

Marian GŁUSZKO

# WPŁYW NANOKOLOIDALNEGO SREBRA NA PLEŚNIOODPORNOŚĆ FARB WODOROZCIEŃCZALNYCH

**STRESZCZENIE** *W pracy podjęto próbę zastosowania nanocząstkowego, elementarnego srebra osadzonego metodą fotoredukcji na powierzchni dwutlenku tytanu o strukturze anatazu jako biocydu dla powłok farb wodorozcieńczalnych. Anataz posiada właściwości sensybilizujące proces fotoredukcji srebra z roztworów jonowych. Srebro osadzone na powierzchni anatazu, po oddzieleniu od roztworu, emulgowano przy założonych stężeniach wagowych w wodorozcieńczalnej farbie fasadowej i badano pleśnioporność nałożonych powłok.*

**Słowa kluczowe:** *farba wodorozcieńczalna, pleśnioporność, nanocząstkowe srebro, związki srebra*

## 1. WSTĘP

---

Nanocząsteczkowe srebro jest pierwiastkiem najskuteczniej zwalczającym mikroorganizmy w następującym szeregu metali: Ag>Hg>Cu>Cd>Pb>Co>Au>Zn>Fe>Mn>Mo>Sn. Mechanizm bakterio i grzybobójczego działania srebra nie jest dobrze poznany [1, 2]. Zakłada się, że jon srebrowy denaturuje zewnętrzne

---

**dr inż. Marian GŁUSZKO**

e-mail: [gluszko@iel.wroc.pl](mailto:gluszko@iel.wroc.pl)

Instytut Elektrotechniki

Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego,  
50-369 Wrocław, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55-61

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 234, 2008

błony komórek mikroorganizmów, lub też uszkadza ich materiał genetyczny [3]. Pożądane jest przy tym, aby jony srebra były uwalniane stopniowo, w możliwie najdłuższym czasie, wydłużając w ten sposób septyczne działanie stosowanego preparatu srebra. Stwierdzono, że bardzo korzystne z punktu widzenia zastosowań septycznych jest stosowanie nanometrycznych cząstek srebra, osadzonych na koloidalnych cząstkach  $\text{TiO}_2$  czy też  $\text{SiO}_2$  [3, 4]. Preparaty takie wykazują wyższą aktywność bakteriobójczą w porównaniu z taką samą ilością srebra stosowanego indywidualnie w postaci nanocząstkowej lub jonowej.

Wzrastające wymogi środowiska naturalnego dotyczące drastycznego ograniczenia emisji rozpuszczalników chemicznych do atmosfery, doprowadziły do coraz szerszego stosowania w praktyce farb wodorozcieńczalnych [5, 6].

Powłoki farb wodorozcieńczalnych zarówno fasadowych jak i korozyjnych są szczególnie podatne na tworzenie się na ich powierzchni biofilmu mikroorganizmów.

Metody produkcji, pomimo stosowania wysokich temperatur przy wytwarzaniu niektórych komponentów, a także fizyczne i chemiczne właściwości surowców i półproduktów sprawiają, że wyroby wodorozcieńczalne są bardzo wrażliwe na skażenia mikrobiologiczne. Z pobranych próbek farb izoluje się różne typy drobnoustrojów. Stwierdzono dominację niektórych gatunków np. bakterii z rodzaju *Pseudomonas*. Z wyrobów wodorozcieńczalnych izolowano również wiele gatunków grzybów pleśniowych [7].

Powstający biofilm jest bardzo złożoną strukturą składającą się z różnego rodzaju drobnoustrojów, przy czym ich skład gatunkowy może być różny na każdym milimetrze kwadratowym jego powierzchni. Jednocześnie zastosowanie farb wodorozcieńczalnych jest szczególnie pożądane w środowiskach medycznych, w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym gdzie ich septyczność jest szczególnie pożądana. Stosowanie tradycyjnych, dodawanych do farb środków pleśnio- i bakteriobójczych jest w tych przypadkach znacznie ograniczona ze względu na ich toksyczność. W niniejszej pracy, z powodzeniem zastosowano otrzymane metodą fotoredukcji nanokoloidalne srebro jako środek pleśniobójczy dla wodorozcieńczalnych farb fasadowych [8].

