



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**JAIR FIORI JÚNIOR**

**TINTAS ACRÍLICAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
ZINCO COM ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E O EFEITO DA  
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA SOBRE AS PROPRIEDADES DO  
FILME**

**FLORIANÓPOLIS - SC  
2016**



JAIR FIORI JÚNIOR

**TINTAS ACRÍLICAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
ZINCO COM ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E O EFEITO DA  
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA SOBRE AS PROPRIEDADES DO  
FILME**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coorientadores: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis - SC  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Fiori Júnior, Jair

Tintas Acrílicas com Nanopartículas de Óxido de Zinco com Atividade Antimicrobiana e o Efeito da Radiação Ultravioleta sobre as Propriedades do Filme / Jair Fiori Júnior ; orientadora, Cintia Soares, coorientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Márcio Antônio Fiori. - Florianópolis, SC, 2016.

137 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Tintas acrílicas. 3. Nanopartículas de óxido de zinco. 4. Efeito oligodinâmico. 5. Propriedade antimicrobiana. I. Soares, Cintia. II. Riella, Humberto Gracher. III. Fiori, Márcio Antônio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

JAIR FIORI JÚNIOR

**TINTAS ACRÍLICAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E O EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA SOBRE AS PROPRIEDADES DO FILME**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

---

Prof<sup>ª</sup>. Cíntia Soares, Dr<sup>ª</sup>.  
Coordenadora do Programa

---

Prof<sup>ª</sup>. Cíntia Soares, Dr<sup>ª</sup>.  
Orientadora

---

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.  
Coorientador

---

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.  
Coorientador

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Agenor Furigo Jr. Dr.

---

Profa. Cristiane da Costa Bresolin. Dr<sup>ª</sup>.

---

Prof. Elídio Angioletto. Dr.

---

Profa. Josiane M. M. de Mello. Dr<sup>ª</sup>

---

Prof. Márcio Roberto da Rocha. Dr.

Florianópolis, 16 de dezembro de 2016.



À minha família.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram na realização deste trabalho, em especial as seguintes pessoas:

Meus pais, Jair Fiori e Marlene Rossarolla Fiori, pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao meu irmão, Márcio Antônio Fiori, pela amizade, parceria, coorientação e conselhos. Peça fundamental para a realização deste trabalho.

A minha esposa Raquel Piletti.

A minha orientadora Cíntia Soares, pela confiança, ajuda e ensinamentos.

Ao meu coorientador Humberto Gracher Riella pela confiança em mim depositada.

As professoras Josiane Mello e Raquel Ternus, e a Unochapecó pelo convênio e uso de sua estrutura física para realização dos experimentos.

Um agradecimento especial para Ana Paula Roani, Evandra Gusatti, Ana Paula Capelezzo e Laura Cassol Mohr pela dedicação, ajuda e por contribuírem de forma dedicada com os experimentos.

Aos amigos que me apoiaram e que estiveram presentes durante a realização deste trabalho. Sou grato pela amizade, convivência e parceria.

A empresa Kröten Ecotintas, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

A FAI Faculdades, pelo tempo que pude me dedicar ao trabalho.

A UFSC por sua estrutura e apoio com toda sua estrutura.

A todos, meu muito obrigado e eterno agradecimento.



O que destrói  
a humanidade:  
A política,  
sem princípios;  
O prazer,  
sem compromisso;  
A riqueza,  
sem trabalho;  
A sabedoria,  
sem caráter;  
Os negócios,  
sem moral;  
A ciência,  
sem humanidade;  
A oração,  
sem caridade.

Mahatma Gandhi



## RESUMO

Atualmente, com o uso da nanotecnologia, vem se buscando o desenvolvimento de aditivos que apresentem propriedades antimicrobianas e com baixo grau de toxicidade, possibilitando a aplicação em diversos setores industriais, em específico na indústria de tintas. As tintas com propriedades antimicrobianas possibilitam uma maior segurança ao usuário, eliminando agentes patogênicos que poderão causar doenças quando em contato com o ser humano. Desta forma, as nanopartículas de óxido de zinco vêm despertando um grande interesse científico e tecnológico como agente antimicrobiano inorgânico devido ao seu efeito oligodinâmico. Nesta direção, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito oligodinâmico de nanopartículas de óxido de zinco nas propriedades antimicrobianas de tintas acrílicas. Para tanto, foram desenvolvidas tintas acrílicas com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco e, posteriormente, foram realizadas as caracterizações microbiológicas e físico-químicas dessas tintas. Ainda, as tintas aditivadas foram submetidas a exposição à radiação ultravioleta com a finalidade de aproximar uma situação real de aplicação e, posteriormente, foram caracterizadas as propriedades microbiológicas e físico-químicas, verificando se houveram alterações consideráveis. Os resultados microbiológicos de curva de morte comprovaram que a adição de nanopartículas de óxido de zinco (NanoZnO) conferem a tinta acrílica a propriedade bactericida sendo esta proporcional à concentração de incorporação. Os ensaios de DSC, FTIR, DRX demonstraram que a incorporação de NanoZnO não alteraram significativamente a estrutura química e nem sua organização microestrutural dos filmes formados de tinta no substrato. Os resultados de reologia demonstraram que a adição de NanoZnO nas tintas acrílicas ocasiona aumento na viscosidade. Os ensaios de migração demonstraram que ocorre uma pequena liberação de espécies de zinco, porém abaixo do limite máximo especificado pelos órgãos reguladores responsáveis. Ainda, posterior a exposição aos raios ultravioleta dos filmes de tinta contendo NanoZnO, os testes de curva de morte comprovaram que não há alteração significativa na eficiência antimicrobiana. Os resultados de FTIR demonstraram que a adição de NanoZnO estão agindo como agentes absorvedores de radiação UV, protegendo o filme polimérico contra a degradação. Ensaio de DSC e TGA demonstraram que ocorre mudança microestrutural na tinta sem adição de NanoZnO. Os resultados de MEV e EDS demonstram que não há alterações superficiais e pequenos aglomerados de NanoZnO ao

longo do filme seco de tinta formado. Desta forma, pode-se dizer que a adição de nanoZnO nas tintas acrílicas proporcionaram propriedade bactericida sem ocasionar mudanças significativas microestruturais. Ainda, as NanoZnO atuam como agente absorvedor de UV para a tinta acrílica quando exposto à radiação solar.

**Palavras-chave:** Tintas acrílicas; nanopartículas de óxido de zinco; efeito oligodinâmico; propriedade antimicrobiana, agente absorvedor UV.

## ABSTRACT

Currently the use of nanotechnology, has been seeking to develop additives that have antimicrobial and low degree of toxicity properties, allowing application in many industrial sectors in particular the paint industry. The inks with antimicrobial properties enable greater security to the user, eliminating pathogens that can cause disease when in contact with humans. Thus, the zinc oxide nanoparticles have attracted a great scientific and technological interest as inorganic antimicrobial agent due to its oligodynamic effect. This work aims to study the oligodynamic effect of zinc oxide nanoparticles in antimicrobial properties of acrylic paints. Acrylic paints were developed with different concentrations of zinc oxide nanoparticles, and were later carried out the microbiological and physical-chemical characterization of these inks. Further, the doped coatings were subjected to exposure to ultraviolet radiation in order to approximate an actual situation of application and subsequently, microbiological properties and physic-chemical were characterized by checking if there were significant changes. The microbiological death curve results have shown that an addition of zinc oxide nanoparticles (NanoZnO) improve an acrylic paint the bactericidal property that is proportional to the concentration of incorporation. The DSC, FTIR, and XRD test show that the incorporation of NanoZnO does not significantly alter the chemical structure and its microstructural organization. The rheology results show that an addition of NanoZnO in the acrylic paints causes an increase in viscosity. The migration test show that a small release of zinc species occurs, but below the specified limit for responsible regulatory organs. Furthermore, after exposure of the films paint containing NanoZnO, the death curve tests show that there is no significant change in antimicrobial efficiency. FTIR results demonstrated that an addition of NanoZnO is acting as UV radiation absorbing agents, protecting the polymer film against degradation. DSC and TGA tests show that microstructural change occurs in the paint without addition of NanoZnO. SEM results in conjunction with EDS demonstrate that they are not superficial and small agglomerates of NanoZnO throughout the polymer film. Thus, it is concluded that an addition of nanoZnO in the acrylic paints provides bactericidal property without causing significant microstructural changes. Still, as NanoZnO act as UV absorbing agent for an acrylic paint when exposed to solar radiation.

**Keywords:** Acrylic paints; Zinc oxide nanoparticles; Oligodynamic effect; antimicrobial properties; UV absorber.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema de pintura: Camada de primer, intermediária e de acabamento.....	32
Figura 2:	Esquema da composição básica de uma tinta.....	32
Figura 3:	Esquema do processo de formação do filme no substrato.....	37
Figura 4:	Esquema do mecanismo de foto-oxidação de uma cadeia polimérica.....	39
Figura 5:	Mecanismo de foto-oxidação de aldeídos e cetonas	40
Figura 6:	Estrutura molecular da metil carbamato de benzimidazole-2-il.....	46
Figura 7:	Estrutura molecular do N'-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetilureia).....	47
Figura 8:	Estrutura hexagonal do óxido de zinco na fase wurtzita.....	50
Figura 9:	Esquema do Mecanismo de Fotocatálise do ZnO.....	53
Figura 10:	Fluxograma com a representação das principais etapas de tese.....	61
Figura 11:	Esquema representativo da área de atuação do biocida: (a) efeito do biocida e (b) área da amostra....	64
Figura 12:	Micrografias obtidas com FEG para: (a) nanopartículas de óxido de zinco com ampliação de 100000 vezes; (b) nanopartículas de óxido de zinco com ampliação de 200000 vezes.....	78
Figura 13:	Espectro de EDS total de superfície obtido para as nanopartículas de ZnO empregadas nas formulações das tintas acrílicas.....	79
Figura 14:	Difratograma de raios X obtido com as nanopartículas de óxido de zinco.....	80
Figura 15:	Resultados microbiológicos dos testes de difusão em ágar com as nanopartículas de óxido de zinco com as bactérias: (a) <i>Escherichia coli</i> (gram negativa) e (b) <i>Staphylococcus aureus</i> (gram positivas).....	82
Figura 16:	Resultado microbiológico da curva de morte para revestimentos obtidos com tinta padrão (sem nanopartículas) e com revestimentos obtidos com tinta acrílica aditivada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco. Bactéria <i>Escherichia coli</i> .....	83

Figura 17:	Resultado microbiológico da curva de morte para revestimentos obtidos com a tinta acrílica padrão (sem nanopartículas) e com tinta acrílica aditivada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco. Bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	84
Figura 18:	Espectros de infravermelho obtidos com a tinta acrílica padrão e com as tintas aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.....	86
Figura 19:	Espectros de FTIR com detalhes na região de número de onda entre $1760\text{ cm}^{-1}$ a $1700\text{ cm}^{-1}$ obtidos com revestimentos de tinta acrílica padrão e tintas aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.....	88
Figura 20:	Difratogramas de raios-x obtidos com nanopartículas de óxido de zinco, revestimentos de tinta acrílica padrão e revestimentos de tinta acrílica contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco.....	90
Figura 21:	Termogramas de TG para a tinta padrão e aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.....	91
Figura 22:	Termogramas de DSC e suas diferenciais para a tinta padrão e para as aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.....	93
Figura 23:	Diagrama relacionando a viscosidade com o gradiente de velocidade em testes de viscosimetria rotacional para a tinta acrílica padrão e para as tintas acrílicas contendo diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco nas formulações.....	95
Figura 24:	Valores de tempo de secagem dos revestimentos de tinta padrão e de revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes concentrações de NanoZnO. NBR 15311:2010.....	97
Figura 25:	Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes para: (a) tinta acrílica padrão; (b) tinta acrílica com 0,4% de nanopartículas de óxido de zinco; (c) tinta com 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco e (d) tinta com 1,2% de nanopartículas de óxido de zinco.....	99
Figura 26:	Valores de resistência à abrasão determinados para	

	os revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco. Norma NBR 14940:2010.....	100
Figura 27:	Concentração de espécies de zinco detectadas em solução aquosa em função do tempo de ensaios com revestimentos obtidos com tinta acrílica padrão e com tintas acrílicas contendo em sua formulação diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco, em área de contato de 156 mm <sup>2</sup> com volume de água de 50 mL.....	102
Figura 28:	Migração específica de espécies de zinco de revestimentos obtidos com tintas acrílicas contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco após a imersão por 14 d de imersão em meio aquoso.....	103
Figura 29:	Curvas de morte obtidas com revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco sem e após a exposição à radiação ultravioleta. Testes realizados com <i>Escherichia coli</i> ..	105
Figura 30:	Curva de morte para a tinta contendo 0,8% de NanoZnO sem e com exposição à radiação ultravioleta frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> ..	106
Figura 31:	Espectros de infravermelho obtidos com os revestimento de tinta acrílica padrão e tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta por 7 d.....	108
Figura 32:	Espectros de infravermelho obtidos com revestimento de tinta acrílica padrão e com revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco.....	109
Figura 33:	Termogramas de DSC obtidos com revestimento de tinta acrílica padrão e com revestimento de tinta contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação UV.....	111
Figura 34:	Termogramas de TGA e suas respectivas diferenciais obtidos com a tinta acrílica padrão e com o revestimento de tinta acrílica contendo 0,8 % de nanopartículas de óxido de zinco e expostos à radiação ultravioleta.....	114
Figura 35:	Difratograma para as nanopartículas de óxido de	

	zincó e para a tinta padrão e aditivada com 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco.....	116
Figura 36:	Micrografias obtidas com FEG com ampliação de 1000 vezes para: (a) revestimento de tinta acrílica padrão e (b) revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco. Revestimentos exposto por 7 d à radiação ultravioleta.....	118
Figura 37:	Distribuição química do elemento zinco obtidas por EDS para: (a) tinta padrão; (b) tinta com 0,8% de NanoZnO.....	119

## TABELA

Tabela 1:	Requisitos básicos para crescimento de micro-organismos.....	41
Tabela 2:	Principais biocidas aplicados em tintas.....	45
Tabela 3:	Formulação base para tintas acrílicas.....	65
Tabela 4:	Valores da viscosidade absoluta determinados para a tinta acrílica padrão e para as tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.....	96



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>30</b>
1.1.1	Objetivo Geral.....	30
1.1.2	Objetivos Específicos.....	30
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1</b>	<b>Tinta.....</b>	<b>31</b>
2.1.1	Composições básicas das tintas.....	32
2.1.2	Mecanismo de formação do filme no substrato.....	35
2.1.3	Durabilidade das tintas.....	37
<b>2.2</b>	<b>Processo de Fotodegradação.....</b>	<b>38</b>
2.2.1	Biodeterioração das tintas.....	40
2.2.2	Micro-organismos presentes nas tintas.....	42
2.2.3	Biofilmes.....	44
<b>2.3</b>	<b>Aditivos biocidas para tintas.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4</b>	<b>Reologia de tintas.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5</b>	<b>NANOTECNOLOGIA.....</b>	<b>49</b>
2.5.1	Óxido de Zinco.....	49
<b>2.6</b>	<b>Estado da arte – tintas especiais.....</b>	<b>56</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização das nanopartículas de óxido de zinco e formulação das tintas acrílicas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco (ETAPA 1).....</b>	<b>61</b>
3.1.1	Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo – FEG.....	62
3.1.2	Análise de Difração de Raios-X – DRX.....	62
3.1.3	Análise microbiológica por difusão em ágar das nanopartículas de óxido de zinco.....	63
3.1.4	Formulações da tinta padrão e das tintas contendo nanopartículas óxido de zinco.....	64

### **3.2 Caracterização microbiológica das tintas acrílicas aditivadas com nanopartículas de óxido de zinco (ETAPA 2).....66**

3.2.1	Análise microbiológica por curva de morte (JIS Z 2801:2000).....	66
-------	--	----

### **3.3 Avaliação do efeito das nanopartículas de óxido zinco nas propriedades físicas e químicas das tintas acrílicas (ETAPA 3)..67**

3.3.1	Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	68
3.3.2	Análise de Difração de Raios-X – DRX.....	68
3.3.3	Análise Termogravimetria – TGA.....	69
3.3.4	Ensaio de Migração Específica.....	69
3.3.5	Análise Reológica.....	70
3.3.6	Análise de Tempo de Secagem.....	71
3.3.7	Análise de Resistência a Abrasão com Pasta Abrasiva (NBR 14940:2010).....	71
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo – FEG.....	72
3.3.9	Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC.....	72

### **3.4 Avaliação do efeito da radiação ultravioleta na integridade microbiológica, química e física da tinta acrílica antibacteriana (ETAPA 4).....73**

3.4.1	Exposição à Radiação Ultravioleta.....	73
3.4.2	Análise Microbiológica – Curva de Morte (JIS Z 2801:2000).....	74
3.4.3	Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	74
3.4.4	Análise de Difração de Raios-X – DRX.....	75
3.4.5	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e por Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo – FEG.....	75
3.4.6	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC.....	75
3.4.7	Análise de Termogravimetria – TGA.....	76



<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização das nanopartículas de óxido de zinco – NanoZnO.....</b>	<b>77</b>
4.1.1	Microscopia de eletrônica com emissão de campo – FEG.....	77
4.1.2	Difração de Raios X – DRX.....	79
4.1.3	Ensaio Microbiológico.....	81
<b>4.2</b>	<b>Caracterização das tintas acrílicas contendo nanopartículas de óxido de zinco.....</b>	<b>82</b>
4.2.1	Ensaio Microbiológico.....	82
4.2.2	Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	85
4.2.3	Análise de Difração de raios X – DRX.....	88
4.2.4	Análise por Termogravimetria – TGA.....	91
4.2.5	Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC.....	92
4.2.6	Ensaio Reológicos.....	94
4.2.7	Tempo de secagem dos revestimentos – Norma NBR 15311:2010.....	96
4.2.8	Características Morfológicas - Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	98
4.2.9	Ensaio de desgaste a abrasão dos revestimentos – Norma NBR 14940:2010.....	99
4.2.10	Ensaio de migração específica com os revestimentos.....	101
<b>4.3</b>	<b>Testes de exposição em radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica contendo nanopartículas de óxido de zinco.....</b>	<b>104</b>
4.3.1	Ensaio Microbiológico para os revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta – Curva de Morte.....	104
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR com os revestimentos expostos à radiação ultravioleta.....	106

4.3.3	Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC dos revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta.....	110
4.3.4	Termogravimetria - TGA dos revestimentos expostos à radiação ultravioleta.....	113
4.3.5	Difração de Raios X – DRX dos revestimento após exposição à radiação ultravioleta.....	115
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo – FEG dos revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta.....	117
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>121</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>123</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O interesse científico e tecnológico de empregar materiais nanoestruturados no desenvolvimento de tintas é crescente. Neste sentido, destacam-se os materiais nanoestruturados capazes de conferir à tinta a propriedade antimicrobiana.

A ação de bactérias e fungos em residências, indústrias e hospitais oferece risco à saúde humana. Estes micro-organismos proliferam-se facilmente em muitos ambientes frequentados por pessoas e representam grandes preocupações para os programas de saúde pública (DAVDISON, 2007). Neste contexto, o desenvolvimento e o uso de materiais antimicrobianos têm se apresentado como uma forma eficiente de reduzir estas situações de risco quando empregados em produtos de grande consumo e manuseio pela sociedade. Nos últimos anos, diversos trabalhos científicos e tecnológicos foram realizados no sentido de definir e aplicar métodos para a produção de materiais nanoestruturados bactericidas e/ou fungicidas, bem como para a otimização destas propriedades antimicrobianas (DAVDISON, 2007).

Um dos setores que mais cresce é o de tintas devido à alta demanda da construção civil, do setor imobiliário e industrial. De acordo com a ABRAFATI (Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas), em 2014, o setor representou uma receita líquida anual de R\$ 4,17 bilhões e cresceu 1% em 2015, sendo considerado importante para a economia global. Neste setor, o segmento imobiliário corresponde a aproximadamente 80% do volume total consumido e 62% da receita líquida anual.

As tintas são formuladas com diversos componentes orgânicos e inorgânicos que podem servir como substratos para micro-organismos e favorecerem a sua proliferação. Esses micro-organismos podem ocasionar diversos problemas para a durabilidade das tintas e para as condições de saúde dos ambientes onde a mesma é aplicada. Na etapa de envase e de armazenamento das tintas, a presença de bactérias e de fungos pode ocasionar a alteração da tonalidade e da estabilidade do composto e reduzir o seu prazo de validade para uso. Quando curados ou secos, os revestimentos da tinta podem descolorir, apresentar trincas superficiais, formar biofilmes, bolores, entre outros. Estes efeitos causam problemas estéticos para o ambiente e para a saúde dos consumidores (CAPELETTI, 2009).

A necessidade de agregar a propriedade biocida nas tintas vem crescendo devido ao aumento das exigências dos consumidores por um produto de maior durabilidade e de maior segurança. O maior consumo

atualmente encontra-se no setor da construção civil; porém, os setores hospitalar, escolar e alimentício, entre outros, vêm aumentando significativamente a demanda por tintas biocidas, a ponto de já ser possível prever que poderá ser em breve uma exigência estabelecida por normativas (DAVDISON, 2007).

A propriedade antimicrobiana é incorporada nas tintas com o uso de aditivos antimicrobianos diretamente nas formulações. Para a seleção destes aditivos, diversos fatores devem ser analisados, dentre os principais: a eficiência antimicrobiana, o baixo percentual de incorporação do aditivo, a facilidade de manuseio, a estabilidade química, a toxicidade e a capacidade de migração para o meio onde está empregado o revestimento de tinta (MATTEUCCI, 2009).

A propriedade antimicrobiana pode ser agregada às tintas pela incorporação de aditivos biocidas de base orgânica ou inorgânica. Atualmente, o princípio ativo mais utilizado é a isotiazolinona, devido ao seu baixo custo e facilidade de manuseio. Porém, esta apresenta algumas desvantagens, por sua elevada toxicidade e rápida volatilização e liberação dos filmes de revestimento. Diversos estudos científicos vêm sendo desenvolvidos para a obtenção de novos aditivos com potencial aplicação em tintas, a exemplo dos trabalhos realizados por Bechtold (2011), que incorporou nanopartículas de prata em tintas acrílicas e obteve revestimentos antimicrobianos. Porém, a prata, devido a seu alto custo e elevada toxicidade, vem sendo limitada por legislações europeias e americanas.

As nanopartículas de prata foram as precursoras na utilização como aditivo biocida em tintas. Essas nanopartículas têm ação biocida, porém apresentam elevado grau de toxicidade aos fibroblastos humanos quando empregadas em concentrações capazes de inibir os micro-organismos (PANACEK et al, 2009). Esta característica é um fator relevante que contribuiu para a restrição em aplicações destas nanopartículas, principalmente em produtos que estejam em contato direto ou indireto com seres humanos.

Estudos recentes demonstram que nanopartículas de compostos de zinco vêm despertando grande interesse científico como agente antimicrobiano devido as suas ótimas propriedades antimicrobianas e por apresentarem baixa toxicidade ao usuário. As nanopartículas de óxido de zinco podem participar de diversos mecanismos na eliminação de micro-organismos, sendo o efeito oligodinâmico o mais conhecido. Porém, diversos estudos na área de fotocatalise demonstram que o zinco também apresenta propriedades fotocatalíticas quando submetidas a exposição à radiação ultravioleta, o que favorece a degradação de

diversos compostos orgânicos e eliminação de micro-organismos (PANACEK, et al, 2009).

Neste contexto, as nanopartículas de óxido de zinco podem ser uma alternativa viável para a aplicação como aditivo biocida, pois apresentam elevada atividade antimicrobiana (KISHEN et al, 2007). Na forma de nanopartículas, podem distorcer e danificar a membrana celular bacteriana, ocasionando danos ao material intracelular e, assim, conduzir, de forma eficiente, as bactérias à morte (LIU et al, 2009).

A proposta de estudo deste trabalho está fundamentada na possibilidade de obtenção de tinta acrílica com propriedades antimicrobianas com a aditivação com nanopartículas de óxido de zinco. Em tese, a incorporação de nanopartículas de zinco em tinta acrílica proporcionará revestimentos antibacterianos sem comprometer significativamente as suas propriedades físicas. Os revestimentos de tintas acrílicas dotados da propriedade antibacteriana deverão liberar espécies de zinco, porém em limite de concentração permitido pela regulamentação RDC 17 da ANVISA. O zinco está incluso na lista positiva da ANVISA e, por apresentar baixa toxicidade, pretende-se obter revestimentos de tinta acrílica atóxicos e com ótimas atividades antibacterianas. Ainda, além da possibilidade de proporcionar propriedade antimicrobiana às tintas acrílicas, as nanopartículas de óxido de zinco podem aumentar a estabilidade química da tinta quando exposta à radiação ultravioleta, melhorando a integridade estrutural do filme polimérico formado na superfície do substrato.

Este trabalho está organizado em algumas etapas:

Etapa 1 - formulação de uma tinta acrílica com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco;

Etapa 2 - avaliação do efeito das nanopartículas de óxido de zinco na propriedade antibacteriana da tinta acrílica;

Etapa 3 - avaliação do efeito das nanopartículas de óxido de zinco nas propriedades físicas e químicas das tintas acrílicas, e;

Etapa 4 - avaliação do efeito das condições ambientais na integridade microbiológica, química e física da tinta antibacteriana: efeito da exposição à radiação ultravioleta.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 *Objetivo Geral*

Obter revestimentos de tinta acrílica com propriedade antimicrobiana através da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco na sua formulação.

### 1.1.2 *Objetivos Específicos*

- avaliar o efeito da concentração percentual das nanopartículas de óxido de zinco na atividade antibacteriana dos revestimentos de tinta acrílica;
- verificar a influência das nanopartículas de óxido de zinco na cristalinidade dos revestimentos de tinta acrílica e no tempo de secagem;
- verificar o efeito da concentração de nanopartículas de óxido de zinco nas principais características reológicas da tinta acrílica antibacteriana;
- determinar o perfil de migração das nanopartículas de óxido de zinco do revestimento da tinta acrílica para um meio aquoso;
- avaliar o efeito da radiação ultravioleta nas propriedades físicas e microbiológicas dos revestimentos dos filmes de tinta acrílica contendo nanopartículas de óxido de zinco.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Tinta

De acordo com Fazenda (2009), tinta é um líquido viscoso, constituída de pigmentos dispersos em um aglomerante líquido (resina) que sofre o processo de cura ou secagem formando uma fina película, formando um filme opaco e aderente a um substrato, tendo como finalidade a proteção e estética de superfícies.

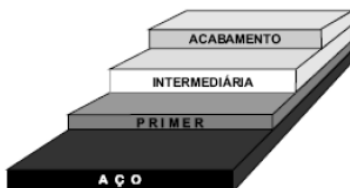
As tintas podem ser classificadas, de acordo com a finalidade durante processo de pintura, em: tintas de fundo (*primer*), tinta intermediária e tinta de acabamento (esmalte). A tinta de fundo (*primer*) tem como finalidade a preparação do substrato para aplicação da tinta intermediária ou de acabamento, aumentando a interface entre a superfície a ser aplicada e a última camada. O *primer* deve apresentar afinidade com o substrato e ser compatível com a tinta de acabamento, podendo conter em sua composição base alguns aditivos específicos, dependendo das exigências de aplicação (GNECCO et al., 2003).

Ainda, segundo Gnecco (2003), tintas intermediárias tem como finalidade aumentar a espessura do filme polimérico formado durante o processo de cura ou secagem, diminuindo a difusão de gases, como oxigênio, ou umidade. Para este tipo de produto não se faz necessária a adição de aditivos ou pigmentos especiais, apresentando menor custo de fabricação. Porém, o grau de qualidade deve ser equivalente e apresentar compatibilidade aos demais tipos de tintas.

Já as tintas de acabamento (esmaltes) têm como finalidade proporcionar o acabamento final, ocasionando a proteção, decoração e, em algumas situações, a sinalização da superfície. Neste produto faz-se necessário o uso de pigmentos e aditivos específicos de acordo com a necessidade de aplicação, ocasionando o aumento do custo de fabricação do produto (FAZENDA, 2009).

A Figura 1 mostra um esquema de sistema de pintura de substrato com as diversas camadas de aplicação.

Figura 1: Esquema de pintura: Camada de primer, intermediária e de acabamento.

