

Piotr HOMA, Beata TRYBA, Antoni W. MORAWSKI*

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SAMOOCZYSZCZAJĄCYCH FARB FOTOKATALITYCZNYCH

Farby fotokatalityczne mineralne, akrylowe i lateksowe produkowane przez firmę PIGMENT zostały przebadane pod kątem właściwości fotokatalitycznych. Benzo-[a]-piren (BaP) został wybrany jako modelowe zanieczyszczenie. Płytki porcelanowe pomalowano farbami fotokatalitycznymi, a następnie naniesiono na ich powierzchnie BaP w postaci roztworu w acetonie. Stężenie BaP oznaczono przy pomocy spektroskopii UV-Vis. Próbki poddano naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV. Fotokatalityczne farby organiczne wykazały większą aktywność fotokatalityczną niż farby mineralne, pomimo porównywalnej zawartości fotoaktywnego TiO₂. Duża zawartość CaCO₃ oraz obecność potasu w farbach mineralnych wpływały niekorzystnie na aktywność fotokatalityczną tych farb.

1. WSTĘP

Farby fotokatalityczne, to nowa grupa produktów, która może przyczynić się do poprawy jakości powietrza poprzez degradację gazowych zanieczyszczeń organicznych. Dużym problemem środowiskowym jest obecnie benzo-[a]-piren, ponieważ występuje on w dużych ilościach w aglomeracjach miejskich, powstaje w wyniku niepełnego spalania węgla. BaP znajduje się w czołówce listy substancji kancerogennych, a jego toksyczny wpływ na organizmy żywe i środowisko został dobrze opisany w literaturze [2,4,5,11]. Jego eliminacja ze środowiska jest więc niezbędna.

Zbadano, że poprzez zastosowanie procesów fotokatalitycznych z wykorzystaniem ditlenku tytanu (TiO₂) można w bezpieczny sposób degradować wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [3,6,10]. Dlatego też w prezentowanych badaniach przebadano dostępne na rynku komercyjne farby fotokatalityczne w kierunku degradacji BaP pod wpływem promieniowania UV. Podobne badania prowadzono

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

wcześniej do rozkładu tlenków azotu, utleniania lotnych związków organicznych i dezaktywacji bakterii [7,9,12,13,14].

Bardzo ważnym parametrem mającym wpływ na samooczyszczające właściwości materiałów jest ich porowatość. Im większa porowatość materiału, tym większa jest adsorpcja zanieczyszczeń na jego powierzchni, co skutkuje zwiększoną wydajnością reakcji powierzchniowych. Wykazano, że dodatek porowatych substancji mineralnych (CaCO_3 , SiO_2 lub kredy) do farby może skutkować zwiększeniem jej aktywności fotokatalitycznej, jednak spotkano się również z przeciwnym rezultatem - zmniejszenie kontaktu zanieczyszczenia lub bakterii z fotoaktywnym TiO_2 w przypadku, gdy dodatek CaCO_3 przekraczał 40% wag [1,8,13].

Vilar i in. zmodyfikowali wodorocieńczalną farbę winylową do zastosowań zewnętrznych poprzez zastąpienie części pigmentowego TiO_2 fotokatalitycznym TiO_2 PC500 produkowanym przez firmę Millenium. W badaniach rozkładu n-dekanu z fazy gazowej wykorzystali oni monolity z octanu celulozy, które zostały pokryte cienkim filmem farby fotokatalitycznej. Stopień usunięcia n-dekanu w przypadku tak modyfikowanej farby wynosił nawet do 98% w przypadku najniższych przepływów.

W prezentowanych badaniach określono wpływ składu farby fotokatalitycznej na jej aktywność w kierunku degradacji BaP pod wpływem promieniowania UV. Dla porównania przetestowano także farby nefotokatalityczne, o podobnym składzie jak farby fotokatalityczne, ale bez udziału aktywnej formy TiO_2 .

