

# Avaliação do Efeito da Moagem no Desempenho e na Caracterização DRIFT-NIR de Microbicidas na Superfície de Tintas Comerciais

Ricardo Pedro, Rita de Cássia Lazzarini Dutra  
*Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA*

Milton Faria Diniz, Elizabeth da Costa Mattos  
*Divisão de Química - AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE*

**Resumo:** Neste trabalho, é mostrada a avaliação da técnica FT-IR, refletância difusa (DRIFT), na região NIR (DRIFT/NIR) para a caracterização de OIT, carbendazim e diuron em composições de tintas acrílicas, contendo esses microbicidas moídos e reduzidos a tamanhos de partículas da ordem de 5  $\mu\text{m}$ . A análise DRIFT/NIR indicou bandas analíticas em 6077, 5799, 5681 e 4335  $\text{cm}^{-1}$  para OIT, 4943 e 4435  $\text{cm}^{-1}$  para carbendazim, sendo que a absorção em 4943  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuída ao diuron. A presença dos microbicidas na película de tinta seca foi, também, confirmada por HPLC e análises microbiológicas, as quais revelaram que os microbicidas moídos se mostram mais eficazes no controle microbiológico, e na preservação do filme seco de tinta. Podem, portanto, ser usados em menores concentrações em tintas e materiais de recobrimento, o que representa economia de recursos financeiros e menores impactos ambientais e toxicológicos ao ser humano.

**Palavras-chave:** *Tintas, otimização da preservação, microbicidas moídos, FT-IR, DRIFT/NIR.*

## Evaluation of the Effect of Grinding on the Performance and Characterization by DRIFT/NIR of Microbicides in Commercial Surface Coatings

**Abstract:** In this work, an evaluation is presented of the FT-IR diffuse reflectance spectroscopy (DRIFT) technique in the NIR region (DRIFT/NIR) for characterizing OIT, diuron and carbendazim in acrylic paint compositions containing these ground microbicides reduced to particle sizes around 5  $\mu\text{m}$ . The DRIFT-NIR analysis showed analytical bands at 6077, 5799, 5681 and 4335  $\text{cm}^{-1}$  for OIT, 4943 and 4435  $\text{cm}^{-1}$  for carbendazim, with the absorption at 4943  $\text{cm}^{-1}$  being possibly attributed to diuron, as well. The presence of microbicides in the dry paint film was also confirmed by HPLC and microbiological analyses, which revealed that the ground microbicides are more effective for the microbiological control, enhancing the preservation of the dry paint film compared to the non-ground microbicides. This allows the microbicides to be used in lower concentrations in paints and coating materials, thus saving financial resources and lowering the toxicological impacts to humans and the environment.

**Keywords:** *Paints, optimization of preservation, ground microbicides, FT-IR, DRIFT/NIR.*

### Introdução

Dentre os diversos materiais de recobrimento disponíveis no mercado da construção civil, as tintas arquitetônicas, atualmente, são os materiais com maiores demandas, amplamente impulsionadas pelos aspectos decorativos, relacionados às preferências por determinadas cores e texturas, de proteção, que visa aumentar a durabilidade dos materiais onde são aplicadas, e mais recentemente relacionadas à “saúde da residência” e, conseqüentemente à saúde e ao bem estar do consumidor<sup>[1]</sup>.

A melhoria do isolamento térmico e acúmulo de umidade no ambiente e sistemas de climatização impulsionaram o desenvolvimento de contaminantes biológicos, tais como fungos, bactérias, ácaros, protozoários e algas. Quando depositados em ambientes internos, encontrando condições ambientais favoráveis e nutrientes adequados, os fungos se reproduzem

sucessivamente, formando colônias visíveis (comumente conhecidas com o nome de mofo), causando sua deterioração<sup>[2,3]</sup>.

Atualmente, existem tintas contra bactérias patogênicas, fungos causadores de asma e alergias, dentre as aplicações usuais relacionadas ao combate de fungos e algas que são prejudiciais à estética do ambiente e funcionalidade dos materiais<sup>[2,3]</sup>. Quando usadas em interiores e, exatamente por almejarem a preservação da qualidade de um ambiente, as tintas impõem restrições ambientais e toxicológicas severas aos microbicidas, materiais usados para a sua preservação.

O filme seco das tintas é tipicamente suscetível à contaminação microbiológica por bactérias, fungos e algas, por conter água, dispersões poliméricas e demais compostos orgânicos, fontes de carbono e nutrientes a tais microrganismos, além de cargas, pigmentos e

aditivos que trazem microrganismos como possíveis contaminantes<sup>[1]</sup>. Com isso, as tintas e também os recobrimentos arquitetônicos em geral, precisam ser preservados contra o ataque de microrganismos, o que se consegue com o uso de produtos químicos, denominados agentes antimicrobianos ou microbicidas, popularmente referidos como biocidas, que atuam neste caso, especificamente, como preservantes ou conservantes. São classificados como fungicidas, bactericidas e algicidas, conforme uso destinado ao controle de fungos, bactérias e algas, respectivamente.

Comercialmente, estão disponíveis no mercado cerca de 250 microbicidas, destinados à proteção da tinta na lata e do filme aplicado<sup>[3]</sup>. Carbenzimidazol (2-metoxicarbonilamino-benzimidazol) e OIT (2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona) são os fungicidas mais usados no mercado brasileiro, enquanto o diuron, (N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) é a escolha mais comum como algicida. As baixas, volatilidade, solubilidade em água, ecotoxicidade e boas propriedades toxicológicas fazem destes microbicidas, excelentes opções em tintas imobiliárias<sup>[4]</sup>. A combinação de ativos em uma formulação microbicida é não somente uma ferramenta que possibilita e maximiza a sua atividade frente a um amplo espectro de microrganismos causadores da biodeterioração dos filmes de tintas, mas também uma maneira de obter uma maior redução dos seus efeitos colaterais, tanto ecológicos como toxicológicos aos seres humanos. O uso de sinergia entre microbicidas possibilita a adoção de concentrações de ativos tão baixas quanto 1,0 % em massa<sup>[5]</sup>.

