

# Application of titania nanocoating to clay brick façades for biofouling prevention: efficiency and effect of substratum

Lorenzo Graziani<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Architettura DICEA, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche 12, Ancona, 60131, Italia

---

## Highlights

The effect of TiO<sub>2</sub> nanocoating was investigated.  
Correlation between morphology of the substrata and biofouling were studied.  
TiO<sub>2</sub> was able to prevent the adhesion of microorganism to the material.  
Total porosity and surface's roughness played a key role in the biofouling process.

---

## Abstract

The goal of this study was to explain the influence of the total porosity and the surface roughness on the bioreceptivity of clay bricks by phototrophic microorganisms. This correlation was studied on both specimens treated with TiO<sub>2</sub> nanocoating and untreated control specimens. An accelerated fouling test was performed by sprinkling a suspension of *Chlorella mirabilis* and *Chroococidiopsis fissurarum* on sample's surfaces. Results showed that specimen's microstructure play a key role in the biofouling process. Finally, TiO<sub>2</sub> was able to inhibit the biofouling of clay bricks irradiated with UV-A light except in the case of high porous rough specimens.

---

## Keywords

Porosity, Roughness, Façade Biodeterioration, Algae, Durability

---

## 1. INTRODUZIONE

L'involucro edilizio, incluse le facciate in laterizio (tradizionali e innovative) sono inevitabilmente soggette alle azioni meteorologiche. L'esposizione prolungata a tali fenomeni può causare la perdita di funzionalità e di integrità strutturale. Inoltre, una delle più diffuse cause di degrado è legata all'attecchimento di microorganismi (biofouling). Il danno causato dai microorganismi, oltre ad essere puramente estetico, porta anche alla formazione di microfratture che, a lungo termine possono portare alla rottura degli elementi. Un altro effetto nocivo, provocato dalla formazione di macchie microbiche, è l'insalubrità degli ambienti interni e un potenziale pericolo per la salute degli abitanti. Tutto ciò causa un aumento dei costi di manutenzione/prevenzione.

L'utilizzo di nanotecnologie, in particolare del biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), grazie al suo potere fotocatalitico può diminuire la formazione di biofilm andando a diminuire il grado di attecchimento delle cellule algali, favorendo in questo modo l'azione pulente dell'acqua (ad esempio della pioggia).

Lo scopo di questo documento è quello di studiare gli effetti autopulenti del TiO<sub>2</sub> nei confronti di microalghe (*Chlorella mirabilis* e *Chroococidiopsis fissurarum*) quando è applicato su superfici in laterizio. Inoltre, sono state trovate le relazioni che esistono tra attecchimento algale e caratteristiche del substrato, nello specifico porosità totale, distribuzione della dimensione dei pori e rugosità superficiale.

---

\* Corresponding author. Tel.: +39-071-2204246; fax: +39-071-2204587; e-mail: l.graziani@univpm.it

## 2. STATO DELL'ARTE

È stato dimostrato che l'attecchimento di microorganismi e la conseguente attività microbica può avere un impatto notevole sulla durabilità dei materiali da costruzione [1,2]. Alghe e cianobatteri sono gli organismi pionieri delle facciate edili e sono la base per la formazione di altri microsistemi biologici come muffe, funghi e licheni [2, 3].

La colonizzazione delle facciate edilizie dipende sia da parametri ambientali (come umidità e luce) [4–8], sia da parametri fisici e da caratteristiche del substrato (come porosità e rugosità) [6, 7, 9–12].

La prevenzione/rimozione di macchie microbiche viene fatta con l'uso di materiali idrorepellenti o biocidi. L'uso di queste tecniche richiede frequenti ri-applicazioni e ha un'efficacia limitata [5,13]. Per queste ragioni si stanno sviluppando nuovi materiali capaci di contrastare la formazione di macchie biologiche. In questo nuovo panorama si inseriscono i nano-film di  $\text{TiO}_2$  [14–21] che sono in grado di indebolire i legami che si vanno a formare tra cellule algali e substrato grazie al processo di ossidazione foto-indotta [22].

Precedenti studi hanno dimostrato che la rugosità superficiale favorisce l'attecchimento dei microorganismi e di materiali organici trasportati dal vento e dalla pioggia sulla facciata e di conseguenza i materiali rugosi sono più soggetti alla formazione di biofilm [2, 6–8, 11, 23]. Anche la porosità gioca un ruolo importante perché influenza la quantità di acqua assorbita (principale nutrimento per i microorganismi) e la ritenzione della stessa all'interno del materiale [2, 24].

