Amélioration de la durée de conservation des peintures à base aqueuse par une protection antimicrobienne

14 janvier 2022, 01:00

Pieter Samyn
Patrick Cosemans

L'adoption d'une réglementation plus rigoureuse restreint les concentrations admises et l'usage des biocides classiques. Dès lors, le secteur de la peinture est appelé à relever plusieurs défis majeurs pour continuer à garantir la durabilité et la durée de vie des peintures à base aqueuse. Cet article présente un aperçu des options technologiques mobilisables pour en assurer la conservation. À court terme, les peintures industrielles disponibles bénéficieront d'un effet synergique et d'une protection efficace à des concentrations plus faibles qu'elles devront au mélange de biocides existants ou à l'ajout de nanoparticules. À long terme, les peintures bénéficieront du développement et de la mise en oeuvre de nouveaux matériaux d'origine biologique possédant des propriétés antibactériennes.

Les peintures à base aqueuse répondent à la demande de compositions plus durables en contribuant à une réduction de la consommation de produits chimiques et de la teneur en composés organiques volatils (COV). Toutefois, le milieu aqueux augmente le risque de présence et de prolifération de micro-organismes tels que les bactéries et moisissures. Ces contaminants peuvent provenir des matières premières entrant dans la fabrication de peintures ou de divers points de la chaîne de production (p. ex., formation de biofilms dans les pompes et conduits de transport). Une altération chromatique, une odeur prononcée, l'instabilité des composants mélangés, des fluctuations du pH et une diminution de la viscosité trahissent une baisse de la qualité des peintures imputable à la dégradation microbienne. Par conséquent, une protection antimicrobienne accrue des peintures est indispensable, aussi bien en phase humide (PT-6 : conservation « en bidon ») qu'au niveau du film sec (PT-7 : conservation du « film sec »).

Restrictions affectant l'usage des biocides classiques

L'usage des biocides vient d'être soumis à une série de restrictions supplémentaires en raison de leur toxicité et de leur nocivité intrinsèques pour la santé. En raison de la présence de formaldéhyde et de composés organomercuriels, les peintures industrielles sont proscrites depuis des lustres en raison de leurs effets carcinogènes (cancérigènes). Cependant, lors de toute analyse des risques, il convient de faire la distinction entre la présence de formaldéhyde sous forme de condensat ou à l'état gazeux. À cet égard, tout dégagement complet ou partiel de formaldéhyde libre est interdit jusqu'à des concentrations inférieures à 100 ppm. Les biocides traditionnels employés aujourd'hui englobent une série de dérivés d'isothiazoline, tels que les 1,2-benzisothiazoline (BIT), 2-méthylisothiazoline-3(2H)-one (MIT), 2-octyle-2H-isothiazoline-3-one

(OIT), 5-chloro-2-méthyle-4-isotiazoline-3-one (CMIT), et 4,5-dichloro-2-n-octyle-3(2H)-isothiazoline (DCOIT). Quelques-uns de ces produits, la MIT en particulier, donnent lieu à des réactions allergiques cutanées et se rangent pour cette raison dans la catégorie des substances potentiellement carcinogènes. La législation récente en la matière (Biocidal Products Regulation) a subi plusieurs modifications en mars 2020, telles qu'un abaissement des concentrations admises de MIT visant à ramener celles-ci à un niveau inférieur à 15 ppm conformément aux recommandations du Comité d'évaluation des risques mis sur pied par l'Agence européenne des produits chimiques. En dépit de la toxicité intrinsèque inférieure d'autres isothiazolines par rapport à la MIT, on s'attend toutefois à ce que les concentrations maximales admissibles pour d'autres types d'isothiazolines soient revues à la baisse dans un avenir proche. Néanmoins, à des concentrations aussi faibles, les isothiazolines perdent leur efficacité comme agent de protection antimicrobienne des peintures. En outre, le nombre des biocides de substitution est très limité. En effet, sur 52 agents antimicrobiens admissibles, seule une quinzaine d'entre eux sont compatibles avec diverses applications dans le domaine de la peinture et du revêtement.