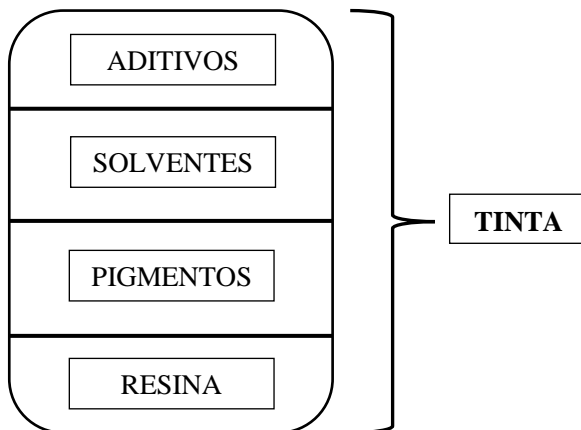


Fonte: Gnecco, 2003.

### 2.1.1 Composições básicas das tintas

De acordo com Fazenda (2009), as tintas apresentam 4 (quatro) constituintes básicos em sua formulação, sendo elas: resina, pigmento, aditivos e solventes, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2: Esquema da composição básica de uma tinta.



#### 2.1.1.1 Resinas

Resina é uma parte não volátil da tinta e tem como função a aglomeração das partículas de pigmentos e aditivos inorgânicos. De acordo com o tipo de resina utilizada, definirá o tipo de tinta ou revestimento empregado (FAZENDA, 2009).



As resinas são constituídas basicamente de uma estrutura orgânica e de natureza polimérica, denominada de oligômero, apresentando baixa massa molecular, sendo obtido, principalmente, na indústria química ou petroquímica. O tipo de estrutura química da resina definirá as características básicas de tinta, podendo ser classificadas em: alquídicas, acrílicas, epoxídicas e poliuretânicas (GNECCO, 2003).

Atualmente, as resinas acrílicas são umas das mais importantes, sendo resultado da esterificação dos ácidos acrílicos e metacrilatos, formando homo ou copolímeros com vários álcoois, resultando em uma grande variedade de resinas termoplásticas ou termoendurecíveis (MONTEIRO et al., 2007).

As tintas acrílicas podem ser fabricadas por emulsão ou dispersão aquosa, mas também podem ser obtidas por solução em solvente não aquoso, também denominadas de tintas plásticas acrílicas (MONTEIRO, 2007).

De acordo com Barros (2011), as tintas mais utilizadas na construção civil são fabricadas utilizando a emulsão acrílica estirenada, obtida a partir do processo de copolimerização da resina acrílica com o estireno, apresentando filmes secos extremamente lisos e proporcionando uma superfície com alto brilho.

### 2.1.1.2 Pigmentos

Os pigmentos são materiais inorgânicos ou orgânicos adicionados às tintas no estado sólido e finamente divididos com a finalidade de lhe conferir cor, opacidade, resistência mecânica, entre outras (FAZENDA, 2009).

De acordo com Nunes (1996), os pigmentos coloridos têm a finalidade de conferir cor e cobertura às tintas. O mecanismo de coloração está diretamente ligado ao seu índice de refração, grau de cristalinidade o tamanho de partícula ou da molécula na refração da radiação solar, caracterizando assim a tonalidade e a cor da tinta (NUNES, 1996).

Conforme FAZENDA (2009), um dos aspectos mais importantes que deve ser avaliado nos pigmentos é a resistência que o mesmo apresenta quando exposto em uma dada situação sem ocorrer a alteração de cor e de tonalidade. Esta característica está diretamente relacionada à estrutura química e organização que os átomos apresentam.

Os principais pigmentos e cargas utilizados na fabricação de uma tinta básica são:

- *pigmentos orgânicos*: são constituídos de uma estrutura molecular orgânica insolúvel ao meio, apresentando em sua estrutura química os grupos funcionais cromóforos, sendo responsáveis por definir a cor e a tonalidade. Apresentam-se na forma de microcristais de diferentes formatos, normalmente no formato de pequenas agulhas, sendo processados com a finalidade de dissociação por completo da tinta (FAZENDA, 2009);
- *pigmentos inorgânicos*: são materiais normalmente micronizados, de estrutura química inorgânica, tendo como finalidade conferir cor e tonalidade às tintas. São os mais utilizados atualmente devido a sua alta estabilidade física e química quando expostos em diversas situações de aplicação, sem contar o menor custo. Um dos principais pigmentos inorgânicos utilizados é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), apresentando um alto poder opacificante e fotocatalítico e usado para dar a cor branca, servindo como base para as demais cores das tintas (FAZENDA, 2009);
- *cargas*: são materiais inorgânicos de baixo custo que tem como função agregar às tintas algumas propriedades físicas e químicas, entre elas: redução do custo final, melhoria na opacidade, dureza do filme, aumento da espessura da película seca, ajuste de viscosidade, ajuste de permeabilidade de gases e umidade, formação do efeito de textura, entre outros (GENTIL 1996).

### 2.1.1.3 Aditivos

São produtos adicionados em pequenas quantidades na tinta que tem como finalidade a melhoria no processo de fabricação ou conferir um aumento ou alteração de uma determinada propriedade da tinta (FAZENDA, 2009).

De acordo com Fazenda (2009), os aditivos podem ser divididos de acordo com a sua natureza química e sua funcionalidade. Os principais aditivos utilizados atualmente são: aditivos de cinética, aditivos de reologia, aditivos de processo e aditivos de preservação.

Um dos aditivos que vem apresentando um grande interesse científico e tecnológico é o de preservação, que possibilita o aumento da vida útil do produto durante a estocagem ou ao filme já curado ou seco. As tintas apresentam compostos orgânicos que servem de nutrientes para o crescimento de micro-organismos e que, na presença de outros fatores, podem promover o crescimento de colônias dos mesmos, comprometendo as funções decorativas e protetivas da tinta, além de poder ocasionar problemas graves de saúde dos usuários. Para isso, faz-se o uso de agentes biocidas que normalmente apresentam, em sua formulação base, metais pesados, estruturas orgânicas, como a isotiazolinona, apresentando um alto grau de toxicidade (FAZENDA, 2009).

### 2.1.2 *Mecanismo de formação do filme no substrato*

Uma das principais características das tintas é a formação de um filme seco, tendo como finalidade a proteção e a característica estética de superfícies. Dois mecanismos estão envolvidos na aderência da tinta ao substrato (VALEVA, 1999), conforme apresentado a seguir:

- *forças mecânicas*: no filme, quando aplicado, apresenta uma determinada viscosidade. Quando da aplicação na superfície do substrato, a qual apresenta uma determinada rugosidade, ocasiona o ancoramento da tinta na superfície quando da secagem;
- *forças moleculares*: nesta etapa, existe uma força de atração das moléculas do filme e das partículas do substrato, ocasionando a aderência do filme no substrato. Desta forma, faz-se necessário que o filme apresente boa aderência ao substrato sem a perda da coesão intermolecular. Assim, vários mecanismos podem ocorrer nesta etapa, sendo elas:
  - 1) *evaporação do solvente*: quando a tinta é aplicada na superfície do substrato, ocorre o espalhamento e a penetração do filme nas imperfeições do substrato, resultando na aderência. Posteriormente, ao longo do tempo, o solvente evapora, ocasionando um aumento da viscosidade, deixando na superfície do substrato somente a resina sólida, resultando no filme, como no caso das tintas acrílicas;
  - 2) *coalescência*: a resina fica solubilizada em água e um solvente verdadeiro, promovendo a fusão dos polímeros e

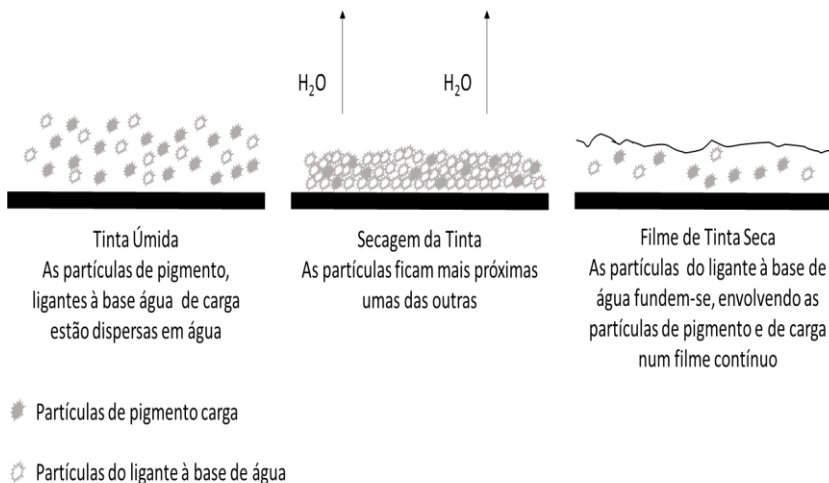
formando um filme contínuo enquanto a água ou o solvente estiver evaporando. Estes solventes são chamados de agentes coalescentes, normalmente glicóis. Uma vez formado o filme, a mesma não é mais solúvel em água, como no caso das tintas epóxis;

- 3) ativação por energia térmica: neste caso, a resina, à temperatura ambiente, não forma película por nenhum outro mecanismo devido a presença de grupos insaturados ou radicais. Para iniciar a reação, é necessária energia térmica, como no caso das tintas fenólicas.
- 4) condensação: nesta situação são utilizados semi-polímeros que reagem a temperatura ambiente, formando a película, como no caso das tintas poliuretânicas.
- 5) oxidação de óleos: presente nas tintas à base óleo, ocorre a oxidação do óleo devido ao contato com o ar, formando a película.

Para a formação do filme seco no substrato, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do ligante é um fator que interfere na formação do filme seco, afetando a mobilidade das cadeias poliméricas. Abaixo do valor de  $T_g$ , a estrutura molecular se torna frágil, diminuindo sua flexibilidade (MARRION, 1994).

Para as tintas à base de água, o processo de formação do filme ocorre pela evaporação da água, conforme indicado na Figura 5. Durante este processo, as partículas de pigmentos, cargas e demais aditivos aproximam-se. Nas últimas etapas da evaporação da água, a ação capilar aproxima as partículas de ligante, ocasionando à fusão junto aos pigmentos, formando um filme uniforme e contínuo. Este processo é chamado de coalescência (CARRANQUINHA, 2011).

Figura 3: Esquema do processo de formação do filme no substrato.



Fonte: Autor (2016).

O mecanismo de formação de filmes para as tintas acrílicas utilizando solvente à base de água apresenta limitações, sendo que as taxas de evaporação de voláteis devem ser equivalentes a evaporação da água. O processo de secagem envolve tanto a evaporação dos componentes da tinta quanto a aglutinação das partículas do ligante (CARRANQUINHA, 2011).

### 2.1.3 Durabilidade das tintas

A durabilidade das tintas é um fator extremamente importante, podendo ser definida como a capacidade de uma tinta em resistir à degradação quando exposta em condições externas adversas (LAMBOURNE, 1987). O processo de degradação é um dos principais problemas que pode ocorrer, pois ocasiona mudanças nas propriedades mecânicas, na resistência química, de adesão, na redução de brilho, na descoloração, trincas e fissuras, entre outras do filme já curado (WICKS, 1999).

Os principais processos fotoquímicos de degradação dos filmes curados ou secos são, principalmente, a foto-oxidação e a hidrólise quando expostos à radiação solar, ao ar, à umidade e à temperatura.

Estes processos, quando associados com a temperatura, podem acelerar a degradação dos filmes curados ou secos, ocasionando fissuras no filme devido à variação de volume específico do filme em relação ao substrato (WICKS, 1999).

## 2.2 Processo de Fotodegradação

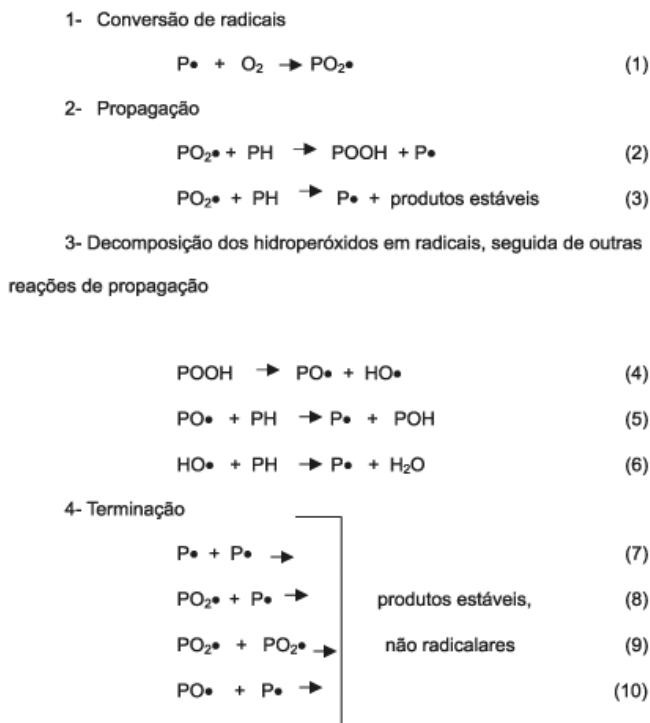
A radiação solar é definida como uma radiação eletromagnética, apresentando uma variação no comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 400 nm a 750 nm, sendo uma fração da radiação eletromagnética a qual a terra está exposta. Algumas radiações de alta energia ( $\lambda < 290$  nm) são absorvidas pela camada de ozônio, e aproximadamente 6% da radiação ultravioleta (UV) alcança a superfície terrestre, sendo responsável, principalmente, pelas degradações ocasionadas nos polímeros expostos aos ambientes externos, conduzindo a rupturas na cadeia polimérica, diminuindo o grau de polimerização e promovendo a fragilização das propriedades (VALET, 1997).

Randy et al. (1975) demonstram uma relação do comprimento de onda com a energia de dissociação de diferentes estruturas moleculares, mostrando que radiação UV na superfície terrestre é capaz de romper as ligações secundárias presentes nas estruturas poliméricas das tintas.

Estudos realizados por Wicks et al. (1999) demonstram vários modelos propostos sobre a iniciação da foto-oxidação dos polímeros, detalhando as etapas do mecanismo, sendo os mesmos demonstrados na Figura 6.

Durante o processo de iniciação, a tinta curada ou seca absorve a radiação UV, ocasionando a alteração do módulo de vibração das moléculas, produzindo um estado excitado de alta energia (etapa 1), podendo ocasionar a ruptura homolítica de ligações levando à geração dos radicais livres (etapa 2). Na propagação, os radicais livres reagem com o oxigênio (etapa 3), ocasionando a auto-oxidação, formando hidroperóxidos (POOH) e peróxidos (POOP). Posteriormente, são formados produtos instáveis que, quando expostos à radiação solar, se dissociam, formando radicais alcóxi ( $PO\cdot$ ) e hidroxí ( $HO\cdot$ ). Esses radicais são altamente reativos para a abstração do hidrogênio, com formação de radicais poliméricos (etapa 4, 5 e 6), ocasionando a auto-degradação do polímero (WICKS et al., 1999).

Figura 4: Esquema do mecanismo de foto-oxidação de uma cadeia polimérica.

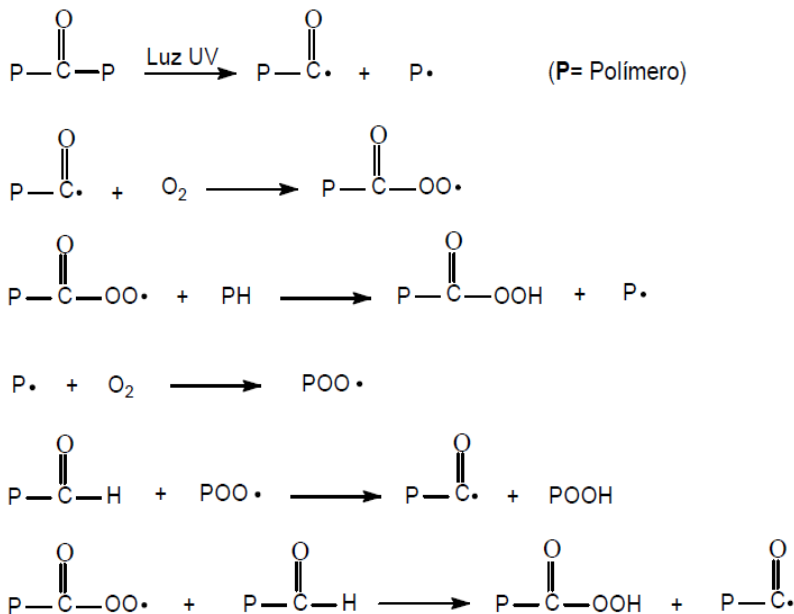


Fonte: Kelen, 1983.

Desta forma, qualquer átomo de hidrogênio presente na cadeia poderá ser abstraído pelos radicais alcóxi e hidroxí, sendo que esta abstração dependerá do tipo de ligação carbono-hidrogênio. Átomos de hidrogênio ligados com carbonos terciários são mais sensíveis à abstração do que átomos ligados com carbono secundário e primário, ficando evidente a maior facilidade de abstração de hidrogênio em átomos de carbono das extremidades (MOTTA, 2002).

Durante a etapa de propagação, ocorre a foto-oxidação de aldeídos e cetonas que pode ocasionar a formação de perácidos, sendo agentes orgânicos oxidantes, e que participam da autocatálise do processo de degradação, conforme demonstrado na Figura 7 (WICKERS, 1999).

Figura 5: Mecanismo de foto-oxidação de aldeídos e cetonas.



Fonte: Wickers, 1999.

A finalização do processo de fotoxidação ocorre na combinação dos radicais livres oriundos das etapas de iniciação e propagação, levando a formação de produtos estáveis termodinamicamente que promovem a auto estabilização dos radicais livres, diminuindo o processo de degradação de um polímero (DE PAOLI, 2008).

Wickers (1999) descreve os grupos C-H organizados em ordem de vulnerabilidade de abstração de hidrogênio com formação de radicais livres. Os grupos são: aminas, dialil, éter, álcool, benzil, uretanos, ésteres, alquil e metil silanos.

### 2.2.1 Biodeterioração das tintas

As tintas aquosas estão sujeitas às contaminações de micro-organismos, as quais ocorrem em seu estado não seco ou já no filme seco, ocasionando a biodeterioração. Na superfície da tinta, ocasiona o crescimento de fungos e bactérias que promovem a formação de uma



película escura sobre a mesma, levando a biodeterioração do filme seco das tintas (PEDRO, 2014).

O crescimento de micro-organismos em tintas depende que alguns requisitos, como: pH, nutrientes, temperatura e água disponível. Para cada tipo de micro-organismo haverá uma condição específica favorável para que ocorra o crescimento, conforme Tabela 1 (FAZENDA, 1999).

Tabela 01: Requisitos básicos para crescimento de micro-organismos.

<b>Requisitos</b>	<b>Bactérias</b>	<b>Fungos</b>	<b>Algas</b>
Luz solar	Não, com exceção das clorofiladas	Não	Sim
Oxigênio	Aeróbias/anaeróbias	Sim	Sim
pH	2,0 a 13,0	Meio ácido	Alcalino
Nutrientes	Orgânicos/inorgânicos	Carbono/orgânico/nitrogênio/minerais	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , minerais
Temperatura	Larga faixa	20 °C à 50 °C	Tropical
Água	Sim	Umidade	Sim

Fonte: Fazenda, 1999.

Das matérias-primas mais utilizadas na produção de quase todos os tipos de tintas, as resinas e os espessantes são os materiais que servem como nutrientes para os micro-organismos. Suas cargas, solventes e, em especial, a água, servem como meio para a propagação dos microrganismos (PEDRO, 2014).

Desta forma, o termo biodeterioração é utilizado como a degradação de um material em função da ação de um agente ou substância microbiológica. Em algumas situações, a biodeterioração não afeta as propriedades físicas e químicas da tinta, ou seja, as características estéticas do produto final (GUILLITE, 1995).

Segundo Machermer (1989), o crescimento de micro-organismos na tinta não seca proporciona alteração das seguintes propriedades:

- *alteração na viscosidade*: o crescimento de micro-organismos ocasiona a eliminação do ligante da tinta, diminuindo a viscosidade;
- *mau cheiro*: com a presença dos micro-organismos na tinta, ocorre a formação de odores indesejados, dificultando a aplicação e, em muitos casos, a neutralização do mesmo;
- *produção de gases*: em algumas situações, certos micro-organismos promovem a formação de dióxido de carbono

(CO<sub>2</sub>), levando ao aumento da pressão dentro da embalagem metálica da tinta, podendo ocasionar danos nas mesmas.

Ainda segundo o autor, as contaminações biológicas em tintas podem ocorrer durante o processo de manufatura, pela presença de contaminantes na água, em matérias-primas e nos equipamentos.

Em filmes secos, a presença de micro-organismos pode ocasionar a formação de colônias na superfície, alterando o aspecto visual e diminuindo a resistência mecânica devido a degradação da tinta. O desenvolvimento dos microrganismos no filme seco depende de diversos fatores externos como umidade, temperatura e características dos componentes da tinta (FAZENDA, 1999).

## 2.2.2 *Micro-organismos presentes nas tintas*

### 2.2.2.1 Bactérias

As bactérias são organismos relativamente simples, unicelulares, cujo material genético não está envolto por uma membrana nuclear. Desta forma, são denominados procariotos (TORTORA et al., 2005).

A maioria das bactérias tem formas que podem ser descritas como bacilos, esferas ou espirais. Porém, algumas bactérias possuem a forma de estrela ou de quadrado. As bactérias podem ser encontradas na forma isolada ou formando pares, grupos, cadeias ou outros agrupamentos. Tais formações são geralmente características de um gênero particular ou de uma espécie de bactéria (TORTORA et al., 2005).

De acordo com Harvey (2008), as bactérias são envolvidas por uma parede celular rígida, a qual determina o formato do micro-organismo. Esta parede celular classifica a bactéria em gram-positiva ou gram-negativa.

Algumas bactérias podem ocasionar infecções ao ser humano devido a produção de enzimas com efeitos variados sobre os órgãos e tecidos do hospedeiro. Outras produzem infecções mais localizadas, com produção de pus nos tecidos afetados (SILVA, 1999).

### 2.2.2.2 Fungos

Fungos são micro-organismos eucariontes, podendo ser unicelular ou multicelulares. Os fungos unicelulares normalmente são chamados de bolores, produzindo uma estrutura filamentosa em nível microscópico. Já os fungos multicelulares são chamados de leveduras, apresentando uma morfologia de diferentes formas, de esférica a ovóide e de elipsóide a filamentosa (PELCZAR et al., 1996).

Os fungos, em algumas situações, podem ser prejudiciais à saúde humana, animal, plantas e podem ocasionar a deterioração de materiais (PELCZAR et al., 1996). De acordo com Tortora et al. (2005), os fungos obtêm seus alimentos absorvendo material orgânico disponível no ambiente. Em algumas situações, os fungos são heterotróficos, necessitando de material orgânico de carbono para seu crescimento. Esses micro-organismos complexos geram estruturas ramificadas ao se reproduzirem, obtêm nutrientes através das hifas, provocando danos na película da tinta curada (FAZENDA, 1999).

Segundo Harvey et al. (2008), os fungos podem ocasionar infecções na superfície ou no interior do corpo humano. Ainda, podem provocar intoxicações aos animais e seres humanos devido a produção de metabólitos com alto grau de toxicidade.

### 2.2.2.3 Algas

As algas são micro-organismos eucariontes, podendo ser unicelulares ou multicelulares em nível microscópico. São considerados semelhantes às plantas por apresentarem clorofila, sendo capazes de realizar o processo de fotossíntese. O seu crescimento depende de vários fatores, porém, no ambiente aquático é o mais comum (PELCZAR et al., 1996).

As algas se desenvolvem em películas curadas em ambientes externos, apresentando crescimento rápido em tintas que contém alto teor de fósforo em sua composição base. Em algumas espécies de algas ocorre a produção de compostos ácidos que podem ocasionar a degradação das películas de tintas, proporcionando a diminuição de algumas propriedades físico-químicas (FAZENDA, 1999).

### 2.2.3 Biofilmes

Os filmes de tinta apresentam em sua composição base compostos orgânicos e inorgânicos que são fontes de nutrientes para micro-organismos, em ambientes favoráveis, ocasionando a biodeterioração e danos estéticos pela formação de biofilmes pigmentados. O crescimento destes micro-organismos ocasiona a formação de biofilmes, caracterizado pela formação de comunidades complexas (KIEL, 2005).

Os fungos são os principais formadores de biofilmes em superfícies pintadas, promovendo a biodeterioração pela formação de alguns ácidos orgânicos, permitindo o enfraquecimento do filme seco e possibilitando a penetração de hifas (GAYLARDE et al., 2011).

A formação de biofilmes sobre o filme seco compromete as principais propriedades do mesmo, ou seja, embelezar e proteger as superfícies. Para que ela seja evitada, um dos meios mais eficazes é a utilização de biocidas eficientes nas formulações das tintas, os quais não permitirão o crescimento de colônias de micro-organismos (FAZENDA, 1999).

## 2.3 Aditivos biocidas para tintas

De acordo com Fazenda (1999), os aditivos biocidas são compostos orgânicos ou inorgânicos que tem como finalidade proteger as tintas tanto no seu estado não seco quanto seco contra a ação de micro-organismos. Para que o biocida seja eficaz, deve apresentar algumas características, sendo elas:

- ser capaz de impedir a proliferação de micro-organismos ou promover a morte do mesmo;
- não produzir efeitos indesejados nos produtos ou equipamentos utilizados na fabricação;
- apresentar eficiência em diferentes composições de tintas;
- não oferecer riscos aos operadores, usuários e meio ambiente.

Ainda, de acordo com autor, os principais biocidas utilizados são:

- *bactericidas*: agem sobre as bactérias desenvolvidas no estado líquido da tinta ou na superfície da tinta já seca;
- *fungicidas*: agem sobre os fungos, que normalmente se desenvolvem no filme de tinta já curado;

- *algicidas*: agem sobre as algas que se desenvolvem na superfície da tinta já seca, normalmente em ambientes externos.

Para a proteção da tinta não seca, diversos aditivos biocidas podem ser utilizados com a finalidade de evitar a contaminação durante o seu armazenamento e, normalmente, são de caráter orgânico. Na Tabela 2, destacam-se alguns princípios ativos (FAZENDA, 1999).

Tabela 2: Principais biocidas aplicados em tintas.

Biocida	Substância ativa
Liberação de formaldeído	1(3-cloro)-3,5-1-cloreto de azoniadamantano
Organomercurais	Acetato de fenilmercúrio Oleato de fenilmercúrio Di (fenilmercúrio) dodecil succinato
Cianobutano	1,2-dibromo-2,4-dicianobutano
Isotiazolinonas	MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT

Fonte: Fazenda, 1999.

No Brasil, não há regulamentação para o uso de princípios ativos que tem caráter de migração de formol, estando este princípio ativo presente na maioria das tintas do mercado brasileiro. Um dos principais compostos utilizados é a isotiaziononas, apresentando uma boa eficiência e baixo custo, sendo permitida a concentração máxima de 15 ppm (FAIRBANKS, 2008).

Os liberadores de formol, como as isotiaziononas, podem provocar irritações na pele e olhos e odores indesejáveis. Ainda se faz necessário um controle durante o processo de dosagem do mesmo para que não ultrapasse quantidade máxima para a eliminação das bactérias (FAIRBANKS, 2008).

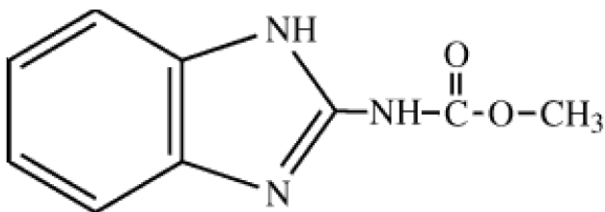
Estudos realizados por Pazzaglia et al. (1996) e Pereira (2001) demonstram grande preocupação na utilização de compostos a base de isotiaziononas para mamíferos, onde o mesmo pode afetar diretamente peixes e organismos que vivem em ambientes aquáticos.

De acordo com Fairbanks (2008), princípios ativos biocidas usados para a proteção do filme seco após aplicação são utilizados com a finalidade de evitar o crescimento de micro-organismos. Atualmente, o Carbendazim (metil carbamato de benzimidazole-2-il), Figura 11, é o

biocida mais utilizado no mercado, atuando, principalmente, como um aditivo fungicida. Ainda, o Carbendazim é utilizado em sinergia com compostos a base de isotiazolinona com a finalidade de promover o controle de todos os micro-organismos.

