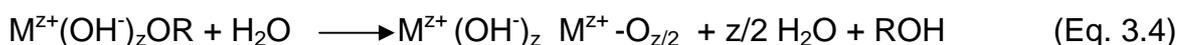
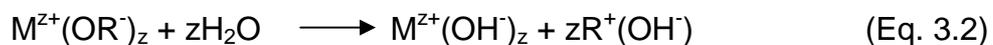
3.1.2 Hidrólise e Condensação

No processo sol-gel a hidrólise é a principal reação que conduz a transformação de precursores alcóxidos em óxidos e pode ser definida como a reação que ocorre quando uma molécula de água interage com o alcóxido, substituindo um ligamento OR por um grupo hidroxila (Eq. 3.1).



Onde M é um metal (Si^{+4} , Al^{+3} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , etc.) e R é um grupo alquila.

Uma vez iniciada a reação de hidrólise, podem ocorrer reações de condensação, levando a formação de óxidos hidratados ou hidróxidos mediante as seguintes reações:



As reações das equações 3.1 a 3.4 podem ocorrer simultaneamente. Sendo assim, é impossível descrever os processos separadamente e impedir as reações de hidrólise e condensação (GUGLIELMI, 1988). Para os alcóxidos de silício, cujas reações são as mais estudadas, a hidrólise ocorre pelo ataque nucleofílico do oxigênio contido na água sobre o átomo de silício em condições básicas (Figura 3.1) e por ataque eletrofílico ao grupo OR em meio ácido (Figura 3.2).

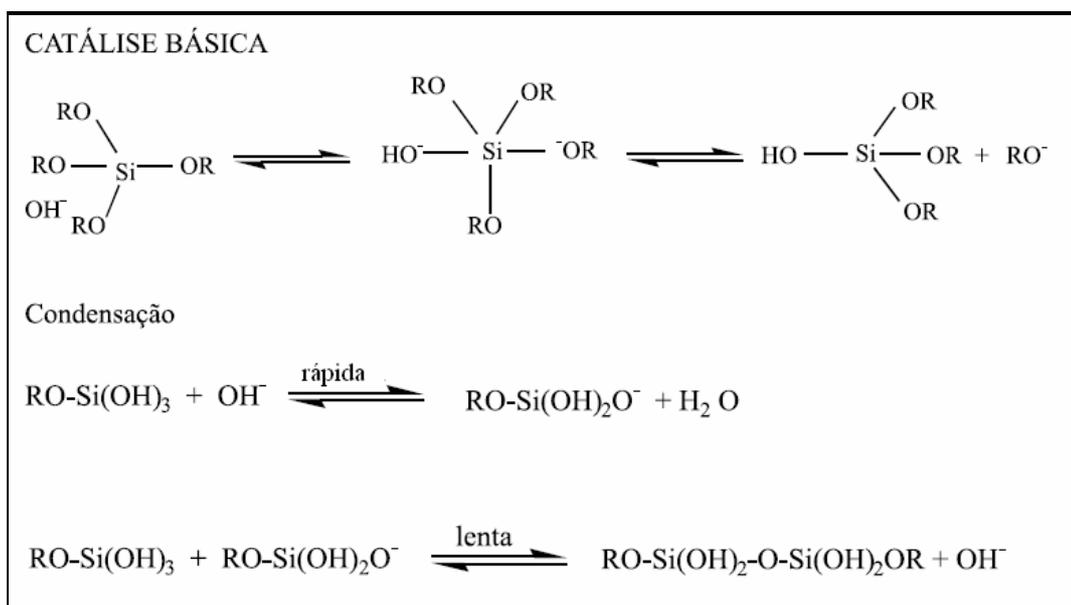


Figura 3.1 - Mecanismo de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS) em meio básico. (BUCKLEY, 1994).

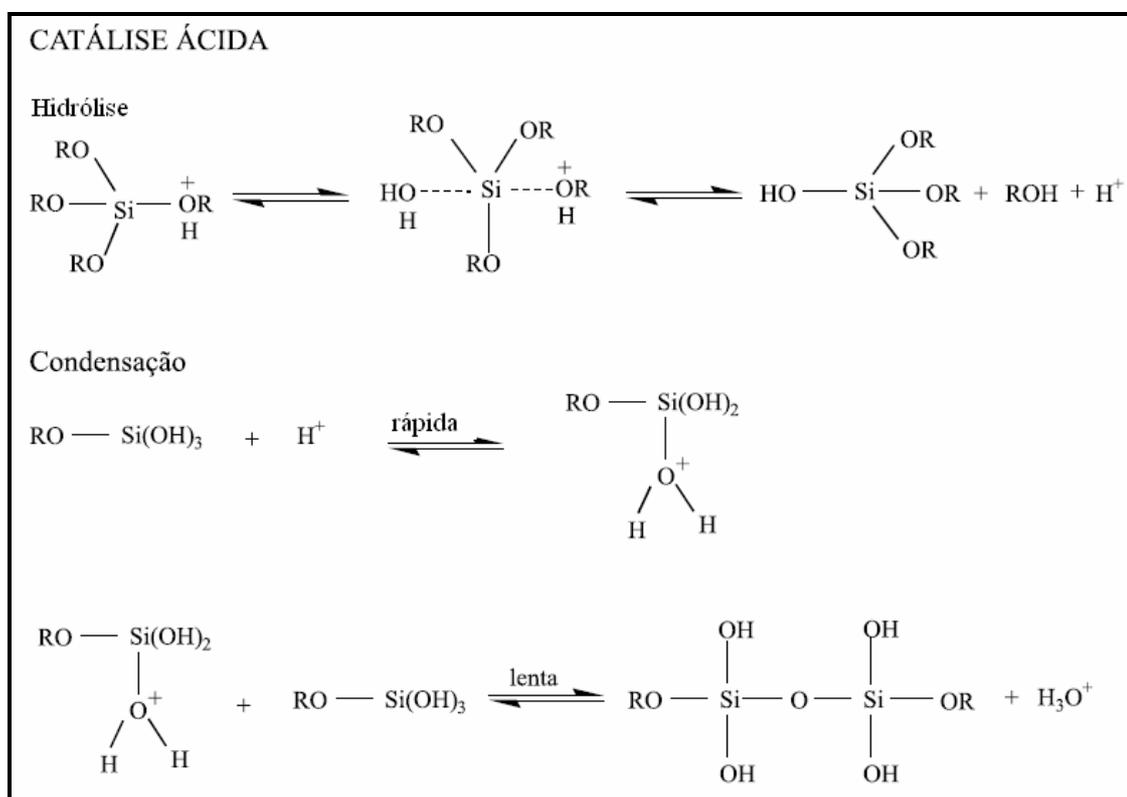
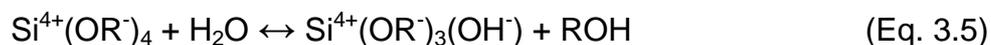
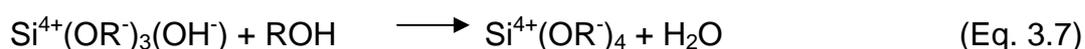
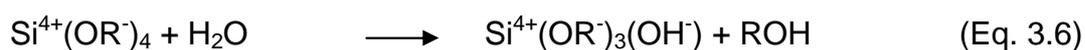


Figura 3.2 - Mecanismo de hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS) em meio ácido. (BUCKLEY, 1994).

Uma vez iniciada a hidrólise, pode-se produzir duas possíveis reações, a condensação de álcool ou a condensação de água (ou suas reações inversas, a alcoólise e a hidrólise) (Eq. 3.5).



Estas reações são afetadas pela relação água/alcóxidos. Brinker (1988) estabeleceu que as relações água/álcool abaixo da estequiométrica favorecem a condensação do álcool (Eq. 3.6), enquanto que as relações maiores favorecem a condensação da água (Eq. 3.7).



O mecanismo de hidrólise de um alcóxido metálico é complexo e é afetado por parâmetros como o solvente, o catalisador, a agitação, a temperatura, os ligantes, os complexantes e o pH. Além disso, a ordem de adição dos componentes ou a velocidade de adição da água podem ser extremamente importantes.

3.1.3 Efeito dos Catalisadores

A hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são utilizados. Os catalisadores mais adequados são ácidos minerais e o amoníaco, mas também utiliza-se o ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos, óxidos de titânio e vanádio (BRINKER, 1988). O mecanismo de reação difere de acordo com os catalisadores utilizados, conseqüentemente são obtidos polímeros de natureza distinta. As diferenças estão nas velocidades relativas de hidrólise dos alcóxidos e conseqüentemente na formação dos silanóis da condensação, formação de cadeias de silicato e entrecruzamento entre as cadeias e a geleificação do sistema.

3.1.4 Transição de Sol a Gel

Segundo Scherer (1998), a geleificação é um evento no qual uma solução perde repentinamente sua fluidez e toma a aparência de um sólido estático. À medida que os polímeros crescem, a viscosidade do sol aumenta, até uma etapa em que as cadeias interconectadas aumentam em relação ao volume de líquido, resultando em um rápido incremento da viscosidade e na formação de um gel elástico. Os fatores que influenciam o tipo de geleificação são a relação água/alcóxido, o pH e a concentração do alcóxido. Outras condições, tais como temperatura, também apresentam um papel importante (JONES, 1989).

O ponto de geleificação é um evento estatístico que indica a primeira aparição de um domínio que se expande no recipiente onde se encontra o sol, mas sem acompanhamento exotérmico ou endotérmico. A evolução química do sistema não é afetada pela geleificação. A composição, estrutura e propriedades do gel continuam mudando com o tempo em um processo denominado envelhecimento (SCHERER, 1998).

3.1.5 Secagem e Tratamento Térmico

Uma vez produzido o gel, o próximo passo é remover os solventes residuais, como o álcool e a água, antes do tratamento térmico. Esta etapa limita a possibilidade de se obter peças monolíticas grandes ou recobrimentos espessos. Estas dificuldades podem ser minimizadas adotando velocidades de secagem muito baixas, períodos muito longos e uma atmosfera controlada durante a evaporação do solvente ou abaixo de condições supercríticas (STRAWBRIDGE, 1992).

A secagem do gel é fortemente influenciada pela estrutura desenvolvida durante o envelhecimento. Se a evaporação é evitada a secagem pode ser retardada. Mas na estrutura do gel segue ocorrendo mudanças físicas e químicas, as quais estão detalhadas a seguir:

- a) Polimerização: onde ocorre o aumento na conectividade da rede do gel;
- b) Síntese: é a contração espontânea do gel com a expulsão do solvente;

c) Engrossamento: é o aumento do tamanho dos poros e redução da superfície específica por dissolução e precipitação;

d) Segregação: é onde ocorre a cristalização ou separação de fases.

Todos esses processos afetam significativamente o gel resultante (BRINKER, 1988).

Durante as etapas iniciais de secagem, a evaporação do líquido dos microporos no gel origina grandes tensões capilares, responsáveis pelo início do gretamento. Estas forças capilares dependem da velocidade de evaporação, que está diretamente relacionada com a pressão de vapor do solvente e inversamente relacionada com o tamanho dos poros. Portanto, poros maiores e uma rede mais forte no gel tendem a reduzir o grau de gretamento (SCHERER, 1997; STRAWBRIDGE, 1992).

Durante as etapas finais da secagem, o gretamento é resultado de uma contração não uniforme na peça. Isso pode ocorrer devido a gradientes de temperatura, falta de homogeneidade de composição e velocidades locais de reação diferentes. Uma distribuição ampla de tamanho de poros é prejudicial, já que os poros pequenos estarão sujeitos a grandes forças dando lugar às forças diferentes as quais geram gretamento. (STRAWBRIDGE 1992; BRINKER, 1982).

Para evitar os problemas derivados da secagem ou de uma velocidade de secagem não adequada são utilizados agentes químicos de controle de secagem (*drying control chemical*, DCCA), como metilformamida, etilenoglicol e dimetilacetoamida (SCHERER, 1998; STRAWBRIDGE, 1992, UCHIDA, 1994)

No tratamento térmico o gel seco é tratado para ser convertido em um vidro. Esta conversão requer um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Sob certas condições, pode-se necessitar maiores temperaturas, entretanto sempre abaixo das temperaturas empregadas na fusão tradicional. Durante esta conversão ocorrem as seguintes transformações químicas e estruturais: dessorção física da água e solventes das paredes dos microporos, carbonização e combustão de grupos orgânicos residuais, condensação-polimerização, relaxação do volume e sinterização viscosa, as últimas três conduzem a densificação da peça.

3.1.6 Recobrimentos Obtidos pela Técnica Sol-Gel

A obtenção de recobrimentos é uma das aplicações mais promissoras e de mais fácil aplicação comercial da tecnologia sol-gel. Já existe no mercado uma ampla quantidade de aplicações de recobrimentos obtidos pela técnica sol-gel, que são predominantemente óticas. Entre as mais importantes pode-se citar os recobrimentos sobre vidros que controlam a passagem da radiação solar, espelhos retrovisores com recobrimentos que melhoram o contraste e reduzem a intensidade da luz, películas anti-reflexo sobre células solares de silício e produção de películas coloridas pela incorporação de metais de transição. (STRAWBRIDGE, 1992; BRINKER, 1991).

Uma aplicação cada vez mais utilizada desses recobrimentos é a proteção de substratos. São conhecidos recobrimentos depositados como barreiras contra a umidade e difusão, para aumentar a resistência à fratura, ao risco e desgaste, como isolante térmico e elétrico. São depositados recobrimentos sol-gel na proteção de partes de motores submetidos a altas temperaturas, tradicionalmente recobertos pela técnica de pulverização por plasma e atualmente por meio da técnica sol-gel, como uma alternativa mais econômica.

Os metais recobertos com capas sol-gel protegem as superfícies da ação de ácidos e da oxidação. Estes recobrimentos devem ser impermeáveis às substâncias corrosivas e inertes. Igualmente, a proteção mecânica de substratos cerâmicos pode ser obtida por meio de recobrimentos sol-gel. A função da capa é preencher os defeitos da superfície retardando a iniciação de fraturas (BRINKER, 1996).

No processo de obtenção de recobrimentos por sol-gel, as soluções precursoras são depositadas sobre um substrato através de vários métodos, dentre os quais se incluem a centrifugação, a pulverização e a imersão, sendo esta última técnica a mais simples e utilizada.

Os recobrimentos sobre diversos materiais podem ser utilizados para diferentes propósitos como proteção à corrosão, barreiras térmicas, películas repelentes de água, ou para melhorar a resistência ao risco. Existe uma ampla bibliografia sobre recobrimentos via sol-gel, porém com enfoque no comportamento de películas biocidas o material é escasso. Os diversos tipos de recobrimentos

podem ser classificados de acordo com a composição e o tipo de substrato. Assim, pode-se destacar trabalhos com recobrimentos inorgânicos, orgânicos e híbridos (orgânico-inorgânicos) sobre diversos tipos de ligas metálicas, vidros ou polímeros.

3.1.6.1 Recobrimentos Inorgânicos

Os primeiros estudos realizados por Sanctis *et al.* (1990), avaliaram recobrimentos de silício em aço inoxidável obtidos pelo método sol-gel com propriedades de resistência ao ataque de ácido nítrico e oxidação pelo ar. Muitos estudos desaconselham este tipo de recobrimento para a proteção contra corrosão devido à aparição inevitável de gretas ou defeitos (DAMBOREA, 1995).

Estabelecendo a relação entre a espessura dos recobrimentos e sua qualidade, quanto maior sua espessura, maior é a probabilidade de desenvolver fraturas. Cada tipo de composição de recobrimento apresenta uma espessura crítica acima da qual apresentará fraturas. Alguns estudos alcançaram recobrimentos de SiO₂ com espessura entre 600 e 2000 nm.

3.1.6.2 Recobrimentos Orgânico-Inorgânicos

Devido à pequena espessura dos recobrimentos inorgânicos, vários estudos desenvolveram recobrimentos híbridos que conservam grupos alquila em sua estrutura até a temperatura de 500°C, oferecendo vantagens como maior espessura, diminuição da contração e menor coeficiente de expansão térmica.

Innocenzi *et al.* (1994) obtiveram recobrimentos de silício a partir de misturas de tetraetoxissilano (TEOS) e metiltrióxissilano (MTES). Com esta metodologia puderam depositar capas de SiO₂ de espessuras de 2000nm sem gretas. Galliano *et al.* (1998) obtiveram recobrimentos híbridos de silício e de silício-fostato de cálcio sobre aço inoxidável 316L com a finalidade de demonstrar seu caráter protetor e avaliar sua possível bioatividade.

Chou (2003) obteve recobrimentos híbridos de silício sobre aço inoxidável 304 e 306 a partir de misturas de tetraetoxissilano (TEOS) e 3-3-metacrilóxi-propiltrimetoxissilano (MPS) em lugar do metiltriethoxissilano (MTES). Com a finalidade de conservar o caráter orgânico destes recobrimentos o tratamento térmico é realizado até 300°C, durante 30 minutos, obtendo espessuras de até 2000nm.

Além dos trabalhos já citados, existe outra série de trabalhos que envolvem o desenvolvimento de recobrimentos com uma maior quantidade de orgânicos e que tem como objetivo substituir os cromatos dos recobrimentos sobre alumínio para aplicações na indústria automobilística. Os íons de cromatos (Cr^{+6}) representam um alto risco ao meio ambiente e é necessário substituí-los, pois seu uso será proibido na União Européia a partir de 2008. Devido seu caráter mais orgânico, estes recobrimentos são tratados a temperaturas mais baixas que as dos recobrimentos inorgânicos.

Meinert (2004) utilizou recobrimentos cerâmicos para aço inoxidável com e sem prata. Os recobrimentos cerâmicos de 500 nm de espessura apresentaram um bom comportamento frente à corrosão. Os recobrimentos com prata diminuíam a resistência à corrosão.

3.1.6.3 Recobrimentos Biocidas

No campo dos recobrimentos, o método sol-gel apresenta as melhores perspectivas para o desenvolvimento de recobrimentos biocidas, devido a uma série de características vantajosas comparadas com outras técnicas de deposição: boa aderência, aplicação simples, mínimos problemas de secagem, baixas temperaturas de densificação e possibilidade de funcionalizar a película mediante a incorporação de íons metálicos, partículas de vidros biocidas ou a presença de materiais orgânicos biocidas.

Dentre as técnicas de deposição de capas por sol-gel, a imersão- extração é a mais simples e também a mais utilizada. Esta técnica consiste em submergir o substrato em uma solução e extraí-lo a uma velocidade controlada que determina a espessura da capa formada. A incorporação de partículas nas soluções precursoras

apresenta-se como uma boa opção para introduzir a propriedade bactericida no recobrimento.

3.1.6.4 Processo de Obtenção do Recobrimento por Imersão

Na técnica de imersão um substrato é submergido em uma solução e extraído à velocidade constante. O processo pode dividir-se em cinco etapas (BRINKER, 1990; GUGLIELMI, 1990): imersão, extração, deposição, drenagem e evaporação (Figura 3.3). Com a utilização de solventes voláteis a evaporação ocorre simultaneamente com as etapas de extração, deposição e drenagem.

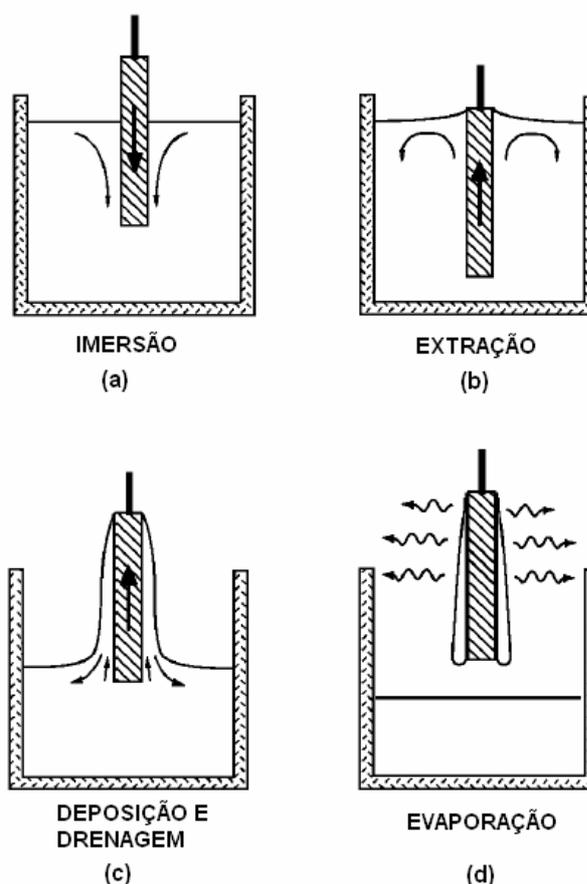


Figura 3.3 - Estágios do processo de deposição por imersão e extração do substrato (BRINKER, 1990).

A etapa mais importante no processo de deposição é a extração. O substrato deve ser extraído do líquido de maneira vertical a uma velocidade constante, estabelecendo assim um regime estacionário na superfície do líquido.

Como conseqüência do regime estacionário a superfície divide-se em capas, uma capa interior que se adere ao substrato e uma capa exterior que retorna ao recipiente, representado na figura 3.4, onde U é a velocidade de extração, “ e ” a espessura do filme, E o ponto de estagnação e δ camada de fronteira (entre o filme e o interior da solução).

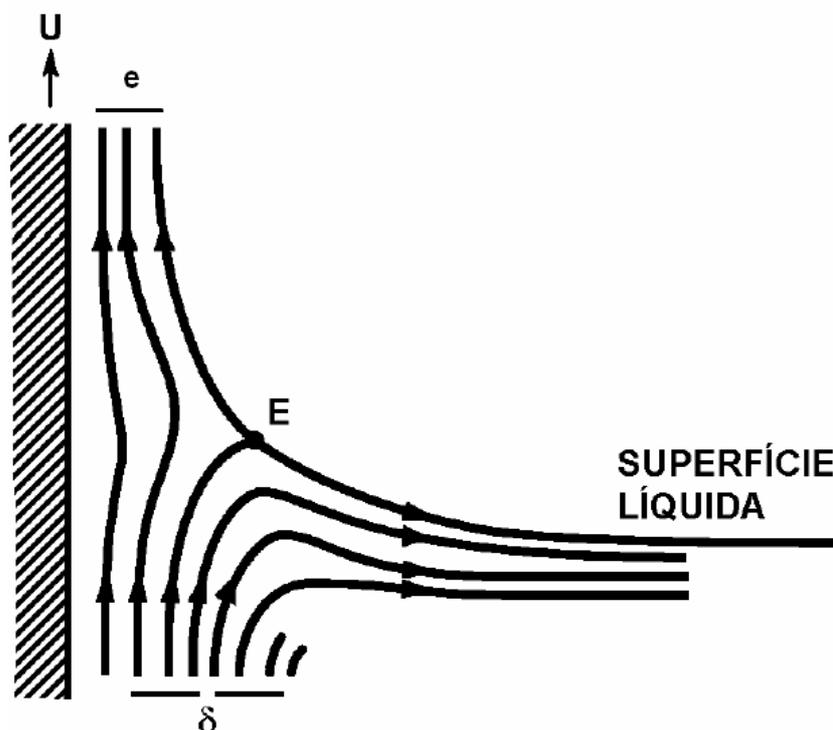


Figura 3.4 - Esquema do fluxo de líquido durante as etapas de deposição e drenagem U = velocidade de extração, e = espessura da capa depositada, E = ponto de estagnação, δ = camada de fronteira (entre o filme e o interior da solução) (BRINKER, 1991).

A espessura da capa depositada está relacionada com a posição da divisão aerodinâmica entre as duas capas, na qual estão envolvidos seis tipos de forças (BRINKER, 1996):

a) A força de arraste entre a solução e o substrato à medida que o substrato se move até o alto, é diretamente proporcional à viscosidade do sol (η) e a velocidade de extração (U) e inversamente proporcional à espessura da capa depositada (e);

b) A força da gravidade, que é proporcional à densidade do líquido (ρ) e à aceleração gravitacional (g);

c) A força resultante da tensão superficial no menisco côncavo (γ_{LV});

d) A inércia da superfície do líquido chegando à região de deposição;

e) O gradiente de tensão superficial;

f) As interações entre substrato e a fase líquida, quando a espessura da película não é maior do que 1000 nm.

Quando a viscosidade do líquido e a velocidade de extração do substrato são suficientemente altas, a espessura da capa depositada sobre o substrato depende somente das forças a e b e pode ser definida como (BRINKER, 1996):

$$e = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Onde a constante c_1 é aproximadamente 0,8 para fluidos newtonianos, “e” a espessura da capa depositada, η a viscosidade do sol, U a velocidade de extração, ρ a densidade do líquido e g a aceleração gravitacional.

Quando a velocidade do substrato e a viscosidade do líquido são baixas, como ocorre nos processos sol-gel, a espessura da capa depositada é controlada pela relação entre a força de arraste e a tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}), segundo a expressão proposta por Landau e Levich (BRINKER, 1991):

$$e = \frac{0.94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Com as soluções de sol-gel, o líquido começa a transformar-se ao entrar em contato com a atmosfera de processamento. O solvente começa a evaporar e a água do ambiente difunde-se dentro do líquido, que volta cada vez mais concentrado nos óxidos precursores e na água. As reações químicas aceleram-se e ocorre a

geleificação. Durante a secagem e o tratamento térmico ocorre a eliminação do solvente e da água, a policondensação, e a capa se transforma em um recobrimento de óxidos.

Geralmente quando se utiliza sóis derivados de alcóxidos é difícil produzir capas sem gretas e sem defeitos com espessura maiores que 500 nm (STRAWBRIDGE, 1992; GUGLIELMI, 1990). Isso pode ocorrer devido à contração diferencial da capa durante a secagem, diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre a capa e o substrato, tensões intrínsecas do recobrimento ou rugosidade e falta de homogeneidade na superfície.

3.1.6.5 Secagem dos Recobrimentos

A evolução estrutural das capas obtidas por sol-gel é diferente em muitos aspectos dos géis obtidos em massa. Os processos químicos que ocorrem na hidrólise e condensação são os mesmos, mas no caso das capas, ambos podem ser prejudicados na etapa de deposição, ocorrendo simultaneamente a geleificação e a secagem. Como consequência da secagem quase instantânea das capas, o processo de envelhecimento do gel responsável pela estrutura final da peça não é relevante.

Toda seqüência de formação do gel na capa completa-se em tempos muito inferiores aos requeridos para um gel mássico, resultando em uma estrutura mais compacta e menos ramificada.

Durante a secagem, tanto pela velocidade que se desenvolvem nas diferentes etapas como pela adesão ao substrato, aparecem importantes tensões de corte.

O aumento da concentração de sólidos que resulta da secagem conduz à formação de um gel elástico ou viscoelástico. Uma maior evaporação provoca o aumento na tensão capilar no líquido P, e essa tensão é equilibrada por tensões compressivas na fase sólida, causando uma contração na espessura da capa. A máxima tensão capilar ocorre em um ponto crítico, quando o menisco entra nos

poros e o raio de curvatura do menisco (r_m) se relaciona ao raio dos poros (r_p) com a seguinte equação (BRINKER, 1996):

$$r_m = \frac{r_p}{\cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Onde θ é o ângulo de contato. A tensão na superfície de secagem é dada pela equação de Laplace:

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p} \quad (\text{Eq 3.16})$$

Onde r_p tem dimensões moleculares e P_{\max} pode ser muito grande.