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

---

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania jako środka pleśniobójczego dla farb wodorozcieńczalnych srebra osadzonego metodą fotoredukcji na nanometrycznych cząstkach  $\text{TiO}_2$  o strukturze anatazu.

Jak wynika z danych literaturowych, efektywność działania srebra jako biocydu jest zależna od długotrwałego, równomiernego uwalniania jonów srebra ze stosowanego preparatu. Stwierdzono także, że septyczne działanie srebra jest potęgowane przez osadzanie go na powierzchni nanokoloidalnych cząstek tlenków takich jak  $\text{TiO}_2$  czy  $\text{SiO}_2$ .

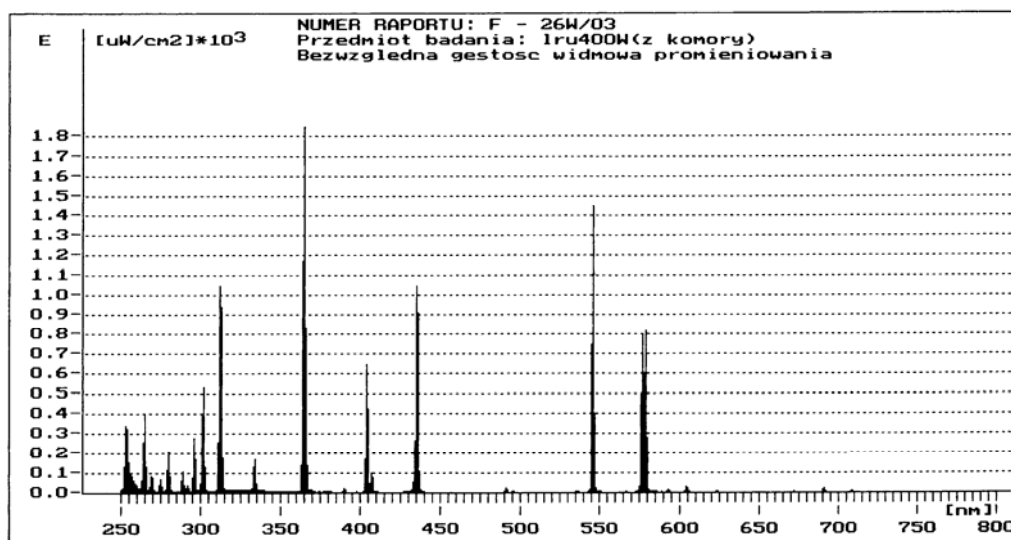
W pracy sprawdzono skuteczność pleśniobójczego działania srebra osadzonego metodą fotoredukcji na powierzchni anatazu, emulgowanego w wodoro rozcieńczalnej farbie fasadowej przy trzech różnych poziomach stężeń.

### 3. SPOSÓB WYKONANIA BADAŃ

#### 3.1. Metodyka osadzania koloidalnego srebra

Stosując obróbkę ultradźwiękami na aparacie ULTRASONIC Processors for Laboratories typu UP 200S/UP400S, uzyskano zawiesinę 10 g nanocząsteczkowego  $\text{TiO}_2$  o strukturze anatazu w  $500 \text{ cm}^3$  wody. Stosowany anataz uzyskano metodą zol-żel. Do zawiesiny tej dodano 1 g  $\text{AgNO}_3$ . Po homogenizacji roztworu poddano go oddziaływaniu wysokoenergetycznego promieniowania UV w komorze klimatycznej, w czasie 24 godzin.