De acordo com a agência norte-americana responsável pela fiscalização de alimentos e de medicamentos, a FDA (*Food and Drug Administration*), o emprego do fungicida Carbendazim está associado com o aumento do risco de tumores de fígado e, por esta razão, o seu uso está proibido nos Estados Unidos (MICHAEL, 2004).

Figura 6: Estrutura molecular da metil carbamato de benzimidazole-2-il



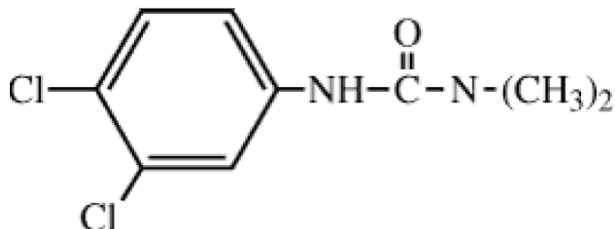
Fonte: Farm Chemicals International, 2012.

O composto Diuron (N'-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetilureia), Figura 12, é utilizado como algacida. Este apresenta um baixo custo de incorporação, com possibilidade de sinergismo com o Carbendazim e compostos a base isotiazolonas (FAIRBANKS, 2008).

Este princípio ativo é um composto não iônico com pequena solubilidade em água (36,4 mg/L), atuando como inibidor de fotossíntese em algas e com tempo de vida baixo, na faixa de 14 a 27 dias (THOMAS et al., 2008).

Estudos realizados por Thomas et al. (2008) demonstraram a elevada toxicidade para organismo fitoplanctônicos, podendo ocasionar problemas à flora. Ainda, demonstraram que para invertebrados os níveis de toxicidade foram inferiores, mas ainda com grande impacto toxicológico.

Figura 7: Estrutura molecular do N'-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetilureia)



Fonte: Farm Chemicals International, 2012.

## 2.4 Reologia de tintas

As tintas são sistemas complexos, compreendendo uma fase líquida, que pode ser água ou solvente, uma resina polimérica formadora do filme, além de pigmentos e aditivos. As mesmas são influenciadas por fatores externos de diferentes magnitudes durante o processo de produção, armazenamento e aplicação e, quando produzidas de forma inadequada, podem ocasionar problemas de escorrimento, nivelamento e separação de fase durante a aplicação no substrato (WHITTINGSTALL, 2004).

Segundo Bohlin (1994), existem várias técnicas analíticas que podem ser utilizadas para avaliação das propriedades das tintas quando aplicadas a uma superfície, simulando as condições reais de uso durante a obtenção do filme úmido e sua aplicação. Uma das propriedades mais importantes durante a aplicação da tinta em um substrato é o comportamento reológico, sendo definida por uma medida da resposta mecânica da tinta quando submetida uma força, definindo suas características de desempenho.

A reologia é definida como o estudo de deformação e fluxos de materiais, fornecendo informações a respeito da viscosidade, tensão limite de escoamento e parâmetros para avaliação de viscoelasticidade. Desta forma, é necessário considerar que a viscosidade é uma propriedade que depende das condições de taxa de deformação ou cisalhamento. A tinta está sobre diferentes condições de tensões de cisalhamento, resultando em diferentes valores de viscosidade, desde do processo de fabricação até aplicação no substrato (PILZ, 2004).

A viscosidade ( $\eta$ ) de um fluido é definida com a razão entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), conforme

apresentado na Equação (1). Desta forma, a viscosidade é a medida interna de um líquido ao movimento, ou ainda, a medida de resistência ao fluxo devido ao atrito entre as camadas internas do fluido. Já a tensão de cisalhamento é definida como a força aplicada por unidade de área (PILZ, 2004).

$$\eta = \tau/\gamma \quad (1)$$

O comportamento de um fluido sobre a influência de diferentes taxas de cisalhamento pode variar de um sistema a outro. Desta forma, existem materiais que apresentam um aumento da viscosidade quando submetidos ao aumento da taxa de cisalhamento, sendo denominados de dilatantes, bem como aqueles que apresentam uma redução na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo denominados de pseudoplásticos. Os fluidos que apresentam valores de viscosidade constantes quando submetidos a diferentes taxas de cisalhamento são denominados newtonianos. (VERKHOLIANTESEV, 1999).

A tensão limite de escoamento é a propriedade que relaciona a força de interação entre as partículas, sendo definida como a mínima tensão de cisalhamento a qual o fluido deve ser submetido para que ocorra a deformação (DUTRA et al., 1996). Desta forma, para a tensão de cisalhamento abaixo da tensão limite de escoamento o fluido apresentará comportamento elástico. Para tensão de cisalhamento superior a tensão limite de escoamento o fluido apresentará deformação plástica, ou seja, permanente (VAN DOREN et al., 1998).

As tintas, na maioria dos casos, apresentam comportamento pseudoplástico onde, com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorre o rompimento da estrutura interna, diminuindo a resistência ao fluxo e ocasionando a diminuição da viscosidade (VAN DOREN et al., 1998).

De acordo com Pilz (2004), a viscosidade da tinta tem que ser baixa o suficiente para permitir desde o manuseio até a sua aplicação. Por outro lado, a viscosidade precisa ser elevada o suficiente para prevenir a sedimentação de pigmentos e cargas e escorrimento no substrato quando aplicada.



## 2.5 NANOTECNOLOGIA

Atualmente, a nanotecnologia vem tendo um grande interesse científico e tecnológico, pois a partir de um conjunto de ferramentas, técnicas e processos possibilita a preparação, manipulação e controle de átomos ou moléculas para o desenvolvimento de novos materiais em escala nanométrica, possibilitando a alteração de características devido às mudanças dos parâmetros de rede e área superficial dos materiais, alterando, assim, a sua microestrutura (GLEITER, 2000).

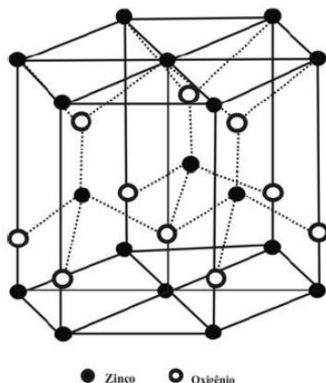
Galambek et al. (2004) enfatizam que a nanotecnologia é termo genérico para um conjunto de tecnologias, técnicas e processos para a preparação, caracterização, manipulação e controle de átomos ou moléculas para construir novos materiais em escala de nanômetros, com novas propriedades, inerentes as suas dimensões.

A comunidade científica não vem poupando esforços para busca de novas metodologias, processos e técnicas para a obtenção de materiais em escala nanométrica com estrutura estável que possibilite a aplicação em diversos setores industriais (REIS, 2006).

### 2.5.1 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material que vem despertando um grande interesse científico e tecnológico por apresentar grande flexibilidade de uso em diversos setores industriais. Em condições normais de temperatura e pressão, apresenta uma estrutura hexagonal conhecida como wurtzita (ZnO), possuindo planos compostos por íons de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{O}^{-2}$ , coordenados tetraedricamente e orientados em uma direção, conforme mostrado na Figura 13 (WANG, 2004).

Figura 8: Estrutura hexagonal do óxido de zinco na fase wurtzita.



Fonte: Wang, 2004.

O interesse pelo óxido de zinco é devido as suas propriedades físicas (boa condutividade elétrica e térmica, absorção óptica na radiação UV, estabilidade térmica), químicas (estabilidade em pH neutro) e biológicas (atividade antimicrobiana). Um dos grandes desafios é o controle da morfologia e tamanho de partícula em escala micrométrica e nanométrica do óxido de zinco (ZHANG et al., 2010).

Ainda segundo o autor, a capacidade de inibição do crescimento bacteriano apresenta maior eficiência em partículas nanométricas quando comparadas àquelas em escala micrométrica. Os mecanismos de atuação são: 1) interação química entre ZnO e componentes da membrana celular da bactéria; 2) interação física das nanopartículas de ZnO e a membrana celular da bactéria; e 3) combinação da interação química e física.

Os mecanismos de atuação de nanopartículas, em específico de 1 a 10 nm, na morte dos micro-organismos ocorrem em função de três maneiras: primeiramente atacam a superfície da membrana da célula, prejudicando funções como permeação e respiração. Posteriormente, as nanopartículas penetram na bactéria e causam danos, possivelmente na interação de enxofre e fósforo com o DNA e posterior liberação de íons do metal, em específico de prata ou zinco (MORONES et al., 2005). Esta ação ainda não está bem definida, porém o efeito oligodinâmico de metais nas bactérias pode ser observado pela mudança estrutural e morfológica. Uma das teorias é que quando a molécula do DNA está em seu estado relaxado ocorre a replicação de DNA. Porém, quando a

molécula de DNA está no seu estado condensado não ocorre a replicação do DNA. Desta forma, quando um íon metálico, como o zinco ou a prata, penetra na célula da bactéria, ocorre a mudança de estado relaxado para o estado condensado, levando à morte da bactéria (KLABUNDE, 2001).

De acordo com Amornpitoksuk et al. (2011), o óxido é um dos agentes antimicrobianos mais seguro e estável quando comparado aos agentes orgânicos e à base de metais pesados, porém seu mecanismo de inibição ainda não é bem compreendido.

Para Shek et al. (2009), o zinco é um componente de certas proteínas existentes no corpo humano. De acordo com Tamura et al. (2012), o zinco é conhecido por desempenhar um papel central no sistema imunológico, sendo crucial para o desenvolvimento normal e para as funções das células que mediam a imunidade. O zinco é conhecido também por causar a inibição da apoptose (morte celular programada) em tímócitos de murídeos. Coleman et al. (2009) também comentam sobre o efeito do zinco no sistema imunológico, afirmando que o zinco é um antioxidante essencial e um agente anti-inflamatório do corpo humano, sendo que sua deficiência causa o retardo na cicatrização de feridas, disfunção imune, retardo no crescimento e distúrbios neurossensoriais. No corpo humano, os íons  $Zn^{2+}$  estão associados com a estrutura e as funções de um grande número de macromoléculas e são essenciais para mais de 300 processos enzimáticos, que incluem a regulação do crescimento ósseo e a replicação do DNA.

Estudos realizados por Matsushita (2014) incorporando nanopartículas de ZnO em fibras têxteis a base de *nylon*, demonstraram elevada ação antimicrobiana das nanopartículas para bactérias do tipo *Staphylococcus aureus*.

### 2.5.1.1 Efeito oligodinâmico

Um agente antimicrobiano é uma substância que mata ou inibe o crescimento de micro-organismos, tais como bactérias, fungos ou protozoários. Muitas vezes, estes agentes precisam atuar dentro do hospedeiro; portanto, seus efeitos nas células e nos tecidos do hospedeiro são importantes. O material antimicrobiano ideal mata o micro-organismo nocivo sem prejudicar o hospedeiro. Esse é o princípio da toxicidade seletiva (MENDES et al., 2014).

Um material antimicrobiano pode ser bactericida ou bacteriostático. De acordo com Tortora et al. (2005), bactericidas são

substâncias que matam bactérias, enquanto bacteriostáticos impedem o crescimento do micróbio. Além disto, comportamento bactericida é a propriedade que um material possui de aniquilar bactérias, enquanto o comportamento fungicida é a propriedade que este material possui para aniquilar fungos.

Sabe-se que, através do efeito oligodinâmico, alguns metais promovem a morte de micro-organismos e impedem a proliferação dos mesmos. Segundo Chakravarti et al. (2005) e Mukherjee et al. (2012), o efeito oligodinâmico é uma propriedade antimicrobiana inerente, associada, principalmente, aos metais pesados. Trata-se de um efeito tóxico dos íons metálicos sobre células, algas, fungos, bactérias, vírus e demais, mesmo em concentrações relativamente baixas. Este efeito antimicrobiano é observado em íons de prata, zinco, cobre, mercúrio, ferro, ouro, alumínio, entre outros metais.

O mecanismo exato pelo qual isto ocorre ainda é em grande parte desconhecido, mas para Ahn et al. (2009) e Tien et al. (2008) estes elementos desnaturam proteínas e enzimas nas células procariontes dos microrganismos, tornando-os inativos. Segundo Tortora et al. (2005), a quebra de ligações não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, que mantêm a proteína ativa na sua forma tridimensional, torna a proteína desnaturada, não-funcional. A Figura 14 mostra uma proteína sendo desnaturada.

#### 2.5.1.2 Efeito fotocatalítico do zinco

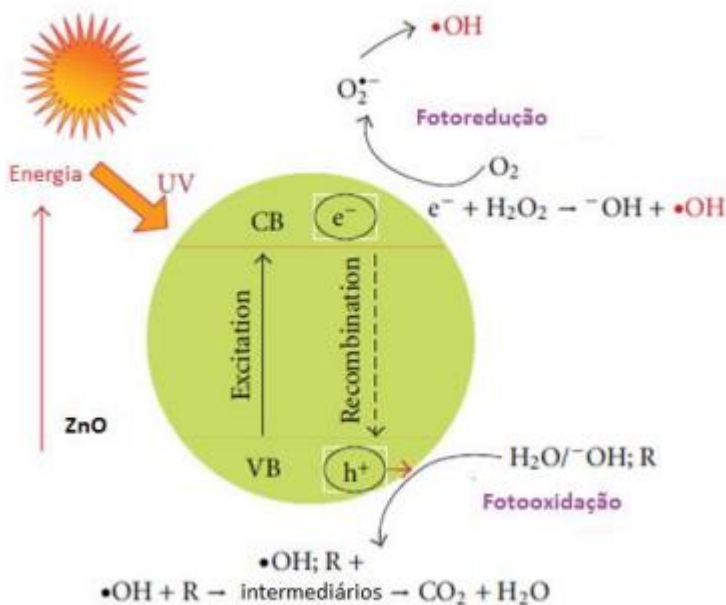
O processo de fotocatalise refere-se aos mecanismos de utilização de fótons, ativado por radiação solar ou artificial, para iniciar reações catalisadas por sólidos semicondutores. Superfícies sólidas nanoestruturadas com diferentes orientações cristalográficas possuem diferentes energias de superfície e, conseqüentemente, diferentes afinidades com íons ou moléculas (JUAN et al., 2011).

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n devido à presença de banda de valência (BV) e bandas de condução (BC), apresentando uma energia de ligação de 60 meV, com um *band gap* de 3,437 eV em 2K, sendo utilizado amplamente com agente fotocatalítico com a finalidade de degradar compostos poluentes (SILVA, 2010).

A propriedade fotocatalítica do óxido de zinco está relacionada ao elevado número de defeitos presentes como, por exemplo, as lacunas de oxigênio, átomos intersticiais de zinco em estado doador e lacunas de zinco e átomos de oxigênio em estado receptor (ULLAH et al., 2006).

O mecanismo fotocatalítico inicia quando um fóton incide sobre a superfície de um semiconductor com energia  $h\nu$  igual ou maior à energia da banda proibida do semiconductor, onde um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para BC, gerando uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. O elétron e a lacuna podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semiconductor. Na ausência de apropriados “sequestradores” para as lacunas e os elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanosegundos pela recombinação destes. Caso um “sequestrador” consiga prender o elétron, a recombinação é interrompida e reações redox subsequentes podem ocorrer (LIMA et al, 2014), conforme observado na Figura 15.

Figura 9 – Esquema do Mecanismo de Fotocatalise do ZnO.

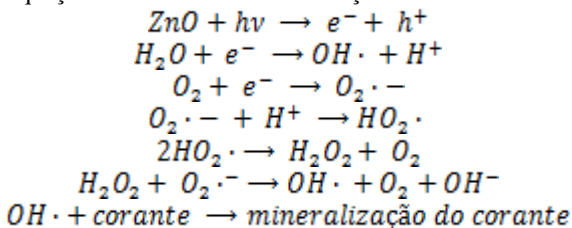


Fonte: Lima, 2014.

As moléculas do contaminante adsorvidas na superfície do agente fotocatalítico são excitadas pela radiação, injetando elétrons na banda de condução. Estes elétrons passam a reagir na superfície do ZnO,

formando radicais livres fotoativos que participam das reações de fotocatalise (BIZARRO, 2010). O mecanismo de formação de radicais livres, quando incidido pela radiação UV, torna-o altamente reativo, conforme representado na Figura 16.

Figura 16 – Equações do mecanismo de formação de radicais livres do ZnO.



Fonte: Silva, 2011.

A incidência da irradiação UV ocasiona a formação de lacunas ( $h^+$ ), gerando a formação de  $\text{OH}\cdot$  pela reação com moléculas de água (etapa 3). As moléculas de  $\text{O}_2$  aceitam elétrons formando radicais super-óxidos (etapa 4), acelerando os mecanismos de degradação do contaminante. Os agentes super-óxidos são extremamente oxidantes, contribuindo na formação de peróxido de hidrogênio, reagindo com o contaminante e promovendo a sua degradação (BIZARRO, 2010).

### 2.5.1.3 Síntese de Nanopartículas

Para a obtenção de nanomateriais, várias técnicas podem ser empregadas, sendo as mais utilizadas o método físico, conhecido como *top down*, e o método químico, conhecido como *bottom-up*. Estes métodos incluem rotas de processamento a vapor, líquido e sólido e métodos combinados de vapor-líquido-sólido (TJONG et al., 2004).

De acordo com Couto (2006), o método físico parte de cristais de maior escala que, durante o processamento físico, são quebrados, originando partículas de menor tamanho até que seja atingida a escala nanométrica. Conforme Melo (2004), uma das técnicas físicas mais utilizadas é a litografia, que tem por finalidade reduzir o tamanho de partículas através de diversas etapas de corrosão dos macrocristais. Outra técnica muito utilizada é a de moagem de cristais; porém, esta técnica não permite o controle de morfologia dos monocristais.

De acordo com Zarbin (1997), as rotas químicas de obtenção de nanoestruturas que possibilitam a construção e organização a partir de átomos e moléculas, possibilitam um controle mais rigoroso da morfologia e do tamanho das nanoestruturas obtidas. Este método, quando comparado ao processo físico, apresenta maior eficiência, simplicidade, permitindo a obtenção de nanoestruturas a partir da síntese direta.

Os métodos químicos são baseados em reações químicas, onde cada espécie química originará a estrutura desejada, sendo então introduzida em um sistema reacional sob a forma de um precursor molecular ou atômico. Estes precursores reagem e/ou se decompõem em temperaturas adequadas, liberando as espécies ativas (chamadas de monômeros), que iniciam a nucleação e o crescimento dos nanocristais. Os nanocristais obtidos utilizando precursores permanecem dispersos na solução, comportando-se de maneira similar a uma solução homogênea (COUTO, 2006; GUSATTI, 2010).

Vários métodos podem ser utilizados para a obtenção de nanopartículas de zinco, sendo as principais: precipitação sol-gel, processo de coprecipitação, processamento hidrotérmico e solvotérmico e processamento solvoquímico (HUANG, 2008):

- *processo sol-gel*: utiliza um sistema de três componentes: um precursor, um solvente e um catalisador, podendo ser ácido ou básico. O precursor e água são em geral imiscíveis, de modo que um co-solvente é normalmente utilizado como meio homogeneizante para a promoção da hidrólise no processo convencional. O ultra-som é um método alternativo para promover a hidrólise sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos (MACETI, 2003). O processo segue as etapas de: Formação das soluções estáveis; Geleificação; Envelhecimento do gel; Secagem do gel; Desidratação e desnificação.
- *processo de coprecipitação*: refere-se ao processo de precipitação que ocorre em sistemas complexos, onde há várias espécies que devem ser precipitadas simultaneamente. No início do processo ocorre a formação de cristalitos, tendendo a se agregar rapidamente até atingir seu equilíbrio termodinâmico. No processo de precipitação os métodos mais usuais para a obtenção de nanopartículas é através de reações químicas (redução química, fotoredução, oxidação e hidrólise) (CUSHING et al., 2004).
- *processo hidrotérmico e solvotérmico*: os solventes utilizados no processo são levados a temperaturas acima de seus pontos de

ebulição, resultando em um aumento da pressão originado pelo aquecimento. A realização de uma reação química em tais condições é conhecida como processamento hidrotérmico (CUSHING et al., 2004). O processamento é chamado solvotérmico quando não se utiliza a água como solvente e apresenta as mesmas vantagens que o hidrotérmico (CAI et al., 2008). Para ambos os processos, o produto resultante são pós de óxidos metálicos com alto grau de pureza, alta cristalinidade e baixo custo de produção (TAM et al., 2006; LI et al., 1999; CHEN et al., 2000).

## 2.6 Estado da arte – tintas especiais

Atualmente há um grande interesse científico e tecnológico na utilização da nanotecnologia para o desenvolvimento de tintas ou aditivos visando melhorar as propriedades físicas e químicas.

Estudos realizados por Belotti et al. (2015) empregaram nanopartículas de prata, de cobre e de zinco como aditivos antifúngicos para tintas. Seus trabalhos demonstraram que o aumento do percentual de incorporação de prata e de cobre reduzem a proliferação dos fungos *C. globosum* e *A. alternata*. Com o zinco, os resultados demonstraram que não há igual redução ou inibição do crescimento destes fungos. Os ensaios de difusão em ágar não indicam a formação de halos de inibição para todas as amostras estudadas, mostrando, assim, que não há a migração do princípio ativo para o meio externo.

He et al. (2011) realizaram ensaios microbiológicos empregando nanopartículas de óxido de zinco, com tamanho médio de partícula de 70 nm e observaram uma eficiência significativa contra os fungos *B. cinérea* e *P. expansum* e o aumento do efeito inibitório com o aumento na concentração de ZnO.

Ashraf et al. (2015) realizaram estudos com nanopartículas de óxido de zinco, com tamanho médio de 20 nm, aplicando em tintas à base de poliuretano e observaram efeito inibitório em bactérias gram-positivas e gram-negativas. Ainda, com o aumento do percentual de incorporação de nanopartículas de óxido de zinco, houve um aumento na resistência à corrosão e mecânica da película formada na superfície de aplicação.

Estudos realizados por Holtz et al. (2012) incorporando nanopartículas de prata, com tamanho médio de 20 a 60 nm, em tintas à base de água, demonstraram a eficiência antimicrobiana em bactérias do tipo *Staphylococcus áureas*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli* e *Salmonella entérica typhimurium*. Os resultados comprovaram uma



eficiência biocida significativa para as tintas a partir da incorporação de 1% de nanopartículas de prata.

Estudos realizados por Braydich-Stolle et al. (2005) demonstraram a influência da variação do tamanho das nanopartículas de prata no grau de toxicidade. Os autores verificaram que após o tempo de exposição de 24 h as células mitocondriais de fígado de ratos apresentaram tamanhos anormais, retração celular e formato irregular. Comprovaram, assim, que tintas formuladas com nanopartículas de prata apresentam toxicidade.

Estudos realizados por Rai et al. (2009) mostraram que as nanopartículas de prata são as nanoestruturas inorgânicas mais estudadas por pesquisadores para aplicação como agente antimicrobiano. Porém, não se tem o entendimento exato de como ocorrem às interações com as células humanas e bacterianas, sendo necessários estudos mais detalhados para o entendimento. Porém, estudos realizados com nanopartículas de óxido de zinco por Cepin et al. (2015) demonstraram a eficiência antimicrobiana frente a bactéria do tipo *Escherichia coli*, avaliando o grau de toxicidade no sistema respiratório em humanos. De acordo com os autores, as nanopartículas de óxido de zinco possuem baixo grau de toxicidade.

Edge et al. (2001) mostraram que a aplicação de biocidas comerciais (tradicionais) em tintas de base orgânica são preocupantes devido a sua toxicidade e apresentam um impacto ambiental negativo. Conforme Gillatt et al. (1993), a isotiazolinona é o biocida mais utilizado atualmente e, por ser eletroativa, reage rapidamente com o ambiente e é rapidamente degradada.

Acevedo et al. (2013) desenvolveram uma tinta anti-encrustante contendo óxido de zinco com percentual de inclusão de 16,2% em escala micrométrica. De acordo com os autores, são necessários mais estudos para a compreensão dos mecanismos e dos aditivos a serem utilizados com esta finalidade.

Estudos realizados por El-Feky (2014) empregando nanopartículas de óxido de zinco em vernizes acrílicos para a aplicação como agente de proteção de papel contra micro-organismo *Trichoderma reesei* e *Aspergillus niger* mostraram uma redução considerável de micro-organismos sem a alteração da tonalidade de cores e a aumento da facilidade de limpeza da superfície.

Oikonomou et al. (2012) estudaram tintas à base de água anti-encrustante contendo íons de cobre. Os autores demonstraram uma eficiência considerável após 6 meses de aplicação com a utilização de aditivos biocidas menos agressivos ao meio ambiente. Comentam ainda

que serão necessários mais estudos referentes aos impactos e mecanismos de atuação do cobre.

Estudos realizados por Costa et al. (2014) apresentam resultados preliminares para o desenvolvimento de tintas epóxi à base de água contendo nanopartículas de prata e nanopartículas de óxido de zinco, com percentual de incorporação de 2% a 4%. De acordo com os autores, a partir dos resultados microbiológicos é possível identificar um efeito antimicrobiano satisfatório para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Tanto para os compostos formulados com nanopartículas de prata e com nanopartículas de zinco, ambos apresentam deficiência antimicrobiana específica e não atuam em amplo espectro de bactérias como agentes biocidas.

Estudos realizados por Sharma et al. (2010) demonstraram a eficiência antimicrobiana para nanopartículas de óxido de zinco, com diâmetros variando entre 2 nm à 28 nm, para a bactéria *Pseudomonas sp.* e para o fungo *Fusarium sp.*

Nos trabalhos desenvolvidos por Moezzi et al. (2012), o mercúrio foi substituído por nanopartículas de óxido de zinco em látex como agente fungicida. A introdução de nanopartículas de óxido de zinco, além de apresentar características fungicidas, apresentou baixa reatividade com o látex.

Ainda, estudos realizados por Kairyte et al. (2013) demonstraram o efeito antimicrobiano e fotocatalítico de nanopartículas de óxido de zinco na eliminação das bactérias *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes*. As nanopartículas de óxido de zinco apresentaram efeito antimicrobiano, porém o mecanismo de fotocatalise e de genotoxicidade não foram avaliados detalhadamente.

Zielecka et al. (2011) avaliaram o efeito antimicrobiano de nanopartículas de sílica incorporadas em conjunto com nanopartículas de prata e de óxido de zinco em tintas para ambientes internos com as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os compostos apresentaram resultados consideráveis na desnutrição dos microorganismos estudados.

Estudos realizados por Antunes (2013), no desenvolvimento de tintas acrílicas contendo nanopartículas de prata, demonstram a atividade antimicrobiana com as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Ainda, comprovaram que com o aumento do percentual de nanopartículas de prata na tinta ocorre a variação da tonalidade da cor branca.

Estudos realizados por Bechtold (2011) avaliaram o efeito antimicrobiano de tintas poliuretânicas hidrossolúveis contendo

nanopartículas de prata frente aos microrganismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. De acordo com o autor, houve um efeito satisfatório na resistência às bactérias de filmes já secos.

Kamal et al. (2015) avaliaram o efeito antimicrobiano de nanopartículas de óxido de zinco em tintas acrílicas frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os resultados obtidos foram satisfatórios, obtendo-se um filme de tinta seca com atividade bactericida.

Hochmannova et al. (2010) estudaram o efeito antimicrobiano e fotocatalítico de partículas de óxido de zinco e dióxido de titânio na fase anatase em tintas de interiores. Os resultados demonstraram que o óxido de zinco apresentou melhor eficiência antimicrobiana e fotocatalítica frente à bactérias e fungos.

Ashraf et al. (2016) obtiveram nanopartículas de óxido de cobre com diâmetro médio de 25 nm para utilização como agente biocida em tinta epóxi em concentrações de 0,3% a 0,5%. Os resultados demonstraram que houve redução significativa na inibição de crescimento de bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Ainda, com a adição de nanopartículas de óxido de cobre houve um aumento na estabilidade térmica dos filmes produzidos.

