

DESENVOLVIMENTO DE TINTA EPÓXI BASE ÁGUA COM ALTA RESISTÊNCIA E AÇÃO BACTERIANA

L. A. DA COSTA¹, R. DIAS¹, R.A.F.M. MACHADO¹, F. FREITAS¹, T. CZIZEWESKI¹, J. WILMSEN¹.

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: leticia@enq.ufsc.br

RESUMO – Neste trabalho buscou-se desenvolver uma tinta epóxi base água, com características diferenciadas das existentes hoje no mercado. Almejou-se com este desenvolvimento uma tinta com excelente resistência a abrasão úmida e com alta ação antibacteriana, sendo indicada para locais onde não se deseja a proliferação de microrganismos. Os testes realizados para garantir que as formulações atendessem aos requisitos desejados na concepção do projeto, foram obtidos segundo normas específicas para os dois parâmetros que serviram como critério para a aprovação da fórmula: a análise de abrasão úmida, a qual mede a resistência do filme da tinta após a sua completa secagem, medindo a quantidade de vezes que uma tinta resiste ser lavada, que é expressa em ciclos de lavabilidade; este teste segue a norma NBR 14940:2010 do programa da ABRAFATI e o teste de ação antibacteriana, realizado com base na norma japonesa JIS Z 2801, que foi desenvolvida para testar a ação antibacteriana de materiais sólidos incorporados, como agentes antimicrobianos, para inibir o crescimento de microrganismos ou eliminá-los, ao longo de um período de 24 horas de contato.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das causas mais prováveis da proliferação de doenças é a contaminação por bactérias ou contaminação biológica, que é o processo de introdução e adaptação de espécies que não fazem parte naturalmente de um dado ecossistema, mas que se naturalizam e passam a provocar mudanças em seu funcionamento. A introdução pode ser realizada intencional ou acidentalmente, por vias humanas ou não. Ao contrário de muitos problemas ambientais que se amenizam com o tempo, como por exemplo, a poluição química, a contaminação biológica tende a se multiplicar e espalhar, causando problemas de longo prazo que se agravam com o passar do tempo e não permitem que os ecossistemas afetados se recuperem naturalmente (Westbrooks, 1998).

As bactérias são seres muito pequenos que, em sua maior parte, não podem ser vistos a olho nu. Apesar de seu tamanho, elas se multiplicam em grande velocidade. A maior parte das bactérias se encontra associadas a um biofilme, complexo ecossistema microbiano, bem estruturado, sendo assim é essencial buscar alternativas que proporcionem a redução de biofilme nas superfícies, um exemplo

deste material é a nanopartícula de prata, matéria prima básica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

Motivados pelo aumento da reatividade em nanoescala e baseados no conhecimento da prata como agente bactericida (Baker *et al.*, 2005; Morrones *et al.*, 2005; Gibbs, 2009) inúmeros pesquisadores desenvolvem nanopartículas de prata para aplicações bactericidas (Rhim *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2007). Coloides de prata apresentam ação contra uma gama enorme de microorganismos (Duran *et al.*, 2007), como *E. coli*, *S. aureus*, *E. fuesium*, *Tuberculosis*, *S. pneumoniae* e *V. cholera*. Adicionalmente, os microorganismos não apresentam aparentemente resistência às nanopartículas de prata, mesmo através de mutações, método pelo qual ocorre a resistência contra a maioria dos antibióticos. Desta forma o uso das nanopartículas de prata se faz uma ótima alternativa para a manufatura de materiais com ação bactericida.

