

Aço inox bactericida

Luiz Gustavo Pagotto Simões

NANOX® - Nanometrics oxides and Coatings. E-mail: simoes@nanox.com.br

André Luiz de Araujo

NANOX® - Nanometrics oxides and Coatings. E-mail: araujo@nanox.com.br

Daniel Tamassia Minozzi

NANOX® - Nanometrics oxides and Coatings. E-mail: minozzi@nanox.com.br

Elson Longo

CMDMC/LIEC/UNESP - Instituto de Química. E-mail: elson@iq.unesp.br

Resumo

Recobrimentos são largamente empregados na indústria, porém o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aperfeiçoadas supre a contínua demanda por uma otimização de desempenho, relação custo-benefício ou aumento da vida útil. Os coatings cerâmicos nanoestruturados são obtidos pela formação de um polímero híbrido (orgânico-inorgânico) e este é aplicado em superfícies metálicas de aço inox, conferindo a propriedade bactericida, sem alterar as propriedades iniciais do aço. O material é aplicado por intermédio de uma resina polimérica na superfície de inox, gerando “*in-situ*” o material nanométrico. A tecnologia desenvolvida permite que as superfícies metálicas tenham uma maior proteção contra fungos e bactérias, ou seja, a superfície de inox adquire a propriedade bactericida. Foram realizados ensaios de cultura bacteriana, com colônias de bactérias *Escherichia Coli* no aço inox com coating nanométrico bactericida e este degradou as bactérias da superfície do aço inox (304 e 430). Além disso, o coating nanoestruturado bactericida diminui a perda por abrasão do aço inox em 30 % (norma ASTM D 4060/95) e diminui a oxidação e a rugosidade da superfície do inox.

Palavras-chave: Anatase, bactericida, aço inox, coating nanoestruturados.

Abstract

Coatings are largely used in industries. However the development of new materials with improved properties still feeds a continuous need for performance, cost or endurance. The coatings are obtained by a hybrid material, organic-inorganic, and this polymer is applied on metallic, ceramic and glassy surfaces. The material generated in-situ on the desired surface has a nanometric structure. Results in abrasion loss (according ASTM standards) showed that the coatings improve the abrasion resistance of stainless steel by 30%, and also, diminish oxidization and surface rugosity.

Keywords: Anatase, self-clean, nanometric coatings.

1. Introdução

Nos últimos anos, os pesquisadores têm se preocupado em desenvolver métodos de obtenção de filmes finos que utilizem condições brandas de síntese e deposição dos filmes, ou seja, métodos que utilizem soluções aquosas ou alcoólicas, com baixa temperatura de processamento dos filmes. Esses métodos são denominados de “soft chemical” [1] e são, necessariamente, métodos químicos.

Os métodos de síntese química podem ser hidrolíticos e não hidrolíticos. Os métodos hidrolíticos baseiam-se na hidrólise de um haleto, alcoóxido ou algum sal inorgânico de um metal. Os métodos não hidrolíticos, basicamente, funcionam com um agente complexante que atua na solução para quelar os cátions do metal, sendo que esses processos consistem em uma ramificação do método sol-gel. Um dos processos químicos não hidrolíticos importante para obtenção de nanopartículas e filmes finos é o denominado método dos precursores poliméricos (MPP) [2, 3].

O princípio da rota dos precursores poliméricos é a obtenção de uma resina polimérica precursora contendo cadeias ramificadas em que os cátions são uniformemente distribuídos pela matriz polimérica.

O MPP consiste na quelação dos cátions de um metal por alguns ácidos policarboxílicos, como o ácido cítrico. Até mesmo cátions que se hidrolisam facilmente, como o Ti^{+4} e o Nb^{+5} , podem ser quelados pelo ácido cítrico em uma solução aquosa, evitando a hidrólise e a precipitação do óxido metálico hidratado. Após a quelação, é adicionado um poliálcool, para a reação de poliesterificação, entre o ácido e o poliálcool, que tem como produtos éster e água. O MPP conduz à formação de um precursor polimérico, no qual os cátions de interesse estão distribuídos aleatoriamente em uma rede sólida tridimensional, evitando a precipitação ou a segregação de fase durante a síntese do óxido metálico.

O MPP é um método químico muito versátil, pois, a partir do precursor poli-

mérico, pode-se obter pós e filmes nanométricos. Para processamento dos filmes ou coatings cerâmicos, é necessário depositar a resina polimérica no substrato desejado e realizar tratamento térmico para obtenção do coatings in-situ na superfície.

No processo de deposição por solução química, utilizam-se, principalmente, duas técnicas de deposição: *spin-coating*, *dip-coating*. A técnica de *spin-coating* consiste em gotear a solução sobre o substrato e o submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. Nesse processo, são controlados a velocidade e o tempo de deposição da resina. No entanto, o processo de *dip-coating* consiste de um motor de passo, que, ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir e retirar o mesmo da solução. Nesse processo, a velocidade de retirada é controlada, utilizando-se uma velocidade constante. O processo de deposição por *dip coating* é um processo que pode ser empregado para grandes áreas superficiais, sendo esse fato importante para aplicações industriais.