Para atuar, os microbicidas são liberados para a superfície da tinta e tal liberação é um processo que depende de suas características. Citando-se dois dos principais parâmetros que regem este fenômeno, como: seu transporte através da matriz (difusão) que o contém e sua degradação em menores moléculas<sup>[6]</sup>, sendo que é possível entender que partículas menores devem migrar mais facilmente que partículas maiores. Tanto substâncias líquidas quanto sólidas podem migrar através de um filme de tinta<sup>[7]</sup>, mas, certamente, as substâncias sólidas de tamanhos diminutos devem migrar mais facilmente em relação às partículas sólidas de maiores tamanhos.

A caracterização da presença de microbicidas na superfície das tintas é de suma importância. É conhecido que a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica com alto potencial em caracterização de espécies de superfície e do interior de materiais. Recentemente<sup>[8]</sup>, diuron, o algicida usado na tinta deste trabalho, foi analisado por reflexão difusa (DRIFT) em uma formulação agroquímica, na região do infravermelho próximo (NIR), sendo citado pelo autor que não havia trabalhos que tivessem usado a análise NIR para o controle de qualidade desse material. Da mesma forma, não foram encontrados, na literatura consultada, estudos similares para os outros aditivos estudados nesse trabalho, carbenzimidazol e OIT. Desse modo, tal avaliação foi considerada para fazer parte deste trabalho, assim como a análise das tintas que possuem esses microbicidas na formulação.

É conhecido que em um experimento DRIFT, a radiação difusamente espalhada é coletada por espelhos e direcionada ao detector. A radiação penetra no interior de uma amostra opaca e retorna após ter sido espalhada várias vezes. Revela espécies de superfície e do interior de materiais<sup>[9]</sup>, com boa aplicação para análise de pós e microamostras<sup>[10]</sup>. É recomendado que as dimensões das partículas das amostras sejam reduzidas a 2 a 5  $\mu\text{m}$ , de modo a diminuir a quantidade de luz refletida em modo especular<sup>[11]</sup>.

Técnicas de análise de superfície podem também ser usadas em auxílio à técnica de transmissão, tanto na região do infravermelho médio (MIR) quanto na região NIR, para uma avaliação mais completa do material<sup>[9,10]</sup>. Recentemente, em trabalho do grupo IAE, Pedro et al.<sup>[12]</sup>, usaram técnicas FT-IR de Universal Reflexão Total Atenuada (UATR) e Detecção Fotoacústica (PAS) para a caracterização dos microbicidas, OIT, carbenzimidazol e diuron, não moídos, em tintas acrílicas imobiliárias. A análise PAS, utilizando-se a velocidade de 0,20  $\text{cm s}^{-1}$ , se mostrou como a única adequada ao estudo, nas condições usadas. A presença dos microbicidas na película de tinta seca foi, também, confirmada por meio de análises microbiológicas e HPLC. Entretanto, conforme já citado, partículas menores devem migrar mais facilmente que partículas maiores e podem facilitar a caracterização desses compostos.

Desse modo, o objetivo deste atual trabalho consistiu na avaliação da aplicabilidade de outra técnica de reflexão FT-IR, DRIFT, que leva em conta o tamanho das partículas dos materiais e permite explicar o aumento da “concentração efetiva” do ativo, possibilitando a redução de sua concentração na tinta, melhorando sua toxicologia, custo e propriedades. A técnica DRIFT, na região NIR (DRIFT-NIR), foi então usada para a caracterização de microbicidas moídos na superfície de tintas secas, correlacionando os dados obtidos com as propriedades microbiológicas desses materiais, contribuindo, potencialmente para a otimização destes sistemas, no que diz respeito à redução da concentração de uso dos microbicidas por sua alocação preferencial na porção mais superficial do filme, onde efetivamente atuam.

## Parte Experimental

### Materiais

A resina e os microbicidas usados nesse trabalho foram: resina acrílica – Procedência Rohm and Haas, lote 1412; carbenzimidazol (2-metoxicarbonilamino-benzimidazol) – Procedência Hangzhou Ruijiang Chemical Co, Ltd., lote 091010; diuron (N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) – Procedência Zhengzhou Asia Pacific Chemicals Co, Ltd., lote ZA 1212 e OIT (2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona) – Procedência Rohm and Haas, lote 1211.

### Métodos

Os métodos de análise e de preparação de amostras usados no presente trabalho se encontram resumidos nos itens que seguem.

### Preparação da formulação de tinta<sup>1,13]</sup>

Uma tinta de formulação econômica, à base de resina acrílica, foi preparada, segundo a formulação apresentada na Tabela 1, adotando-se o procedimento de preparo tradicional de duas etapas, consistindo de preparação da pasta e completação<sup>11]</sup>. Foram preparadas 5 formulações de tintas: uma sem microbicida (usada como referência ou branco), outra contendo 1,0 % de microbicidas (usada como referência comercial) e outras 3 contendo 0,3 % de microbicidas com diferentes tamanhos de partículas, referentes às tentativas de otimização de uso por meio de moagem.

