

Colloidal silver used as a multifunctional pigment in waterborne paints for wood

Argento colloidale impiegato come pigmento multifunzionale in vernici all'acqua per legno

Massimo Calovi – UNIVERSITÀ DI TRENTO

INTRODUCTION

Many recent works related to wood paint have focused on the study of protection against bacteria and fungi. The proliferation of bacteria is a highly topical issue, as demonstrated by the SARS-Cov-2 pandemic, which highlighted the need to produce surfaces that possess intrinsic antimicrobial characteristics, capable of eliminating or repelling bacteria. Silver is one of the materials with the highest antimicrobial activity, often used as a filler in paints, also to improve resistance to fungi. However, most of the studies on the antibacterial and fungicidal performance of wood coatings with silver additives do not consider the possible effect introduced by silver itself, in terms of coating durability and changes to its aesthetic characteristics. Therefore, the purpose of this work is to evaluate the effect of colloidal silver on the durability and aesthetic characteristics of a water-based paint for wood, studying its antibacterial and fungicidal performance. Two different amounts of colloidal silver were added to a commercial paint to evaluate how the silver concentration affects the different characteristics of the coating.

SAMPLE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

The coatings under study were composed of two different layers, applied by spray. The first layer, made with the industrial paint without the presence of silver, was applied

INTRODUZIONE

Molti recenti lavori relativi alle vernici per legno si sono concentrati sullo studio della protezione contro batteri e funghi. La proliferazione dei batteri è un tema di grande attualità, come ha dimostrato la pandemia di SARS-Cov-2, la quale ha evidenziato la necessità di produrre superfici che possiedano intrinseche caratteristiche antimicrobiche, in grado di eliminare o respingere i batteri. L'argento è uno dei materiali con più alta attività antimicrobica, utilizzato spesso come filler in vernici, anche per migliorare la resistenza ai funghi. Tuttavia, la maggior parte degli studi sulle performance antibatteriche e fungicide dei rivestimenti per legno con additivi d'argento non considera il possibile effetto introdotto dall'argento stesso, in termini di durabilità del rivestimento e modifiche delle sue caratteristiche estetiche. Dunque, lo scopo di questo lavoro è valutare l'effetto dell'argento colloidale sulla durabilità e sulle caratteristiche estetiche di una vernice all'acqua per legno, studiandone le prestazioni antibatteriche e fungicide. Due diverse quantità di argento colloidale sono state aggiunte ad una vernice commerciale, per valutare come la concentrazione di argento influenzi le diverse caratteristiche del rivestimento.

PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

I rivestimenti oggetto di studio sono stati composti da due diversi strati, applicati a spruzzo. Il primo layer, realizzato

to guarantee protection to the wooden support, while the second, the outermost one, was added with the silver filler, in order to confer antimicrobial and antifungal properties to the coating. Two different quantities of colloidal silver have been added in the formulation of the paint for the second layer, equal to 0.1 wt.% and 0.5 wt.%. The two coatings made with these two formulations were named Ag01 and Ag05, respectively. The performance of the two samples was compared with the behavior of a completely silver-free reference coating called Ag0. Figure 1 shows both cross sections (a, c, e) and top view (b, d, f) of the three sets of coatings, observed with the optical microscope. The surface of the two samples Ag01 and Ag05 appears compact and free from defects, as silver

does not negatively affect the deposition of the paint. At the same time colloidal silver, even in small quantities, offers a remarkable coloring power, proposing itself as an interesting multifunctional pigment.

The effect of silver on the durability of the coatings was evaluated by subjecting the samples to accelerated degradation tests, such as exposure in a climatic and in a UV-B chamber. The appearance of the surfaces does not change during the exposure in the climatic chamber. The three series of samples reveal a constant color over time, as well as the absence of macroscopic defects. Therefore, the paint appears to adequately protect the wooden component, ensuring good durability. At the same time, silver does not undergo particular degradations, offering good resistance to thermal shock. Conversely, colloidal silver appears to reduce the levels of adhesion of the paint to the wood, as evidenced by the Cross Cut test carried out after 500 hours of exposure in a climatic chamber. The results suggest a greater percolation of humidity in