Com o MPP dos precursores poliméricos, é possível sintetizar uma grande quantidade de óxidos, com controle de tamanho e distribuição de partículas, e além de possibilitar a aplicação de filmes desses óxidos. Há alguns exemplos de materiais que podem ser sintetizados através do MPP, tais como ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZnO , $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, ATO (SnO_2 -Sb).

Recentemente, o TiO_2 tem recebido grande atenção por apresentar propriedades fotocatalíticas para decomposição de materiais orgânicos, pois o TiO_2 é quimicamente e biologicamente inerte. A atividade fotocatalítica do TiO_2 é fortemente dependente da estrutura do cristal e do tamanho da partícula [4]. O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor que se apresenta em três formas alotrópicas, ou seja, em anatase, rutilo e brookite. Esse material é utilizado para gerar energia e, também, para degradar a matéria orgânica. Essa propriedade de degradar

a matéria orgânica, confere ao TiO_2 as propriedades autolimpante e antimicrobiana, ou seja, bactericida.

A fotoatividade (atividade com a presença de luz natural ou artificial) de semicondutores nanométricos ou nanoestruturados tem sido muito estudada pela literatura, para se entender como a luz solar é convertida em energia elétrica. Quando a luz é incidida no TiO_2 , este absorve fótons com energia igual ou superior a de “bandgap”, resultando promoção de um elétron da banda de valência a banda de condução, o que gera um par elétron-buraco (e^-/h^+) na banda de valência. Os buracos h^+ gerados mostram potenciais bem positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V e são poderosos agentes oxidantes, facilitando na geração de radicais HO^\cdot , a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem oxidar facilmente o contaminante orgânico [5,6]. Esse processo de fotodegradação de materiais orgânicos pode ser utilizado para esterilizar superfícies como aço inox ou vidro, ou seja, uma vez formado um coating cerâmico na superfície desejada, na presença de luz, esta superfície torna-se bactericida ou self-clean [4].

2. Material e método

Os coatings de ZrO_2 e TiO_2 foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos [2]. Nesse processo, há duas reações básicas envolvidas para a síntese dos precursores:

- 1) A quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico.
- 2) A poliesterificação do excesso do ácido hidroxi-carboxílico com o etileno glicol em uma solução ligeiramente acidificada.

Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e permanecem homogeneamente distribuídos na rede polimérica.

Os coatings de ZrO_2 e TiO_2 foram depositados sobre um substrato metálico (aço inox 304 e 430), por intermédio do processo *dip coating*, utilizando as

resinas obtidas pelo MPP. Posteriormente a solução depositada sobre a superfície de aço inox 304 e 430 foi tratada termicamente para a formação dos coatings desejados.

Após os coatings nanoestruturados terem sido cristalizados com diferentes camadas, foram realizadas medidas de difração de raios X, para determinar a composição mineralógica dos coatings e, para isso, utilizou-se um difratômetro Rigaku modelo DMax2500PC.

Os coatings de TiO_2 depositados tiveram a microestrutura avaliada por intermédio de Microscopia Eletrônica de Varredura (Zeiss DSM - modelo 940 A) e de Microscopia de Força Atômica (MFA DIGITAL - Nanoscope IIIA) e, através dessas técnicas, foram determinados as rugosidades, os tamanhos dos grãos e a espessura dos coatings nanoestruturados.

Para determinar a fotodegradação de matérias orgânicas, foram realizados estudos com corante orgânico. A detecção quantitativa de corantes pode ser feita por meios espectroscópicos com efetividade. Nesse caso, foi utilizada a espectroscopia de fotoluminescência. Na técnica, a Rodamina B apresenta um característico pico de emissão (excitado a 480 nm) em 580 nm e um pico do subproduto de degradação a 528 nm. Esse pico aparece mesmo nas soluções ainda não submetidas à incidência luminosa, porém em menor intensidade (10 vezes menos intenso). Essa relação muda, claramente, durante o processo de degradação e pode, desta forma, ser uma medida quantitativa consistente para determinação da degradação do corante. Foi preparada solução de Rodamina B (5×10^{-7} M, Mallinkrodt) e alíquotas de 30 ml foram colocadas em béquer, com placa de aço sem coating posicionada ao fundo, e béquer com placa recoberta com 4 camadas de coating de TiO_2 posicionada ao fundo. Os dois sistemas foram submetidos, conjuntamente, à mesma fonte de luz (uma lâmpada fria de 40 W, em caixa espelhada) e medida a fotoluminescência das suspensões, em intervalos de 10 minutos até 60 minutos, e um espectro final em 240 minutos.

Foram feitos ensaios para testar o efeito bactericida de filmes de óxido de titânio depositados sobre peças quadradas de aço de 1 a 4 cm². Tais peças foram colocadas (com a cobertura voltada para cima) sobre placas de Petri com ágar Müeller-Hinton inoculadas com a bactéria *Escherichia coli*. Tal bactéria é, frequentemente, utilizada como um organismo-teste para a verificação da eficiência de agentes antimicrobianos contra bactérias Gram negativas. A bactéria *Staphylococcus aureus* é também utilizada, entretanto representando bactérias Gram positivas. No presente trabalho, os ensaios foram realizados com *Escherichia coli*. As placas foram incubadas em temperaturas adequadas ao crescimento das de *E. coli* (35- 37°C durante 24-48 horas), sob iluminação (luz negra) em estufas incubadoras.

