

OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS A BASE DE ZIRCÔNIA E PRATA PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO BACTERICIDA EM MICROORGANISMOS COMO A ESCHERICHIA COLI E STAPHYLOCOCCUS AUREUS.

E. N. L. Rodrigues¹, M. M. Oliveira² e E.J.P. Miranda Jr³

¹IFMA – Departamento de Educação Profissional – Campus Pinheiro Rodovia MA 006, S/N - Centro - Pinheiro-MA CEP 65200-000 e-mail: ermerson.rodrigues@ifma.edu.br

²IFMA- Departamento de Química – Av. Getúlio Vargas, nº 04 - Monte Castelo - São Luís, MA, CEP 65025-001

³IFMA - Departamento de Educação Profissional – Campus Centro Histórico Rua Afonso Pena, 174, Centro - São Luís, MA, CEP 65010-030.

RESUMO

*Este trabalho teve como principais objetivos obter nanopartículas a base de ZrO_2 dopados prata e verificar sua ação bactericida contra as bactérias *Escherichia Coli* e *Staphylococcus Aureus*. O método utilizado para a obtenção das nanopartículas foi baseado nos precursores poliméricos (PECHINI). A escolha dos óxidos de zircônio e prata foram devido a sua conhecida atividade bactericida. Os óxidos foram caracterizados por difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Espectroscopia por DRIFT e Análise de superfície e porosidade usando o método BET. Os óxidos tiveram como suporte uma superfície porosa utilizada em filtros de gravidade. Verificou-se que o método foi eficiente para a bactéria *Staphylococcus Aureus*, pois eliminou as bactérias quando a amostra foi submetida a luz UV por 45min, evitando assim o crescimento e a formação de colônias. Já para a amostra submetida a luz UV por 45min o método não foi eficiente contra a bactéria *E.coli*, pois não eliminou as bactérias, não evitando o crescimento e a formação de colônias.*

Palavras-chaves: Método Pechini, zircônia, prata, Bactericida.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente o material cerâmico é frequentemente utilizado em filtros de água devido à facilidade de criação de uma estrutura uniforme de pequenos poros. Tais estruturas cerâmicas podem remover muitos contaminantes na água, e a exclusão desses contaminantes é feita através do tamanho dos poros ou por aderência as paredes dos poros. Craver e Smith (2008) demonstraram que a ação antibacteriana é aumentada através da aplicação de nanopartículas de prata⁽¹⁾. Alguns autores tem demonstrado que em tais filtros de água, foram comprovados a eficácia na redução da Escheria coli e outros indicadores bacterianos na água potável e na incidência de doenças diarreicas⁽²⁾.

O trabalho pretende examinar a microestrutura do material cerâmico poroso do filtro após a impregnação com as partículas nanométricas mencionadas acima e avaliar a eficiência bactericida contra microorganismos patogênicos, bem como caracterizar as nanopartículas de ZrO₂ dopados com prata que serão utilizadas na impregnação do elemento filtrante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados na preparação dos precursores poliméricos.

REAGENTE	FÓRMULA	FORNECEDOR	PUREZA (%)
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	SYNTH	99,5
Butóxido de zircônio IV	Zr[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	ALDRICH	80
Nitrato de prata	Ag(NO) ₃	ALDRICH	95
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	J.T. BAKER	99,9

Os citratos de zircônio e citrato de prata foram preparados baseados no método Pechini⁽³⁾. A razão molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] utilizada foi de

3:1, esta relação molar permite a formação e a estabilidade do citrato metálico⁽⁴⁾. Logo após foi feita a gravimetria para determinação da concentração de íons de zircônio e íons de prata nas respectivas soluções. As resinas foram obtidas utilizando os citratos de zircônio e de prata. Os citratos foram aquecidos a aproximadamente 60°C e logo após foi adicionado o etilenoglicol na proporção (em massa) ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG) de 60/40.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Difração de Raios X

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X respectivamente dos pós de ZrO₂ com concentrações de 0,25% e 0,5% de Ag obtidos pelo método Pechini e calcinados a 600°C por 2h. Não houve mudança na posição dos picos das amostras que identificaram a zircônia na sua fase monoclinica (Baddeleyita) como fase majoritária e a fase tetragonal como fase secundária. O estreitamento e a intensidade dos picos de difração e na cristalinidade das partículas indicando o crescimento do tamanho das partículas.