Badania wykonano w komorze typu GARDNERA. Komorę tę wyposażono w dwie średniociśnieniowe lampy kwarcowo-rtęciowe typu DPT-375. Charakterystykę promieniowania tych lamp pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Widmo promieniowania UV rtęciowej lampy DPT-375

Podczas oddziaływania promieniowania UV już po ok. 2 godzinach stwierdzono intensywne ciemnienie koloidalnego roztworu, świadczące o zachodzącej fotoredukcji jonów srebra. Po 24 godzinach nastąpiła znaczna sedymentacja biało-szarego osadu anatazu z osadzonym na nim srebrem. Po zdekantowaniu roztworu i odsączeniu osad wysuszono w temperaturze 85°C w czasie 24 godzin. Do przesącza dodano jonów chlorkowych. Stwierdzono nieznaczne zmętnienie przesącza, co świadczy o braku obecności jonów  $\text{Ag}^+$ , a przez to o całkowitej redukcji jonów srebra.

### 3.2. Wykonanie próbek do badań

Do 200 g farby POLINIT STANDARD dodawano kolejno 0,1; 0,3 i 0,5% mas. otrzymanego wg p. 3.1. preparatu i emulgowano na aparacie DISPERMAT F1 firmy Getzman w czasie 0,5 godziny. Tak przygotowane próbki farby zawierały odpowiednio:  $0,593 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,78 \cdot 10^{-2}$  i  $2,96 \cdot 10^{-2}$ % mas Ag.

Modyfikowaną odpowiednimi dodatkami farbę nanoszono poprzez zanurzenie na płytki miedziane o wymiarach  $35 \times 25 \times 0,1$  mm. Po naniesieniu powłok farb na płytki testowe, sezonowano je w czasie 240 h w temperaturze  $20 \pm 3$  °C i wilgotności względnej  $65 \pm 5\%$ . Wykonane próbki oznaczono wg tabeli 1.

**TABELA 1**

Oznaczenie próbek wraz zawartością dodanego srebra.

Nr próbki	Dodawany związek srebra	Zawartość Ag w powłoce [% mas] $\cdot 10^{-2}$
0	-	-
1	Anataz+Ag	0,593
2	-	1,78
3	-	2,96

### 3.3. Badanie wpływu dodatku srebra na pleśnioodporność powłok farby akrylowej

Badania pleśnioodporności powłok wykonano zgodnie z normą PN EN 60068-2-10:2005. Na próbki naniesiono roztwór pożywki wg p. 6.3 normy o składzie podanym w tabeli 2.

**TABELA 2**

Skład stosowanej pożywki.

L.p.	Składnik pożywki	Zawartość g/dcm <sup>3</sup>
1	Diwodoro(orto) fosforan potasu KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,7
2	Wodoro(orto) fosforan potasu K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,3
3	Siarczan magnezu MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,5
4	Azotan sodu NaNO <sub>3</sub>	2,0
5	Chlorek potasu KCl	0,5
6	Siarczan żelaza FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,01
7	Sacharoza	30,0

Na badane próbki umieszczone w szalkach Petriego za pomocą pędzla naniesiono zawiesinę grzybów pleśniowych wg tabeli 3.

**TABELA 3**

Stosowana zawiesina grzybów pleśniowych.

L.p.	Nazwa	Nr szczepu	Atakuje
1.	Aspergillus Niger	ATCC 6275	wiele materiałów
2.	Aspergillus terreus	ATCC 10690	tworzywa sztuczne
3.	Chaetomium globosum	ATCC 6205	celulozę
4.	Peacilomyces variotii	ATCC 18502	tworzywa sztuczne i skórę
5.	Penicillium funiculosum	ATCC 36839	wiele materiałów szczególnie tekstylia
6.	Scopulariopsis brevicaulis	ATCC 36840	Gumę
7.	Trichoderma virens	ATCC 9645	celulozę tekstylia i tworzywa sztuczne

Próbki eksponowano w inkubatorze biologicznym firmy HEARAUS-VOTSCH w czasie 28 dób w temperaturze 28°C i wilgotności względnej > 90%.