Os coatings nanoestruturados depositados em aço inox 304 tiveram sua resistência à abrasão determinada qualitativamente e quantitativamente. Foram realizados ensaios segundo norma ASTM D 4060/95.

3. Resultados

Os aços inox 430 e 304 são aços comerciais muito utilizados nos setores de linha branca (geladeiras, fogões, etc.), construção civil (lavabo, pias para cozinha, painéis, etc). São materiais que apresentam superfície escovada e/ou polida, ou seja, com baixa rugosidade. Antes da aplicação dos coatings cerâmicos na superfícies de aços inox, foram realizadas medidas de microscopia de força

atômica para determinar a morfologia do aço e a rugosidade. As Figuras 1 e 2 ilustram, respectivamente, medidas de AFM para a superfície do aço inox 304 e 430 sem coating cerâmico.

Após a aplicação por dip-coating dos coatings nanoestruturados, nas amostras de aço inox 304 e 430, foram realizadas medidas AFM, para determinar a rugosidade. A Figura 3 ilustra as imagens de AFM obtidas para os coatings de ZrO_2 com 2 camadas em que foram utilizadas resinas poliméricas com viscosidade de 7, 16 e 30 mPas, para a deposição.

A Figura 4 ilustra as imagens de AFM obtidas para os coatings de TiO_2 com 1 e 2 camadas depositadas em superfície de aço inox 304. Para determinar a espessura de camada de coating nanoestruturado, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram seccionadas e a secção transversal das mesmas foi analisada. A Figura 5 apresenta as fotomicrografias obtidas por MEV para o coating de TiO_2 com e 1 e 2 camadas. A Tabela 1 ilustra os resultados de rugosidade média superficial para as amostras com 1, 2 e 4 camadas de TiO_2 e ZrO_2 .

A Figura 6 ilustra que o difratograma de raios X dos coatings de titânia cristalizados a 450°C por 2 horas.

Foi realizada uma análise comparativa do aspecto visual e da perda de massa das peças metálicas com e sem coating cerâmico, em função do número de camadas e dos óxidos. Para isso, foram feitas fotos da mesma região das peças

Tabela 1 - Resultados da rugosidade média superficial para o aço 304 sem revestimento e com o coating de TiO_2 e ZrO_2 .

Materiais	Rugosidade / nm		
	1 camada	2 camadas	4 camadas
Aço sem coating	213,5	231,5	213,5
ZrO_2	110,0	77,6	81,2
Al_2O_3	124,7	89,1	86,2



Figura 1 - Microscopia de força atômica do aço 304 sem recobrimento cerâmico.

em tempos definidos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos). A velocidade de rotação das peças metálicas foi de 30 RPM (rotações por minuto) e o peso aplicado foi de 1 kg, de acordo com o indicado na norma técnica.

A Figura 7 ilustra as fotos após 30 minutos de ensaio, segundo a norma técnica ASTM D 4060/95, das peças com 4 camadas de ZrO_2 e sem revestimento nanoestruturado.

Para avaliar a atividade da fase anatase de TiO_2 , na degradação da matéria orgânica, realizaram-se experimentos utilizando um corante orgânico comercial, Rodamina. As Figuras de 8 a 10 ilustram

os espectros de fotoluminescência.

A Figura 11 ilustra as fotos do ensaio de cultura bacteriana em amostras de aço inox 304 com e sem coating nanoestruturado.

4. Discussão

As Figuras 1 e 2 ilustram as imagens de AFM do aço inox 304 e 430 sem coating cerâmico, respectivamente. O aço inox 430 apresenta uma morfologia bastante homogênea e rugosidade superficial de aproximadamente 15,8 nm. O intuito da aplicação de coatings cerâmicos nanoestruturados no aço inox 430 é

