

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ANTIFÚNGICA DE TINTAS INTELIGENTES

J. C. SAPATIERI¹, V. Z. BALDISSARELLI¹, R. F. P. M. MOREIRA¹

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

E-mail para contato: joicesapatieri@gmail.com; regina.moreira@ufsc.br

RESUMO – Quando irradiadas com luz, na presença de ar e umidade, o fotocatalisador (TiO_2) contido na formulação das tintas inteligentes media a formação de radicais livres oxidantes, que reagem com poluentes e qualquer substância orgânica em sua superfície. Ao mesmo tempo que desenvolve a função de autolimpeza, as nanopartículas de TiO_2 podem degradar as resinas poliméricas das tintas, resultando em sua autodegradação. Entretanto, é possível reduzir a autodegradação da tinta, ajustando o percentual mássico de TiO_2 . Este trabalho tem como objetivo produzir filmes de tintas fotocatalíticas dopadas com 5 e 10% (m/m) de TiO_2 e avaliar a atividade fotocatalítica sob luz visível e UVC, além de avaliar sua atividade fungicida. Os resultados mostraram elevada atividade fotocatalítica e antifúngica, resultando na formação de um halo de inibição do crescimento do fungo *Monascus ruber*, típico de materiais que produzem biocidas que se difundem no meio de cultivo.

1. Introdução

As tintas inteligentes vêm ganhando espaço no mercado nos últimos anos, pois além das funções de proteção e decoração, apresentam elementos de alta tecnologia com a função de remover poluentes presentes na sua superfície. Essas tintas contêm, além dos componentes usuais, partículas de fotocatalisadores (TiO_2 ou ZnO) que promovem a geração de radicais livres oxidantes na presença de oxigênio, umidade e luz (BAUDYS et al., 2015).

As tintas de composição orgânica normalmente apresentam os melhores resultados de atividade fotocatalítica para degradação de poluentes orgânicos quando comparadas às tintas minerais devido à menor quantidade de CaCO_3 e sulfato de potássio (TRYBA et al., 2015). Entretanto, a presença do fotocatalisador pode provocar a degradação das resinas orgânicas poliméricas da tinta, o que reduz sua vida útil. Por isso, o desenvolvimento de tintas autolimpantes parece ser paradoxal, uma vez que ao ser irradiado o TiO_2 produz espécies altamente oxidantes que, além de degradar os poluentes presentes na superfície do filme, também são capazes de atacar a matriz polimérica provocando a degradação da própria tinta (BAUDYS et al., 2015; AMORIM, 2017). Essas reações complexas provocam alterações macroscópicas visíveis nos filmes de tinta como esfarelamento, rachaduras, formação de bolhas, alteração de cor e a emissão de componentes voláteis (WOJCIECHOWSKI et al.,

2015; VAN DRIEL et al., 2017).

NGUYEN et al. (2016) verificaram que, em pequenas concentrações, a degradação polimérica dos filmes de tinta pode ser reduzida, mas acima de 4%, o TiO_2 pode acelerar a corrosão e autodecomposição da tinta sob luz UV. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito fotocatalítico e antifúngico de tintas acrílicas contendo diferentes percentuais de TiO_2 em sua formulação (0; 5 e 10% m/m).

2. Materiais e métodos

2.1 Preparação das tintas fotocatalíticas

As tintas fotocatalíticas foram preparadas através da adição de 5 % e 10 % de TiO_2 (P25, Evonik) em massa sendo as duas bases de tintas fornecidas por uma indústria de tintas do Estado de Santa Catarina, conforme descrição da Tabela 1. O TiO_2 foi adicionado à base, e com auxílio de um agitador mecânico homogeneizou-se à por aproximadamente 30 minutos.

Tabela 1: Descrição das tintas fotocatalíticas

Amostra	Tinta	Quantidade de TiO_2 P25, %
TS0	Semibrilho	0
TA10	Acetinada	10
TS5	Semibrilho	5
TS10	Semibrilho	10

2.2 Preparação dos corpos de provas

Foram preparadas amostras de cimento de aproximadamente 4 cm^2 . As superfícies das mesmas foram previamente lixadas para nivelar e cobertas com duas camadas de tinta fotocatalítica. O tempo de secagem entre cada camada foi de 1 hora o tempo de secagem final foi de 24 horas..

2.3 Avaliação da degradação fotocatalítica do azul de metileno sobre UVC

A determinação da atividade fotocatalítica foi realizada utilizando os corpos de prova pintados com as diferentes tintas e uma solução contendo azul de metileno. As superfícies dos corpos de prova com tinta fotocatalítica receberam duas camadas de solução aquosa de azul de metileno (1 g L^{-1}) com auxílio de um pincel, o tempo de secagem entre cada camada foi de 1 hora e o tempo de secagem final de 24 horas.