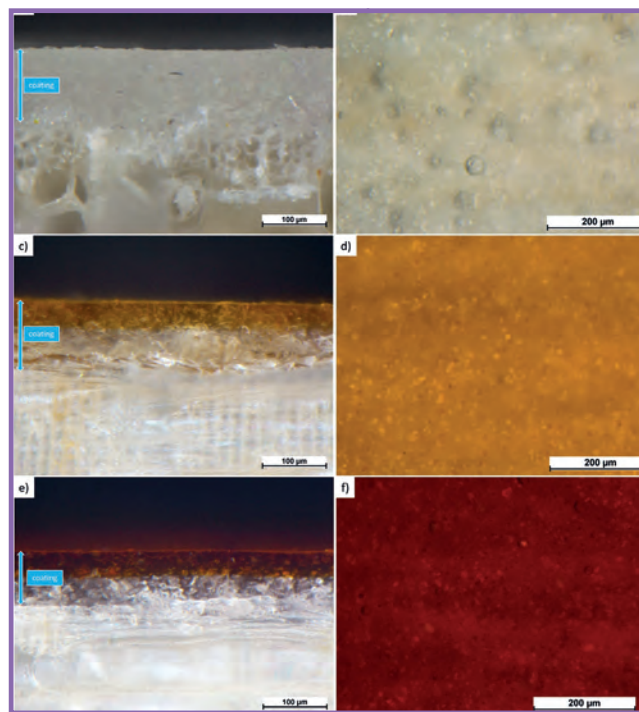


Fig. 1 Optical microscope micrographs of sample Ag0 A) cross section and B) top view, sample Ag01 C) cross section and D) top view and sample Ag05 E) cross section and F) top view. With permission from Elsevier [1]

Micrografie al microscopio ottico del campione Ag0 A) sezione trasversale e B) vista dall'alto, campione Ag01 C) sezione trasversale e D) vista dall'alto e campione Ag05 E) sezione trasversale F) vista dall'alto. Con il permesso di Elsevier [1]

con la vernice industriale senza la presenza di argento, è stato applicato per garantire protezione al supporto ligneo, mentre il secondo, il più esterno, è stato additivato con il filler di argento, al fine di conferire proprietà antimicrobiche e antifungine al rivestimento. Due diverse quantità di argento colloidale sono state aggiunte nella formulazione della vernice per il secondo layer, pari allo 0.1% e allo 0.5% in peso. I due rivestimenti realizzati con queste due formulazioni sono stati nominati Ag01 e Ag05, rispettivamente. Le performance dei due campioni sono state confrontate con il comportamento di un rivestimento di riferimento, completamente privo di argento, chiamato Ag0. La Figura 1 mostra sia le sezioni trasversali (a, c, e) che la vista dall'alto (b, d, f) delle tre serie di rivestimenti, osservati al microscopio ottico. La superficie dei due campioni Ag01 e Ag05 appare compatta e priva di difetti, in quanto l'argento non influisce negativamente sulla deposizione della vernice. Allo stesso

tempo l'argento colloidale, anche in piccole quantità, offre un notevole potere colorante, proponendosi come interessante pigmento multifunzionale.

L'effetto dell'argento sulla durabilità dei rivestimenti è stato valutato sottoponendo i campioni a test di degrado accelerato, come esposizione in camera climatica ed in camera UV-B. L'aspetto delle superfici non cambia durante l'esposizione in camera climatica. Le tre serie di campioni rivelano un colore costante nel tempo, nonché l'assenza di difetti macroscopici. Pertanto, la vernice sembra proteggere adeguatamente il componente in legno, garantendo una buona durabilità. Allo stesso tempo, l'argento non subisce particolare degrado, offrendo una buona resistenza agli sbalzi termici. Al contrario, l'argento colloidale sembra ridurre i livelli di adesione della vernice al legno, come evidenziato dal test di quadrettatura effettuato dopo 500 ore di esposizione in camera climatica. I risultati suggeriscono una maggiore percolazione di umidità nel rivestimento in funzione dell'aumento della quantità di argento, il quale

the coating as a function of the increase in the amount of silver, which represents the cause of discontinuity in the polymeric matrix. The negative effect of silver has not been appreciated by the simple observation of the defects of the coating, but has been revealed by monitoring the levels of adhesion following thermal shocks with high humidity concentrations.

This study demonstrates how the visual and microscopic observations do not always show the real effect introduced by the fillers in modifying some properties of the coating.