A partir do ponto crítico a estrutura já não é tão flexível e a contração está muito limitada, pois o raio de curvatura da superfície de secagem diminui. Assim, quanto mais rígido é o material, a contração cessa antes da secagem, originando recobrimentos mais porosos (SAKKA, 1994).

Quando as películas estão secando contraem de volume. Uma vez que as capas estão fixas ao substrato e ficam impossibilitadas para contrair na direção paralela, a redução no volume traduz-se em uma diminuição da espessura. Quando o recobrimento solidifica e as tensões não podem relaxar-se por fluência, desenvolvem-se tensões de tração no plano do substrato, cujo valor se calcula mediante a equação (BRINKER, 1996):

$$\sigma = \frac{\left(\frac{E_y}{1-\nu} \right)}{\left(\frac{f_s - f_r}{3} \right)} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Onde E_y é o módulo de Young, σ é a tensão de cisalhamento, ν é o coeficiente de Poisson, f_s a fração volumétrica de solvente no ponto de solidificação e f_r a fração volumétrica do solvente residual no recobrimento seco.

Scherer (1998) postula que as tensões na capa são similares às tensões no líquido, $\sigma \approx P$, onde σ é a tensão de cisalhamento. Apesar dessas tensões elevadas é comum observar que os recobrimentos não se fissuram quando a espessura está abaixo de um valor crítico $e_c \approx 500 - 1000$ nm.

Para películas que se aderem bem ao substrato, a espessura crítica (e_c) para a propagação de fissuras ou o crescimento de gretas é dada pela equação (SCHERER, 1998):

$$e_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma\Omega} \right)^2 \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Onde K_{IC} é o fator crítico de intensidade de tensões, σ é a tensão de cisalhamento e Ω é uma função que depende da relação entre o módulo elástico do recobrimento e do substrato (em películas $\Omega = 1$). Para espessuras menores que e_c , a energia requerida para propagar a fissura é maior que a ganha pela liberação de tensões e não se observa o gretamento (SAKKA, 1994). A espessura crítica não é o único parâmetro que muda com as variáveis do processamento e com a composição do recobrimento.

Na prática, pode-se evitar o gretamento de uma película diminuindo a espessura da mesma, agregando controladores de secagem (DCCA) ou plastificantes que diminuam a rigidez da película e permitam absorver tensões residuais.

Assim mesmo é possível aumentar a espessura crítica fazendo misturas de alquilalcóxidos e alcóxidos para diminuir o grau de entrecruzamento e aumentar o grau de hidrofobicidade mediante os grupos orgânicos que não hidrolisam (INNOCENZI, 1994).

3.1.6.6 Adesão dos Recobrimentos ao Substrato

Para a obtenção de recobrimentos de sol-gel com boa aderência ao substrato, deve haver uma ligação química entre a capa e o substrato recoberto. A adesão do recobrimento ao substrato é alcançada pela formação de ligações químicas $-M-O-M'$ - ativadas pelo aquecimento a uma certa temperatura, onde M e M' são íons metálicos da capa e do substrato, respectivamente. Para os substratos metálicos esta ligação forma-se através de uma fina camada de óxido. A formação da ligação em altas temperaturas é favorecida pela presença de grupos MOH e M'OH nas superfícies de contato com a película e o substrato.

3.1.6.7 Tratamento Térmico dos Recobrimentos

A sinterização dos recobrimentos e a adesão definitiva ao substrato são realizadas mediante o tratamento térmico a distintos tempos e temperaturas. Em uma primeira etapa, durante a secagem a baixa temperatura, os solventes e a água são eliminados. Com o aumento da temperatura tem-se a eliminação de materiais orgânicos e a produção de ligações cerâmicas. Eventualmente pode ocorrer a sinterização e/ou cristalização do recobrimento.

Durante o tratamento térmico de densificação existe uma competição entre os processos de densificação e cristalização, devido às forças que impulsionam estes processos serem diferentes e ocorrerem em diversos momentos do tratamento térmico. Se o aquecimento é suficientemente rápido e o tempo de permanência onde se favorece a cristalização é reduzido, obtém-se uma alta densificação. Entretanto, devido à presença de grupos OR (não ligados) retidos na rede por causa de uma condensação incompleta das espécies precursoras, a viscosidade do sistema pode ser reduzida, afetando seu comportamento. Conseqüentemente não é possível prever velocidades de cristalização ou densificação.

Os recobrimentos de sol-gel são normalmente depositados à temperatura ambiente. Depois que ocorrem a geleificação e a secagem os recobrimentos são

tratados a uma temperatura de aproximadamente 500°C para sua densificação. Durante este tratamento a capa sofre uma grande contração. Se a adesão ao substrato é boa, origina-se uma tensão que se soma a tensão térmica.

Durante a etapa de resfriamento existem duas possíveis situações. Se a temperatura do tratamento foi suficiente para relaxar as tensões na capa e se a expansão térmica do substrato é maior que a da capa, esta fica sobre compressão depois do resfriamento. Por outro lado, se as tensões foram relaxadas durante o tratamento térmico, o estado de tensão final (depois do resfriamento) dependerá de como a contração térmica reduz a tensão inicial. Estas tensões finais podem gerar fraturas que representam uma limitação quando o objetivo é utilizar o recobrimento como protetor (INNOCENZI, 1992).

3.2 Materiais Biocidas

Muitos dos metais pesados são essenciais para o crescimento de microorganismos e para funções enzimáticas a concentrações muito baixas. Entretanto, em altas concentrações os metais pesados podem ser muito tóxicos aos microorganismos devido a sua capacidade de desnaturar proteínas, e também formar compostos tóxicos dentro das células (NIES, 1999).

A prata e seus compostos são utilizados há muito tempo como agente antimicrobiano. Seu efeito medicinal é conhecido desde 1000 a.c., e antes desta época vasos de prata ou cobre eram utilizados para conservar a potabilidade da água (RUSSELL, 1994). A prata na sua forma iônica é bactericida ou bacteriostática, fungicida e letal para o vírus da herpes.

Estudos realizados por von Naegeli em 1893 demonstraram que a prata foi um excelente agente biocida na forma iônica a concentrações de aproximadamente $9,2 \times 10^{-9}$ M (RUSSELL, *et al.*, 1994).

Um conceito que se utiliza freqüentemente em estudos de toxicidade dos metais pesados é a concentração mínima inibitória (CMI), que é definida como a menor concentração do metal necessária para inibir o crescimento bacteriano.

(FILALI, 2000). As bactérias podem ter diferentes respostas frente a um mesmo metal pesado, dependendo de sua cepa.

Geralmente são três os mecanismos de ação de um metal bactericida, porém os mesmos não são perfeitamente compreendidos. O primeiro é o efeito que os metais exercem sobre as proteínas, quando aqueles podem unir-se a parede da bactéria produzindo mudanças na integridade da membrana citoplasmática e inibindo as enzimas da membrana pela interação com grupos tiol, causando assim danos na estrutura da membrana. A união dos metais com grupos tiol inativa as proteínas, podendo afetar a cadeia respiratória da bactéria (RUSSEL, 2002).

O segundo efeito é a ação que os metais exercem sobre os ácidos nucléicos, interagindo com estes através de grupos fosfatos, causando a inativação da bactéria. No terceiro efeito, o metal age de forma a desequilibrar o processo de auto-regulação que mantém a estabilidade funcional na bactéria, processo este conhecido como homeostase (RUSSEL, 2002).

Devido às diferenças na estrutura e na composição das camadas externas da parede celular das bactérias, ocorre uma diferença em termos da susceptibilidade aos biocidas nestes microorganismos. A estrutura da parede celular para as bactérias gram-negativas atua como barreira impermeabilizante e é responsável pela resistência intrínseca destes microorganismos aos compostos bactericidas, comparado com as bactérias gram-positivas. As figuras 3.5 e 3.6 apresentam a estrutura da parede celular de bactérias gram-negativas e gram-positivas, respectivamente. Tais estruturas são as principais fontes de estudos da eficácia e dos mecanismos de ação de materiais biocidas.

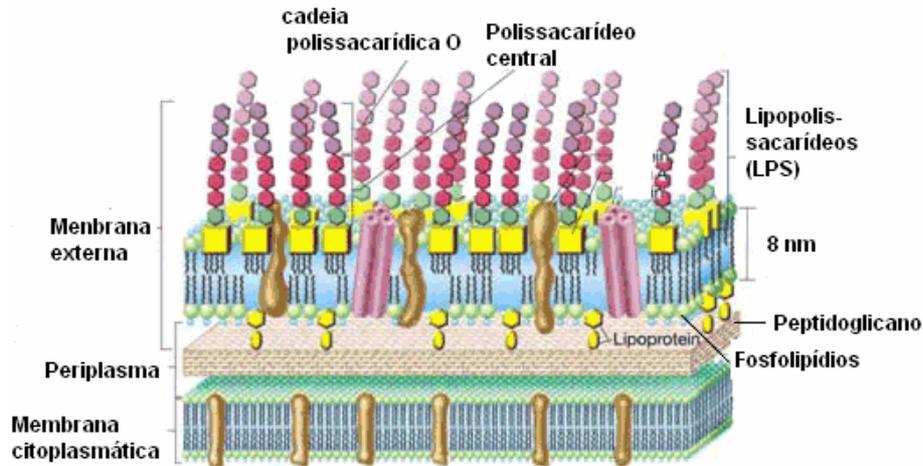


Figura 3.5 - Estrutura da parede celular de bactérias gram-negativas (MADIGAN, 2003).

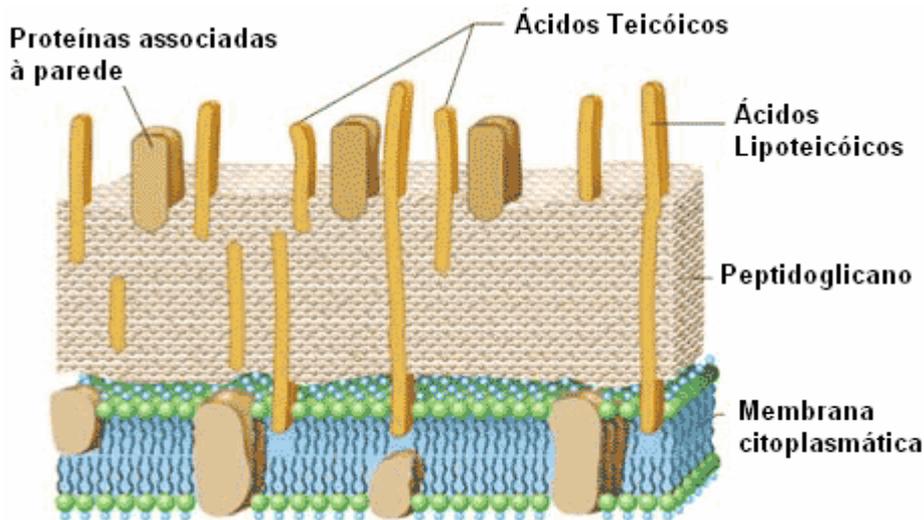


Figura 3.6 - Estrutura da parede celular de bactérias gram-positivas (MADIGAN, 2003).

A maioria dos metais pesados precisa entrar na célula para exercer seu efeito fisiológico ou tóxico. Para isto os microorganismos desenvolveram mecanismos que permitem a entrada dos íons dentro da célula. Existem dois sistemas diferentes para os íons dos metais pesados: um é rápido e inespecífico e é conduzido somente por um gradiente quimioestático através da membrana citoplasmática da bactéria e não requer o consumo de energia na forma de ATP (adenosina trifosfato). O segundo sistema é mais lento e específico e utiliza a hidrólise do ATP como fonte de energia. Do ponto de vista energético o primeiro é mais eficiente.

Uma vez dentro da célula, os cátions dos metais pesados, especialmente os de número atômico grande, tendem a se unir com os grupos –SH e assim inibir a atividade enzimática. Outros cátions podem interagir com íons fisiológicos inibindo sua função. A prata reage fortemente com os grupos tióis (sulfidro, –SH) na parede da bactéria, entretanto eles podem estar na estrutura ou proteínas funcionais (enzimas). A prata também produz mudanças estruturais na parede da bactéria e interage com os ácidos nucleicos (RUSSELL, *et al.*, 1994).

Em seus estudos, Sondi *et al.* (2004) demonstraram que nanopartículas de prata apresentaram-se eficientes como agente bactericida para *Escherichia coli*, entretanto ressalta que são necessários outros estudos para avaliar a propriedade biocida de nanopartículas de metais para outras bactérias gram-positivas e gram-negativas.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS INORGÂNICOS

Os procedimentos experimentais relacionados neste capítulo foram executados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, bem como no Instituto de Cerâmica y Vidrio (ICV), do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC), localizado em Madri, na Espanha.

Para a realização do presente trabalho foram utilizados os métodos de síntese, preparação de amostras e as técnicas de caracterização que serão descritas a seguir.

4.1 Introdução

Para o desenvolvimento de materiais com característica biocida foram preparados sóis inorgânicos e híbridos com a adição de íons metálicos. As sínteses dos sóis inorgânicos e orgânicos serão descritas em itens distintos, pois os reagentes e o mecanismo que governa a síntese são diferentes.

Os sóis estáveis e reativos foram preparados a partir de diferentes alcóxidos, que servem como fonte de silício, em função da característica final do material que foi desenvolvido. A figura 4.1 apresenta a estrutura química dos alcóxidos utilizados nos experimentos dos materiais inorgânicos e híbridos.

Os sóis obtidos foram utilizados tanto para obter recobrimentos vítreos, como aditivos vítreos biocidas. Para servirem como aditivos, os sóis passaram por um processo de geleificação e secagem a uma temperatura específica para cada tipo de gel. O tratamento térmico também variou conforme a composição. Os parâmetros que serão estudados para cada tipo de material obtido variam

dependendo do tipo de sol a ser desenvolvido, portanto, para cada tipo de sol serão listados os parâmetros a serem avaliados.

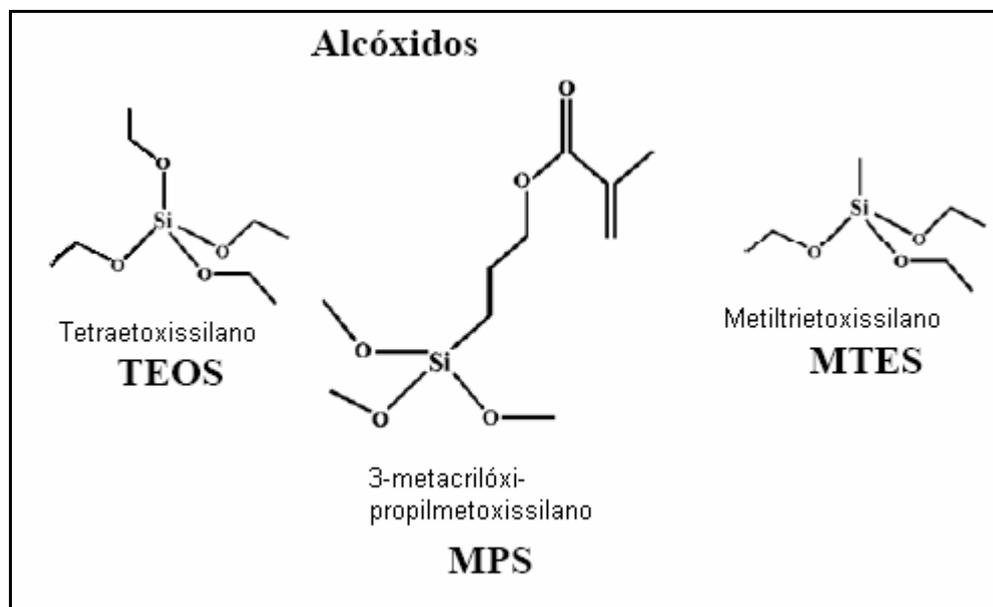


Figura 4.1 - Estruturas químicas dos reagentes utilizados na preparação das soluções inorgânicas e híbridas.

4.2 Sínteses

Os sistemas designados como sóis inorgânicos referem-se aos sóis obtidos utilizando somente tetraetoxissilano, obtendo assim materiais com característica inorgânica. Para introduzir a propriedade biocida foram incorporados metais pesados na composição dos sóis. Todos os sóis também foram desenvolvidos sem a presença dos íons metálicos, a fim de estudar seu comportamento e a influência nas propriedades dos vidros e recobrimentos.

Para os materiais inorgânicos foram preparados sóis utilizando somente tetraetoxissilano (TEOS, ABCR 98%), como fonte de silício. Primeiramente foi avaliado o parâmetro de relação molar entre água e TEOS para desenvolver um sol base para a incorporação dos íons metálicos. Foi fixada uma concentração de 180 g/L de SiO_2 calculada em relação a Si aportado no TEOS, determinada em experimentos prévios. Foi utilizada uma solução aquosa de HNO_3 0,1N para produzir

a hidrólise e a condensação completa. Para Klein (1998), um passo crítico do processo sol-gel é a desagregação de aglomerados de partículas hidrolisadas durante a adição do ácido adequado. As forças repulsivas desenvolvidas entre as partículas durante a introdução do ácido promovem a desagregação e a formação do sol estável.

A escolha dos metais prata, zinco, cobre, cobalto, cromo e manganês foi baseada em trabalhos encontrados na literatura que apontam seu efeito biocida para diversos microorganismos (AVENT, *et al.*, 2003, CHUNG, *et al.*, 2006, KIM, *et al.* 1998, HANSEN, *et al.*, 1998). Para introduzir o agente biocida na composição dos sóis foram incorporados individualmente nitrato de prata (AgNO_3 , Fluka 99%), nitrato de manganês hexahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98%), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99%), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98%), nitrato de cromo nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99% Aldrich) e nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98%). Para cada metal foram estudadas concentrações distintas, a fim de introduzir a maior concentração de íons metálicos e produzir um sol estável. As concentrações foram calculadas considerando a relação M/Si, onde M é o íon metálico ($\text{M} = \text{Ag}^+$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e Co^{2+}).

Para a prata foram estudadas relações molares de Ag/Si de 0,005, 0,01, 0,03 e 0,05, designadas com T-Ag0,5, T-Ag1, T-Ag3 e T-Ag5, respectivamente. Para os outros metais (Cu, Mn, Zn, Cr, Co) foram utilizadas relações molares M:Si de 5:95, 10:90 e 20:80 baseadas em trabalhos de Durán (1986, 1988), que serão designadas neste trabalho com TM-5, TM-10, TM-20, respectivamente.

A hidrólise do sol de TEOS foi realizada a 50°C em um reator fechado com agitação magnética, ilustrado na figura 4.2. Para o cobre foi necessário um estudo para otimizar o tempo de condensação, pois este metal interfere na reação de hidrólise e na condensação do TEOS.



Figura 4.2 - Aparato para a síntese dos sóis

A figura 4.3 apresenta a seqüência dos passos para a obtenção dos sóis inorgânicos.

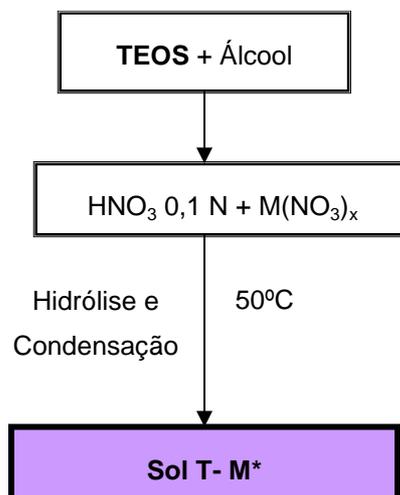


Figura 4.3 - Esquema do processo de preparação dos sóis de tetraetoxissilano (TEOS).

* M = Ag, Cu,Cr, Co, Mn e Zn

4.2.1 Caracterização dos Sóis

A seguir são descritas as metodologias utilizadas para caracterizar os sóis obtidos.

4.2.1.1 Estabilidade dos Sóis

Para medir as propriedades reológicas dos sóis e das suspensões foi utilizado um viscosímetro reômetro rotacional RS50 (Haak, Alemanha). Este viscosímetro rotacional consta de um vaso de medição e um rotor de cone duplo de 60 mm de diâmetro (Sensor DC60/2^o), submerso a aproximadamente 5 mL do fluido. A peça que contém a amostra é mantida fixa e a peça interior roda, aplicando-se uma velocidade de cisalhamento ou esforço registrado através de um sensor. O método utilizado foi a velocidade de cisalhamento controlada (Controlled Rate, CR), que é baseada na aplicação de um gradiente de velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), registrando o esforço ou tensão de cisalhamento (σ). A relação de ambos os parâmetros define a viscosidade (η), medida em Pa.s.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A medida da viscosidade e sua relação com a velocidade de cisalhamento determina o comportamento reológico da suspensão. Esta relação é visualizada claramente no gráfico de Esforço (σ) versus Velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), chamado “curvas de fluxo” ou Viscosidade (η) versus Velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), denominadas “curvas de viscosidade”. Estas curvas mostram como o material muda em resposta à deformação contínua. De acordo com a forma da curva determina-se o comportamento reológico do fluido.

4.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental bem estabelecida na área da química analítica, que serve tanto para a realização de trabalhos de rotina e de controle de qualidade, quanto para a elucidação de estruturas moleculares razoavelmente complexas.

A espectroscopia molecular é baseada na interação entre a radiação eletromagnética e as moléculas. Dependendo da região do espectro em que se trabalha e da intensidade de energia da radiação utilizada (caracterizada pela sua longitude e número de onda), esta interação será de diferente natureza: excitação dos elétrons, vibrações moleculares e rotações moleculares. Ao absorver a radiação infravermelha a molécula muda seu estado de energia vibracional e rotacional. No caso de espectro de infravermelho (IR) de amostras sólidas e líquidas, somente são consideradas as mudanças entre os estados de energia vibracional (FARALDOS, *et al.*, 2003).

Quando a radiação incide sobre a amostra, esta pode sofrer diferentes fenômenos: absorção, transmissão e reflexão. A medida mais comum no infravermelho é aquela que está baseada na absorção. Nela a intensidade de absorção da luz, ou absorbância (A), é calculada mediante a equação:

$$A = -\log T = \log \frac{I_o}{I_T} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde I_T é a intensidade de luz transmitida, I_o é a intensidade de luz incidente e T a transmitância (BELL, 1972).

Um espectro de infravermelho corresponde a uma representação gráfica da intensidade de radiação infravermelha medida em função do número de onda. No eixo das abscissas é representado o número de ondas, habitualmente no intervalo de 4000 e 400 cm^{-1} (IR médio) e em ordem decrescente. Nos eixo das ordenadas representa-se geralmente a absorbância ou a transmitância.

A análise dos espectros de infravermelho foi utilizada neste trabalho para acompanhar a síntese dos materiais pelo processo sol-gel e determinar, mediante a análise do produto reagido, o final da reação e a possível presença de substâncias não reagidas.

A investigação utilizando espectros de FTIR das amostras foi realizada com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do processo ao comparar espectros de conjuntos de amostras similares.

Neste trabalho foram realizadas análises em amostras sólidas e líquidas. O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros foi um espectrofotômetro FT-IR (por transformada de Fourier) Perkin Elmer Spectrum 100. As medidas foram realizadas em uma faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, em transmitância, com uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.3 Obtenção dos Recobrimentos

4.3.1 Substratos

Para medir a espessura das capas e realizar ensaios microbiológicos foram utilizados como substratos porta-objetos de vidros de $2 \times 7 \text{ cm}^2$.

Os substratos foram lavados cuidadosamente com água destilada e detergente, logo após foram tratadas em ultra-som com etanol durante 10 minutos e conservados em etanol até o momento de serem recobertos.

4.3.2 Processo de Imersão

O método empregado para a obtenção dos recobrimentos foi o processo de imersão, conhecido como *dip-coating*, que consiste na imersão do substrato em um sol e posterior extração do mesmo na forma vertical a uma velocidade constante. O equipamento que permite controlar a velocidade de subida e descida das amostras trabalha no intervalo de 4 e 65 cm/min. (Figura 4.4). Os recobrimentos realizados

neste trabalho foram depositados com uma velocidade de extração variável, para determinar sua espessura crítica. Para os recobrimentos inorgânicos foram testadas velocidades de 5 a 32 cm/min. Após a deposição do recobrimento foi realizada uma observação visual da homogeneidade e da presença de franjas de estratificação para a classificação dos mesmos.

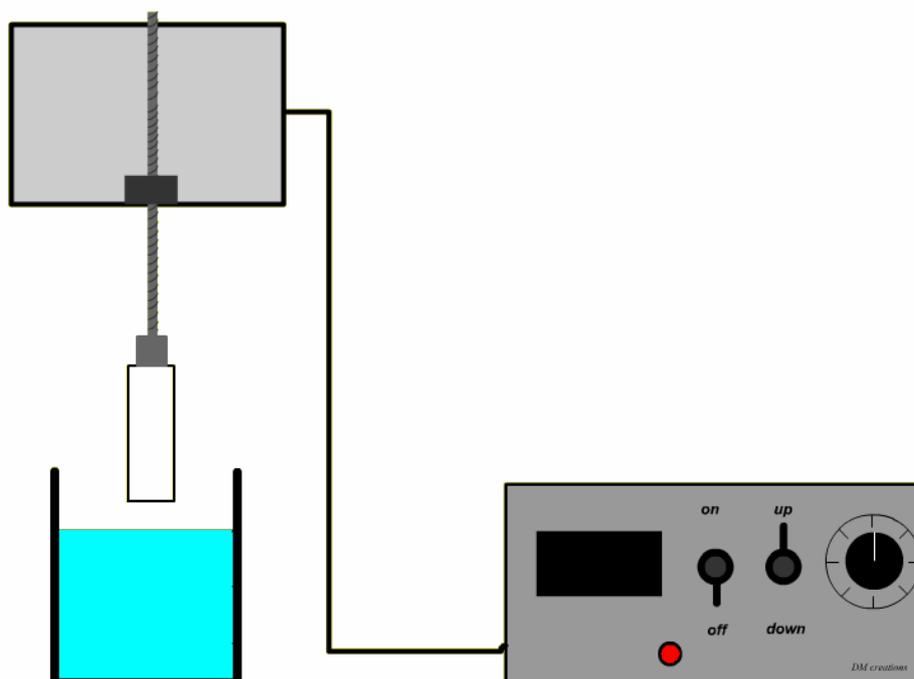


Figura 4.4 - Esquema do dispositivo utilizado para a deposição dos recobrimentos por imersão.

4.3.3 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos realizados nos recobrimentos inorgânicos foram realizados em ar utilizando uma mufla. Foram utilizadas temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C e 500°C por 60 minutos, sendo a velocidade de aquecimento de 2°C/min.

4.4 Obtenção dos Materiais Vítreos

Os sóis obtidos no item 4.2 sofreram a transformação de sol para gel em um período de aproximadamente 10 horas, sem agitação. Estes géis foram secos a 50°C durante 24 horas e o material obtido foi moído até um tamanho de partícula de 50µm. Os pós obtidos foram tratados termicamente utilizando temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C e 500°C por 60 minutos, sendo a velocidade de aquecimento de 2°C/min.

4.5 Caracterização dos Recobrimentos e Materiais Vítreos

4.5.1 Homogeneidade e Integridade

A integridade e a homogeneidade dos recobrimentos foram avaliadas por meio de microscopia ótica de reflexão (MOR) com um microscópio Olympus BX41.

