

SBUF Rapport 12393

Författare  
Per Lindh

Datum  
2013-03-25

Telefon  
042-158113

# Litteraturstudie fotokatalytiska asfaltbeläggningar med titandioxid





## **Förord**

Detta projekt har bedrivits som en litteraturstudie av fotokatalytiska asfaltbeläggningar. Författaren vill tacka Staffan Hansen på avdelningen för Polymer- och Materialkemi för upplåtande av Kemitekniks mineralsamling.

Projektet genomfördes med stöd av SBUF och Peab.

Lund 2013-03-22

Författaren



## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	3
1. Inledning.....	5
1.1 Bakgrund .....	5
1.2 Syfte .....	6
2. Titandioxid .....	7
2.1 Allmänt.....	7
2.2 Fotokatalys med titandioxid.....	9
2.3 Funktion .....	9
3. Fotokatalytiska vägbeläggningar.....	11
3.1 Dagsläget.....	11
3.2 Frågeställningar för framtida forskning om fotokatalytiska vägbeläggningar.....	13
4. Risker .....	14
5. Slutsatser .....	15
6. Referenser.....	16
Appendix A .....	17



## Sammanfattning

Fotokatalytiska tillsatser baserat på titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) har börjat användas som yteläggning i olika konstruktionsmaterial t.ex. betong, glas, takpapp etc. De fotokatalytiska tillsatserna har som uppgift att antingen vara självrengörande eller bryta ner luftföroreningar t.ex. kväveoxider och kvävedioxider ( $\text{NO}_x$ ) till nitrat. De vanligaste tillämpningsområdena är på betongfasader och på solceller/solpaneler.

Genom att förse asfaltytor med fotokatalytisk förmåga ökar mängden ytor som kan rena luften. I städer är asfalt en vanlig typ av beläggning kan detta ge stora fördelar på stadens luftkvalitet. Reningen av luften bör ske nära utsläppskällan för att erhålla bäst effekt av de fotokatalytiska tillsatserna. Undersökningen visar att det effektivaste sättet att förse asfaltytor med fotokatalytiska egenskaper är att använda en emulsion innehållande titandioxid i form av anatas i nanopartikelstorlek. Inblandning av titandioxid i bitumen ger en avsevärt sämre renande effekt.

I fallet med fotokatalytisk emulsion finns resultat som indikerar på att asfalt är ett bättre underlag jämfört med betong då det gäller den renande effektens varaktighet. Vidare finns resultat som visar på att den renande effekten avtar med tiden för fotokatalytisk emulsion.





# 1. Inledning

## 1.1 Bakgrund

Fotokatalytiska tillsatser har börjat användas som ytbeläggning i olika konstruktionsmaterial t.ex. betong, glas, takpapp etc. De fotokatalytiska tillsatserna har som uppgift att antingen vara självrengörande eller bryta ner luftföroreningar t.ex. kväveoxider och kvävedioxid (NO<sub>x</sub>) till nitrat. I stadsmiljö finns stora ytor som är asfalterade vilket innebär stora ytor där luften kan renas med fotokatalys. Vidare finns asfalt i vägtunnlar vilket skulle förbättra luftkvaliteten i tunnarna om fotokatalytiska tillsatser kan användas.

Fotokatalytiska tillsatser har visat sig fungera bra när det gäller att reducera skadliga ämnen i luft. Två svenska litteraturstudier, Hellman (2009) och Petersson *et al* (2009) har beskrivit hur titandioxid (TiO<sub>2</sub>) kan reducera mängden NO<sub>x</sub> (kväveoxid/dioxid) och VOC (volatile organic compound). Den fotokatalytiska processen reducerar NO<sub>x</sub> till nitrat. Dessa studier är fokuserade på användandet av TiO<sub>2</sub> i kombination med betong. I stadsmiljö används betong framförallt i marksten, gångbaneplasser samt i fasader på byggnader, se Figur 1.



**Figur 1.** Fasadelement på Biltema i Gävle är försedda med titandioxid. Notera att de nedersta tre elementen är behandlade med klotterskydd och därför har en annorlunda nyans. Foto Per Lindh.

