

**Bogdan LANGIER, Alina PIETRZAK**

Politechnika Częstochowska, Wydział Budownictwa

## OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW FOTOKATALITYCZNYCH

W artykule omówiono fotokatalityczne właściwości dwutlenku tytanu oraz jego zastosowania w technologii kompozytów cementowych. Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych cementu TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R i cementu portlandzkiego CEM I 42,5R w oparciu o testy wykonane na beleczkach z zaprawy normowej oraz zaprawy na bazie piasku i kruszywa drobnego.

**Słowa kluczowe:** dwutlenek tytanu, fotokatalizator, cement TioCem<sup>®</sup>, beton fotokatalityczny

### WPROWADZENIE

W dzisiejszych czasach znaczną wagę przywiązuje się do wzrostu świadomości społeczeństwa na temat ochrony środowiska naturalnego. Współczesna działalność człowieka niezaprzeczalnie wpływa na nie w coraz większym stopniu, bowiem eksploatowanie naturalnych złóż na ogromną skalę stawia pod znakiem zapytania istnienie wielu gatunków, negatywnie wpływa na klimat i przyspiesza jego ocieplenie, co także może być brzemienne w skutkach. Niezwykle istotne staje się więc zrozumienie konsekwencji podejmowanych przez nas decyzji i działań, racjonalne kształtowanie środowiska, a przede wszystkim odpowiednie i odpowiedzialne gospodarowanie jego zasobami, które kurczą się z dnia na dzień. W dobie ciągle rozwijającego się przemysłu, w tym także przemysłu budowlanego, zwiększony nacisk kładzie się na poszukiwanie innowacyjnych materiałów i technologii przyjaznych środowisku i wpływających na jego eksploatację w jak najmniejszym stopniu. Do tego typu materiałów można zaliczyć materiały fotokatalityczne. Według [1], rozwój fotokatalitycznych materiałów budowlanych może przyczynić się do oczyszczenia powietrza i poprawy poziomu zrównoważonego rozwoju. Bardzo dobrym fotokatalizatorem, czyli substancją, która inicjuje reakcję katalityczną w obecności światła i nie jest przy tym zużywana, jest dwutlenek tytanu. Posiada on bowiem bardzo wysoki współczynnik załamania światła, który w zależności od odmiany  $TiO_2$  wynosi dla rutyłu 3,8 i dla anatazu 2,5÷3,0. Dla porównania współczynnik załamania światła dla diamentu wynosi 2,42 [2]. Dzięki doskonałym właściwościom fotokatalitycznym  $TiO_2$  znajduje w ostatnich latach zastosowanie w różnych innowacyjnych technologiach budowlanych, w tym w technologii wytwarzania cementu i betonu. Coraz szersze zastosowanie znajdują technologie

wykorzystujące fotokatalityczne właściwości  $\text{TiO}_2$  w zakresie wytwarzania materiałów samodezynfekujących się i powierzchni samooczyszczających się oraz oczyszczania powietrza z nieprzyjemnych zapachów [3].

