

## SaniUV : Revêtement antimicrobien

La photocatalyse a été découverte au Japon en 1967 et c'est en 1972 que l'effet du photocatalyseur  $TiO_2$  a été publié dans la revue Nature. En 1994, la photocatalyse commence à être industrialisée principalement pour les vitres antibactériennes. En 2003, la photocatalyse est utilisée dans le domaine de la dépollution en intérieur.

Aujourd'hui Surfaces Synergies propose SaniUV, un revêtement en dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) déposé par PVD qui possède des caractéristiques photocatalytiques antimicrobiennes et autonettoyantes très performantes (image 1). Les paramètres du procédé d'obtention d'une telle efficacité font l'objet d'un brevet.

### Réaction chimique

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, appelée photocatalyseur, accélère la vitesse d'une



réaction chimique sous l'action de la lumière (naturelle ou artificielle). En utilisant l'énergie lumineuse, le photocatalyseur engendre la transformation de l'eau et l'oxygène de l'air ambiant, en molécules très réactives (appelées radicaux libres), capables de

décomposer toutes substances organiques, parfois nocives, en composés totalement inoffensifs par une réaction d'oxydoréduction (image 2).

Le  $TiO_2$  est un matériau semi-conducteur, les électrons qu'il contient sont donc capables de changer d'état d'énergie. Si on leur fournit suffisamment d'énergie ils pourront passer de la bande de valence à la bande de conduction en traversant une bande d'énergie interdite appelée « Band gap » (Théorie des bande / physique du solide).

Ce changement d'état génère un « trou », un déficit d'électron, dans la couche de valence qu'on appellera « h+ », et un électron en excès dans la couche de conduction qu'on appellera « e- ». Les trous « h+ » réagissent avec l'eau pour former de radicaux hydroxyles  $^{\circ}OH$ , et les électrons réagissent avec l'oxygène pour former des super-oxydes  $O_2^-$ . Ce sont ces 2 puissants oxydants qui sont capables de détruire des molécules organiques telles que bactéries, virus, microbes, mauvaises odeurs, composés organiques volatiles, moisissures, algues, champignons, pollens, acariens...

### Les réactions de base :

$TiO_2 + UV \rightarrow h^+ + e^-$  création des paires : trou / électron  
 $H_2O + h^+ \rightarrow ^{\circ}OH + H^+$  oxydation de l'eau, formation hydroxyle  
 $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$  réduction de l'oxygène, formation super-oxyde  
 L'énergie peut être fournie de différentes manières, dans notre cas elle est fournie par rayonnement lumineux. Pour que le changement d'état ait lieu il faut que cette énergie soit supérieure à celle de la « Band gap ».

Condition : Energie lumineuse > 3,2 eV (électron Volt) minimum, ce qui correspond à une lumière de longueur d'onde inférieure à 388 nanomètre à UV-A.

Le  $TiO_2$  a été optimisé pour réduire son énergie de « Band Gap », il est par conséquent également actif avec la lumière du visible.

### Résultats du traitement - Dureté de la couche

SaniUV résiste au test Turbula qui est un test d'abrasion utilisé dans l'horlogerie pour caractériser l'usure. Les pièces sont testées dans un tonneau de 2 litres en PE contenant

2 kg de billes céramiques d'un diamètre de 3mm, 1/2 litre d'eau et 10 cc de mouillant tournant à 46 tours par minute.

### Couleur

La teinte de la couche dépend de l'épaisseur de celle-ci, cependant il n'est toujours pas possible de faire une couleur uniforme. Pour l'instant, la couleur de SaniUV est dite irisée (image 3).

### Durée de vie de la couche

Seule l'usure peut jouer un rôle sur la durée de vie du revêtement. La réaction sera toujours possible et efficace tant que la couche est présente sur la pièce. La fréquence de la réaction n'altérera aucunement la couche. En effet, lors de la réaction, le catalyseur n'est ni consommé ni altéré. Le  $TiO_2$  même ne participe pas à la réaction et ne se décompose donc pas. Tant qu'il est en contact avec la lumière et les polluants, il reste stable et efficace. Un état de salissure trop important occultant l'effet de la lumière nuirait à la photocatalyse.

### Épaisseur

L'épaisseur de la couche est comprise entre 0,2 et 2 microns suivant l'application, la nuance de teinte demandée, et surtout l'efficacité souhaitée.