Os picos em torno de $2\theta = 30,3, 50,3$ e $60,2^\circ$ são atribuídos às (011),(112) e (121) reflexões da zircônia tetragonal conforme a ficha (JCPDS 50-1089) e os picos $2\theta = 24,3, 28,2$ e $31,5^\circ$ correspondem a (110),(-111) e (111) reflexões da zircônia monoclinica conforme ficha (JCPDS 37-1484)⁽⁵⁻⁶⁾.

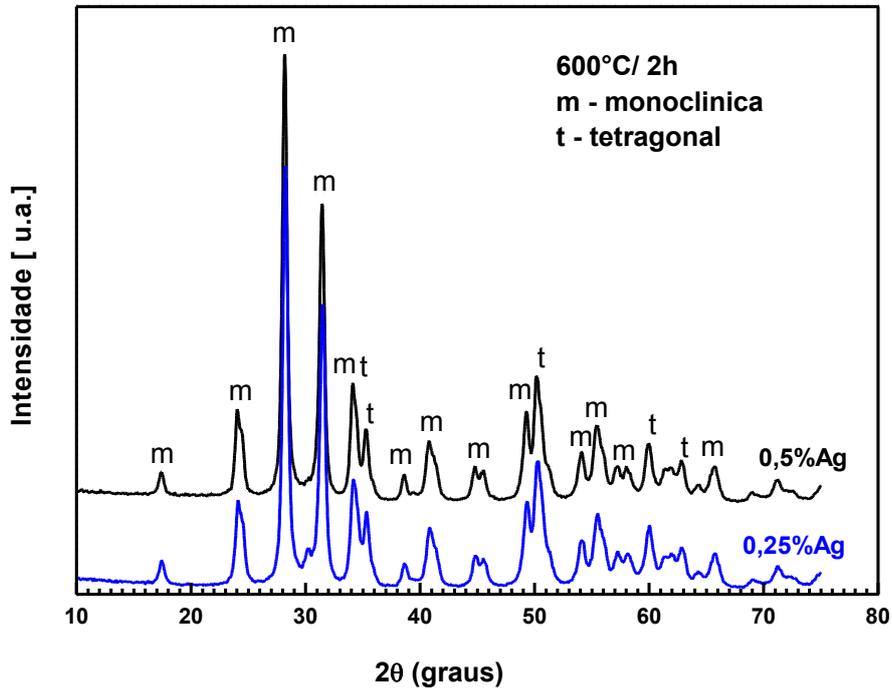


Figura 1 Difratoograma ZrO_2 dopado com 0,5% de Ag calcinado a $600^\circ C/2h$.

O tamanho de cristalito encontrado nesse trabalho utilizando a equação de Debye Scherer utilizado para o pico de maior intensidade foi de 13,8nm para o pó de ZrO_2 com 0,25% Ag e de 18nm para o pó de 0,5% Ag tratados termicamente a $600^\circ C$ por 2h. Os resultados encontrados são correspondentes a de outros trabalhos da literatura ⁽⁷⁾.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura do elemento filtrante poroso.

Na Figura 2 é apresentado as micrografias do elemento filtrante com diferentes aumentos após a impregnação e o tratamento térmico de $600^\circ C$ por 2h na obtenção do óxido de zircônio dopado com 0,25% de prata na superfície do material. Pode-se observar uma modificação na superfície do elemento filtrante impregnado com óxido obtido.