O limite de resolução da microscopia ótica está determinado pelo comprimento de onda da luz visível (0,4 – 0,7 µm). As imagens provenientes do microscópio ótico foram captadas através de um sensor CCD (Pixera Corp.USA).

Com esta técnica é possível determinar a espessura limite de cada recobrimento, através do aparecimento de trincas e imperfeições na superfície do recobrimento.

4.5.2 Medida da Espessura por Perfilometria

Os recobrimentos foram feitos em porta objetos de vidro. Antes do tratamento térmico foram realizadas várias raias com um pulsão de aço em relação à largura da peça, que chegaram até o substrato sem arranhá-lo, com a finalidade de medir a espessura do recobrimento depois do tratamento de sinterização mediante a técnica de perfilometria (INNOCENZI, 1994).

A espessura das capas foram medidas utilizando um perfilômetro Talystep (Taylor Robson, UK), adaptado mediante um cartão de dados em um computador controlado pelo programa TalyProfile. Este instrumento consiste de uma ponta de diamante de 12 μm de diâmetro que se move livremente pela superfície da amostra e reproduz as irregularidades da superfície, convertendo-as em sinais elétricos. Os substratos recobertos foram arranhados previamente com um pulsão de aço, de tal forma que na superfície do recobrimento encontram-se depressões que chegam até o substrato. Seleciona-se uma linha de deslocamento da ponta através da amostra, que varia entre 0,25 mm e 2,0 mm, que corta transversalmente a zona que contém a raia feita pelo pulsão. O equipamento registra o perfil da superfície e pode detectar diferenças de alturas entre 30 nm e 50000 nm no eixo da vertical (Figura 4.5).

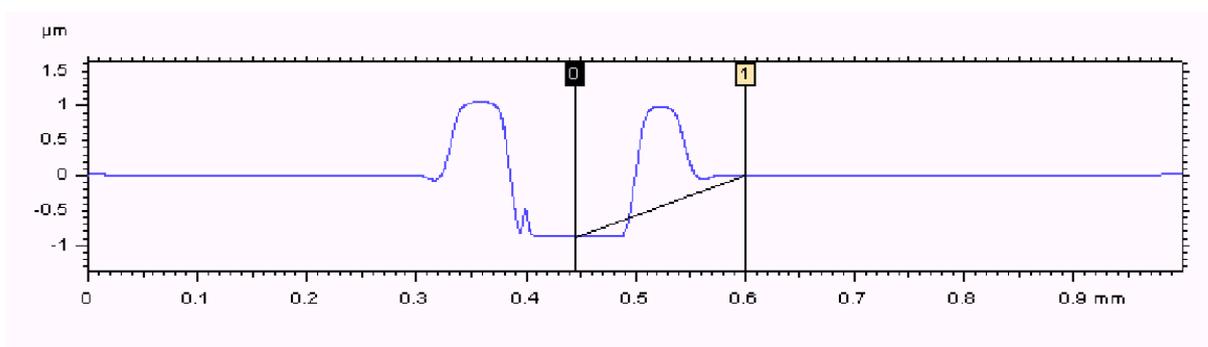


Figura 4.5 - Determinação da espessura de um recobrimento por perfilometria.

A espessura é medida como a variação de altura entre a superfície da amostra e o fundo da raia, eliminando possíveis efeitos das bordas.

A espessura crítica é definida como aquela correspondente às películas realizadas com a velocidade imediatamente inferior àquela na qual se observam gretas. Para estabelecer a espessura crítica do recobrimento (INNOCENZI, 1994), foram realizados recobrimentos sobre substratos de vidro a distintas velocidades de extração e de tratamento térmico.

Foram realizados somente recobrimentos monocamadas, obtidos com uma única imersão- extração do substrato nos sóis.

4.5.3 Testes Microbiológicos

Antibiogramas são bioensaios conduzidos *in vitro* que visam testar a sensibilidade de bactérias aos antimicrobianos. Estes testes são utilizados para avaliar *in vitro* a atividade de novos agentes e auxiliar no mapeamento da emergência de bactérias resistentes (BAUER, 1966).

Neste trabalho os testes microbiológicos com os recobrimentos foram utilizados com a finalidade de avaliar sua capacidade biocida. Os ensaios microbiológicos foram executados pela técnica de difusão em ágar. O método de difusão de gel adaptado é um teste qualitativo, no qual quantidades do material antimicrobiano são colocadas na superfície do ágar, uniformemente semeado com o microrganismo. O agente biocida difunde-se no ágar e produz inibição do agente sensível, formando um halo de inibição que deve ser medido.

Os microrganismos utilizados nos testes foram bactérias. As bactérias são microrganismos facilmente encontrados na natureza, e são conhecidas e catalogadas ao redor de 2000 espécies. O desenvolvimento de colônias depende de uma série de fatores, como fonte de nutrientes, local de fixação, microrganismos competidores, entre outros.

Os microorganismos testados foram a *Escherichia coli* (*E. coli*) e a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), gram-negativa e gram-positiva, respectivamente. A primeira é causa comum de infecções de trato urinário e diarreia. Já causou surtos nos Estados Unidos, Japão e Europa. Embora no Brasil não existam registros de surtos, esta bactéria já foi encontrada em solo paulista. Pode deixar seqüelas graves, como por exemplo, lesões renais crônicas ou levar a pessoa à morte. A *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) pode causar infecções pós-operatórias, síndrome do choque tóxico e intoxicação alimentar no homem.

As linhagens de bactérias para o teste são registradas no American Type Culture Collection (ATCC). As bactérias *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Escherichia coli* ATCC 25922, foram colocadas no meio de cultura Plate Count Agar. Descreve-se a seguir, de forma sucinta e ilustrada, algumas das etapas da metodologia que serviu como base nos procedimentos adotados na realização dos testes.

Primeiramente, foi realizada a esterilização de todo o material que será utilizado nos testes. O material foi autoclavado a 121°C por 15 minutos e logo após seco em estufa a 50°C por 24 horas.

Na seqüência, foram preparados os meios de cultura, com as quantidades do meio nutritivo por litro, especificadas nos frascos pelo fabricante. Foram utilizados os seguintes meios de cultura: Brain Heart Infusion (BHI) e o caldo Mueller Hinton Broth (MHB) para o crescimento e manutenção das bactérias.

Para todos os testes de atividade antimicrobiana o inóculo bacteriano foi preparado através dos seguintes passos: 0,3mL de uma cultura mantida a -20 °C, transferido para 3mL de BHI, o qual manteve-se em estufa por 24h a 35°C de acordo com o protocolo recomendado pelo National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS) (1999).

Após as primeiras 8 horas de incubação uma alíquota de cultura jovem foi semeada em meio de ágar sangue, para testar a pureza da mesma (Figura 4.6).

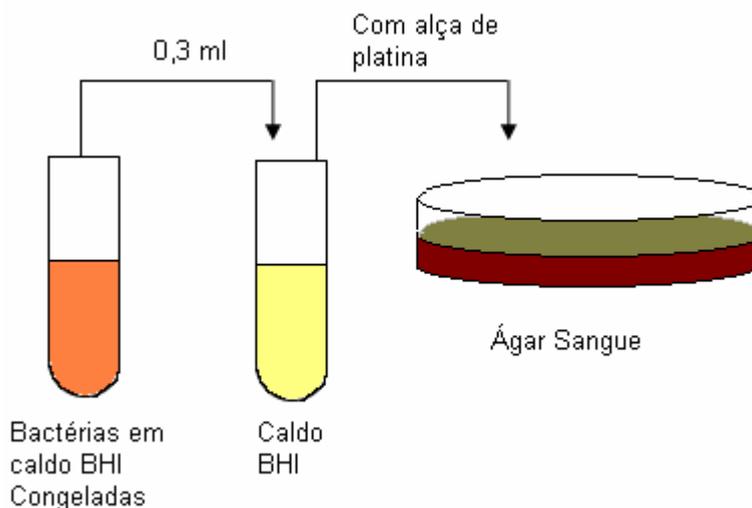


Figura 4.6 - Esquema do procedimento utilizado para a diluição inicial das bactérias.

Após completar 24 horas de inoculação, as culturas puras tiveram a sua turvação ajustada com o caldo de cultura para 10^8 UFC/mL. Diluiu-se essa suspensão em solução fisiológica à concentração de até 1:5.000.000 UFC/mL.

Para obter as placas de petri como meio de crescimento para os testes, logo após a autoclavagem e na temperatura entre 45 °C a 55°C o meio é distribuído nas placas de petri (15mL por placa), utilizando-se uma capela de fluxo laminar estéril (figura 4.7) e armazenada em geladeira a 5°C até a utilização.

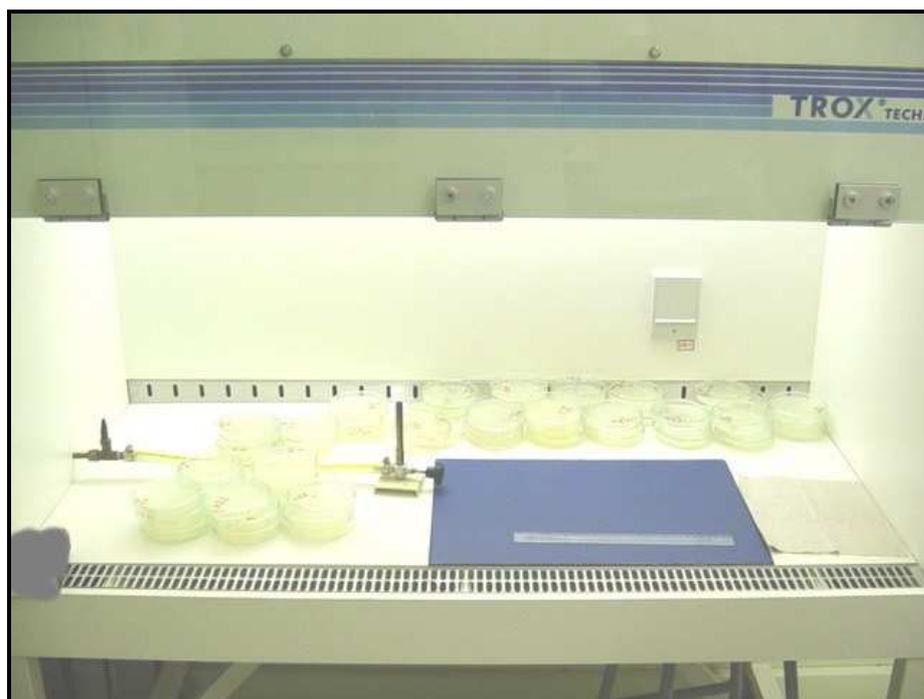


Figura 4.7 - Capela de fluxo laminar para a realização dos testes microbiológicos.

A seguir, saturou-se um *swab* com a suspensão bacteriana diluída a 1:5000 (Figura 4.8(a)) e os microrganismos foram espalhados uniformemente sobre a superfície do ágar *plate count*, distribuídos em placas. Posteriormente, os corpos de prova foram distribuídos sobre o ágar, de forma a evitar a sobreposição de possíveis halos de inibição de crescimento (Figura 4.8(b) e (c)).

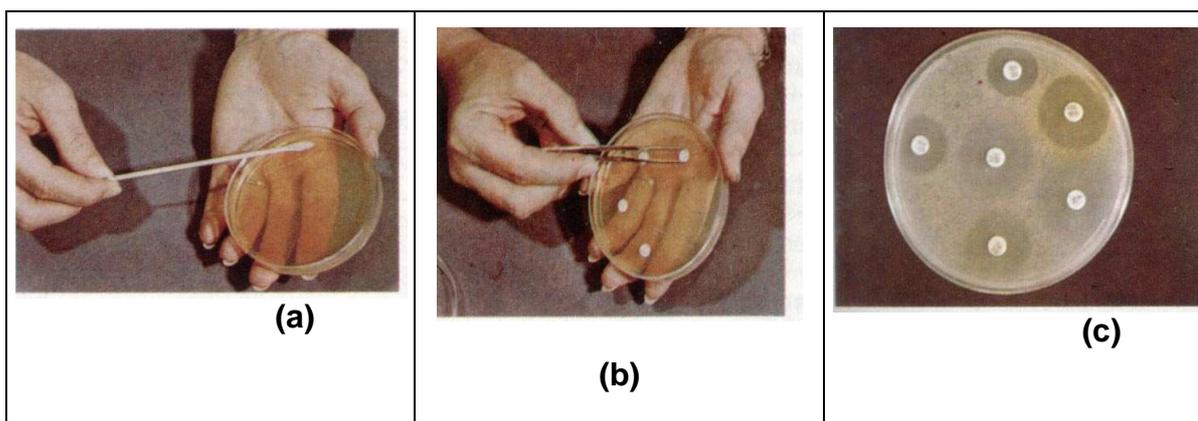


Figura 4.8 - Esquema seqüencial da prova de Bauer e colaboradores modificado. (Koneman *et al.*, 1993)

Foram utilizados corpos de prova de duas formas: em pó e com porta amostras depositados com os recobrimentos. Com o uso de uma pinça esterilizada colocou-se a peça com atividade em um lado da placa, um pouco afastado da borda. No outro lado coloca-se uma peça sem atividade para fins comparativos. O sistema foi incubado a 37°C por 18 horas e procedeu-se a leitura e interpretação das placas (ANVISA, 2005).

Após a incubação ocorre uma área livre de crescimento de bactérias em volta da amostra, onde os agentes antibacterianos difundem através do meio de cultura (ágar) e atuam formando uma zona de inibição (Figura 4.9). As zonas de inibição em volta dos corpos de prova, denominadas halos, foram mensuradas macroscopicamente com uma régua com escala em milímetros.

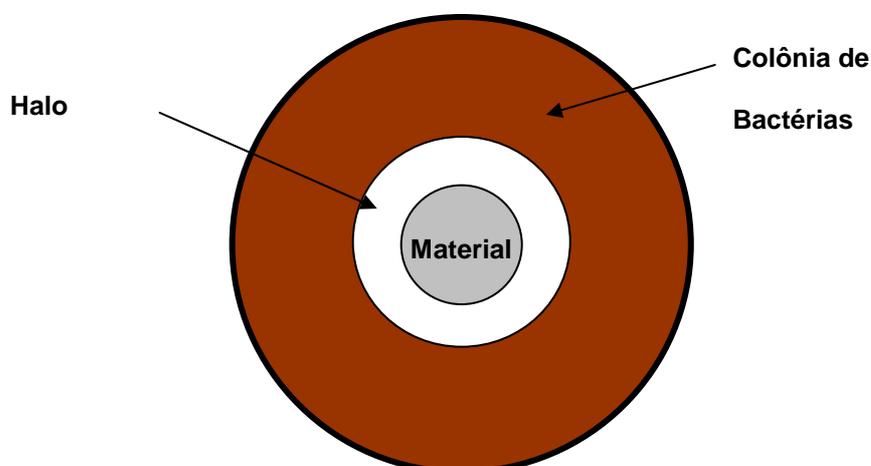


Figura 4.9 - Esquema apresentando o halo de inibição do crescimento bacteriano ao redor de uma peça cerâmica com efeito bactericida

Os resultados são qualitativos e a presença de um halo de inibição indica a atividade antibacteriana das amostras. Quando esse halo não é detectado, significa que essa amostra em particular não tem efeito inibitório sobre o crescimento das bactérias. Na figura 4.9 pode-se observar um desenho que ilustra como ficaria a amostra com a presença do halo, o que confirma a atividade antimicrobiana.

4.5.4 Difração de Raios X

Um difratograma de raios X é um conjunto de picos de difração dos planos dos átomos que formam um material com uma determinada posição. Para uma determinada substância a posição e a intensidade dos picos estão tabuladas e são características da mesma. Entretanto, a intensidade pode variar de uma amostra para a outra dependendo do seu método de preparação, das possíveis orientações da amostra e das condições instrumentais (WARREN, 1990).

Nesta etapa do trabalho a Difração de Raios X foi utilizada para verificar a presença de precipitados nos géis secos.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens modelo D 5000, com um gerador Kristalloflex 710. Para as medidas utilizou-se a radiação $K\alpha$ (Cu) ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). As condições de trabalho foram 50 KV, 30 mA, varrendo de 10° a 70° de 2θ . O tempo de medida foi de 1,5 segundo utilizando um intervalo de passo de $0,05^\circ$.

4.6 Resultados dos Materiais Inorgânicos

O primeiro parâmetro a ser testado na tentativa de obter os sóis inorgânicos estáveis foi o estudo da relação molar entre o TEOS e a água. Foram testadas duas relações molares 1:2 e 1:4 de TEOS em relação à água. A primeira relação corresponde à estequiométrica, ou seja, dois moles de água para hidrolisar um mol de TEOS. Para as duas molares foram obtidos sóis depois de 3 horas de hidrólise e condensação a 50°C .

Segundo Hench (1990), considerando a reação de hidrólise do TEOS em meio ácido, a velocidade de reação aumenta linearmente com o aumento da concentração de íons H^+ . A quantidade de água na hidrólise influencia drasticamente o tempo de secagem do gel.

Até a relação de 1:7 de TEOS para água tem-se a diminuição exponencial do tempo de secagem na hidrólise (COLBY, 1986). Portanto, com uma maior razão na relação TEOS e água pode-se diminuir o tempo de secagem do gel.

A vantagem de utilizar a relação TEOS/água de 1:4 seria a diminuição do tempo de secagem. Porém, ao introduzir a prata no sistema, ocorre a precipitação de cristais no sol após 24 horas armazenado sobre refrigeração a 5°C .

O melhor solvente para a prata é o ácido nítrico. O nitrato de prata é um reativo seletivo. Os únicos íons comuns que precipitam este reativo em soluções ácidas são os íons cloreto, brometo, iodeto e cianeto (MARTÍ *et al.*, 2002). Como estes íons não estão presentes no sol, a alteração do pH pode fazer com que o sal de prata se precipite no sol.

Utilizando a relação molar de TEOS/água de 1:2 foi possível obter um sol estável com uma relação molar de Ag/Si de no máximo 0,01, que será designado como T-Ag1, representando 1% de prata. Após 14 dias de armazenagem ocorre a

precipitação de cristais nos sóis de relação molar de Ag/Si de 0,03 e 0,05, relação molar de TEOS/água de 1:2.

Para que ocorra a hidrólise nos sóis com Cu, Mn, Zn, Cr e Co, a relação água/TEOS deve ser maior do que a estequiométrica. Em seus estudos Durán (1986) utilizou relações molares de água/TEOS de 4 a 5, dependendo do tipo e da concentração do metal, exceto para as soluções com cobre, nestas foi utilizado relações de 8 a 10. Nesses estudos o catalisador utilizado nas soluções foi o ácido clorídrico.

Para concentrações de Si na solução fixada em 100g/L foi possível obter sóis estáveis com a relação molar de água/TEOS de 4 para o manganês, cromo e zinco. A hidrólise e a condensação foram realizadas a 50°C durante 3 horas, sob agitação. Os sóis de cobalto levaram 5 horas para atingir uma molhabilidade adequada. Para os sóis de cobre com concentração de Si 100g/L foi necessária uma relação H₂O/TEOS igual a 8 e um tempo de hidrólise e condensação de 5 horas, para que os sóis apresentassem uma molhabilidade adequada para a obtenção de recobrimentos por imersão.

A estabilidade do sol é um parâmetro muito importante caso se pretenda utilizá-lo em nível industrial. Todos os sóis obtidos até esta etapa apresentaram um comportamento Newtoniano com ausência de tixotropia. A figura 4.10 apresenta o resultado de um sol com concentração de 180g/L de silício com 1% molar de prata. Este sol apresenta uma viscosidade de 3,5 mPa.s.

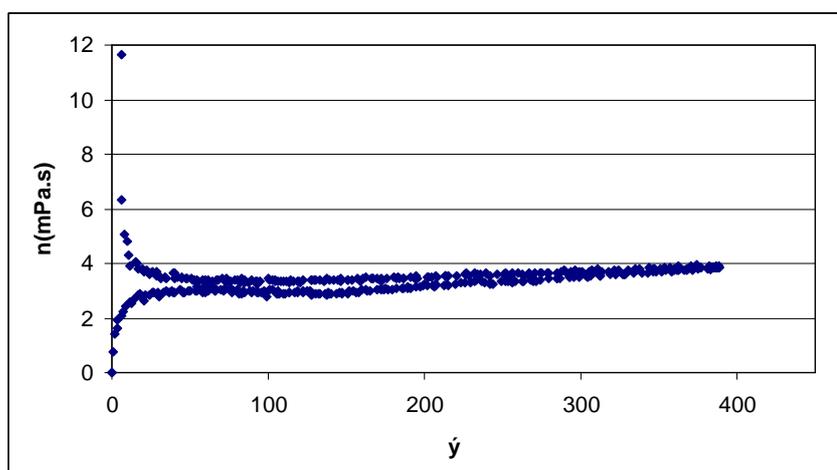


Figura 4.10 - Curva reológica do sol de TEOS com prata TAg-1(1%) mostrando seu comportamento Newtoniano.

A figura 4.11 apresenta o espectro de infravermelho (IR) do TEOS, C₂H₅OH e a hidrólise parcial da solução de TEOS, C₂H₅OH, água, ácido nítrico e 1% molar de prata em 4 minutos de reação (T-Ag4m), onde apresenta a banda de absorção do Si-O por volta de 950 cm⁻¹ e a banda característica do C₂H₅OH por volta de 1050 cm⁻¹.

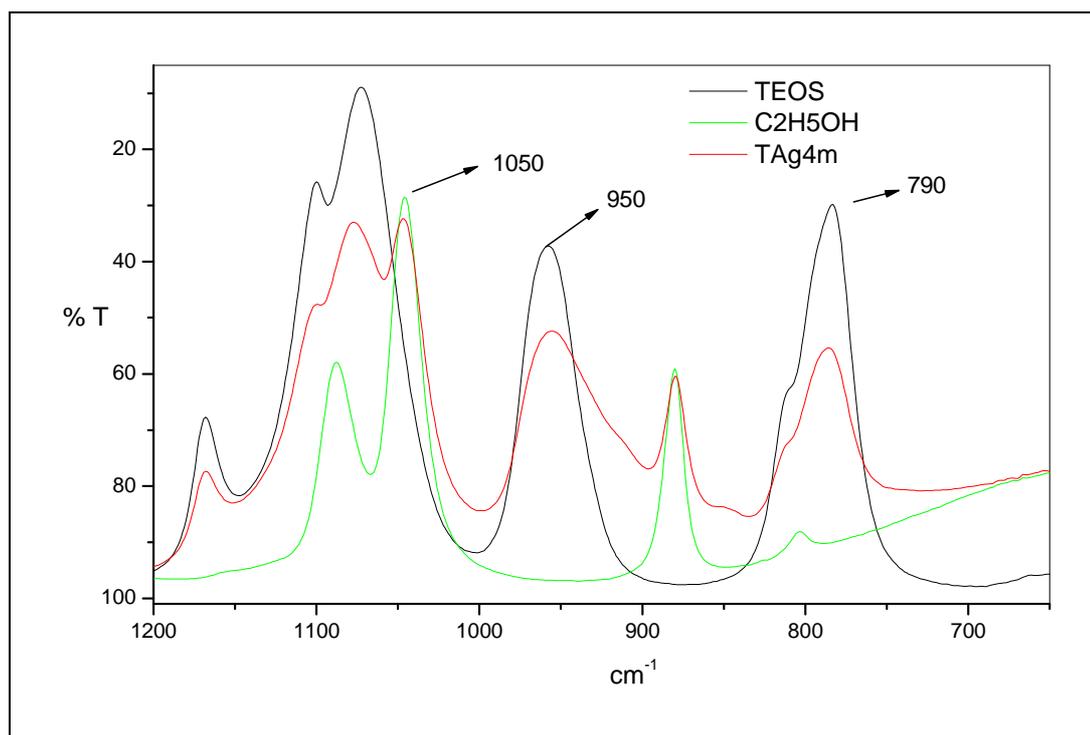


Figura 4.11 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do TEOS, C₂H₅OH e a hidrólise parcial da solução de TEOS, C₂H₅OH, água, ácido nítrico e 1% molar de prata em 4 minutos de reação (T-Ag4m).

A banda característica do TEOS a 790 cm⁻¹ diminui consideravelmente, mas ainda está presente. Isto sugere que a hidrólise do TEOS não está completa em 4 minutos de reação.

A figura 4.12 apresenta o espectro de infravermelho da reação de hidrólise e condensação do sol com 1% de prata (T-Ag1) sob agitação a 50°C, que serviu para determinar o final da reação.

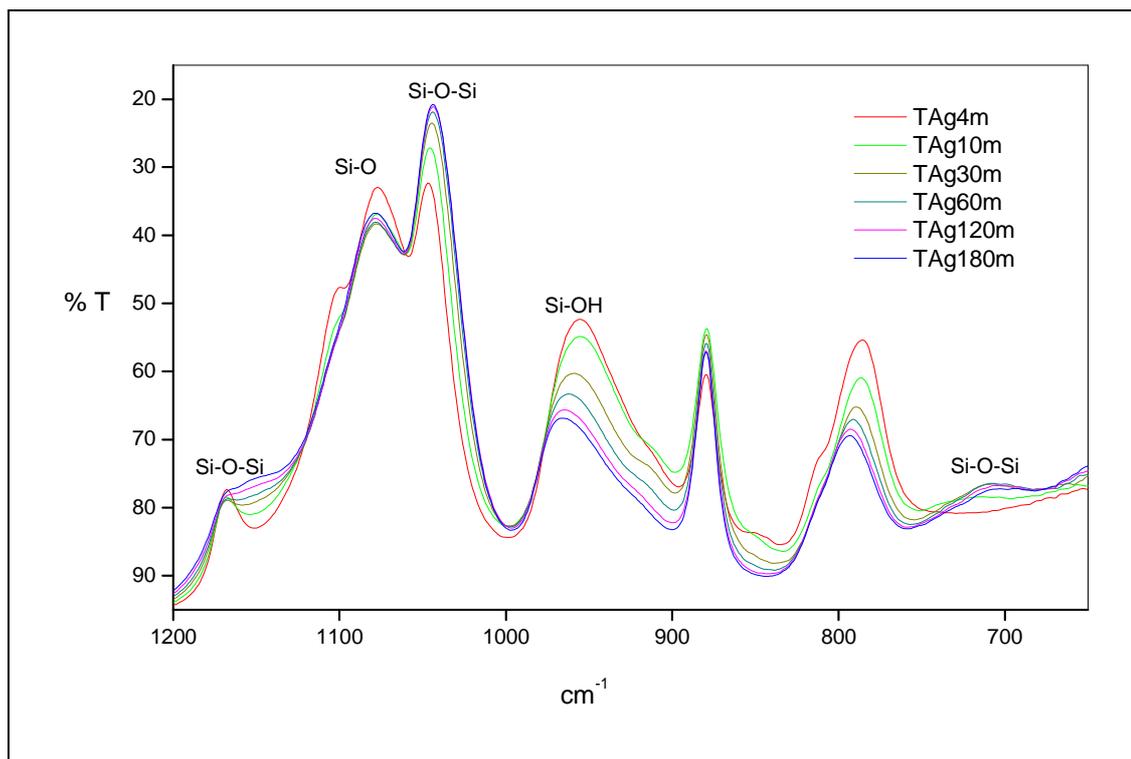


Figura 4.12 - Espectro de infravermelho da reação de hidrólise e condensação do sol com 1% molar de prata (T-Ag1).