Luftföroreningarna bildas framför allt av de fordon som trafikerar våra gator/vägar. Gatunätet i våra städer är huvudsakligen belagda med asfalt på grund av behovet att enkelt komma åt underliggande strukturer av dag- och spillvatten, fjärrvärme, etc. Genom att ge asfalten

fotokatalytiska egenskaper kan stora ytor och därmed stora mängder luft renas. Vidare är många vägtunnlar belagda med asfalt och en rening av luften i dessa ger en stor miljövinst för alla som trafikerar tunneln. Användandet av fotokatalytisk rening i tunnlar är sedan tidigare provad i Belgien men då endast i kombination med betong (Anon, 2011)

Denna studie har fokuserat på användande av titandioxid i asfalt. Asfalt innehåller till skillnad mot betong en betydande del organiskt material nämligen bitumen. Bitumen svarar för den viktigaste komponenten i asfalt. Den fotokatalytiska processen i titandioxid innebär en process där titandioxid i kombination med ultraviolett ljus ger hydroxyl radikaler (-OH) som är mycket reaktiva. Dessa reaktioner påverkar organiska material vilket skulle kunna påverka asfaltens beständighet på ett negativt sätt. Vidare finns frågeställningar såsom de toxiska problemen som kan uppstå vid användandet av nanopartiklar.

## **1.2 Syfte**

Syftet är att studien skall belysa vilka potentialer som finns hos fotokatalytisk asfalt i stadsmiljö och i vägtunnlar. Dessutom syftar studien till att belysa vilka för och nackdelar som de fotokatalytiska tillsatserna har på asfaltmassan, bearbetbarheten och för den färdiga beläggningen. Vidare belyses arbetsmiljö och hälsomässiga aspekterna.

## 2. Titandioxid

### 2.1 Allmänt

Titan finns spridd i jordskorpan och är relativt vanligt och kommer som nummer nio bland de vanligaste grundämnena. Titan har den kemiska beteckningen Ti och har atomnummer 22 i det periodiska systemet och tillhör gruppen lättmetaller. Titandioxid förekommer naturligt i olika former. Dessa är;

- Rutil
- Anatas
- Brookit

Titan förekommer alltid kemiskt bundet till syre och har den kemiska beteckningen  $\text{TiO}_2$ . Ren titandioxid är ganska sällsynt och förekommer oftast som rutil, se Figur 2 och Figur 3.



**Figur 2. Foto visande mineralen  $\text{TiO}_2$  i rutil form. Rutilen syns i den övre delen på fotot som rödbruna kristaller. Foto Per Lindh**

Rutil är vanligen svart, rödbrunt eller rött till färgen och har diamantglans. Namnet rutil kommer ut latinska "rutilus" som betyder rödaktig. Rutil kan ha ljusbrunt eller gulaktigt streck, se Figur 3. Rutil förekommer som spårmineral i de flesta urberg. Rutil utvinns även ur

strandsand i Australien och Sydafrika (Wikipedia). Mineralen i Figur 2 och Figur 3 kommer från Risör i Norge.



**Figur 3. Närbild på titandioxid i formen Rutil. Rutilen är de stora kristallerna i mitten på bilden. Foto Per Lindh.**

Den för fotokatalytisk viktigaste formen på titandioxiden är anatas, se Figur 4.



**Figur 4. Foto visande mineralen TiO<sub>2</sub> i formen anatas. Anatasen syns som svarta utstickande kristaller. Foto Per Lindh.**



Anatas uppträder alltid i form av små, isolerade och skarpt utvecklade kristaller och kristalliserar det i det tetragonala kristallsystemet. Denna mineralform är mindre hård och har lägre densitet än rutil. Anatas är också optiskt negativ medans rutil är optiskt positiv (dubbelbrytning) och anatas har en mer framträdande metallisk adamantinglans (lyster), se Figur 5.



**Figur 5. Foto på titandioxid i formen anatas. Anatasen är de stora svarta kristallerna i bilden. Foto Per Lindh.**

Titanoxid i formen anatas kan vid upphettning övergå i formen rutil, d.v.s. mindre stabil.