Les actions visant à améliorer la durée de conservation peuvent mettre l'accent sur la pasteurisation, les traitements thermiques, l'hygiène globale du site de production, l'adoption de conditionnements antiseptiques ou un filtrage plus précis des matières premières. Par ailleurs, des chercheurs ont développé, d'une part, des produits alternatifs tels que, par exemple, les peintures à base de silicates dont le pH plus élevé prévient la survie des bactéries et d'autre part, des poudres redispersables et conservables au sec. La protection des peintures à base aqueuse peut s'opérer à divers niveaux ; par exemple, (i) en appliquant un revêtement protecteur sur le couvercle pour décourager la formation de colonies bactériennes dans le condensat, (ii) en introduisant des additifs dans les pots de peinture afin de protéger la couche d'air (espace libre), (iii) en mélangeant des additifs au substrat (Figure 1).

À court terme et à l'échelle industrielle, on ne peut envisager que l'adoption de solutions d'appoint visant à renforcer l'efficacité des biocides classiques. Le développement de nouveaux dispositifs de conservation plus durables réclame cependant une approche à plus long terme. Cet article présente un aperçu du potentiel technique des biocides traditionnels et des matériaux alternatifs

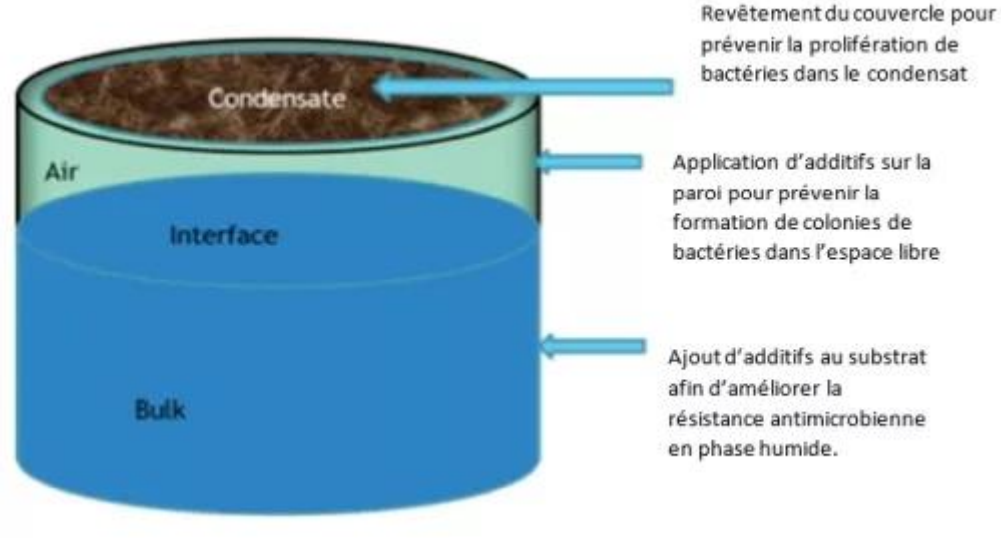


Figure 1: Protection antimicrobienne des peintures en pot assurée par plusieurs adaptations en différents points

Solutions technologiques à court terme

Objectif à court terme : améliorer l'efficacité des biocides classiques au moyen de produits chimiques existants de manière à en stimuler l'action antimicrobienne à des concentrations inférieures. Le mélange de biocides existants et l'ajout de nanoparticules comptent au nombre des solutions envisageables, lesquelles permettent aux peintures de bénéficier d'un effet synergique et d'une protection efficace à des concentrations plus faibles. Vous trouverez ci-joint quelques exemples.

- En dépit de directives régissant les concentrations limites d'**isothiazolines**, les concentrations actives sont, pour la plupart des isothiazolines telles que les MIT et BIT, supérieures à la limite de 15 ppm en présence de différents milieux monobactériens et susceptibles d'atteindre des taux plus élevés encore en présence de milieux multibactériens. Le recours à divers mélanges d'isothiazolines permet d'améliorer l'activité d'un biocide simple au point d'en faire un produit antibactérien efficace aux concentrations admises, lesquelles sont inférieures à 15 ppm. L'effet synergique des différents composants du mélange biocide permet de ramener la concentration minimale d'inhibition (CMI) en deçà des limites réglementaires admises. L'usage de mélanges s'avère également plus efficace pour pallier à certaines imperfections des biocides quant aux limitations spécifiques affectant leur action antimicrobienne. Le Tableau 1 rend compte des concentrations actives de quelques ismes.