### Efficacité de la couche

Le pouvoir photocatalytique de SaniUV est caractérisé grâce à la mesure d'un coefficient d'efficacité appelé CIF : Catalytic Improvement Factor.

Ce coefficient correspond à un taux de dégradation spécifique de bleu de méthylène (BM), similaire à celui mentionné par la norme ISO 10678<sup>1</sup>. Il s'agit de mesurer la différence de concentration d'une solution de BM en contact avec une surface revêtue avant et après exposition de 24 heures sous UV-A.

A ce jour, SaniUV possède un CIF de 9,82 sur une échelle de 0 à 10, ce qui correspond à une décoloration totale de la solution de BM en 24 heures, mettant clairement en évidence sa forte activité photocatalytique (image 4).

A titre de comparaison, les vitres de building (Pilkington) ont un CIF de 1,8. L'efficacité de la couche est proportionnelle à son épaisseur.



### Effet antimicrobien

Le pouvoir photocatalytique du revêtement lui confère par conséquent un effet antimicrobien. Le pouvoir antimicrobien, caractérisé par la norme ISO 27447<sup>2</sup>, consiste à comparer l'évolution de deux populations de bactérie E. Coli mises en culture sous UV (image 5), l'une sur une surface traitée, l'autre sur une surface neutre.

Cette méthode permet de mesurer un coefficient appelé « Log Reduction » correspondant au nombre de décades par lequel la population initiale de bactéries a été divisée après 8H d'exposition UV.

Exemple : une surface capable de diviser par 10 000 (10<sup>4</sup>) la quantité de bactéries en 8H à un « Log Reduction » de 4.

<sup>1</sup> ISO 10678 : Céramiques techniques — Détermination de l'activité photocatalytique des surfaces dans un milieu aqueux par dégradation du bleu de méthylène.

<sup>2</sup> ISO 27447 : Céramiques techniques — Méthode d'essai de l'activité antibactérienne des matériaux photocatalytiques semi-conducteurs.

Il existe une autre unité de mesure appelée « temps de réduction décimale » correspondant au temps nécessaire à une surface pour diviser par 10 une population de bactéries. La pharmacopée française parle de stérilisation lorsqu'il n'existe plus qu'un germe sur un million présent avant l'opération de stérilisation, donc avec la stérilisation on obtient une réduction des bactéries de l'ordre de  $10^6$  (Log Reduction = 6).

A ce jour le « Log Reduction » du revêtement SaniUV n'a pas été mesuré avec exactitude. Cependant l'effet antimicrobien étant directement lié à l'effet photocatalytique, le CIF de 9,82 laisse présager un pouvoir antimicrobien particulièrement élevé.



### Activation de SaniUV :

Pour que SaniUV devienne actif, il faut que la couche soit exposée à une lumière avec une longueur d'onde inférieure à 388 nm (UV-A, UV-B, UV-C). Plus la longueur d'onde est petite, plus la réaction sera rapide. Les UV-A artificiels ont une longueur d'onde de 365nm. La réaction est aussi possible avec la lumière visible (> 400nm) mais l'efficacité est moindre.

Le revêtement assure un effet mémoire, en effet, après insolation UV, le revêtement reste actif pendant quelques temps empêchant la prolifération de nouveaux polluants.

### Avantages par rapport aux autres couches photocatalytiques (spray,...) :

D'autres couches photocatalytiques contenant du  $TiO_2$  sont déjà présentes sur le marché en forme de liquide, de spray, de poudre ou bien même en PVD. Pourtant SaniUV présente beaucoup plus d'avantages. Le revêtement a une durée de vie plus longue ainsi qu'une meilleure résistance. De plus, il n'y a pas de surface oubliée, ni de nano particules ni d'agent chimique. SaniUV est aussi biocompatible et non toxique.

## SaniUV: antimikrobielle Beschichtung

*Die Photokatalyse wurde 1967 in Japan entdeckt, und 1972 wurde die Wirkung des Photokatalysators  $TiO_2$  in der Revue Nature veröffentlicht. 1994 wurde mit der industriellen Nutzung der Photokatalyse begonnen, und zwar hauptsächlich zur Herstellung antibakterieller Fensterscheiben. 2003 wurde die Photokatalyse erstmals im Bereich der Schadstoffbeseitigung im Innenbereich eingesetzt.*

Surfaces Synergies bietet heute SaniUV – eine Titandioxid-PVD-Beschichtung ( $TiO_2$ ) – an, die sehr leistungsstarke photokatalytische antimikrobielle und selbstreinigende (Bild 1). Merkmale aufweist. Die Parameter dieses Verfahrens, das eine derartige Effizienz ermöglicht, wurden patentiert.