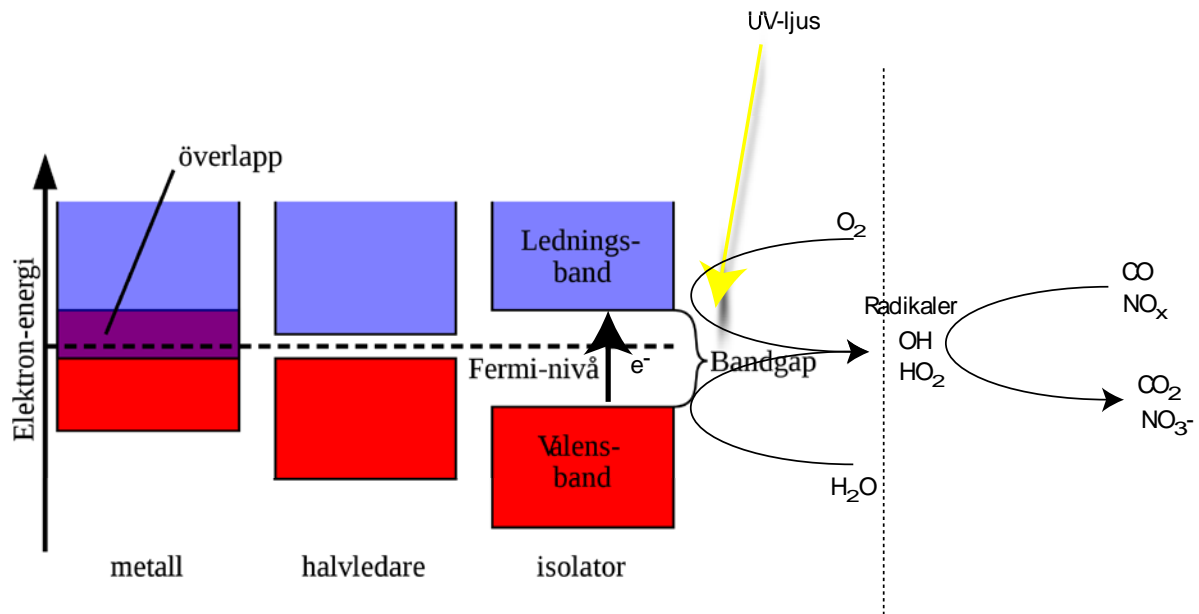
Titandioxid används i olika former och en mängd olika produkter. I de flesta produkter utnyttjas inte den fotokatalytiska effekten utan titandioxiden används som ett färgmedel (vitt). Titandioxid har använts som tillsats till vit färg. Dess fotokatalytiska egenskaper upptäcktes då vissa färger med titandioxid hade en mycket snabb nerbrytning av färgen. Titandioxid finns också som tillsats i livsmedel (E171), katalysatorer för avgasrening etc.

## 2.2 Fotokatalys med titandioxid

Titandioxid har länge använts som ett vitmedel i färg eftersom den är billig, kemisk stabil och har ingen ljusabsorption i det synliga spektrumet. Tyvärr är titandioxid inte kemiskt stabil i solljus. Redan 1938 rapporterades att titandioxid i kombination med UV ljus fungerande blekande (Hashimoto *et al*, 2007). Den fotokatalytiska förmågan hos titandioxid upptäcktes av Fujishima och Honda (1972). Förklaringen till fotokatalysen kommer av att  $\text{TiO}_2$  i kombination med UV-ljus producerar superoxiderna ( $\text{O}_2^-$ ) vilket oxiderar  $\text{NO}_x$  till nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) och även oxiderar kolmonoxid ( $\text{CO}$ ) till koldioxid ( $\text{CO}_2$ ) (Hassan *et al*, 2011). Vidare produceras hydroxylradikaler ( $\bullet\text{OH}$ ) som angriper lättflyktiga organiska föreningar s.k. ”volatile organic compounds” (VOC). Hydroxylradikalerna är mycket reaktiva varför de kan användas i självrengörande produkter där de bryter ner organiska komponenter. I SBUF Rapport 11645 Fotokatalytisk betong finns den självrengörande effekten beskriven.

## 2.3 Funktion

När UV ljus absorberas kommer elektroner att exciteras ur sin normala elektronbana. Här skapas ett elektronhål in mot kristallens yta och där kan syre och vatten som absorberats omvandlas till radikaler, se Figur 6.



**Figur 6. Schematisk skiss över den fotokatalytiska processen.**

Som skissen visar behövs förutom titandioxid även ljus och fukt för att processen skall fungera. Ljuset som behövs för fotokatalys har en våglängd på < 400nm vilket motsvarar ultraviolett ljus (UV). På senare tid har en dopad titandioxid börjat produceras för att processen skall fungera i även synligt ljus t.ex. i väg tunnlrar. Denna produkt ger i dagsläget en lägre reaktivitet jämfört med den odopade produkten. För att få bästa effekt av fotokatalysen bör ytan som exponeras mot luften vara stor. Bäst effekt uppstår då titandioxidpartiklarna är små 1-100 nm s.k. nanopartiklar.