Infrared analyses suggest a good durability of the three coatings to UV-B radiation, whose chemical structure is not modified by prolonged exposure.

However, the appearance of the samples varies significantly during the test, as evidenced by the micrographs in Figure 2. The degradation of the chemical structure of the cellulose and lignin constituting the wooden support determines a clear browning of the surface of the reference panel. Sample Ag0 shows a very similar behavior: being the varnish transparent, the aspect of the sample is strongly influenced by the aspect of the wooden support. Also the two coatings containing silver undergo a darkening phenomenon: this effect is more evident in sample Ag01, whose initial color is lighter, while it is less accentuated in the upper layer of sample Ag05, whose initial color is already quite dark. This process is due to the poor resistance to ultraviolet radiation of silver, which undergoes an evident change in color due to partial oxidation during the test.

The antimicrobial performances of the coatings were evaluated using the BS ISO 22196 protocol with the two target microorganisms *E. coli* and *S. aureus*. Tests conducted in triplicate on two samples at different concentrations of silver (Ag01 and Ag05) showed comparable results. The growth of target microorganisms on treated surfaces compared to untreated ones was completely inhibited at 24 hours, confirming the antibacterial activity of silver on this type of surface. The test showed a percentage



Fig. 2 Evolution of the appearance of the samples during exposure to UV-B radiation. With permission from Elsevier [1]
Evoluzione dell'aspetto dei campioni durante l'esposizione alla radiazione UV-B. Con il permesso di Elsevier [1]

rapresenta causa di discontinuità nella matrice polimerica. L'effetto negativo dell'argento non è stato apprezzato dalla semplice osservazione della difettosità del rivestimento, ma è stato rivelato dal monitoraggio dei livelli di adesione a seguito di sbalzi termici con elevate concentrazioni di umidità.

Questo studio dimostra come le osservazioni visive e microscopiche non sempre evidenziano il reale effetto introdotto dai filler nel modificare alcune proprietà del rivestimento.

Le analisi ad infrarosso suggeriscono una buona durabilità dei tre rivestimenti alla radiazione UV-B, la cui struttura chimica non viene modificata dall'esposizione prolungata. Tuttavia, l'aspetto dei campioni varia significativamente durante la prova, come evidenziato

dalle micrografie in Figura 2. Il degrado della struttura chimica della cellulosa e della lignina costituenti il supporto in legno determina un netto imbrunimento della superficie del pannello di riferimento. Il campione Ag0 mostra un comportamento molto simile: essendo la vernice trasparente, l'aspetto del campione è fortemente influenzato dall'aspetto del supporto ligneo. Anche i due rivestimenti contenenti argento subiscono un fenomeno di scurimento: questo effetto è più evidente nel campione Ag01, il cui colore iniziale è più chiaro, mentre è meno accentuato nello strato superiore del campione Ag05, il cui colore iniziale è già abbastanza scuro. Questo processo è dovuto alla scarsa resistenza alla radiazione ultravioletta dell'argento, che subisce un evidente cambio di colore a causa della parziale ossidazione durante il test.

Le performance antimicrobiche dei rivestimenti sono state valutate utilizzando il protocollo BS ISO 22196 con i due microrganismi target *E. coli* e *S. aureus*. I test condotti in triplicato su due campioni a diverse concentrazioni di argento (Ag01 e Ag05) hanno mostrato risultati comparabili. La crescita dei microrganismi target sulle superfici trattate rispetto a quelle non trattate è stata completamente inibita a 24 ore, confermando l'attività antibatterica dell'argento su questo tipo di superficie. Il test ha mostrato una percentuale

reduction in the number of viable *E. coli* and *S. aureus* bacteria compared to the initial inoculum equal to 98.99% and 99.98% respectively.

Finally, the evaluation of the biological resistance of the coatings was evaluated with two fungal strains *C. puteana* Ebw 15 and *T. versicolor* CTB 863, which cause in-service degradation of wood products throughout Europe.

Figure 3 shows the result of the exposure test. The three series of painted samples showed a significant reduction in mass loss compared to the wooden panel, highlighting a functional barrier effect

against the attack of the two types of fungi. However, the behavior of the three painted sample series is comparable to each other.