Além das nanopartículas de prata, TiO_2 , ZnO , fulereno, nanotubos de carbono, quitosana, entre outros também podem ser utilizados para impedir o crescimento bacteriano. Segundo Li *et al.* (2009) o TiO_2 , ZnO e fulereno, reagem com as células através de mecanismos de produção fotocatalítica de espécies reativas de oxigênio, a quitosana (Rabea *et al.*, 2003), nanotubos de carbono, ZnO e nanopartículas de prata causam danos a membrana celular bacteriana e ao transporte de elétrons e a quitosana e nanopartículas de prata inibem a síntese de DNA bacteriano (De Muynck *et al.*, 2009; Allaker, 2010), impedindo deste modo, o crescimento celular. Estudos também mostram que nanopartículas de prata não são prejudiciais ao ser humano, podendo ser utilizadas normalmente para diversas finalidades, dentre elas embalagens alimentícias, embalagens plásticas, tintas dentre outras (Oliveira *et al.*, 2004; Neto, 2010).

Em relação às tintas com ação antibacteriana, recentemente tem-se dado mais atenção à presença e crescimento de bactérias em superfícies internas pintadas, o que tem levado as grandes marcas de tintas a desenvolverem produtos para este fim. Embora o crescimento de bactérias sempre tenha sido uma preocupação em hospitais e instalações de processamento de alimentos, aumenta hoje o interesse em superfícies internas pintadas em geral.

Conhecidas como tintas higiênicas ou hospitalares são destinadas a ambientes que necessitam de uma maior higienização e cuidado com a proliferação de micro-organismos, como hospitais, clínicas, quartos de hotel, restaurante, indústria de alimentos, quartos de crianças, ambientes de grande circulação, etc.. Pode ser encontrada nas versões acrílica e epóxi base água e basicamente possuem baixa toxicidade e odor, facilidade e rapidez na aplicação, amplo espectro ativo contra micro-organismos, resistência superior às constantes limpezas, abrasão e fluxo de pessoas.

Revestimentos higiênicos é um conceito relativamente novo, não havendo assim, muitos protocolos de teste padronizados para definir sua eficácia. O padrão mais utilizado é a norma japonesa JIS Z 2801. Trata-se de um teste quantitativo que requer uma redução mínima de 2 ciclos log da bactéria viável na amostra de superfície para teste em 24 horas. Para testar a resistência do produto ao ataque por fungos no estado seco (filme seco) utiliza-se o teste de desafio com fungos em câmara tropical descrito pela norma ASTM 3273-82 ou de placa de ágar (ASTM D 5590).

Algumas características importantes das tintas destinadas à criação de superfícies higiênicas são:

- Baixo odor – Não expõe o pintor e as pessoas que circulam ou permanecem no local a vapores de solventes;
- Secagem rápida – Libera a área para uso em menor tempo, além de diminuir o período de interdição para a realização da manutenção;
- Alta resistência – Resiste a produtos de assepsia;
- Menor agressão ao meio ambiente – Por se tratar de tinta à base de água;
- Maior segurança ao profissional da pintura – Não expõe o pintor aos vapores de solventes e não contém metais pesados em sua composição;
- Maior segurança aos usuários do estabelecimento – Contém aditivos microbiocidas que impedem o desenvolvimento de bactérias, fungos e algas na superfície aplicada.

Neste contexto, obter uma superfície ou um filme que possa inibir o crescimento ou a proliferação de microrganismos é algo muito desejado, porém requer um pouco mais de resistência e boa interação com as nanopartículas, pois, sabe-se que a aderência microbiana a superfícies seguida de crescimento celular resulta na colonização e formação de uma matriz de biofilme capaz de proteger os microrganismos. Para se obter este filme, com elevada resistência, o sistema de pintura mais indicado é o sistema epóxi. As resinas epóxi são caracterizadas pela alta resistência química e física, resultando em um polímero termofixo que endurece quando há a mistura com um agente catalisador ou endurecedor. As resinas epóxi mais frequentemente utilizadas no mercado de tintas imobiliárias são produtos de uma reação entre epícloridrina e bisfenol-a. Existem ainda as resinas a base de bisfenol F e resinas epóxi novolac.