Os corpos de prova recobertos com as tintas (TA10, TS5 e TS10) e a solução de azul de metileno foram expostos à luz UVC (8 W) em uma câmara escura mantendo-se a distância fixa entre a lâmpada e os corpos de prova em 10 cm. Em intervalos regulares de tempo, as peças eram fotografadas e posteriormente analisadas para determinação de sua descolorização.

Para quantificar a degradação da solução de AM utilizou-se o aplicativo RGB color picker

(<http://www.colorpicker.com>), através do processamento da imagem e determinação das intensidades das cores vermelho (R), verde (G) e azul (B). As cores são compiladas com a combinação de valores de RGB, onde cada uma dessas cores primárias recebe um valor de intensidade que pode ir de 0 a 255 e, quanto mais próximo de 255, mais a cor se aproxima do branco.

2.4 Avaliação da degradação fotocatalítica do azul de metileno sobre luz visível

A superfície do corpo de prova recoberto com a tinta TS5 também foi submetida à degradação do azul de metileno sob luz visível, de forma análoga ao descrito no item 2.3, porém utilizando como fonte de radiação a luz solar. A avaliação da degradação do azul de metileno foi, também, determinada através do processamento das fotografias tomadas em diferentes tempos de irradiação, e processadas utilizando o aplicativo RGB color picker.

2.5 Avaliação da atividade fungicida em corpos de cimento recobertos com tinta fotocatalítica

Corpos de prova de cimento foram previamente preparados e recobertos com a tinta TS5. Após secas, as amostras foram colocadas na presença de microrganismo do gênero *Monascus ruber*, um microrganismo filamentosos utilizado como corante natural. Escolheu-se este fungo, pois é possível observar visualmente a formação ou não do halo de inibição, devido à coloração avermelhada que o fungo apresenta.

O meio de cultura usado foi o Potato Dextrose Agar (PDA). Foram preparadas de 3-5 colônias que necessitavam de 4-5 mL de meio cultura. O caldo (meio líquido de cultura) foi incubado a 30 °C e utilizou-se o padrão de turbidez 0,5 na escala Mc Farland, o que equivale a $1,2 \cdot 10^8$ UFC mL⁻¹. A preparação da escala Mac Farland e a preparação do inóculo foram feitas de acordo com a norma Anvisa, Norma M2-A7 vol 20 n°1, 8ª edição, p. 32, para halo de inibição.

A inoculação foi realizada pelo método de pour plate em placa de Petri usando o meio adequado PDA de crescimento. Após a inoculação do fungo foi adicionada em uma das placas de Petri a amostra recoberta com a tinta TS0 e em outra a amostra recoberta com a tinta TS5. As amostras foram deixadas na estufa em temperatura de 30 °C por 24 horas. Analisou-se por cerca de 48 horas cada amostra, medindo-se o halo de inibição formado em tempos de duas em duas horas no primeiro dia e de três em três horas no dia seguinte. A variação do crescimento dos fungos foi registrada através de fotos. Este experimento foi realizado em luz visível e em câmara escura na presença de luz UVA (8W). Em todos os testes foi realizado o controle, para se comprovar que não houve contaminações.

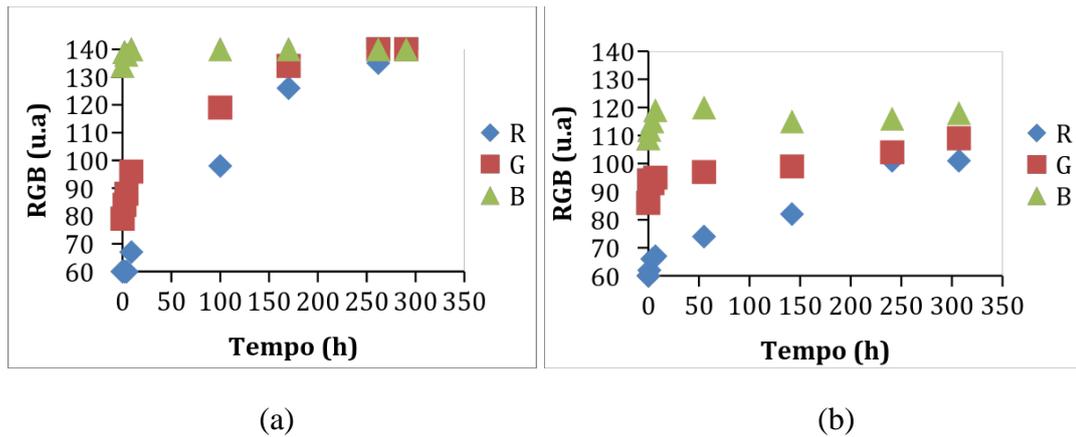
3. Resultados e discussões

3.1 Degradação do AM em corpos de prova revestidos com as tintas TS0, TA10, TS5 e TS10

A Figura 1 mostra a evolução dos parâmetros R, G, B das tintas de base acetinada e semibrilho contendo 10% (m/m) de TiO₂, que haviam sido recobertas com a solução de azul de metileno. Observa-se o crescente aumento em todos os parâmetros, que é típico de