## 1. ZASTOSOWANIE DWUTLENKU TYTANU W TECHNOLOGII PRODUKCJI KOMPONENTÓW CEMENTOWYCH I BETONOWYCH

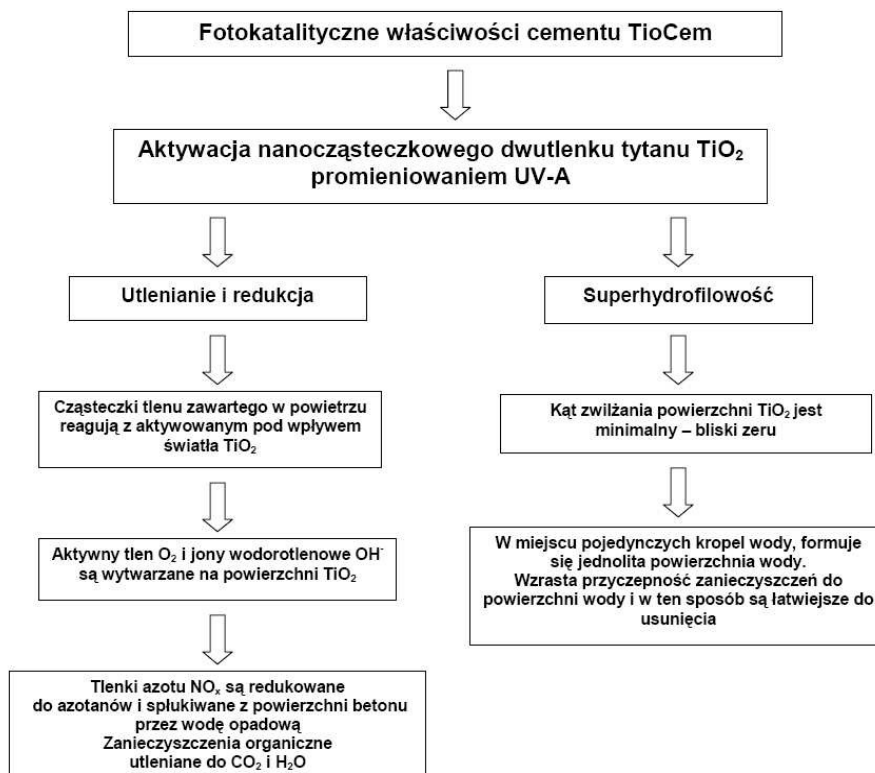
Naukowcy na świecie cały czas dążą do ulepszenia składu mieszanki betonowej między innymi poprzez znalezienie cementów o charakterystycznych właściwościach fizykochemicznych i specyficznych zastosowaniach nieobjętych obowiązującymi normami. Nowoczesnym produktem umożliwiającym pod względem ekologicznym wykorzystanie betonu jest opracowany przez grupę Heidelberg Cement - cement TioCem<sup>®</sup>, dostępny w dwóch odmianach (CEM II/A-S 42,5R i CEM I 52,5R), który w swoim składzie zawiera nanometryczny dwutlenek tytanu w odmianie polimorficznej anatazu, posiadający właściwości fotokatalityczne.

Zastosowanie TioCemu<sup>®</sup> umożliwia redukcję tlenku czterowartościowego azotu i innych szkodliwych związków lotnych, znajdujących się w naszym otoczeniu oraz samoistne usuwanie zabrudzeń przez kompozyty betonowe. Pod wpływem działania promieniowania słonecznego zaczyna się uaktywniać dwutlenek tytanu zawarty w kompozycie betonowym, powstałym na bazie TioCem<sup>®</sup>. W dalszej fazie tego procesu, w obecności wody opadowej na powierzchni zewnętrznej kompozytu betonowego tworzą się aniony wodorotlenkowe o silnych właściwościach utleniających. W rezultacie zostaje wtedy przyspieszony naturalny proces utleniania, wzmagający rozpad szkodliwych związków zawartych w powietrzu otaczającym obiekt budowlany, jak również związków zanieczyszczających powierzchnię betonu [4, 5]. Cały cykl fotokatalizy przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

Badania prowadzone przez [6] potwierdzają właściwości fotokatalityczne cementu TioCem<sup>®</sup>. W pracy tej wykonano test z użyciem organicznej substancji - rodaminy B, którą pokryto powierzchnię próbek betonowych, a następnie poddano naświetleniu promieniowaniem UV. Po 24 godzinach naświetlania, w przypadku betonu, który w swoim składzie zawierał cement z dodatkiem dwutlenku tytanu, odnotowano całkowite utlenienie rodaminy B i w efekcie całkowite oczyszczenie powierzchni próbki.

Według włoskiego dokumentu standaryzującego o numerze UNI-11247:2007, wyroby fotokatalityczne ze względu na stopień reaktywności fotokatalitycznej można podzielić na:

- wyroby o niedostatecznym stopniu reaktywności fotokatalitycznej, gdzie obniżenie procentowej zawartości tlenków azotu wynosi poniżej 12%;
- wyroby o średnim stopniu reaktywności fotokatalitycznej, gdzie obniżenie procentowej zawartości tlenków azotu znajduje się w przedziale od 12 do 20%;
- wyroby o wysokim stopniu reaktywności fotokatalitycznej, gdzie obniżenie procentowej zawartości tlenków azotu znajduje się w przedziale od 21 do 25%;
- wyroby o bardzo wysokim stopniu reaktywności fotokatalitycznej, gdzie obniżenie procentowej zawartości tlenków azotu wynosi powyżej 25%.