As formulações com os sistemas epóxi requerem um conhecimento da estequiometria e do balanceamento da mistura entre os seus distintos componentes. Para a obtenção de bons resultados estes sistemas são formulados respeitando as proporções de resina e endurecedor que surgem dos cálculos estequiométricos. Portanto, para se atingir excelente resistência, a tinta epóxi deve ter a sua relação resina e endurecedor bem balanceada. Para o cálculo da correta relação, deve-se ter o valor do peso equivalente epóxi que é a quantidade de resina epóxi (expressada em gramas) que contenha o grupo epoxietano. E o peso equivalente hidrogênio ativo ou equivalente hidrogênio, que é quantidade de agente de cura (expressada em gramas) que contém um átomo de reativo frente ao epoxietano.

Empenhada em ajudar e solucionar alguns dos problemas sociais existentes, a indústria de tintas deve buscar cada vez mais aperfeiçoar sua linha de produtos, agregando soluções inovadoras e melhorando o dia a dia e o bem-estar da população. Tendo conhecimento do grande potencial que as nanopartículas de prata possuem, uma vez que tem excelente atividade antimicrobiana contra bactérias, fungos, protozoários e alguns tipos de vírus, aliada às características de alta resistência das resinas epóxi, buscou através do desenvolvimento deste trabalho, a elaboração de uma tinta que possua alto desempenho na inibição de proliferação de microrganismos e excelente resistência à abrasão úmida. Sendo estes parâmetros avaliados e constatados através de testes normativos, seguindo legislações regulamentadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

O desenvolvimento da fórmula da tinta foi realizado através da utilização de uma resina epóxi base água com um teor de sólidos de 55% com o equivalente epóxi de 535 EEW g/eq, e o endurecedor utilizado foi a base de poliamina em água e 2-propoxietanol, com o equivalente H⁺ ativo de 270 EHAg/eq. O cálculo do equivalente epóxi resultou em 50,0 g, neste caso, pôde-se trabalhar numa proporção de 100g de resina para 50g de endurecedor, resultando em uma catálise de 2 para 1. Esta catálise proporcionou uma excelente resistência à abrasão úmida que foi verificada conforme a norma NBR 14940:2010.

Para a ação da inibição antimicrobiana foram selecionados 2 tipos de aditivos, a base de nanopartícula de prata e blenda de nanopartícula de prata e zinco, de empresas diferentes, alternando em porcentagens e proporções que variaram de 2% a 4%. Todas as amostras foram submetidas ao teste conforme a norma japonesa JIS Z 2801 e foram realizados pela empresa Controlbio.

2.2. Cálculo do equivalente epóxi

O cálculo do equivalente epóxi se faz necessário para se obter a melhor relação de resina/endurecedor que um sistema epóxi possa ter. Através deste cálculo, pode-se indicar qual a melhor catálise e garantir que o produto depois de catalisado possa manter todas as suas características íntegras e bem definidas. O cálculo é realizado seguindo a equação 1:

$$Eq. Epóxi = EHA \times 100 / EEW$$

Onde:

EHA = equivalente-grama de hidrogênio na amina;

EEW = peso equivalente em epóxi.

2.3. Análise de resistência à abrasão úmida

As amostras foram submetidas ao teste de resistência a abrasão, que foi realizada nas dependências da empresa Anjo Química do Brasil Ltda.. Esta análise consiste em fazer uma extensão com um extensor de barra de 175 µm em uma cartela de PVC, deixar secar por 7 dias em ambiente com troca de ar a temperatura de (25 +/- 2)° C e umidade de (60 +/- 5)%. Após este período de secagem, que é referente ao tempo de cura do filme, coloca-se a cartela na máquina de lavabilidade, modelo BYK-Gardner PAG-8100, devidamente preparada com um ressalto embaixo da cartela. Inicialmente pesa-se separadamente 10 g de pasta abrasiva (a base de quartzo e aditivos tensoativos) em cima da escova de náilon modelo AG 8112 BYK Gardner, posiciona-se a escova no meio da bandeja e conectam-se os cabos guia. Em seguida, umedece-se a cartela com 5 ml de água destilada, zera-se o marcador e aciona-se o equipamento. O ensaio deve ser finalizado quando se obtiver um

desgaste na forma de uma linha contínua ao sentido da escovação (na largura do ressalto) na película sobre o ressalto. A cada período de 400 ciclos, repete-se a pesagem de mais 10 g de pasta abrasiva e 5 ml de água, assegurando-se de que a escova e o suporte estejam na mesma posição na parada da máquina.

