

UNIVERSITA' DI BOLOGNA  
SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA  
Corso di Laurea in Ingegneria Edile L

**Attività fotocatalitica del biossido di titanio applicato ai  
materiali da costruzione. Analisi delle prestazioni in  
funzione della tipologia di supporto e della tecnica di  
deposizione**

Tesi di laurea in Chimica e Tecnologia dei Materiali T

PRESENTATA DA:  
Valentina Guerra

RELATORE:  
Prof. Alberto Fregni

CORRELATORE:  
Prof. Luca Venturi

**III sessione**  
**Anno accademico 2013/2014**



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	<b>4</b>
<b>Obiettivi tesi</b> .....	<b>9</b>
<b>Parte Prima - La fotocatalisi e il TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>11</b>
1.1 Gli inquinanti e lo smog fotochimico .....	13
1.2 Il meccanismo di fotocatalisi.....	17
1.3 Il biossido di titanio - TiO <sub>2</sub> .....	23
1.4 Polvere <i>versus</i> film di TiO <sub>2</sub> .....	27
1.5 Le proprietà della fotocatalisi: caratterizzazione di laboratorio .....	28
1.5.1 <i>Antinquinamento outdoor</i> .....	28
1.5.2 <i>Antinquinamento indoor</i> .....	30
1.5.3 <i>Antisporcamento e superidrofilia</i> .....	32
1.5.4 <i>Antibattericità</i> .....	35
1.6 L'impatto ambientale della reazione chimica della fotocatalisi.....	38
1.6.1 <i>Biossido di azoto</i> .....	38
1.6.2 <i>Formaldeide</i> .....	38
1.6.3 <i>Biossido di Zolfo</i> .....	39
1.6.4 <i>Monossido di carbonio</i> .....	39
1.6.5 <i>Benzene</i> .....	39
1.6.6 <i>Particolato</i> .....	40
<b>Parte Seconda - Le applicazioni</b> .....	<b>41</b>
2.1 Le applicazioni: generalità .....	43
2.2 Applicazioni in campo stradale .....	46
2.2.1 <i>Gallerie</i> .....	46
2.2.2 <i>Pavimentazioni con masselli autobloccanti</i> .....	48
2.2.3 <i>Pavimentazioni fotocatalitiche in conglomerato bituminoso</i> .....	50
2.3 Applicazioni nell'ambito edile.....	53
2.3.1 Materiali cementizi fotocatalitici.....	53
2.3.1.1 <i>Italcementi</i> .....	56
2.3.1.2 <i>Kon Corporation</i> .....	68
2.3.2 Vetri fotocatalitici.....	71

2.3.2.1 Pilkington.....	72
2.3.3 Materiali ceramici fotocatalitici .....	78
2.3.3.1 Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG .....	79
2.3.3.2 Gambarelli.....	83
2.3.3.3 Erlus.....	86
2.3.4 Le pitture fotocatalitiche .....	87
2.3.4.1 Starasphalt.....	89
<b>Parte Terza - Il TiO<sub>2</sub> nanometrico: aspetti legati alla sicurezza.....</b>	<b>93</b>
3.1 Il TiO <sub>2</sub> nanometrico: un pericolo per l'uomo?.....	95
3.1.1 La definizione dall'IARC e NIOSH del biossido di titanio come cancerogeno .....	96
3.2 I dati epidemiologici .....	98
3.2.1 L'esposizione cutanea .....	98
3.2.2 L'esposizione per via inalatoria.....	98
3.3 Disposizioni e dispositivi di sicurezza .....	100
3.3.1 Le disposizioni .....	100
3.3.2 I dispositivi di sicurezza individuali: DPI.....	101
<b>Parte Quarta - Analisi prestazionale del trattamento fotocatalitico .....</b>	<b>103</b>
4.1 Le modalità di applicazione del TiO <sub>2</sub> .....	105
4.1.1 La tecnica del rimescolamento in pasta .....	105
4.1.2 La tecnica del ricoprimento tramite pennelli .....	107
4.1.3 La tecnica del ricoprimento a spruzzo .....	108
4.2 Materiali e Metodi.....	111
4.2.1 Scelta delle variabili.....	111
4.2.2 Materiali e apparecchiature .....	115
4.2.3 Preparazione dei campioni.....	116
4.2.4 Determinazione dell'angolo di contatto.....	121
4.2.5 Decolorazione del Blu di metilene.....	124
4.3 Risultati e conclusioni .....	125
4.3.1 Idrofilia.....	125
4.3.2 Decolorazione del blu di metilene .....	129
<b>Conclusioni.....</b>	<b>135</b>
<b>Bibliografia e sitografia .....</b>	<b>139</b>