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach wykorzystano cztery farby fotokatalityczne produkowane przez firmę PIGMENT w Polsce. Dodatkowo, jako materiał porównawczy wykorzystano trzy zwykłe farby produkowane w tej samej firmie. Farby fotokatalityczne o nazwach: LX i IN to farby odpowiednio, lateksowa i akrylowa, przeznaczone do malowania pomieszczeń, farby FA i DR, fasadowa i drogowa, wykorzystywane są do malowania konstrukcji zewnętrznych. Farby zwykłe to odpowiednio: LXM – lateksowa matowa, stosowana do malowania pomieszczeń, FAC, SIL – fasadowa i silikatowa, do malowania elementów budowlanych wewnątrz i na zewnątrz pomieszczeń.

Benzo-[a]-piren został zakupiony w firmie Aldrich Sigma. Aceton i kwas oleinowy o czystości analitycznej dostarczyła firma Chempol.

Skład fazowy farb oznaczono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast skład pierwiastkowy metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX Thermo Scientific) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SU8020 Hitachi). W tym celu farby wysuszono w suszarce, sproszkowano i uformowano w tabletki tak, aby pomiary składu pierwiastkowego były wykonane z możliwie

dużej i jednorodnej powierzchni. Pomiary przeprowadzono dla kilku różnych miejsc na powierzchni tabletki, a następnie otrzymane wyniki uśredniono.

W celu zbadania właściwości fotokatalitycznych farb zostały one naniesione na płytki porcelanowe o powierzchni ok. $45,65 \text{ cm}^2$ przy użyciu aerografu. Na tak pomalowane płytki rozlano roztwór BaP w acetonie w ilości 1 cm^3 o stężeniu 5 mg/dm^3 i pozostawiono do odparowania acetonu. Płytki umieszczono w komorze Suntest CPS+/XLS+ firmy Atlas wyposażonej w lampę ksenonową z możliwością zastosowania różnych filtrów optycznych. W badaniach wykorzystywano filtr kwarcowy optyczny, mający na celu redukcję promieniowania z zakresu podczerwieni oraz dodatkowy filtr przepuszczający promieniowanie z zakresu UV lub filtr optyczny szklany grubości 3 mm imitujący zakres promieniowania wewnątrz pomieszczeń.

Płytki naświetlano promieniowaniem o natężeniu 750 W/m^2 . W warunkach naświetlania temperatura wewnątrz komory dochodziła do 50°C , wilgotność względna malała z 44 do 11% po 10 minutach naświetlania. BaP wypłukiwano z powierzchni za pomocą acetonu. Stężenie BaP oznaczano w roztworze acetonu przy użyciu spektrofotometru UV-Vis V-650 firmy Jasco przy długości fali 384 nm. Wymywanie acetonem BaP z powierzchni farby umożliwiało odzyskanie blisko 100% naniesionego BaP. Pomiary rozkładu BaP prowadzono równolegle na 3 płytkach, osobno dla każdego czasu naświetlania, tj. 10, 20, ..., 60 min. Wyniki z pomiarów uśredniano.

Pomiar kąta zwilżania powierzchni farby fotokatalitycznej pokrytej cienką warstwą kwasu oleinowego dokonano zgodnie z metodą zaproponowaną jako standard ISO do powierzchni samooczyszczających. Do badań wykorzystano aparat See System firmy Advex Instruments.