### Chemische Reaktion

Die Photokatalyse ist ein natürliches Phänomen, bei dem eine Substanz namens Photokatalysator die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion unter Einwirkung von (natürlichem oder künstlichem) Licht beschleunigt. Der Photokatalysator verwendet die Lichtenergie, um Wasser und Sauerstoff der Umgebungsluft in sehr reaktive Moleküle (so genannte freie

Radikale) umzuwandeln, die in der Lage sind, sämtliche organischen – in manchen Fällen schädlichen – Substanzen durch eine Redoxreaktion in völlig harmlose Bestandteile zu zergliedern (Bild 2).

$TiO_2$  ist ein Halbleiterstoff, die darin enthaltenen Elektronen sind somit in der Lage, ihren Energiezustand zu ändern. Wenn sie mit ausreichend Energie versorgt werden, können sie vom Valenzband zum Leitungsband übergehen, indem sie den Bandabstand „Band gap“ durchbrechen (Energiebandmodell / Festkörperphysik).

Diese Zustandsänderung führt zur Entstehung eines „Loches“ – ein Elektrondefizit in der Außenschale („ $h^+$ “) – und eines überschüssigen Elektrons in der Leitschicht, („ $e^-$ “). Die „ $h^+$ “-Löcher reagieren bei Berührung mit Wasser, um  $^{\circ}OH$ -Hydroxylradikale zu bilden, und die Elektronen reagieren bei Berührung mit Sauerstoff zur Bildung von  $O_2^-$ -Superoxidionen. Diese zwei starken Oxidantien sind in der Lage, organische Moleküle wie Bakterien, Viren, Mikroben, üble Gerüche, flüchtige organische Verbindungen, Schimmel, Algen, Pilze, Pollen, Milben usw. zu zerstören.

### Grundlegende Reaktionen:

$TiO_2 + UV \rightarrow h^+ + e^-$  Bildung von Paaren: Loch / Elektron  
 $H_2O + h^+ \rightarrow ^{\circ}OH + H^+$  Wasseroxidation, Hydroxylbildung  
 $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$  Sauerstoffreduzierung, Superoxidbildung

Die Energieversorgung kann auf verschiedene Weisen erfolgen, in unserem Fall wird dies von der Lichtstrahlung übernommen. Diese Energie muss größer als die des „Band gap“ sein, damit die Zustandsänderung erfolgen kann.

Bedingung: minimale Lichtenergie > 3,2 eV (Elektronvolt), was einem Licht mit einer Wellenlänge < 388 Nanometer entspricht zu UV-A.

Der  $TiO_2$  wurde optimiert, um seine „Band Gap“-Energie zu reduzieren, daher ist er auch mit sichtbarem Licht aktiv.

### Ergebnisse der Beschichtung

#### Härte der Schicht

SaniUV hält dem Turbula-Test – ein in der Uhrenindustrie eingesetzter Abriebtest, um den Verschleiss festzustellen – stand. Die Teile werden in einem Zweiliter-PE-Fass getestet, das 2 kg Keramikugeln mit einem Durchmesser von 3 mm, ½ Liter Wasser und 10 cc d Netzmittel, das mit 46 U/Min. dreht, enthält.

#### Farbe

Der Farbton der Schicht hängt von deren Dicke ab, es ist jedoch nicht immer möglich, eine einheitliche Farbe zu erstellen. Derzeit wird die Farbe von SaniUV als „irisierend“ bezeichnet (Bild 3).

#### Lebensdauer der Beschichtung

Einzig der Verschleiss hat einen Einfluss auf die Lebensdauer der Beschichtung. Solange die Schicht am Teil haftet, ist die Reaktion stets möglich und wirksam. Die Reaktionsfrequenz beeinträchtigt die Beschichtung in keiner Weise. Während der Reaktion wird der Katalysator weder verbraucht noch beeinträchtigt.  $TiO_2$  selbst ist an der Reaktion nicht beteiligt und zersetzt sich somit nicht. Solange es mit dem Licht und den Schadstoffen in Berührung ist, bleibt es stabil und wirksam. Eine zu grosse Verschmutzung, die den Lichteffect vermindern würde, schadet der Photokatalyse.

#### Dicke

Die Schichtdicke beträgt je nach Anwendung, gewünschtem Farbton und insbesondere erforderlicher Wirkungskraft zwischen 0,2 und 2 Mikron.