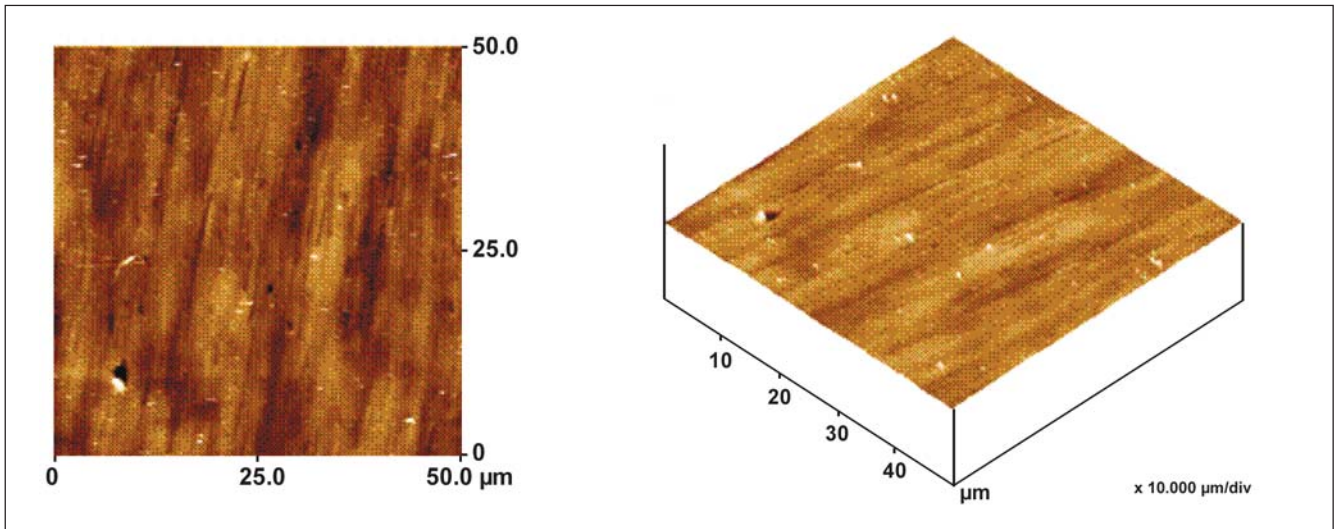


Figura 2 - Microscopia de força atômica do aço 430 sem recobrimento cerâmico.

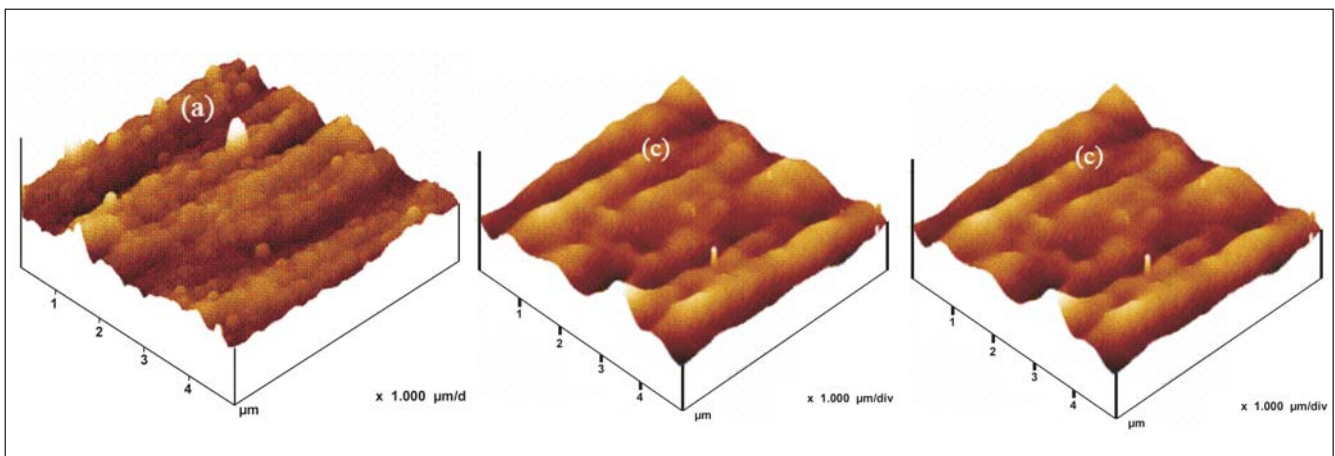


Figura 3 - Microscopia de força atômica do aço 430 com coating de ZrO_2 com 2 camadas em função da viscosidade: (a) 7 mPas; (b) 16 mPas; (c) 30 mPas.

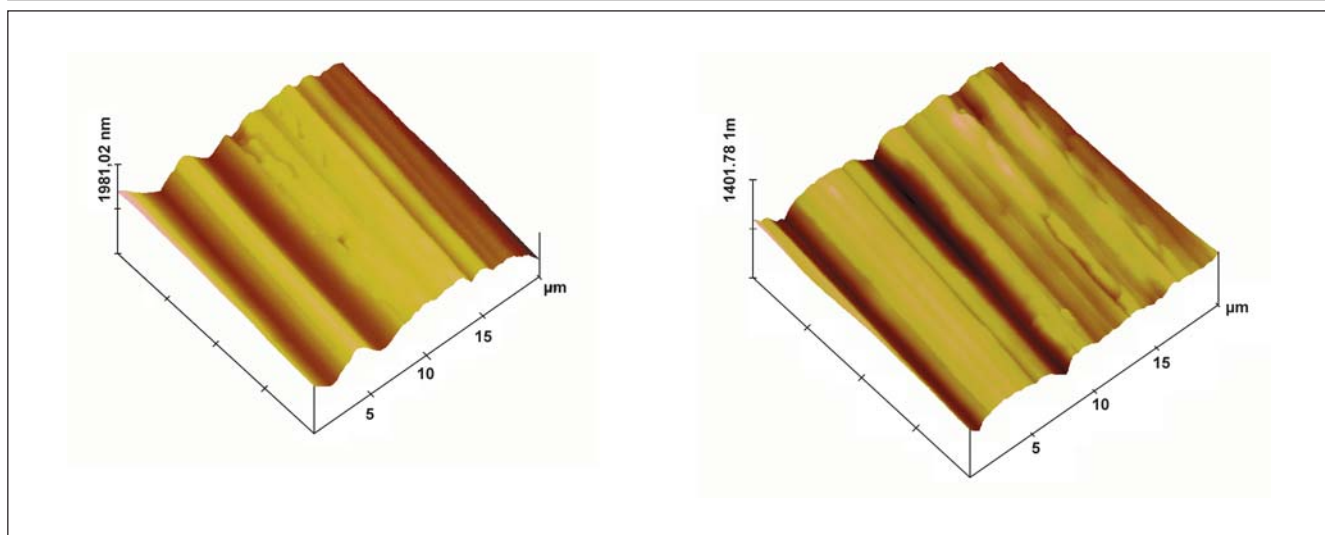


Figura 4 - Microscopia de força atômica do aço 304 com coating de TiO₂: (a) 1; (b) 2 camadas.