This result demonstrates that the presence of colloidal silver, in a too low concentration, is not sufficient to significantly improve the paint's resistance to fungi. Ultimately, the colloidal silver did not show evident fungicidal activity, but at the same time it did not affect the protective properties of the polyurethane paint against these eukaryotic organisms.

CONCLUSIONS

Ultimately, this work demonstrates how colloidal silver can be used as a functional pigment in wood paint, capable of modifying the appearance of the coating, improving its antibacterial performance, without negatively affecting its protective performance. However, these multifunctional varnishes are not suitable for outdoor applications, due to the high tendency of silver to oxidize when exposed to UV-B radiation, while the colloidal filler is not sufficient, in limited concentrations, to improve the activity polyurethane coating fungicide.

REFERENCES

[1] Calovi, M., Coroneo, V., Palanti, S., & Rossi, S. (2023). Colloidal silver as innovative multifunctional pigment: The effect of Ag concentration on the durability and biocidal activity of wood paints. *Progress in Organic Coatings*, 175, 107354.

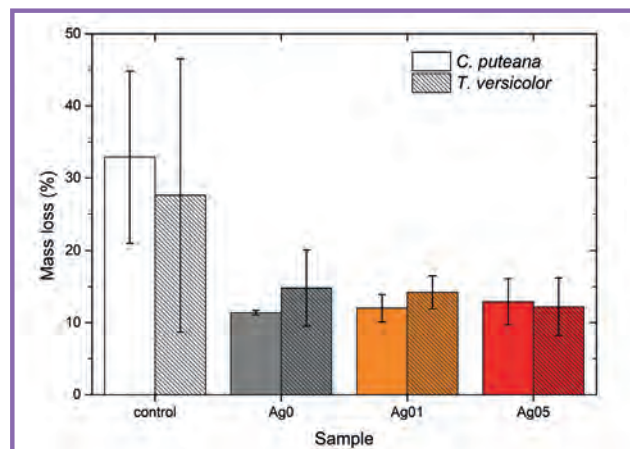


Fig. 3 Mass loss of samples after 13 weeks of contact with *C. puteana* and *T. versicolor* fungi. With permission from Elsevier [1]

Perdita in massa dei campioni dopo 13 settimane di contatto con funghi *C. puteana* e *T. versicolor*. Con il permesso di Elsevier [1]

di riduzione del numero di batteri vitali di *E. coli* e *S. aureus* rispetto a quelli di inoculo iniziale pari rispettivamente al 98,99% e al 99,98%.

Infine, la valutazione della resistenza biologica dei rivestimenti è stata valutata con due ceppi fungini *C. puteana* Ebw 15 e *T. versicolor* CTB 863, che causano degrado in servizio dei prodotti in legno in tutta Europa.

La figura 3 mostra l'esito del test di esposizione. Le tre serie di campioni verniciati hanno mostrato una significativa riduzione di perdita di massa rispetto al pannello ligneo, evidenziando un funzionale effetto barriera all'attacco delle due tipologie di

funghi. Tuttavia, il comportamento delle tre serie di campioni verniciati è paragonabile tra loro.

Questo risultato dimostra che la presenza di argento colloidale, in concentrazione troppo bassa, non è sufficiente a migliorare significativamente la resistenza ai funghi della vernice. In definitiva, l'argento colloidale non ha mostrato attività fungicida evidente, ma allo stesso tempo non ha pregiudicato le proprietà protettive della vernice poliuretanica nei confronti di questi organismi eucarioti.

CONCLUSIONI

In definitiva, questo lavoro dimostra come l'argento colloidale possa essere utilizzato come pigmento funzionale nella vernice per legno, in grado di modificare l'aspetto del rivestimento, migliorandone le prestazioni antibatteriche, senza intaccare negativamente le sue prestazioni protettive. Tuttavia, queste vernici multifunzionali non sono adatte per applicazioni all'esterno, a causa dell'elevata tendenza dell'argento ad ossidarsi se esposto alle radiazioni UV-B, mentre il filler colloidale non è sufficiente, in concentrazioni limitate, a migliorare l'attività fungicida del rivestimento in poliuretano.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Calovi, M., Coroneo, V., Palanti, S., & Rossi, S. (2023). Colloidal silver as innovative multifunctional pigment: The effect of Ag concentration on the durability and biocidal activity of wood paints. *Progress in Organic Coatings*, 175, 107354.