#### Wirkungskraft der Beschichtung

Die photokatalytische Leistung von SaniUV wird dank Messung eines Wirksamkeitskoeffizienten – CIF – Catalytique Improvement Factor – bestimmt. Dieser Koeffizient entspricht einem für die Farbe Methylblau (MB) spezifischen Abbaugrad, der dem von der Norm ISO 10678<sup>3</sup> erwähnten Abbaugrad ähnlich ist. Es geht darum, ►

den Konzentrationsunterschied einer MB-Lösung, die mit einer beschichteten Oberfläche in Berührung kommt, vor und nach einer 24stündigen UV-A-Exposition zu messen. SaniUV weist derzeit einen CIF von 9,82 auf einer Skala von 0 bis 10 auf, was einer vollständigen Entfärbung der MB-Lösung innerhalb von 24 Stunden entspricht, womit die starke photokatalytische Aktivität klar erwiesen ist. Als Vergleich seien die Scheiben eines Hochhauses (Pilkington) angeführt, deren CIF 1,8 beträgt. Die Wirkungskraft der Schicht ist proportional zu ihrer Dicke.

**Antimikrobiellen Effekt**

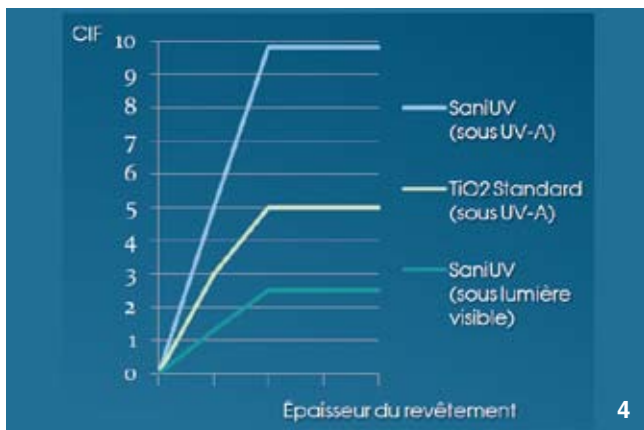
Die photokatalytische Leistung der Beschichtung verleiht ihr somit einen antimikrobiellen Effekt. Die durch die Norm ISO 27447<sup>4</sup> gekennzeichnete antimikrobielle Leistung besteht darin, die Entwicklung von zwei unter UV-Licht kultivierten E. Coli-Bakterien-Populationen (Bild 5) zu vergleichen, wobei sich eine auf einer behandelten Oberfläche und die andere auf einer neutralen Oberfläche befindet. Diese Methode ermöglicht, einen „Log Reduction“ genannten Koeffizienten zu messen, der der Anzahl von Dekaden entspricht, durch die die ursprüngliche Bakterienpopulation nach achtstündiger UV-Exposition dividiert wurde.

Beispiel: Eine Oberfläche, die die Bakterienanzahl innerhalb von 8 Stunden durch 10.000 (10<sup>4</sup>) dividieren kann, hat eine „Log Reduction“ von 4.

Es gibt eine weitere Maßeinheit, die „Dezimale Reduktionszeit“ genannt wird und der Zeit entspricht, die eine Oberfläche benötigt, um eine Bakterienpopulation durch 10 zu dividieren. Die französische Pharmakopöe spricht von Sterilisierung, wenn von einer Million Keime, die vor dem Sterilisationsvorgang vorhandenen waren, nur noch ein Keim übrig ist, also wenn durch die Sterilisierung eine Bakterienreduktion in der Größenordnung von 10<sup>6</sup> (Log Reduction=6) erreicht wird. Surface Synergies hat die „Log-Reduction“ der SaniUV-Beschichtung bisher noch nicht genau gemessen. Da aber die antimikrobielle Wirkung unmittelbar mit dem photokatalytischen Effekt zusammenhängt, lässt unser CIF von 9,82 eine besonders hohe antimikrobielle Leistung voraussehen.

**Aktivierung von SaniUV:**

Zur Aktivierung von SaniUV muss die Beschichtung einem Licht mit einer Wellenlänge < 388 nm ausgesetzt sein (UV-A, UV-B, UV-C). Je kürzer die Wellenlänge ist, desto schneller erfolgt die Reaktion. Die künstlichen UV-A haben eine Wellenlänge von 365 nm. Die Reaktion kann auch mit sichtbarem Licht (> 400 nm) erfolgen, aber die Wirksamkeit ist geringer. Die Beschichtung hat einen Gedächtniseffekt – nach einer UV-Einstrahlung bleibt die Beschichtung einige Zeit aktiv und verhindert die Proliferation neuer Schadstoffe.