### Fracionamento da amostra e dosagem dos microbicidas

Foram preparadas dispersões de microbicidas, contendo os ingredientes ativos carbendazim (10 % g/g), OIT (0,5 % g/g) e diuron (20 % g/g), em diferentes tamanhos de partículas. A tinta formulada foi dividida em 5 partes: uma reservada como referência, ou seja a tinta sem microbicidas (denominada branco), e as demais para serem aditivadas dos microbicidas, moídos ou não, nas proporções apresentadas na Tabela 2. A formulação de microbicida foi moída por 1 e 6 min, obtendo-se produtos de diferentes tamanhos de partículas.

### Moagem com moinho agitador

Um moinho agitador Mini Zeta 3 de uma câmara de orientação horizontal, cilíndrica, foi 90 % (v/v) preenchida com elementos de moagem à base de esfera de zircônio. A suspensão de moagem, contendo os microbicidas, foi bombeada, continuamente, através da câmara de moagem e os sólidos em suspensão foram moídos e dispersos pelo efeito de impacto e cisalhamento entre os corpos de moagem. A estabilização das partículas foi realizada por tensoativos não iônicos e dispersantes acrílicos. Na região de saída do moinho ocorreu a separação entre os corpos de moagem e base de moagem (suspensão) por meio de um sistema de fenda. Foram adotados os tempos de moagem de 1 e 6 min.

### Verificação da interferência da aditivação de microbicidas nas características da tinta

A aditivação dos microbicidas ou quaisquer aditivos que confirmam propriedades funcionais às tintas, não deve impactar em suas propriedades fundamentais e, por isso seu desempenho foi avaliado segundo metodologias tradicionais. Para a avaliação do desempenho das tintas foram realizados os seguintes ensaios: pH (pHmetro digital com eletrodo de vidro Quimis, modelo Q400MT – leitura direta), viscosidade (Viscosímetro KU Krebs Units

**Tabela 1.** Formulação, concentração e função de componentes de tinta econômica à base de resina acrílica, contendo de 0,3 e 1,0 % (g/g) de formulação microbicida.

| Preparação da pasta (moagem)             | % (g/g)        | Função                           |
|--|----------------|----------------------------------|
| Água                                     | 40,98 a 41,68  | Solvente                         |
| Resina acrílica                          | 0,15           | Dispersante/Aglutinante          |
| Propano-1,2-diol                         | 0,3            | Solvente                         |
| Tripolifosfato de sódio                  | 0,05           | Alcalinizante                    |
| Mistura de isotiazolinonas a 1,5 % (g/g) | 0,1            | Preservante para a tinta na lata |
| Emulsão de silicone                      | 0,1            | Antiespumante                    |
| Nitrito de sódio                         | 0,05           | Inibidor de corrosão             |
| Carbonato de cálcio                      | 35,17          | Carga                            |
| Dióxido de titânio                       | 4,00           | Pigmento                         |
| Completagem                              | % (g/g)        | Função                           |
| Resina acrílica                          | 12,45          | Aglutinante                      |
| Emulsão de silicone                      | 0,10           | Antiespumante                    |
| Éter glicólico                           | 0,50           | Coalescente                      |
| Hidróxido de amônio a 28 % (g/g)         | 0,14           | Neutralizante                    |
| Água                                     | 3,91           | Solvente                         |
| Dispersão aquosa de:                     | 0,3 a 1,0      | Preservante para o filme seco    |
| OIT a 0,5 % (g/g)                        | 1,5 a 5 ppm    | Fungicida                        |
| Carbenzadim a 10 % (g/g)                 | 300 a 1000 ppm | Fungicida                        |
| Diuron 20 % (g/g)                        | 600 a 2000 ppm | Algicida                         |

**Tabela 2.** Formulações de microbicidas.

| Formulação  | % (g/g) de uso na tinta | Identificação da tinta |
|---|-------------------------|------------------------|
| Branco contendo microbicidas não moídos                       | 0                       | Branco                 |
| Referência comercial contendo microbicidas não moídos         | 1,0                     | F1                     |
| Referência para a otimização contendo microbicidas não moídos | 0,3                     | F2                     |
| Tinta contendo microbicidas moídos por 1 min                  | 0,3                     | F3                     |
| Tinta contendo microbicidas moídos por 6 min                  | 0,3                     | F4                     |

BrasEq, modelo KU-2 Digital - período de repouso da tinta de 24 h após preparo e 2 min para estabilização da leitura); opacidade ou poder de cobertura (Espectrofotômetro BYK-Gardner, modelo TCB-6834, com orifício de emissão de luz) - leitura da razão de contraste realizada em três pontos distintos e o resultado é o valor médio, obtido em porcentagem<sup>[14]</sup>; brilho<sup>[15]</sup> (Medidor de brilho BYK-Gardner, modelo TCB-6834) - leitura da reflexão da luz incidente em três pontos distintos e o resultado é o valor médio, obtido em UB (unidades de brilho); diferença de cor<sup>[16]</sup> (BYK-Gardner, modelo TCB-6834) - medições em três pontos distintos e o resultado é o valor médio das diferenças entre as amostras, obtido na escala CIE L\*a\*b\*); lavabilidade ou resistência à abrasão úmida (BYK - Gardner, modelo PB-8100) - o fim do ensaio é dado, quando se obtiver um desgaste na forma de uma linha contínua na película sobre o resalto, sendo o resultado expresso em número de ciclos necessários para o desgaste da película) e estabilidade - em frasco de vidro de 250 mL é acondicionada a tinta, que é armazenada em estufa a 52 °C por 7 dias. Após este período, são realizados novamente os testes de cor, brilho, opacidade e avaliados, comparativamente às características iniciais. As condições mais específicas das análises encontram-se descritas nas metodologias adotadas<sup>[14-16]</sup>.