### 3. Fotokatalytiska vägbeläggningar

Fotokatalytisk betong är en beprövad teknik som finns beskriven i flera artiklar och rapporter bl.a. SBUF Rapport 11645. Nedan följer en diskussion om fotokatalytiska vägbeläggningar av asfalt.

#### 3.1 Dagsläget

Asfalt består av ballast, filler och ett organiskt bindemedel, bitumen. I betong är bindemedlet oorganiskt (cement). För att erhålla de fotokatalytiska egenskaperna måste titandioxiden bli bestrålad med ultraviolett ljus eller om det är en dopad titandioxid kan det räcka med våglängder inom synligt ljus. Titandioxiden måste även komma i kontakt med omkringliggande atmosfär och luftfuktighet eller nederbörd för att fungera.

Där finns flera sätt att applicera titandioxid i asfalt t.ex.;

- titandioxiden blandas med bitumen som sedan blandas med ballast och filler
- tillsätta titandioxiden i en emulsion som sedan appliceras som ett ytskikt på asfalten

I en amerikansk studie har ovanstående metoder och jämförts och metoden med inblandning av titandioxid i bitumen var mindre effektiv att reducera NO<sub>x</sub> ur luften (Hassan *et al*, 2011), se Tabell 1.

**Tabell 1. Genomsnittlig reduktion av kväveoxider med titandioxid blandat med bitumen (Hassan *et al*, 2011).**

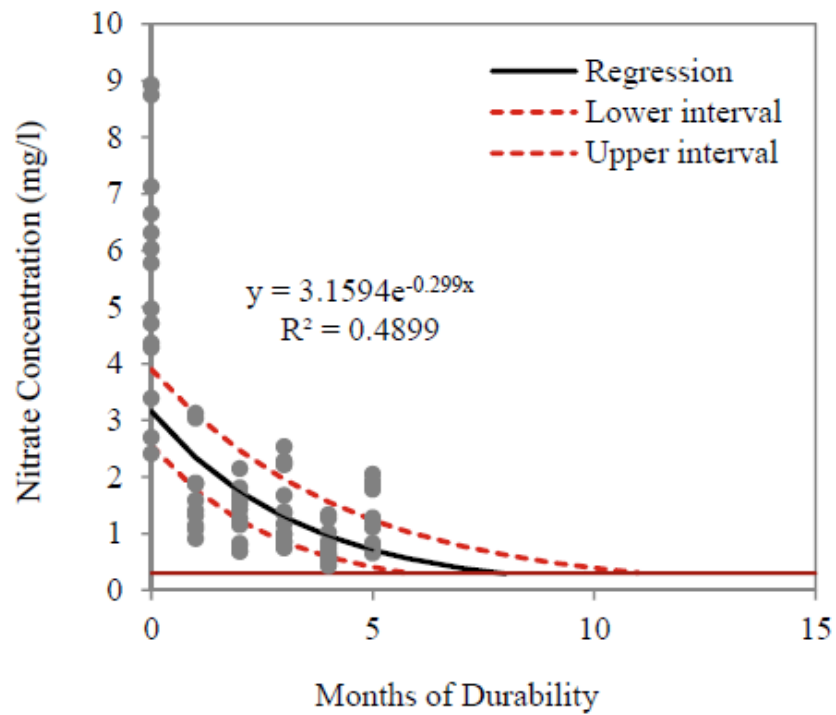
Prov	Reduktion av NO <sub>x</sub> (%)	Reduktion av NO (%)
3 % TiO <sub>2</sub>	3,9 %	5,6 %
5 % TiO <sub>2</sub>	4,7 %	5,8 %
7 % TiO <sub>2</sub>	3,3 %	5,0 %

Den låga reduktionen av NO<sub>x</sub> ansågs bero på att mycket av titandioxiden blev täckt av bitumen och därför inte verksam. Då titandioxiden blandades in i en bitumenemulsion och spejades på asfaltytan erhöles en NO<sub>x</sub> reduktions mellan 39 och 52 %, se Tabell 2.