**Vorteile gegenüber anderer photokatalytischer Beschichtungen (Spray...):**

Es werden bereits andere photokatalytische TiO2 enthaltende Schichten in Form von Flüssigkeit, Spray, Pulver oder sogar

<sup>3</sup> ISO 10678: Technische Keramik – Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Oberflächen im wässrigen Medium durch Abbau von Methylenblau.  
<sup>4</sup> ISO 27447: Technische Keramik – Prüfverfahren für die antibakterielle Aktivität von halbleitenden photokatalytischen Materialien.

aus PVD vermarktet. SaniUV weist aber wesentlich mehr Vorteile auf. Die Beschichtung hat eine längere Lebensdauer und ist widerstandsfähiger. Ausserdem gewährleistet dieses Verfahren eine garantiert vollständige Behandlung der Oberfläche, und sie setzt weder Nanopartikel noch Chemikalien ein. SaniUV ist darüber hinaus biokompatibel und ungiftig.

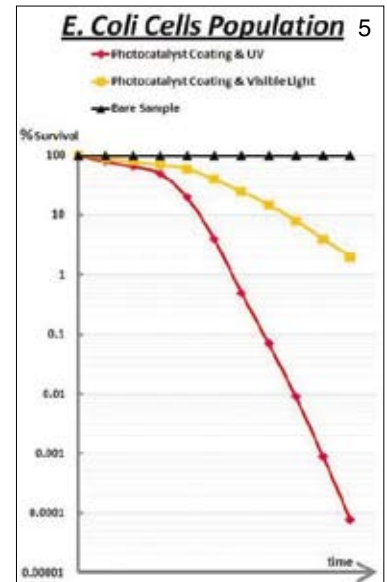
 **SaniUV:**  
**Antimicrobial Coating**

*Photocatalysis was discovered in Japan in 1967 and it was in 1972 that the effect of TiO2 photocatalyst was published in the journal Nature. In 1994, photocatalysis began to be industrialized primarily for antibacterial glass. In 2003, photocatalysis is used in the field of indoor pollution.*

Today Surface Synergies offers SaniUV, a titania coating (TiO2) deposited by PVD, which has antimicrobial and self-cleaning photocatalytic features with high performance (picture 1). The process parameters for obtaining such efficiency are the subject of a patent.

**Chemical reaction**

Photocatalysis is a natural phenomenon in which a substance, called photocatalyst, accelerates the speed of a chemical reaction under the action of light (natural or artificial). Using light energy, the photocatalyst generates the transformation of water and oxygen from the ambient air, highly reactive molecules (called free radicals), able to break down all organic substances, sometimes harmful, in completely harmless compounds by a redox reaction (picture 2).



TiO2 is a semiconductor material; electrons in it are therefore able to change their energy state. If we give them enough energy they will move from the valence band to the conduction band across an energy gap called «band gap» (Theory of band / solid state physics). This change of state generates a «hole», a deficit of electrons in the valence band which will be called «h+», and an excess electron in the conduction layer which will be called «e-». Holes «h+» react with water to form hydroxyl radicals OH°, and the electrons react with oxygen to form superoxide O2-. These are two powerful oxidants that can destroy organic molecules such as bacteria, viruses, germs, odors, volatile organic compounds, mold, algae, fungi, pollen, dust mites...

**The basic reactions**

TiO2 + UV → h+ + e- pair creation: hole / electron  
 H2O + h+ → °OH + H+ oxidation of water, hydroxyl formation  
 O2 + e- → O2- reduction of oxygen, superoxide formation

Energy can be supplied in several ways, in our case it is provided by light radiation. This light radiation need to be higher than the band gap's energy so that the change of state can happen. Condition: Light energy > 3.2 eV (electron volt) minimum, which corresponds to light of wavelength shorter than 388 nm (UV-A).

Our TiO<sub>2</sub> has been optimized to reduce the value of the band gap energy; therefore it is also active with visible light.

### Results of the coating Hardness

SaniUV resists to Turbula test which is an abrasion test used in watchmaking to characterize wear. The parts are tested in a 2-liter barrel of PE containing 2 kg of ceramic beads with a diameter of 3mm, ½ liter of water and 10 cc of wetting with a rotation of 46 rpm.

