

ALTERAÇÕES NA ATIVIDADE DE ÁGUA DE TINTAS BASE D'ÁGUA POR MEIO DA ADIÇÃO DE SAIS

TANACA, Henrique Kenji; SHIRAKAWA, Márcia Aiko

henri2kt@hotmail.com

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: Diferentes tintas base d'água variando em seus PVC (pigment volume content) foram avaliadas quanto suas atividades de água e apresentaram valores de $0,998 \pm 0,002$. Testes preliminares adicionando NaCl na tintas foi realizado para avaliar se a atividade de água das tintas poderia ser alterada. Um resultado positivo foi adquirido mostrando que a atividade de água de tintas base d'água é passível de redução. Então, dois sais comerciais já utilizados no processo de fabricação das tintas base d'água foram testados para avaliar-se a empregabilidade econômica desta tecnologia. Estudos em atividade de água podem fornecer informações valiosas para a conservação de tintas como uma forma alternativa para se reduzir o uso de biocidas conservantes "in-can", além de ser um estudo inovador na ciência dos materiais de construção.

Palavras-chave: Atividade de água, Tintas base água, Sais.

Abstract: Different water-borne coatings varying on PVC (pigment volume content) were evaluated to water activity and presented values of 0.998 ± 0.002 . A preliminary test adding NaCl to the paints was carried out to analyze if the water activity could be changed. A positive result was achieved showing that the water activity of water borne coatings is liable for reduction. Then, two commercial salts already applied in the manufacturing process of water borne coatings were tested in order to evaluate an economic feasibility. Water activity studies can provide valuable information for paint conservation as a potential alternative to reduce the use of in-can protecting biocides, besides being an innovative study in the building materials science.

Keywords: Water activity, Water borne coatings, Salts.

1 INTRODUÇÃO

Algumas vezes definida como "livre", "não associada" ou "água disponível" a atividade de água (a_w) é uma propriedade física amplamente estudada por pesquisadores do ramo de comidas e fortemente empregada na indústria alimentícia.

De acordo com o Federal and Drug Administration (2010), a definição para atividade de água é a relação entre pressão de vapor da substância a ser analisada e a pressão de vapor da água destilada sob condições idênticas. Quando uma substância como cloreto de sódio é dissolvido na água de um alimento, a a_w é reduzida, a quantidade de "água livre" é reduzida e conseqüentemente ocorre a preservação deste alimento. Na verdade qualquer substância capaz de criar ligações como pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo ou qualquer outra forte ligação química que segure a água é capaz de reduzir a atividade de água de uma substância.

A a_w está relacionada ao ponto de fusão e ponto de ebulição, umidade relativa e pressão osmótica das substâncias. A a_w de uma solução é uma propriedade coligativa dependente do número de partículas (moléculas ou íons) na solução. Aumento na concentração do soluto reduz a a_w (GIBBS, 2012). Pode ser medida por equipamentos similares utilizados na medição de umidade relativa dado que o elemento a ser analisado deve ser mantido isolado junto ao sensor medidor (FEDERAL AND DRUG ADMINISTRATION, 2010).

Água livre é um dos fatores principais para o crescimento de microrganismos. A célula bacteriana transfere nutrientes para dentro e se livra de metabólitos para fora através da parede celular, portanto, as substâncias nutrientes devem estar em forma solúvel para permear a parede celular (FEDERAL AND DRUG ADMINISTRATION, 2010). A célula microbiana deve competir com as moléculas de soluto por moléculas livres de água. Se não houver disponível “água livre”, a bactéria é incapaz de manter seu metabolismo e conseqüente morre ou se torna inativa. Portanto, um ambiente com baixa a_w se torna inadequado para suportar a vida bacteriana. Todo microrganismo possui um valor mínimo de a_w o qual tolera seu crescimento como as bactérias *Klebsiella* spp., *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens* e *Pseudomonas* spp. cujo valor mínimo é de 0.95 a_w (CHIRIFE, 1983).