Le ricerche volte a studiare gli effetti del substrato nei confronti del biofouling sono limitate [22, 25–27], specialmente nel caso di materiali trattati con  $\text{TiO}_2$ . In questo articolo l'effetto inibitorio del  $\text{TiO}_2$  è stato valutato tramite un test di crescita accelerato in laboratorio.

## 3. METODOLOGIA

Sono stati utilizzati 24 campioni prismatici in laterizio aventi dimensione pari a  $80 \times 80 \times 30 \text{ mm}^3$ . La porosità totale è stata valutata con un porosimetro ad intrusione di mercurio Micromeritics Autopore III. Dodici campioni avevano una porosità pari al 19% (L), mentre gli altri dodici pari al 37% (H). Per ogni gruppo, sei campioni avevano una superficie rugosa (R) e altri sei sono stati levigati (S) con carta abrasiva. Infine tre campioni per ogni gruppo sono stati trattati (T) con una soluzione acquosa di  $\text{TiO}_2$  pari all' 1% e gli altri tre sono stati usati come controllo (U). I campioni sono stati trattati manualmente tramite spruzzatura di 2ml di trattamento per ogni campione da una distanza di 25cm con aerografo e poi i campioni sono stati lasciati asciugare al buio per 24 ore.

Il test accelerato è stato condotto tramite cicli di wet&dry all'interno di una camera vetrata in condizioni climatiche controllate (Figura 1). La coltura microbica era composta da una sospensione di acqua distillata, di nutrimento algale Bold's Basal Medium (BBM) e di microalghe *Chlorella mirabilis* e *Chroococcidiopsis fissurarum* con una concentrazione iniziale del 5%. I campioni sono stati posizionati al di sopra della sospensione algale su supporti in alluminio inclinati a  $45^\circ$ . La coltura algale è stata fatta piovere sopra i

campioni (per 3ore al giorno) tramite tubi in plastica dotati di tre ugelli per ogni campione da una distanza di 2cm. La luce diurna è stata simulata con due neon da 39W (Sylvania, model TopLife) e la radiazione UV è stata fornita da un neon Blacklight Blue da 18W con lunghezza d'onda principale a 365nm. Il ciclo giorno/notte aveva una durata di 14ore e 10ore rispettivamente (Figura 1).

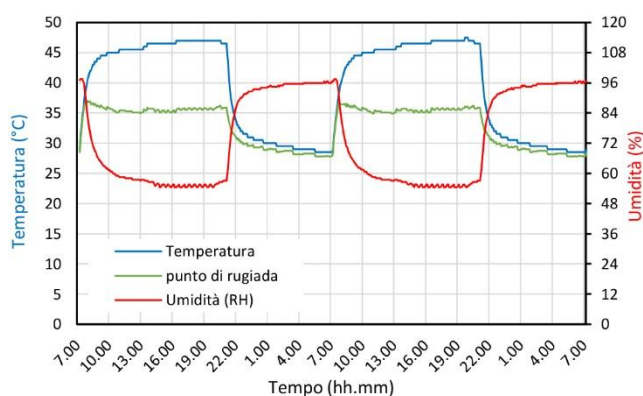


Figura 1. Apparecchiatura utilizzata nel test accelerato e condizioni climatiche registrate.

La crescita dei microorganismi sulla superficie dei campioni è stata valutata settimanalmente tramite analisi digitale dell'immagine (DIA) e misure colorimetriche con spettrofotometro Konika Minolta CM-2600D su nove punti distribuiti sulla superficie di ogni campione. Sono state misurate le componenti del colore  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e la variazione del colore, correlata al grado di copertura algale, è stata calcolata con l'equazione 1.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L_t)^2 + (a_0 - a_t)^2 + (b_0 - b_t)^2} \quad 1$$

dove  $\Delta E$  è la variazione del colore e  $L_0$ ,  $a_0$  e  $b_0$  sono le coordinate colorimetriche dei campioni all'inizio del test, mentre  $L_t$ ,  $a_t$  e  $b_t$  sono le coordinate CIELab misurate settimanalmente.

Per la valutazione con DIA le superfici dei campioni sono state digitalizzate ad una risoluzione di 600dpi. Successivamente, tramite il software ImageJ, è stato applicato un filtro soglia con cui è stata isolata l'area ricoperta da alghe corrispondente all'area ricoperta dai microorganismi ed espressa in percentuale [22,25].