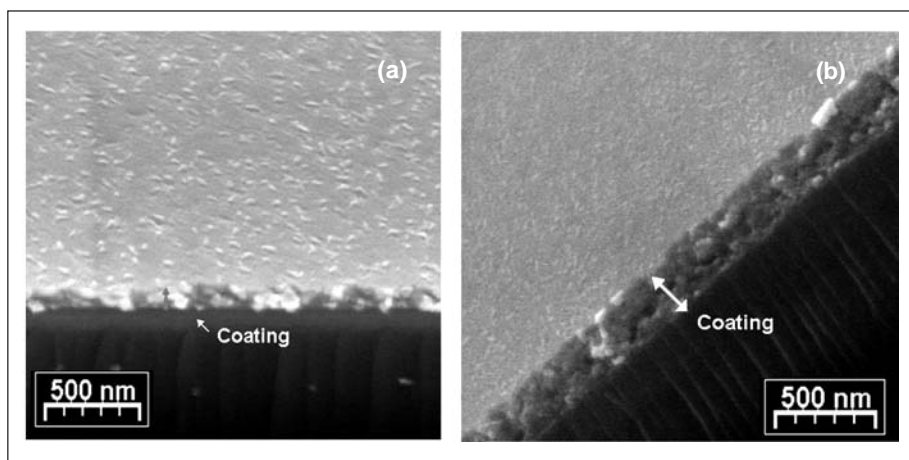


Figura 5 - Fotomicrografia obtida por MEV da secção lateral das seguintes amostras: (a) 1 camada; (b) 2 camadas.

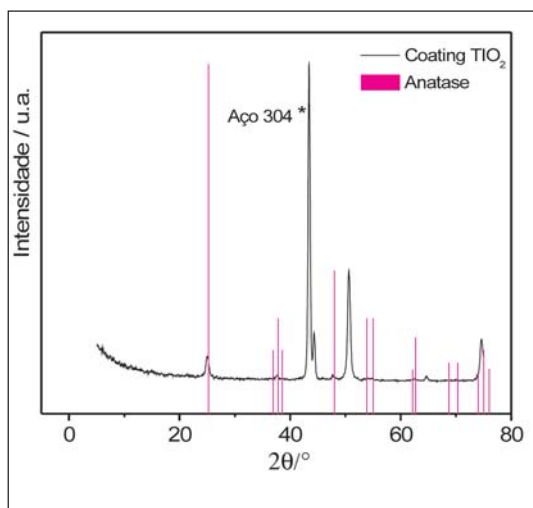


Figura 6 - Difratoograma de raios X para coating de titânia depositado no aço inox 304.

truturas compostas de nanopartículas da ordem de 170 nm e que as camadas depositadas seguem o mesmo perfil do aço. Pode-se observar, ainda, a ausência de aglomerados, durante o processo de sinterização. Os coatings depositados apresentaram baixa porosidade e rugosidade, da ordem de 20 nm, indicando estágio avançado de sinterização do coating de ZrO₂.

Pode-se observar, na Figura 4, que os coatings de TiO₂ depositados no aço inox 304 apresentam baixa porosidade e não se observam aglomerados. Os coatings TiO₂ acompanham o perfil do aço inox induzindo expressiva queda na rugosidade inicial. A rugosidade da superfície de aço inox 304 com 1 camada de coating de TiO₂ é de, aproximadamente, 125 nm, Figura 4 (a). Os resultados da rugosidade superficial ilustrados na Tabela 1 mostram que a rugosidade do aço inox 304 diminui com o recobrimento da superfície pelos coatings nanoestruturados.

A rugosidade da superfície diminui, aproximadamente, 50 % com a deposição de uma camada de qualquer óxido nanométrico, ou seja, a rugosidade do aço inox 304 é 213,5 nm; com aplicação de uma camada de ZrO₂, a rugosidade diminui para 110 nm. Com duas camadas, a rugosidade diminui para 77,6 nm, porém estabiliza em relação à amostra

conferir maior proteção à superfície e/ou propriedades que o material não possui. O aço inox 304 apresenta uma microestrutura homogênea com baixa rugosidade, aproximadamente 200 nm. Comparando com a rugosidade dos aços inox estudados no trabalho, a rugosidade superficial do aço inox 304 é muito maior do que o aço inox 430, sendo, portanto, passível de interferência significativa da deposição dos coatings.