O valor de a_w estabelecido para uma bactéria geralmente é o mínimo valor o qual suporta seu crescimento, neste valor as bactérias não necessariamente morrem podendo apenas ficarem em um estado inerte em que não se reproduzem ou possuem atividade metabólica nula ou muito baixa. É importante lembrar que a atividade de água é um fator apenas e outros fatores como pH e temperatura também devem ser considerados para avaliar se as condições do ambiente suportam a vida bacteriana (FEDERAL AND DRUG ADMINISTRATION, 2013). Como uma energia extra é necessária para combater os efeitos prejudiciais da atividade de água reduzida, qualquer outra condição adversa que também necessite do gasto de energia para manutenção da vida (exemplo: pH inadequado ou presença de biocidas) se torna um fator somatório e sinérgico para limitar o crescimento bacteriano. Assim, mesmo reduções moderadas na a_w em combinação com baixas concentrações de biocidas ou valores de pH não ideais podem ser suficientes para inibir o crescimento das bactérias.

Por causa das conseqüências diretas para a saúde humana, muitos trabalhos são publicados sobre o papel da atividade de água no controle da deterioração dos alimentos. Entretanto, poucos estudos são encontrados em campos diferentes da ciência.

Buscando por alternativas sustentáveis, a indústria das tintas desenvolveu tecnologias para substituir as tintas base solventes para tintas base água. Esta mudança diminui a emissão de VOC (Volatile Organic Compounds) e produção de descartes contaminantes mas abriu frente para uma realidade jamais vista pelos fabricantes de tintas anteriormente: a contaminação microbiológica de seus produtos.

Até 1950, nenhuma contaminação em tintas era registrada devido a metais pesados presentes na formulação. Após a década de 50, as primeiras resinas base água possuíam concentrações de monômeros livres que eram tóxicas para os microrganismos. Muitas organizações internacionais foram fundadas para controlar o uso de compostos químicos mundialmente, por exemplo, a Environmental Protection Agency nos Estados Unidos das Américas ou a European Biocide Product Directive na União Européia (PAULUS, 2005). Desde então, metais pesados foram banidos nas formulações e poucos monômeros livres são encontrados nas resinas atuais. Todas estas alterações tornaram as tintas mais susceptíveis ao crescimento bacteriano que pode causar alterações nas propriedades físico-químicas das tintas além de gerar cheiros de podre no produto o que leva a reclamações de clientes e ressarcimentos por parte da empresa.

Tintas base água contêm diversos compostos orgânicos e inorgânicos que podem fornecer nutrientes para o crescimento microbiológico. A parte volátil contém em torno de 98% de

água e 2% de compostos orgânicos (FIESP, 2006). Desta forma, bactérias são um dos principais problemas de contaminações no produto dentro da lata.

Hoje em dia, biocidas são utilizados no controle do crescimento bacteriológico em produtos; mais de 250 moléculas biocidas estão disponíveis em todo o mercado do mundo sendo aplicadas em diferentes formulações. Uma das moléculas mais comum utilizada nos biocidas para tintas são os derivados de isotiazolinonas como o clorometilisotiazolinona (CMIT), metilisotiazolinona (MIT) ou benzisotiazolinona (BIT) utilizados para a conservação da tinta dentro da lata (PAULUS, 2005).

O uso de biocidas vêm preservando materiais nos últimos 50 anos (EDGE, 2001). Entretanto, muito cuidado é necessário quando os biocidas são manuseados pois eles ainda oferecem riscos significantes à saúde/bem estar do homem e pode causar efeitos adversos de longa duração ao meio ambiente. Portanto, pesquisas em alternativas sustentáveis e menos nocivas à saúde humana e meio ambiente são necessárias para o controle do crescimento microbiano em tintas base água.