Organisme	Concentration minimale d'inhibition (CMI) (ppm)				
	BIT	MIT	CMIT	MIT/BIT	CMIT/MIT
Escherichia coli (b)	25	17,5		10	9,0
Klebsiella pneumoniae (b)	25	20		15	9,0
Pseudomonas aeruginosa (b)	150	30	0,6	20	11,2
Pseudomonas putida (b)	60	12,5	0,2	10	
Pseudomonas stutzeri (b)	20	12,5		10	
Aspergillus niger (s)	100	750		50	9,0
Candida albicans (g)	200	75			9,0

b = bactérie, s = moisissure, g = levure

Tableau 1 : Concentration minimale d'inhibition des mélanges et biocides à base d'isothiazoline face à différents organismes

- Les **mélanges d'isothiazoline avec des composés à base de brome** tels que le bronopol (2-bromo-2-nitro-1,3-propanédiol) en combinaison avec le CMIT/MIT permettent de réduire de 20 à 30 ppm la concentration active de CMIT/MIT pour la ramener à une valeur comprise entre 7,5 et 15 ppm. Le bronopol s'utilise généralement comme biocide dans ces situations où certaines bactéries ont d'ores et déjà développé une tolérance sérieuse aux biocides traditionnels. Par ailleurs, le bronopol s'utilise bien souvent comme agent de protection de l'espace libre.

- Cobiocide potentiel, la **pyrithione** (pyrithione de zinc (ZPT) ou de sodium (NPT)) est susceptible d'être ajoutée à la BIT, à des concentrations de l'ordre de 0,25 %, pour peu qu'elle respecte les concentrations admises, lesquelles sont inférieures à 15 ppm. L'action antimicrobienne de la pyrithione repose sur une interaction avec la membrane cellulaire bactérienne et sur une perturbation de l'équilibre ionique par la formation de certains complexes ioniques. Un mélange de BIT/ZPT agit surtout contre les bactéries Pseudomonas qui présentent une résistance accrue à d'autres biocides.

- L'**ajout d'ions métalliques** (p. ex. ions argentiques) ou de **nanoparticules** (p. ex. ZnO, TiO2, SiO2, MgO) donne lieu à l'action antimicrobienne observée dans d'autres secteurs d'activité tels que le textile, l'emballage, la cosmétique ou les applications biomédicales. Néanmoins, si elle était assurée au moyen d'ions argentiques, la protection en phase humide (PT-6 : conservation « en bidon ») serait insuffisante en raison des concentrations en ions argentiques requises, alors qu'elle pourrait contribuer activement à la protection antibactérienne d'un film sec (PT-7 : préservation d'un film sec). Le Tableau 2 rend compte de l'usage des nanoparticules dans les peintures acrylates. En particulier, l'activité antibactérienne de nanoparticules métalliques est catalysée par des réactions photochimiques sous l'influence du rayonnement solaire ou ultraviolet.

Type de nanoparticule	Observation	Référence
ZnO	stabilité améliorée, propriétés physicochimiques, propriétés mécaniques, action anticorrosive et protection antibactérienne, à conjuguer, le cas échéant, avec l'usage de nanoparticules aminofonctionnalisées, lesquelles font montre d'une efficacité et d'une activité accrues.	[8, 9, 10]
MgO	action antimicrobienne	[11]
SiO_2	protection contre la prolifération d'algues et la lixiviation	[12]

Tableau 2 : Effet de l'ajout de nanoparticules métalliques à des peintures acrylates à base aqueuse

Développement d'alternatives à long terme

Solutions à long terme mettant l'accent sur l'abandon des biocides traditionnels au profit d'autres systèmes préférablement biosourcés. Nouvelles méthodes de préservation des peintures susceptibles de reposer sur l'expérience acquise dans d'autres domaines tels que la protection antimicrobienne des textiles, denrées alimentaires et cosmétiques, où l'application de produits naturels comme les extraits végétaux, chitosanes, oligosaccharides, peptides bioactifs et huiles essentielles est monnaie courante.