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

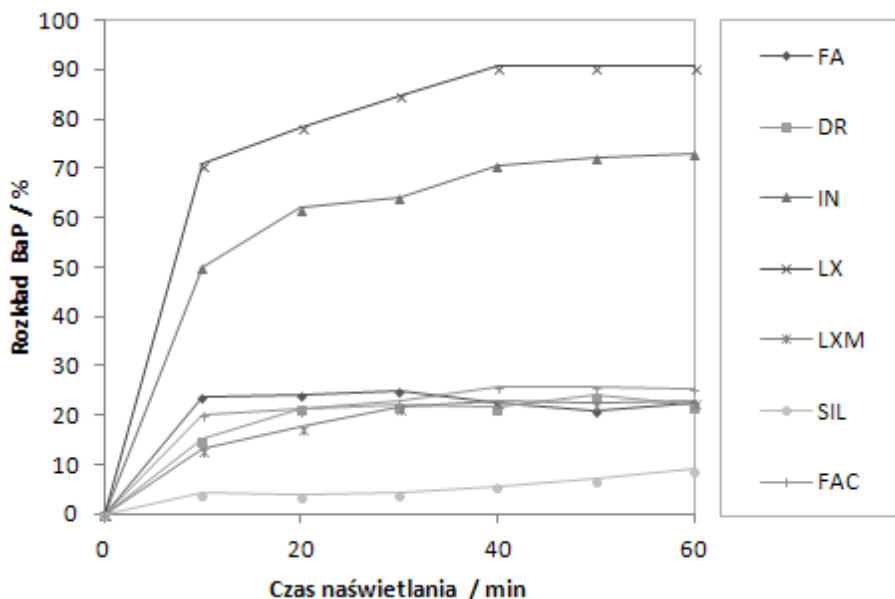
Skład pierwiastkowy farb oznaczony metodą dyspersji promieniowania rentgenowskiego został przedstawiony w Tabeli 1. Analiza wykazała obecność następujących pierwiastków: Ca, Mg, C, O, Ti, Si, Al, śladowe ilości S, a także w przypadku farb FA, DR i SIL - K. Zawartość TiO_2 we wszystkich farbach fotokatalitycznych była zbliżona, farby LX i IN zawierały więcej węgla niż FA i DR, ponieważ były to farby organiczne. Farby FA i DR zawierały więcej krzemu ponieważ są to farby mineralne. Farba LX wykazała wysoką zawartość Al oraz Si, co może sugerować obecność glinokrzemianów. Zwykle, nefotokatalityczne farby organiczne, FAC i LXM zawierały zdecydowanie mniejszą ilość pigmentowego TiO_2 niż pozostałe farby, ale za to posiadały więcej węgla. Nie zawierały one również K i S. Największą zawartość Al i Si wykazała farba LXM. Farba SIL posiadała większą zawartość Ca w porównaniu do pozostałych farb oraz ilość TiO_2 zbliżoną do farb fotokatalitycznych. Zawierała ona również K, podobnie jak FA i DR.

Tabela 1. Skład farb oznaczony za pomocą metody SEM-EDX

Pierwiastek	FA	DR	IN	LX	FAC	LXM	SIL
	% wag.						
C	6,6	8	14,7	13,5	27,7	20,3	7,7
O	52,5	54,5	59,6	58	57,8	56,3	47,6
Na	1,1	1,1	1,5	0,6	-	-	-
Mg	3,1	3,4	4,7	3,2	7,5	5,1	3,2
Al	0,4	0,45	1,1	4,1	2,2	6,2	0,6
Si	3,8	3,9	0,4	3,3	1,0	5,0	4,4
S	0,4	0,35	0,2	0,1	-	-	-
K	2,9	2,3	-	-	-	-	2,9
Ca	13,9	12,4	2,1	2	2,8	3,8	20,3
Ti	15,3	13,6	15,7	15,2	0,9	3,3	13,3
Suma	100	100	100	100	100	100	100

Badania XRD wykazały obecność faz: CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ oraz TiO_2 (o stosunku anatazu do rutyłu równym 1:2) we wszystkich farbach fotokatalitycznych. W przypadku farb LX i LXM wykazano również obecność glinokrzemianów. Fary nefotokatalityczne zawierały TiO_2 w formie rutylowej.