Baseado na influencia da atividade de água sob o crescimento microbiano, o objetivo deste estudo foi avaliar alterações na atividade de água de tintas imobiliárias base d'água através da adição de diferentes sais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Tintas base d'água

Cinco diferentes tintas base d'água, todas disponíveis no mercado brasileiro, variando em PVC (Pigment Volume Content) foram utilizadas neste trabalho.

O PVC é a propriedade mais utilizada para descrever tintas (TAVARES, 2010). Ele representa a fração em volume de pigmentos no filme seco de tinta, normalmente expresso como uma porcentagem (HARE, 1997). É calculado de acordo com a Equação (1).

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad (1) \quad \text{Onde, } V_p = \text{Volume de pigmento; } V_v = \text{Volume de ligantes}$$

O PVC afeta diretamente a porosidade/permeabilidade das tintas. Quanto maior o volume de ligantes maior o brilho e menor a porosidade/permeabilidade. PVC 30, 35, 50, 70 e 80 foram utilizados neste trabalho.

2.2 Sais utilizados

Cloreto de sódio (reagente analítico da Synth) foi adicionado em todas as tintas deste trabalho. Testes preliminares foram realizados com 10% e 15% (g NaCl/40 g tinta) com o objetivo de avaliar se a atividade de água de tintas base d'água poderia ser alterada por um sal comum.

Dois sais comerciais (pirofosfato tetrassódico - $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ e nitrato de sódio - NaNO_2) já utilizados no processo de fabricação das tintas imobiliárias base d'água foram testados nas tintas PVC 30 e PVC 35. Em 40 gramas de tinta, amostras com 1%, 1,5%, 2% e 3% foram preparadas separadamente com cada um dos sais comerciais.

2.3 Análise da atividade de água

Seis gramas de cada amostra com e sem a adição de sais foram analisadas quanto a atividade de água utilizando-se o aparelho Decagon Aqualab S4 TE (Seria number: S40001315). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Testes preliminares com cloreto de sódio

As médias dos valores de atividade de água estão descritos na Figura 1. Todas as tintas base d'água sem adição de sal apresentaram valores médios de $0,998 \pm 0,002$, confirmando a suscetibilidade das tintas base d'água às contaminações microbiológicas quando avaliado a disponibilidade de água.

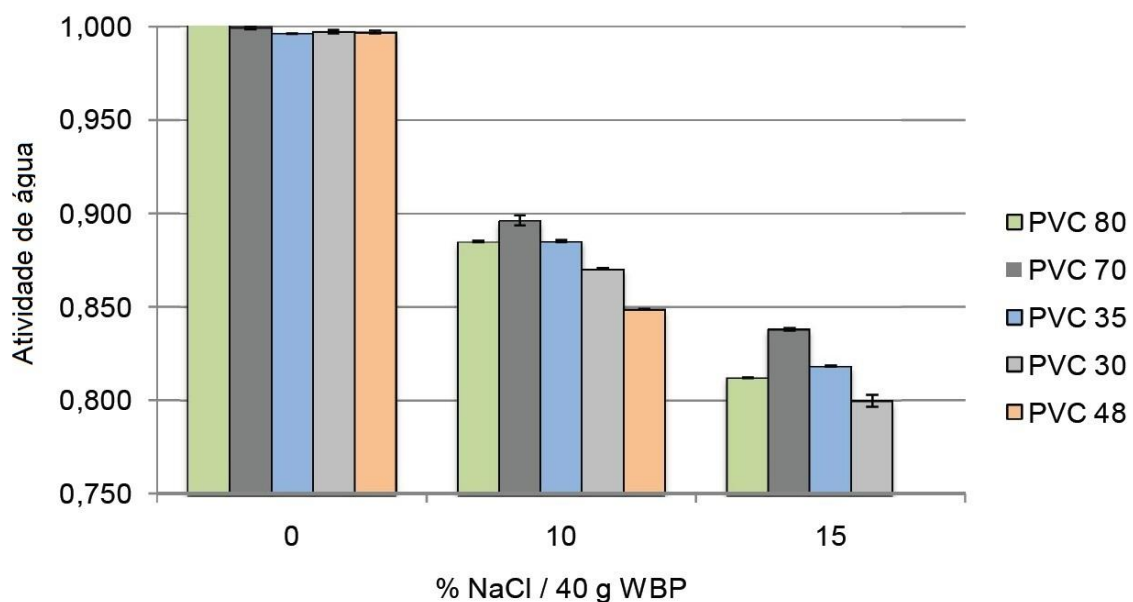


Figura 1 Atividade de água: média dos valores antes e depois da adição de NaCl.