### 3.4. Ocena badań pleśnioodporności

Po zakończonych badaniach wzrost pleśni oceniano wizualnie oraz za pomocą mikroskopu stereoskopowego o powiększeniu ×50. Intensywność wzrostu grzybów pleśniowych oceniano w 5-cio stopniowej skali (tabela nr 4) wg p.12.3 normy PN EN 60068-2-10:2005.

**TABELA 4**

Ocena intensywności wzrostu pleśni.

L.p.	Stopień	Stwierdzony wzrost pleśni
1.	0	Wzrost pleśni, niewidoczny przy powiększeniu znamionowym $\times 50$
2.	1	Ślady wzrostu pleśni wyraźnie widoczne pod mikroskopem
3.	2a	Nieliczny wzrost pleśni jedynie rozproszony lub zlokalizowany w kilku miejscach pokrywających w sumie nie więcej niż 5% badanej powierzchni, widoczny nieuzbrojonym okiem
4.	2b	Wzrost pleśni, rozłożony mniej lub bardziej równomiernie w wielu miejscach pokrywających w sumie nie więcej niż 25% badanej powierzchni, wyraźnie widoczny nieuzbrojonym okiem
5.	3	Wzrost pleśni, pokrywający więcej niż 25% badanej powierzchni, wyraźnie widoczny nieuzbrojonym okiem

## 4. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wzrostu pleśni na powierzchni powłoki farby wyjściowej oraz na powłokach farby zawierającej dodatki srebra przedstawiono w tabeli 5.

**TABELA 5**

Ocena wzrostu pleśni na badanych próbkach.

Nr próbki wg tabeli 1	Ocena wzrostu pleśni wg tabeli 4
0	3
1	0-1
2	0-1
3	0-1

## 5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

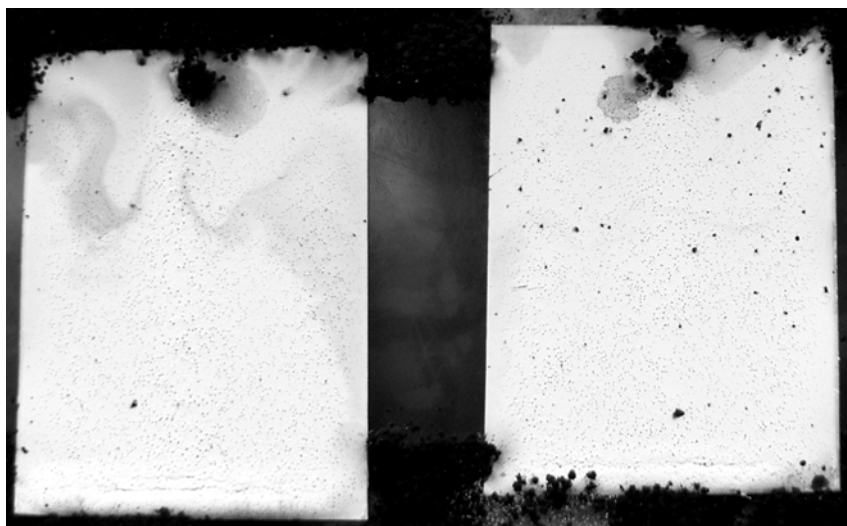
Na powłokach nie zawierających dodatków srebra stwierdzono maksymalny 3. stopień wzrostu pleśni tzn. wzrost pleśni na więcej niż 25% powierzchni próbki. Dla powłok z dodatkiem nanocząstkowego srebra osadzonego na anatazie, wszystkie 3 próbki zawierające ten dodatek w ilości 0,593, 1,78 i  $2,96 \cdot 10^{-2}$  wykazały podobny, nieznaczny wzrost pleśni w stopniu 0-1. Oznac-

cza to, że osadzanie metodą fotoredukcji srebra na anatazie z roztworu  $\text{AgNO}_3$  można otrzymać efektywne preparaty pleśniobójcze (biocydy).