La nécessité de développer de nouveaux concepts de protection des peintures à base aqueuse n'est pas uniquement dictée par l'interdiction redoutée des isothiazolines, mais aussi par la pénurie d'isothiazolines et la tolérance croissante des micro-organismes vis-à-vis de ces biocides classiques. En outre, la situation actuelle incite à explorer des mécanismes plus durables et d'inspiration biologique. Développement durable à long terme, exploitation de matériaux biosourcés possédant des propriétés antibactériennes. Technologiquement envisageable, la mise en oeuvre de tels matériaux dans les peintures réclame diverses adaptations supplémentaires au niveau de la compatibilité et des concentrations efficaces. Nous allons aborder ci-après quelques-unes de ces options.

- Divers acides organiques doux tels que l'acide sorbique, l'acide benzocarboxylique et l'acide hydroxyoctanamide comptent entre autres au nombre des **ingrédients actifs biosourcés qui présentent une action antibactérienne**. Ces acides sont susceptibles d'être combinés avec des polyols biosourcés (p. ex., glycérol, propylène-glycol, propanodiol) pour édifier de multiples barrières contre la prolifération microbienne. L'acide lactique se distingue par une action protectrice qu'il doit à la production de substances antimicrobiennes telles que le péroxyde d'hydrogène, lesquelles présentent une affinité pour une cinquantaine d'organismes à des concentrations actives acceptables. Non contente de provoquer une baisse du pH, la présence de surfactants cationiques naturels permet de rendre l'acide lactique compatible avec diverses peintures. La création d'un environnement acide est nocive pour les bactéries en raison de la dégradation directe de leurs membranes cellulaires ou de la raréfaction des nutriments due à la formation de complexes induite par la faiblesse du pH. C'est pourquoi, plusieurs peintures stables en présence d'un pH faible ont été développées dans le cadre de la protection assurée par le biais de la « hurdle technology ». Cela signifie que divers types d'acides doux engendrent des effets combinés dans la lutte contre les bactéries, tels que la baisse du pH, l'interaction avec les membranes cellulaires bactériennes ou la diminution des nutriments présents en raison de la formation de chélates et de complexes (Figure 2). La « hurdle technology » a été initialement conçue comme une [illegible] de conservation dans les