Após adição de 10% de NaCl, a média dos valores obtida foi de $0,877 \pm 0,017$ para todas as amostras avaliadas. Com adição de 15% de NaCl, os valores de atividade de água abaixaram ainda mais para valores na média de $0,817 \pm 0,014$. De acordo com Polese et al (2011) quem selecionou literaturas sobre a_w e crescimento bacteriano em alimentos, $0,83 a_w$ foi apontado como menor valor para o crescimento da bactéria *S. aureus*. Dessa maneira, a atividade de água obtida com a adição de 15% de NaCl foi bem sucedida nos testes preliminares, ainda levando em consideração que tintas possuem menos nutrientes disponíveis que os alimentos para os microrganismos.

O PVC 50 apresentou uma grande perda na viscosidade com a adição de 10% de NaCl, tornando-se inútil para a pintura. Então, optou-se por reduzir a concentração de NaCl para 5% com o objetivo de diminuir as mudanças na viscosidade da tinta, ainda mantendo uma boa redução na atividade de água, mas as consequências permaneceram as mesmas mesmo com 5% de NaCl; nenhuma análise foi realizada com a adição de 15% de NaCl para a tinta PVC 50.

O PVC 70 com adição de 10% e 15% de NaCl apresentou ligeira perda na viscosidade, enquanto o PVC 80 com 10% e 15% apresentou ligeiro ganho na viscosidade, ambas as amostras ainda eram passíveis de pintar após a adição do sal. As alterações na viscosidade

foram avaliadas a olhos nus. Portanto, técnicas padronizadas para medição da viscosidade como a norma internacional “ASTM D-562-01 (2005) – Standard Method Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) viscosity using a Krebs Stormer type viscosimeter” deve ser utilizada para angariar mais informações sobre as alterações na viscosidade das tintas após adição de sal. PVC 30 e 35 não apresentaram nenhuma alteração perceptível após a adição do sal.

Estes resultados mostram que a atividade de água das tintas base d’água apresentaram valores próximos de 1,000 (equivalente à atividade de água da água destilada) e também que são passíveis de alterações sem perderem suas características para pintura (dependente do PVC). Entretanto, mais estudos são necessários com diferentes sais, especialmente aqueles livres de cloro para evitar-se corrosões na lata. Também concentrações menores de sal devem ser utilizadas de modo a tornar o processo economicamente viável e sustentável.

3.2 Testes com pirofosfato tetrassódico e nitrato de sódio

Para tornar a ideia de reduzir a atividade de água das tintas base d’água factível, pirofosfato tetrassódico ($\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$) e nitrato de sódio (NaNO_2) foram selecionados para substituir o NaCl pelo fato de já serem utilizados no processo de fabricação das tintas imobiliárias base d’água. Ainda mais, para tornar o processo economicamente sustentável a percentagem de sal a ser adicionado ficou limitada a 2% mas neste trabalho foram estudadas amostras com até 3% de adição destes sais. Para este teste, as tintas PVC 30 e 35 foram selecionadas devido ao fato de não terem apresentado nenhuma alteração visível na viscosidade após a adição de NaCl .