#### Análise de estabilidade dos ativos microbicidas nas formulações de tintas por HPLC

A formulação da tinta foi submetida a um envelhecimento acelerado, que consistiu na sua exposição em frasco de vidro inerte e fechado à temperatura de 52 °C por 15 dias, condições típicas adotadas para análises de tintas<sup>[6]</sup>, nas quais os microbicidas não devem sofrer decomposição, e analisada por HPLC (Cromatógrafo líquido de alta eficiência Varian 940 LC, coluna de fase reversa C-18, 5 µm, 250 mm x 4,6 mm, detector UV-visível)<sup>[17]</sup>.

#### Aplicação e secagem das tintas em substratos lisos para análise de estabilidade nos filmes secos

A análise da estabilidade dos biocidas no filme seco foi feita em 2 etapas: (i) aplicação e secagem das tintas em substratos lisos para a facilidade de remoção do filme seco e (ii) análise dos ativos microbicidas por HPLC.

#### Validação da atividade microbiológica/Testes microbiológicos de laboratório

Após a aplicação das tintas nos corpos de prova, a atividade microbiológica das mesmas foi comprovada por metodologia padrão<sup>[18,19]</sup>, constatando a atividade dos microbicidas e, conseqüentemente, sua presença no filme seco. Foram testadas as concentrações de 1,0 % (g/g) de formulação de microbicida, contendo OIT, carbendazim e diuron, e 0,3 % (g/g), contendo os mesmos microbicidas, no estado moído e não moído (1 e 6 min). A concentração de 1,0 % (g/g) foi adotada por se tratar de uma concentração de microbicidas, tipicamente usada nas tintas. A concentração de 0,3 % (g/g) foi adotada como uma tentativa para validar a moagem como ferramenta de otimização do uso dos microbicidas. A metodologia

adotada para validar a eficácia dos microbicidas na preservação das tintas seguiu a norma NBR 14941<sup>[18]</sup> e o Projeto 02:115.29-022<sup>[19]</sup>, mais comumente utilizados no mercado brasileiro. Ambos os métodos contemplam uma etapa de lixiviação das amostras-teste, cujo objetivo é simular chuva, sob condições que podem ocasionar a perda de ativos do filme da tinta por arraste pela água.

#### Lixiviação dos filmes de tinta

As amostras foram aplicadas sobre cupons-de-provas (papel leneta) em duas demãos de tinta, aplicadas com trincha. Foi permitido um intervalo mínimo de 24 horas entre as demãos e mais 7 dias de cura. Para cada amostra, foram preparados 8 cupons-de-prova, sendo 4 destinados à aplicação da NBR 14941 e 4 para o Projeto 02:115.29-022. Metade dos cupons-de-prova foi destinada à análise de algas e a outra metade à análise de fungos. Metade dos cupons-de-prova de cada conjunto foi analisada após secagem da tinta e a outra metade analisada após lixiviação seguida de secagem. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. Os cupons-de-prova pintados foram colocados em tanque de lixiviação (Figura 1). Estes foram lixiviados individualmente para evitar a ação de interferentes. O tanque de lixiviação foi alimentado com fluxo contínuo de água. A entrada da água é feita pela parte inferior do tanque e a saída pela parte superior. Os cupons-de-prova foram lixiviados por 24 horas, mantendo-se a taxa de troca em uma troca a cada 4 h. Após a lixiviação, os corpos de prova foram deixados secar por dois dias à temperatura ambiente. Após este período, os cupons-de-prova foram fracionados em quadrados de 40 mm de diâmetro (denominados de corpos-de-prova).

#### NBR 14941<sup>[18]</sup>

As amostras foram inoculadas com os fungos descritos na metodologia em placa de Petri, utilizando-se Ágar Sabouraud como meio de cultura e, posteriormente, incubadas, sem inverter as placas, durante 14 dias à temperatura de 28 ± 2 °C, efetuando-se avaliações visuais após 7 e 14 dias, atribuindo-se um grau de contaminação segundo o que preconiza a norma. Os microrganismos utilizados foram *Aspergillus niger* ATCC 6275, *Alternaria alternata* ATCC 20084 e *Cladosporium cladosporioides* ATCC 16022.



Figura 1. Tanque de lixiviação usado para simular chuva.

**Tabela 3.** Resultados de estabilidade das tintas ( $t_0$  refere-se ao tempo zero e  $t_{15}$  após 15 dias de estabilidade).

| Testes                               | Branco |          | F1    |          | F2    |          | F3    |          | F4    |          |
|--------------------------------------|--------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
|                                      | $t_0$  | $t_{15}$ | $t_0$ | $t_{15}$ | $t_0$ | $t_{15}$ | $t_0$ | $t_{15}$ | $t_0$ | $t_{15}$ |
| pH                                   | 8,75   | 8,73     | 8,78  | 8,73     | 8,78  | 8,75     | 8,79  | 8,73     | 8,73  | 8,69     |
| Viscosidade KU (Krebs Units)         | 85,10  | 84,80    | 85,70 | 85,40    | 84,60 | 85,20    | 85,60 | 85,00    | 84,70 | 84,90    |
| Opacidade (poder de cobertura) (%)   | 90,33  | 90,69    | 90,73 | 90,43    | 90,68 | 90,42    | 90,81 | 90,53    | 90,71 | 90,69    |
| Resistência à abrasão úmida (ciclos) | 580    | 570      | 565   | 580      | 580   | 580      | 580   | 580      | 580   | 580      |
| Brilho 60° (UB - unidade de brilho)  | 16,00  | 16,20    | 16,00 | 16,10    | 16,20 | 16,10    | 16,30 | 16,10    | 15,90 | 16,10    |
| Diferença de cor#: L*                | 96,47  | 96,52    | 0,13  | -0,02    | 0,05  | -0,01    | 0,05  | -0,01    | 0,09  | -0,08    |
| a*                                   | -0,89  | -0,88    | 0,01  | 0        | -0,01 | 0,02     | 0     | 0,02     | 0     | 0,07     |
| b*                                   | 1,03   | 1,05     | 0,02  | 0        | 0,02  | 0,05     | 0     | 0,10     | 0,03  | 0,09     |

#: o sistema de cores CIE L\*a\*b\* descreve as cores básicas em três qualidades: L\* é luminosidade, a\* e b\* contém a informação de cromas. Uma dada cor é representada pelos três números, L\*, a\* e b\*.