Palza et al. (2015) estudaram a interação entre nanopartículas de sílica com íons de cobre para aplicação como agente antimicrobiano em tintas orgânicas. Os resultados demonstraram uma eficiência de 99% de eliminação de bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

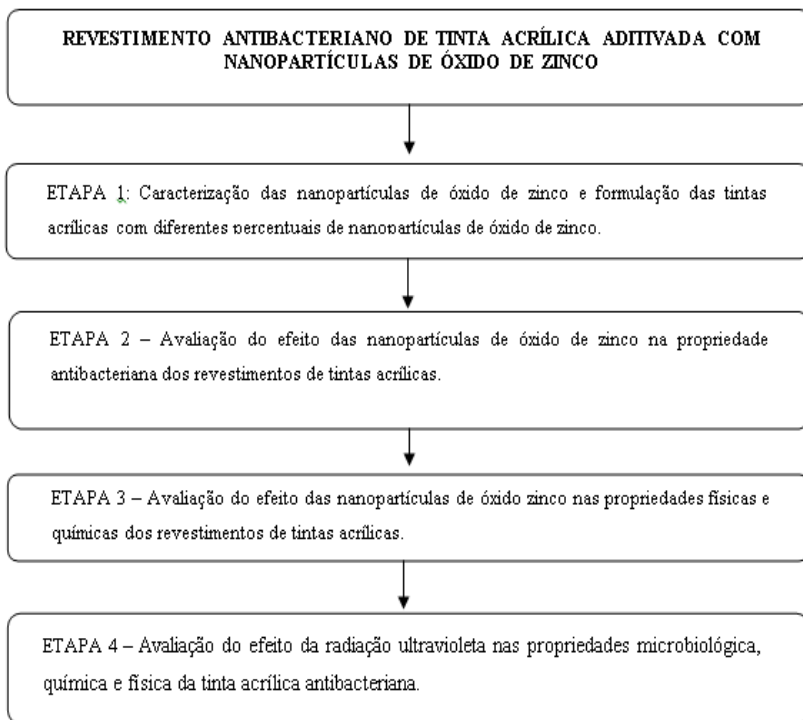
Desta forma, os estudos com nanopartículas como agentes antimicrobianos são recentes e necessitam de aprofundamentos visando um melhor detalhamento da ação dos mesmos. Atualmente, os estudos com nanopartículas de óxido de zinco não apresentam grau de aprofundamento referente à avaliação da influência da radiação solar nas propriedades antimicrobianas quando aplicadas em tintas acrílicas. Assim este trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência das nanopartículas de óxido nas propriedades antimicrobianas das tintas acrílica e a ação da radiação ultravioleta sobre as propriedades do filme.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento desta tese está organizado em etapas, as quais estão apresentadas no fluxograma da Figura 17.

Figura 10: Fluxograma com a representação das principais etapas de tese.



#### 3.1 **formulação das tintas acrílicas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco (ETAPA 1)**

As nanopartículas de óxido de zinco (nanoZnO) foram produzidas a partir do processo soloquímico, com tamanho médio de aglomerados de partículas de aproximadamente 20 nm.

A solução alcalina 1M de NaOH foi adicionada a um reator com temperatura de 90°C, sob agitação constante. Posterior, após a solução alcalina atingir a temperatura desejada, a solução percussora (0,3 M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) em água é gotejada no reator em um tempo

de 1 hora sob agitação vigorosa. Após o término do gotejamento da solução percussora, a suspensão formada é mantida no reator por 2 horas. Após, o precipitado branco é separado por filtração à vácuo e lavado com água destilada. E por fim, as nanopartículas de óxido de zinco são levadas a estufa em temperatura de 65°C e desagregadas via moinho periquito, conforme procedimentos estipulados por Gusatti (2010).

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC – do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

### *3.1.1 Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo – FEG*

A técnica Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo foi empregada para avaliar o formato e o tamanho das nanopartículas de óxido de zinco. Simultaneamente, análises pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas com a finalidade de determinar os elementos químicos presentes nas nanopartículas de óxido de zinco.

As amostras foram preparadas na forma de pó e recobertas com grafite com objetivo de torná-las condutoras.

Os ensaios de FEG e EDS foram realizados no Laboratório de Nanotecnologia – CEOSP – e os ensaios de FEG foram realizados no Laboratório de Polímeros – LPOL – da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

### *3.1.2 Análise de Difração de Raios-X – DRX*

A técnica de Difração de Raios-X foi empregada para avaliar a estrutura cristalina e a pureza das nanopartículas obtidas e que foram utilizadas na formulação das tintas.

Esta técnica está fundamentada na incidência de radiação de raios-X em uma amostra e na avaliação dos padrões de interferência gerados entre os feixes de raios-X difratados pelas amostras. Pequenas variações na microestrutura ou na composição química das amostras incorrerão em mudanças significativas nos padrões de difração dos raios-X. Desta forma, foi possível avaliar se as nanopartículas de óxido de zinco influenciaram na organização estrutural final dos revestimentos de tinta acrílica (MOURA, 1998).

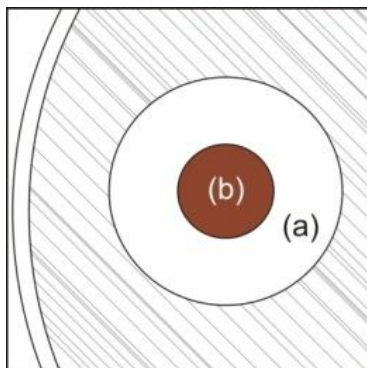
As amostras das nanopartículas de óxido de zinco foram preparadas na forma de pó e compactadas na porta amostra do equipamento de difração de raios-X. Os espectros de raios-X foram obtidos a partir do equipamento da marca Bruker (modelo D8), no intervalo de  $2\theta$  de 1,5 à 80,0, com velocidade de varredura de 5°/min.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do SENAI-SC.

### 3.1.3 *Análise microbiológica por difusão em ágar das nanopartículas de óxido de zinco*

Previamente à realização dos ensaios microbiológicos, as cepas bacterianas de *Escherichia coli* ATCC 25922 e *Staphylococcus aureus* ATCC 9763 foram ativadas em caldo BHI (*Brain Heart Infusion*) à temperatura de 36 °C por 24 h. Os testes de difusão por poço foram realizados conforme manual de testes de susceptibilidade de antimicrobianos (COYLE, 2005). As placas contendo ágar PCA (*Plate Count Agar*), preparadas antecipadamente, foram retiradas da refrigeração até atingirem a temperatura ambiente. Com um *swab* estéril, o inóculo bacteriano, com turvação 0,5 na escala de *MacFarland*, foi distribuído uniformemente sobre a superfície do ágar. Em seguida, foram deixadas em repouso em temperatura ambiente por, aproximadamente, 3 min. Em cada placa foram feitos 2 poços de 6 mm de diâmetro. Em cada poço, devidamente identificado, adicionou-se 0,5 g de nanopartículas de óxido de zinco. Posteriormente, as placas foram incubadas em estufa bacteriológica, da marca Quimis, à temperatura de  $35\pm 1$  °C por 24 h. O diâmetro dos halos de inibição foi mensurado e associado diretamente com a ação antibacteriana, conforme Fiori et al. (2009) (Figura 11).

Figura 11 – Esquema representativo da área de atuação do biocida: (a) efeito do biocida e (b) área da amostra.



Fonte: Fiori, 2009.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia de Alimentos da Universidade Comunitária de Chapecó – UNOCHAPECÓ – situada na cidade de Chapecó/SC.

Este ensaio teve como objetivo comprovar o efeito bactericida das nanopartículas de óxido de zinco antes da sua incorporação na formulação da tinta acrílica.

#### *3.1.4 Formulações da tinta padrão e das tintas contendo nanopartículas óxido de zinco.*

As formulações da tinta acrílica foram desenvolvidas em parceria com a Empresa KRÖTEN Ecotintas. Esta parceria foi realizada com vistas a empregar as condições industriais de preparo das formulações prevendo a produção futura das tintas em escala comercial. As formulações seguiram as composições tradicionais das tintas acrílicas, de acordo com Tabela 3, e sem a adição do biocida comercial.



Tabela 03: Formulação base para tintas acrílicas.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Espessante celulósico	0,30
Antiespumante	0,25
Dispersante	0,35
Inibidor de corrosão	0,10
Surfactante não iônico	0,15
Surfactante iônico	0,15
Cargas	4,00
Dióxido de titânio (rutilo)	20,00
Coalescente	2,50
Água	32,40
Emulsão acrílica estirenada – 50% sólidos	38,00
Modificador reológico	1,50
Amoníaco	0,25
Tingimento	0,05

A incorporação das nanopartículas de nanoZnO foi realizada durante o processo de fabricação das tintas, com um dispersor mecânico, em temperatura ambiente.

Foram adotadas neste trabalho as seguintes formulações contendo nanopartículas de óxido de zinco: tinta padrão, tinta com 0,4% de nanopartículas, tinta com 0,8% e 1,2% de nanopartículas. Os percentuais foram definidos em função de alguns estudos realizados por autores El-Feky et al. (2104) e Holtz et al. (2012) com tintas contendo nanopartículas de prata e de óxido de zinco. Em estudos realizados por El-Feky et al. (2014) foi incorporado 2,0% de nanopartículas de óxido de zinco em tinta à base de óleo. Já Holtz et al. (2012) incorporou 1,0% de nanopartículas de prata em tinta à base de água. Ainda, estudos realizados por Kamal et al. (2015), utilizando percentuais de 1%, 2% e 3% de nanopartículas de óxido de zinco em tinta acrílica, comprovaram boa eficiência antimicrobiana frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*

A partir desta etapa foi possível verificar e avaliar limitações do processo de preparação das formulações. Trata-se de uma etapa importante para garantir a produção das formulações das tintas com as nanopartículas de óxido de zinco em condições regulares de processamento.

### 3.2 Caracterização microbiológica das tintas acrílicas aditivadas com nanopartículas de óxido de zinco (ETAPA 2)

Para avaliação da ação antibacteriana das tintas acrílicas aditivadas com nanopartículas de óxido de zinco foi empregada a técnica de Curva de Morte, conforme descrito a seguir.

#### 3.2.1 Análise microbiológica por curva de morte (JIS Z 2801:2000)

As tintas acrílicas padrão e com nanopartículas de óxido de zinco foram avaliadas quanto a sua propriedade antimicrobiana por ensaios de curva de morte, conforme a norma japonesa JIS Z 2801:2000.

Os corpos de prova foram confeccionados na forma de filmes com espessura final de 0,5 mm e sobre placas de vidro de 40 mm × 40 mm. Os filmes foram obtidos pela imersão das lamínulas de vidro na tinta padrão e nas aditivadas com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco e, posteriormente, secas em estufa à temperatura de 25 °C.

Estas análises microbiológicas foram realizadas com as amostras de revestimentos de tintas secas conforme descrito a seguir. Para as análises de curva de morte foi retirada uma única colônia bacteriana obtida em meio sólido e inoculada em 10 mL de meio BHI (Brain Heatt Infusion) e incubada em estufa à 37 °C pelo tempo de 24 h sob agitação. Deste inóculo inicial foi retirado 1 mL e com o auxílio de um espectrofotômetro (marca Scinco e modelo SUV 2120) a concentração da suspensão bacteriana foi ajustada para 0,5 na escala McFarland.

As três amostras do revestimento seco foram higienizadas com algodão estéril embebido em álcool etílico 70 % por três vezes e secas em temperatura ambiente. Estas amostras foram colocadas em placas de Petri estéreis e sobre elas foi depositado 0,1 mL da suspensão bacteriana (meio e concentração bacteriana). Sobre o inóculo foi colocado uma lamínula de dimensões equivalentes de 24 mm × 24 mm para facilitar o contato da suspensão bacteriana com a amostra. Posteriormente, as amostras foram incubadas em estufa bacteriológica, de marca Quimis e modelo Q316, a 25 °C por 18 h.

Com o auxílio de uma pinça previamente esterilizada, cada amostra foi retirada e colocada dentro de um saco *Stomacher*, onde foi adicionado 10 mL de solução de caldo LB (Luria Betani) 1/500 (diluição). O saco foi agitado manualmente durante 120 s. Com uma

pipeta estéril foi coletado 0,1 mL do lavado e transferido para um tubo de ensaio contendo 0,9 mL de solução salina 0,85%, procedendo-se da mesma forma até a diluição  $10^{-9}$ .

O volume de 20  $\mu\text{L}$  do lavado e das diluições foram colocados sobre uma determinada posição de uma placa de Petri estéril contendo 20 mL de meio PCA e, então, a placa foi movimentada circularmente e de maneira suave para espalhar o inóculo. As placas foram incubadas em posições invertidas em estufa a temperatura de 37 °C por 24 h. Após o período de incubação, as unidades formadoras de colônias (UFC) foram contadas de acordo com a diluição. Os ensaios foram realizados em triplicata e tiveram uma prova de branco para a validação da metodologia e do material utilizado.

Para a análise de curva de morte, as amostras foram submetidas a diferentes tempos de exposição com as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, (0h, 1h, 2h, 3h, 6 h e 24 h) com concentração inicial de  $10^4$  bactérias em suspensão.

Os ensaios de curva de morte foram realizados no Laboratório de Microbiologia de Alimentos da Universidade Comunitária de Chapecó – UNOCHAPECÓ – situada na cidade de Chapecó/SC.

O ensaio de curva de morte teve como objetivo avaliar a eficiência antimicrobiana das tintas acrílicas incorporadas com nanopartículas de óxido de zinco. Ainda, possibilitou a avaliação do efeito da concentração de nanopartículas de óxido zinco em um período total de 24 h.

### **3.3 Avaliação do efeito das nanopartículas de óxido zinco nas propriedades físicas e químicas das tintas acrílicas (ETAPA 3)**

Para avaliação da influência das nanopartículas de óxido de zinco nas propriedades físicas e químicas das tintas acrílicas foram empregadas algumas técnicas de caracterização, sendo elas: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção Atômica (AA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Termogravimetria (TGA) e Análise Reológica, conforme descrito a seguir.

### 3.3.1 *Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR*

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para avaliar a presença de interações químicas entre as nanopartículas de óxido de zinco e os compostos constituintes das tintas ou alterações químicas dos compostos da tinta induzidos pela presença das nanopartículas. Esta técnica é fundamentada pela interação da energia radiante do infravermelho com as estruturas da matéria em análise e tem como principal finalidade a identificação de grupos químicos constituintes dos compostos (STUART, 2004).

Para as análises de FTIR, as amostras foram confeccionadas na forma de filmes com espessura final de 0,5 mm e sobre placas de vidro de 26 mm × 76 mm. Os filmes foram obtidos pela imersão das lamínulas de vidro na tinta padrão e nas aditivadas com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco e, posteriormente, secas em estufa à temperatura de 25 °C. Os filmes secos foram cuidadosamente raspados da lâmina e triturados em almofariz para a preparação das pastilhas com KBr. As análises foram realizadas em intervalos de número de onda entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 500 cm<sup>-1</sup> e por refletância total atenuada (ATR) em equipamento da marca Thermo Nicolet (modelo iS10), com incertezas de medição de 1,6 cm<sup>-1</sup>.

Os ensaios de FTIR foram realizados no Laboratório de Polímeros – LPOL – da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

### 3.3.2 *Análise de Difração de Raios-X – DRX*

A técnica de difração de raios-X foi empregada para avaliar a influência das nanopartículas de óxido de zinco na estrutura cristalina dos revestimentos de tinta aditivada. Com esta técnica é possível verificar se as nanopartículas de óxido de zinco atuam como agentes nucleantes, ocasionando a alteração da microestrutura da tinta. Está mudança de estrutura ocasiona mudança nas propriedades ótica, mecânica e na formação de trincas.

Esta técnica está fundamentada na incidência de radiação de raios-X em uma amostra e na avaliação dos padrões de interferências gerados entre os feixes de raios-X difratados pelas amostras. Pequenas variações na microestrutura ou na composição química das amostras incorrerão em mudanças significativas nos padrões de difração dos raios-X. Desta forma, é possível avaliar se as nanopartículas de óxido de

zincos influenciam na organização estrutural final dos revestimentos de tinta acrílica (MOURA, 1998).

As amostras das tintas acrílicas foram confeccionadas e uma lâmina de vidro de laboratório esterilizada a partir da aplicação da tinta e na forma de filmes com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco (concentrações supracitadas) e secos em temperatura de 25 °C. Os espectros de raios-X foram obtidos a partir do equipamento da marca Bruker (modelo D8), no intervalo de  $2\theta$  de 1,5 à 80,0, com velocidade de varredura de  $5.\text{min}^{-1}$ .

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM – do SENAI-SC.

### 3.3.3 *Análise Termogravimetria – TGA*

Para a avaliação da estabilidade térmica dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco, foi empregada a técnica de análise termogravimétrica (TG). Esta técnica está fundamentada na medida de perda de massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo.

As amostras dos revestimentos das tintas acrílicas foram confeccionadas em uma lâmina de vidro de laboratório com a aplicação da tinta na forma de filmes com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco (concentrações supracitadas) foi seca em temperatura de 25 °C. Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA 50). O ensaio partiu da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPol) da Universidade de Caxias do Sul - UCS, conforme os procedimentos previstos na norma ASTM E1131-14.

### 3.3.4 *Ensaio de Migração Específica*

A migração das espécies de zinco para o meio externo a partir dos revestimentos de tinta acrílica foi realizada o ensaio de migração específico. Este ensaio utiliza a técnica de espectroscopia de absorção atômica que está fundamentada na medida da luz absorvida ou emitida pelos elementos metálicos extraídos de uma amostra. É muito empregada para identificar e quantificar determinados elementos metálicos liberados por amostras em um meio líquido.

Este ensaio permitiu a obtenção do perfil de liberação de espécies de zinco em solução aquosa, contendo água destilada, em função tempo. A partir da obtenção dos resultados de migração de zinco foi possível avaliar se o comportamento das tintas aditivadas atende as legislações vigentes.

Os procedimentos aplicados para a avaliar os limites de migração das nanopartículas de zinco a partir dos revestimentos de tintas acrílicas estão baseados na Portaria n.º 912/MS/SVS, de 13 de novembro de 1998 da ANVISA.

As amostras de filmes de tintas foram preparadas em uma lâmina de vidro de laboratório esterilizada de 26 mm X 76 mm, com superfície mínima de 156 mm<sup>2</sup>, com massas constantes e diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco nas diferentes formulações e secas a temperatura de 25 °C. Após a secagem, as amostras foram imersas em água destilada em um béquer, de tal forma que volume de água estivesse compreendida entre 50 mL a 60 mL. Após a imersão, uma alíquota foi extraída da solução aquosa com auxílio de uma pipeta graduada, em tempos de 0 d, 1 d, 3 d, 7 d, 10 d e 14 d, e submetida a análise de espectroscopia de absorção atômica. Foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer (modelo Analyst 800 AAS).

Os ensaios de absorção atômica foram realizados no Laboratório de Caracterização da Universidade Comunitária de Chapecó – UNOCHAPECÓ.

### 3.3.5 *Análise Reológica*

Para a avaliação do efeito das nanopartículas de óxido de zinco nas propriedades reológicas das tintas foi utilizado um reômetro de pratos paralelos com tensão controlada. A técnica está fundamentada na deformação e no escoamento de corpos sólidos ou fluidos pela ação de um campo deformacional cisalhante.

Com esta técnica foi possível avaliar a influência das nanopartículas de óxido de zinco na viscosidade e no comportamento reológico das tintas aditivadas. Estes resultados foram importantes para o desenvolvimento do trabalho, pois fornecem informações a respeito da facilidade de formação da película durante sua aplicação no substrato. Nas análises foram realizadas avaliações do efeito da taxa de cisalhamento em função da viscosidade, com o objetivo de avaliar o comportamento reológico e a viscosidade das tintas contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco.

Para os testes reológicos foram utilizadas amostras de 50 mL de tintas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de zinco (concentrações supracitadas). Os parâmetros de ensaios foram definidos de acordo com estudos já realizados por Biscarro et al. (2000) e pela norma DIN 53019. O equipamento utilizado é da marca TA Instruments (modelo CSL 500K), com geometria de cilindro concêntrico.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM – do SENAI-SC.

### *3.3.6 Análise de Tempo de Secagem*

O ensaio de tempo de secagem foi realizado para avaliar a influência das nanopartículas de óxido de zinco no tempo de secagem das tintas e na formação dos revestimentos em substratos.

O tempo de secagem foi determinado aplicando um extensor de 100 µm nos revestimentos de tinta acrílica obtidos sobre placas de vidros limpos e desengordurados. Com o auxílio de um cronômetro o tempo foi controlado, desde a aplicação da tinta até a aderência efetiva desta ao vidro. Os ensaios em triplicata seguiram os procedimentos estabelecidos pela norma NBR 15311:2010 e foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM – do SENAI-SC.

### *3.3.7 Análise de Resistência a Abrasão com Pasta Abrasiva (NBR 14940:2010)*

O ensaio de desgaste à abrasão foi empregado para avaliar as influências das nanopartículas de óxido de zinco na resistência à abrasão das películas de tintas secas.

As amostras foram preparadas utilizando um extensor de barra de 175 µm em uma placa de PVC em revestimentos secos por 7 d em temperatura ambiente. As amostras foram colocadas num abrasímetro de lavabilidade, da marca BYK-Gardner (modelo PAG-8100). Inicialmente foram pesadas separadamente 10 g de pasta abrasiva (a base de quartzo e aditivos tensoativos) posta sobre uma escova de *nylon*. A escova é posicionada no centro da bandeja e conectada aos cabos guia. Em seguida, a cartela foi umedecida com 5 ml de água destilada, o marcador foi zerado e o equipamento foi acionado. O ensaio foi finalizado quando for obtido um desgaste na forma de uma linha contínua no sentido da escovação da película. A cada período de 400 ciclos repete-se a pesagem

de mais 10 g de pasta abrasiva e adiciona-se 5 ml de água, assegurando-se de que a escova e o suporte estejam na mesma posição na parada da máquina. O procedimento de ensaios está baseado na norma NBR 14940:2010.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM – do SENAI-SC.

### 3.3.8 *Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo - FEG*

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo foram empregadas para avaliar a presença e tamanhos de poros e de microfissuras na superfície dos revestimentos das tintas acrílicas contendo as nanopartículas de óxido de zinco. Simultaneamente foram realizadas análises com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com a finalidade de avaliar as características da dispersão das nanopartículas de óxido de zinco ao longo dos revestimentos das tintas acrílicas.

Todas as análises foram realizadas nos revestimentos secos de tinta. Estas técnicas consistem na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente. Como resultados, são obtidas micrografias que permitem identificar detalhes morfológicos da superfície (DEDAVID et al., 2007).

As amostras foram preparadas em uma lâmina de vidro esterilizada com dimensões de 5 mm × 5 mm × 3 mm, sendo aplicada às tintas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco com mesmo tempo de secagem. Ainda, as amostras foram recobertas com grafite com o objetivo de torná-las condutoras.

Os ensaios de MEV foram realizados no Laboratório de Nanotecnologia – CEOSP – e os ensaios de FEG foram realizados Laboratório de Polímeros – LPOL – da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

### 3.3.9 *Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC*

Para avaliação da ocorrência de transições de fases cristalinas em função da temperatura e em função da concentração de nanopartículas de zinco foi utilizada a técnica de análise térmica Calorimetria de



Varredura Diferencial (DSC). Esta técnica possibilita analisar a presença e as transformações de fases cristalinas nos revestimentos das tintas aditivadas, verificando se as nanopartículas de óxido de zinco atuaram como agente nucleante, por exemplo.

Para a preparação das amostras foi aplicada, em uma lâmina de vidro esterilizada, uma película da tinta contendo os diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco. Estas amostras foram secas em estufa a temperatura de 25 °C e com iguais tempos de secagem. Após a secagem, os filmes foram removidos da lâmina e triturados em almofariz e conduzidos para as análises de DSC.

As análises de DSC foram realizadas num intervalo de temperatura de 25 °C a 250 °C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e em atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Foram obtidos termogramas durante o aquecimento e resfriamento das amostras de tintas antimicrobianas.

Os ensaios de DSC foram realizados no Laboratório de Polímeros – LPOL – da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

### **3.4 Avaliação do efeito da radiação ultravioleta na integridade microbiológica, química e física da tinta acrílica antibacteriana (ETAPA 4)**

Nesta etapa, as amostras de revestimentos de tintas acrílicas contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco foram submetidas à exposição à radiação ultravioleta. O principal objetivo foi avaliar o efeito do tempo de exposição da tinta antimicrobiana em radiação ultravioleta na propriedade antimicrobiana e na sua integridade física e química. Este ensaio possibilitou simular, em parte, as condições em ambientes reais de aplicação sob exposição da radiação solar.

#### *3.4.1 Exposição à Radiação Ultravioleta*

As amostras de revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco foram submetidas à exposição em radiação ultravioleta com a finalidade de avaliar possíveis alterações nas propriedades físicas, químicas e microbiológicas.

As amostras foram confeccionadas em lâminas de vidro esterilizadas e secas à temperatura de 25 °C pelo período de 24 h. Em seguida, foram submetidas a exposição à radiação ultravioleta por um período de 7 d em uma câmara de envelhecimento UV.

Desta forma, as amostras de revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco, após serem expostas à radiação ultravioleta, foram submetidas às avaliações pelas técnicas de FTIR, DSC, DRX, MEV e Curva de Morte.

A exposição à radiação ultravioleta foi realizada no Laboratório de Materiais da Faculdade de Itapiranga – FAI utilizando uma câmara UV de fabricação própria, com dimensões de 25 cm × 20 cm × 50 cm, com lâmpada UV de 365 nm e com potência de 15 W.

#### *3.4.2 Análise Microbiológica – Curva de Morte (JIS Z 2801:2000)*

A técnica de Curva de Morte foi empregada, conforme norma JIS Z 2801:2000, para avaliação do efeito da exposição à radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco na propriedade antimicrobiana dos revestimentos.

Os procedimentos de preparação de amostras e de execução foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os resultados destes ensaios permitirão avaliar se ocorre alguma alteração na propriedade antibacteriana em função de alguma alteração física ou química das nanopartículas de óxido zinco ou das tintas induzidas pela radiação ultravioleta.

#### *3.4.3 Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR*

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR – foi empregada para avaliação do efeito da exposição à radiação ultravioleta nas características químicas dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco.

Os resultados deste ensaio permitirão avaliar se ocorre fotodegradação da resina acrílica quando exposta a estas condições de radiação UV. Ainda, permitiu verificar se as nanopartículas de óxido zinco ocasionaram aceleração nos processos degradativos da resina polimérica da tinta após seca em substrato.

### *3.4.4 Análise de Difração de Raios-X – DRX*

A técnica de Difração de Raios –X foi empregada para avaliação do efeito da exposição à radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco nas características microestruturais dos revestimentos

Os procedimentos de preparação de amostras, de execução e de parâmetros de ensaios foram os mesmos procedimentos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os resultados destes ensaios permitirão avaliar se ocorre alguma mudança nas microestruturas da tinta aditivada com nanopartículas de óxido de zinco quando comparadas às amostras sem exposição a radiação ultravioleta.

### *3.4.5 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e por Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo - FEG*

Para avaliação do efeito da exposição à radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco nas características dos poros, na formação de microfissuras e nas características morfológicas ao longo do filme de tinta, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo - FEG. Ainda, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao sistema FEG para verificar se houve alteração na composição química nas tintas aditivadas.

Os procedimentos de preparação de amostras, de execução e de parâmetros de ensaios foram os mesmos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os resultados destes ensaios permitirão avaliar se ocorre alguma mudança na porosidade e na formação de fissuras superficiais nas tintas aditivadas, bem como permitiu avaliar a alteração de composição química das tintas aditivadas quando exposta à radiação ultravioleta.

### *3.4.6 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC*

A técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC – foi empregada para avaliação do efeito da exposição à radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco nas fases cristalinas e nas temperaturas de transição dos revestimentos.

Os procedimentos de preparação de amostras, de execução e de parâmetros de ensaios foram os mesmos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os resultados destes ensaios permitirão avaliar mudanças consideráveis na temperatura de transição vítrea, de fusão e de cristalização dos revestimentos com a adição de nanopartículas de óxido de zinco na tinta quando exposta à radiação ultravioleta.

#### *3.4.7 Análise de Termogravimetria – TGA*

A técnica de Termogravimetria – TGA – foi empregada para avaliar o efeito da exposição à radiação ultravioleta na estabilidade térmica dos revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo nanopartículas de óxido de zinco. Os procedimentos de preparação de amostras, de execução e de parâmetros de ensaios foram os mesmos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os procedimentos de preparação de amostras, de execução e de parâmetros de ensaios foram os mesmos procedimentos apresentados na etapa 3 deste trabalho.

Os resultados destes ensaios permitirão avaliar se há mudanças consideráveis na estabilidade térmica da tinta com a adição de nanopartículas de óxido de zinco na tinta após a exposição à radiação ultravioleta.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização microbiológica, físicas e químicas obtidas para a tinta acrílica e revestimentos aditivados com nanopartículas de óxido de zinco.