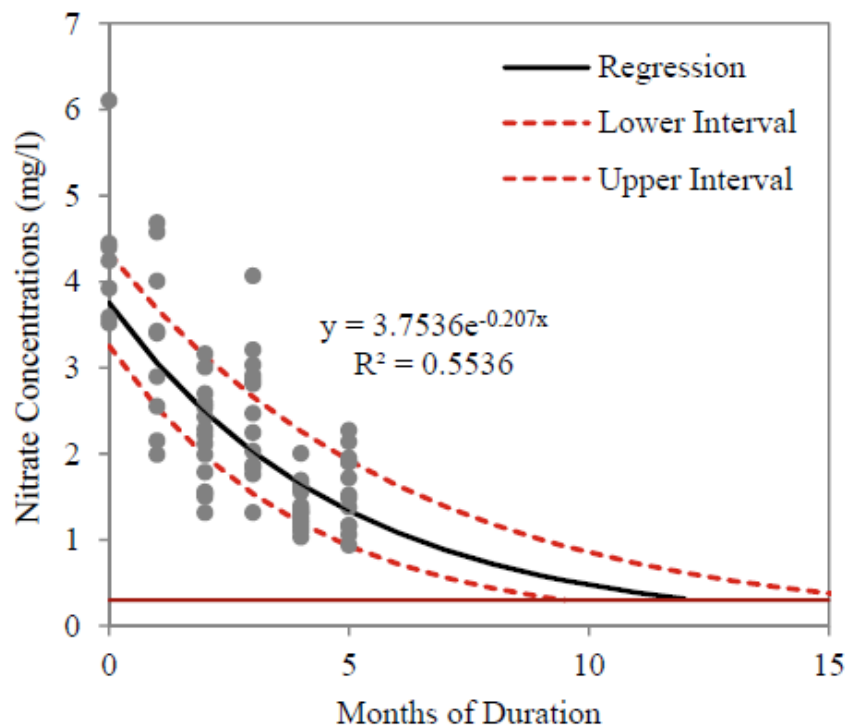
**Tabell 2. Genomsnittlig reduktion av kväveoxider med titandioxid blandat i en emulsion (Hassan *et al*, 2011).**

Täckning (kg/m <sup>2</sup> )	Reduktion av NO <sub>x</sub> (%)	Reduktion av NO (%)
Kontrollprov	2,6 %	5,0 %
0,11 kg/m <sup>3</sup>	38,9 %	51,2 %
0,21 kg/m <sup>3</sup>	53,2 %	70,3 %
0,32 kg/m <sup>3</sup>	40 %	52,6 %

Resultaten visar på en stor skillnad mellan att blanda in titandioxiden i bituminet jämfört med att blanda in det i en emulsion. I en studie som jämförde titandioxidemulsion applicerat på en asfaltbeläggning respektive applicerad på en betongbeläggning visade det sig att emulsion på asfaltbeläggning långsiktigt gav ett bättre resultat (Osborn *et al.*, 2013), se Figur 7.



(a)



(b)

Figur 7. Figuren beskriver förändringen av den katalytiska effekten av TiO<sub>2</sub> emulsionen på (a) betongbeläggning och (b) asfaltbeläggning. Efter Osburne *et al.*(2013).



Vid användandet av titandioxid som pigment i färg har den fotokatalytiska processen resulterat i en nedbrytning av färgen. Då bitumen är ett organiskt material finns risk för nedbrytning (åldrande) av bituminet. Resultaten visar också att titandioxiden endast marginellt påverkade beläggningsens åldrande. I samma studie testades sprickbildning för vanlig asfalt och för asfalt med titandioxid. Motståndet mot sprickbildning ökade vid en inblandning på 3 % eller 5 % emedan en 7 % inblandning inte gav någon förändring jämfört med kontrollprovet (Hassan *et al*, 2011).

I en Italiensk studie visade på in situ effektivitet hos fotokatalytisk emulsion på asfalt på 48 % efter 4 månader och 22 % efter 18 månader (Venturini och Bacchi, 2009). Detta innebär att en ny behandling med emulsion bör utföras regelbundet för att bibehålla den renande effekten hos beläggningsen.

### **3.2 Frågeställningar för framtida forskning om fotokatalytiska vägbeläggningar**

För att erhålla optimalt resultat av de fotokatalytiska egenskaperna bör titandioxiden användas på ett sådant sätt att rening sker där den bäst behövs, nära föroreningskällan. Vidare bör den användas på ett effektivt sätt, d.v.s. bästa möjliga verkningsgrad per instoppad kg titandioxid. Det studier som är utförda på fotokatalytisk asfalt visar på låg effekt när titandioxiden blandas in i bituminet. Den låga effekten som uppmäts kan bero på att partiklarna blir inkapslad i bituminet och därför inte kommer i kontakt med omgivande luft och/eller uv-ljus i tillräcklig omfattning.