#### 4. RISULTATI

La scansione digitale delle superfici dei campioni ha permesso di avere una rapida valutazione qualitativa del fenomeno di biofouling. Come si può notare dalla Figura 2, i campioni trattati con  $TiO_2$  sono in grado di rallentare la crescita algale, tranne nel caso dei campioni HRT caratterizzati da elevata porosità e superficie rugosa. Nel migliore dei casi (campioni LST), il  $TiO_2$  è addirittura in grado di inibire totalmente la formazione di macchie biologiche.

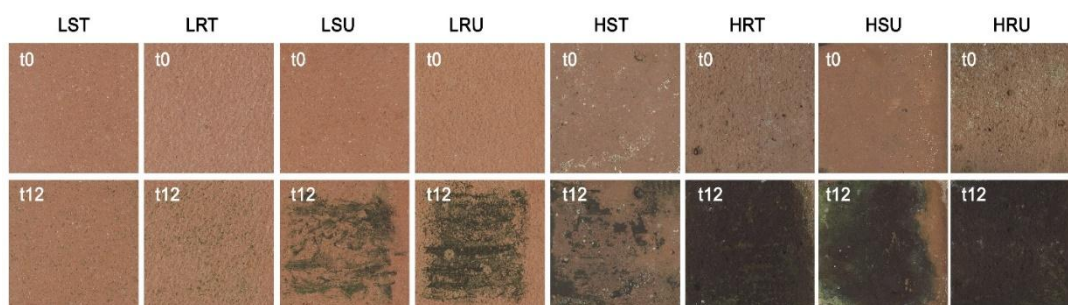


Figura 2. Valutazione qualitativa del grado di attecchimento algale al tempo zero e dopo 12 settimane di test accelerato.

Le analisi quantitative (colorimetria e DIA), i cui risultati sono riportati in Figura 3 e Figura 4, hanno confermato i risultati qualitativi, infatti gli andamenti dei campioni trattati (T) sono sempre al di sotto degli andamenti dei campioni di controllo (U) aventi le stesse proprietà. Come già riscontrato, il TiO<sub>2</sub> non è in grado di rallentare la crescita algale nel caso di campioni porosi con superficie rugosa, infatti le curve dei campioni HRU e HRT sono sovrapposte.

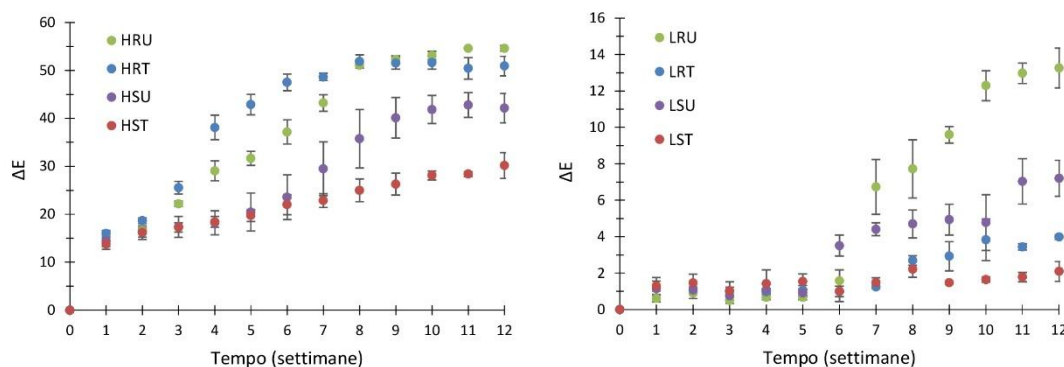


Figura 3. Variazioni cromatiche dovute all'attecchimento algale.

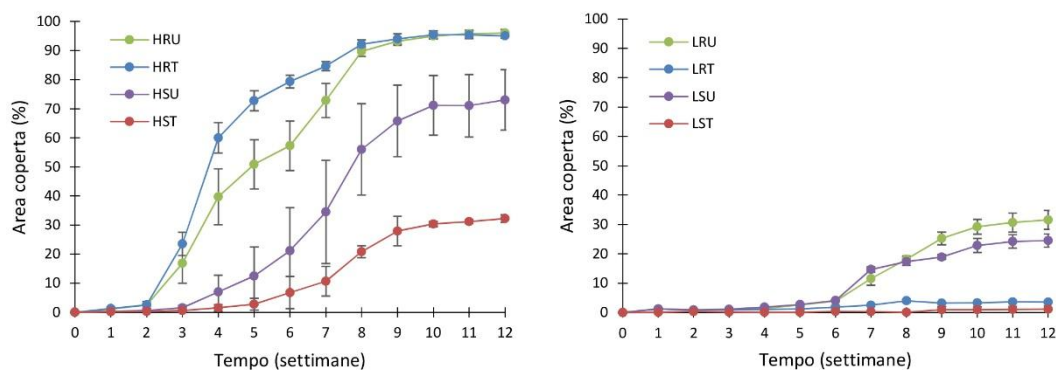


Figura 4. Copertura algale della superficie dei campioni.