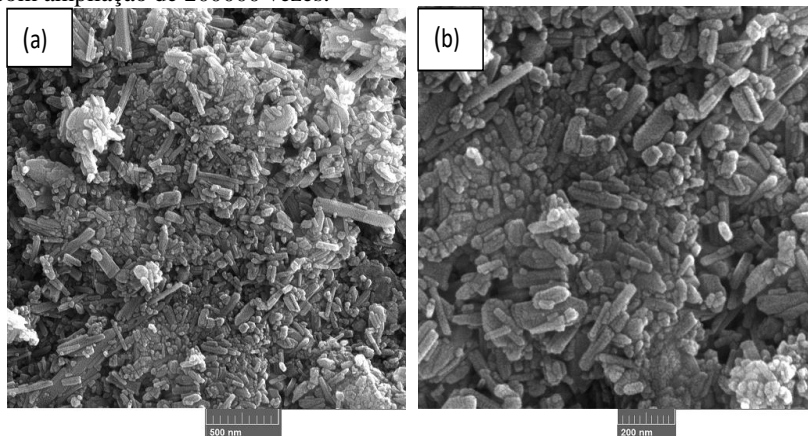
### 4.1 Caracterização das nanopartículas de óxido de zinco – NanoZnO

#### 4.1.1 *Microscopia de eletrônica com emissão de campo – FEG*

A Figura 20 mostra as micrografias obtidas por FEG das nanopartículas de óxido de zinco que foram utilizadas nas formulações das tintas acrílicas. A técnica foi aplicada com o objetivo de avaliar o formato, a distribuição e o tamanho das nanopartículas.

As micrografias indicam que as nanopartículas têm o formato de bastão com dimensões variadas, com diâmetro da ordem de 20 nm. As nanopartículas estão aglomeradas, constituindo estruturas com dimensões micrométricas. O efeito de aglomeração já era esperado pois, segundo Fan et al. (1997), a aglomeração ocorre devido a elevada capacidade de adesão das nanopartículas menores, que têm alta energia superficial, e que favorecem maior atração entre as partículas pelo aumento das forças de atração de van der Waals. Segundo Costa et al. (2006) e Pratsins (1997), as partículas cerâmicas menores que 1  $\mu\text{m}$  tendem a se aglomerar ou agregar e relatam que a agregação ocorre devido à alta energia superficial associada à elevada área de superfície das partículas. Associado ao efeito do tamanho, as nanopartículas de óxido de zinco têm elevada polaridade, o que contribui para a formação de estruturas aglomeradas.

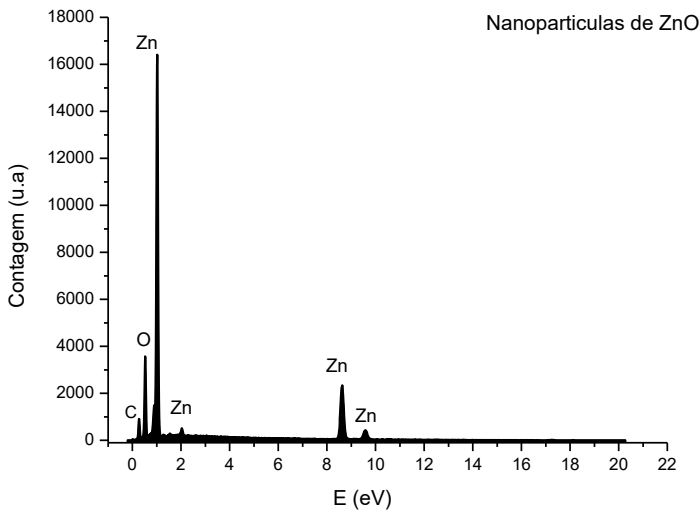
Figura 12 – Micrografias obtidas com FEG para: (a) nanopartículas de óxido de zinco com ampliação de 100000 vezes; (b) nanopartículas de óxido de zinco com ampliação de 200000 vezes.



Fonte: Autor (2016).

A Figura 21 mostra um espectro de Energia Dispersiva – EDS – total de superfície obtido para as nanopartículas de óxido de zinco. Por se tratar de uma técnica semi-quantitativa, foi aplicada com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas estruturas das nanopartículas de ZnO que foram empregadas na formulação das tintas acrílicas.

Figura 13 – Espectro de EDS total de superfície obtido para as nanopartículas de ZnO empregadas nas formulações das tintas acrílicas.



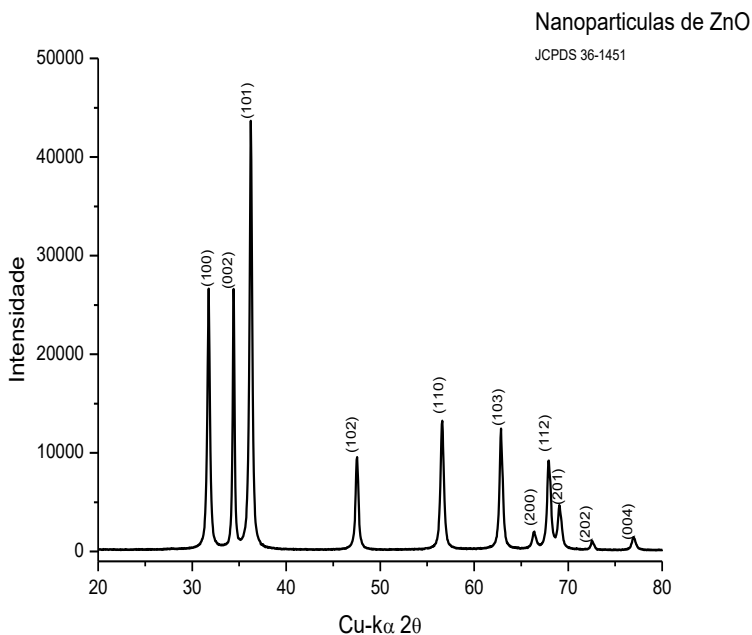
Fonte: Autor (2016).

O espectro de EDS indica a presença significativa de elementos de zinco, oxigênio e carbono na amostra. O elemento carbono é originário dos procedimentos de preparação da amostra para a análise por microscopia, na qual foi empregado grafite com o objetivo de tornar as amostras condutoras. Por sua vez, o zinco e o oxigênio são oriundos da composição química da amostra e contribuem para a comprovação de que as nanopartículas são constituídas por óxido de zinco.

#### 4.1.2 Difração de Raios X – DRX

A Figura 22 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios-X das nanopartículas de óxido de zinco empregadas nas formulações das tintas acrílicas.

Figura 14 – Difratograma de raios X obtido com as nanopartículas de óxido de zinco.



Fonte: Autor (2016).

O difratograma indica a formação de uma fase cristalina com picos e planos cristalinos de difração bem definidos e nanopartículas com elevado grau de cristalinidade. O espectro de difração é característico de uma estrutura hexagonal na forma de bastão, típica da fase wurtzita em óxido de zinco (TOKUMOTO, 2000), de acordo com o cartão da JPDS 36-1451. Todos os picos de difração são oriundos da fase wurtzita e nenhum outro pico é observado, o que demonstra o elevado grau de pureza das nanopartículas de óxido zinco.

O tamanho de cristalito para as nanoestruturas foi calculado utilizando a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), utilizando como pico de referência o de maior intensidade relativo ao plano (101). O valor de tamanho de cristalito determinado foi de 1,99 nm.

Os resultados obtidos com os ensaios de DRX e associados aos ensaios de FEG e EDS comprovam que as nanopartículas



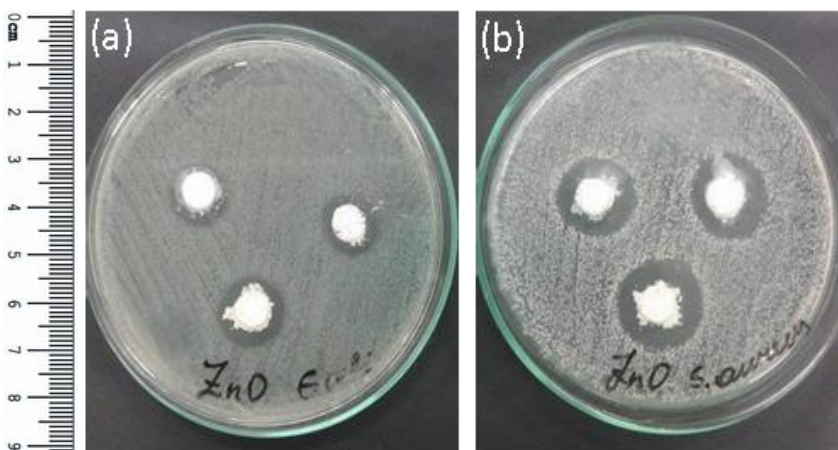
empregadas para a aditivação das tintas acrílicas têm sua estrutura na forma de bastões e estrutura cristalina correspondente à fase de wurtzita de óxido de zinco, além de apresentarem alto grau de pureza.

#### 4.1.3 Ensaio Microbiológico

A análise dos resultados microbiológicos de difusão em ágar realizados com as nanopartículas de óxido zinco comprova a ação antibacteriana com as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. A Figura 23(a) mostra os halos de inibição obtidos com as bactérias *Escherichia coli* e a Figura 23(b) os halos de inibição oriundos dos ensaios com a bactéria *Staphylococcus aureus*. Os halos de inibição têm dimensões significativas (2,1 mm), porém, aqueles com as bactérias *Escherichia coli* são menores (1,3 mm). A diferença entre as dimensões do halo de inibição é devido as bactérias *Escherichia coli* serem microorganismos gram negativos e, por isso, são mais resistentes que as bactérias *Staphylococcus aureus*, que são gram positiva (TORTORA et al, 2005).

Os resultados obtidos vêm de encontro com os estudos realizados por Souza (2015), que demonstram que nanopartículas de óxido de zinco apresentam halo de inibição em concentração igualou superior a 0,1 mg/mL frente a bactéria *Staphylococcus aureus*. Ainda de acordo com Liu et al. (2009), as nanopartículas de óxido de zinco apresentam efeito bactericida frente a bactéria *Escherichia coli*, sendo que a eficiência de morte depende da concentração das nanopartículas de óxido de zinco.

Figura 15 – Resultados microbiológicos dos testes de difusão em ágar com as nanopartículas de óxido de zinco com as bactérias: (a) *Escherichia coli* (gram negativa) e (b) *Staphylococcus aureus* (gram positivas).



Fonte: Autor (2016).

Os ensaios microbiológicos comprovam a atividade antibacteriana das nanopartículas de óxido de zinco e, por isso, potencializam a aplicação das nanopartículas de óxido de zinco como um possível aditivo antimicrobiano para as tintas acrílicas.

## 4.2 Caracterização das tintas acrílicas contendo nanopartículas de óxido de zinco

### 4.2.1 Ensaio Microbiológico

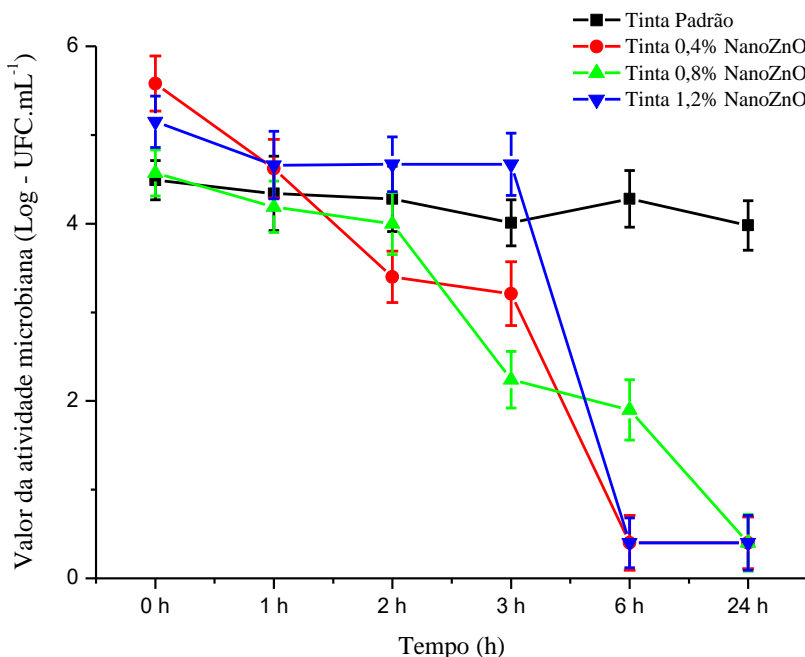
Os testes microbiológicos de curva de morte foram realizados com revestimentos de tinta acrílica aditivada com nanopartículas de óxido zinco e com o objetivo de avaliar a presença da atividade antibacteriana na superfície.

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de morte bacteriana obtidas com amostras de revestimentos obtidas com tinta acrílica padrão (sem nanopartículas de óxido de zinco) e com revestimentos obtidos com tinta acrílica formulada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco. Os resultados comprovam a presença da atividade antibacteriana na superfície dos revestimentos e com ótima

eficiência na eliminação das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

A redução do número de colônias bacterianas pelos revestimentos contendo as nanopartículas de óxido de zinco ocorre rapidamente e é dependente da concentração de nanopartículas empregadas na formulação da tinta acrílica. Por sua vez, com a tinta padrão a redução na quantidade de colônias bacteriana em 24 h é praticamente desprezível.

Figura 16 – Resultado microbiológico da curva de morte para revestimentos obtidos com tinta padrão (sem nanopartículas) e com revestimentos obtidos com tinta acrílica aditivada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco. Bactéria *Escherichia coli*.

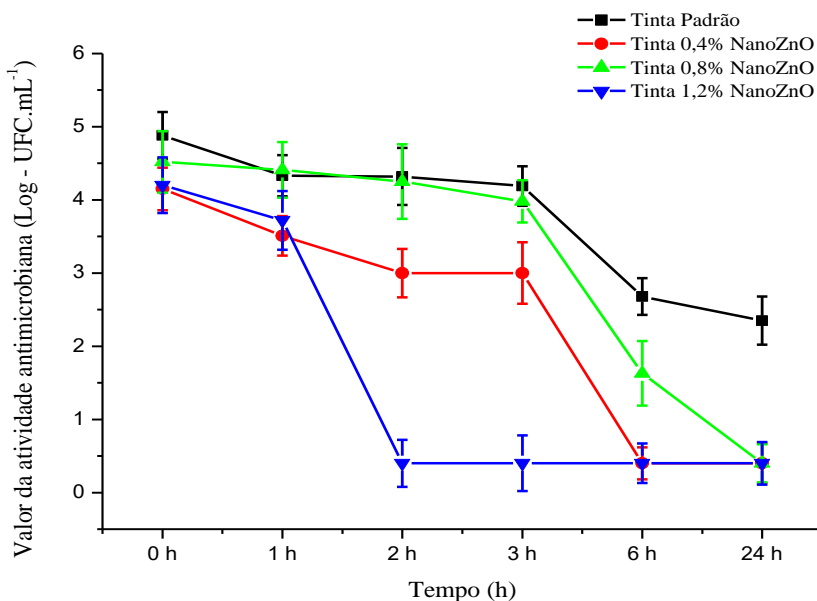


Fonte: Autor (2016).

A Figura 25 mostra as curvas de morte bacterianas obtidas com as bactérias *Staphylococcus aureus* com os revestimentos padrão e

aditivados com as nanopartículas de óxido de zinco. De forma similar as bactérias *Escherichia coli*, a redução na quantidade de colônias bacterianas é rápida em relação ao revestimento obtido com a tinta acrílica padrão.

Figura 17 – Resultado microbiológico da curva de morte para revestimentos obtidos com a tinta acrílica padrão (sem nanopartículas) e com tinta acrílica aditivada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco. Bactéria *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor (2016).

A atividade antibacteriana é notória para os revestimentos obtidos com a tinta acrílica contendo nanopartículas de óxido de zinco em suas formulações. Para todas as condições de concentração de nanopartículas, a redução em 24 h das unidades formadoras de colônias bacterianas pelos revestimentos de tinta acrílica é superior a 99,90 %, tanto para as bactérias gram positivas como para as gram negativas.

Com as bactérias gram negativas, os revestimentos contendo 1,2% em massa reduziram em mais de 99,90 % as unidades formadoras de colônias bacterianas em apenas 6 horas. Com as bactérias gram

positivas, os revestimentos formulados com 1,2 % em massa de nanopartículas também reduziram em mais de 99,90 % as unidades formadoras de colônias bacterianas em 2 h. Estes resultados vêm de encontro com os estudos realizados por Kamal et al. (2015), utilizando 3% de nanopartículas de óxido de zinco em emulsão acrílica, obteve redução similares. Ainda, trabalhos realizados por Costa et al. (2014), utilizando nanopartículas de óxido de zinco e prata em tinta epóxi demonstraram uma redução de 99,99% das unidade formadora de colônia de *Escherichia coli* e *Staphylococcus áureos*.

A diferença no efeito bactericida deve-se à estrutura dos organismos bacterianos. Logo, é possível considerar que, para ambos os micro-organismos, o efeito antimicrobiano é excelente.

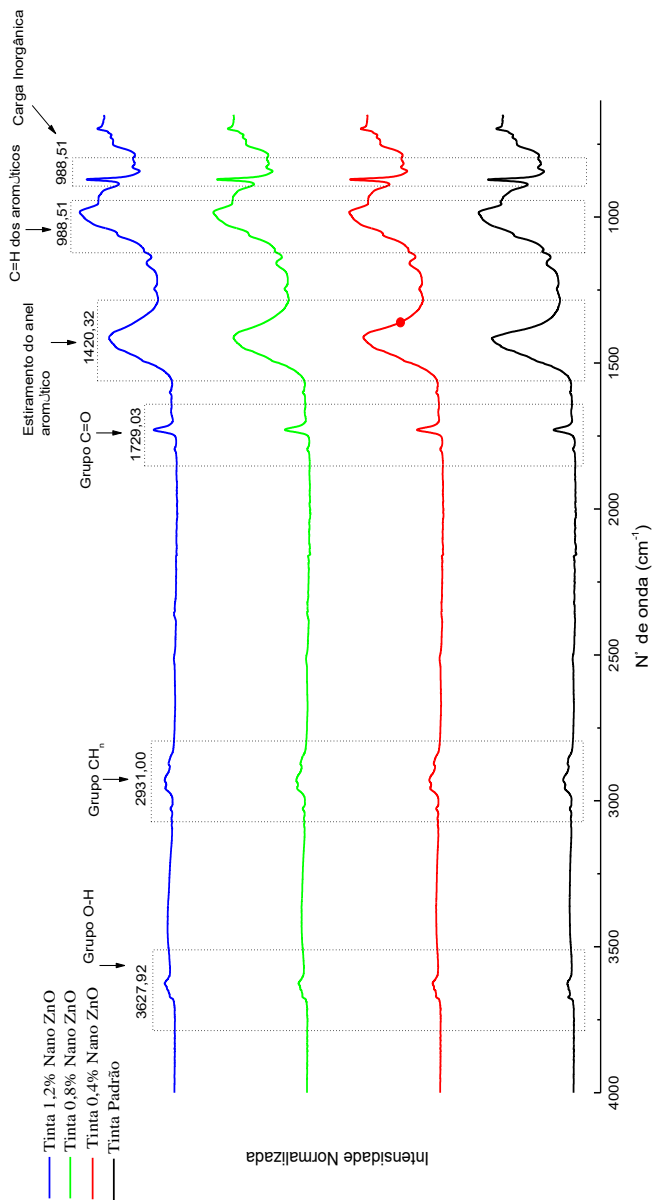
#### 4.2.2 *Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR*

A Figura 26 mostra os espectros de FTIR, no intervalo de número de onda de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , obtidos com as amostras de revestimentos de tinta acrílica padrão e de tinta acrílica contendo diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.

O espectro apresenta bandas características dos componentes da tinta. De acordo com Batista (2004), a banda no comprimento de onda de  $1729,03\text{ cm}^{-1}$  é relativa ao grupo funcional C=O. A banda em  $1420,32\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento dos anéis aromáticos presentes nos compostos da tinta. Em  $988,51\text{ cm}^{-1}$ , a banda é característica do grupo funcional C-H dos anéis aromáticos. De acordo com Rodrigues (2012), em  $871,58\text{ cm}^{-1}$  a banda está relacionada aos modos vibracionais da calcita ou de outros materiais inorgânicos utilizados como carga inorgânica ou para o ajuste da viscosidade da tinta acrílica. No número de onda de  $3627\text{ cm}^{-1}$ , a banda é característica ao grupo funcional O-H da água e de outros componentes e, em  $2931\text{ cm}^{-1}$ , aos grupos funcionais  $\text{CH}_n$ .

A formulação das tintas contém inúmeros compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Todos os grupos funcionais apresentados pelos espectros de FTIR estão presentes em mais de um componente da tinta (BATISTA, 2004). Assim, as análises por FTIR não são tão simples, porém, são úteis para verificar se ocorrem interações químicas ou físicas entre as nanopartículas de óxido de zinco e dos demais compostos da formulação da tinta acrílica padrão.

Figura 18 – Espectros de infravermelho obtidos com a tinta acrílica padrão e com as tintas aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.



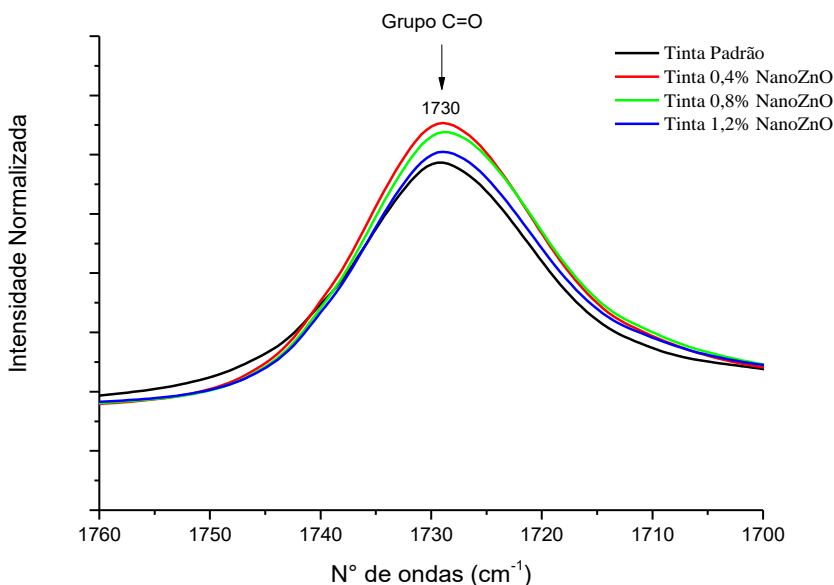
Fonte: Autor (2016).

Os resultados dos espectros de FTIR não indicam mudanças significativas para os revestimentos obtidos com a tinta padrão e para os revestimentos contendo nanopartículas de óxido de zinco. Estas características são indicadores de que não ocorre interações químicas significativas entre as nanopartículas e os componentes da tinta de acrílico padrão a ponto de modificarem as estruturas químicas dos constituintes da tinta.

A Figura 27 mostra detalhes do espectro de FTIR na região de  $1760\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , com destaque na banda característica do modo vibracional do grupo carbonila C=O. Este grupo funcional é importante no estudos das moléculas poliméricas, pois, de acordo com De Paoli (2008), é um dos grupos químicos que sofre grandes modificações durante os processos de degradação das moléculas orgânicas. Assim, é muito empregado como um padrão ou indicador da ocorrência de efeitos degradativos das tintas. Pode, então, ser utilizado como padrão para a avaliação da ocorrência de degradação induzida pelas nanopartículas de óxido de zinco dos componentes orgânicos constituintes da tinta acrílica padrão.

Os resultados fornecem fortes indicativos que, com a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco na formulação da tinta acrílica padrão, não ocorrem alterações significativas na intensidade do pico característico do grupo C=O, nem deslocamento no número de onda associado ao mesmo pico. Observa-se ainda uma pequena variação na intensidade do grupo funcional C=O ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), podendo ser resultado de erros atrelados a preparação da amostra durante o ensaio. Esta característica é um indicativo que, em condições ambientais normais, as nanopartículas de óxido de zinco não favorecem reações de degradação dos componentes da tinta padrão.

Figura 19 – Espectros de FTIR com detalhes na região de número de onda entre  $1760\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  obtidos com revestimentos de tinta acrílica padrão e tintas aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.



Fonte: Autor (2016).

Este resultado é muito importante, pois apresenta um indicativo que as nanopartículas de óxido de zinco agregam a propriedade antimicrobiana sem comprometer quimicamente os componentes da tinta.

#### 4.2.3 Análise de Difração de raios X – DRX

A Figura 28 apresenta os difratogramas e os raios-x obtidos com as nanopartículas de óxido de zinco, com os revestimentos de tinta acrílica padrão e com os revestimentos com tinta acrílica aditivada com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco.

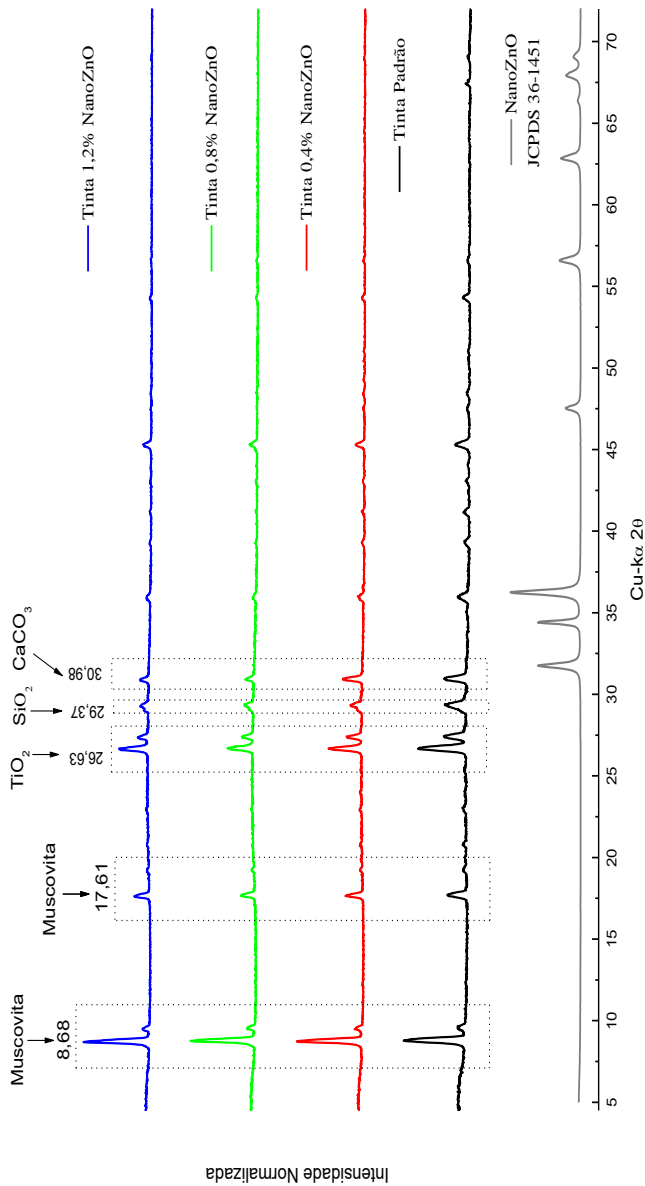
Os difratogramas apresentam os picos característicos dos componentes da tinta. De acordo com Souto (2008), o pico em  $30,98^\circ$  é característico do carbonato de cálcio. Para Magalhães (2014), o pico em



29,37° é característico da sílica. Para Saleiro et. al. (2010), o pico em 26,63° é característico do dióxido de titânio. De acordo com Secco (2009), os picos em 17,61° e em 8,68° são característicos do mineral muscovita. Ambos os minerais são utilizados como cargas na fabricação de tintas acrílicas à base de água.

O difratograma mostra que não houve alteração significativa na microestrutura da tinta acrílica padrão devido à incorporação das nanopartículas de óxido de zinco. Em virtude das baixas concentrações empregadas de nanopartículas de óxido de zinco na formulação das tintas acrílicas, não é possível visualizar picos característicos das fases de wurtzita das nanopartículas de óxido de zinco.

Figura 20 – Difratogramas de raios-x obtidos com nanopartículas de óxido de zinco, revestimentos de tinta acrílica padrão e revestimentos de tinta acrílica contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco.