A banda na faixa de 1160 a 1150 cm^{-1} representa a absorção da ligação Si–O–Si de estiramento assimétrico (SOUZA, 2006; YOSHINO, 1990) e a banda 1050 cm^{-1} o estiramento simétrico (MARTÍN, 2003; MIROSAW, 1993). A banda por volta 700 cm^{-1} representa a deformação das ligações Si–O–Si (MARTÍN, 2006). Em todos os casos ocorre o aumento dos picos nesses comprimentos de onda, caracterizando a condensação do sol. Os espectros foram tomados nos tempos de 4, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos de reação sob agitação. Em 180 minutos de reação pode-se observar que a condensação torna-se mais lenta. Nesse tempo o sol pode ser retirado do banho termostático.

A banda de absorção de 1077 cm^{-1} , refere-se à ligação Si–O (MARTINEZ, *et al.*, 1998) e a banda de 950 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação Si–OH (JEON, 2003; GARNICA-ROMO, 2005). Ambas representam bandas do TEOS que é quase totalmente hidrolisado por volta dos 10 minutos de reação.

A figura 4.13 apresenta o espectro completo do sol T-Ag1 sob agitação em variados tempos. As bandas de absorção do C–H por volta de 2970, 1460 e 1380

cm^{-1} estão presentes no sol e não sofrem nenhuma alteração durante sua obtenção. Portanto, não ocorreu a evaporação dos compostos orgânicos durante este período.

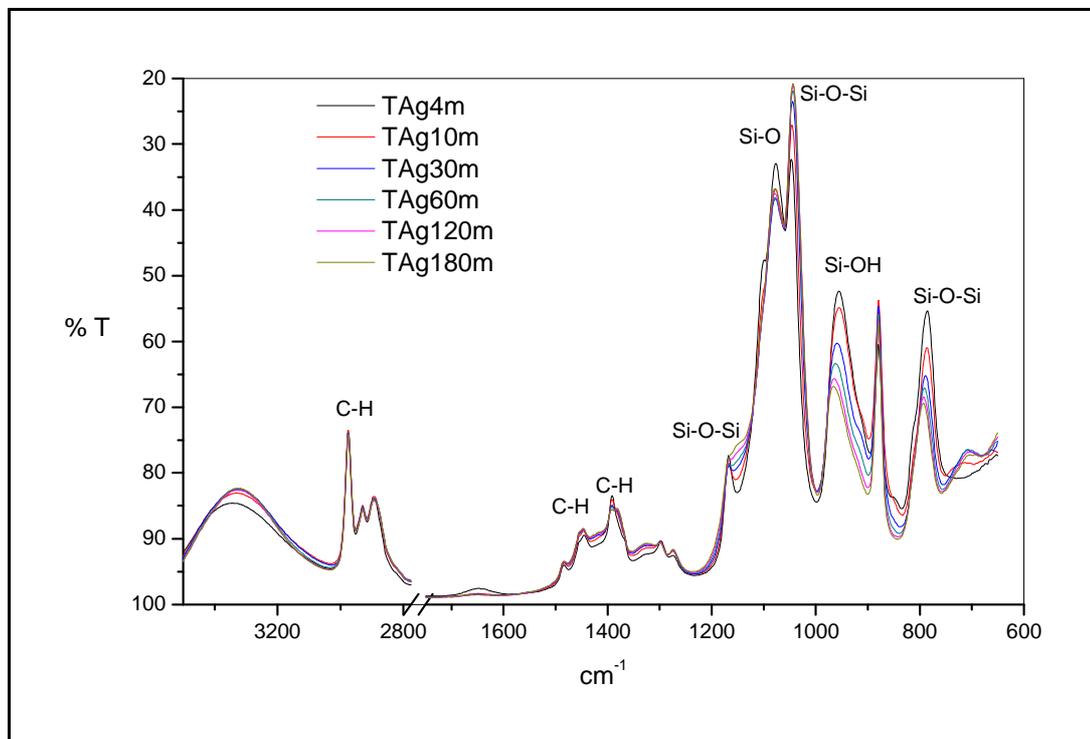


Figura 4.13 - Espectro de FTIR completo do sol T-Ag1 sob agitação em variados tempos.

A figura 4.14 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) para os sóis de cobre TCu-10, cobalto TCo-10, cromo TCr-10, zinco TZn-10 e manganês TMn-10, após a hidrólise e condensação a 50°C por 3 horas, exceto para o cobre que necessitou de 5 horas.

As bandas 2975 , 2930 e 2878 cm^{-1} correspondem à ligação C–H, ao modo de estiramento assimétrico do C–H e ao modo de estiramento simétrico do C–H, respectivamente (CHENG, 2006). Isto se deve a presença de compostos orgânicos nos sóis.

A banda do sol de cobre a 1649 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação da água (GARNICA-ROMO, 2004), mostrando que a água não foi totalmente consumida na hidrólise, pois estava em excesso.

As bandas entre 1200 a 700 cm^{-1} correspondem às ligações Si–O–Si e Si–O e não sofrem alterações entre os sóis de distintos metais.

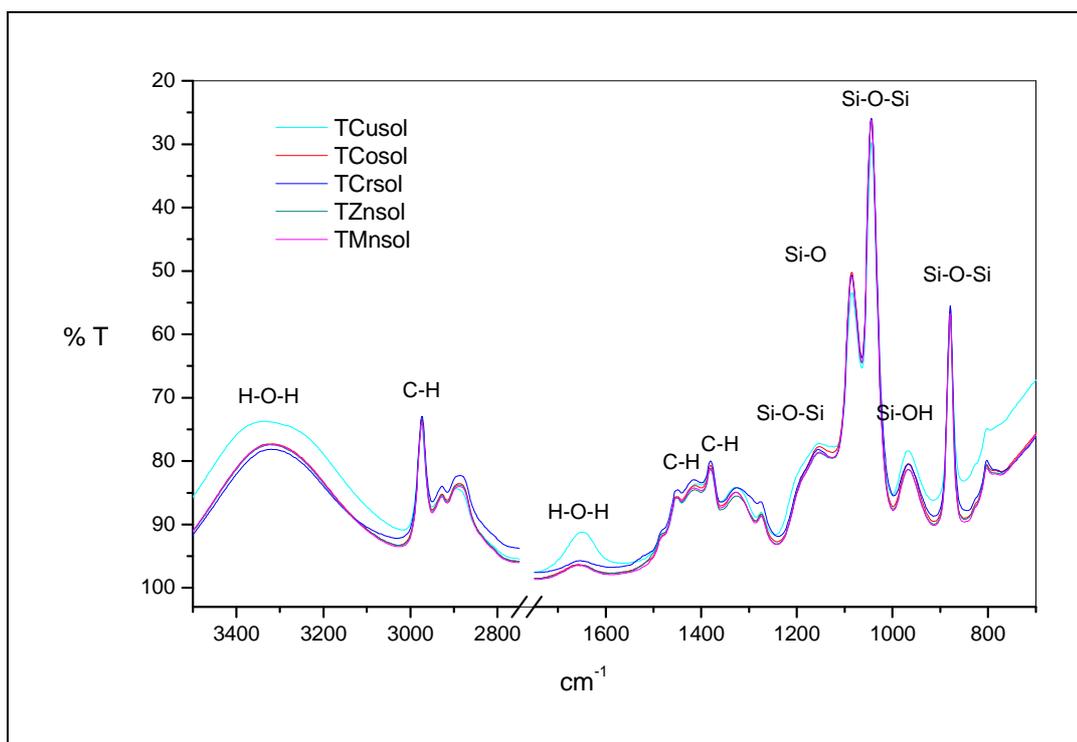
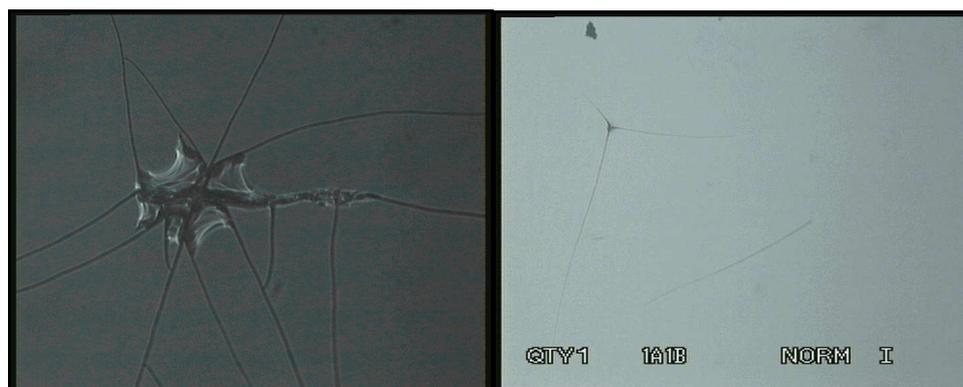


Figura 4.14 - Espectros de FTIR para os sóis de cobre, cobalto, cromo, zinco e manganês após a hidrólise e condensação.

Os sóis obtidos nesta etapa serviram tanto para a obtenção de aditivos vítreos como recobrimentos vítreos, que serão apresentados em itens distintos.

4.6.1 Resultados dos Recobrimentos Vítreos

Através das imagens obtidas por microscopia ótica foi possível determinar a velocidade máxima de extração do substrato com o objetivo de obter um recobrimento íntegro. A figura 4.15 apresenta as imagens de microscopia ótica dos recobrimentos após o tratamento térmico obtidos pelo processo de imersão a velocidades distintas. O recobrimento obtido com o sol de prata a 1% (TAg-1) e velocidade de extração de 32 min./s ultrapassou a espessura crítica do recobrimento (Figura 4.15 (a)).



(a)

(b)

Figura 4.15 - Imagens de recobrimentos T-Ag (1%) obtidos a (a) 32 min/s e (b) 12 min/s.

Para os sóis com 1% e 0,5 % molar de prata foi possível obter recobrimentos de espessura média de 530 nm, não ocorrendo variação significativa entre as duas concentrações para a temperatura de 400°C.

A figura 4.16 apresenta a variação da espessura dos recobrimentos (e) com a temperatura de tratamento térmico para o recobrimento T-Ag1. Ao aumentar a temperatura do tratamento térmico ocorre uma maior densificação do recobrimento diminuindo assim sua espessura.

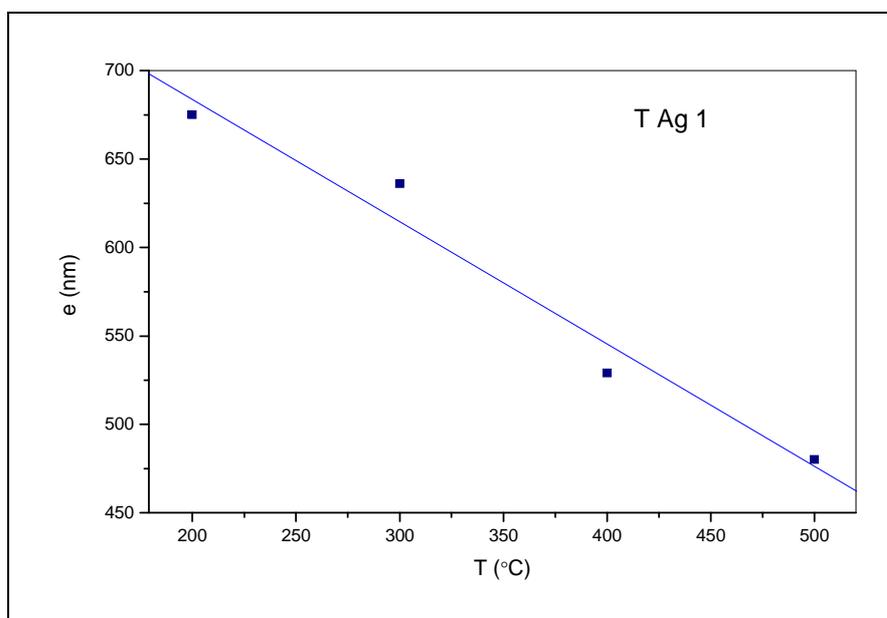


Figura 4.16 - Variação da espessura dos recobrimentos (e) com a temperatura de tratamento térmico para o recobrimento T-Ag1.

A espessura crítica dos recobrimentos inorgânicos com os outros metais variou conforme a quantidade e tipo de metal adicionado na composição, pois este afeta a viscosidade do sol final obtido.

A tabela 4.1 apresenta a espessura crítica de cada recobrimento inorgânico conforme o íon metálico utilizado em sua composição. Não foi possível obter recobrimentos com relações de Metal:Si acima de 10:90, pois nestas, as capas apresentavam gretas logo após a extração dos recobrimentos no sol. Os recobrimentos de zinco e manganês não foram apresentados por não demonstrarem atividade bactericida, o que será discutido posteriormente.

Tabela 4.1 - Espessura crítica dos recobrimentos inorgânicos tratados a 400°C.

Recobrimento	TEOS	T-Ag(1)	T-Cu (10)	T-Co(10)	T-Cr(10)
Espessura (nm)	507	530	410	240	300

A figura 4.17 apresenta a relação entre a espessura obtida e a velocidade de extração dos recobrimentos de cobre, cromo e cobalto obtidos a partir dos sóis de relação molar Metal/Si de 10:90.

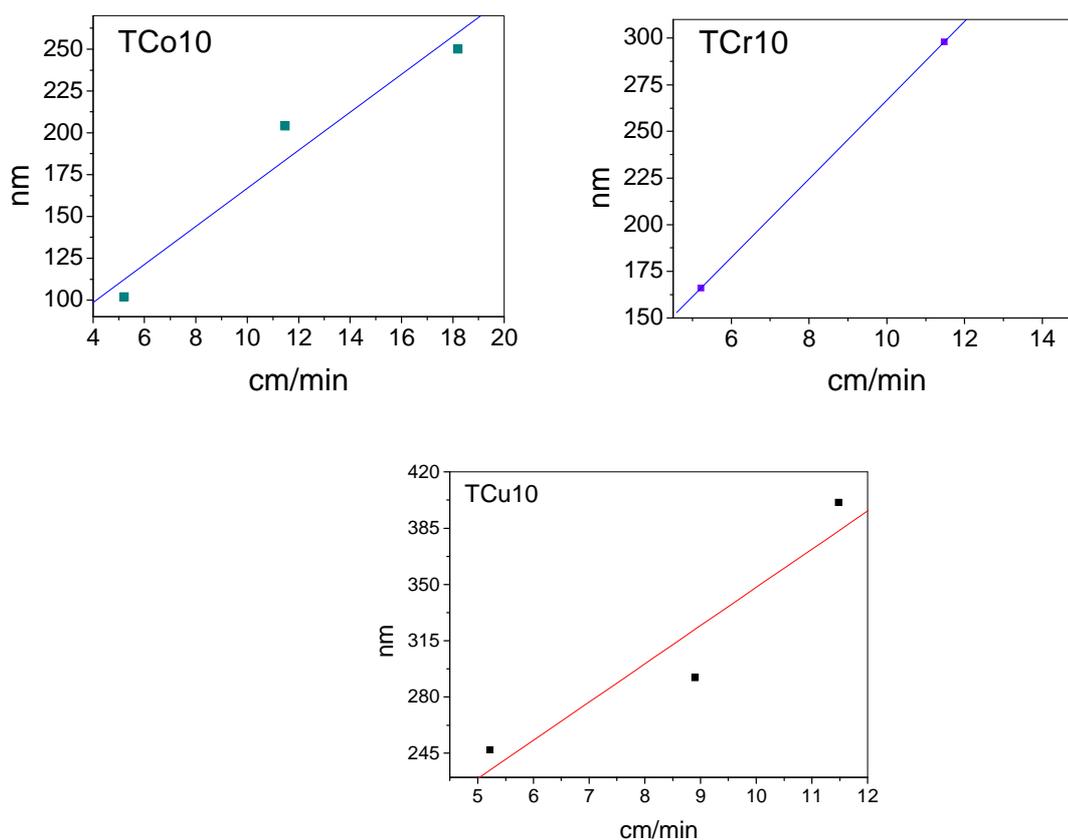


Figura 4.17 - Velocidade de extração versus espessura dos recobrimentos de cobre, cromo e cobalto.

Os ensaios microbiológicos realizados através da técnica de difusão em ágar com porta-objeto não foi uma metodologia adequada para avaliar a propriedade biocida do material, pois não apresentaram reprodutibilidade. Portanto, foram testados somente os pós obtidos pela secagem e tratamento térmico dos sóis inorgânicos com metais.

4.6.2 Resultados dos Materiais Vítreos.

Durante o tratamento térmico o material vítreo sofre diversas mudanças. A figura 4.18 apresenta a evolução sol T-Cu10 até o tratamento térmico a 400°C, avaliada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

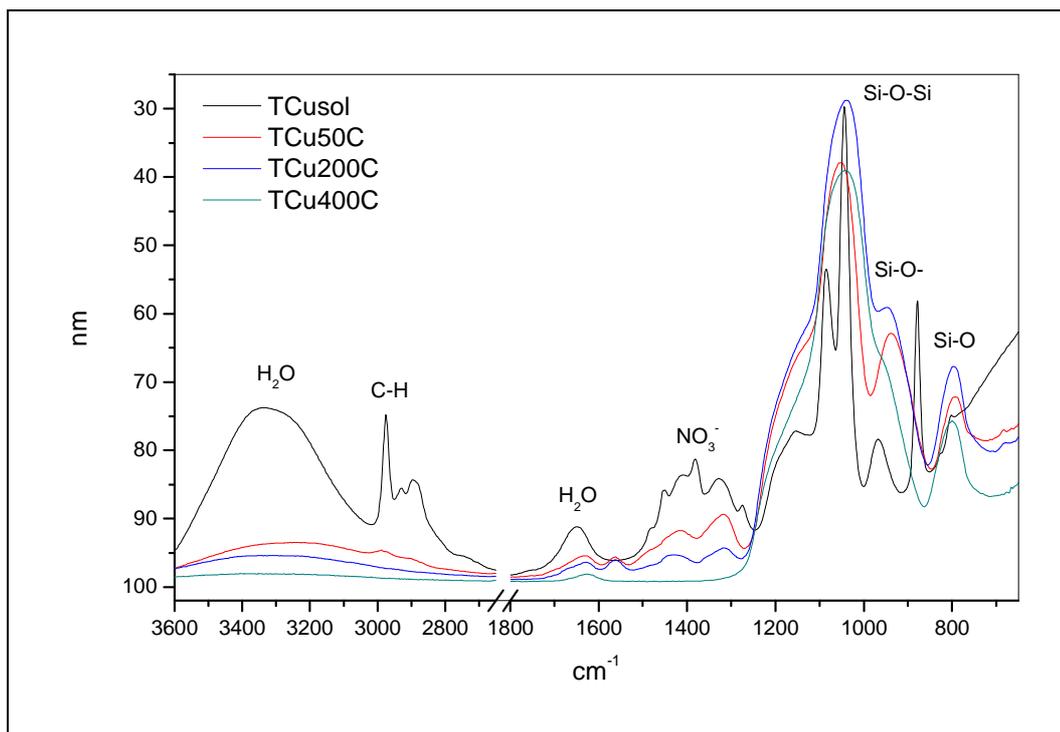


Figura 4.18 - Evolução sol T-Cu10 até o tratamento térmico a 400°C avaliada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

As bandas de 3400 e 1640 cm^{-1} presentes no sol referem-se ao modo estiramento e a deformação das ligações da água (H_2O), respectivamente (BRUNI, 1999). Com o aquecimento ocorre a liberação da água que não está mais presente no material tratado a 400°C. No material tratado a 200°C ainda ocorre um pequeno pico deslocado a 1630 cm^{-1} , referente à deformação das moléculas de água, a qual pode estar interagindo através de pontes de hidrogênio com grupos silanóis.

As bandas de 2974, 2926 e 2892 cm^{-1} , presentes no sol, referem-se ao estiramento da ligação C–H (CHENG, 2006). Na medida em que ocorre o aquecimento, os compostos orgânicos são liberados e a 400°C estas bandas não estão mais presentes. A 1380 cm^{-1} ocorre a banda de absorção dos íons NO_3^- , que desaparecem com o aquecimento acima de 300°C (JEON, 2003). Na região por volta de 1400 cm^{-1} ocorrem outras bandas além da banda do íon NO_3^- e são referentes às bandas de ligações C–H.

As bandas presentes no sol T-Cu a 1085 e 1049 cm^{-1} referem-se às ligações Si-O-Si (WANG, 2006; MIROSAW, 1993). O aquecimento faz com que a rede

inorgânica do Si–O–Si cresça, fazendo com que as duas bandas sofram um alargamento e se sobreponham.

No T-Cu a 200°C pode-se observar ainda a presença da banda de vibração angular de grupos silanóis (Si–O–) a 960 cm^{-1} , que com aquecimento até 400°C desaparecem.

A figura 4.19 apresenta o espectro de infravermelho da evolução do material T-Ag1. Pode-se observar que ocorrem as mesmas transformações nos materiais obtidos através dos sóis T-Cu e T-Ag.

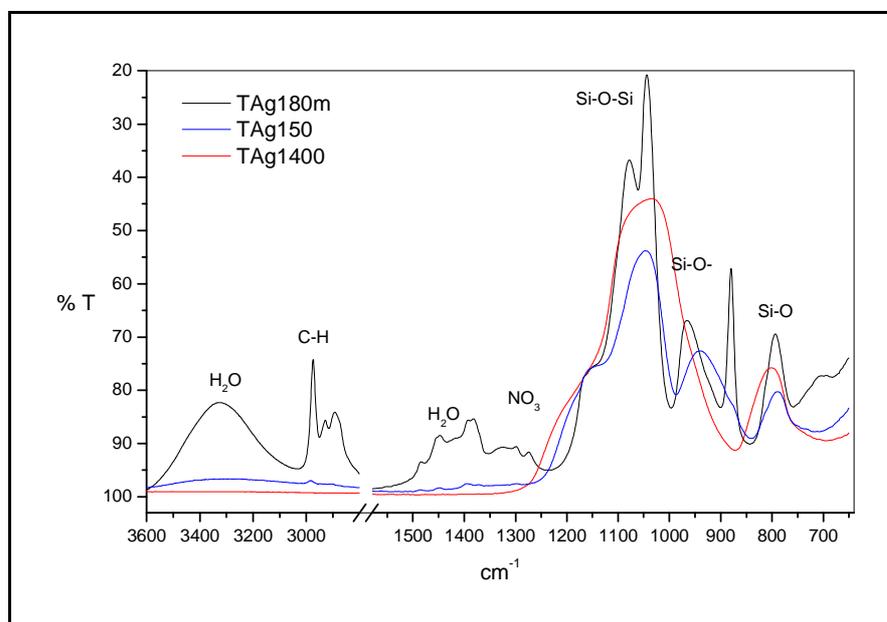


Figura 4.19 - Evolução sol T-Ag1 até o tratamento térmico a 400°C avaliada por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

A figura 4.20 apresenta o espectro de infravermelho (FTIR) de materiais vítreos com e sem a presença de prata, tratados termicamente a 400°C, T-400 e T-Ag1-400, respectivamente. A presença da prata não afetou a formação da rede inorgânica de sílica, portanto está dispersa na rede sem interagir com a mesma.

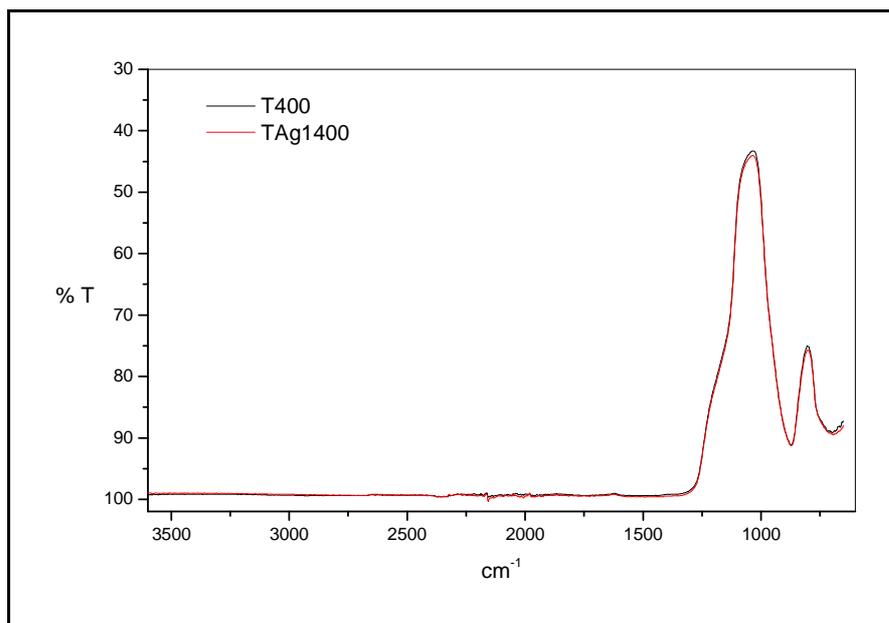


Figura 4.20 - Espectro de Infravermelho (FTIR) de materiais vítreos T 400 e TAg1-400 tratados a 400°C.

Com relação ao ensaio de Difração de Raios X dos materiais secos a 50°C pode-se observar que não ocorreu a formação de cristais de prata, que poderia ocorrer durante a secagem do material. A figura 4.21 apresenta o difratograma de raios X do gel T-Ag1 seco a 50°C por 24 horas. Pode-se observar a característica amorfa do material.

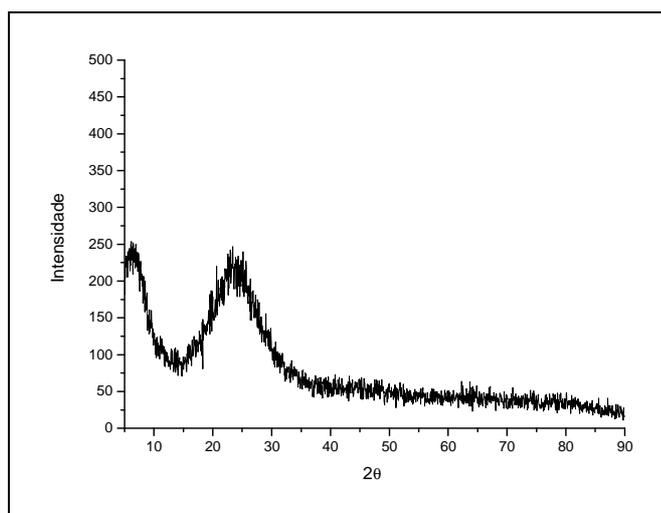


Figura 4.21 - Difratograma de raios X do gel T-Ag1 seco a 50°C durante 24 horas.

Os ensaios microbiológicos executados pela técnica de difusão em ágar utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*) demonstraram a capacidade bactericida somente para os materiais que continham Ag, Cu, Cr e Co em sua composição.

A tabela 4.2 apresenta o diâmetro médio do halo de inibição para os materiais com cromo, cobalto e cobre, utilizando a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* e gram-positiva *Staphylococcus aureus*.