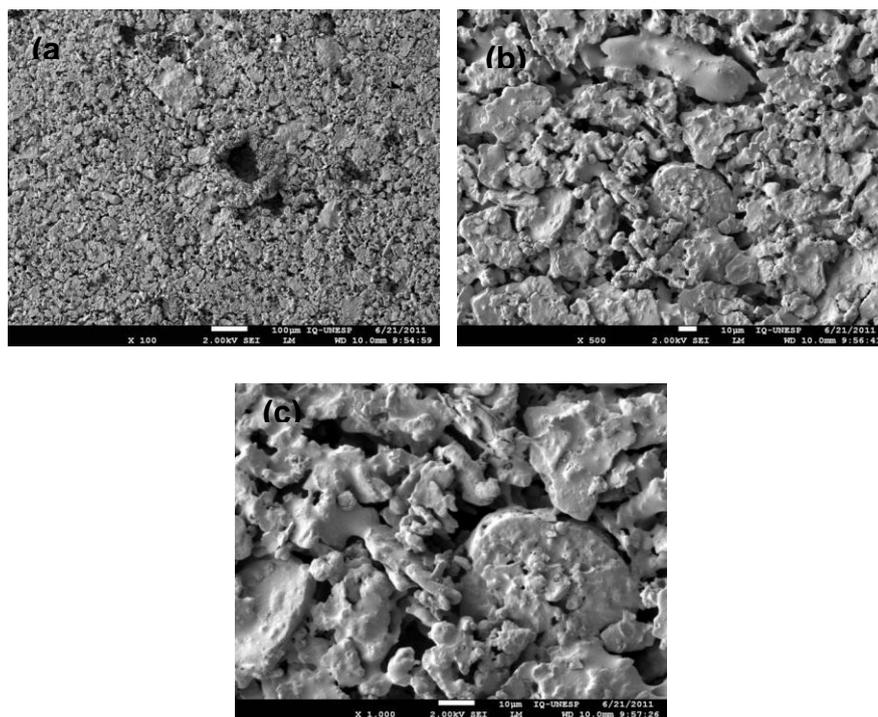


Figura 2 Micrografias do elemento filtrante impregnados com óxido de zircônio dopado com 0,25% de prata com diferentes aumentos. (a) 100x (b) 500x e (c) 1000x.

3.2.2 Testes bactericidas nos elementos filtrantes

3.2.2.1 Teste da contaminação e da ação bactericida em relação à bactéria *Staphylococcus Aureus*

Os resultados podem ser observados na Figura 3, onde nas placas de petri com o meio de cultura BP, estão às amostras que foram coletadas das superfícies do elemento filtrante impregnado com o óxido de zircônio dopado com prata.

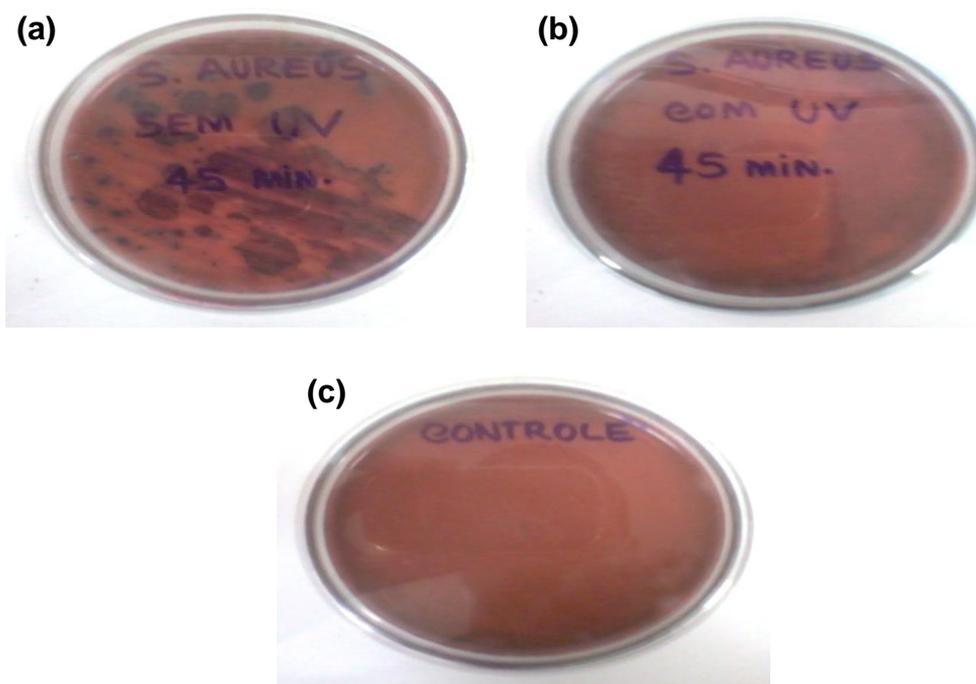


Figura 3 Teste da atividade bactericida com a bactéria *S. Aureus*: (a) amostra sem exposição à UV (b) com exposição à luz UV durante 45 min e (c) é o controle.

Comparando as amostras (a) e (c) da Figura 3, observamos que o método de contaminação do elemento filtrante poroso impregnado com óxido de zircônio dopado com prata pela bactéria *Staphylococcus Aureus* foi adequado, pois é notável o crescimento e a formação de colônias na amostra (a), no controle (c) verifica-se a ausência da bactéria em estudo.

Na amostra (b) Figura 3 com exposição à luz UV durante 45min observamos a olho nu que não houve crescimento e conseqüentemente formação de colônias da bactéria *Staphylococcus Aureus*, dessa forma para esse caso houve eficiência na atividade bactericida do óxido de zircônio dopado com prata.