Vid användandet av titandioxiden i en emulsion ökade verkningsgraden markant, ca 10 ggr jämfört med att blanda in titandioxiden i bitumen (Hassan *et al*, 2011). Detta visar att titandioxiden bör användas i en emulsion för asfalterade vägar. Här saknas dock forskning som visar på nötningsbeständigheten hos emulsionen i svenskt klimat samt spridningen av titandioxidpartiklarna i omgivningen.

Utvecklandet av en standard för mätningar av den fotokatalytiska effekten är mycket viktig för att kunna jämföra olika studier och olika produkter med varandra. Venturini och Bacchi (2009) påpekade att mätmetoderna för laboriemätningar och in situ mätningar skiljer sig åt vilket påverkar resultaten mellan laboriemätningar och fältmätningar. Dessa skillnader kan dels bero på mätmetoden men även på skillnader i testmiljön.

## 4. Risker

Där finns olika risker med  $\text{TiO}_2$ . Nedan belyses några exempel som bör beaktas vid användande av  $\text{TiO}_2$  i större skala. Nanopartiklar av titandioxid har rapporterats ge skador på DNA. Detta har rapporterats av bl.a. Ghosh *et al* (2010). Även andra hälsorisker med nanopartiklar har uppmärksammats. Detta innebär både arbetsmiljömässiga risker men även miljörisker som borde undersökas. I Frankrike har införts världens första obligatoriska nanoregister där alla som handskas med nanopartiklar måste registrera sig hos det franska miljödepartementet. Detta register har inrättats för att underlätta forskning kring eventuella skadeverkningar av nanopartiklar (<http://sverigesradio.se>).

Europeiska unionen har bildat en kommitté; Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR). Denna kommitté har som uppgift att kartlägga kommande och nyligen identifierade hälsorisker. Inom denna organisation har man arbetat fram ett flödesschema för att bedöma riskerna med nya material, se Appendix A. Denna metodik kan med fördel användas för att identifiera riskerna med nanopartiklar bestående av t.ex. titandioxid.

Riskerna är inte bara kopplade till själva nanopartiklen utan även till restprodukten nitrat. Nitrat i grundvattnet kan utgöra ett allvarligt hälsoproblem, se Naturvårdsverkets rapport Miljökvalitetsnorm för nitrat i grundvatten (2002). Vid användande av  $\text{TiO}_2$  bör åtgärder vidtagas så att avrinningen sker till en recipient som kan bryta ner nitraten.

## 5. Slutsatser

Effekterna med fotokatalytiska beläggningar på betong och glas är väl dokumenterade och fungerar både som självrenare av de belagda ytorna och som renare av den omgivande luften. Tekniken med fotokatalys är högintressant ur både miljöaspekt men också som självrengörare, speciellt i samband med solpaneler/solceller. Detta innebär en fortsatt teknikutveckling vilket förbättra möjligheterna att utveckla en beständig fotokatalytisk asfalt.

Den renande effekten innebär miljö fördelar på luft i stadsmiljö och i biltunnlar. Det senare kräver en dopad titandioxid samt en belysning med korrekt våglängder för att de fotokatalytiska processerna skall ge önskat resultat i en sådan miljö. Titandioxid som fotokatalytisk beläggning på asfalterade ytor fungerar men i dagläget endast som en emulsion som sprayas på de asfalterade ytorna. Få tester är gjorda på beständigheten av den fotokatalytiska effekten och hur beständig en fotokatalytisk emulsion är mot slitage i samband med dubbdäck. Detta kan innebära att tekniken blir tekniskt/ekonomiskt mindre intressant.

De miljömässiga och hälsomässiga riskerna med nanopartiklar bör övervägas vid all användning men speciellt i de fall nanopartiklarna fritt kan komma att spridas i miljön, jmf beständigheten hos titandioxid i emulsion.

Författarens rekommendationer är att vi vidare undersöker titandioxidens positiva effekter på miljön. Vi bör dock inte lösa ett problem och skapa flera nya problem.