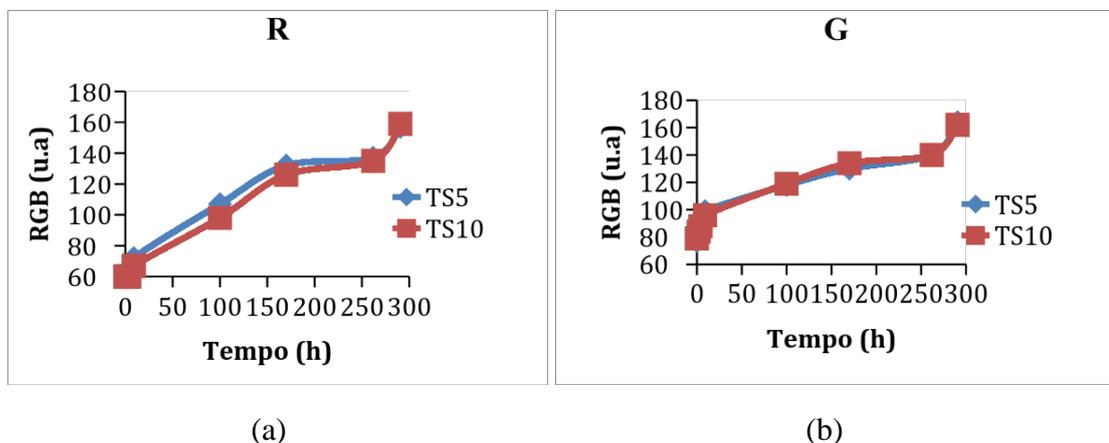
processo de descolorização. Entretanto, a tinta TSB10 resultou em valores superiores (R, G, B), indicando que a atividade fotocatalítica para degradar o azul de metileno é maior comparada a tinta TA10.

Figura 1 – Evolução dos parâmetros R, G, B dos filmes de tinta TS10 (a) e TA10 (b) recobertos com solução de azul de metileno, sob luz UVC (8W)



Sabe-se que, para que haja atividade fotocatalítica nas tintas as nanopartículas de TiO_2 devem estar expostas à luz. Entretanto, para que isso ocorra, o filme polimérico presente na formulação da tinta deve ser parcialmente degradado, como proposto por VAN DRIEL et al. (2017). Assim, é possível que a autodegradação da tinta TS10 seja maior do que a da tinta TA10, o que expõe as partículas de TiO_2 à luz, e contribui para a descolorização das peças. Uma das formas de controlar a autodegradação da tinta é a utilização de menor quantidade de TiO_2 em sua formulação, sendo assim otimizou-se a concentração mássica do fotocatalisador de 10 para 5% em massa, e a comparação da atividade fotocatalítica das mesmas é mostrada na Figura 2.

Figura 2– Evolução dos parâmetros R (a) e G (b) dos filmes de tinta TS5 e TS10 recobertas com solução de azul de metileno, sob luz UVC (8W)

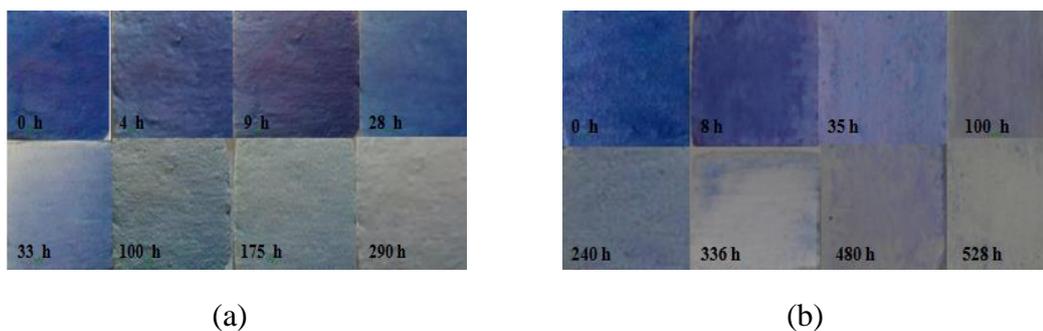


Como mostrado na Figura 3, as tintas TS5 e TS10 provocaram descolorização do azul de metileno em extensões praticamente idênticas. De fato, como reportado na literatura (NGUYEN et al., 2016) a autodegradação da tinta deveria ser inibida somente com o uso de percentuais mássicos inferiores a 4%. Por outro lado, o efeito fotocatalítico também seria reduzido, o que não é desejável.