### Projeto 02:115.29-022<sup>[19]</sup>

As amostras foram inoculadas com as algas descritas na metodologia em placa de Petri, utilizando BBM como meio de cultura e posteriormente Incubadas, sem inverter as placas à temperatura de  $27 \pm 2$  °C, efetuando-se avaliações visuais após 7 e 14 dias, atribuindo-se um grau de contaminação segundo o que preconiza a norma. Os microrganismos usados foram *Chlorella sp.* ATCC 7516 e *Trentepohlia odorata* CCAP 483/4.

### Análise da superfície das tintas por DRIFT/NIR

A análise por DRIFT/NIR foi realizada utilizando-se o espectrômetro Spectrum One, PERKINELMER, detector MIR DTGS e faixa espectral de 7800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, 20 varreduras. A película seca aplicada em substrato liso de vidro foi removida por raspagem com espátula e foi analisada em sua porção superficial. Os microbicidas sólidos (carbendazim e diuron) foram analisados por transmissão, sob a forma de pastilha de CsI (50:400 mg) e o líquido, OIT, sobre o cristal de CsI.

### Resultados e Discussão

A seguir, são apresentados os resultados obtidos dos ensaios específicos para as tintas e as análises cromatográficas (HPLC), microbiológicas e por FT-IR, constituindo a metodologia neste trabalho.

### Análise da estabilidade físico-química das tintas

Embora a estabilidade das tintas leve em consideração o tamanho de partículas, essa análise foi feita somente em função da adição ou não dos microbicidas, moídos ou não (a tinta não foi moída; foi analisada a estabilidade dos microbicidas na tinta, antes e após moagem). A comparação dos resultados de análises das tintas, recém preparadas e após seu envelhecimento, mostrou estabilidade elevada. A comparação das formulações F1 a F4 com o branco (tinta sem microbicida) indicou que a adição dos microbicidas não alterou as características funcionais da tinta, tanto nas tintas recém-preparadas quanto nas tintas após a estabilidade. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 4.** Tamanhos médios de partículas de formulações de microbicidas moídos, em diferentes intervalos de tempo.

| Formulação de microbicidas | Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ ) |                    |
|----------------------------|--|--------------------|
|                            | Tempo zero                                   | 3 meses            |
| Sem moer                   | $32,073 \pm 0,422$                           | $33,148 \pm 0,234$ |
| Moída por 1 min            | $14,711 \pm 0,102$                           | $14,900 \pm 0,101$ |
| Moída por 6 min            | $4,963 \pm 0,023$                            | $5,234 \pm 0,036$  |

### Análise de estabilidade dos ativos microbicidas nas formulações de tintas por HPLC

A comparação dos teores individuais de microbicidas, inicialmente presentes na tinta e após seu envelhecimento mostrou uma recuperação analítica média superior a 98 % (g/g), indicando não ter havido decomposição significativa dos microbicidas.

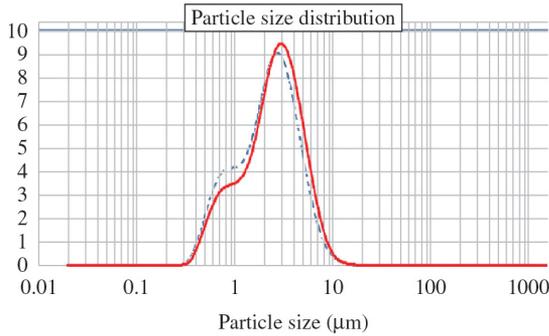
### Determinação do tamanho de partículas, após moagem

Conforme ressaltado anteriormente, a liberação dos microbicidas é um processo que depende de suas características, entre elas, também a sua interação com os polímeros aglutinantes. Tanto substâncias líquidas como sólidas podem migrar através de um filme de tinta<sup>[7]</sup>, mas, certamente, as substâncias sólidas de tamanhos diminutos devem migrar mais facilmente. Assim, foram realizadas as moagens dos microbicidas em diferentes condições, visando obter diferentes tamanhos de partículas e seu efeito em suas propriedades biológicas e em sua resposta às análises de superfície, ambas as propriedades sendo relacionadas ao mesmo aspecto fundamental, à presença ou não do microbicida na superfície.

Os resultados, apresentados na Tabela 4, mostram que os microbicidas diminuem o seu tamanho, em até um sexto, quando moídos por 6 min. Os valores representam a média de duas determinações. Em todas as formulações moídas, foram adicionados estabilizantes (umectantes e agentes anti redepositantes/dispersantes) para evitar a aglomeração das partículas. A Figura 2 mostra as curvas de distribuições de tamanho de partículas moídas, antes e depois da estabilidade de 3 meses, indicando não ter havido mudanças nos tamanhos de partículas, uma vez que as curvas são praticamente sobrepostas.