Pode-se observar, na Figura 3, a presença de micros-

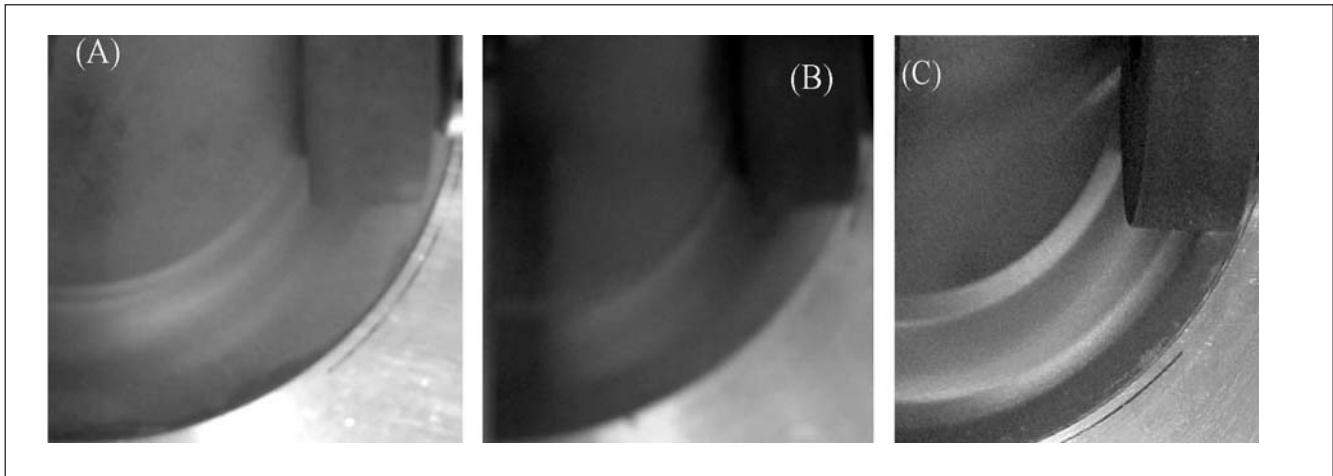


Figura 7 - Fotos após 30 minutos de ensaio de resistência a abrasão; (A) 4 camadas de Al_2O_3 ; (B) 4 camadas de ZrO_2 ; (C) sem revestimento.

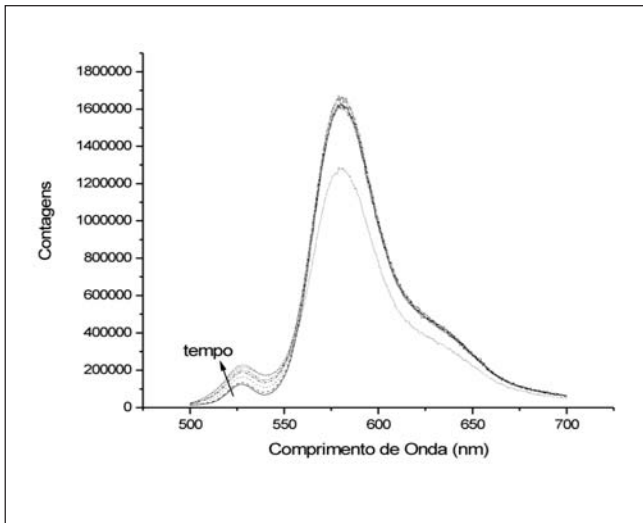


Figura 8 - Espectros da solução de Rodamina B sem catalisador ao longo do tempo de incidência luminosa.

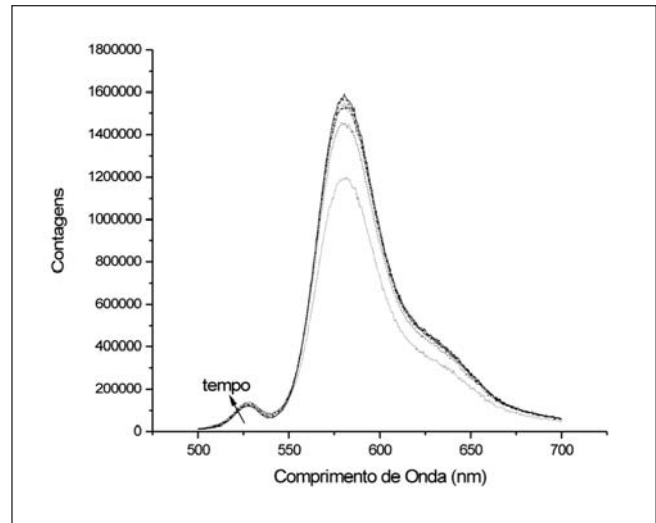


Figura 9 - Espectros da Rodamina B na presença de placa de aço inox 304 ao longo do tempo de incidência luminosa.

com 4 camadas (81,2 nm), indicando que a deposição está homogênea em relação à espessura já com duas camadas. Para avaliar a espessura das camadas de óxidos nanoestruturado, foi realizada medida de microscopia eletrônica de varredura da secção lateral das amostras, como observado na Figura 5. Amostras com uma camada de óxido apresentam espessura de camada da ordem de 120 nm, Figura 6 (a), enquanto as amostras ilustradas na Figura 6 (b) apresentam camadas com espessura de 250 nm.

Para caracterizar o material, quanto à sua fase mineralógica, foi obtido o difratograma de raios X ilustrado na Figu-

ra 6. Essa figura mostra que os coatings cristalizados, na temperatura de 450°C apresentam 100 % a fase anatase de TiO_2 , ou seja, não existe mistura de fase. O método dos precursores poliméricos permite um controle adequado para obtenção de coatings 100 % anatase. Esse resultado é importante, pois os coatings terão atividade bactericida, quando a fase depositada no aço inox for anatase.