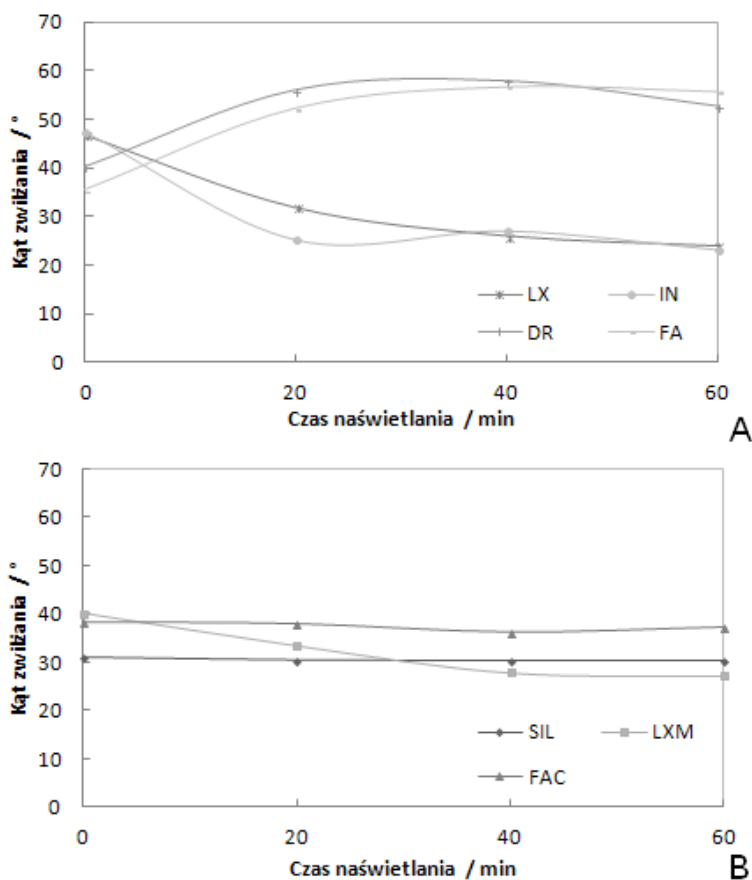
Średni rozkład BaP na powierzchni farb fotokatalitycznych w komorze starzeniowej z zastosowanymi filtrami optycznymi UV przedstawiono na Rys. 1. Po 60 min naświetlania organiczne farby fotokatalityczne LX i IN wykazały zdecydowanie większy stopień rozkładu BaP w porównaniu do farb mineralnych i nefotokatalitycznych. Farby fotokatalityczne FA i DR oraz nefotokatalityczne LXM i FAC wykazały zbliżony stopień rozkładu BaP - ok. 20% wag., natomiast w przypadku farby SIL tylko 10% BaP uległo rozkładowi, pomimo stosunkowo dużej zawartości TiO_2 . Z badań tych wynika, że aktywną formą TiO_2 jest anataz. Natomiast duża obecność CaCO_3 oraz potasu w farbach zmniejsza zdolności fotokatalityczne farb. Najprawdopodobniej porowata struktura farb mineralnych powoduje, że zaadsorbowany w porach BaP nie ma kontaktu z aktywną formą TiO_2 i nie ulega rozkładowi. Rozkład BaP w ilości około 10-20% może być spowodowany fotolizą. Mniejsza fotoliza BaP w przypadku farby SIL mogła być spowodowana mniejszą ilością promieniowania UV docierającego do BaP zaadsorbowanego w porach węgla wapnia.



Rys. 1 Rozkład BaP na powierzchni farb fotokatalitycznych i nefotokatalitycznych podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany kąta zwilżania powierzchni farb fotokatalitycznych i zwykłych pokrytych cienką warstwą kwasu oleinowego pod wpływem naświetlania w komorze starzeniowej z zamontowanym filtrem optycznym UV.

Płytki naświetlano promieniowaniem z zakresu UV przez 60 minut. W przypadku farb LX i IN kąt zwilżania zmniejszył się z około 47 do 23°. Zmniejszenie kąta zwilżania materiałów fotokatalitycznych w wyniku naświetlania jest miarą ich fotoaktywności. Farby FA i DR wykazywały początkowy wzrost kąta zwilżania, a następnie jego zmniejszenie do wartości odpowiednio, 57 i 53°. Początkowy wzrost kąta zwilżania mógł być spowodowany odparowaniem wody z powierzchni farb. Na podstawie tych badań można stwierdzić, że farby LX i IN wykazują większą aktywność fotokatalityczną niż FA i DR. Farby nefotokatalityczne (oprócz LXM) nie wykazywały zmiany kąta zwilżania w czasie naświetlania.



Rys. 2. Zmiany kąta zwilżania na powierzchni farb a) fotokatalitycznych b) nefotokatalitycznych podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV

4. WNIOSKI

Fotokatalityczne farby organiczne LX i IN wykazały większą aktywność fotokatalityczną w kierunku rozkładu BaP niż farby mineralne DR i FA. Pomiar kąta zwilżania potwierdził, że w wyniku wzbudzenia aktywnej formy TiO_2 indukowana jest hydrofilowość powierzchni, która jest miarą zdolności samooczyszczających badanych farb. Obecność dużej ilości CaCO_3 w farbach mineralnych wpływała niekorzystnie na ich aktywność fotokatalityczną. Porowata struktura CaCO_3 sprzyja adsorpcji BaP, co ogranicza jego dostęp do aktywnej formy TiO_2 .