Tabela 4.2 - Diâmetro médio do halo de inibição em mm para os materiais T-Cr10, T-Co10 e T-Cu10 frente à *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Amostra	T-Cr (mm)	T-Co (mm)	T-Cu (mm)
<i>S. aureus</i>	16,5	6,7	16,0
<i>E. coli</i>	11,5	7,7	14,3

O material T-Co-10 foi o que apresentou menor efeito biocida comparado com o T-Cr-10 e T-Cu-10. Para os materiais com cromo e cobre ocorreu uma diferença significativa dependendo do tipo de bactéria testada. Os materiais T-Cr e T-Cu apresentaram maior ação biocida frente à bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus*, a qual oferece maior resistência a agentes biocidas do que as bactérias gram-negativas. Em suas pesquisas, Churchill (1995) demonstrou que o processo de bioabsorção do cromo e do cobre é maior comparado com o cobalto em *Escherichia coli*, gram-negativa. Para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, gram-negativa, o cobalto apresentou maior eficiência no processo de bioabsorção. Isto demonstra que a ação destes metais está relacionada com o tipo de parede celular que a bactéria apresenta.

A figura 4.22 apresenta as imagens do teste de difusão em ágar com *Escherichia coli* para os materiais T-Cr, T-Cu e T-Co tratados a 400°C.



Figura 4.22 - Teste de difusão em ágar com *Escherichia coli* para os materiais T-Cu, T-Cr e T-Co tratados a 400°C.

A figura 4.23 apresenta o efeito da ação biocida das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* do material T-Ag1 tratado a diferentes temperaturas.

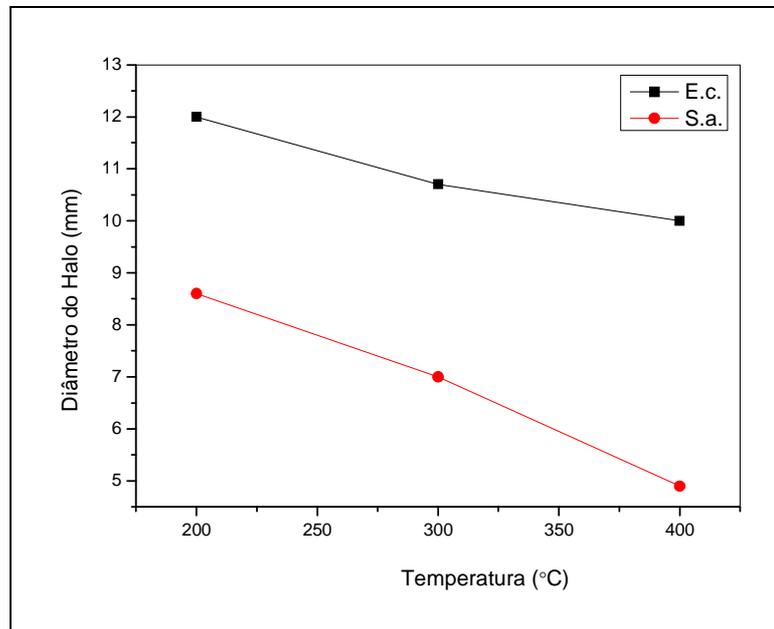


Figura 4.23 - Efeito da ação biocida nas bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) do material T-Ag1 tratado a diferentes temperaturas.

Com o aumento da temperatura o efeito biocida diminui, provavelmente pela densificação do material diminuindo sua área superficial, diminuindo a difusão da

prata, e também pela redução da prata iônica à prata metálica no material. A ação biocida da prata é menor na bactéria *Staphylococcus aureus* (gram-positiva), quando comparada à ação da *Escherichia coli* (gram-negativa). As bactérias gram-negativas possuem na parede celular uma fração denominada de lipopolissacarídios (LPS), conforme pode ser visualizado na figura 3.3, que confere a esses organismos maior resistência aos ataques químicos.

Na figura 4.24 tem-se o resultado da ação biocida na bactéria *Escherichia coli* do material TAg1 tratado a 400°C, onde (a) mostra o material à base de TEOS que não apresenta prata, e (b) refere-se ao material com adição de 1% molar de prata.

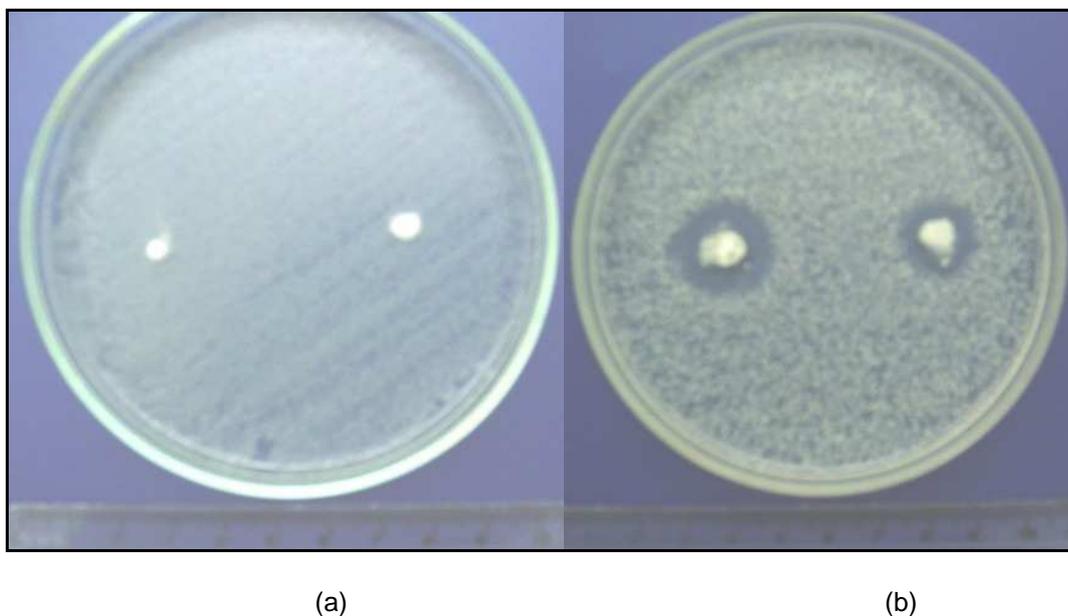


Figura 4.24 - Resultados dos ensaios microbiológicos realizados com *Escherichia coli* (a) sem prata e (b) com prata no material T-Ag1.

CAPÍTULO V – MATERIAIS HÍBRIDOS

Como citado na introdução, a técnica sol-gel permite a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A versatilidade desta técnica abre a possibilidade de desenvolver uma ampla gama de novos materiais com diferentes propriedades e microestruturas, as quais só dependem dos reagentes utilizados e dos parâmetros de sínteses empregados. Compreende-se como sol híbrido um produto obtido pela polimerização do precursor (policondensação inorgânica, orgânica ou ambas), ocorridas em condições nas quais não exista percolação da estrutura no volume de reação (geleificação) (PELLICE, 2006).

Neste capítulo serão descritas as sínteses e caracterizações dos diferentes sóis classificados como híbridos.

5.1 Sistema TEOS e MTES - TMT

O sistema TMT consiste de uma mistura de tetraetoxissilano (TEOS, ABCR 98%) e metiltrietoxissilano (MTES, ABCR 98%). Este sistema já é utilizado em diferentes aplicações com propriedades de adesão (PIRES, 2003). Sua característica híbrida conserva-se durante o tratamento térmico, pois não perde os grupos $-CH_3$ introduzidos pelo MTES.

A razão molar de TEOS/MTES utilizada foi de 40:60, respectivamente, junto com uma quantidade de etanol para obter uma concentração de 180g/L de SiO_2 no sol. Para estudar a incorporação da prata no sistema TEOS-MTES foram testadas três rotas de síntese representadas na figura 5.1. O ácido acético (AcH, Merck) concentrado foi utilizado como catalisador com uma relação molar $Si/AcH = 0,25$. Para produzir a hidrólise, a solução de HNO_3 0,1 N foi incorporada mediante gotejamento e agitação até alcançar uma relação molar de $H_2O/Si = 1,75$. A relação

molar de Ag/Si estudada foi de 0,008. A prata foi introduzida no sistema como nitrato de prata (AgNO_3 , Fluka 99%).

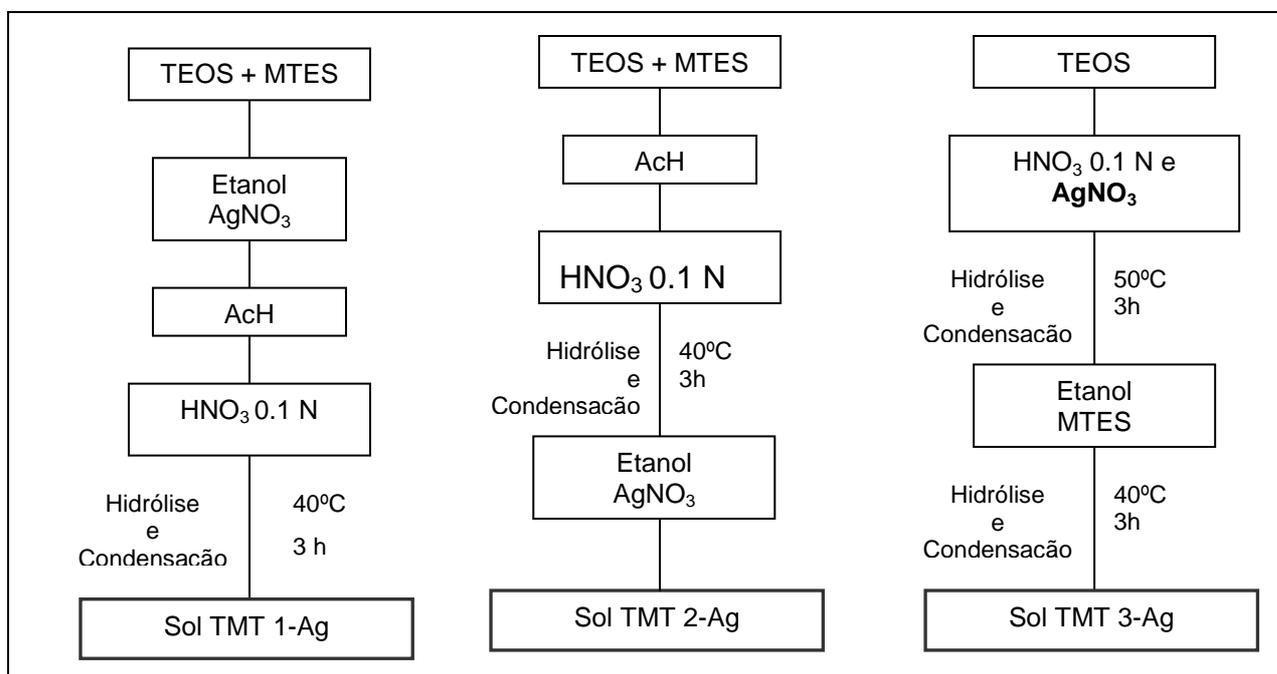


Figura 5.1 - Esquema do processo de preparação dos sóis de TEOS + MTES (TMT).

Na rota TMT 1 o nitrato de prata é introduzido com o etanol. Durante a incorporação da mistura de etanol e água na solução de TEOS-MTES, esta torna-se turva com a presença de precipitados. Com a introdução do ácido nítrico, os precipitados são dissolvidos e a solução volta a parecer homogênea e incolor. Após a incorporação do ácido acético e ácido nítrico a solução é levada a um banho térmico a 40°C durante 3 horas, sobre agitação magnética. O sol resultante é ligeiramente turvo e após 2 horas a 5°C observam-se precipitados pretos.

A rota TMT 2 é onde o nitrato de prata é introduzido após a hidrólise e condensação do sol TMT. O sol resultante após a incorporação da prata é ligeiramente turvo e após um curto espaço de tempo ocorre a decantação de um precipitado muito fino e rosado, que após algumas horas torna-se negro.

A rota TMT 3 foi realizada na tentativa de incorporar o sol em uma rede somente inorgânica, fazendo com que a prata não reaja com o grupo metil do MTES. Para isso o MTES foi introduzido no sistema após a hidrólise e condensação do sol inorgânico. Após a incorporação da metade da solução de MTES e etanol a solução

tornou-se turva. Após 3 horas de hidrólise e condensação o sol apresentou precipitados negros.

A prata iônica é reduzida na presença do grupo metil ($-\text{CH}_3$) do metiltriétoxissilano (MTES). Por isso, a única opção é isolá-la a partir da formação de um complexo. Segundo Epifani (2000), o melhor estabilizante para formar um complexo com o íon de prata em uma matriz de sílica é o acetonitrilo (CH_3CN), em uma relação molar de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ag}$ de 8:1. No sistema TMT estudado foram testadas relações molares $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ag}$ de 8:1, 16:1 e 32:1. A figura 5.2 apresenta a rota de síntese com a introdução do acetonitrilo. A solução de acetonitrilo, nitrato de prata e etanol permaneceu sob agitação magnética durante 20 minutos antes de introduzi-la no sol TMT. Neste sistema com acetonitrilo foram estudadas relações molares de Ag/Si de 0.008, 0.01 e 0.02.

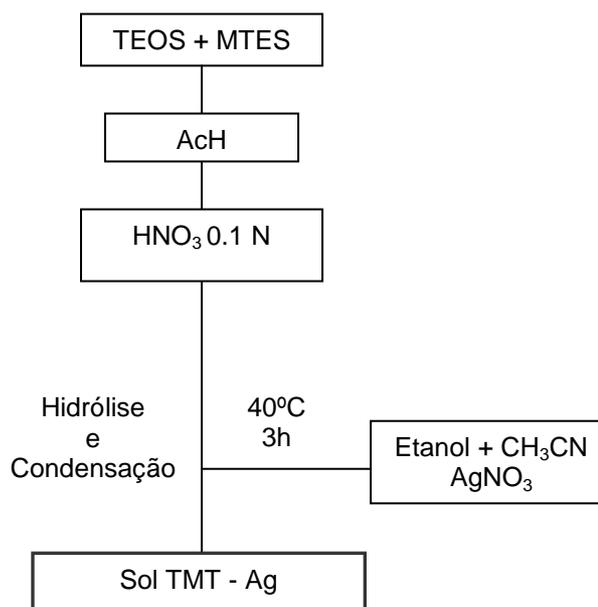


Figura 5.2 - Rota de síntese do sol TMT-Ag com acetonitrilo.

Os recobrimentos foram obtidos através do processo de imersão, descrita no item 4.3.2, em porta objetos de vidro. Os recobrimentos foram secos à temperatura ambiente por cerca de 15 minutos e logo após submetidos a um tratamento térmico

de densificação, com uma rampa de aquecimento de 5°C/min. e 60 minutos de permanência a 200 e 400°C.

Para caracterizar os recobrimentos TMT obtidos foram utilizadas as técnicas de perfilometria e microscopia ótica descritas nos itens 4.5.2 e 4.5.1, respectivamente.

Os sóis também foram secos em placas de petri de 13 cm de diâmetro por 24 horas em estufa e tratados termicamente em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de 5°C/min e 60 minutos de permanência a 200°C e 400°C.

A avaliação das propriedades microbiológicas foi realizada conforme descrito no item 4.5.3.

5.1.1 Resultados do Sistema TMT

Com a utilização do complexante acetonitrilo foi possível obter sóis estáveis com relação molar Ag/Si de 0,01 sem a presença de precipitados que interferem no processo de obtenção do recobrimento, utilizando a relação CH₃CN:Ag de 32:1. Estes sóis serão designados como TMT-Ag1. A viscosidade média do TMT-Ag1 foi de 5,8 mPa.s e apresentou um comportamento Newtoniano, como pode ser observado na figura 5.3.

Neste sol foi observada a precipitação de partículas de prata somente após 30 dias de armazenamento à temperatura de 5°C.

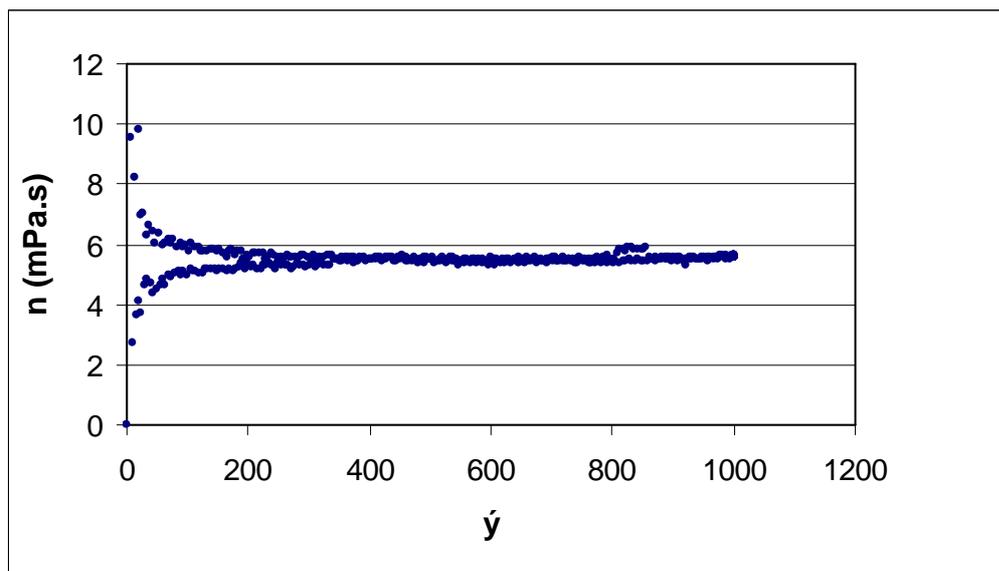


Figura 5.3 - Curva reológica do sol de TMT-Ag1 mostrando seu comportamento Newtoniano.

A figura 5.4 apresenta o espectro de infravermelho (FTIR) do sol TMT-Ag1, do gel seco a 50°C por 24 horas e tratado termicamente a 200 e 400 °C.

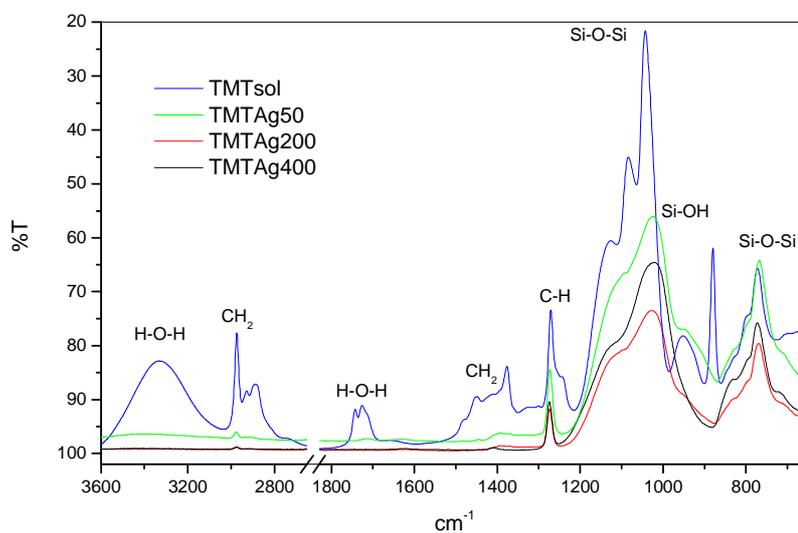


Figura 5.4 - Espectro de infravermelho do TMT-Ag1.

Os espectros da figura 5.4 apresentaram os modos vibracionais da sílica em 785 cm^{-1} correspondente a vibração simétrica (Si–O–Si), em 950 cm^{-1} a vibração simétrica (Si–OH) e em 1085 cm^{-1} a vibração assimétrica (Si–O–Si) (PERRY, 1991).

Em geral observamos uma diminuição da banda ao redor de 950 cm^{-1} . Esta absorção é atribuída a grupos -OH ligados ao Si e a diminuição está relacionada à presença dos grupos orgânicos na superfície da sílica.

As vibrações –CH (2973 e 1282 cm^{-1}) indicam a presença dos grupos –CH originários do metiltrietoxissilano (MTES). O aparecimento de uma larga banda na região de 3400 cm^{-1} indica uma presença maior de moléculas de água na amostra.

Em 2938 e 2881 cm^{-1} aparecem as vibrações assimétricas e simétricas CH e o modo de deformação do –CH em 1480 cm^{-1} (BEKIARI, 1998).

As amostras do sol TMT apresentaram vibrações características de grupos CH_2 em 2950 e 1450 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1986).

A figura 5.5 apresenta a relação da velocidade de extração do substrato (cm/min.) com a espessura do recobrimento. A espessura crítica obtida foi de 1200 nm , tanto para o recobrimento com prata quanto para o sem prata.

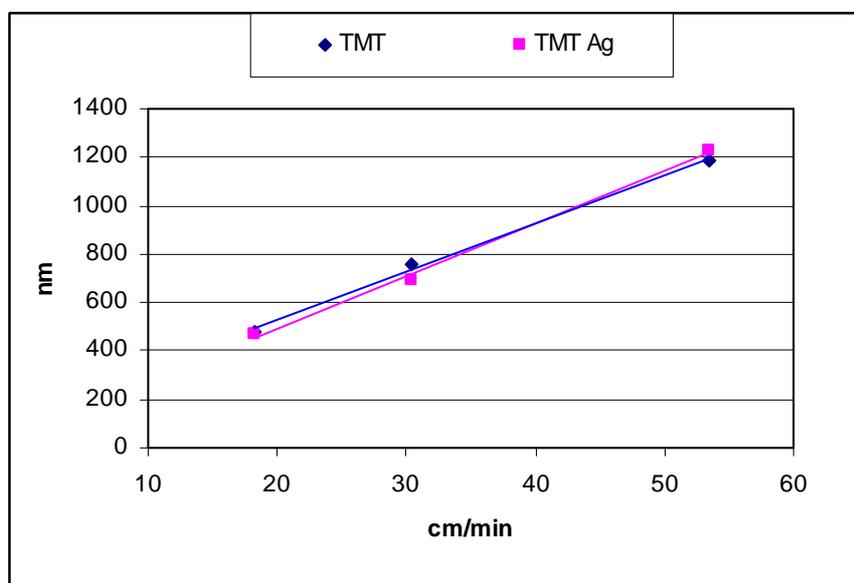


Figura 5.5 - Relação da velocidade de extração do substrato com a espessura do recobrimento do sistema TMT e TMT-Ag1.

A figura 5.6 apresenta a imagem de microscopia ótica do recobrimento TMT. A figura 5.6 (a) refere-se ao recobrimento obtido com sol que apresentou precipitados sem a presença de acetonitrilo. Já com a utilização do complexante o recobrimento apresenta-se livre de precipitados (Figura 5.6 b).

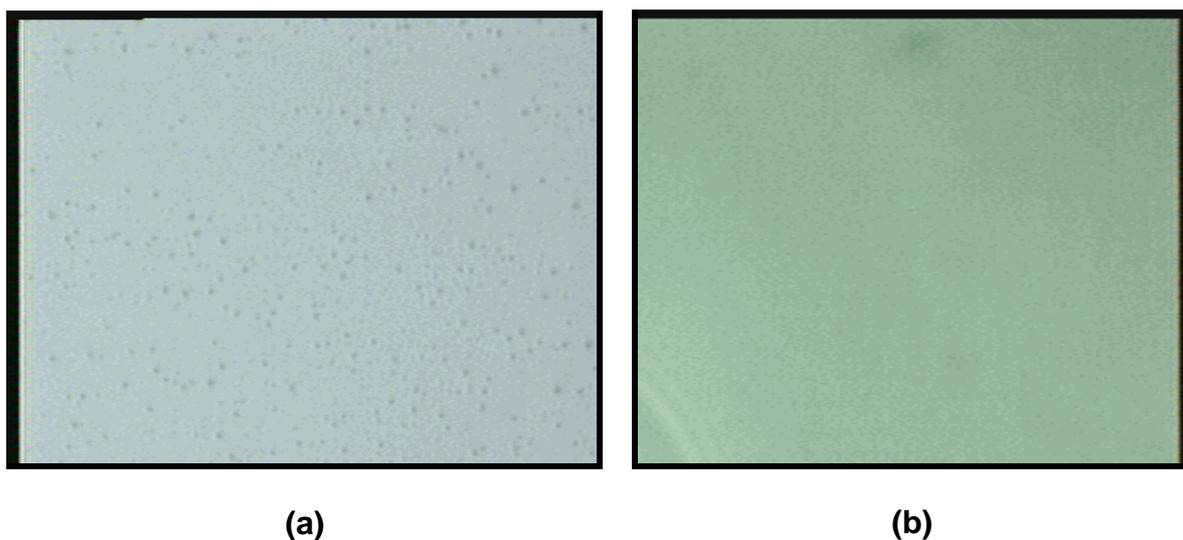


Figura 5.6 - Imagens dos recobrimentos obtidos com sol TMT-Ag (a) sem a utilização de acetonitrilo (b) com a utilização do acetonitrilo TMT-Ag1.

A tabela 5.1 apresenta o resultado dos ensaios microbiológicos realizados com as bactérias *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*) para o sistema TMT.

Tabela 5.1 - Resultado dos ensaios microbiológicos do sistema TMT.

Amostra	TMT 400	TMT-Ag1 400
<i>S. aureus</i>	----	0,5 mm
<i>E. coli</i>	----	8,0 mm

O efeito biocida é maior na bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*), gram-negativa, comparado com a bactéria *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), gram-positiva. Isto se

deve possivelmente as diferenças na estrutura da membrana plasmática entre bactérias gram-positivas e gram-negativas. A figura 5.7 apresenta os resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMT utilizando a bactéria *Escherichia coli*.

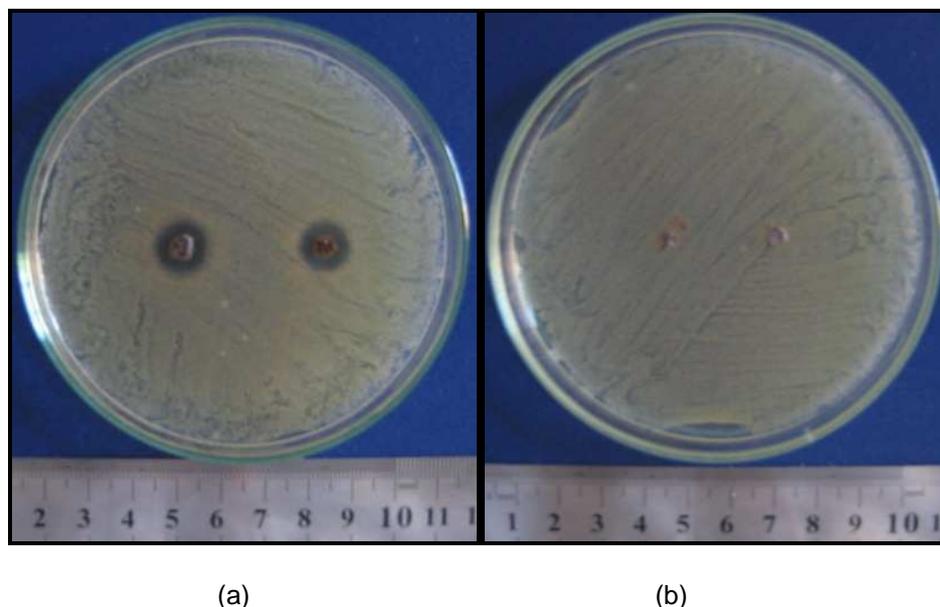


Figura 5.7 - Resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMT, utilizando a bactéria *Escherichia coli*. (a) TMT-Ag1 (b) TMT.