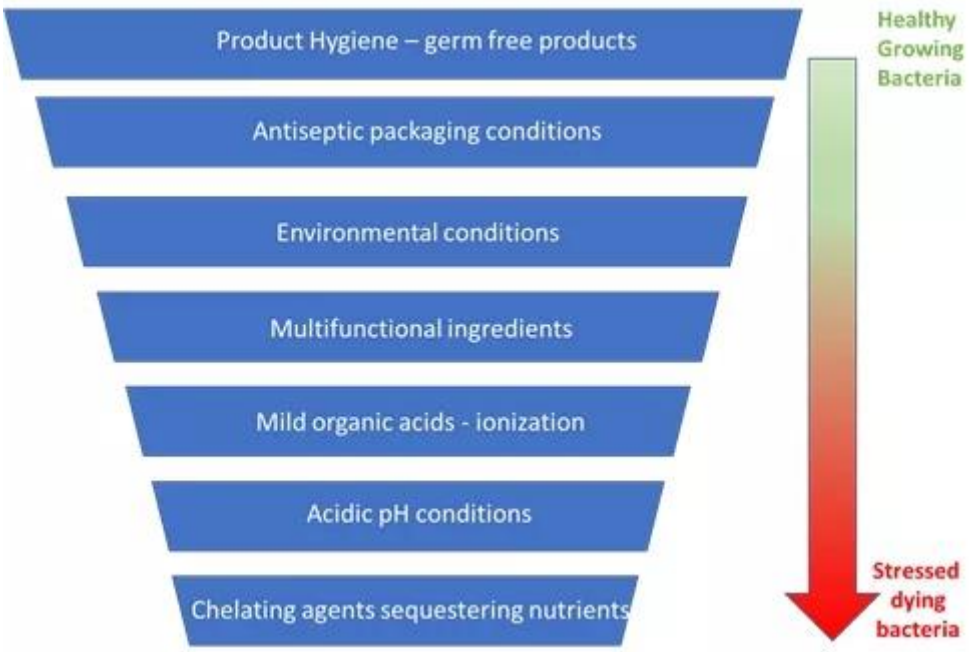


Figure 2 : Combinaison de divers effets doux à même d'ériger une barrière contre la prolifération bactérienne (« hurdle technology ») - adaptée
(Source : Preservative-Free and Self-Preserving Cosmetics and Drugs)

- Les **polymères antimicrobiens** se caractérisent par la présence de charges cationiques structurelles, telles que des liaisons ammonium quaternaires, halogènes, phosphore, sulfonates ou phénols. Les acides aminés cationiques sont disponibles sous forme de produits industriels possédant des propriétés antibactériennes ; mais par nature, ils ne sont pas compatibles avec les peintures à stabilisation anionique. D'autres développements requièrent l'apport de modifications chimiques supplémentaires aux ingrédients actifs, telles

que celles mises à contribution lors du développement d'une peinture polyuréthane à base aqueuse sous forme d'émulsion en combinaison avec des sels d'ammonium quaternaires. Biopolymère particulier, la chitine possède des propriétés antimicrobiennes intrinsèques inhérentes à la présence de charges cationiques autour du groupe aminé que présente sa structure, mais elle donne lieu à un mélange inhomogène en cas d'ajout à des peintures à base aqueuse. On observe effectivement la précipitation du polymère cationique stabilisé dans un milieu aqueux anionique. C'est pourquoi le développement de nouvelles méthodes d'émulsification ou l'apport de modifications chimiques au polymère s'impose. Une émulsion acrylate modifiée a été conçue à partir d'un monomère acrylique (acrylate 1: acide acrylique) et d'un monomère acrylate fonctionnel (acrylate 2: acrylamide), en combinaison avec un chitosane ou un dérivé ammonium quaternaire du chitosane : la prolifération bactérienne observée pour ces deux peintures acrylates pures en combinaison avec les différentes peintures hybrides acrylate/chitosane révèle que ces dernières se distinguent par leurs propriétés antibactériennes supérieures, une meilleure absorption du formaldéhyde et une moindre lixiviation due à une réticulation chimique supplémentaire (Figure 3). Une émulsion hybride particulière composée de polymères quaternaires acrylate-chitine a été testée en laboratoire comme peinture intérieure décorative. Par ailleurs, des chercheurs ont procédé à l'adjonction d'une combinaison chitosane/nanoparticules dans des revêtements à base de polyuréthane ou amélioré les propriétés antimicrobiennes du chitosane en présence de

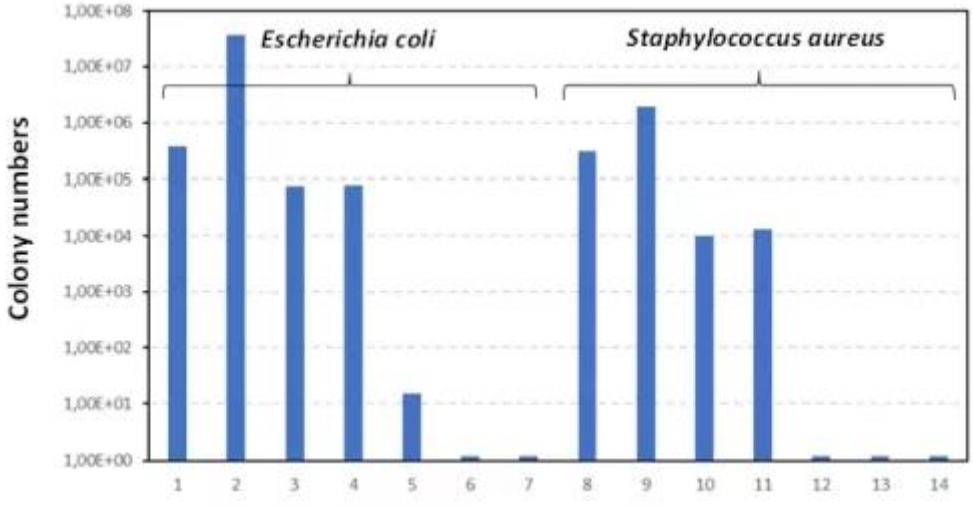


Figure 3 : Propriétés antibactériennes de peintures hybrides chitosane/acrylate dont les compositions diffèrent