3.2 Descolorização de azul de metileno utilizando tintas fotocatalíticas sob luz UV e luz visível

A comparação da descolorização do azul de metileno utilizando a tinta TS5 sob luz UV e luz visível é mostrada na Figura 4. Como esperado, a descolorização do AM é mais lenta sob luz visível, já que o TiO_2 P25 é mais ativo sob luz UV do que sob luz visível (AMORIM, 2017).

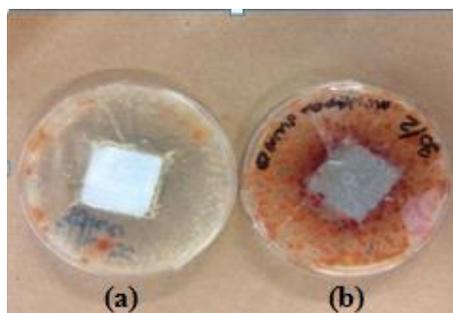
Figura 3 - Descolorização de azul de metileno utilizando tintas fotocatalíticas TS5 sob luz UV (a) e sob luz visível (b)



3.3 Atividade Fungicida

A Figura 5 mostra a formação do halo de inibição no corpo de prova revestido com a tinta TS5, e a não formação do halo de inibição no corpo de prova revestido com a tinta TS0.

Figura 4 – Visualização da formação de halo de inibição das peças pintadas com TS5 (a) e a não formação com TS0 (b)



Os resultados da Figura 5 mostram a clara formação de um halo de inibição na amostra recoberta com a tinta fotocatalítica TS5, possivelmente devido à formação de radicais oxidantes como $\cdot\text{OH}$ ou peróxidos capazes de migrar para a solução impedindo o crescimento dos fungos. Na amostra sem a tinta fotocatalítica, é possível observar a inibição do

crescimento dos fungos somente em cima da peça.

É importante ressaltar que a base da tinta comercial TS0 contém fungicidas em sua formulação, conforme nota do fabricante. Entretanto, a atividade fungicida da TS0 não foi estendida para o meio do cultivo, o que ocorreu somente com a tinta contendo o fotocatalisador.

4. Conclusões

Pode-se concluir através dos resultados apresentados acima que TA10, TS10 e TS5 apresentaram sucesso na degradação do corante AM ao longo do tempo, o que comprova a atividade fotocatalíticas das mesmas. Entretanto, a tinta TS10 apresentou melhor atividade fotocatalítica do que a tinta TA10 e isso se deve ao fato das partículas de TiO_2 estarem mais expostas à luz, possivelmente pela maior degradação da resina polimérica. Através dos resultados das atividades fotocatalíticas das tintas TS10 e TS5, pode-se observar um comportamento semelhante na cinética de degradação do corante confirmando a possibilidade de otimização da quantidade de fotocatalisador impregnado nas tintas de 10 para 5% em massa. Por fim, comprovou-se a atividade fungicida das tintas através da exposição dos corpos de prova recobertos com tintas TS0 e TS5 aos microrganismos do gênero *Monascus ruber*. O corpo de prova recoberto com a tinta dopada de fotocatalisador (TS5) foi capaz de liberar substâncias oxidantes para o meio gerando um halo de inibição ao redor da amostra enquanto o corpo de prova com a tinta TS0 inibiu o crescimento dos microrganismos somente na superfície da tinta.

5. Referências Bibliográficas

- BAUDYS, M.; KRÝSA, J.; ZLÁMAL, M.; MILLS, A.. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p.83-87, 2015.
- AMORIM, S. M. **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores a base de microesferas de dióxido de titânio**. Tese de Doutorado. UFSC. 2017.
- VAN DRIEL, B. A.; KOOYMAND, P.J.; VAN DEN BERG, K.J.; SCHMIDT-OTTE, A.; DIKC, J.. A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO_2 pigments — From lab to conservation studio! **Microchemical Journal**, v. 126, p.162-171, 2016.
- TRYBA, B.; WROBEL, R.J.; HOMA, P.; MORAWSKI, A.W.. Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K_2SO_4 . **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 47-52, 2015.
- WOJCIECHOWSKI, K.; ZUKOWSKA, G. Z.; KORCZAGIN, I.; MALANOWSKI, P. Effect of TiO_2 on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p.123-130, 2015.
- NGUYEN, T. V.; TRI, P. N.; NGUYEN, T. D.; AIDANI, R. E.; TRINH, V. T.; DECKER, C. Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p.65-76, 2016.
- COLOR Picker. Disponível em: <<http://www.colorpicker.com>>. Acesso em: 15 mar. 2017.
- Anvisa, Norma M2-A7 vol 20 n°1, 8ªedição, p. 32.