5.2 Sistema TEOS, MPS e HEMA - TMH

A formulação selecionada para este estudo consiste em três componentes: 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA, Aldrich 97%), 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS, ABCR 98%) e tetraetoxissilano (TEOS, ABCR 98%), figura 4.1. O MPS atua como conector entre as redes orgânica e inorgânica (Figura 5.8). Na primeira etapa ocorre a hidrólise e a condensação do TEOS e MPS. Esta reação produz um sol rico em grupos C=C. A vantagem é a espessura do recobrimento, a qual pode chegar à ordem de 3000 nm.

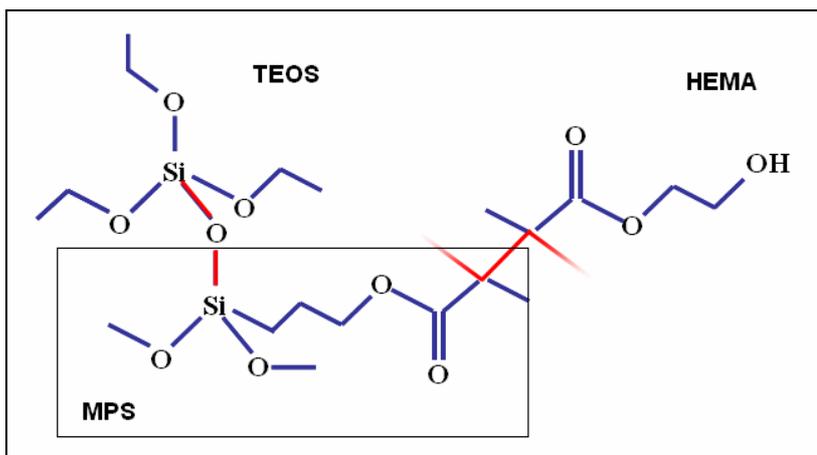


Figura 5.8 - Atuação do MPS como conector entre a rede inorgânica e orgânica.

A tabela 5.2 apresenta a nomenclatura e as relações molares dos monômeros, da água e do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, Aldrich, 98%). Foi empregado como solvente o etanol (Panreac, analítico).

Tabela 5.2 - Relações molares dos monômeros, água e iniciador do sistema TMH.

Sol	TEOS	MPS	AgNO ₃	HEMA	H ₂ O	AIBN
TMH	0,60	0,10	----	0,30	1,35	0,004
TMH-Ag	0,60	0,10	0,001	0,30	1,35	0,004

A concentração equivalente de SiO₂ está calculada com base nos átomos de silício contidos tanto no TEOS como no MPS. A concentração das soluções nesta etapa foi de 50g/L de SiO₂. A quantidade de água introduzida na solução de ácido nítrico 0,1 N foi a mínima necessária para gerar uma rede inorgânica completamente condensada através de ligações Si–O–Si, ou seja, 2 moles de H₂O por mol de TEOS e 1,5 moles de H₂O por mol de MPS. O ácido nítrico foi utilizado como catalisador da reação.

A solução foi sintetizada seguindo um procedimento que se divide em duas etapas. Na primeira foi produzida a hidrólise dos alcóxidos adicionando água lentamente sobre a mistura de alcóxidos com etanol. As reações de hidrólise e

condensação ocorreram a 50°C, durante 2 horas, em um reator fechado e com agitação permanente.

Na segunda etapa foram adicionados o HEMA e AIBN na solução pré-condensada e concentrada, junto com uma quantidade extra de etanol (Panreac, PA) para alcançar a concentração de 150g/L. O AIBN é utilizado como iniciador da polimerização orgânica. A quantidade de AIBN foi de 0,01 mol por mol de grupos C=C. A polimerização orgânica acompanhada de um aumento da polimerização inorgânica foi realizada a 65°C em um reator fechado. A figura 5.9 apresenta a polimerização orgânica e inorgânica no sol TMH.

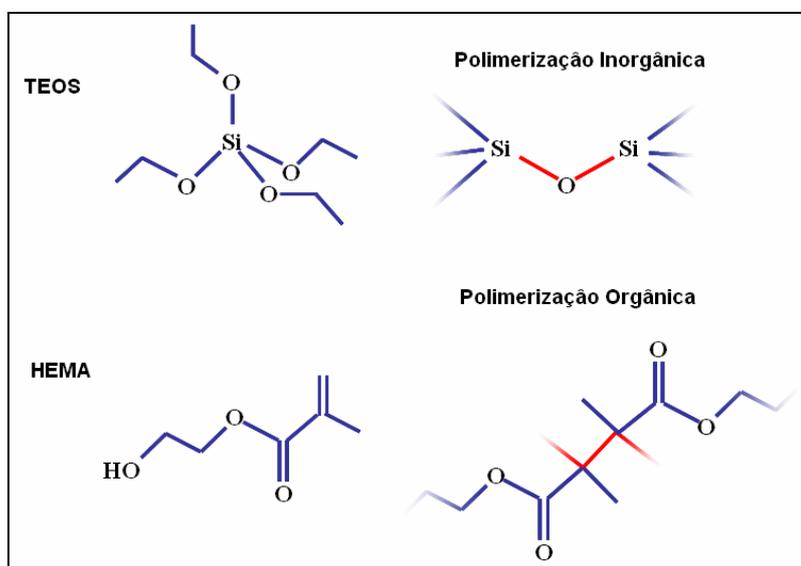


Figura 5.9 - Polimerização orgânica e inorgânica no sol TMH.

Os sóis híbridos sintetizados a partir de TEOS, MPS e HEMA serão chamados de sóis TMH. Os sóis incorporados com prata serão denotados por TMH-Ag.

No caso dos sóis com a adição de prata, o nitrato de prata foi adicionado no final da segunda etapa mantendo uma relação molar de Ag/Si de 1/99 e 0,5/99,5, designado como Ag0,5 e Ag1, respectivamente.

A figura 5.10 resume o esquema dos procedimentos para a preparação das soluções híbridas TMH em duas etapas.

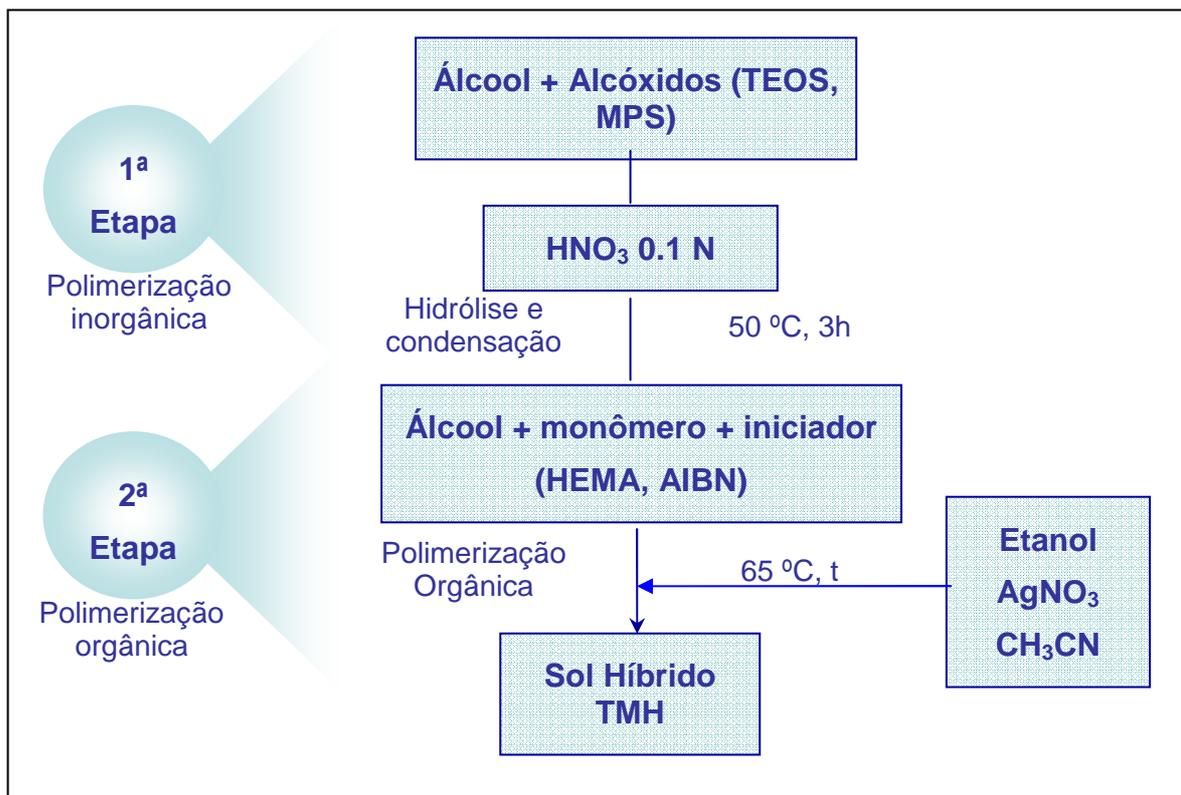


Figura 5.10 - Esquema dos procedimentos para a preparação das soluções híbridas TMH em duas etapas.

Foram retiradas amostras da solução em diferentes tempos de reação e as mesmas foram rapidamente resfriadas a 5°C com o objetivo de cessar a polimerização inorgânica e orgânica. Estas amostras foram utilizadas para monitorar a evolução da conversão e da viscosidade do sol em função do tempo de reação.

A evolução da viscosidade dos sóis de TMH foi medida a 25°C através de um viscosímetro capilar de Ostwald, em função do tempo de polimerização na segunda etapa da síntese.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para estudar a condensação hidrolítica do Si–O–Si durante a primeira etapa da síntese e a evolução dos grupos C=C na segunda etapa, através da diminuição da banda a 1639 cm⁻¹. A conversão das ligações C=C foi determinada a partir da área de banda do grupos C=C a aproximadamente 1630 cm⁻¹ e utilizando como referência a soma das áreas de banda do grupo C=O a aproximadamente 1705 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹. Uma micro gota de cada amostra foi colocada no cristal e registrou-se

espectros entre 650 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e aquisição de dados de 1 cm^{-1} no modo de transmitância.

Os recobrimentos foram obtidos pelo processo de imersão com velocidade de extração entre 18 e 60 cm/min . Os recobrimentos foram secos e tratados a 65 $^{\circ}\text{C}$ por 48 horas e logo após foram expostos ao tratamento térmico de 120 $^{\circ}\text{C}$ por 60 minutos. A espessura dos recobrimentos foi obtida por perfilometria (Talystep, Taylor-hobson UK) para diferentes velocidades de extração, conforme item 4.5.2.

5.2.1 Resultados do Sistema TMH

No sistema TMH foi obtido um sol transparente e incolor na primeira etapa, antes de 65 $^{\circ}\text{C}$, e transparente e levemente amarelado no final da segunda etapa.

O sistema TMH-Ag apresentou problema na estabilização da prata. Com a adição da prata no sol foi observada uma alteração de cor da solução, com intensificação da cor amarela. Ao longo de 10 minutos ocorreu a precipitação da prata e o sol tornou-se turvo. Com a adição da prata complexada com acetonitrilo na proporção de Ag:Acetonitrilo de 1:32 não foi observada a alteração de coloração e turbidez. O sol TMH-Ag1 não apresentou na molhabilidade adequada, resultado do volume do acetonitrilo adicionado no sistema. Assim sendo o sol TMH-Ag0,5 foi o escolhido para estudo.

A figura 5.11 apresenta os resultados da análise realizada na primeira etapa da síntese por espectroscopia de infravermelho.

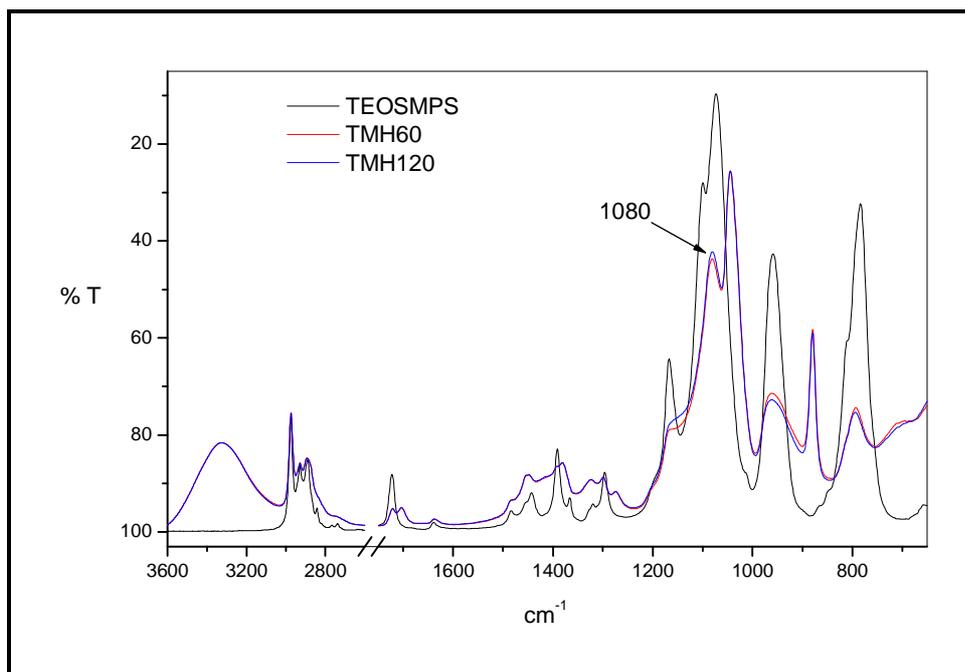


Figura 5.11 - Espectroscopia de infravermelho da primeira etapa da síntese do sol TMH.

As bandas na faixa de $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ estão associadas à condensação inorgânica do sol. As bandas a 1163 e a 957 cm^{-1} representam o grupo $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$, que diminuem consideravelmente depois da hidrólise do TEOS. A banda a 1080 cm^{-1} representa a rede inorgânica Si-O-Si , a qual não sofre alteração significativa entre uma e duas horas de condensação inorgânica.

A figura 5.12 apresenta a evolução da viscosidade e da polimerização do grupo C=C durante a segunda etapa da síntese. O sol sofre uma mudança significativa depois dos 170 minutos de reação, apresentando um aumento da viscosidade e tornando-se um sol instável.

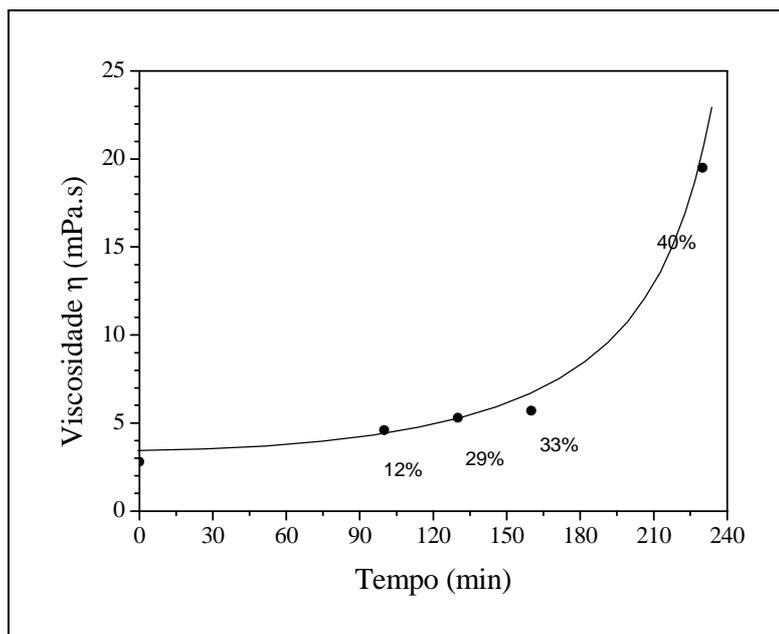


Figura 5.12 - Evolução da viscosidade e polimerização do grupo C=C durante a segunda etapa da síntese do sol TMH.

Com a determinação da viscosidade do sol ao longo da reação foi possível verificar que no tempo de 100 minutos o sol apresenta uma viscosidade de 4,5 mPa.s, ou seja, a viscosidade adequada para a obtenção de recobrimentos por imersão. No tempo de 100 minutos o grau de conversão dos grupos C=C é de 12 % no sol.

Após a síntese do sol a polimerização orgânica continua ocorrendo. A figura 5.13 apresenta os espectros de FTIR durante o tratamento térmico das capas a 65°C durante 48 horas. Pode-se observar a evolução dos grupos C=O, C=O••HO- e C=C, representados pelos picos a 1723 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} , respectivamente.

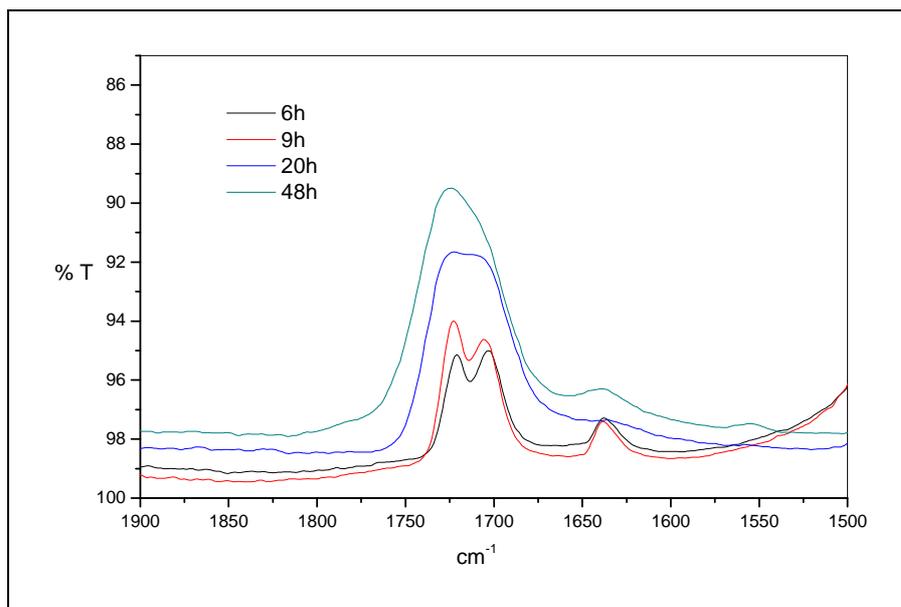


Figura 5.13 - Espectros de FTIR durante o tratamento térmico das capas de TMH-Ag 0,5 a 65°C durante 48 horas.

A espessura crítica dos recobrimentos foi de 2700 nm. O componente orgânico tem um papel fundamental na espessura crítica deste recobrimento, produzindo um aumento notável comparado com os outros sistemas estudados.

A ação biocida foi maior com a bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*), gram-negativa, comparado com a bactéria *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), gram-positiva (Tabela 5.3). Como no material híbrido TMT com prata, este efeito deve-se possivelmente às diferenças na estrutura da membrana plasmática entre bactérias gram-positivas e gram-negativas.

Tabela 5.3 - Resultado dos ensaios microbiológicos do TMH e TMH-Ag0,5.

Amostra	TMH	TMH Ag
<i>S. aureus</i>	----	11,5 mm
<i>E. coli</i>	----	14,5 mm

A figura 5.14 apresenta os resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMH e TMH-Ag, utilizando a bactéria *Escherichia coli*.

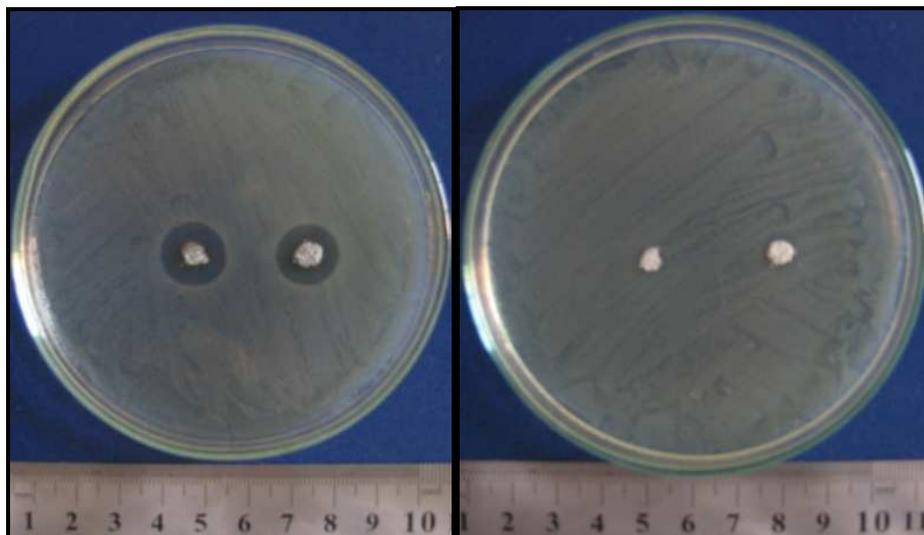


Figura 5.14 - Resultados do teste de difusão em ágar para o sistema TMH, utilizando a bactéria *Escherichia coli*. (a) TMH-Ag0,5 (b) TMH.

5.3 Sistema TEOS, MTES e Si coloidal - TMTS

O sistema TMTS foi desenvolvido para obter recobrimentos com maior espessura com a adição da sílica coloidal. Para o sistema TEOS, MTES e Si coloidal, denotado como TMTS, foi utilizado como modificador uma solução aquosa de sílica coloidal de 40% em peso (Levasil 200S, Bayer) com diâmetro de partícula de 20nm.

Para a preparação desta série foram utilizadas duas relações molares de TEOS/MTES, 40/60 e 60/40, e uma solução aquosa de sílica coloidal. A relação molar (TEOS+MTES)/SiO₂ coloidal foi de 80/20 e 90/10. A tabela 5.4 apresenta a nomenclatura e a composição molar relativa dessa série.

Tabela 5.4 - Composição molar e nomenclatura das soluções de sóis TMTS.

Sol	TEOS	MTES	SiO₂coloidal
TMTS10 A	36	54	10
TMTS10 B	54	36	10
TMTS20 A	36	54	20
TMTS20 B	54	36	20

Nesta síntese a água para a hidrólise está contida na suspensão de sílica coloidal e a reação é catalisada agregando ácido nítrico concentrado, com razão de 0,6 mL de HNO₃ para cada 100 mL de solução, na mistura sob vigorosa agitação. Neste momento produz-se a hidrólise violentamente e a mesma é evidenciada por um aquecimento brusco e uma coloração branca intensa da solução. Logo após alguns segundos a solução volta a ser transparente e deve ser resfriada imediatamente a 0°C, freando a reação de hidrólise. A figura 5.15 apresenta a rota de síntese do sol TMTS.

A concentração final da sílica foi de 137 g/L, considerando tanto a proveniente da suspensão coloidal como a contida nos alcóxidos.

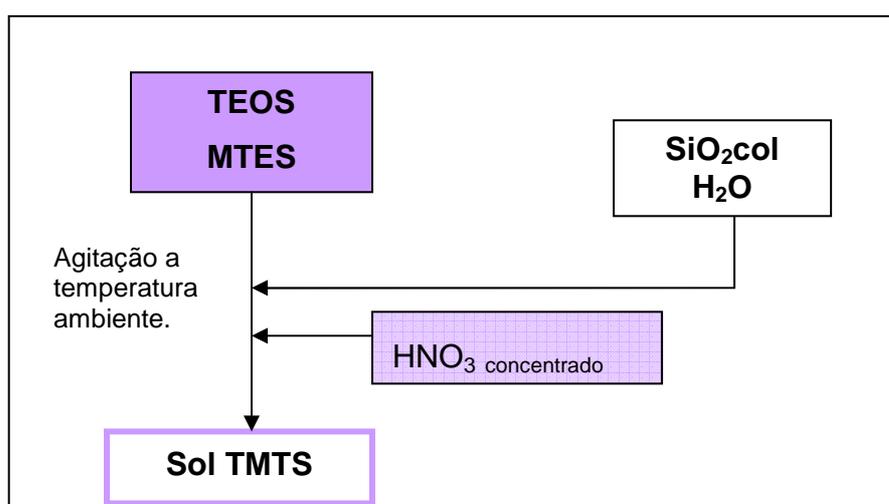


Figura 5.15 - Processo de preparação dos sóis TMT com sílica coloidal (TMTS).

O sistema escolhido para introduzir a prata foi o TMTS10A e o TMTS20A, pela facilidade da reação de hidrólise. Os sistemas TMTS10B e TMTS20B não apresentaram reprodutibilidade, pois na maioria dos testes a hidrólise não ocorreu.

O sistema TMTSi–Ag apresentou dificuldade para a incorporação da prata junto com a sílica coloidal devido ao pH de 9, ocorrendo assim a precipitação da prata na forma de hidróxido. Foi possível alterar o pH da sílica coloidal para 4 com a adição de ácido nítrico e assim adicionar a prata ao sistema. A suspensão de sílica coloidal e prata apresentou sensibilidade à luz, tornando-se azulada na presença desta. Sendo assim, foi mantida sob ausência de luz. A prata foi introduzida na síntese na relação molar Ag:Si de 0,45:100 e 1:100. A tabela 5.5 apresenta a nomenclatura dos sóis preparados.

Tabela 5.5 - Composição molar e nomenclatura das soluções de sóis TMTS com prata.

Sol	AgNO ₃	TEOS	MTES	SiO ₂ coloidal
TMTS10 Ag 0,4	0,45	36	54	10
TMTS10 Ag 1	1	36	54	10
TMTS20 Ag 0,4	0,45	36	54	20
TMTS20 Ag 1	1	36	54	20

Os sóis TMT-Si–Ag não apresentaram estabilidade após 24 horas de armazenado à temperatura de 5°C. Após este tempo foi observado um precipitado branco no fundo do recipiente no qual estavam armazenados.

Logo após a obtenção do sol foram obtidos recobrimentos por imersão a velocidades de extração entre 5 e 32 cm/min. Os recobrimentos foram tratados à temperatura de 400°C por 30 minutos.

Os recobrimentos obtidos com os sóis TMTS10 e TMTS10Ag foram caracterizados pelas técnicas de perfilometria e microscopia ótica descritas nos itens 4.5.2 e 4.5.1, respectivamente.

O gel seco do sol TMTS10Ag foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado o equipamento Zeiss-DSM 950, com um poder de resolução de 5 nm(30kV). A voltagem do acelerador foi de 20KV. Este equipamento tem acoplado um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca Tracor Northern, modelo Micro Z-II.

Para analisar as amostras é fundamental que estas estejam cobertas por um condutor elétrico. Neste trabalho foram utilizados recobrimentos formados de ouro, evaporados em vácuo sobre as amostras já colocadas em um suporte.

A avaliação das propriedades microbiológicas foi realizada conforme descrito no item 4.5.3 nos géis secos tratados a 400° por 30 minutos.

5.3.1 Resultados do Sistema TEOS, MTES e Si coloidal - TMTS

Este sistema apresenta uma vantagem em relação à estabilidade da prata no sol, porém acima da relação Ag:Si de 0,45:100 apresentou cristalização da prata da matriz vítrea.