Apesar dos valores de tamanhos médios de partículas, apresentados na Tabela 4, serem bastante

próximos, parece haver uma tendência de que todas as partículas tenham aumentado de tamanho com o tempo (fato mais facilmente verificado na Figura 2), indicando aglomeração, provavelmente devido à solubilização das partículas menores nas partículas maiores (amadurecimento de Ostwald<sup>[20]</sup>). O aumento verificado é negligenciável perante a ordem de grandeza da medida



**Figura 2.** Curvas de distribuição de tamanho de partículas de amostras de microbicidas, moídos por 6 min, antes (linha tracejada) e depois (linha contínua) da estabilidade de 3 meses.

e da incerteza em sua determinação, e, portanto, as formulações foram consideradas estáveis. Tal constatação é importante porque garante que as formulações mantêm seus tamanhos médios diferentes, possibilitando o estudo do efeito dessa diferença.

A tendência observada é a de que quanto menor o tamanho de partículas, mais eficaz é o microbicida no controle microbiológico. A explicação para este fato é a de que com menores tamanhos de partículas, os microbicidas cobrem uma maior área superficial total, podendo ser usados em menores concentrações. Em menores tamanhos, os microbicidas também devem migrar mais facilmente à superfície, ficando mais “disponíveis” para controlar os micróbios na superfície da tinta.

### Análises microbiológicas

Na Figura 3, em cada foto há um par de placas, onde a da esquerda se refere à tinta seca, não submetida à lixiviação (que simula chuva artificial), enquanto a da direita corresponde à tinta seca, submetida à chuva artificial (lixiviação). É comum observar um maior crescimento microbiológico na placa da direita, uma vez que esta, sofrendo lixiviação, pode perder quantidade

| Amostras   | Fungos | Algas |
|--|--------|-------|
| Branco (tinta sem microbicidas)                                      |        |       |
| Tinta econômica contendo 1% (g/g) de microbicidas não moídos         |        |       |
| Tinta econômica contendo 0,3% (g/g) de microbicidas não moídos       |        |       |
| Tinta econômica contendo 0,3% (g/g) de microbicidas moídos por 6 min |        |       |

**Figura 3.** Resultados de análises de resistência da película seca ao ataque de fungos e algas.

considerável de microbicida de sua película seca. A formulação de microbicidas se mostrou muito funcional na concentração de 1,0 % (g/g), por se tratar de uma concentração muito próxima do que usualmente se adota nas tintas comerciais de mercado, evidenciado por não ter havido crescimento microbiológico, nem de algas nem de fungos. A formulação de microbicidas moídos se mostrou mais eficaz que a formulação de microbicidas não moídos, uma vez que a concentração necessária para o controle microbiológico passou a ser 0,3 % (g/g).

O fato de a tinta se mostrar funcional contra fungos evidenciou que os microbicidas OIT e carbendazim não sofreram decomposição e que, portanto, estavam presentes nos filmes de tinta em concentrações efetivas, o mesmo se aplicando ao fato de as tintas não terem sido atacadas por algas, evidenciando a presença do microbicida diuron no filme seco. O branco (tinta que não continha microbicidas) resultou em contaminação total das amostras teste, evidenciando que a tinta não é auto-preservante e que, portanto, os resultados de resistência a fungos e algas não foram falsos negativos, o que ocorre quando os microrganismos apresentam alguma debilidade e não conseguem crescer nas condições adversas (condição xerofítica, ou seja, sem água, essencial à vida) de um filme de tinta seco. Juntamente com os resultados das análises microbiológicas, os dados cromatográficos comprovaram a presença dos microbicidas nos filmes de tinta. Assim, procedeu-se a análise DRIFT/NIR, buscando a caracterização desses compostos na superfície da tinta.

#### Análise da superfície das tintas por DRIFT

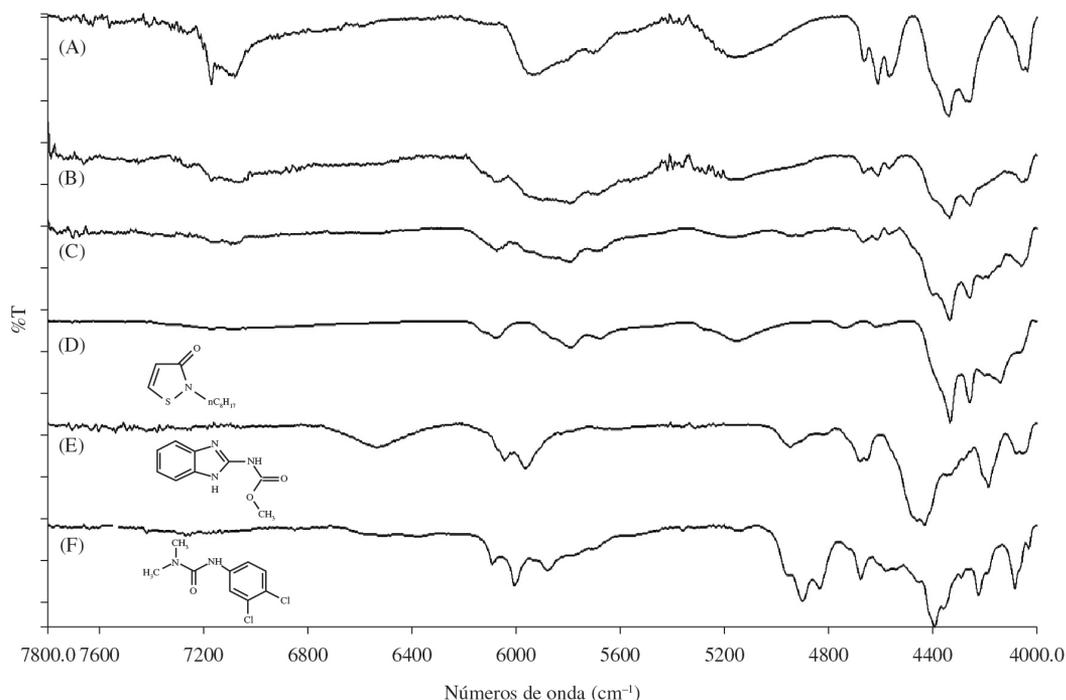
Desde que é conhecido que a análise DRIFT é adequada para pós, há estudos associados ao tamanho de