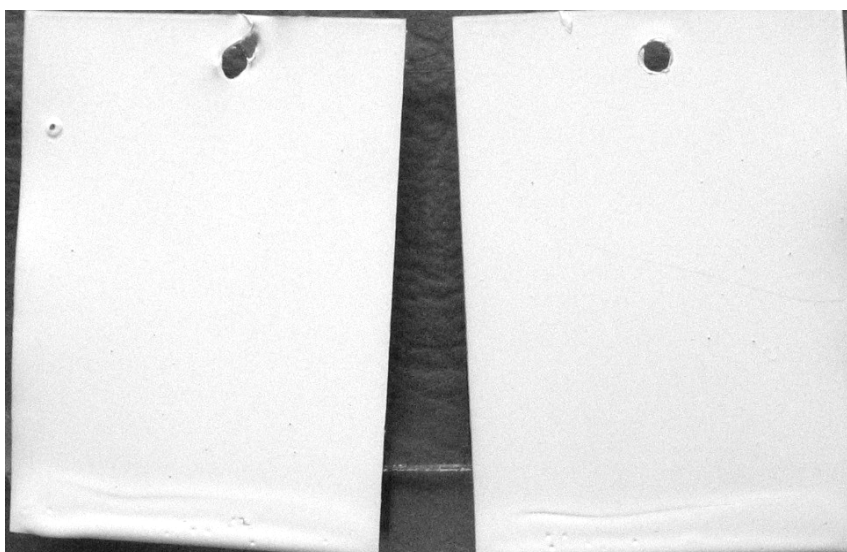
## 6. DOKUMENTACJA FOTOGRAFICZNA

---

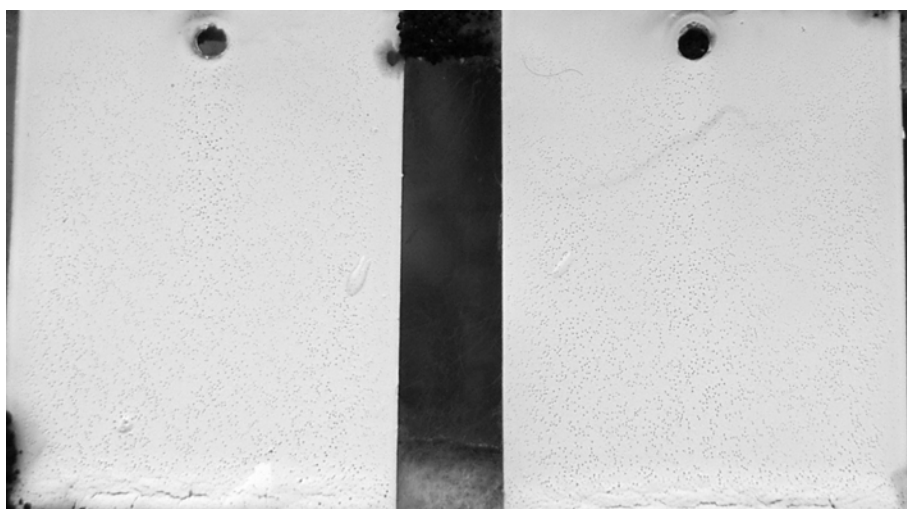
Wygląd próbek po zakończonych badaniach pleśnioodporności pokazano na fotografiach 1-4.