A adesão e a resistência à abrasão dos coatings foram avaliadas segundo norma técnica ASTM D 4060/95. As Figuras 7 (A) e (B) ilustram que a amostra com 4 camadas de ZrO_2 apresenta maior resistência ao desgaste por abrasão, quando comparada com as amostras de

aço inox 304 sem revestimento, Figura 7 (C). Observa-se que o coating confere as peças metálicas uma maior resistência à abrasão. As amostras que apresentaram menor perda de massa foram as peças com 4 camadas de coating de zircônia. A camada de coating cerâmico nanoestruturado aumentou em 30 % a resistência à abrasão do aço inox 304.

As amostras de aço inox com coating de anatase foram submetidas a ensaio de degradação de matéria orgânica. A Figura 8 ilustra os espectros obtidos para a suspensão de Rodamina B ao longo do tempo de degradação. Nota-se que a variação no espectro somente foi sen-

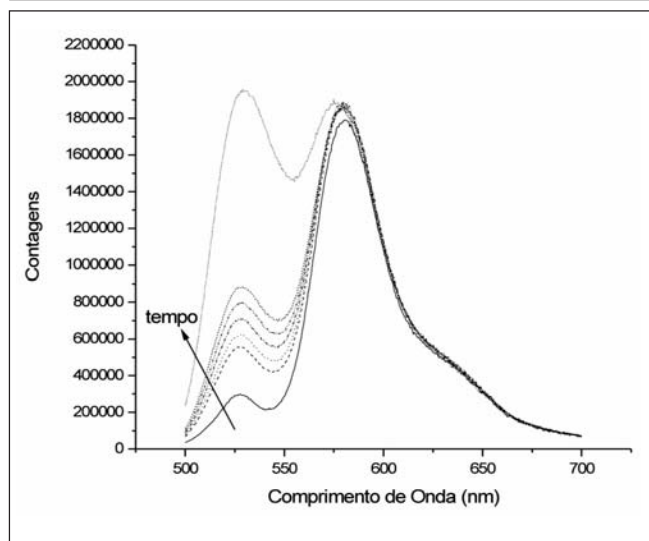


Figura 10 - Espectros da Rodamina B em presença de aço com coating de TiO_2 - anatásio para vários tempos de incidência luminosa.

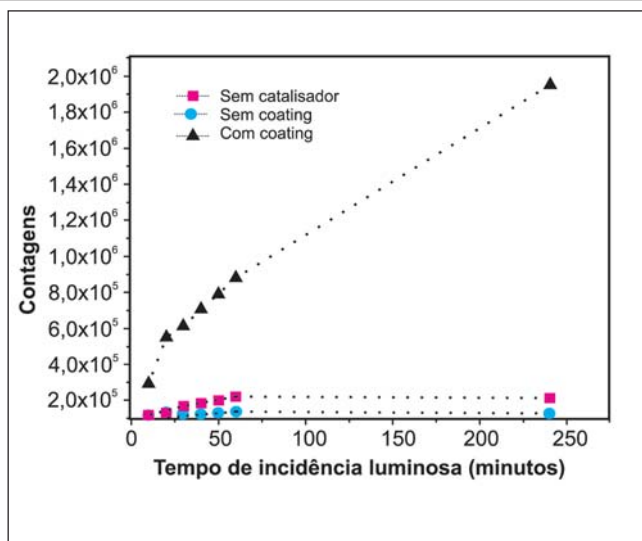


Figura 11 - Evolução do pico a 530 nm (referente ao subproduto da degradação da Rodamina B) para as três condições observadas.

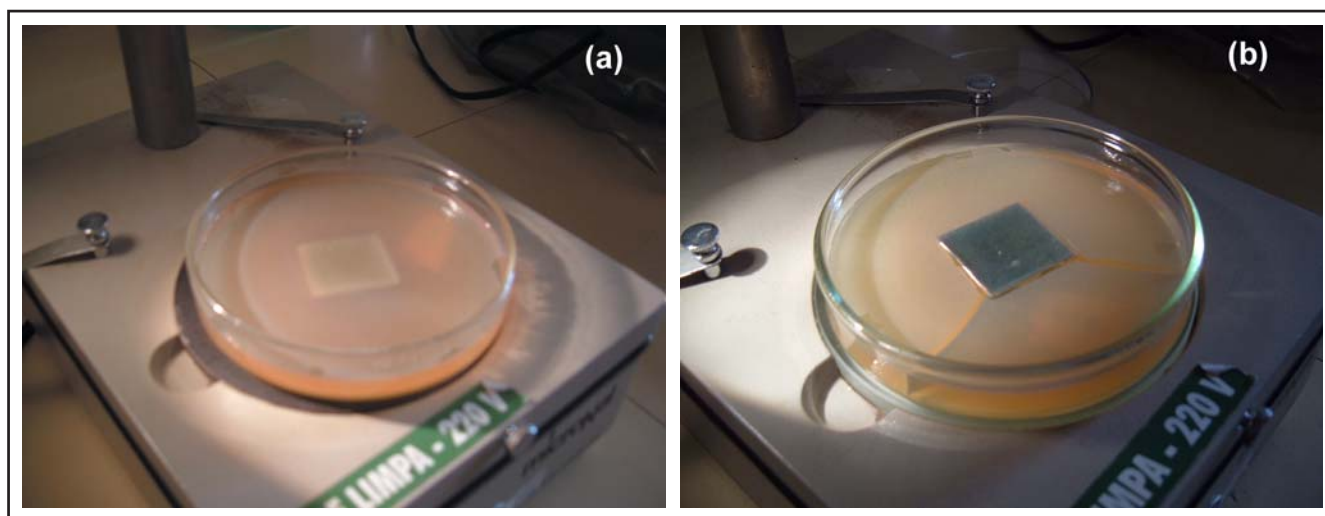


Figura 12 - Teste microbiológico com a bactéria *Escherichia coli* nas seguintes amostras de aço inox 304: (a) sem coating; (b) com coating.