1=8 : référence ; 2=9 : référence après 24 h d'incubation à 35 °C ; 3=10 : émulsion acrylate 1 (acide acrylique) ; 4=11 : émulsion acrylate 2 (acrylamide); 5=12 : émulsion hybride chitosane/acrylate 1 ; 6=13 : émulsion hybride chitosane/acrylate quaternaire 1 ; 7=14 : émulsion hybride chitosane/acrylate quaternaire 2 (résultats adaptés – source : Preparation and Characterization of Hybrid Quaternized Chitosan/Acrylic Resin Emulsions and their Films

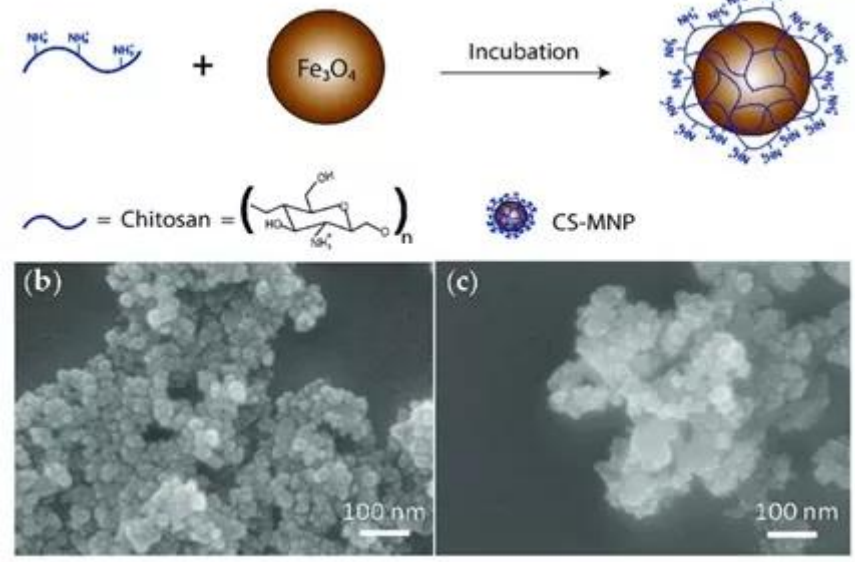


Figure 4 : Combinaison alliant les propriétés antimicrobiennes du chitosane avec le potentiel que présentent les nanoparticules ferreuses afin d'en stimuler les propriétés antimicrobiennes, (a) structure schématique, (b) nanoparticules ferreuses, (c) nanoparticules ferreuses revêtues de chitosane (source : « A convenient colorimetric bacteria detection method utilizing chitosan-coated magnetic nanoparticles »)

- Les **peptides antimicrobiens** (PAM) se composent d'une série de six à sept acides aminés présentant une résistance intrinsèque contre les bactéries et moisissures en fonction de la séquence sélectionnée. Les peptides cationiques (p. ex., arginine, lysine, histidine) s'utilisent à cette fin en combinaison avec des acides aminés plus hydrophobes (p. ex., leucine, penylamine). Consécutivement à l'ajout de PAM à un latex à base de styrène, on observe des effets synergiques en combinaison avec la MIT à des concentrations inférieures à 15 ppm. L'extension de la base de données aux PAM disponibles et le passage de la production à une échelle industrielle pourraient favoriser le développement d'une solution à long terme. La conjugaison de PAM avec des enzymes spécifiques (p. ex., glucose oxidase, lysozyme) permet d'en accroître la spécificité. L'usage de la glucose oxidase en combinaison avec la MIT permet d'en améliorer l'efficacité de 60 % à des concentrations inférieures à 15