Rys. 1. Schematyczny przebieg procesów fotokatalizy dzięki zastosowaniu spoiwa hydraulicznego TioCem<sup>®</sup> [4]

Materiały budowlane, które uzyskują co najmniej średni zakres reaktywności fotokatalitycznej, mogą ubiegać się o specjalny znak jakości. Asygnata ta oznacza, że dany materiał jest wytwarzany według technologii TX Active<sup>®</sup>. Takie oznaczenie stosowane jest tylko dla produktów o właściwościach fotokatalitycznych [7].

Spojwa hydrauliczne z dodatkiem aktywnego TiO<sub>2</sub> zalicza się do grupy cementów o specjalnych właściwościach użytkowych. Muszą one charakteryzować się parametrami technicznymi zgodnymi z polskim dokumentem branżowym o numerze PN-B-19707:2013 „Cement - Cement specjalny. Skład, wymagania kryteria zgodności”. Innowacyjny cement TioCem<sup>®</sup> w badaniach potwierdza, że spełnia wymagania normy PN EN 197-1 [8].

## 2. BADANIA WŁASNE

Głównym celem badań było porównanie podstawowych właściwości cementu TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R z cementem portlandzkim o tej samej klasie wytrzymałości oraz ocena właściwości kompozytu wykonanego z cementu zawierającego dwutlenek tytanu TiO<sub>2</sub>.

Badania zrealizowano na trzech seriach zapraw, z których wykonano próbki prostopadłościennie o wymiarach 40x40x160 mm:

- seria 1 została wykonana z zaprawy normowej, w której skład wchodził: cement TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R, piasek normowy i woda,
- seria 2 została wykonana z zaprawy normowej, w której skład wchodził: cement portlandzki CEM I 42,5R, piasek normowy i woda,
- seria 3 została wykonana z zaprawy, w której skład wchodził: cement TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R, piasek, kruszywo bazaltowe frakcji 2÷4 mm, superplastyfikator „ISOFLOW 755” firmy Cemex.

Dla przygotowanych próbek zrealizowano program badawczy obejmujący:

- porównanie wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie zapraw normowych serii 1 oraz serii 2 w czasie dojrzewania po 2, 7 i 28 dniach,
- wyznaczenie wytrzymałości na ściskanie serii 3 po 28 dniach dojrzewania,
- wyznaczenie nasiąkliwości po 28 dniach dojrzewania wszystkich badanych serii,
- ocenę powierzchni próbek serii 3 poddanej procesowi przyspieszonego starzenia podczas 48-godzinnego testu NSS (Natural Salt Spray).

Wyniki badań zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe właściwości cementu TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R i cementu portlandzkiego CEM I 42,5R na beleczkach z zaprawy normowej

Właściwość		Wyniki badań			Wymagania wg PN-EN 197-1 dla cementów klasy 42,5R
		Seria 1	Seria 2	Seria 3	
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	po 2 dniach	5,4	4,3	–	–
	po 7 dniach	6,1	6,9	–	–
	po 28 dniach	7,4	7,5	14,2	–
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	po 2 dniach	32,3	20,5	–	≥ 20,0 MPa
	po 7 dniach	43,5	45,0	–	–
	po 28 dniach	52,5	50,6	71,5	≥ 42,5 MPa ≤ 62,5 MPa
Nasiąkliwość [%]		8,1	8,1	6,4	–

W badaniu wytrzymałości na zginanie uzyskano wyższą dwudniową średnią wytrzymałość na zginanie zaprawy wykonanej z cementu zawierającego dodatek dwutlenku tytanu. Wynosiła ona po dwóch dniach 5,4 MPa, natomiast dla zaprawy z cementu CEM I 42,5R wynosiła 4,3 MPa. W badaniu wytrzymałości na zginanie po 7 i 28 dniach stwierdzono porównywalne wyniki średniej wytrzymałości na zginanie dla serii 1 i 2. Dla serii 3 wykonanej z drobnego kruszywa bazaltowego po 28 dniach uzyskano znacznie wyższą wartość wytrzymałości na zginanie, która wyniosła 14,2 MPa.

Średnia wytrzymałość na ściskanie beleczek wykonanych na bazie cementu TioCem<sup>®</sup>, badana po dwóch dniach dojrzewania, wynosiła 32,3 MPa, natomiast dla cementu portlandzkiego CEM I 42,5R była znacznie niższa i uzyskała wartość 20,5 MPa. W badaniu wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach stwierdzono porównywalne wyniki średnich wytrzymałości na ściskanie dla obu badanych cementów, natomiast dla serii 3 uzyskano znacznie wyższą wartość wytrzymałości na ściskanie, która wyniosła 71,5 MPa.