partículas<sup>[21]</sup>, e para análise de diuron, neste trabalho esta técnica foi utilizada para a análise dos outros microbicidas estudados e para as amostras de tintas, contendo 1% (g/g) destes microbicidas, moídos. Inicialmente, os microbicidas foram analisados, separadamente, para avaliação de suas bandas características, que foram, posteriormente, comparadas às encontradas nas análises, com a mesma técnica, da superfície das tintas, contendo diuron, OIT e carbendazim, ou seja, com preservação.

A Figura 4 mostra os espectros DRIFT-NIR do diuron, carbendazim e OIT, em transmitância, e das tintas, contendo estes microbicidas, antes e após a moagem. Embora não tenham sido encontrados espectros DRIFT-NIR de carbendazim e OIT na literatura consultada, a citada Figura mostra que seus espectros são diferentes entre si, e em relação ao espectro do diuron, como esperado, por possuírem estruturas químicas diferentes, e que podem ser úteis na sua identificação na formulação das tintas.

A caracterização de compostos contendo grupos amina, como é o caso dos microbicidas, pela técnica IR, na região NIR, consiste em investigar vibrações fundamentais dos grupos NH, associadas aos modos vibracionais de estiramento e deformação angular, na região MIR, e as correspondentes bandas de sobretons e combinações, na região NIR. A posição destas bandas pode sofrer pequenos deslocamentos dependendo dos grupos vizinhos, podendo estar associados por ligação de hidrogênio ou livres, alterando a polaridade das ligações e, em consequência, o seu número de onda<sup>[22,23]</sup>.

O estudo das absorções na região NIR não é simples. Devido à dificuldade e incerteza de atribuições teóricas, é comum o uso de aproximações para atribuições



**Figura 4.** Espectros DRIFT/NIR de: tinta com microbicidas sem moer a 1 % (g/g) (A); tinta com microbicidas a 0,3 % (g/g) moídos por 1 min (B); tinta com microbicidas a 0,3 % (g/g) moídos por 6 min (C); OIT (D); carbendazim (E) e diuron (F).

de grupos. Segundo Goddu<sup>[23]</sup>, bandas na região de, aproximadamente, 5500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  são consideradas bandas de combinação e entre 12800 e 5500  $\text{cm}^{-1}$ , são devidas aos sobretons, ou seja, múltiplos das bandas fundamentais da região MIR.

Na Figura 4 pode ser observado, ao se comparar os espectros da tinta sem (Figura 4A) e com os microbicidas moídos (Figura 4 B, C) que existem bandas em 6077, 5799, 5681, 4943, 4435 e 4335  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à presença dos microbicidas, e que se tornam mais nítidas quando estes compostos são moídos por mais tempo (6 min, no exemplo estudado, Figura 4C) para fazer parte da composição da tinta. O fato de as bandas serem mais nítidas com esse tempo de moagem deve estar associado ao tamanho de partículas obtido (4 a 6  $\mu\text{m}$ ) (Tabela 4) para os microbicidas usados na tinta, pois menores tamanhos de partícula (2 a 5  $\mu\text{m}$ ) são adequados para a análise DRIFT<sup>[11]</sup>, evitando outro tipo de reflexão, como a especular, que ocorre quando o ângulo da radiação refletida iguala o respectivo ângulo de incidência.

Levando-se em conta a posição e formato da banda em 4335  $\text{cm}^{-1}$  e os grupos funcionais do OIT (Figura 4D), é possível sugerir que essa absorção seja devida à combinação das bandas fundamentais de C-H + CH ou CH + C-C desse composto. As bandas em 6077, 5799, 5681  $\text{cm}^{-1}$  também podem ser atribuídas ao OIT e já estão na região de sobretons, devendo, provavelmente, estar associadas aos grupos C=O, CO-NH e C-C do anel heterocíclico.

As absorções em 4943 e 4435  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas à presença do carbendazim (Figura 4E), e em função dos grupos funcionais presentes no composto, tais como C=O e N-H e estarem presentes em região de combinação de bandas, a primeira deve estar associada com o segundo sobretom da banda de C=O e/ou banda de combinação de grupos N-H e C=O de amida, e a banda em 4435  $\text{cm}^{-1}$ , pode, provavelmente ser atribuída à banda de combinação de grupos NH e C-C. A banda em 4943  $\text{cm}^{-1}$  pode, também, ser atribuída ao diuron (Figura 4F), relacionada ao segundo sobretom da banda de C=O<sup>[8]</sup>. O maior número de bandas devidas ao OIT e a maior similaridade de seu espectro característico (Figura 4D) podem ser atribuídas ao fato que este composto, líquido, apresenta grande difusão através do filme de tinta, podendo estar em grande proporção na superfície deste material.