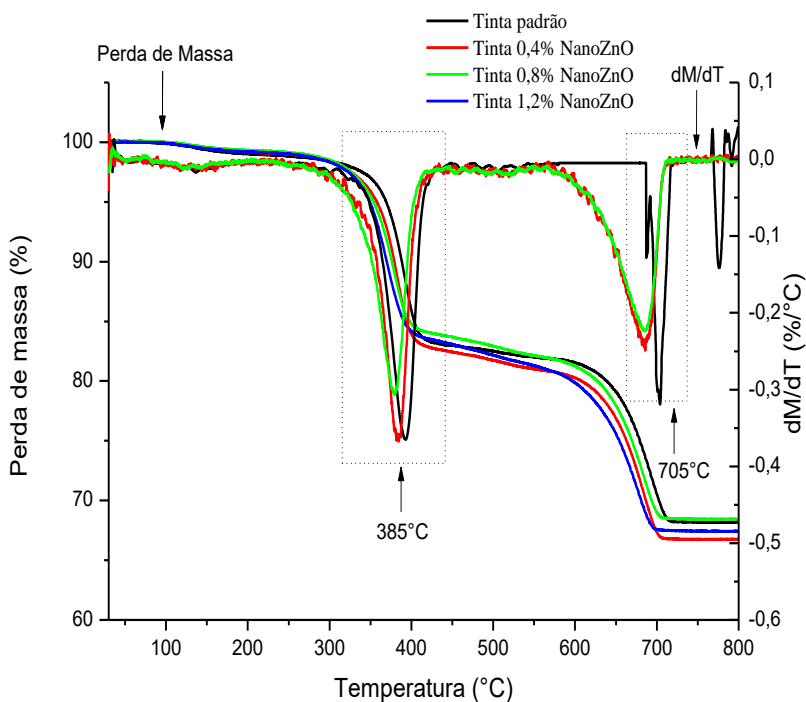
Fonte: Autor (2016).

Os resultados obtidos com os ensaios de DRX, associados com os resultados de FTIR e aos de curva de morte, demonstram que as nanopartículas de óxido de zinco conferem a propriedade antimicrobiana aos revestimentos de tinta acrílica sem agir como agente nucleante, não alterando significativamente a sua microestrutura.

#### 4.2.4 Análise por Termogravimetria - TGA

A Figura 30 mostra os diagramas de perda de massa em função da temperatura dos revestimentos de tinta acrílica padrão e dos revestimentos de tinta acrílica contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco nas suas formulações.

Figura 21: Termogramas de TG para a tinta padrão e aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.



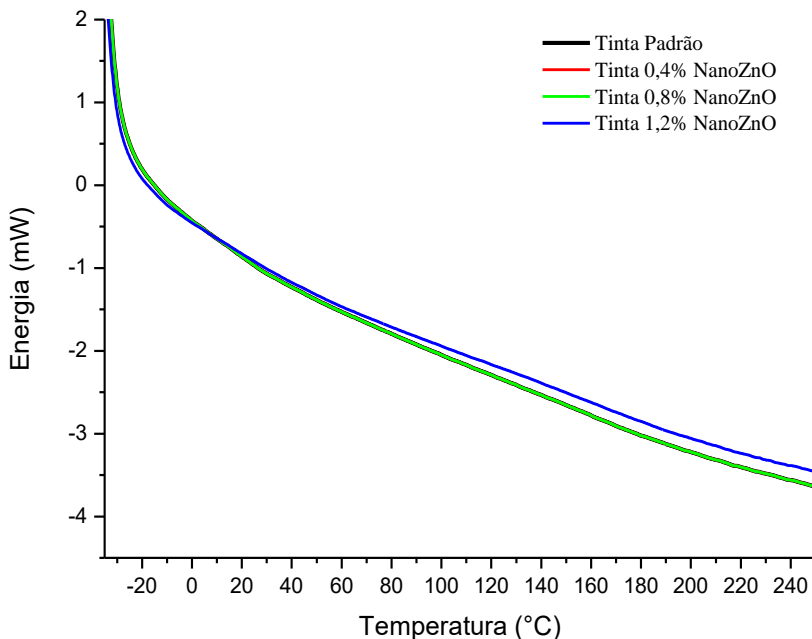
Fonte: Autor (2016).

De acordo com os termogramas, conforme esperado, não há mudanças significativas no comportamento térmico dos revestimentos de tintas acrílicas contendo nanopartículas de óxido de zinco em relação ao revestimento de tinta acrílica padrão. Todos os termogramas apresentam picos característicos de perda de massa em 385 °C associados com as reações de termodegradação, com massa residual entre 83% e 84%. Picos de perda de massa são observados em 705 °C, característicos das reações de calcinação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente na formulação das tintas, seguido da massa residual entre 66% a 68%. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Reis (2011), que relatam a temperatura de degradação da resina acrílica em 386 °C, e por estudos realizados por Liptay (1971) e Wendlandt (1974) que relatam a calcinação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente em tintas acrílicas ocorrendo entre 600 °C e 800 °C.

#### 4.2.5 *Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC*

A Figura 29 mostra os termogramas obtidos com a análise de DSC para os revestimentos da tinta acrílica padrão e para os revestimentos das tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco. O termograma obtido para o revestimento de tinta acrílica padrão e aqueles obtidos com revestimentos contendo nanopartículas de óxido de zinco apresentaram características semelhantes quando submetidos ao aquecimento.

Figura 22: Termogramas de DSC e suas diferenciais para a tinta padrão e para as aditivadas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.



Fonte: Autor (2016).

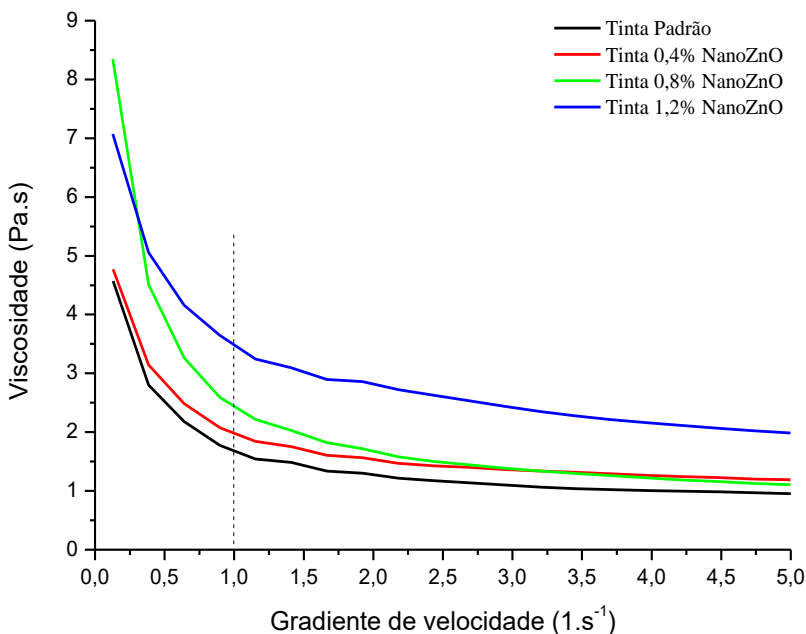
No intervalo de temperatura estudado, não são observadas transições de primeira ordem durante o aquecimento, um indicador de que não ocorrem mudanças de fases da estrutura cristalina dos revestimentos de tinta acrílica. As nanopartículas de óxido de zinco não atuam como agentes de nucleação e não induzem efeitos de cristalização da matriz polimérica constituída pela resina acrílica. A resina acrílica tende a constituir uma matriz amorfa no estado sólido e com a incorporação das nanopartículas de óxido de zinco não são observadas mudanças significativas. Esta constatação é importante e corrobora com os resultados de difração de raios-x para os revestimentos de tinta acrílica de que as nanopartículas de óxido de zinco, nas concentrações avaliadas, não modificam de forma significativa a matriz acrílica dos revestimentos.

A partir dos resultados obtidos por DSC, associados com os resultados de FTIR, TGA e DRX, é possível comprovar que a incorporação das nanopartículas de óxido de zinco nas formulações das tintas acrílicas não proporciona alterações microestruturais e químicas significativas nos revestimentos da tinta.

#### 4.2.6 *Ensaio Reológico*

A Figura 31 mostra o diagrama que relaciona a viscosidade da tinta acrílica em função do gradiente de velocidade em condições de escoamento da tinta acrílica padrão e das tintas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco obtido com a técnica de viscosimetria rotacional em gradiente de velocidade de  $1,0.s^{-1}$ , conforme previsto pela norma DIN 53019.

Figura 23: Diagrama relacionando a viscosidade com o gradiente de velocidade em testes de viscosimetria rotacional para a tinta acrílica padrão e para as tintas acrílicas contendo diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco nas formulações.



Fonte: Autor (2016).

A partir da análise por viscosimetria é possível observar que a incorporação das nanopartículas de óxido de zinco não altera o comportamento reológico das tintas acrílicas. Este comportamento é característico de um comportamento pseudoplástico para o escoamento estando de acordo com os estudos relatados por Hare et al. (2001) e Rodrigues et al. (1999) com tintas acrílicas, que demonstram que, na maioria das formulações, as tintas acrílicas apresentam o comportamento pseudoplástico para o seu escoamento.

Com o aumento da concentração das nanopartículas de óxido de zinco, a viscosidade das tintas acrílicas aumenta gradativamente. Para a amostra padrão, a viscosidade absoluta determinada é de 1,78 Pa.s, enquanto para a formulação 0,4% de nanopartículas é de 2,07 Pa.s. Para

as formulações contendo 0,8% e 1,2 %, a viscosidade absoluta determinada é de 2,59 Pa·s e de 3,65 Pa·s, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 04: Valores da viscosidade absoluta determinados para a tinta acrílica padrão e para as tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.

Parâmetros	Amostras			
	Tinta Padrão	Tinta com 0,4% ZnO	Tinta com 0,8% ZnO	Tinta com 1,2% ZnO
Viscosidade absoluta (Pa·s)	1,78	2,07	2,59	3,65

Fonte: Autor (2016).

O aumento da viscosidade das tintas acrílicas pode ter ocorrido pelo fato das nanopartículas de óxido de zinco apresentarem um caráter higroscópico que favorece a adsorção das moléculas de água disponíveis na formulação do sistema e proporciona o aumento da viscosidade absoluta das tintas. Exemplo deste comportamento para as nanopartículas de óxido de zinco são os estudos relatados por Huang et al. (2013), que demonstram que as nanopartículas de óxido de zinco são utilizadas como agentes adsorventes de água devido aos seus sítios ativos distribuídos em sua superfície e que se comportam como ácidos de Lewis. Outros estudos realizados por Krishnakumar et al. (2009) demonstraram que, em geral, nanoestruturas apresentam características higroscópicas.

Desta forma, as nanopartículas de óxido de zinco alteram a viscosidade absoluta das tintas, sendo necessário para aplicação a nível industrial a realização de estudos para ajustes de formulação para obter a viscosidade adequada para uma adesão no substrato.

#### 4.2.7 *Tempo de secagem dos revestimentos – Norma NBR 15311:2010*

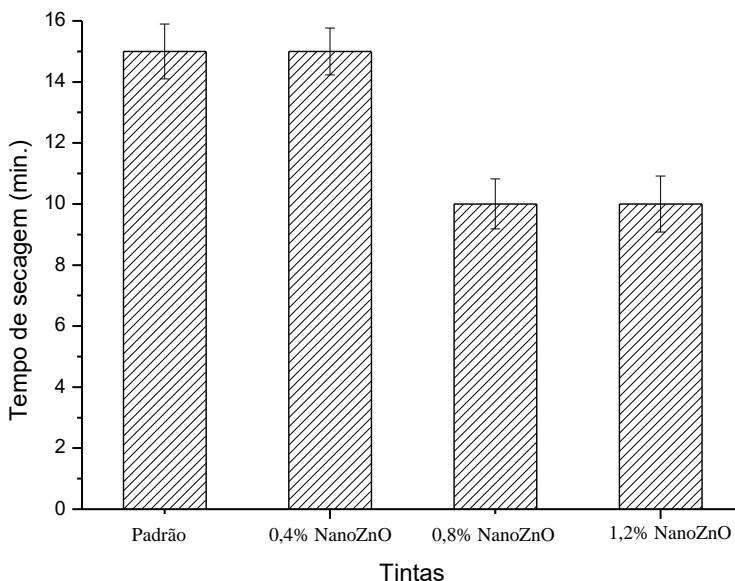
A Figura 32 mostra valores dos tempos de secagem determinados para os revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.

Os revestimentos de tinta acrílica padrão e contendo 0,4 % de nanopartículas de óxido de zinco apresentaram o mesmo valor de tempo



médio de secagem, isto é, 15 min. Para os revestimentos contendo 0,8% e 1,2% de nanopartículas de óxido de zinco o tempo médio de secagem foi de 10 min.

Figura 24: Valores de tempo de secagem dos revestimentos de tinta padrão e de revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes concentrações de NanoZnO. NBR 15311:2010.



Fonte: Autor (2016).

Com concentrações superiores a 0,4% de nanopartículas, o tempo médio de secagem das tintas acrílicas é reduzido. Este efeito é devido ao fato das nanoestruturas de óxido de zinco reterem a água disponível nos revestimentos e, com isso, favorecerem o processo de coalescência da resina polimérica, mecanismo responsável pela formação do filme seco (CARRANQUINHA, 2011).

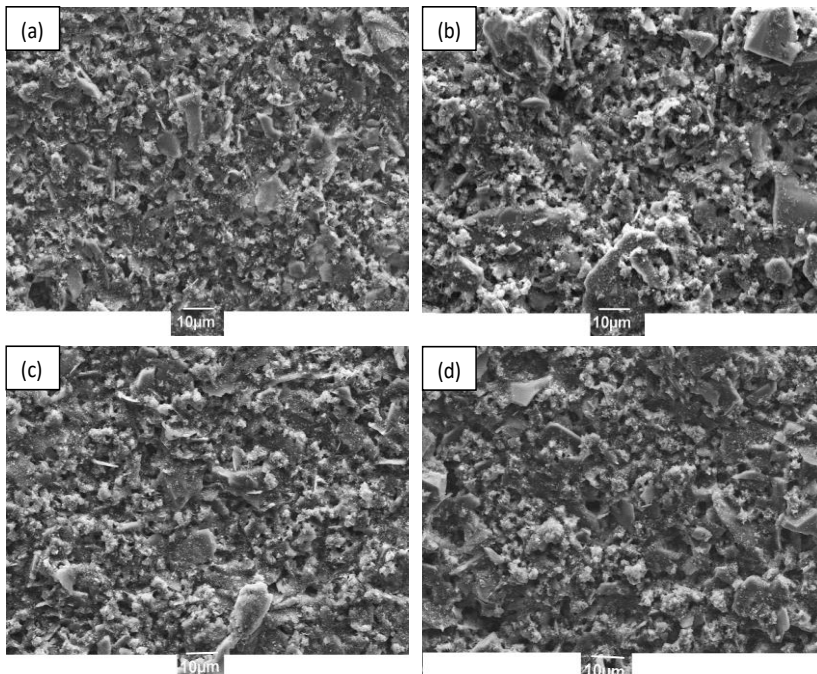
Assim, a partir dos resultados obtidos do ensaio de tempo de secagem, é possível atribuir às nanopartículas de óxido zinco o caráter de agente secante secundário dos revestimentos de tinta acrílica, porém sem causar alterações microestruturais dos revestimentos.

#### 4.2.8 *Características Morfológicas - Microscopia eletrônica de varredura - MEV*

A Figura 33 mostra as micrografias obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura dos revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.

As micrografias de MEV indicam que, com o aumento do percentual de nanopartículas, não ocorre alterações significativas nas características morfológicas das superfícies dos revestimentos. Não são observadas microfissuras superficiais e nem aumento de porosidade significativo nos revestimentos. De modo geral, as características morfológicas das superfícies não são afetadas com a adição das nanopartículas de óxido de zinco.

Figura 25: Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes para: (a) tinta acrílica padrão; (b) tinta acrílica com 0,4% de nanopartículas de óxido de zinco; (c) tinta com 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco e (d) tinta com 1,2% de nanopartículas de óxido de zinco.



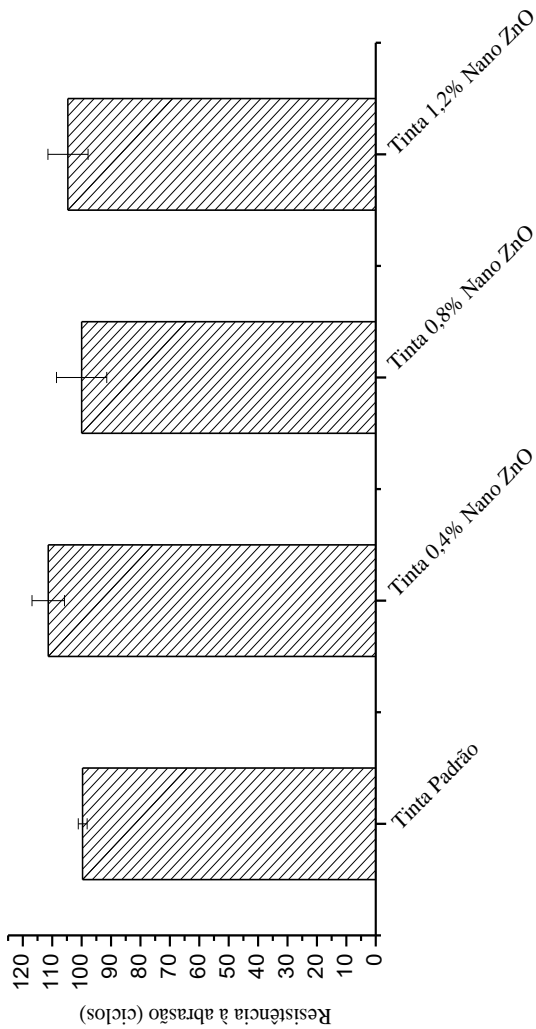
Fonte: Autor (2016).

#### 4.2.9 *Ensaios de desgaste a abrasão dos revestimentos – Norma NBR 14940:2010*

A Figura 34 mostra os resultados obtidos dos ensaios de desgaste à abrasão realizados com os revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco.

O revestimento de tinta acrílica padrão resistiu a um valor médio de 99,65 ciclos de resistência à abrasão. As amostras contendo 0,4%, 0,8 % e 1,2 % de nanopartículas de óxido de zinco apresentaram as resistências a abrasão de 111,54 ciclos, 100,05 ciclos e de 104,55 ciclos, respectivamente.

Figura 26: Valores de resistência à abrasão determinados para os revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco. Norma NBR 14940:2010.



Fonte: Autor (2016).

A partir do método de teste estatístico de Duncan, é possível concluir que a concentração de nanopartículas de óxido de zinco nos revestimentos não é um fator estatisticamente significativo, com limite de confiabilidade de 95 %. Logo, a resistência ao desgaste do revestimento de tinta acrílica não é afetada pelas nanopartículas de óxido de zinco nas concentrações avaliadas. Embora as cargas e os pigmentos, como o óxido de zinco, proporcionem aumento da resistência à abrasão dos revestimentos secos das tintas (Neto, 2007), devido às concentrações de nanopartículas de óxido serem pequenas, este efeito não foi observado.

#### *4.2.10 Ensaio de migração específica com os revestimentos*

A Figura 35 mostra os resultados obtidos com ensaios de migração específica de espécies de zinco realizados com a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica para os revestimentos de tinta acrílica padrão e para os revestimentos de tintas acrílicas formuladas com diferentes percentuais de nanopartículas de óxido de zinco. Os ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a migração específica de espécies de zinco em meio aquoso dos revestimentos secos das tintas.

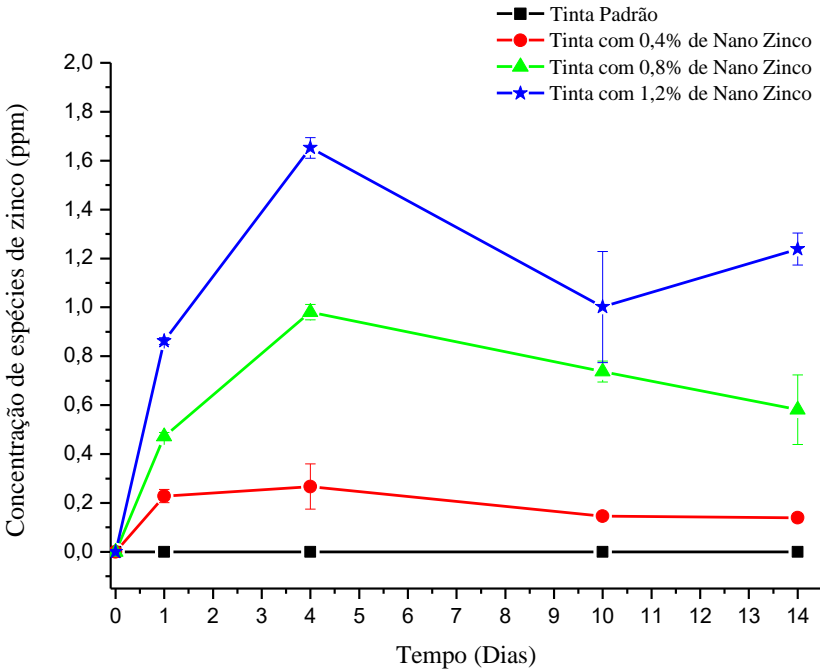
Os resultados indicam que todas as amostras de revestimentos contendo nanopartículas de óxido de zinco liberam espécies de zinco e com o aumento da quantidade até o quarto dia de ensaio. Com os revestimentos obtidos com a tinta acrílica padrão não foram detectadas espécies de zinco em concentrações significativas durante os 14 d de ensaios.

Nos períodos de tempos iniciais, o gradiente de concentração de espécies de zinco entre as superfícies dos revestimentos e a solução teste (água) é muito grande, o que favorece a difusão das espécies de zinco para o meio aquoso. Estas condições simulam situações muito críticas de exposição dos revestimentos de tinta acrílica antimicrobianos e as maiores taxas de liberação das espécies de zinco a partir das superfícies.

A partir do quarto dia de ensaios, é observada uma pequena redução na concentração das espécies de zinco no meio aquoso. Esta característica deve-se, provavelmente, pela presença de mecanismos de adsorção das espécies de zinco em solução pelos revestimentos. Uma vez estabelecido o gradiente de concentração de equilíbrio, a taxa de liberação das espécies de zinco é igualada pela taxa de adsorção pelas

superfícies dos revestimentos e a concentração de espécies de zinco no meio aquoso apresentam valores constantes.

Figura 27 – Concentração de espécies de zinco detectadas em solução aquosa em função do tempo de ensaios com revestimentos obtidos com tinta acrílica padrão e com tintas acrílicas contendo em sua formulação diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco, em área de contato de 156 mm<sup>2</sup> com volume de água de 50 mL.



Fonte: Autor (2016).

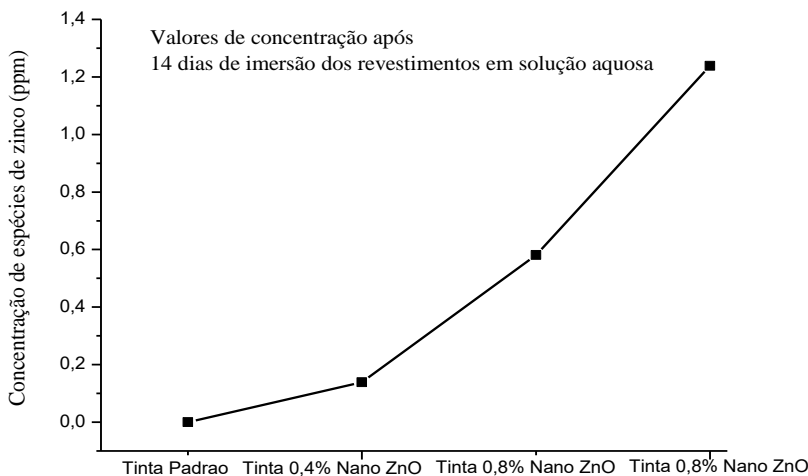
As amostras de revestimentos contendo 1,2% de nanopartículas de óxido zinco apresentaram maior concentração de liberação de espécies de zinco até o quarto dia de ensaio (1,65 ppm). As amostras de revestimentos contendo 0,8% e 0,4% de nanopartículas apresentaram como maior concentração de liberação 0,98 ppm e 0,29 ppm, respectivamente. A redução na quantidade de espécies de zinco liberadas dos revestimentos em função da redução da concentração de nanopartículas na formulação era esperado, considerando que, com

menores concentrações nos revestimentos, os gradientes de concentração com a solução de ensaio são menores e a taxa de liberação também é menor.

A Figura 36 mostra a concentração de espécies de zinco liberadas pelos revestimentos em função da concentração de nanopartículas na formulação das tintas após 14 d de ensaios. Os resultados mostram o aumento gradativo da quantidade de espécies de zinco liberada em solução em relação à quantidade de nanopartículas na formulação das tintas acrílicas.

Os testes de migração mostram que os valores máximos de concentração de espécies de zinco em solução aquosa liberados pelos revestimentos obtidos com a tinta acrílica contendo nanopartículas de óxido de zinco são inferiores aos valores máximos permitidos pela normativa da ANVISA RDC 17/2002, que estabelece o limite específico máximo de espécies de zinco de 25 ppm.

Figura 28 – Migração específica de espécies de zinco de revestimentos obtidos com tintas acrílicas contendo diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de zinco após a imersão por 14 d de imersão em meio aquoso.



Os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica na utilização de nanopartículas de óxido como agente antimicrobiano para

aplicação em tintas acrílicas. Observa-se que não há alterações significativas nas propriedades físico-químicas das tintas.

### **4.3 Testes de exposição em radiação ultravioleta dos revestimentos de tinta acrílica contendo nanopartículas de óxido de zinco**

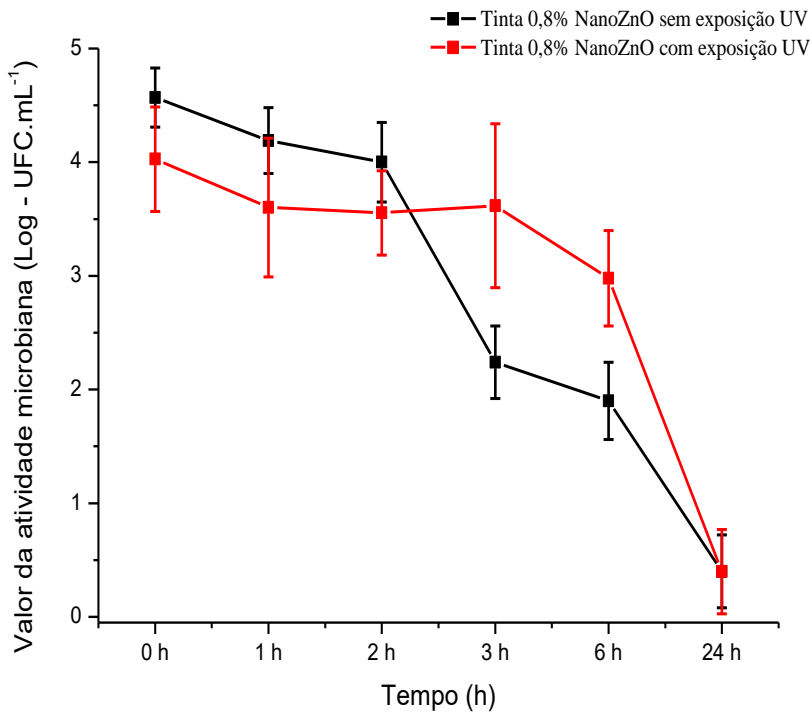
Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização microbiológica, física e química dos revestimentos obtidos com tintas acrílicas contendo nanopartículas de óxido de zinco após a exposição em radiação ultravioleta. Foram realizados testes com revestimentos obtidos com tinta acrílica padrão (sem nanopartículas) e com revestimentos obtidos com tinta acrílica contendo na sua formulação 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco. Esta concentração foi definida considerando a boa atividade antibacteriana destes revestimentos e por apresentar custo de incorporação possivelmente viável.