2.3. Análise microbiológica

As amostras foram analisadas conforme a norma JIS Z 2801, que consiste na contagem das unidades formadoras de colônias que aparecem no corpo de prova onde foi cultivado o microrganismo. Os corpos de prova são de 5x5 cm, inoculados com 0,4 ml da suspensão microbiana na superfície do corpo de prova, cobrindo delicadamente com uma placa de vidro de 4x4 cm. Os corpos de prova devem ser incubados por 24 horas, e após este período deve-se adicionar uma solução tampão de fosfato e efetuar a sonicação por 20 minutos e fazer a contagem das colônias. As espécies de bactérias a ser utilizadas para o teste devem ser *Staphylococcus áureos* e *Escherichia coli*. Os corpos de prova utilizados para se fazer o teste foram os mesmo que sofreram o teste de abrasão úmida.

3. RESULTADOS E DISCUSÕES

3.1. Análise de abrasão

A fórmula desenvolvida foi avaliada junto com outras duas amostras de epóxi base água, comercialmente disponível no mercado, com a mesma finalidade. Estas amostras foram submetidas também ao teste de abrasão úmida, servindo como um comparativo e também para avaliar a eficiência da resistência. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 1 – Resultados de resistência a abrasão.

Amostras	Ciclos de lavabilidade
Fabricante 1	556
Fabricante 2	776
Epóxi desenvolvido	1000

Conforme pode ser observado na Tabela 1, obteve-se 1000 ciclos de lavabilidade na formulação da tinta de epóxi desenvolvida e comparando este valor com os resultados das outras amostras (Fabricante 1 e 2). Pode-se dizer que a mesma superou as expectativas da fórmula, apontando que o balanço feito entre a resina e endurecedor está de acordo com o valor obtido pelo cálculo do equivalente epóxi.

3.2. Análise microbiológica

As análises foram feitas com dois tipos de microrganismos *Staphylococcus áureos* e *Escherichia coli* e foi avaliado o crescimento das colônias partindo de uma concentração de $2,3 \times 10^5$ de *Staphylococcus áureos* e $2,7 \times 10^5$ *Escherichia coli*. As Tabelas 2 e 3 mostram a os resultados obtidos. Vale acrescentar que esta análise foi realizada após a realização dos 1000 ciclos de lavagem.

Tabela 2 – Resultados da análise microbiológica para *S.aureos*.

Amostras	Número de bactérias no tempo zero <i>S. aureos</i> ATCC6538	Número de bactérias no tempo zero <i>S. aureos</i> ATCC6538	Redução Logarítmica	% de Redução
Epóxi base água com nanopartículas de Prata	$2,6 \times 10^5$	$1,88 \times 10^3$	2,08	99,18
Epóxi base água com Zinco	$2,6 \times 10^5$	$2,2 \times 10$	4,07	99,99
Epóxi base água com blenda Prata + Zinco	$2,6 \times 10^5$	$1,4 \times 10$	4,26	99,99
Branco	$2,6 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5$	Não houve redução	

Tabela 3 – Resultados da análise microbiológica para *E.coli*.

Amostras	Número de bactérias no tempo zero <i>E. coli</i> ATCC8739	Número de bactérias no tempo zero <i>E. coli</i> ATCC8739	Redução logarítmica	% de Redução
Epóxi base água com nanopartículas de Prata	$2,7 \times 10^5$	$9,69 \times 10^2$	2,37	99,57
Epóxi base água com Zinco	$2,7 \times 10^5$	$2,4 \times 10^5$	2,05	99,11
Epóxi base água com blenda Prata + Zinco	$2,7 \times 10^5$	$6,9 \times 10$	3,59	99,97
Branco	$2,7 \times 10^5$	$3,6 \times 10^5$	Não houve redução	

Conforme pode ser verificado nas Tabelas 2 e 3, a utilização dos aditivos a base de nano metais é uma excelente opção para a formulação de produtos para inibir a ação de microrganismos.