Foi possível obter recobrimentos somente com o sistema TMTS10 Ag 0,4 e com velocidade de extração de 11 cm/min. A espessura crítica determinada foi de 2300 nm. A figura 5.16 apresenta as imagens de microscopia ótica dos recobrimentos TMTS10 Ag0,4 obtidos à velocidade de extração de (a)11cm/min e (b) 32 cm/min. Na figura 5.16 (b) a espessura do recobrimento superou a espessura crítica, rompendo todo o recobrimento.

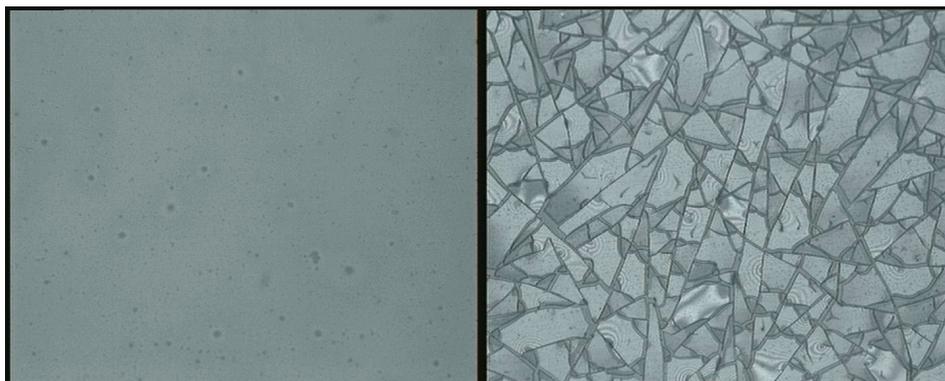


Figura 5.16 - Imagens de microscopia ótica dos recobrimentos TMTS10Ag 0,4 obtidos a velocidade de extração de (a) 11 cm/min e (b) 32 cm/min.

Para os sóis de TMTS10SAg1 secos a 50°C foi observado o crescimento de cristais de nitrato de prata. A presença destes cristais demonstra que a prata está em excesso no sistema e durante a secagem a concentração de Si aumenta, diminuindo a solubilização da prata. A figura 5.17 apresenta o difratograma de raios-x do pó obtido pela secagem do gel TMTS10SAg1, onde pode-se observar a presença de nitrato de prata.

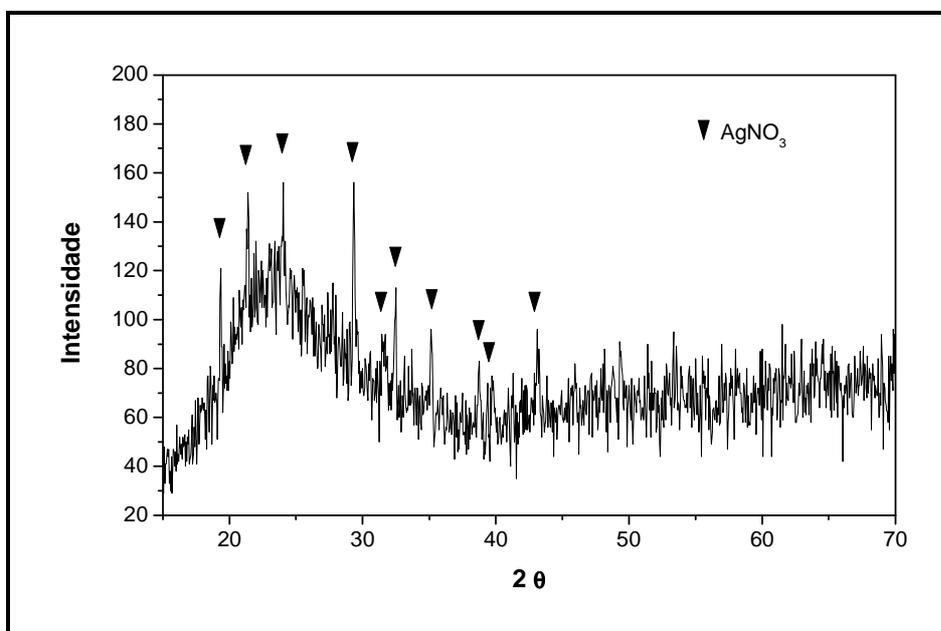


Figura 5.17 - Difratograma de raios-X do pós TMTS10Ag1 seco a 50°C durante 24 horas.

A figura 5.18 apresenta a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um precipitado no gel TMTS10SAg1 seco. Por análise de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) pode-se constatar que a prata está concentrada no cristal, com uma pequena quantidade solúvel na matriz.

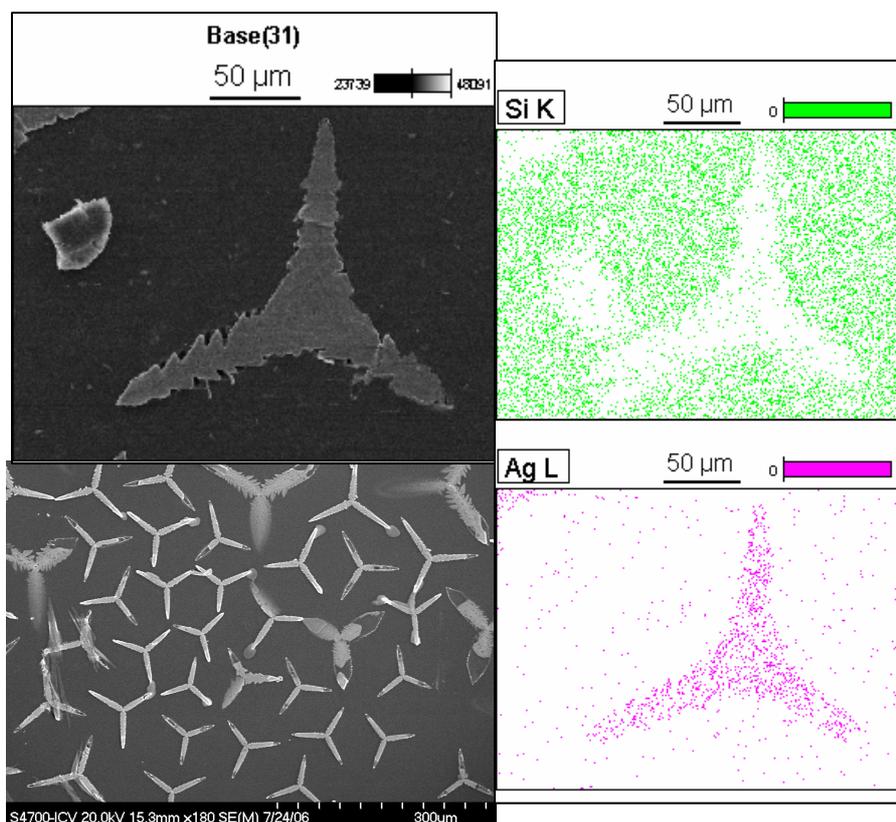


Figura 5.18 - Imagens do mapeamento da Si e Ag por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado com Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS), do gel TM10SAg1 seco a 50°C durante 24 horas.

Os testes de difusão em ágar com o material vítreo TMTS10Ag0,4 apresentou como halo médio de inibição 0,5mm para a bactéria *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e 6,7mm para a *Escherichia coli* (*E. coli*).

CAPÍTULO VI – MATERIAIS HÍBRIDOS COM PARTÍCULAS DE VIDRO

Neste capítulo será apresentado o estudo da utilização de partículas de vidro de borossilicato de sódio com prata em um recobrimento híbrido obtido a partir de tetraetoxissilano (TEOS) e metiltrietoxissilano (MTES). Este recobrimento segue a mesma síntese do sol desenvolvido no capítulo 5. Primeiramente será apresentado o processo de obtenção e caracterização das partículas de vidro. Logo após, será descrito o sistema de obtenção das suspensões e dos recobrimentos e, finalmente, serão caracterizados os recobrimentos obtidos.

6.1 Obtenção das Partículas de Vidro com Prata

As propriedades de vidros dos sistemas de silicato, borato e borossilicato são amplamente conhecidas (VILLEGAS, 1994; MELNIKOV, 1974; PIAGUET, 1985, NAKAWA, 1984). Sua propriedade bactericida deve-se à presença da prata, que em contato com o meio líquido é liberada pelo vidro.

Os vidros de composição molar de $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 72\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (NaBSiO10) e $13\text{Na}_2\text{O} \cdot 52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{SiO}_2$ (NaBSiO35) (% molar) foram preparados a partir de areia de sílica (SiO_2), bórax decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,5%) e óxido de boro vítreo (B_2O_3 , Alfa Aesar, 98%). O óxido de boro vítreo foi preparado pela fusão de óxido de boro (B_2O_3 , Merk) a 1000°C , durante uma hora. Os vidros foram fundidos em forno elétrico durante uma hora a 1100°C , em cadinhos de platina para os vidros sem prata e em cadinhos de porcelana para os vidros que contêm prata.

Dentro do sistema formador do vidro $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, as composições preparadas pertencem ao sistema pseudobinário $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, que incluem composições situadas nas zonas de formação dos vidros Vicor[®] e Pirex[®]. A composição com cerca de 35% molar de sílica corresponde ao ponto eutético do

sistema pseudobinário e possui um ponto de fusão de 650°C. Nas duas composições a relação $B_2O_3:Na_2O$ mantêm-se constante e igual a 4:1, substituindo-se a sílica por ambos os óxidos. A figura 6.1 apresenta o diagrama ternário do sistema $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$.

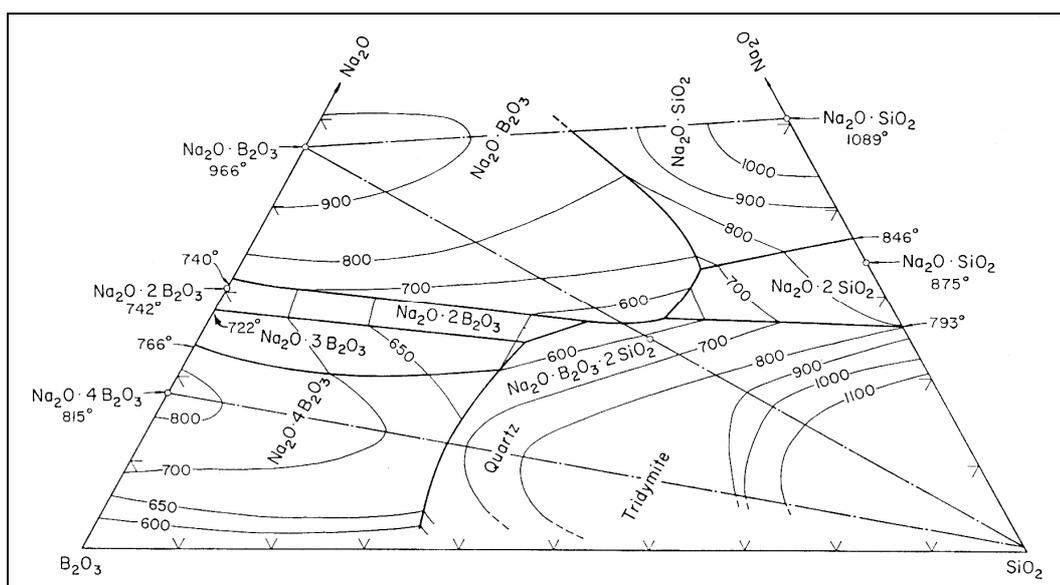


Figura 6.1 - Diagrama ternário do sistema $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (LEVIN, 1969).

Partindo das composições anteriores foram preparadas duas composições de vidros de borossilicato contendo 0,3% molar de Ag_2O , equivalente a aproximadamente 1% de peso de Ag_2O , através da substituição do óxido de sódio pelo óxido de prata: $17.7Na_2O \cdot 0.3Ag_2O \cdot 72B_2O_3 \cdot 10SiO_2$ ($AgNaBSiO_{10}$), $12.7Na_2O \cdot 0.3Ag_2O \cdot 52B_2O_3 \cdot 35SiO_2$ ($AgNaBSiO_{35}$) (% molar). A prata foi introduzida na composição na forma de nitrato de prata ($AgNO_3$, Fluka, 99,5%). As misturas vitrificáveis contidas em cadinhos de porcelana foram calcinadas a 750°C durante 1 hora e fundidas em forno elétrico à temperatura de 1100°C.

6.2 Caracterização dos Vidros Fundidos

Neste item serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos vidros obtidos no item anterior.

6.2.1 Análise Química

Os vidros preparados por fusão foram analisados quimicamente através de diferentes técnicas, pois devido sua composição rica em boro uma única técnica não consegue determinar a quantidade de cada elemento presente no vidro. Os óxidos de prata e silício foram analisados por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP-AES). O Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) é uma técnica de análise de multicomponentes com baixo tempo de processamento de amostras. Para o sódio foi utilizada a técnica de fotometria e para o boro a técnica de volumetria por manitol.

6.2.2 Viscosidade

A viscosidade de um vidro é uma de suas propriedades mais importantes sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, taxa de devitrificação, temperatura máxima de utilização, temperaturas de trabalho e recozimento.

A medida de viscosidade foi executada com um viscosímetro Haak de alta temperatura que permite a combinação de dois métodos de ensaios descritos nas normas ISO788-2 e ISO7884-3, utilizando um sensor HE1700. As curvas de viscosidade com a variação de temperatura dos vidros foram determinadas pela combinação de dois métodos, o método de rotação para viscosidades na faixa de 10^1 – 10^5 dPa.s e o método de alongação de fibras para a faixa de 10^8 – 10^{13} dPa.s.

6.2.3 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica de grande utilidade analítica que proporciona informações sobre as estruturas cristalinas do material. Neste estudo ela foi utilizada para verificar a existência de fases cristalinas nos vidros de borossilicato de sódio.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens modelo D 5000, com um gerador Kristalloflex 710, conforme descrito no item 4.5.4.

Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó com granulometria inferior a 35 μm foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa a de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. Para identificação das fases presentes utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

6.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras de vidros foram observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em forma de pequenas amostras de vidro, com o objetivo de verificar a presença de precipitados de prata metálica no vidro. O método de preparação das amostras consistiu-se na obtenção de superfície atacada com HF 2%.

Para a realização da análise foi utilizado o equipamento Hitachi H-7100 Electron Microscope, de voltagem máxima de 125K, com um detector Oxford Link Pentafet.

6.2.5 Moagem e Distribuição do Tamanho de Partículas

Todos os materiais obtidos foram submetidos a um processo de moagem, utilizando um moinho planetário de ágata Frist Pulverisette, com bolas do mesmo material e velocidade de rotação de 1500 rpm por períodos repetitivos de uma hora cada um. Depois de cada período de moagem, o material foi peneirado em peneira de 600 *mesh* (20 μm) e as partículas retidas na peneira voltaram para o processo de moagem.

O tamanho médio e a distribuição do tamanho de partícula dos vidros moídos foram determinados mediante um analisador de pulso laser da marca Malvern, modelo Mastersizer Versão 2.18. A análise foi realizada com o objetivo de

verificar a variação da distribuição do tamanho das partículas entre os vidros, que pode influenciar a integridade dos recobrimentos com partículas.

O sistema de medida baseia-se fundamentalmente na dispersão que um feixe de luz sofre ao interagir com as partículas do sólido colocadas em suspensão. Ao incidir o feixe de luz sobre as partículas, o mesmo se dispersa em alguns ângulos e esta dispersão é coletada por detectores. Estes ângulos estão em função do tamanho da partícula.

O material moído foi colocado em suspensão em uma câmara com fluido em movimento, que se encarrega de manter o material em suspensão enquanto a medida é realizada. Foram adicionadas à suspensão 5 gotas do dispersante Dolapix para evitar a floculação das partículas.

6.2.6 Ensaio de Resistência Hidrolítica e Liberação de Íons

Os ensaios de resistência hidrolítica foram executados em amostras prismáticas polidas e sob condições estáticas. As amostras de vidro foram dispostas em frascos de polietileno com água deionizada seguindo uma relação superfície/volume de 1cm²/10mL. As amostras permaneceram imersas na água a uma temperatura de 50°C, por períodos de 2 a 128 ho ras.

A resistência hidrolítica foi avaliada a partir da perda de peso das amostras e por análise química das soluções de ataque. A porcentagem de perda de peso foi calculada seguindo a seguinte equação:

$$\%W = \frac{W_o - W}{W_o} * 100$$

Onde W_o é o peso inicial da amostra e W o peso final.

A liberação de íons de prata, boro, sódio e silício em água foram analisadas mediante a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP-AES). Foi utilizado um espectrômetro Thermo Jarrell Ash

Iris Advantage com matriz de diodos, que permite analisar todos os elementos da amostra com maior versatilidade.

6.2.7 Ensaios Microbiológicos

A avaliação das propriedades microbiológicas dos vidros foi realizada conforme descrito no item 4.5.3. Os ensaios foram realizados com as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

6.3 Resultados da Caracterização dos Vidros Fundidos

Os vidros obtidos por fusão a 1000°C são materiais homogêneos, incolores, transparentes e com brilho vítreo. A tabela 6.1 apresenta a composição teórica e a analisada dos vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ com e sem prata. As composições analisadas não apresentam variações significativas quando comparadas a composições teóricas e mantêm a relação $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ de 1/4.

Tabela 6.1 - Composições teóricas e analisadas dos vidros $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$.

VIDRO	COMPOSIÇÃO TEÓRICA (% molar)				COMPOSIÇÃO ANALISADA (% molar)			
	Ag_2O	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Ag_2O	Na_2O	B_2O_3	SiO_2
NaBSiO10	-	18,0	72,0	10,0	-	17,6	71,5	9,8
NaBSiO35	-	13,0	52,0	35,0	-	12,7	50,7	36,0
AgNaBSiO10	0,3	17,7	72	10	0,42	16,1	69,8	10,3
AgNaBSiO35	0,3	12,7	52	35	0,30	12,1	50,7	34,2

A figura 6.2 apresenta os resultados da viscosidade dos vidros NaBSiO10 e NaBSiO35 a alta e baixa temperatura.

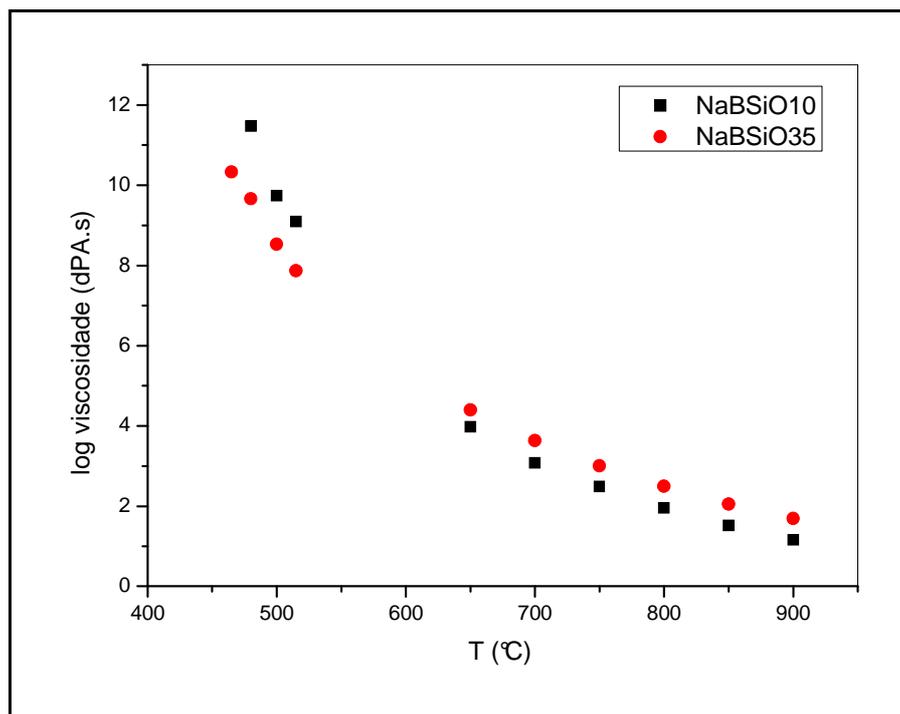


Figura 6.2 - Viscosidade dos vidros NaBSiO10 e NaBSiO35.

A viscosidade do vidro NaBSiO10 apresenta uma leve diminuição para temperaturas acima de 600°C, quando comparado ao vidro NaBSiO35. Quando ocorre o aumento da temperatura o boro tende a diminuir seu número de coordenação formando unidades triangulares a partir de unidades tetraédricas, conduzindo a uma diminuição da viscosidade a temperaturas elevadas. Este efeito é mais pronunciado em vidros com maior quantidade de B_2O_3 (PASCUAL, 2001).

A figura 6.3 apresenta o resultado da Difração de Raios X para os vidros AgNaBSiO10, AgNaBSiO35, NaBSiO10 e NaBSiO35. Todos os vidros não possuem fases cristalinas, comprovando sua característica amorfa.

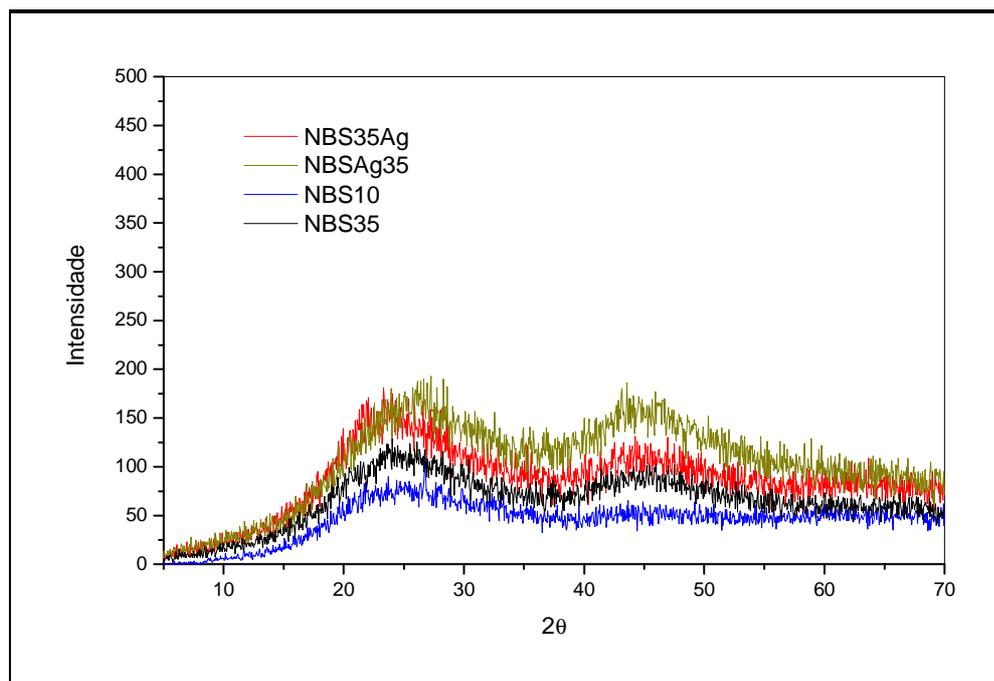


Figura 6.3 - Difratoograma de Raios X dos vidros AgNaBSiO_{10} , AgNaBSiO_{35} , NaBSiO_{10} e NaBSiO_{35} .

O estudo microestrutural de vidros por microscopia eletrônica de transmissão revela que todos os vidros de borossilicato preparados com e sem prata encontram-se separados em fases. A figura 6.4 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos vidros NaBSiO_{10} e NaBSiO_{35} e a figura 6.5 as imagens dos vidros AgNaBSiO_{10} e AgNaBSiO_{35} .

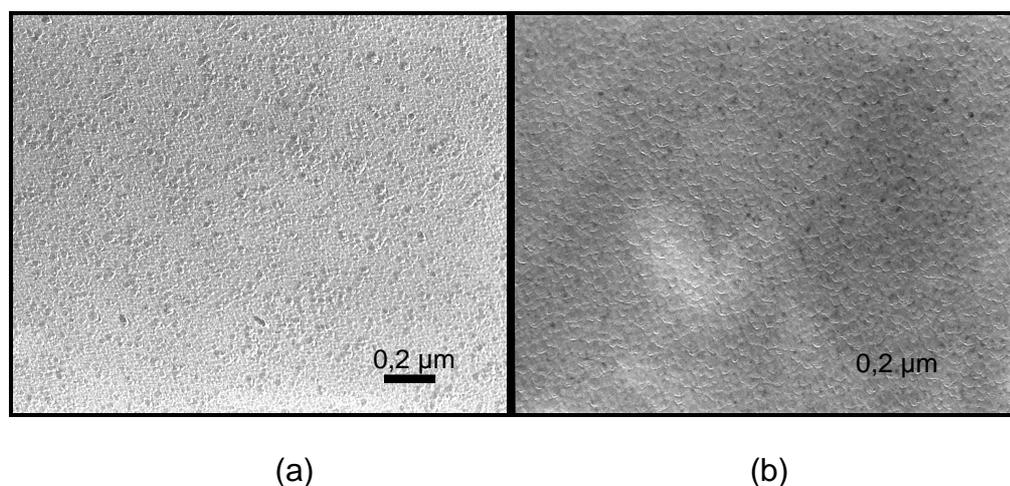


Figura 6.4 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos vidros (a) NaBSiO_{10} e (b) NaBSiO_{35} .

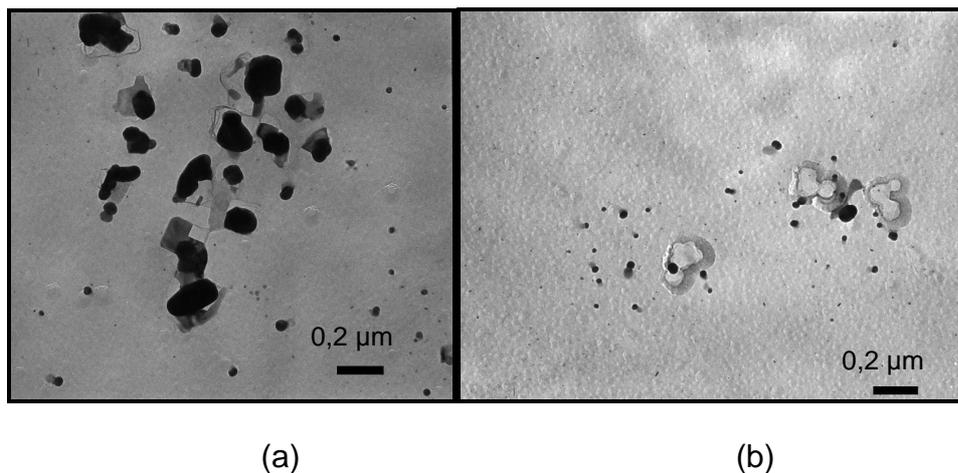


Figura 6.5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos vidros (a) AgNaBSiO10 e (b) AgNaBSiO35.

Nos vidros de boro silicato o processo de separação de fases conduz geralmente para a formação de no mínimo duas fases vítreas, uma fase rica em sílica e outra fase rica em boro (PASCUAL; 2002).

Os núcleos tendem a adquirir formas quase cristalinas. Porém as análises de Difração de Raios X (DRX) revelam que em todos os casos os vidros são amorfos. Junto com as fases já indicadas aparecem os núcleos de prata coloidal (Figura 6.5).

As curvas de distribuição de tamanho de partículas são apresentadas na figura 6.6.