#### *4.3.1 Ensaio Microbiológico para os revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta – Curva de Morte*

Os resultados microbiológicos de curva de morte com os revestimentos de tintas contendo 0,8 % de nanopartículas de óxido de zinco expostos à radiação ultravioleta são mostrados nas Figuras 37 e 38 para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente. Para ambas as bactérias, os resultados microbiológicos comprovam que a eficiência antimicrobiana do revestimento após a exposição à radiação ultravioleta não é alterada significativamente. A redução do número de unidades formadoras de colônias bacterianas pelos revestimentos, mesmo após a exposição à radiação ultravioleta, continua sendo rápida, demonstrando que a taxa de morte pelo efeito antimicrobiano do revestimento tem uma pequena redução pelo efeito da radiação UV, porém após 24 h de contato com a superfície, ocorre a redução de 99,90% das bactérias para ambas as situações.

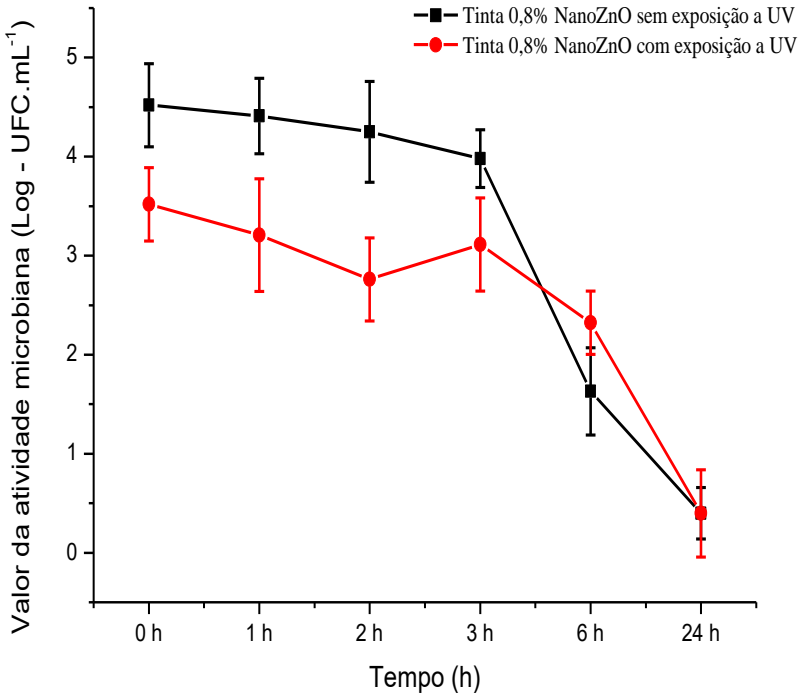


Figura 29 – Curvas de morte obtidas com revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco sem e após a exposição à radiação ultravioleta. Testes realizados com *Escherichia coli*.



Fonte: Autor (2016).

Figura 30 – Curva de morte para a tinta contendo 0,8% de NanoZnO sem e com exposição à radiação ultravioleta frente a bactéria *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor (2016).

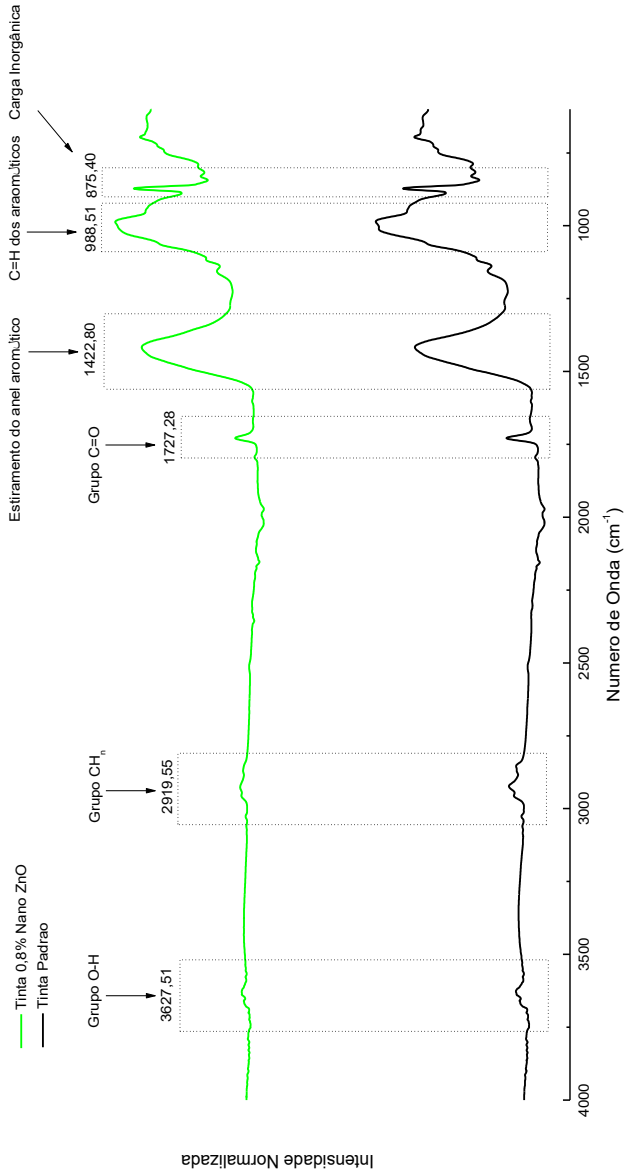
#### 4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR com os revestimentos expostos à radiação ultravioleta

A Figura 39 mostra os resultados obtidos com FTIR com os revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8 % de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta. As análises com FTIR foram realizadas com o objetivo de avaliar a existência de efeitos das nanopartículas de óxido de zinco sob influência da radiação ultravioleta nos revestimentos. As avaliações foram realizadas considerando, principalmente, os modos vibracionais do grupo funcional C=O (carbonila). Alterações na quantidade deste grupo podem

representar degradação das resinas poliméricas, podendo causar prejuízos nas propriedades óticas e mecânicas dos revestimentos (DE PAOLI, 2008).

O espectro de FTIR para o revestimento contendo nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta apresenta bandas características dos componentes da tinta similares às bandas do espectro dos revestimentos de tinta acrílica padrão sem a exposição à radiação. A banda no comprimento de onda de  $1729,03\text{ cm}^{-1}$  é relativa ao grupo funcional C=O. A banda em  $1420,32\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento dos anéis aromáticos dos compostos da tinta. Em  $988,51\text{ cm}^{-1}$ , a banda é característica ao grupo funcional C=H dos aromáticos (BATISTA, 2004). De acordo com Rodrigues (2012), em  $871,58\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda relacionada aos modos vibracionais da calcita ou de outro material inorgânico utilizado na fabricação da tinta na forma de carga inorgânica. Para o número de onda de  $3627\text{ cm}^{-1}$ , identifica-se a banda característica do grupo funcional OH e, em  $2931\text{ cm}^{-1}$ , a banda dos grupos funcionais  $\text{CH}_n$ .

Figura 31 – Espectros de infravermelho obtidos com os revestimentos de tinta acrílica padrão e tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta por 7 d.

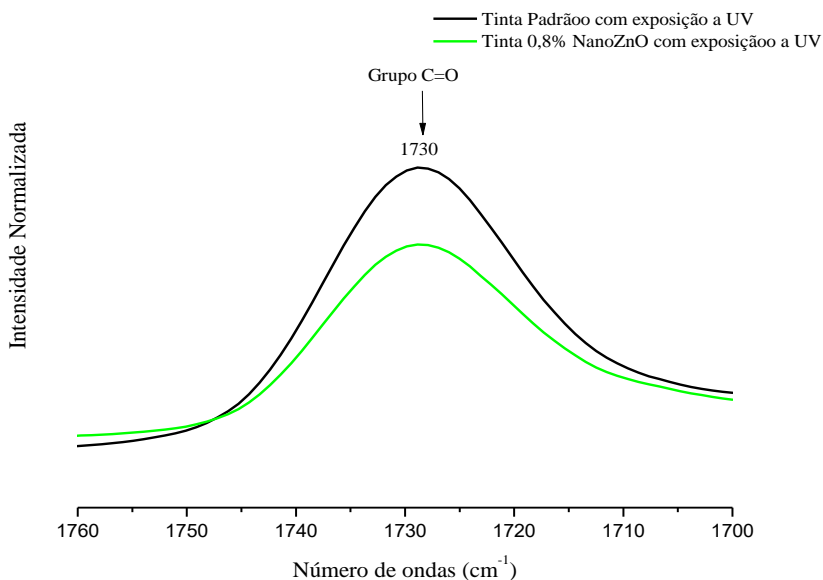


Fonte: Autor (2016).

Da comparação entre os espectros de infravermelho, é possível identificar que os modos vibracionais do grupo funcional C=O ( $1727,28 \text{ cm}^{-1}$ ) sofrem modificações significativas. A Figura 40 mostra em detalhe a comparação dos FTIR's na região de número de onda correspondente aos modos vibracionais dos grupos carbonila.

Este resultado demonstra a possibilidade que os revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco apresentam maior resistência à degradação pela radiação ultravioleta, pois o pico característico do grupo carbonila (C=O) tem maior intensidade para os revestimentos de tinta acrílica padrão quando comparado aos revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco. De acordo com Paoli (2008), os grupos funcionais químicos mais afetados pelos processos fotoquímicos nas moléculas orgânicas são as ligações C=C, os anéis aromáticos  $\text{C}_6\text{H}_5$  e o grupo carbonila C=O.

Figura 32 – Espectros de infravermelho obtidos com revestimento de tinta acrílica padrão e com revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco.



Fonte: Autor (2016).

Os resultados de FTIR indicam que nanopartículas de óxido de zinco podem estar atuando como agentes de proteção da resina acrílica da tinta, diminuindo o efeito da degradação dos revestimentos pela ação da radiação ultravioleta. Este efeito pode estar associado ao fato do óxido de zinco apresentar características de absorvedor de radiação ultravioleta. Trabalhos realizados por Lambourne (1987) relatam que o óxido de zinco reduz os efeitos de fotodegradação pela radiação ultravioleta em polímeros e, por isso, podem ser considerados bons absorvedores de UV e bons bloqueadores de radicais livres. De acordo com Moballegh et al. (2007), os absorvedores UV absorvem a energia da radiação ultravioleta quando incidida no revestimento de tinta seca, convertendo a energia da radiação em vibração e energia rotacional das resinas. Ory (2004) relata que os aditivos mais utilizados como pigmentos e protetores contra a radiação UV em tintas são o óxido de ferro, o óxido de zinco e o óxido de titânio, que promovem a absorção e reflexão dos raios ultravioletas. Convém ressaltar que diversos pesquisadores vêm estudando o óxido de zinco, em escala nanométrica, como absorvedor inorgânico de raios ultravioletas e como agente antimicrobiano em diversas aplicações (ORY, 2004).

Os resultados obtidos por FTIR e associados com os resultados microbiológicos de curva de morte demonstram que as nanopartículas de óxido de zinco conferem a propriedade antibacteriana e uma possível proteção contra a fotodegradação das resinas acrílicas pela radiação UV.

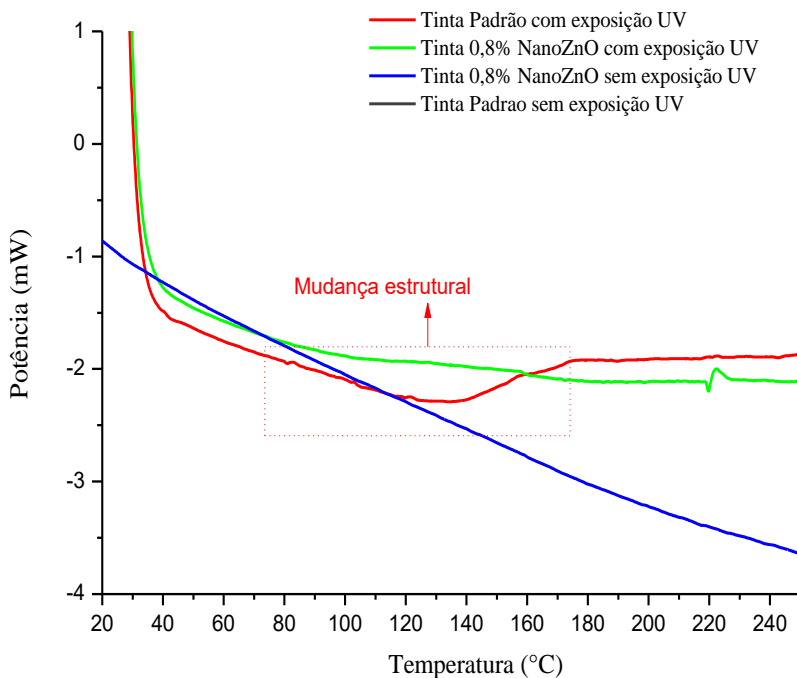
#### *4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC dos revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta*

A Figura 41 mostra os termogramas obtidos com a DSC para o revestimento de tinta acrílica padrão e para o revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco.

Os termogramas são típicos de estruturas de resinas poliméricas amorfas, tanto para os revestimentos de tinta acrílica padrão, como para a tinta contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco sem a exposição à radiação ultravioleta. Porém, nos termogramas dos revestimentos de tinta acrílica padrão após a exposição à radiação ultravioleta, observa-se a absorção de calor pela amostra num intervalo de temperatura de 140 °C à 160 °C devido, provavelmente, à possível mudança das fases cristalinas da resina. Esta mesma característica de mudança de fase cristalina não é observada para o termograma obtido

para o revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco e também exposto à radiação ultravioleta.

Figura 33: Termogramas de DSC obtidos com revestimento de tinta acrílica padrão e com revestimento de tinta contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação UV.



Fonte: Autor (2016).

Quando o revestimento de tinta acrílica padrão é exposto à radiação ultravioleta, ocorre a formação de fases cristalinas devido à absorção de energia da radiação pelas resinas da tinta. Este comportamento está associado, possivelmente, a mudanças na cristalinidade da resina polimérica devido às organizações moleculares por quimio-cristalização da resina acrílica estirenada. A interação da radiação ultravioleta com as moléculas da resina acrílica pode resultar em cisões das principais ligações da cadeia molecular do acrílico ou do

estireno. A quebra das ligações com os grupos de estireno favorece a aproximação média das moléculas poliméricas e favorece a cristalização da matriz e a formação de fases cristalinas no revestimento de tinta. Estudos realizados por Maia et al. (2000) relatam que, em materiais poliméricos, a degradação induzida pela radiação ultravioleta ocorre preferencialmente na superfície dos revestimentos poliméricos devido a elevada luminosidade e à maior concentração de oxigênio. Nestes estudos, Maia et al. (2000) verificaram que este processo pode formar fases cristalinas na matriz polimérica por reações de quimio-cristalização, isto é, uma cristalização secundária que ocorre durante a degradação e que é resultado de cisões das cadeias poliméricas, com liberação de cadeias menores de polímeros ou de grupos funcionais.

Gulmine et al. (2003) avaliaram o processo de quimio-cristalização de materiais poliméricos com exposição à radiação ultravioleta. Constataram que, durante o processo de degradação na região amorfa, ocorre a cisão de cadeias poliméricas que ocasionam a formação de moléculas menores, aumentando a sua mobilidade e resultando em fases cristalinas.

Estas constatações são importantes pois, com a formação de estruturas cristalinas, a rigidez dos revestimentos de tinta acrílica aumenta e favorece a formação de microfissuras de superfície. Segundo Fragata et al. (2010), a radiação ultravioleta presente no espectro solar afeta diretamente as propriedades físico-químicas das tintas e ocasionam diversos problemas, desde alterações nas propriedades óticas até o aparecimento de fissuras na superfície do filme seco.

Os termogramas de DSC indicam que os revestimentos de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco e expostos à radiação ultravioleta não apresentaram características relacionadas à presença de fases cristalinas. Estes resultados corroboram com os resultados de FTIR com a proteção das resinas acrílicas presentes nos revestimentos pelas nanopartículas de óxido de zinco. As nanopartículas de óxido de zinco, além de agregarem a propriedade antibacteriana, atuam como bons agentes absorvedores de radiação ultravioleta e protegem os revestimentos de efeitos de fotodegradação ou de cristalização.



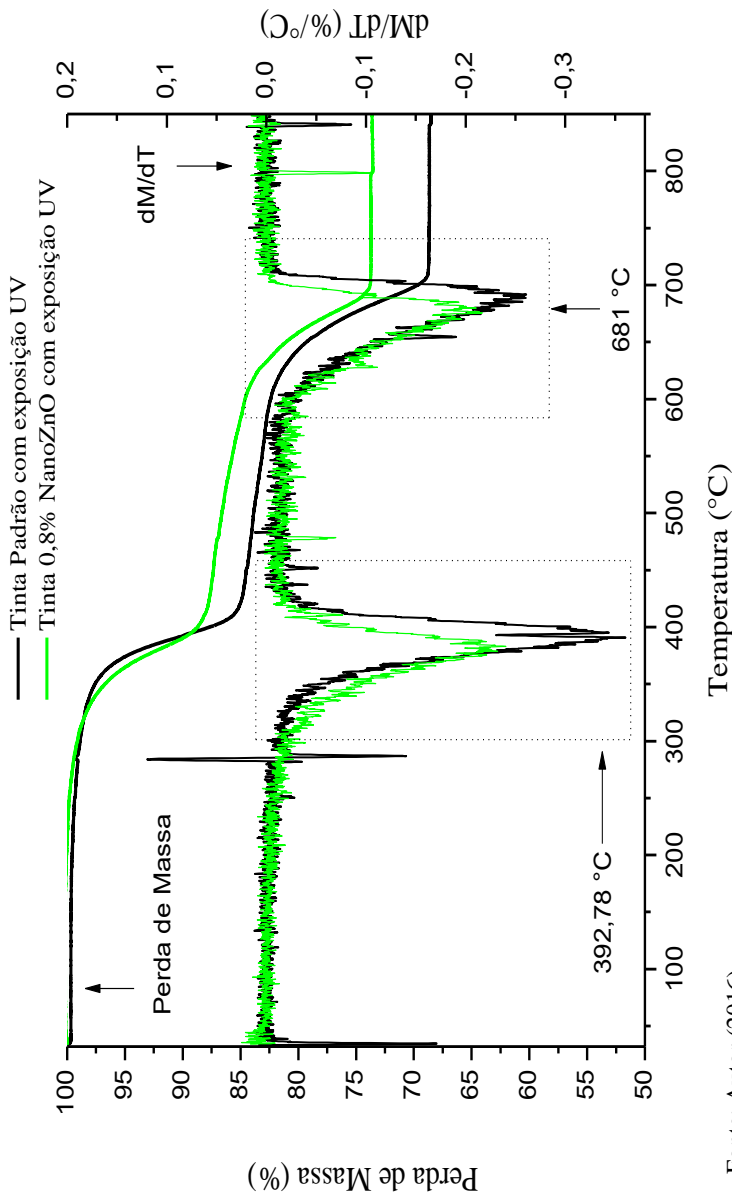
#### 4.3.4 Termogravimetria - TGA dos revestimentos expostos à radiação ultravioleta

A Figura 42 mostra a curva de perda de massa em função da temperatura da tinta acrílica padrão e do revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de óxido de zinco após exposição à radiação ultravioleta.

De acordo com os termogramas, não há mudanças significativas no comportamento térmico dos revestimentos de tinta contendo nanopartículas de óxido de zinco quando comparado aos revestimentos de tinta acrílica padrão e após exposição à radiação UV.

Observa-se que não há mudanças significativas na temperatura de decomposição da resina acrílica e da temperatura de calcinação da  $\text{CaCO}_3$  para a tinta acrílica padrão e para a tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta. Todos os revestimentos apresentam picos característicos de perda de massa à temperatura de  $392,78^\circ\text{C}$ , referente a temperatura de degradação da resina acrílica estirenada, com massa residual de aproximadamente 85%, e picos característicos de perda de massa em  $681,00^\circ\text{C}$  referente a temperatura de calcinação de compostos inorgânicos, principalmente do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que foi utilizado na formulação das tintas, com massa residual entre 68% a 73%.

Figura 34: Termogramas de TGA e suas respectivas derivadas diferenciais obtidos com a tinta acrílica padrão e com o revestimento de tinta acrílica contendo 0,8 % de nanopartículas de óxido de zinco e expostos à radiação ultravioleta



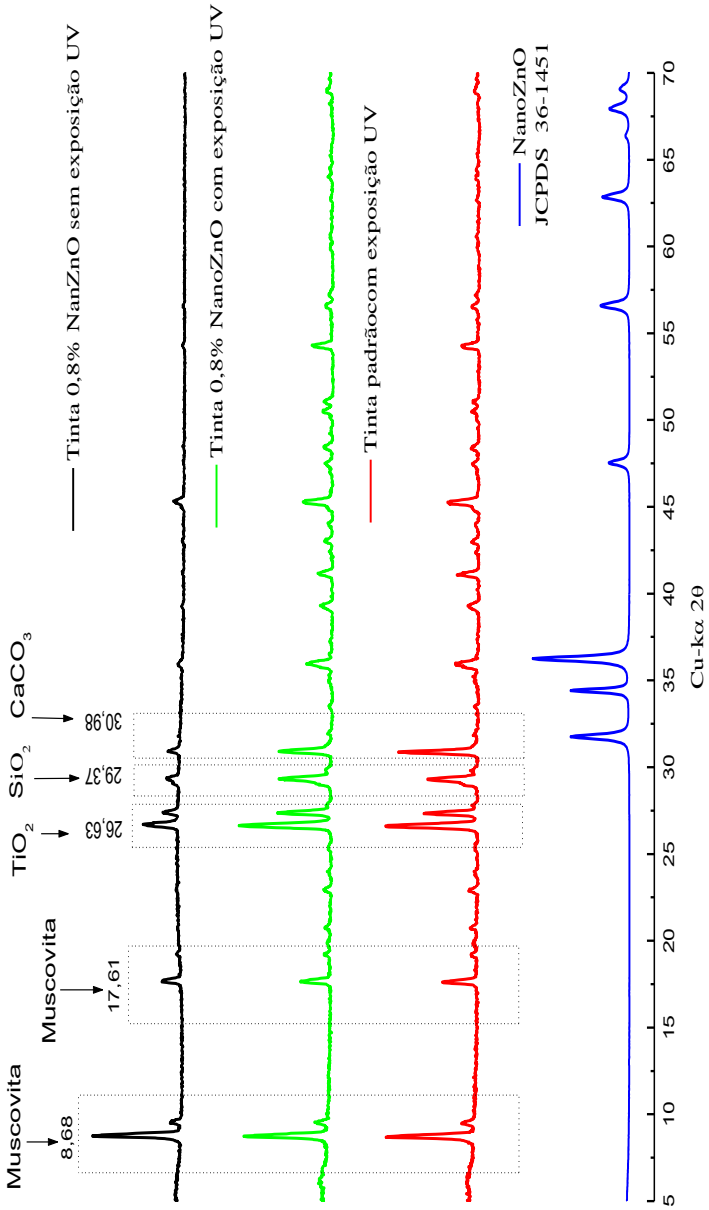
Fonte: Autor (2016).

#### 4.3.5 Difração de Raios X – DRX dos revestimento após exposição à radiação ultravioleta

A Figura 43 apresenta os difratogramas obtidos com a tinta acrílica padrão e contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após exposição à radiação ultravioleta.

O difratograma demonstra que não houve alteração significativa na microestrutura da amostra de tinta contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco quando submetida à radiação ultravioleta. Ainda observa-se que não foi possível visualizar pico característico das nanopartículas de óxido de zinco nas tintas aditivadas. Este resultado é explicado pela concentração de nanoZnO estar abaixo do limite de detecção do equipamento de DRX. Ainda, os picos não identificados para a tinta padrão e com 0,8% de NanoZnO com exposição a radiação UV no difratograma possivelmente são devido a quimicristalização da tinta, evidenciando os resultados obtidos por FTIR e DSC.

Figura 35: Difratoograma para as nanopartículas de óxido de zinco e para a tinta padrão e aditivada com 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco.



Fonte: Autor (2016).

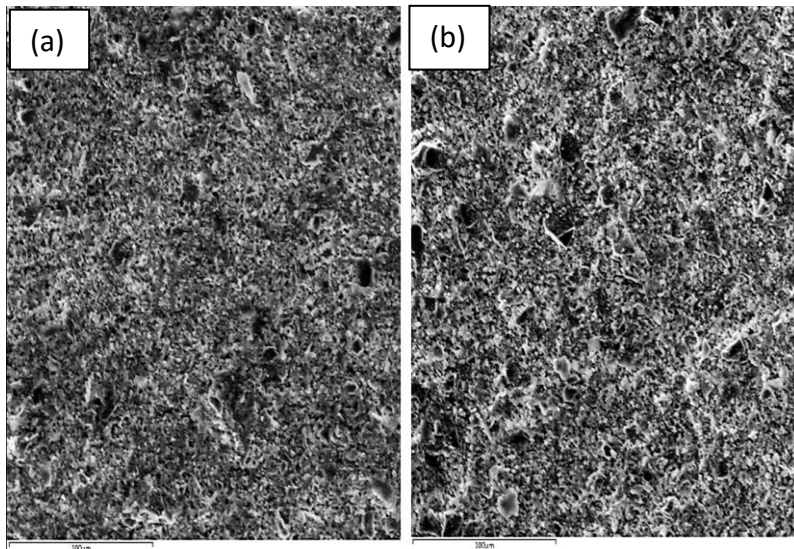
Assim, com os difratogramas associados aos resultados de FTIR, DSC e TGA, pode-se concluir que as nanopartículas de óxido de zinco não alteram significativamente a microestrutura e a estabilidade térmica da tinta quando submetida à radiação ultravioleta. Porém, as nanopartículas de óxido zinco incorporadas na tinta, quando submetidas à radiação ultravioleta, podem ocasionar uma proteção contra a fotodegradação, ocasionando maior estabilidade estrutural.

#### 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo – FEG dos revestimentos após a exposição à radiação ultravioleta

A Figura 43 mostra as micrografias obtidas com a Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo com os revestimentos de tinta acrílica padrão e de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após à exposição em radiação ultravioleta.

As micrografias de FEG indicam que não houve alterações significativas na superfície do filme seco da tinta contendo 0,8% de nanopartículas de óxido zinco quando exposta à radiação ultravioleta e quando comparada com o revestimento de tinta acrílica padrão. Observa-se que não houve a formação de microfissuras significativas e nem alteração da porosidade em ambos revestimentos, indicando, assim, boa integridade estrutural.

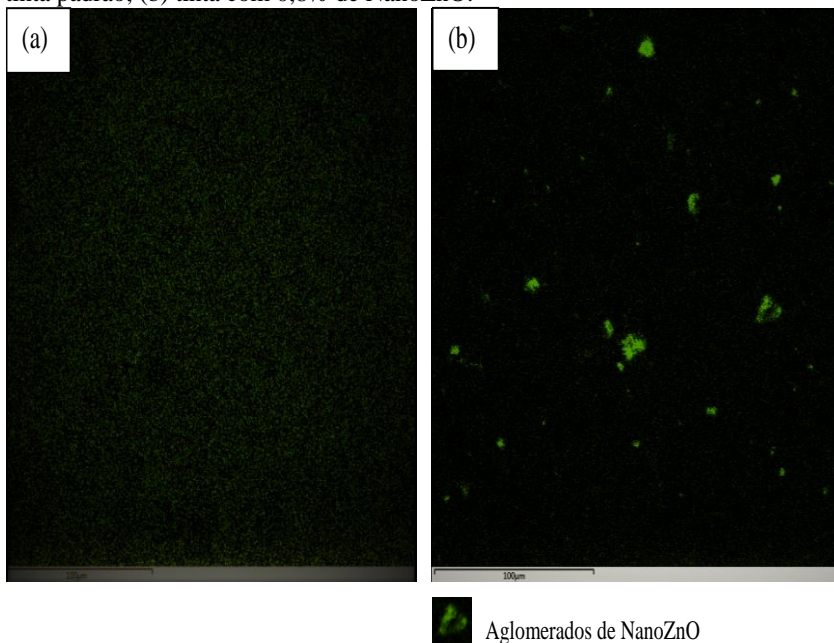
Figura 36: Micrografias obtidas com FEG com ampliação de 1000 vezes para: (a) revestimento de tinta acrílica padrão e (b) revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco. Revestimentos exposto por 7 d à radiação ultravioleta.



Fonte: Autor (2016).