As medias dos valores obtidos estão demonstrados na Figura 2. As tintas PVC 30 e 35 com 1% e 1,5% de $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ apresentaram ligeira diminuição na terceira casa decimal da atividade de água quando comparados com suas amostras sem adição do sal. As amostras com 2% e 3% de $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ apresentaram decréscimo em torno de 0,01 pontos na atividade de água quando comparado com as amostras sem adição do sal. Estes resultados mostram que o pirofosfato tetrassódico é capaz de reduzir a atividade de água de tintas base d’água, entretanto a taxa de diminuição não foi satisfatória o suficiente.

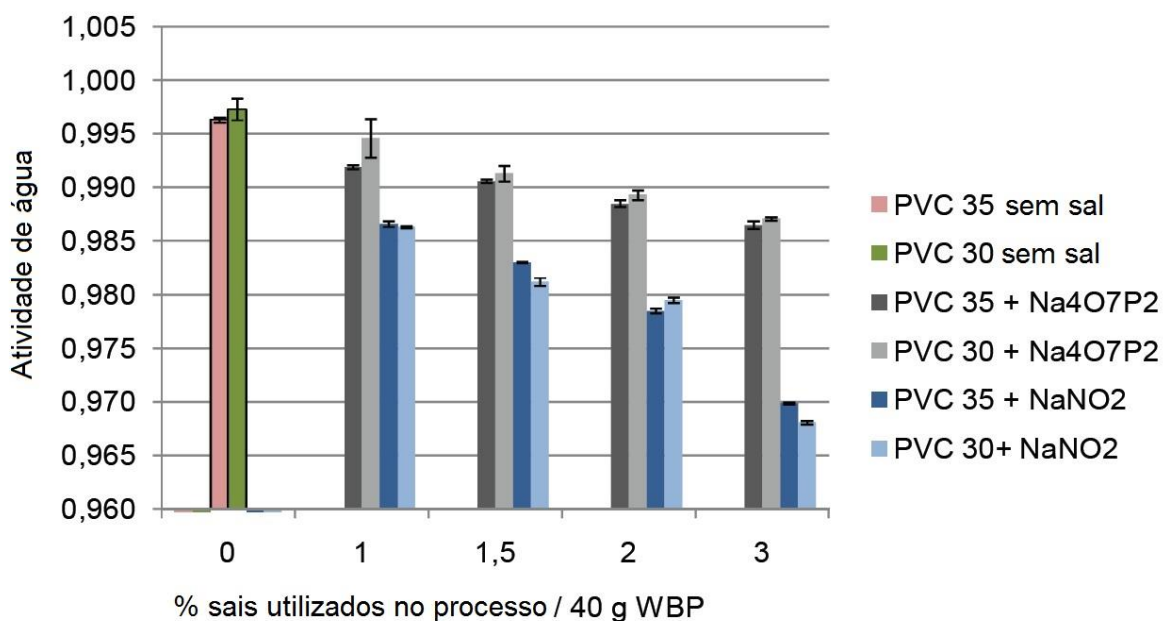


Figure 2 Atividade de água: media dos valores antes e depois da adição de $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ e NaNO_2 .

No ensaio com NaNO_2 , ambas as tintas base d'água apresentaram melhor performance em abaixar a atividade de água que o $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$. As tintas PVC 30 e 35 apresentaram valores similares de a_w para todas as concentrações de NaNO_2 testadas, apenas com pequenas variações na terceira casa decimal. Começando com um decréscimo em torno de 0,01 pontos na atividade de água (1% de NaNO_2) em relação a amostra sem adição do sal, os valores de atividade de água continuaram decaindo similarmente para ambas as tintas até alcançarem o menor valor de $0,968 \pm 0.000 a_w$ na PVC 30 e $0,967 \pm 0.000 a_w$ na PVC 35 (3% de NaNO_2 em ambas as tintas). Comparado com $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$, NaNO_2 apresentou a melhor performance em abaixar a atividade de água das tintas imobiliárias base d'água quando comparado mesmas concentrações de sal adicionado.