### Color

The color of the coating depends on the thickness of it; however it is still not possible to make a uniform color. For now, the SaniUV color is iridescent (picture 3).

### Thickness

The thickness of the coating is between 0.2 and 2 microns following the application, the required shade of color, or especially the wished efficiency.

### Lifetime of the coating

Only wear can play a role in the coating life. The reaction is always possible and effective as the coating is present on the piece. The frequency of the reaction does not affect the layer. Indeed, during the reaction, the catalyst is neither consumed nor affected. The TiO<sub>2</sub> itself is not involved in the reaction and then does not break down. While it is in contact with light and contaminants, it remains stable and efficient. A state of excessive dirt obscuring the effect of light would affect the photocatalysis.

### Effectiveness of the layer

The photocatalytic ability of SaniUV is characterized by measuring an efficiency coefficient called CIF: Catalytic Improvement Factor.

This coefficient corresponds to a specific degradation rate of methylene blue (MB), similar to the one mentioned in ISO 10678<sup>5</sup>. It involves measuring the difference in concentration of a solution of MB in contact with a coated surface before and after 24 hours exposure under UV-A.

To date, SaniUV has a CIF of 9.82 on a scale from 0 to 10, which corresponds to a complete discoloration of the solution of MB within 24 hours, clearly showing its high photocatalytic activity (picture 4).

For comparison, the windows of building have a CIF of 1.8. The effectiveness of the layer is proportional to its thickness

### Antimicrobial effect

The photocatalytic ability of the coating gives therefore an antimicrobial effect. The antimicrobial ability, characterized

by the ISO 27447<sup>6</sup>, consist of comparing the evolution of two cultured E. Coli populations under UV (picture 5), one on a coated surface, the other on a neutral surface.

This method measures a factor called «Log Reduction» corresponding to the number of decades in which the initial population of bacteria was divided 8H after UV exposure.

Example: a surface capable of dividing by 10 000 (10<sup>4</sup>) the amount of bacteria in 8H has a «Log Reduction» of 4.

There is another unit of measurement known as «decimal reduction time» being the time necessary for a surface to divide by 10 a population of bacteria.

The French pharmacopoeia speaks of sterilization when it remains one bacteria on a million present before the sterilization operation, so sterilization is obtained with a reduction of bacteria in the order of 10<sup>6</sup> (Log Reduction = 6).

To date, the company has not measured accurately the «Log Reduction» of their SaniUV coating. However, the antimicrobial effect is directly related to the photocatalytic effect, our CIF of 9.82 suggests a particularly high antimicrobial potency.

### Enabling SaniUV

For SaniUV becomes active, it is necessary that the layer is exposed to light with a wavelength below 388 nm (UV-A, UV-B, UV-C). The more the wavelength becomes shorter, the more the reaction will be swift. Artificial UV-A has a wavelength of 365nm. The reaction is also possible with visible light (> 400nm) but the efficiency is lower.

The coating has a memory effect, in fact, after UV exposure, the coating remains active for a while preventing the proliferation of new contaminants.

### Advantages over other photocatalytic layers (spray, ...)

Other photocatalytic layers containing TiO<sub>2</sub> are already on the market in the form of liquid, spray, powder or even in PVD. However, SaniUV has many more benefits. The coating has a longer life and better resistance. In addition, there is no surface forgotten, no nano particles and no chemical agent. SaniUV is also biocompatible and nontoxic.

<sup>5</sup> ISO 10678 : Fine ceramics — Determination of photocatalytic activity of surfaces in aqueous medium by degradation of methylene blue.

<sup>6</sup> ISO 27447 : Fine ceramics — Test method for antibacterial activity of semi-conducting photocatalytic materials.

### Surface Synergie Groupe

8 rue de la Batheuse - F - 25120 Maiche

Tél. +33 03 81 64 30 22

[www.surfaces-synergie.com](http://www.surfaces-synergie.com)

[ionotec@surfaces-synergie.com](mailto:ionotec@surfaces-synergie.com)

	<a href="http://www.frein-cnc-service.ch">www.frein-cnc-service.ch</a>		
Service / Dienste	DECO    ENC	Révision / Überholung	
Dépannage / Reparatur		Pièces de rechange Ersatzteile	
Appareils et accessoires    Apparate und Zubehör			
En Suisse et en Europe / In der Schweiz und Europa    +41 79 753 55 06			