A Figura 44 (b) mostra a distribuição química para o elemento zinco, representando as nanopartículas de óxido de zinco, obtida por varredura de EDS para tinta acrílica padrão e para o revestimento de tinta acrílica contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco após a exposição à radiação ultravioleta. As imagens demonstram que com a tinta acrílica padrão não há espécie de zinco detectada na superfície do revestimento. Para o revestimento contendo 0,8% de nanopartículas de óxido de zinco, Figura 44 (b), observa-se a presença de zinco constituindo aglomerados. Observa-se, também, que as nanopartículas de óxido de zinco constituem pequenos aglomerados distribuídos ao longo da superfície do revestimento. Conforme Costa et al. (2006) e Pratsins (1997), as partículas cerâmicas menores que 1  $\mu\text{m}$  tendem a se aglomerar ou agregar devido à alta energia superficial associada à elevada área de superfície das partículas. Segundo Herrera (2005), as nanocargas minerais têm baixa afinidade com as matrizes das tintas e apresentam a tendência de se aglomerarem devido à sua alta área superficial, oferecendo dificuldades na dispersão homogênea na matriz.

Figura 37: Distribuição química do elemento zinco obtidas por EDS para: (a) tinta padrão; (b) tinta com 0,8% de NanoZnO.



Fonte: Autor (2016).

Assim, com as micrografias obtidas por FEG associadas aos resultados de FTIR, DSC, TGA e DRX, conclui-se que as nanopartículas de óxido de zinco não alteram significativamente a microestrutura, a estabilidade térmica e integridade da superfície da tinta quando submetida à radiação ultravioleta.

Ainda, faz-se necessário estudos mais detalhados referente aos métodos de incorporação das nanopartículas de óxido de zinco, possibilitando uma melhor dispersão ao longo do revestimento visando melhorar a homogeneidade da propriedade antimicrobiana na superfície do filme seco.





## 5 CONCLUSÕES

Os testes de difusão em ágar foram realizados nas nanopartículas de óxido de zinco e comprovaram a propriedade antimicrobiana frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* e poderão ser empregadas como aditivo para as tintas acrílicas, conferindo propriedade bactericida às mesmas.

Os resultados de curva de morte indicaram que as tintas aditivadas possuem atividade bactericida proporcional à concentração de NanoZnO quando comparada à amostra padrão para as bactérias testadas.

Com a incorporação de NanoZnO nas tintas não foram observadas mudanças no comportamento reológico. Porém, houve um aumento da viscosidade absoluta proporcional à concentração de nanopartículas incorporadas. Os resultados de tempo de secagem demonstraram que, com concentrações acima de 0,4% de NanoZnO, houve redução no tempo de secagem para a formação do filme no substrato. Ainda, o ensaio de desgaste mostrou que as NanoZnO não alteraram significativamente a resistência à abrasão da tinta acrílica.

A partir dos ensaios de DSC e TGA observou-se que as nanopartículas de óxido de zinco não alteraram a estabilidade térmica e microestrutural da tinta acrílica sem exposição à radiação UV. Porém, para a tinta padrão exposta à radiação UV, observou-se mudança estrutural quando comparada à tinta com NanoZnO após exposição, ocasionando o processo de quimio-cristalização. Ainda, a análise de FTIR comprovou que não houve interação química das NanoZnO com a tinta acrílica. Porém, após a exposição à radiação UV, observou-se que as NanoZnO atuaram como agente absorvedor de UV, protegendo a estrutura química da tinta acrílica.

Ainda, resultados obtidos pela análise de DRX mostraram que não houve mudanças estruturais na tinta acrílica quando incorporada com as NanoZnO, ressaltando as informações obtidas pelo DSC, comprovando que as mesmas não agiram como agentes nucleantes.

Outro fator importante é o caráter migratório das NanoZnO quando incorporadas na tinta acrílica, visto que poderá ser um limitante de aplicação tecnológica em alguns seguimentos industriais, devido as legislações vigentes. As análises de absorção atômica comprovaram o baixo caráter migratório do zinco em solução aquosa, garantindo a segurança do usuário. Estes resultados complementam as informações obtidas pelo FTIR, mostrando que as nanopartículas agem como agente

bactericida e absorvedor de UV, protegendo o filme formado contra a fotodegradação, garantindo sua integridade física e química.

As micrografias de MEV e TEM comprovam as informações do FTIR, mostrando que as NanoZnO não ocasionaram formação de fissuras ou aumento de porosidade na superfície das tintas aditivadas. Ainda, quando os filmes secos aditivados foram expostos à radiação UV, não ocasionaram mudanças significativas na sua superfície, mantendo as características físicas da tinta.

Desta forma, os resultados comprovam a eficiência antimicrobiana das tintas contendo nanopartículas de óxido de zinco, sem ocasionar mudanças significativas nas propriedades físico-químicas da tinta acrílica. Ainda, demonstraram que as nanopartículas atuaram com agente de proteção contra a ação da radiação ultravioleta, aumentando a integridade física e química do revestimento.

Como sugestões de trabalhos futuros:

- estudo do efeito fungicida das tintas acrílicas contendo nanopartículas de óxido de zinco;
- estudo de métodos de incorporação das nanopartículas de óxido de zinco em tintas com a finalidade de melhorar a dispersão ao longo do revestimento;
- avaliação da influência das nanopartículas de óxido de zinco nas características mecânicas e de interface da tinta com o substrato;
- estudo da influência das nanopartículas de óxido de zinco na cor e tonalidade das tintas acrílicas.

## REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, M.S; PUENTES, C; CARREÑO, K; LEÓN, G, J; STUPAK, M; GARCÍA, M; PÉREZ, M; BLUSTEIN, G. Antifouling paints based on marine natural products from Colombian Caribbean. *International Biodeterioration & Biodegradation* . (2013).
- AHN, S. et al. Experimental antimicrobial orthodontic adhesives using nanofillers and silver nanoparticles. *Dental Materials*, v. 25, p. 206213, 2009.
- ALUA, P. M. N. C. *Optimização da opacidade de tintas aquosas*. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa. 2012.
- ANGHINETTI, I. C. B. *Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias*. 2012. 65 f. Monografia. – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.
- ANTIMICROBIAL plastics additives: Trends and latest development in North America. *Plastics Additives & Compounding* (2002), p. 18–21.
- ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 17, de 16 de Abril de 2010.
- AMORNPITOKSUK , P. et al. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. *Powder Technology*, n. 212, p. 432–438, 2011.
- ALMEIDA SANTOS, E. URUCHURTU, D. E, J. *Progress in Organic Coatings*, 37, 1999, 311.
- ASHRAF M. EL SAEED, M. ABD EL-FATTAH, AHMED M. Azzam. Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating. *Dyes and Pigments*. 2015.
- ASHRAF. M. SAEED, E; EL- FATTAH, M. A; AZZAMC, A. M; DARDIR, M. M. MAGD M. BADER, M. M. Synthesis of cuprous oxide epoxy nanocomposite as an environmentally antimicrobial coating. *Biological Macromolecules*. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15311:2010 Tintas para construção civil. Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do

tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14940:2010. Tintas para construção civil. Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ANTUNES, F.S. Síntese, caracterização e avaliação do potencial antimicrobiano de nanopartículas de prata em tintas e vernizes acrílicos de base água. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

ARRECHE, R; BELLOTTI, N; BLANCO, M; VÁZQUEZ, P. Synthesis and characterization of zirconium oxides for use as antimicrobial additives in paints. *Procedia Materials Science*. 2015.

BATISTA, M. A. J. Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos poliésteres/melanina após degradação em intemperismo acelerado. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena-SP. 2004.

BECHTOLD, M. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata e aplicação como agente biocida em tinta Poliuretânicas hidrossolúvel. Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

BELLOTTI, N.; ROMAGNOLI; QUINTERO, R. C. C; DOMÍNGUEZ-WONG, F. R; DEYÁ, C. Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints. *Progress in Organic Coatings*. 2015.

BISCARO, R. S; BOTELHO, E. C; FAEZ, R; REZENDE, M. C. ESTUDO REOLÓGICO DE PINTURAS POLIURETÂNICAS CONTENDO POLIANILINA-DOPADA. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. São Pedro/SP. 2000.

BIZZARO, M. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Appl. Catal. B*. 2010.

BOHLIN INSTRUMENTS Importance of rheological measurements in the coatings industry. *Paint & Resin Issue*, New Jersey, v. 64, n. 4, p 8-9, Apr. 1994.

BOULON, G. Paint coatings biodeterioration. 2004.

- BRAYDICH-STOLLE, L; HUSSAIN, S; SCHLAGER, J; HOFMANN, M.C. In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germ line stem cells. *Toxicol.* 2005.
- BRETAS, Rosario E. S.; D'AVILA, Marcos A. Reologia de polímeros fundidos. São Carlos, SP: UFSCar, 2000. 196 p.
- BRUNT, K. Silver – The New Wave Biocide. *Polimer Paint Colour Journal*, 184, 2004, 507-509. CAPELLETTI, R. Stability of biocides on wet state and dry film paints by HPLC. *11º Congress International of Paints - ABRAFATI*, 2009.
- CAI, K.F., HE, X.R., ZHANG, L.C., Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. *Materials Letters*, v. 62, p. 1223-1225, 2008.
- CARRANQUINHA, A.C.G. Determinação dos Teores de Cargas e Pigmentos, de Ligante e de Dióxido de Titânio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa. 2011.
- CHEN, D., JIAO, X., CHENG, G., Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, v. 113, p. 363–366, 2000.
- CHO, K. H.; PARK, J. E.; OSAKA, T.; PARK, S. G. The Study of Antimicrobial Activity and Preservative Effects of Nanosilver Ingredient. *Electrochimica Acta*, 51, 2005, 956-960.
- CHOI, O.; DENG, K. K.; KIM, N. J.; ROSS, L. JR.; SURAMPALLI, R. Y.; HU, Z. The Inhibitory Effects of Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Silver Chloride Colloids on Microbial Growth. *Water Research*, 42, 2008, 3066-3074.
- COLEMAN, N. J. et al. Ag<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> exchange kinetics and antimicrobial properties of 11 Å tobermorites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1109-1117, 2009.
- COSTA, A. C. F. M ; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Influência da uréia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In: 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.
- COYLE, M. Manual of antimicrobial susceptibility testing American Society for Microbiology, 2005.

COUTO, G.G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

COWAN, M. M. Antimicrobial Efficacy of Silver-Zeolite Matrix Coating on Stainless Steel. *J. Ind. Microbiol. Journal of Biotechnology*, 30, 2003, 102-106.

CUSHING, B.L., KOLESNICHENKO, V.L., O'CONNOR, C.J., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.*, v.104, p. 3893-3946, 2004.

CHAKRAVARTI, A. et al. An electrified catheter to resist encrustation by proteus mirabilis biofilm. *The Journal of Urology*, v. 174, p. 1129-1132, 2005.

ČEPIN, M; HRIBAR, G; CASERMAN, S; OREL, Z.C. Morphological impact of zinc oxide particles on the antibacterial activity and human epithelia toxicity. *Materials Science and Engineering C*. 2015.

DA COSTA, L.A; DIAS, R; MACHADO, R.A.F.M; FREITAS, F; CZIZEWESKI, T; WILMSEN, J. Desenvolvimento de tinta epóxi base água com alta resistência e ação bacteriana. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014.

DAVIDSON, K.; MOYER, B.; RAMANATHAN, K.; PREUSS, A.; POMPER, B. Formulating coatings with silver-based antimicrobials: a systematic approach. *JCT Coatings Tech*, 4, 2007, 56-62.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. EdUPUCRS. Porto Alegre. 2007.

DE PAOLI, M. A. - Degradação e Estabilização de Polímeros. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL, 2008.

DEUSTCHES INSTITUT FÜR NURMING (1988). DIN 53019 - measurement of viscosities and flow curves by means of rotational viscometers. Berlin.

DUTRA, V.; GALUSCHKA, L. Estudo sobre reologia. Relatório Técnico Tintas Renner n. 1318, out. 1996.

EDELSTEIN, A.S, CAMMARATA. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Physical Publishing, London, 1996.

- 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* . 2001.
- EL-FEKY, O.M; HASSAN, E.A; FADEL, S.M; MOHAMMAD L. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV. *Journal of Cultural Heritage*. 2014.
- FAIRBANKS, M. Uso de biocidas aumenta para prevenir o ataque microbiológico a diversos produtos. Conjuntura favorece o uso de blends em vez do lançamento de novas moléculas.
- FALK, U. Preservation of Coatings with Silver. *PCI Magazine*, 2008.
- FAN, M., Ceramic and Glass, *Engineered Materials Handbook*, v. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 270.
- FAZANO, C. A. Tintas: métodos de controle de pinturas e superfícies. 5<sup>o</sup> ed. São Paulo: Hemus, 1998.
- FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. Fazenda – Vol. 2 – São Paulo: Texto Novo, 2009.
- FIORI, M. A. Desenvolvimento e Avaliação de Compósitos do tipo Polímero-Madeira com Propriedades Biocidas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brazil), (2008).
- FIORI, M. A.; PAULA, M. M. S.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; ANGIOLETTO, E. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009), p. 1569-1573. DOI: 10.1016/j.msec.2008.12.014.
- FUNG, M. C; BOWEN, D. L. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. *Journal of Toxicology and Clinical Toxicology*, 34, 1996, 119-126.
- GILLATT, J. *Polymer Paint Colour Journal*. 12 (1993) 183.
- FRAGATA, F. et al. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioletas, UVA, UVB, e condensação de umidade. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 29, n. 3, 2010.
- GALEMBECK, F.; RIPPEL, M. M. Atividade e perspectiva em nanotecnologia – Nanotecnologia: estratégias institucionais e de empresas. CGEE. Campinas. 2004.

GAYLARDE, C. C; MORTON, L. H. G; SHIRAKAWA, M. A. Biodeterioration of external architectural paints films. *Science Direct*. 2011.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, V.48, p. 1-29, 2000.

GNECCO, C.; MARIANO R.; FERNANDES F. Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Degradation Profile of Polyethylene After Artificial Accelerated Weathering. *Polymer Degradation and Stability*, v.79, p. 385-397, 2003.

HARE, C. H. Paint flow and rheology: the necessity of balance. *Journal of Protective Coatings & Linings*, Pittsburgh, v. 18, n. 3, p 77-92. 2001.

HARINO, H.; OHJI, M., LANGSTON, W. J., eds.; Springer: Tokio, 2009, cap. 19

HARVEY, Richard A.; CHAMPE, Pamela C.; FISHER, Bruce D. *Microbiologia ilustrada*. 2. ed Porto Alegre: Artmed, 2008. 436 p.

HERRERA, N. L. N. Synthesis and Characterization of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites by Emulsion Polymerization using Organically Modified Synthetic Laponite Clay Platelets. Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard Lyon I, Ecole Doctoral de Materiaux, Lyon, France, 2005.

HOCHMANNOVA, L.; VYTRASOVA, J. Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints. *Progress in Organic Coatings*. 2010.

HORACEK, G.; LINDNER, W. Antibacterial Dry Film Protection for Interior Coatings. *PCI Magazine*, 2008.

HOLTZ, R, D; LIMA, B. A; SOUZA FILHO, A. G; BROCCHI, M; ALVES, O. L. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2012.

HOCHMANNOVA, L; VYTRASOVA, J. Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints. *Progress in Organic Coatings*. 2010.



HUANG, R. H, CHIU, T.W, LIn, T. J, SUN, C. H, CHAO, W. K, TSAI, D. C, HSUEH, K. L, SHIEU, F. S. Improvement of proton exchange membrane fuel cells performance by coating hygroscopic zinc oxide on the anodic catalyst layer. *Journal of Power Sources*, pg. 229-236. 2013.

JIS Z 2801:2000 – Japanese Standards Association. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy. Minister of International Trade and Industry, December 20th, 2000.

JUAN, X.; HU, W.; MING, D.; LIEHUI, Z. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science* 2011, 257, 6358.

KAMAL, H.B; ANTONIOUS, M.S; Mekewi, M.A; BADAWI, A.M; GABR, A.M; EL BAGHDADY, K. Nano ZnO/amine composites antimicrobial additives to acrylic paints. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2015.

KAIRYTE, K; KADYS, A; LUKSIENE, Z. Antibacterial and antifungal activity of photoactivated ZnO nanoparticles in suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. (2013).

KELEN, T.; *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1983.

KIEL, G. Diversidade Bacteriana em Biofilmes de Superfícies Externas de Prédios Históricos na Cidade de Porto Alegre. Porto Alegre, 2005.

KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J.; PARK, S. J.; LEE, H. J. ET AL. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 3, 2007, 95-101.

KISHEN, A; SHI, Z; SHERESTHA, A; NEOH, K. G; An investigation on the antimicrobial and antibiofilm efficacy of cationic nanoparticles for root canal disinfection. *Journal of Endodontics*. 2007.

KUMAR, A.; VEMULA, P. K.; AJAYAN, P. M.; JOHN, G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints base don vegetal oil. *Nature materials*, 7, 2008, 236-241.

KLABUNDE, K.J. Nanoscale materials in Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 287 p. 2001.

KRISHNAKUMAR, T, JAYAPRAKASH, R, PINNA, N, SINGH, V.N, MEHTA, B.R. PHANI, A.R. Microwave-assisted synthesis and

characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures. *Materials Letters*, pg. 242-245. 2009.

LAMBOURNE, R. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice*, ED. Ellis Horwood Limited, Ney York, 1987

LEBOEUF, V., BLONDEAU, J. P.; MENESES, D. S.; VÉRON, O. *Journal of Non-Crystalline Solids* 377 (2013), p. 60–65. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.046.

LEE, Sang-Bae; OTGONBAYAR, Unursaikhan; LEE, Ju-Hye; KIM, Kwang-Mahn; KIM, Kyoung-Nam. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010), p. S172–S176. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.049.

LI, W-J., SHI, E-W., ZHONG, W-Z., YIN, Z-W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 203, p. 186-196, 1999.

LIMA, G. G. C. LIMA, C. A. P. F. VIEIRA, F. E. SILVA, M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1 (2014) 22–27.

LILI H, YANG L, AZLIN M, MENGSHI L. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. *Microbiological Research*. 2011.

LIPTAY, G. *Atlas of Thermoanalytical Curves*. London: Heyden & Son Ltd., 1971.

LIU Y, HE L, MUSTAPHA A, LI H, HU ZQ, LIN M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escheria coli* O157:H7. *J Appl Microbiol*. 2009.

WENDLANDT, W.W. *Thermal Methodos of Analysis*, 2nd. ed., New York: John Wiley, 1974.

WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. Educational Series - Exterior Durability: I. *Journal of Coatings Technology*, v.71, n. 889, p. 53-55, 1999.

LAMBOURNE, R. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice*, ED. Ellis Horwood Limited, Ney York, 1987.

LIZ-MARZÁN, L. M. *Nanometals: formation and color*, Copyright: Elsevier Ltda, 2004.

- MACETI, H. Propriedades estruturais de géis obtidos a partir de sonohidrólise de TEOS e troca de fase líquida por acetona. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2003.
- MAGALHÃES, L.A. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de sílica cristalina respirável pra particulado de minério brasileiro por difração de raios X. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2014.
- MAIA, D. R. J.; PAOLI, M. A. D. Embranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado Contendo TiO<sub>2</sub> como Pigmento. *Polimeros*, v.10, n. 4, p. 209-217, 2000.
- MATTEUCCI, A. J. How to choose a correct biocide system for paints. *11<sup>o</sup> Congress International of Paints - ABRAFATI*, 2009.
- MATSUSHITA, A.F. Y. Preparação e caracterização de nanopartículas de Ag e ZnO e incorporação em fibras de tecido de algodão. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2014.
- MENDES, E.; PILETTI, R.; BARICHELLO, T.; OLIVEIRA, C. M.; KNISS, C. T.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. *Materials Science and Engineering C* 32 (2012), p. 1518–1523. DOI: 10.1016/j.msec.2012.04.035.
- MOBALLEGH, A.; SHAHVERDI, H.R.; AGHABABAZADEH, R.; MIRHABIBI, A.R. ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties *Surf. Sci.*, v.601, p.2850–2854, 2007.
- MONTEIRO, D. R.; GORUP, L. F.; TAKAMIYA, A. S.; RUVOLLO-FILHO, A. C.; CAMARGO, E. R. de; BARBOSA, D. B. *International Journal of Antimicrobial Agents* 34 (2009), p. 103–110. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2009.01.017.
- MARRION, A. R. *The Chemistry and Physics of Coating*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; RAMIREZ, J. T.; *The Bacterial Effect of Silver Nanoparticles. Nanotechnology*, 16, 2005; 2346-2353.
- MICHAEL, A.; IRENE, A. *Em Handbook of Preservatives*; Taft, A., eds.; Synapse Info Resources: New York, 2004, p. 319

MOEZZI, A; MCDONAGH, A.M; CORTIE, M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 2012.

MONTEIRO, G. M. M. Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 2007.

MOTTA, L. A. C.; SILKUNAS, N.; JÚNIOR, A. R. Apostila Durabilidade de Polímeros – Princípios da Ciência dos Materiais Aplicados aos Materiais de Construção Civil. Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Construção Civil, 2002.

MOURA, S. C. Difractometria de raio-x e espectroscopia Mössbauer de warwickitas, pinakiolitas e ludwigitas sintéticas. Dissertação (Mestrado em física) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 1997.

MUKHERJEE, S. G. et al. Comparative in vitro cytotoxicity study of silver nanoparticle on two mammalian cell lines. *Toxicology in Vitro*, v. 26, p. 238-251, 2012.

NETO, J. Proposta de método para investigação de manifestações patológicas em sistemas de pinturas látex de fachada. Dissertação (Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia) São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2007.

ORY, J.M.B. Revestimentos Contínuos. Elaboración, aplicación y patologia. 2ª Ed. Fundación Escuela de la Edificación. Madrid. Espanha, 2004. 336p.

OIKONOMOU, E.K; IATRIDI, Z; MOSCHAKOU, M; DAMIGOS, P; BOKIAS, G; KALLITSIS, J.K. Development of Cu<sup>2+</sup>- and/or phosphonium-based polymeric biocidal materials and their potential application in antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*. 2012.

PAZZAGLIA, M.; VINCENZI C.; GASPARRI; F.; TOSTI, A. Occupational hypersensitivity to isothiazolinone derivatives in a radiology technician. *Contact Dermatitis* 1996.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of

the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 26, 2007, 1712-1720.

PANACEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; KOLAR, M.; VECEROVA, R.; PIZUROVA, N. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry*, 110, 2006, 16248-16253.

PANACEK, A.; KOLAR, M.; VECEROVÁ, R.; PRUCEK, R.; SOUKUPOVÁ, J.; KRYSTOF, V.; HAMAL, P.; ZBORIL, R.; KVÍTEK, L. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp. *Biomaterials*, 30, 2009, 6333-6340.

PEDRO, R. Desenvolvimento de metodologia para caracterização biocidas em superfície de tintas por FT-IR. Tese de doutorado – ITA. São José dos Campos, 2014.

PELCZAR JR., J.M.; CHAN, E.C.S. & KRIEG, N.R. Microbiologia: conceitos e aplicações. Vol.1, 2a ed. São Paulo, Makron Books. 1996.

PEREIRA, O. B. O. Comparação da eficácia de dois biocidas (carbamato e glutaraldeído) em sistemas de biofilme. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga. 2001.

PILZ, C. F. Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004.

PRATSINIS, S.E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog. Energ. Combust.*, v.24, p.197-219, 1997.

RAI, M, YADAV, M; GADE, M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*. 2009.

RANBY, B.; RABICK, J. Photodegradation and photostabilization of polymers. ED. John & Sons Ltd, New York, 1975.

REIS, M. O. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

RODRIGUES, J. C. Reologia e espessantes associativos. *Boletim Basf*, 1999.

SCHERRER, P. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*, 26 Sept., p. 98-100, 1918

SONG, H. Y.; KO, K. K.; OH, L. H.; LEE, B. T. Fabrication of Silver Nanoparticles and their Antimicrobials Mechanisms. *European Cells and Materials*, 11, 2006, 58.

SALEIRO, G. T, CARDOSO, S. L, TOLEDO, R, HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Revista Cerâmica*, pg. 162-167. 2010.

SAMUEL, U.; GUGGENBICHLER, J. P. *International Journal of Antimicrobial Agents* 23 (2004), p. 75-78. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2003.12.004.

SECCO, P. R. Caracterização dos tipos de agalmatolito da serra dos ferreiras, onça de pitangui-mg. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.

SILVA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de óxido de zinco. Araraquara, 2011.

SILVA, C.H.P.M. *Bacteriologia: um texto ilustrado*. Teresópolis, RJ: Eventos, 1999. 531 p.

SILVA, H. R. Obtenção de óxido de zinco nanoestruturados modificado com prata por aspersão de solução de chama: caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

SOUTO, E. C. S. Estudo das condições operacionais para a obtenção de carbonato de cálcio precipitado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2008.

SOUZA, R. C. Ação antimicrobiana de filmes de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear modificado com anidrido maleico incorporados com nanopartículas de óxido de zinco. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015.

STOBIE, N.; DUFFY, B.; MCCORMACK, D. E.; COLREAVY, J.; HIDALGO, M.; MCHALE P.; HINDER S. J. *Biomaterials* 29 (2008), p. 963-969. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.10.057.

- SHARMA, A. et al. Induction of Fusarium wilt (*Fusarium oxysporum* f. sp. *pisii*) resistance in garden pea using induced mutagenesis and in vitro selection techniques. *Euphytica*, v.173, n.3, p.345-356, 2010.
- SHEK, T. H. et al. Kinetics of Zinc Ions Removal from Effluents Using Ion Exchange Resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 63-70, 2009.
- STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. 2004
- TAM, K.H., CHEUNG, C.K., LEUNG, Y.H., DJURISIC, A.B., LING, C.C., BELING, C.D., FUNG, S., KWOK, W.M., CHAN, W.K., PHILLIPS, D.L., DING, L., GE, W.K., Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 20865-20871, 2006.
- TAMURA, I. et al. Triclosan, an antibacterial agent, increases intracellular Zn<sup>2+</sup> concentration in rat thymocytes: its relation to oxidative stress. *Chemosphere*, v. 86, p. 70-75, 2012.
- TAKAHASHI, D. F.; CARNEVALI, J. Novo fungicida de amplo espectro de ação para preservação de filme curado em tintas base água. ABRAFATI, 2009.
- TIEN, D. et al. Identification and quantification of ionic silver from colloidal silver prepared by electric spark discharge system and its antimicrobial potency study. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 473, p. 298-302, 2008.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. *Microbiologia*. 8. ed Porto Alegre: Artmed, 2005. 894 p.
- TOKUMOTO, M.S. Estudo estrutural dos precursores, intermediários e coloides derivados do acetato de zinco e propriedades elétricas, óticas e estruturais dos filmes de óxido de zinco dopados com índio. 2000. 195 f. Tese (doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2000.
- THOMAS, K. V.; LANGFORD, K. H. Em *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*; Arai, T.;
- TJONG, S.C., CHEN, H., Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. and Eng R-Reports*, v. 45, p. 1-88, 2004.

ULLAH, R; DUTTA, J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. 2<sup>nd</sup> International Conference on Emerging Technologies. P. 1773-1788, 2007.

VALEVA, L, CHIN, J. DEL AMO, B. Progress in Organic Coatings, 36, 1999, 311.

VALET, A. Light Stabilizers of Paint, Ed. Vincentz, Hannover, 1997.

VAN DOREN, R. E.; REYNOLDS, W. A. Basic rheology of coatings. Paint & Coating Industry, Michigan, v. 14, n. 10, p 228-238, Oct. 1998.

VERKHOIANTESEV, V. V. Rheology of paints and applications. European Coatings Journal, Hannover, n. 6, p 48-55, June 1999.

WANG, Z. L., 2004, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications." Journal of Physics-Condensed Matter, v.16, n.25, pp.R829-R858.

WERKEMA, Maria Cristina Catarino; AGUIAR, Silvio. Planejamento e análise de experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 294 p.

WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. Educational Series - Exterior Durability: I. Journal of Coatings Technology, v.71, n. 889, p. 53-55, 1999.

WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. Educational Series - Exterior Durability. Journal of Coatings Technology, v.71, n. 891, p. 31-36, 1999.

WHITTINGSTALL, P. Paint evaluation using rheology. CD-ROM Thermal Analysis & Rheology TA Instruments. 2004.

YOON, K.; BYEON, J. H.; PARK, J.; HWANG, J. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 373, 2007.

ZARBIN, A.J.G., Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

ZHANG, Lingling et al., Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*. Journal of Nanoparticle Research, n. 12, p. 1625–1636, 2010.



ZIELECKA, M; BUJNOWSKA, M; KEPSKA, B; WENDA, M; PIOTROWSK, M. Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates. Progress in Organic Coatings. 2011.