Em ambas as tintas PVC 30 e 35 amostras foram adicionadas com $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ ou NaNO_2 , sendo que nenhuma delas apresentou rejeições aos sais adicionados, mantendo suas finalidades para pintura. Mesmo assim, testes físico-químicos comparando as tintas com e sem adição de sais devem ser realizados para garantir que nenhuma alteração possa comprometer a qualidade final do produto.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Outros sais e a associação sinérgica entre eles deve ser estudada em tintas imobiliárias base d'água uma vez que se é conhecido que diferentes solutos formam diferentes soluções com diferentes valores de atividade de água mesmo quando aplicados na mesma concentração e temperatura (WINSTON & BATES, 1960). Testes de desafio microbiológico também devem ser realizados com tintas de diferentes PVC com ação sinérgica entre sais e biocidas com o objetivo de buscar a redução do uso de biocidas ainda mantendo a boa performance de conservação das tintas base d'água.

5 CONCLUSÕES

Tintas imobiliárias base d'água são uma complexa mistura de pigmentos, resinas, aditivos e água. Mesmo assim, diferentes formulações apresentaram valores de atividade de água tão altos quanto da água destilada e também são passíveis de redução pela adição de sais.

A tentativa de tornar o processo economicamente viável demonstrou que o NaNO_2 apresentou melhor desempenho que o $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ em reduzir a atividade de água das tintas em mesmas concentrações.

Este trabalho demonstrou que alterações na atividade de água de tintas imobiliárias base d'água são possíveis com diferentes sais, abrindo um novo ramo de pesquisas na ciência dos materiais de construções e evidenciando a importância do estudo sobre atividade de água neste campo. Assim, reduzir a atividade de água das tintas imobiliárias base d'água ainda é um trabalho embrionário, porém inovador e focado para a redução do uso de biocidas. Desta maneira melhorando a eco-eficiência das tintas e trazendo benefícios para o consumidor e o meio ambiente.

6 AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento do equipamento Decagon AquaLab S4 TE (Serial number: S40001315).

REFERÊNCIAS

CHIRIFE, J.; HERSZAGE, L.; JOSEPH, A.; KOHN, E. S. In vitro study of bacterial growth inhibition in concentrated sugar solutions: microbiological basis for the use of sugar in treating infected wounds. *Antimicrob Agents Chemother*, v. 23, p. 766 – 773, 1983.

EDGE, M.; ALLEN, N. S.; TURNER, D.; ROBINSON, J.; SEAL, K. The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 43, p. 10 – 17, 2001.

FDA – Federal and Drug Administration. 2010. Disponível em: <<http://www.fda.gov/iceci/inspections/inspectionguides/inspectiontechnicalguides/ucm072916.htm>>. Acesso em: 19 fev. 2013.

FDA – Federal and Drug Administration. 2013. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/CausesOfIllnessBadBugBook/ucm071351.htm>>. Acesso em: 03 abr. 2013.

FIESP. *Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes – Série P+L*. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo - Secretaria do Meio Ambiente - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2006, 70p.

GIBBS, P.; GEKAS, V. Water activity and microbiological aspects of foods: A knowledge base. Disponível em: <<http://www.nelfood.com/help/library/nelfood-kb02.pdf>>. Acesso em: 25/12/2012.

HARE, C. H. Water permeability in pigmented films. *Journal of protective coatings & linings*, v.14, n.10, p. 77 – 94, 1997.

PAULUS, W. *Directory of Microbiocides for the Protection of Materials: A Handbook*. Netherlands: Springer, 2005.

POLESE, P.; TORRE, M. D.; SPAZIANI, M.; STECCHINI, M. L. A simplified approach for modelling the bacterial growth/no growth boundary. *Food Microbiology*, v. 28, p. 384 – 391, 2011.

TAVARES, R. G. *Durabilidade de tintas imobiliárias em diferentes climas brasileiros - susceptibilidade à biodeterioração*. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo.

WINSTON, P. W.; BATES D. H. Saturated Solutions For the Control of Humidity in Biological Research. *Ecology*, v.41, n.1, p. 232 – 237, 1960.