W badaniu nasiąkliwości wodą przy ciśnieniu atmosferycznym uzyskano dokładnie taki sam wynik oznaczenia, tj. 8,1%, dla zapraw z serii 1 i 2, natomiast dla serii 3 odnotowano znacznie mniejszą nasiąkliwość na poziomie 6,4%.

Próbki serii 3 poddane zostały 48-godzinnemu przyspieszonemu testowi odporności na korozję w atmosferze mgły solnej (NSS) wg procedury zawartej w standardzie ISO 9227 Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests. W badaniu nie stwierdzono na powierzchniach beleczek śladów korozji i żadnych zmian w postaci złuszczeń, pęknięć czy odprysków. W oznaczeniu wytrzymałości próbek po badaniu w komorze solnej również nie stwierdzono pogorszenia cech mechanicznych.

## WNIOSKI

Na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań eksperymentalnych można stwierdzić, że:

- Beton to najpowszechniej stosowany materiał konstrukcyjny, który jednocześnie w efektywny sposób kształtuje wizerunek współczesnej architektury. Dlatego wykorzystanie do produkcji betonu i jego komponentów, cementu TioCem<sup>®</sup>, który, dzięki zawartości manometrycznego dwutlenku tytanu, aktywnie wpływa na poprawę jakości powietrza przez zmniejszenie stężenia szkodliwych tlenków azotu, pochodzących ze spalania paliwa przez pojazdy drogowe. Powierzchnie betonowe zawierające w składzie TioCem<sup>®</sup> wykazują również właściwości samoczyszczące się, co ma niezaprzecalnie duże znaczenie estetyczne oraz ekonomiczne.
- Cement TioCem<sup>®</sup> spełnia wymagania normy PN-EN 197-1. Jego właściwości fizyczne i mechaniczne pozwalają na stosowanie go w produkcji betonu, elementów prefabrykowanych i kompozytów cementowych na tych samych zasadach co cement standardowy powszechnego użytku.
- Cement zawierający w swoim składzie dwutlenek tytanu uzyskuje wysoką wczesną wytrzymałość na ściskanie. Wczesna wytrzymałość na ściskanie zaprawy na bazie cementu TioCem<sup>®</sup> jest większa o ok. 57% od wytrzymałości na ściskanie zaprawy wykonanej z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R.
- Powierzchnia elementów betonowych wykonanych z cementu TioCem<sup>®</sup> zachowuje swoją trwałość w środowisku agresywnym wywołującym korozję spowodowaną chlorkami.

## LITERATURA

- [1] Lucas S.S., Ferreira V.M., Barroso de Aguiar J.L., Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars - Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity, *Cement and Concrete Research* 2013, 43, 112-120.
- [2] Mills A., Le Hunte S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 1997, 108, 1-35.
- [3] Langier B., Halbiniak J., Adamus J., Investigation of frost resistance of fly ash concrete with air-entraining admixture, *Key Engineering Materials* 2016, 687, 243-249.
- [4] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC Inc. Tokyo, Japan, 1999.
- [5] Gawlicki M., *Inteligentny SCC, Budownictwo, technologie, architektura, Polski Cement* 2005, 4.
- [6] Stephan D., Wilhelm P., Schmidt M., Photocatalytic degradation of rodamine B on building materials influence of substrate and environment, *International Rilem Symposium, Florence* 2007, 299-306.
- [7] Cement przyjazny środowisku: [www.tiocem.pl](http://www.tiocem.pl)
- [8] Langier B., Pietrzak A., Innowacyjne cementy stosowane w technologii betonu, *Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym* 2016, 1(17), 41-46.

## EVALUATION OF SOME PROPERTIES OF PHOTOCATALYTIC COMPOSITES

**The article discusses the photocatalytic properties of titanium dioxide and its use in cement composites technology. The test results of experimental TioCem<sup>®</sup> cement CEM II / A-S 42.5 and Portland cement CEM I 42.5 based on tests performed on standardized mortar and mortar based on sand and fine aggregate were presented.**

**Keywords:** titanium dioxide, photocatalysis, cement TioCem, photocatalysis concrete