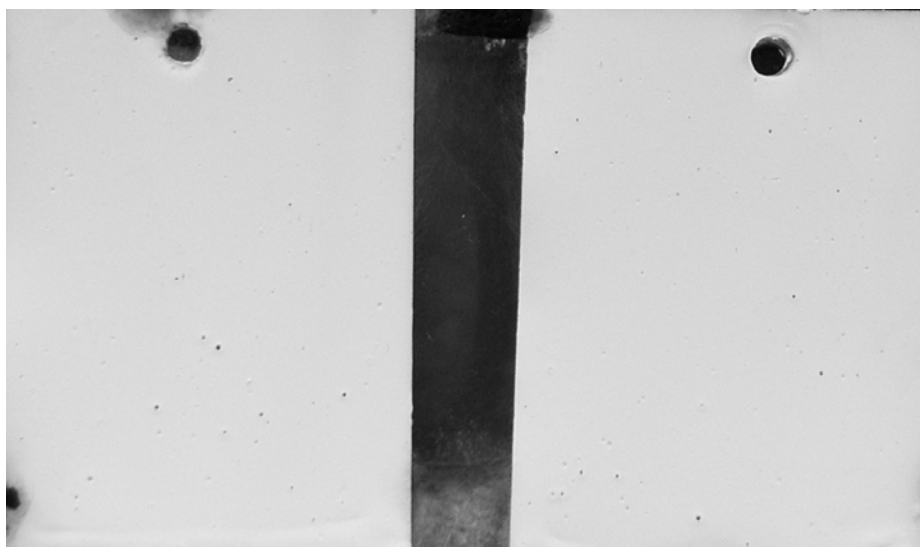
Fot. 1. Powłoka wyjściowa



Fot. 2. Próbką nr 1 wg tabeli 1



Fot. 3. Próbka nr 2 wg tabeli 1



Fot. 4. Próbka nr 3 wg tabeli 1

## LITERATURA

1. Yoshinari T., Uchida M. J.Cor.Ceram.Month 1994, 2, s. 119.
2. Zhao G., Stevens J. BioMetals 1998, 11, s. 27-32.
3. Keleher J., Bashant J., Heldt N., Johnson L., Li Y. World Journal of Microbiology & Biotechnology 2002, 18, s. 133-139.



4. Jasiorski M., Bahardijeva S., Doroszkiewicz W. Brzeziński S., Malinowska G., Marcinkowska D., Ornat M., Stręk W., Maruszewski K. *Materials Science-Poland* 2004, 22, 2, s. 137-143.
5. Motomu N., Nishimura T., Akira O., Masahito T., *Biotechnology Letters* 2003, 25, s. 1263.
6. Kobus J. Środowisko, *Korozja i czyste technologie ochrony przed korozją*. III Ogólnopolska Konf. Tech. 23-25 Październik 2000, s. 193-207.
7. Kwiatkowska D. *Lakiernictwo Przemysłowe*. 2001, 1, s. 16-18.
8. Głuszko M., Szymański W. Ulanczyk S. *Wpływ nanokoloidalnego srebra oraz dodatków trudnorozpuszczalnych związków srebra na pleśnioodporność farb wodorozcieńczalnych..* Wrocław 2007.

*Rękopis dostarczono, dnia 04.04.2008 r.*

**Opiniował: prof. dr hab. inż. Władysław Dybczyński**

THE EFFECT OF NANOOCOLLOIDAL SILVER  
ON THE MOULD RESISTIVITY  
OF WATERBORNE PAINT COATINGS

Marian GŁUSZKO

**ABSTRACT** *The test of deposited by fotoreduction on anatase surface nanoparticle, elementary silver application as the biocide for waterborne paint coatings was carried out. Anatase sensitize the process of silver fotoreduction from ionic solutions. Silver deposited on anatase after separation from solution was emulsified in waterborne building paint with fixed mass concentrations. The mould resistance of applied paint coatings was investigated.*



**Dr inż. Marian Głuszko** ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. Jest Kierownikiem Pracowni Badań Korozyjnych w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu. Pracownia od wielu lat prowadzi badania oceny narażeń środowiskowych oraz technologii antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych za pomocą systemów powłok ochronnych. W pracowni, prowadzone są intensywne prace nad modyfikacją składu farb w celu zwiększenia odporności antykorozyjnej ich powłok, a także odporności na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV i pleśni.

Pracownia Badań Korozyjnych Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu posiada Certyfikat Laboratorium Badawczego.