sível após tempo longo (quatro horas de incidência), mostrando a lenta degradação do corante. O mesmo foi observado no sistema com chapas de aço não recoberto, indicando que o material não atua como catalisador na degradação fotoativada do corante (como visto na Figura 9).

A Figura 10 ilustra o espectros com solução de Rodamina B na presença de amostras de aço inox com recobrimento de anatase. A variação brusca dos espectros, mesmo após 10 minutos de incidência luminosa, confirma a interferên-

cia do depósito superficial como catalisador da degradação do corante. É importante ressaltar que a grande maioria dos trabalhos que abordam a ação catalisadora de TiO_2 - anatásio trabalha com materiais dispersos em suspensão. Nesse caso, a presença do material na superfície, garante atividade local, portanto, direcionada ao material, que recobre e não ao meio que degrada, ou seja, a presença do coating garante a não adesão desses corantes na superfície do aço, efeito que, indiretamente, pode ser estendido para vários outros compos-

tos com capacidade de adesão em superfícies.

Os sistemas podem ser mais bem comparados através do valor numérico dos picos a 530 nm (referente ao subproduto) e a 580 nm (referente à Rodamina B). No entanto, o pico a 580 nm sofre alteração por convolução com outros picos do subproduto, de forma que não é um bom indicativo. Observando-se, na Figura 11, apenas a evolução do pico a 530 nm, para os três sistemas, nota-se que o aço não recoberto atuou inibindo levemente a degradação da Rodamina,

visto que o sistema sem catalisador degradou mais no período. A evolução do pico no sistema com aço recoberto com coating nanoestruturado evidencia, novamente, a degradação, mostrando que o subproduto evoluiu para concentração 10 vezes maior, após quatro horas de incidência luminosa, que o sistema sem catalisador.

Para comprovar a fotoatividade dos coatings nanoestruturados de anatase e degradação de microorganismos, foram realizados ensaios microbiológicos com bactérias. O ensaio qualitativo apresentado na Figura 12 ilustra que o coating de anatase, na presença de luz (UV-A), degrada as bactérias de *Escherichia coli*. A Figura 12 (A) ilustra amostra de aço inox 304 sem coating exposta a luz UV-A. A região branca da Figura 12 (A) ilustra a presença das bactérias *Escherichia coli*. Pode-se observar que, na Figura 12 (B), amostra de aço inox, com coating de anatase, apresenta uma região escura, onde a luz UV-A foi incidida. Essa região escura é caracterizada pela ausência de bactérias *Escherichia*

coli, mostrando que o coating de anatase na superfície de aço inox é bactericida, ou seja, degrada a matéria orgânica.

5. Conclusões

Os coatings cerâmicos nanoestruturados apresentam boa aderência às superfícies metálicas de aço inox 304 e 430. Os coatings possuem espessura de, aproximadamente, 100 nm, quando depositada uma camada de filme. A aplicação dos filmes nanoestruturados reduz a rugosidade do aço inox 304 em até 50 %. O coating de zircônia aumenta em 30% a perda por abrasão do aço inox. Os resultados de difração de raios X ilustram que o coating possui 100% a fase anatase. Os ensaios de degradação de matéria orgânica ilustram que as chapas de aço inox 304 com recobrimento nanoestruturado degradam a matéria orgânica. Os testes qualitativos com bactéria mostraram que as chapas com recobrimento nanoestruturado eliminam *Escherichia coli* da superfície do aço inox.

6. Agradecimentos

Agradecemos ao programa PIPE da FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) e ao CNPq-Rhae.

7. Referências bibliográficas

- [1] PONTES, F.M., LEITE, E.R., PONTES, D.S.L., LONGO, E., SANTOS, E.M.S., MERGULHÃO, S., PIZANI, P.S., LANCIOTTI, F., BOSCHI, T.M., VARELA, J.A. *J. Appl. Phys.*, v. 9, n. 1, p.5972, 2002.
- [2] PECHINI, M. P., U.S. Patent N° 3330697, 1967.
- [3] NANOX S. A. - PI n° 0220502768018.
- [4] NANOX S. A. - PI n° 0600327-3.
- [5] A. C. S. CORDEIRO, S. G. M. LEITE, M. DEZOTTI. *Quím. Nova*, 2004, 27, p. 680-671.
- [6] A. MILLS, S. LE-HUNTE, J. *Photochem. Photobiol. A*, 108, 1, 1997.

Artigo recebido em 30/07/2006 e
aprovado em 05/10/2006.

Rem - Revista Escola de Minas
70 anos divulgando CIÊNCIA.

www.rem.com.br