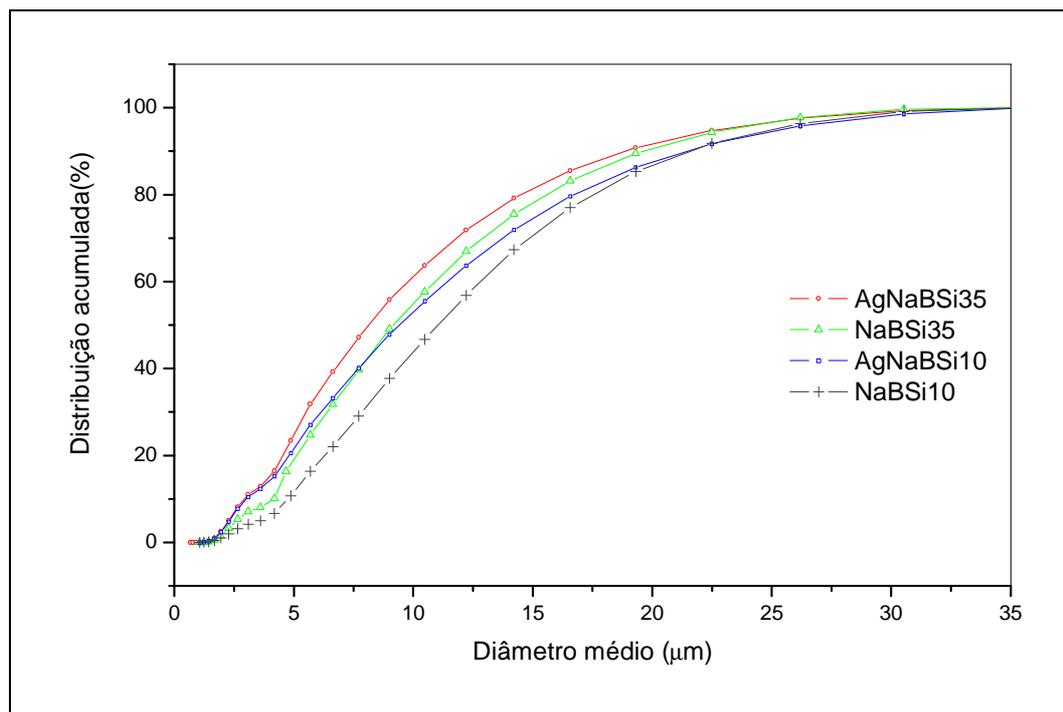


Figura 6.6 - Curvas de distribuição acumulada de tamanho de partículas dos vidros NaBSiO e AgNaBSiO.

Observando o gráfico de distribuição acumulada na figura 6.6, pode-se observar que não existem variações significativas na distribuição do tamanho das partículas nos distintos vidros. Em todos os casos 90% das partículas estão abaixo de 20 μm de diâmetro médio.

A figura 6.7 apresenta os resultados dos ensaios de dissolução dos vidros na temperatura de 50°C. Para tempos de ataque superiores a 80 horas a velocidade de dissolução do vidro diminui, como consequência da formação de uma capa de corrosão sobre a superfície dos vidros. Os vidros de borossilicato de sódio e de borossilicato de sódio com prata com 10% de SiO₂ apresentaram solubilidade superior na água quando comparados aos vidros com 35% de SiO₂.

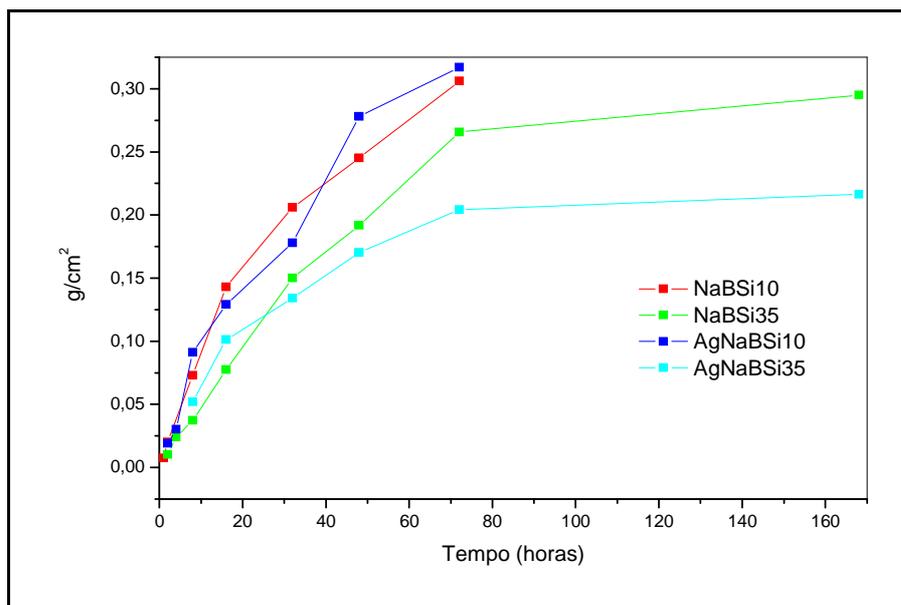


Figura 6.7 – Curvas da variação da massa normalizada pela área da amostra em função do tempo de ataque em 50°C.

A figura 6.8 apresenta os resultados de liberação de íons de prata dos vidros AgNaBSiO10 e NaBSiO35 na água. A velocidade de dissolução do vidro com 35% de sílica é menor e a liberação dos íons de prata também segue esta tendência.

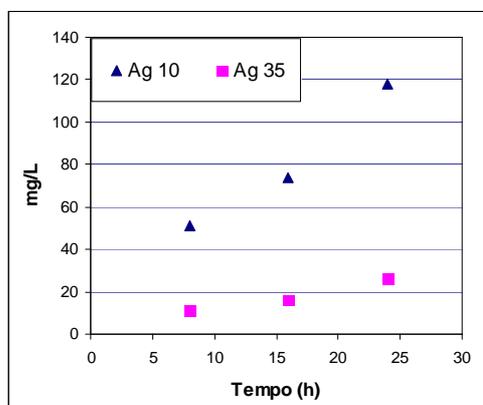


Figura 6.8 – Variação da quantidade de íons de prata em massa na solução de ataque a 50°C com o tempo.

A tabela 6.2 apresenta os resultados das análises dos íons de sódio, silício, boro e prata presentes na solução de ataque a 50°C para o tempo de 8 horas. Nos vidros com 10% molar de sílica a relação entre os óxidos de boro dissolvidos é similar a do vidro. No vidro com 35% de sílica os óxidos de boro e de sódio são extraídos em maior proporção que a sílica, possivelmente pela formação de uma

fase vítrea mais solúvel e rica de boro no vidro com 35% de sílica. A concentração de prata dissolvida diminui com o aumento de sílica no vidro, pois quando mais fechada e densa a rede de sílica menor é a quantidade de íons de prata incorporada no vidro.

Tabela 6.2 - Resultados das análises dos íons de sódio, silício, boro e prata presentes nas soluções de ataque a 50°C, para o tempo de 8 horas .

Composição	B₂O₃ (% mol)	SiO₂(% mol)	Na₂O(% mol)	Ag (% mol)
NaBSiO10	84,8	4,9	10,3	—
AgNaBSiO10	82,0	5,5	12,1	0,37
NaBSiO35	72,5	12,7	14,7	—
AgNaBSiO35	77,6	12,1	10,2	0,13

A figura 6.9 apresenta o resultado do ensaio microbiológico realizado com a bactéria *Staphylococcus aureus* no vidro AgNaBSiO10, onde pode-se observar um halo de inibição do crescimento da bactéria.



Figura 6.9 - Resultado do ensaio microbiológico realizado com a bactéria *Staphylococcus aureus* no vidro AgNaBSiO10.

6.4 Obtenção das Suspensões e Recobrimentos com Partículas de Vidro

Para se obter recobrimentos de partículas homogêneas e sem defeitos é necessário dispor de suspensões estáveis com uma porcentagem apropriada de partículas dispersas no sol de silício. Neste trabalho foram utilizadas 10% de partículas de vidro em suspensão, tanto com partículas grandes como pequenas. A eleição da quantidade de sólidos foi realizada a partir de trabalhos prévios (GALLARDO, 2000; GALLARDO, 2001) que descrevem a obtenção de recobrimentos sol-gel, com conteúdos de 5 e 10% de vidro.

Para preparar as suspensões foram adicionados 10% em peso de partículas ao sol de silício TMT, sintetizados conforme item 5.1, e agitados durante 3 minutos com um agitador de alta velocidade de cisalhamento (Silverson L2R, UK). Na continuação foi agregada uma quantidade apropriada de dispersante e agitou-se durante outros 3 minutos. A suspensão foi mantida sob agitação lenta com um agitador magnético até o momento de realizar os recobrimentos.

O éster de fostato (Empos PS21, Witco, Chem, U.S.A.) foi escolhido como dispersante. Esta escolha foi baseada no trabalho de Gallardo (2001). Foi utilizado de 1 a 0,5% de dispersante p/p com respeito às partículas.

Os recobrimentos foram obtidos através do processo de imersão em porta objetos de vidro, descrito no item 4.3.2. Os recobrimentos foram secos à temperatura ambiente por cerca de 15 minutos e logo após submetidos a um tratamento térmico de densificação, com uma rampa de aquecimento de 5°C/min. e 60 minutos de permanência a 400°C.

Para caracterizar os recobrimentos TMT com partículas foram utilizadas as técnicas de perfilometria e microscopia ótica descritas nos itens 4.5.2 e 4.5.1, respectivamente.

6.5 Resultados dos Recobrimentos com Partículas de Vidro

Observando os substratos recobertos ao microscópio ótico pode-se verificar que as partículas de vidro obtidas no item 6.1, encontram-se distribuídas por toda a

área observada, não apresentando acumulação de partículas localizadas. De modo geral, os recobrimentos apresentam poucos defeitos, somente fraturas circulares, restritas ao redor das partículas de maior tamanho. A espessura crítica dos recobrimentos foi determinada com a presença destas fraturas circulares, sendo da ordem de 1500 nm, com velocidade de extração de 12 cm/min. Os recobrimentos obtidos com as partículas dos vidros NaBSiO10, NaBSiO35, AgNaBSiO10 e AgNaBSiO35 não apresentam diferenças na distribuição e integridade do recobrimento.

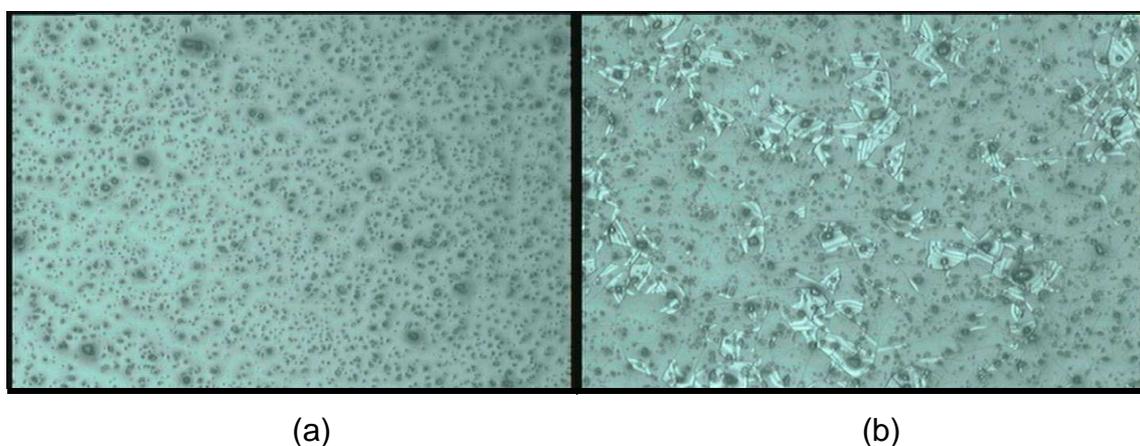


Figura 6.10 - Recobrimentos com partículas de vidros AgNaBSiO35 no sistema TMT (a) velocidade de extração de 12 cm/min.(b) velocidade de extração de 18 cm/min..

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES

O estudo realizado para a obtenção e caracterização de materiais inorgânicos e híbridos (orgânico-inorgânico) com propriedade biocida permitiu concluir que:

1. Nos sistemas inorgânicos foi possível obter recobrimentos e vidros com potencialidade biocida. No caso da prata foi possível incorporar até 1% molar de prata em relação com o Si no sol, sem que este apresentasse alterações em suas propriedades dos sóis e géis obtidos. Em relação ao cromo, cobalto e cobre foi possível obter sóis estáveis com até 10% molar de cada metal em relação ao silício.

2. Os recobrimentos inorgânicos com 1% de prata molar não apresentaram uma variação significativa de espessura em relação ao recobrimento sem prata. No caso dos recobrimentos com cobre, cobalto e cromo a incorporação de 10% molar destes metais fez diminuir a espessura crítica dos recobrimentos. A diminuição mais expressiva foi nos recobrimentos obtidos com cobalto.

3. Em relação à atividade biocida, todos os materiais apresentaram esta propriedade. A capacidade biocida dos materiais foi maior frente à bactéria *Escherichia coli* (gram-negativa), com exceção dos materiais com cobalto, onde não apresentou uma efeito significativos entre as duas bactérias testadas.

4. Os sóis inorgânicos e híbridos apresentaram boa estabilidade e não foi observada a presença de precipitados após um mês de armazenamento a 5°C.

5. Os sistemas híbridos desenvolvidos apresentaram um grande potencial para obtenção de recobrimentos e materiais biocidas que podem servir de aditivos com diversas aplicações. Nestes sistemas foi possível introduzir a prata após a hidrólise e a condensação realizada em banho termostático e com o uso do complexante acetonitrilo.

6. Os materiais híbridos apresentaram recobrimentos com espessura superiores às dos recobrimentos inorgânicos, porém a razão molar de prata/silício incorporada no sistema foi menor.

7. Em relação ao sistema TMH é possível obter recobrimentos com prata com tratamento térmico a 150°C, apresentando uma grande vantagem em relação aos demais sistemas que necessitam de temperaturas superiores.

8. No sistema TMTS10Ag foi possível incorporar a prata com até 0,4 % molar de prata sem que ocorra a precipitação de nitrato de prata no gel.

9. O vidro do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ apresenta separação de fases vítreas, e as diferenças na dissolução de boro e sódio entre os vidros de 10% e 35% de sílica estão relacionadas com a diferença de composição fases das distintas fases de cada vidro.

10. Os vidros $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ dopados com prata apresentaram a liberação de íons de prata em meio aquoso, podendo ser utilizados na prevenção de contaminações na água.

CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA Padronização dos testes de sensibilidade a antimicrobianos por disco difusão: Norma aprovada 8ª edição Disponível em: www.anvisa.gov.br/servicos/medicamentos/manuais/clsi.asp Acesso em 20 de dezembro de 2005.

Avent, A. G. *et al.* The dissolution of silver-sodium-calcium-phosphate glasses for the control of urinary tract infections. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 328, n. 1-3, p. 31-39, 2003.

Bauer, A.W. *et al.* Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disc Method, **Am. J. Clin. Pathol**, v. 45, p. 493-496, 1966.

Bell, R.J. **Introductory Fourier Transform Spectroscopy**. Academic Press: New York, 1972.

Bellantone, M., Coleman, N.J., Hench, L.L. Bacteriostatic action of a novel four-component bioactive glass. **Journal Biomed Materials Research**, v. 51, p. 484-490, 2000.

Bekiari, V., Lianos, P., Characterization of Photoluminescence from a Material Made by Interaction of (3-Aminopropyl)triethoxysilane with Acetic Acid *Langmuir*, v.14, n.13, p.3459-3461, 1998.

Brinker, C.J. Hydrolyses and condensation of silicates: effects of structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.131-50, 1988.

Brinker, C.J. *et al.* Sol-gel derived ceramic films: fundamentals and applications. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**, Ed. K. Stern, Chapman & Hall: London. p. 112-151, 1996.

Brinker, C.J., Scherer, G. **Sol-Gel science**: The physical and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.

Brinker, C.J., Keefer, K.D., Schaefer, D.W., Ashley, C.S. Sol-Gel transition in simple silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 47-64, 1982.

Brinker, C.J., *et al.* Sol-gel thin film formation. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 99, p. 843-856, 1991.

Bruni, S. *et al.* IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by a Sol-gel method. **Nanostructured Materials**, n.11, v.5, p.573-586, 1999.

Buckley, A.M., Greenblatt, M. The sol-gel preparation of silica-gels. **Journal of Chemical Education**, n71, v. 7, p. 599-602, 1994.

Cao, Y., Dai, W-L., Deng, J-F. The synthesis, characterization and application of Ag-SiO₂-Al₂O₃ sol-gel composites. **Materials Letters**, n. 50, p. 12-17, 2001.

Cheng, Q., Li, C., Pavlinek, V., Saha, P., Wang, H. Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties. **Applied Surface Science**, v.252, p.4154-4160. 2006.

Chou, T.P., Chandrasekhar, C., Cao, G.Z. Sol-gel derived hybrid coatings for corrosion protection. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 321-327, 2003.

Chung, R. *et al.*, Antimicrobial Effects and Human Gingival Biocompatibility of Hydroxyapatite Sol-Gel Coatings. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 76B, n. 1, p. 169- 78, 2006.

Churchill, S.A., Walters, J.V., Churchill, P.F. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. **Journal Environmental Engineering**, v.121, p.706-711, 1995.

Colby, M.W., Osaka, A., Mackenzie, J.D. Effects of temperature on formation of silica gel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, n. 1-3, p. 37-41, 1986.

Damborea, J.D. *et al.* Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 4, p. 239-244, 1995.

Durán, A. Sol-Gel: Un nuevo camino hacia el vidrio o como obtener materiales singulares a través de la química. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 25, n. 6, p. 395-405, 1986.

Durán, A., Mazón, P., Juglar, A., Navarro, J.M.F. Coloured coatings via sol-gel. **Revista della Staz. Sper. Vetro**, n. 6, 1986.

Durán, A., Navarro, J.M.F., Mazón, P., Juglar, A. Coloured coatings containing mixed transition metal oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 494-500, 1988.

Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L., Vasanelli, L. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ Thin Films. **Journal American Ceramic Society**, v. 83, n. 10], p. 2385- 2393, 2000.

Faraldos, M., Goberna, C. **Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales**. 1. ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, 2003.

Feng, X., Klein, L.C., Pope, E.J.A., Komarneni. **Sol-Gel Commercialization and Applications**. Missouri: American Ceramic Society, 2001.

Filali, B.K., Zeroual, Y., Dzairi, F.Z., Talbi, M., Blaghen, M. Waste water bacterial isolates resistant to heavy metals and antibiotics. **Current Microbiology**, v. 41, n. 3, p.151-156, 2000.

Gallardo, J., Durán, A., Damborenea, J.J. Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. **Corrosion Science**, n. 24, p 795-806, 2004.

Galliano, P. *et al.* Sol-gel coatings on 316L for clinical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 723-727, 1998.

Garnica-Romo, M. G. *et al.* Structural evolution of sol-gel SiO₂ heated glasses containing silver particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, n.6, p.1045-1052, 2004.

Garnica-Romo, M. G. V. *et al.* Structural changes of glasses containing silver particles prepared from the traditional sol-gel and colloidal silica. **In: 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**, Costa Verde, ABEQ, 2005.

Guglielmi, M., Brusation, G., Giustina, G.D. Hybrid glass-like films through sol-gel techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 253, p. 1681-1687, 2007.

Guglielmi, M., Carturan, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.16-30, 1988.

Guglielmi, M., Zenezini, S., The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 303-309, 1990.

Hassen, A., Saidi, N., Cherif, M., Boudabous, A. Effects of heavy metals on *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus thuringiensis* **Bioresource Technology**, v. 65, n. 2, p. 73-82, 1998.

Hench, L.L., Vasconcelos, W. Gel-silica science. **Annual Review of Materials Science**, v. 20, p. 269-298, 1990.

Innocenzi, P.C. *et al.* Coating of metals by sol-gel dip-coating method. **Journal of European Ceramic Society**, v. 10, p. 431-436, 1992.

Innocenzi, P., Abdirashid, M.O., Guglielmi, M. Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 47-55, jan. 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDS. **ISO7884-2**: Glass-viscosity and viscometric fixed points. Part 2. Determination of viscosity by rotation viscometer. First edition, 1987. 3 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDS. **ISO7884-3**: Glass-viscosity and viscometric fixed points. Part 3. Determination of viscosity by fibre elongation viscometer. First edition, 1987. 2 p.

Jeon, H-J., Yi, S-C., Oh, S-G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. **Biomaterials**, n. 24, v. 27, p. 4921-4928, 2003.

Jones, R.W., **Fundamental principles of sol-gel technology**. The Institute of metals. 1989, London.

José, N.M., Prado, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

Kim, T. N. *et al.* Antimicrobial effects of metal ions (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in hydroxyapatite. **Journal of Materials Science. Materials in Medicine**, v. 9, n. 3. p. 129-134, 1998.

Klein, L.C., Pope, E.J.A., Sakka, S., Woolfrey, J.L. **Sol-Gel Processing of Advanced Materials**. Westerville: American Ceramic Society, 1998.

Koneman, E. W. *et al.* Diagnóstico Microbiológico. **Medicina Panamericana**, Editora do Brasil: São Paulo, 1993.

Levin, E. M., Robbins, C.R., McMurdie, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus, Ohio: American Ceramic, v.2, 1969.

Mackenzie, J.D. Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, n.1, p1-10, mar.1982.

Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. **Brock biology of microorganisms**. 9 ed. Upper Saddle River:Prentice Hall, 2003.

Magudapathy, P., Gangopadhyay, P., Panigrahi, B.K., Nair, K.G.M., Dhara, S. Electrical transport studies of Ag nanoclusters embedded in glass matrix. **Physica B**, v. 299, p. 142-146, 2001.

Martí, F.B., Conde, F.L., Jimeno, S.A., Mendez, J.H. **Química Analítica Cualitativa**. 18.ed. Madri: Paraninfo, 2002.

Martín, M.Y.C. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética a partir de suspensiones sol-gel **Tese de Doutorado**. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC:Madrid. 2003.

Martinez, J.R., *et al.* Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel. **The Journal of Chemical Physics**, v.109, n.17, p.7511-7514, 1998.

Meinert, K., Uerpmann, C., Matschullat, J., Wolf, G. K. Corrosion and leaching of silver doped ceramic IBAD coatings on SS 316L under simulated physiological conditions. **Surface and Coatings Technology**, v.103-104, p.58-65, 2004.

Melnikov, N.I., Peregood, D.P., Zhitnikov, R.A. Investigation of silver centres in glassy B_2O_3 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, n.16, p.195-205, 1974.

Mennig, M., Schmitt, M., Schmitt, H. Synthesis of Ag-colloids in sol-gel derived SiO_2 -coatings on glass. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 1035–1042, 1997.

Mirosaw, H.; Wodzimirz, M. Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates. **Vibrational Spectroscopy**, v.5, n.1, p.75-86,1993.

Nakamoto, K. **Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds**, 4ed., New York: John Wiley & Sons, 1986.

Nakawa, Y., Hayashi, H., Tawaratani, T., Kourai, H., Horie, T., Shibasaki, I. Desinfection of water with quaternary ammonium salts insolubilized on a porous glass surface. **Appl. Environ. Microbiol**, v.47, n.3, p.513-518, 1984.

Navarro, J.M.F. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, 2003.

Nies, D.H. Microbial heavy metal resistance. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 51, n. 6, p. 730-750, 1999.

Noriaki, M., Hideo, H. Anomalous fringe pattern of Ag colloid in phosphate glasses by implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 80-81, p. 1233-1236, 1993.

Pascual, M.J., Pascual, L., Durán, A. Determination of viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.42, n.1, p.61-66, 2001.

Pascual, M.J., Pascual, L., Durán, A. Viscosity and thermal properties of glasses in the system $R_2O-B_2O_3-SiO_2$, R = Li, K, Na. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.42, n.1, p.25-31, 2002.

Pellice, S.A. Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol-gel coatings, **Journal Materials Chemistry**, n.16, p.3318–3325, 2006.

Perry, C.C., Li, X., Waters, D.N. Structural studies of gel phases -IV. An infrared reflectance and Fourier transform Raman study of silica and silica/titania gel glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v.47, n.9-10, p.1487, 1991.

Piaguet, J.L., Shelby, J.E. Preparation and properties of silver borate glasses. **Journal American Ceramic Society**, v.68, n.8, p. 450-455, 1985.

Pires, I., Quintino, L., Durodola, J. F., Beevers, A. Performance of bi-adhesive bonded aluminium lap joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, n. 3, p. 215-223, 2003.

Russell, A.D. ,Hugo, W.B. Antimicrobial Activity and Action of Silver. **Progress in Medicinal Chemistry**, v.31, p.351-370, 1994.

Russell, A.D. Antibiotic and biocide resistance in bacteria: Introduction. **Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement**, n.92, p. 1–3, 2002.

Sakka, S., Preparation and properties of sol-gel coating films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, n. 1-3, p. 451-455, jan. 1994.

Sánchez, C., Gómez-Romero, P., **Functional Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

Sanctis, O.D. *et al.* Protective glass coatings on metallic substrates, **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 121, p.338-343, 1990.

Saravanapavan, P., Gough, J.E., Jones, J.R., Hench, L.L. Antimicrobial macroporous gel-glasses: dissolution and cytotoxicity. **Key Engineering Materials**, v. 254-256, p. 1087-1090, 2004.

Scherer, G.W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 77-92, mar. 1998.

Scherer, G.W. Sintering of Sol-Gel Films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 353-636, jan. 1997.

Schimdt, H., Chemistry of material preparation by sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 51-64, fev. 1998.

Sondi, I., 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.

Souza, K. C., Sousa, E.M.B. Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicações. **In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

Strawbridge, I., James, P.F. **Glass formation from gels: High-performance glasses**, In High Performance Glasses; Cable, M., Ed. Blackie; Glasgow; 1992.

Tanahashi, I., Yoshida, M., Manabe, Y., Tohda T. Effects of heat treatment on Ag particle growth and optical properties in Ag/SiO₂ glass composite thin films. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 362-365, 1995

Uchida, N. *et al.* Chemical effects of DCCA to the sol-gel reaction process. **Journal of Materials Science**, v.29, n.19, 1994.

Villegas, M. A. Comportamiento fototrópico de la plata en vidrios. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 33, n.4, p.181-192, 1994.

Wang, J-X. *Et al*, Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects. **Materials Chemistry and Physics**, n.96, p. 90–97, 2006.

Warren, E.B. **X Ray Diffraction**. New York: Dover Publication, 1990.

Yoshino, H., Kamiya, K., Nasu, H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.126, p.68-78, 1990.

Nome do arquivo: Tese_Kenia_Warmling_Milanez_2008
Pasta: G:
Modelo: C:\Documents and Settings\kenia\Dados de aplicativos\Microsoft\Modelos\Normal.dot
Título: 1
Assunto:
Autor: user
Palavras-chave:
Comentários:
Data de criação: 30/10/2008 11:17:00
Número de alterações: 2
Última gravação: 30/10/2008 11:17:00
Salvo por: Kenia Warmling Milnez
Tempo total de edição: 4 Minutos
Última impressão: 30/10/2008 15:47:00
Como a última impressão
Número de páginas: 122
Número de palavras: 25.424 (aprox.)
Número de caracteres: 137.295 (aprox.)