Per capire gli effetti del substrato sul modo di attecchire e di svilupparsi delle cellule algali è stata presa in considerazione la massima copertura algale, corrispondente alla 12<sup>o</sup> settimana in Figura 4 ed è stato tracciato l'istogramma di Figura 5.

Nel caso di campioni non trattati con elevata porosità (HRU e HSU) si nota come i campioni levigati (S) siano meno soggetti alla formazione di macchie biologiche e lo stesso trend è visibile per lo stesso tipo di campioni trattati con  $\text{TiO}_2$  (HRT e HST). Questo conferma il fatto che la rugosità gioca un ruolo fondamentale nel processo di biofouling in quanto offre le asperità necessarie per l'ancoraggio delle cellule algali. La rugosità ha gli stessi effetti anche nel caso dei campioni a bassa porosità (L).

Il trattamento non è in grado di rallentare la crescita nei campioni rugosi ad alta porosità ( $\text{HRT} \approx \text{HRU}$ ), mentre nel caso di campioni a bassa porosità, si nota una significativa differenza tra i campioni trattati (LRT) e i campioni di controllo (LRU) pari a circa il 24%. Questo significa che la porosità incide significativamente sulla formazione di macchie biologiche andando ad incrementare l'acqua ritenuta all'interno del substrato e di conseguenza i nutrienti necessari per la crescita algale.

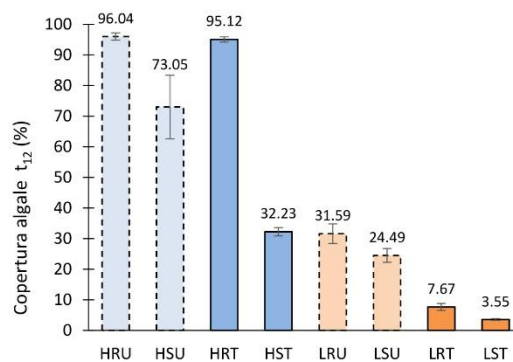


Figura 5. Copertura algale massima registrata alla fine del test di crescita accelerata.

Inoltre, gli effetti della porosità si possono notare facilmente comparando le colonne dei campioni con porosità pari al 19% (colonne arancioni in Figura 5) con le colonne dei campioni aventi porosità pari al 37% (colonne azzurre in Figura 5), infatti i campioni a bassa porosità (L) hanno valori sempre minori dei campioni con una porosità maggiore (H).

## 5. CONCLUSIONI

Il test di crescita accelerata in laboratorio ha permesso di studiare gli effetti delle caratteristiche fisiche del substrato (in particolare porosità e rugosità) nei confronti della crescita di macchie algali. Entrambe le tecniche di analisi, variazione colorimetrica e DIA, hanno confermato gli stessi risultati.

L'influenza della rugosità è evidente e dovuta al fatto che una superficie rugosa offre maggiori punti di ancoraggio per le cellule algali. Anche la porosità ha un'importante influenza sul biofouling in quanto contribuisce ad una maggiore ritenzione di acqua e quindi di nutrimento algale.

Il  $\text{TiO}_2$  si è dimostrato efficace nell'inibire la crescita dei microorganismi tranne nel caso di campioni porosi con superficie rugosa. In questo caso il potere battericida del  $\text{TiO}_2$  non riesce a contrastare la rapidità di espansione delle macchie algali.