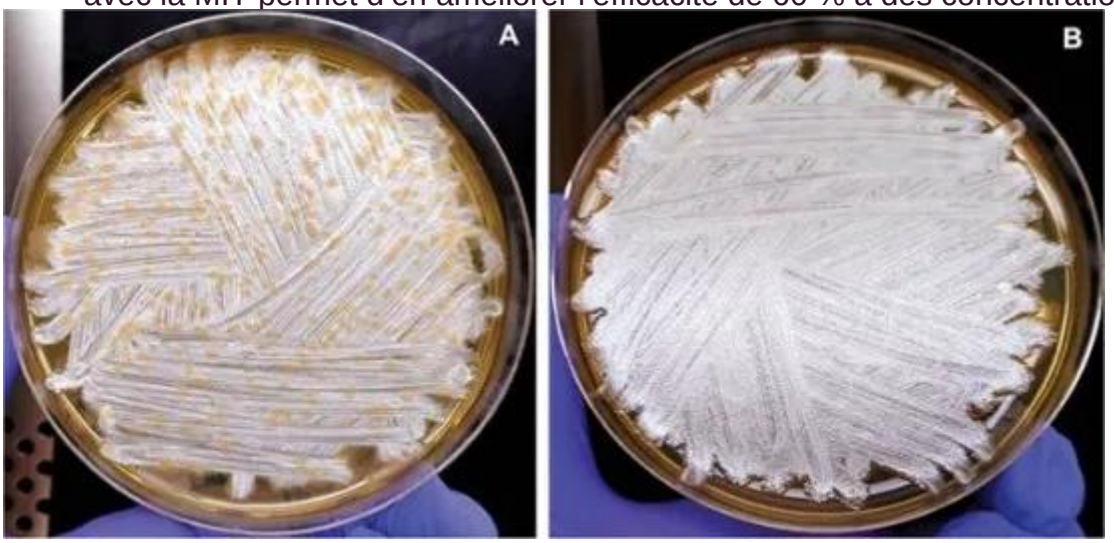


Figure 5 : Ajout d'additifs antimicrobiens biosourcés à une peinture acrylate et effet comparé sur la prolifération de colonies bactériennes au bout de sept jours, (a) peinture latex acrylate de référence, (b) peinture latex acrylate + 0,05 mg/ml de glucose-oxidase + 2 mg/ml de dextrose (Source : Coatingtech Magazine)

- L'ajout de nanocellulose à une peinture en phase aqueuse présente divers avantages tels qu'une meilleure dispersibilité, une limitation des effets de synérèse et un contrôle rigoureux des propriétés rhéologiques. Les propriétés antimicrobiennes de la nanocellulose sont susceptibles d'être adaptées en recourant à une modification chimique de la surface des fibres au moyen de groupes fonctionnels tels que les aldéhydes, de liaisons ammonium, de particules d'oxyde métallique (Figure 6) ou en combinaison avec du chitosane. Toutefois, mélanger la nanocellulose à une peinture présentant une distribution homogène demeure une gageure. L'ajout de nanocellulose à une peinture acrylate en augment la viscosité à des vitesses réduites de mélangeage, mais le mélange devient plus fluide à des vitesses de formage plus élevées. En conséquence, cette peinture se prête davantage au pistolage. Diverses qualités de nanocellulose industrielle sont devenues accessibles ces deux dernières années. Nombre de chercheurs en explorent les perspectives d'application industrielle dans le secteur de la peinture.