3.2.2.2 Teste da contaminação e da ação bactericida em relação à bactéria *Escherichia coli*

Uma análise foi realizada na superfície do elemento filtrante impregnado com o óxido de zircônio dopado com prata. Os resultados com os testes da bactéria *E.coli* estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Resultado do teste da ação bactericida do ZrO_2/Ag com a bactéria *E.coli*

AMOSTRA	MEIO DE CULTURA Ágar BP	Tempo de exposição
Amostra contaminada com <i>Escherichia Coli</i> sem exposição UV	+	
Amostra contaminada com <i>Escherichia Coli</i> com exposição UV	+	45min
Controle 1 (meio EMB sem amostra)	-	

Obs: os sinais (+) e (-) indicam respectivamente a contaminação e a ausência de contaminação visual pela bactéria *E. Coli*.

Os resultados encontrados na Tabela 1 mostram que para a amostra contaminada com a *E.coli* e exposta a luz UV durante 45min não houve a atividade bactericida desejada do óxido de zircônio dopado com prata, pois foi possível observar a olho nu o crescimento e a formação de colônias na amostra. Esse resultado pode está relacionado ao fato do tempo de exposição da amostra a luz UV não ter sido suficiente para a ativação do óxido na superfície do elemento filtrante e também ao fato da *E.coli* ser uma bactéria Gram negativa e oferecer uma maior resistência ao óxido. No controle (c) é constatada a ausência da bactéria em estudo.

4 CONCLUSÕES

- (1) Neste trabalho a análise de difração de raios X mostrou a presença da fase monoclinica como fase majoritária e a tetragonal como fase secundária nos pós de zircônia dopado com prata obtida através do método Pechini calcinados em forno mulfla convencional.
- (2) A análise de microscopia eletrônica de varredura do elemento filtrante de filtros domésticos de gravidade mostrou a formação da camada do óxido de zircônio dopado com prata sobre a superfície porosa do material.
- (3) No teste bactericida do elemento filtrante impregnado na superfície com o óxido de zircônio dopado com prata, podemos verificar que para a amostra contaminada com a bactéria *Staphylococcus Aureus* submetida à exposição de UV durante 45 minutos, o método foi eficiente, pois houve a eliminação das bactérias, evitando a formação de colônias.
- (4) Para a amostra contaminada com a bactéria *E.coli*, submetida à exposição de UV durante 45 minutos, observamos que o método não foi eficiente para eliminação das bactérias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPEMA pelo apoio financeiro concedido. Ao laboratório do LIEC na UNESP-Araraquara e a UFSCar.

REFERÊNCIAS

1. CRAVER VA, SMITH JA. **Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment.** Environ SciTechnol 2008;42:927–33.
2. BROWN, J., SOBSEY, M.D., PROUM, S., 2007. **Use of ceramic water filters in Cambodia.** Water Sci. Technol. 50 (1), 111–115.

3. PECHINI, M. P., **Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor-US PAT.**, 3.330.697, 1967.
4. CARRENÔ. N.L.V ; LONGO, E.; ARAÚJO, G.C.L; BARISON.; FERREIRA, A.G.; VALENTINI, A.; PROBST, L.F.D. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂**, Química Nova, vol 25, n° 6, 935-942, 2000.
5. JIAO X.; CHEN D.; XIAO L. **Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites**, J. Cryst. Growth 258 (2003) 158.
6. RAY J.C.; PATI R.K.; PRAMANIK P. **Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ)**, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 1289.
7. LIANG J.; JIANG X.; LIU G.; DENG Z.; ZHUANG J.; LI F.; LI Y. **Mater. Res. Bull.** 38 (2003) 161.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZIRCÔNIA DOPED WITH SILVER BASED IN PECHINI METHOD FOR PURPOSES BACTERICIDES IN FILTERING ELEMENTS

ABSTRACT

This work had as main objectives get ceramic oxides to ZrO₂ doped with 0.25 % and 0.5 % of silver and the modification of surfaces of porous filter elements used in gravity filter. The method used for obtaining of nanoparticles was based on polymeric precursors (PECHINI METHOD). The oxides were characterized by Diffraction of X-rays, obtaining the thus phase present in the system. The surface of the filter element modified with the zirconium oxide with silver was analyzed using Scanning Electron Microscopy with Field emission. In the test result bactericidal using the bacterium Staphylococcus Aureus for the filter element modified on its surface with the zirconium oxide doped with silver, it was found that the method was effective for the bacterium Staphylococcus

Aureus, since it eliminated the bacteria when the sample was subjected to UV light for 45min, thus avoiding the growth and the formation of colonies.

Keywords: Pechini Method, Zirconia, Silver, Bactericide.