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Gaylarde C, Ribas Silva M, Warscheid T. Microbial impact on building materials: an overview. *Mater Struct* 36 (2003) 342–352.
- [2] Miller AZ, Sanmartin P, Pereira-Pardo L, Dionisio A, Saiz-Jimenez C, Macedo MF, et al. Bioreceptivity of building stones: a review. *Sci Total Environ* 426 (2012) 1–12.
- [3] Gaylarde CC, Gaylarde PM. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *Int Biodeterior Biodegradation* 55 (2005) 131–139.
- [4] Saiz-Jimenez C. Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effect on airborne microorganisms. *Aerobiologia (Bologna)* 11 (1995) 161–175.
- [5] Tiano P. Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods. ARIADNE 9 Work. Hist. Mater. their diagnostics, (2009), p. 1–37.
- [6] Barberousse H, Lombardo RJ, Tell G, Coute A. Factors involved in the colonisation of building facades by algae and cyanobacteria in France. *Biofouling* 22 (2006) 69–77.
- [7] Ortega-Calvo JJ, Ariño X, Hernandez-Marine M, Saiz-Jimenez C. Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms. *Sci Total Environ* 167 (1995) 329–341.
- [8] Jain A, Bhadauria S, Kumar V, Chauhan RS. Biodeterioration of sandstone under the influence of different humidity levels in laboratory conditions. *Build Environ* 44 (2009) 1276–1284.
- [9] Barberousse H, Ruot B, Yéprémian C, Boulon G. An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria. *Build Environ* 42 (2007) 2555–2561.
- [10] Dubosc A, Escadeillas G, Blanc PJ. Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material. *Cem Concr Res* 31 (2001) 1613–1617.
- [11] Tran TH, Govin A, Guyonnet R, Grosseau P, Lors C, Garcia-Diaz E, et al. Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by *Klebsormidium flaccidum*. *Int Biodeterior Biodegradation* 70 (2012) 31–39.
- [12] Johansson S, Wadsö L, Sandin K. Estimation of mould growth levels on rendered façades based on surface relative humidity and surface temperature measurements. *Build Environ* 45 (2010) 1153–1160.
- [13] Roy SK, Thye LB, Northwood DO. The evaluation of paint performance for exterior applications in Singapore's tropical environment. *Build Environ* 31 (1996) 477–486.
- [14] Linkous CA, Carter GJ, Locuson DB, Ouellette AJ, Slattery DK, Smith LA. Photocatalytic Inhibition of Algae Growth Using TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and Cocatalyst Modifications. *Environ Sci Technol* 34 (2000) 4754–4758.
- [15] Ramirez AM, Demeestere K, De Belie N, Mäntylä T, Levänen E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. *Build Environ* 45 (2010) 832–838.
- [16] Fonseca AJ, Pina F, Macedo MF, Leal N, Romanowska-Deskins A, Laiz L, et al. Anatase as an alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides. *Int Biodeterior Biodegradation* 64 (2010) 388–396.
- [17] Zhang Z, MacMullen J, Dhakal HN, Radulovic J, Herodotou C, Totomis M, et al. Biofouling resistance of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments. *Build Environ* 59 (2013) 47–55.
- [18] Radulovic J, MacMullen J, Zhang Z, Dhakal HN, Hannant S, Daniels L, et al. Biofouling resistance and practical constraints of titanium dioxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments. *Build Environ* 68 (2013) 150–158.
- [19] Franzoni E, Fregni A, Gabrielli R, Graziani G, Sassoni E. Compatibility of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based finishing for renders in architectural restoration : A preliminary study. *Build Environ* 80 (2014) 125–135.
- [20] Martinez T, Bertron A, Escadeillas G, Ringot E. Algal growth inhibition on cement mortar : Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. *Int Biodeterior Biodegradation* 89 (2014) 115–125.
- [21] Castaño JG, Velilla E, Correa L, Gómez M, Echeverría F. Ceramic insulators coated with titanium dioxide films: Properties and self-cleaning performance. *Electr Power Syst Res* 116 (2014) 182–186.
- [22] Graziani L, Quagliarini E, Osimani A, Aquilanti L, Clementi F, Yéprémian C, et al. Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. *Build Environ* 64 (2013) 38–45.
- [23] D'Orazio M, Cursio G, Graziani L, Aquilanti L, Osimani A, Clementi F, et al. Effects of water absorption and surface roughness on the bioreceptivity of ETICS compared to clay bricks. *Build Environ* 77 (2014) 20–28.
- [24] Prieto B, Silva B. Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties. *Int Biodeterior Biodegradation* 56 (2005) 206–215.
- [25] Graziani L, Quagliarini E, Osimani A, Aquilanti L, Clementi F, D'Orazio M. The influence of clay brick substratum on the inhibitory efficiency of TiO<sub>2</sub> nanocoating against biofouling. *Build Environ* 82 (2014) 128–134.
- [26] Gladis F, Schumann R. Influence of material properties and photocatalysis on phototrophic growth in multi-year roof weathering. *Int Biodeterior Biodegradation* 65 (2011) 36–44.
- [27] Graziani L, Quagliarini E, Bondioli F, D'Orazio M. Durability of self-cleaning TiO<sub>2</sub> coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles. *Build Environ* 71 (2014) 193–203.