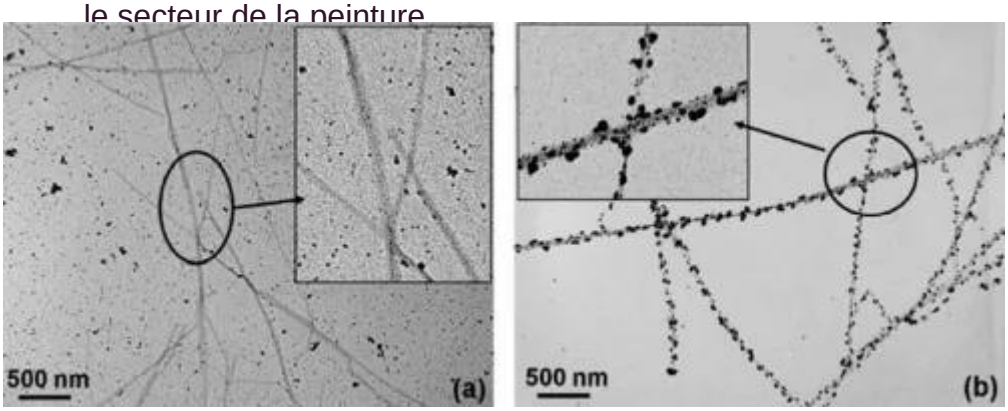


Figure 6 : Formation de fibres de nanocellulose antimicrobienne par dépôt de nanoparticules argentiques à la surface des fibres, (a) traitement des fibres sans agent liant, (b) traitement des fibres avec un agent liant
(Source : 'Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures')

Étude portant sur les revêtements biosourcés

Cet article a été rédigé dans le cadre du projet VLAIO COOCK intitulé BioCoat. Dans ce contexte, Sirris entend accélérer la transition vers les revêtements biosourcés en recourant aux éléments biologiques disponibles dans l'industrie et en communiquant aux entreprises spécialisées dans la fabrication de revêtements les connaissances requises en matière de formulation, de pose, de performances et d'application des revêtements biosourcés. Un objectif particulier de ce projet réside dans le regroupement des défis communs et la mise en oeuvre de solutions au service de l'ensemble de la chaîne de valorisation. Il s'agit de surcroît de donner aux entreprises la possibilité de se livrer à des recherches exploratoires en vue de l'implémentation de nouveaux systèmes de peinture en collaboration avec différents partenaires.

Sources

- The Danish Environmental Protection Agency - 'Eco-friendly production of waterborne paint'

- Coatings World - ‘Biotechnology Meets Coatings Preservation’
- ’The microbial resistance of polymer dispersions and the efficacy of polymer dispersion biocides - A statistically validated method’
- Directory of microbiocides for the protection of materials - ‘Relationship between chemical structure and activity or mode of action of microbiocides’
- BASF - ‘Industrial product preservation’
- Coatings World - ‘Past, present, and future options for preservative in coatings’
- Progress in Organic Coatings - ‘Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints’
- Journal of Coatings Technology and Research - ‘Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive’
- Materials Science Forum - ‘Zinc oxide nanoparticles as antimicrobial additive for acrylic paint’
- Egyptian Journal of Petroleum - ‘Nano ZnO/amine composites anti-microbial additives to acrylic paints’
- Coatings - Environmentally friendly water-based self-crosslinking acrylate dispersion containing magnesium nanoparticles and their films exhibiting antimicrobial properties
- Progress in Organic Coatings - Functionalized nanosilica as an antimicrobial additive for waterborne paints
- Porcine Health Management - Antimicrobial activity of a selection of organic acids, their salts and essential oils against swine enteropathogenic bacteria.
- Food Processing and Preservation - Antimicrobial activity of lactic acid against pathogen and spoilage microorganisms
- Preservative-free and self-preserving cosmetics and drugs: principles and practice
- Macromolecular Materials and Engineering - Preparation and characterization of hybrid quaternized chitosan/acrylic resin emulsions and their films
- Journal of Coatings Technology and Reasearch - Chitosan-hybridized acrylic resins prepared in emulsion polymerizations and their ap-plication as interior finishing coatings
- AIP Conference Proceedings 2049 - Influence of coating polyurethane with mixture of bentonite and chitosan nano-composites
- Nanomaterials - A convenient colorimetric bacteria detection method utilizing chitosan-coated magnetic nanoparticles
- Coating World - Biotechnology meets coatings preservation
- American Coatings Association - Proteins and Peptides as Replacements for Traditional Organic Preservatives: Part I
- Langmuir - Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures
- Materials Advances - Emerging development of nanocellulose as an antimicrobial material: an overview
- Journal of Nanomaterials - Acrylate/nanofibrillated cellulose nanocomposites and their use for paper coating

Auteurs



Pieter Samyn



Patrick Cosemans