## 6. Referenser

Anon. (2011) "Fotokatalyse bij het OCW:de luchtzuverende weg" Dossier 12. BRRC

Fujishima, A., och Honda, K. (1972) "Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode" Nature 238, 1972, pp 37-38.

Ghosh, M., Bandyopadhyay, M. och Mukherjee, A. (2010) "Genotoxicity of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles at two trophic levels: Plant and human lymphocytes" Chemosphere 81 pp 1253-1262. Elsevier.

Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. (2007) "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects". AAPPS Bulletin. December 2007, vol 17 No. 6.

Hassan, M., Mohammad, L., (2011) "A Breakthrough Concept in the Preparation of Highly-Sustainable Photocatalytic Warm Asphalt Mixtures" Proceedings of 2011 NSF Engineering Research and Innovation Conference, Atlanta, Georgia

Hellman, F. (2009) "Användning av TiO<sub>2</sub> nanopartiklar för fotokatalytisk självrening på vägar". VTI Notat 11-2009.

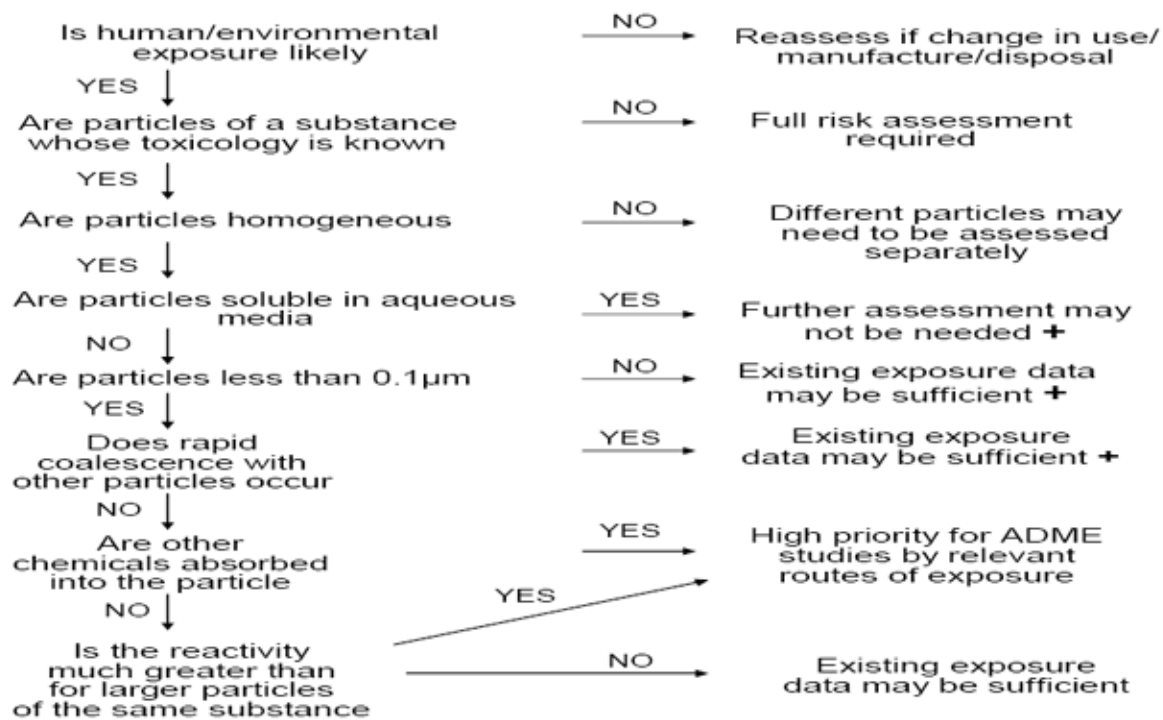
Osborne, D., Hassan, M., Asadi, S. och White, J., (2013) "Durability Quantification of TiO<sub>2</sub> Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements". Journal of Materials in Civil Engineering. Posted ahead of print March 11, 2013.

Petersson, Ö., Nilsson, Å., Jantz, M. och Hedlund, H., (2009) "Fotokatalytisk Betong". SBUF Rapport 11645.

Venturini, L. och Bacchi, M., (2009) "Research, Design and Development of a Photocatalytic Asphalt Pavement. Enviroad 2009.

<http://sverigesradio.se/sida/artikel.aspx?programid=406&artikel=5373512>

## Appendix A



+ check existing data base to see whether the indicated exposure situation is covered