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST5/06289

LITERATURA

- [1] ALLEN N S, CABALLERO L, WHITEHEAD K A, Verran J. *Photoinactivation of Escherichia coli on acrylic paint formulations using fluorescent light*. *Dyes Pigm.*, 2010, 86, 56–62.
- [2] BASKUNOV V B, SUBACH F V, KOLBANOVSKIY A, KOLBANOVSKIY M, EREMIN S A, JOHNSON F, BONALA R, GEACINTOV N E, GROMOVA E S. *Effects of benzo[a]pyrene-deoxyguanosine lesions on DNA methylation catalyzed by EcoRII DNA methyltransferase and on DNA cleavage effected by EcoRII restriction endonuclease*. *Biochemistry*, 2005, 44 (3), 1054–66.
- [3] CANOIRA L, GARCÍA-MARTÍNEZ M J, BLÁZQUEZ G, DA RIVA I, ALCÁNTARA R, LLAMAS J F. *Continuous photodegradation of naphthalene in water catalyzed by TiO₂ supported on glass Raschig rings*. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 2005, 110 (1–3), 123–128.
- [4] HALAPPANAVAR S, LABIB S, GUO C H, WILLIAMS A, YAUK C L, WHITE P A. *Toxicogenic outcomes predictive of forestomach carcinogenesis following exposure to benzo(a)pyrene: Relevance to human cancer risk*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2013, 273 (2), 269–280.
- [5] JEFFY B D, CHIRNOMAS R B, ROMAGNOLO D F. *Epigenetics of breast cancer: polycyclic aromatic hydrocarbons as risk factors*. *Environ. Mol. Mutagen.*, 2002, 39 (2-3), 235–244.
- [6] LI P, ZHANG L, GONG Z, Li X. *Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light*. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 158 (2–3), 478–484.
- [7] MAGGOS T, BARTZIS J G, LIAKOU M, GOBIN C. *Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study*. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 146, 668–673.
- [8] MENDES A, AGUIA C, ANGELO J, MADEIRA L M. *Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement*. *Catal. Today*, 2010, 151, 77–83.
- [9] NUNES O C, SOUSA V M, MANAIA C M, MENDES A. *Photoinactivation of various antibiotic resistant strains of Escherichia coli using a paint coat*. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2013, 251, 148–153.
- [10] PAL B, SHARON M. *Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles; a study of intermediate photoproducts*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 160, 453–460.
- [11] RAMESH A, DIGGS D L, MYERS J N, BANKS L D, NIAZ M S, HOOD D B, JACKSON ROBERTS L II. *Influence of dietary fat type on benzo(a)pyrene [B(a)P] biotransformation in a B(a)P-induced mouse model of colon cancer*. *J. Nutr. Biochem.*, 2013, 24 (12), 2051–2063.
- [12] SÁNCHEZ L, SUGRAÑEZ R, ÁLVAREZ J I, CRUZ-YUSTA M, MÁRMOL I, MORALES J, VILA J. *Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide*. *Build. Sci.*, 2013, 69, 55–63.
- [13] VERRAN J, CABALLERO L, WHITEHEAD K A, ALLEN N S. *Photoinactivation of Escherichia coli on acrylic paint formulations using fluorescent light*. *Dyes Pigm.*, 2010, 86, 56–62.
- [14] WIRTANEN L, AUVINEN J. *The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality*. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 4101–4112.

STUDY OF THE SELF-CLEANING PROPERTIES OF THE PHOTOCATALYTIC PAINTS

Mineral, acrylic and latex photocatalytic paints manufactured by PIGMENT company were studied towards their photocatalytic properties. Benzo-[a]-pyrene (BaP) was chosen as a model contaminant.

Ceramic trays were painted with photocatalytic paints after which BaP was transferred on their surface from acetone solution. BaP concentration was measured with UV-Vis spectroscopy. Samples were irradiated by the light emitted by the xenon lamp equipped with the optical UV filter. Organic photocatalytic paints exhibited much higher photocatalytic activity than the mineral ones, despite similar content of photoactive TiO₂. High content of CaCO₃ and presence of potassium in mineral paints negatively impacted the photocatalytic activity of these paints.