Por outro lado, a diminuição e o desaparecimento das bandas em torno de 7200-7000; 5930; 4650-4550  $\text{cm}^{-1}$ , quando os espectros das formulações com (Figuras 4B, C) e sem microbicidas moídos (Figura 4A) são comparados, podem estar associados com a matriz acrílica, devido aos sobretons ou combinações de seus grupos fundamentais característicos (em  $\text{cm}^{-1}$ ), 2957 ( $\text{CH}_2$ ), 1728 (C=O), 1159 (C-O) e 698 (C-H substituição aromática)<sup>[12]</sup>. A atribuição foi feita com base nas faixas de sobretons e bandas de combinação, já citadas<sup>[23]</sup>, ou seja, provavelmente devidas ao terceiro sobretom da banda de C=O (6912  $\text{cm}^{-1}$ ), primeiro sobretom de bandas de  $\text{CH}_2$  (5914  $\text{cm}^{-1}$ ) ou bandas de combinação de grupos  $\text{CH}_2$  e C=O (4685  $\text{cm}^{-1}$ ). Esse fato corrobora a discussão relacionada à maior difusão dos microbicidas em função

do tamanho das partículas. Além disso, demonstra a aplicabilidade do método ao sistema (base acrílica) proposto.

## Conclusões

A avaliação da influência do tamanho de partículas na detecção, pela análise DRIFT-NIR, dos microbicidas, mostrou que OIT, por meio das bandas em 6077, 5799, 5681 e 4335  $\text{cm}^{-1}$  pode ser detectado na superfície da tinta, assim como o carbendazim, por intermédio das absorções em 4943 e 4435  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 4943  $\text{cm}^{-1}$ , também, pode ser atribuída à presença do diuron. O maior número de bandas devido ao OIT e a maior similaridade de seu espectro característico podem ser devido ao fato de que este composto, líquido, apresenta grande difusão através do filme de tinta, podendo estar em grande proporção na superfície deste material. Basicamente, pode-se concluir que os microbicidas carbendazim e OIT, por suas características (bandas médias e intensas de grupos funcionais e/ou maior difusão), permitem melhor visualização na superfície da tinta quando moídos.

Os microbicidas moídos se apresentam mais eficazes no controle microbiológico, sendo os de menores tamanhos de partículas os de melhor desempenho.

## Referências Bibliográficas

1. Fazenda, M. R. J. - "Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia, ABRAFATI - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas". Edgard Blücher, São Paulo (2009). PMID:19650048.
2. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F. & Nava-Saucedo, J. E. - *Chemosphere*, **73**, p.429 (2008). PMID:18723204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>
3. Bach, E. E. & Rangel, A. R. - *Exacta*, **3**, p.79 (2005).
4. Castro, I. B.; Westphal, E. & Fillmann, G. - *Quím. Nova*, **34** (2011).
5. Bruns, R.; Kaulen, J.; Kretschik, M. & Kugler, M. - "*R&D in material protection: New microbicidas*", in: *Directory of microbicidas for the protection of materials*, Paulus, W. (ed.), Springer, New York (2005).
6. Schoknecht, U.; Mathies, H.; Bergman, H. & Murkhardt, M. - *Environ. Sci. Technol.*, **43**, p.9321 (2009). PMID:19928801. <http://dx.doi.org/10.1021/es9019832>
7. Van Loon, A. - "*White hazes and Surface Crusts on Dark Oil Paint Films*", in: *Color Changes and Chemical Reactivity in Seventeenth-Century Oil Paintings*, Molart Report 14, Amsterdam, p.119 (2008).
8. Moros, J.; Armenta, S.; Garrigues, S. & de la Guardia, M. - *Anal. Chim. Acta*, **543**, p.124 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.045>
9. Pandey, G. C. & Kulshreshtha, A. K. - *Process Control and Quality*, **4**, p.109 (1993).
10. Graf, R. T.; Koenig, J. L. & Ishida, H. - *Polym. Sci. Technol.*, **36**, p.1 (1987).
11. Santos, M. F. P. - "*Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso*

- Agrícola*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal (2007).
12. Pedro, R.; Moraes, J. J.; Mattos, E.C.; Diniz, M.F.; Dutra, R.C.L. - *Polímeros*, (2014). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.041>
  13. Lindner, W. - “*Surface Coatings*”, in: *Directory of Microbicides*, Paulus, W. (ed.), Springer, New York (2005).
  14. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. - “NBR 15314: Determinação do poder de cobertura em película de tinta seca obtida por extensão”, ABNT (2005).
  15. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. - “NBR 15299: Determinação de brilho”, ABNT (2005).
  16. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. - “NBR 15077: Determinação da cor e da diferença de cor por medida instrumental”, ABNT (2004).
  17. Moraes, J. J. - Instrução para determinação da concentração de carbendazim, diuron, OIT e DCOIT, BRA-LAPCIS-088, Revisão #00 (2004).
  18. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. - “NBR 14941: Tintas para construção civil - Determinação da resistência de tintas, vernizes e complementos ao crescimento de fungos em placas de Petri”, ABNT (2003).
  19. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. - “ABNT/CB-02: Tintas para construção civil –Determinação da resistência de tintas, vernizes e complementos ao crescimento de algas em placas de Petri”, ABNT (2006).
  20. Welin-Berger, K. & Bergenstahl, B. - *Int. J. Pharm.*, **200**, p.249 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(00\)00395-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(00)00395-1)
  21. Garmarudi, A. B.; Khanmohammadi, M.; Khoddami, N. & Shabani, K. - *Eng. Technol.*, **46**, p.635 (2010).
  22. Smith, A. L. - “*Applied Infrared Spectroscopy*”, John-Wiley & Sons, New York (1979).
  23. Goddu, R. F. - *Adv. Anal Chem. Instrum.*, **1**, p.347 (1960).

*Enviado: 02/09/13*  
*Aceito: 03/12/13*