Entretanto, pode-se notar que o aditivo a base de prata se mostrou eficiente contra *Escherichia coli*, levando a uma redução de 99,57% e o aditivo a base de zinco se mostrou mais eficiente contra *Staphylococcus áureos* com uma redução de 99,99%. Levando em consideração a ação de cada aditivo, percebe-se que é necessária a atuação de uma blenda destes dois metais. Como pôde ser observado nas Tabelas 2 e 3, quando atuam em conjunto a eficiência na redução das bactérias se mostrou melhor, resultando em cerca de 99,98% de redução.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que o sistema epóxi base água formulado neste trabalho, se mostrou bem eficiente no teste de abrasão, suportando 1000 ciclos de lavabilidade. Este resultado foi bastante significativo, pois este produto poderá ser indicado para locais onde é necessário ser lavado diariamente tais como indústria alimentícia, centros cirúrgicos câmaras frigoríficas dentre vários outros locais. Na ação de inibição de crescimento de microrganismos, conclui-se que, tanto o aditivo a base de prata quanto o a base de zinco, tem suas deficiências, ou seja, em alguns tipos de microrganismos um é mais eficiente que o outro, porém, quando foi utilizada uma blenda destes dois aditivos, verificou-se que houve uma interação entre os dois, acarretando um produto expressivamente bom, resultando com uma redução de 99,98%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa ANJO QUÍMICA DO BRASIL LTDA. pelo fornecimento das matérias primas necessárias para o desenvolvimento deste projeto e apoio financeiro e ao Laboratório de Controle de Processos LCP/UFSC pela estrutura disponibilizada para a realização dos experimentos necessários na elaboração deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ALLAKER, R.P. The use of nanoparticles to control oral biofilm formation. *J Dent Res.*, v89, p.1175, 2010.
- BAKER, C; PRADHAN, A.; PAKSTIS, L.; POCHAN, D.J.; SHAH, S.I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.5, n.2, p. 244-249, 2005.
- DURAN, N.; MARCATO, P. D.; DE SOUZA, G. I. H.; ALVES, O. L.; ESPOSITO, E. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process of textile fabrics and their effluent treatment. *Journal of biomedical nanotechnology*, v. 3, n.2, p. 203-208, 2007.

FAZENDA, J. M. R.; Tintas e vernizes – Ciência e Tecnologia. 3ª ed., 2005.

GIBBS, R. J.. Silver colloids, do they work? Disponível em <www.silver-colloids.com>. Acesso em: 12/05/2009.

JIS Z 2801: 2000. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy. *Japanese Standards Association*, Tokyo, Japan, 2000.

LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D.Y.; BRUNET, L.; LIGA, M.V.; LI, D.; ALVAREZ, P. J. J. Antimicrobial nanomaterial for water disinfection and microbial control: potencial application and implication. *Water Research*, v.42, p. 4591 – 4602, 2008.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, v.16, n.10, p. 2346-2353, 2005.

NBR14940: 2010 Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida.

NETO, E. A. B. Desenvolvimento de nanocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos, 2010

OLIVEIRA, L. M; OLIVEIRA, P. A. P. L. V. Revisão: Principais Agentes Antimicrobianos Utilizados em Embalagens Plásticas. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.7, n.2, p.161-165, jul./dez., 2004.

RABEA, E. I; BADAWY, M. E. T.; STEVENS, C. V; SMAGGHE, G; STEURBAUT, W. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules*. V. 4, n. 6. p. 1457-1465. 2003.

RHIM, J. W.; HONG, S. I.; PARK, H. M.; NG, P. K. W. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, n. 16, p. 5814-5822, 2006.

YUAN, W.; JI, J., FU, J. A facile method to construct hybrid multilayered films as a strong and multifunctional antibacterial coating. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 85B, n. 2, p. 556-563, 2007.