# Introduzione

Il crescente livello di inquinamento delle aree urbane costituisce un'importante minaccia per la salute dell' uomo, indirizzando così la ricerca verso l'impiego di sostanze capaci di abbattere le sostanze nocive presenti nell'atmosfera. I tradizionali metodi di decontaminazione dell'aria e dell'acqua sono spesso energeticamente e chimicamente dispendiosi e i residui provenienti da tali processi spesso ne incrementano il problema.

Un'alternativa allo sfruttamento petrolifero e del nucleare a fini energetici è l'energia solare: la quantità di questa energia rinnovabile e pulita che raggiunge la superficie terrestre è pari a circa 10.000 volte il consumo energetico mondiale annuo, costituendo così una delle più importanti opportunità per lo sviluppo tecnologico ecosostenibile. Il bisogno di un ambiente più pulito e di una migliore qualità della vita esortano a pensare ad un uso eco-compatibile della luce e del sole ed in questo contesto la fotochimica applicata ai materiali di costruzione potrebbe trasformarsi in una soluzione molto interessante tanto da diventare parte integrante della strategia mirante a ridurre l'inquinamento ambientale attraverso l'uso di materiali di costruzione che contengono fotocatalizzatori.

Da tempo immemore le piante e le erbe sfruttano l'energia del Sole per trasformare anidride carbonica, acqua e sali in composti più o meno complessi, come zucchero, amido e ossigeno; il processo si chiama fotosintesi clorofilliana, dove per "foto" si intende proprio il contributo della luce solare. L'uomo "ruba" ancora una volta alla natura i suoi migliori brevetti: il "furto" avviene nel 1972 per mano di Fujshima e Honda, due scienziati giapponesi che cercano di dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno con la luce del Sole, proprio come fanno le piante. L'esperimento riesce, ma il vero dato interessante è che una particolare miscela di composti del titanio (Anatasio e Rutilo, due diverse forme cristalline del biossido di titanio -  $TiO_2$ ) è capace di promuovere come nessun altro questa reazione chimica, la fotocatalisi.

La fotocatalisi si presenta come un metodo alternativo ai classici processi di decomposizione degli inquinanti e di eliminazione di batteri e muffe, contribuendo in modo efficace al miglioramento della qualità dell'aria. Questi metodi si basano su composti altamente reattivi chimicamente, i fotocatalizzatori, che sono in grado di degradare molte molecole inquinanti, organiche e inorganiche. I materiali

fotocatalitici, se opportunamente irradiati con luce di una opportuna lunghezza d'onda (raggi UV-A), consentono un maggior abbattimento delle sostanze organiche e inorganiche nocive con le quali vengono a contatto: NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, composti organici volatili (VOCs), composti organici clorati, aldeidi e composti aromatici condensati, responsabili dell'inquinamento atmosferico. I risultati sperimentali mostrano, inoltre, come i materiali fotocatalitici siano in grado grazie alla loro spiccata idrofilia di conservare inalterato nel tempo il loro aspetto estetico: tramite una semplice pioggia sono in grado di rimuovere polveri e sporco dalle superfici esterne degli edifici.

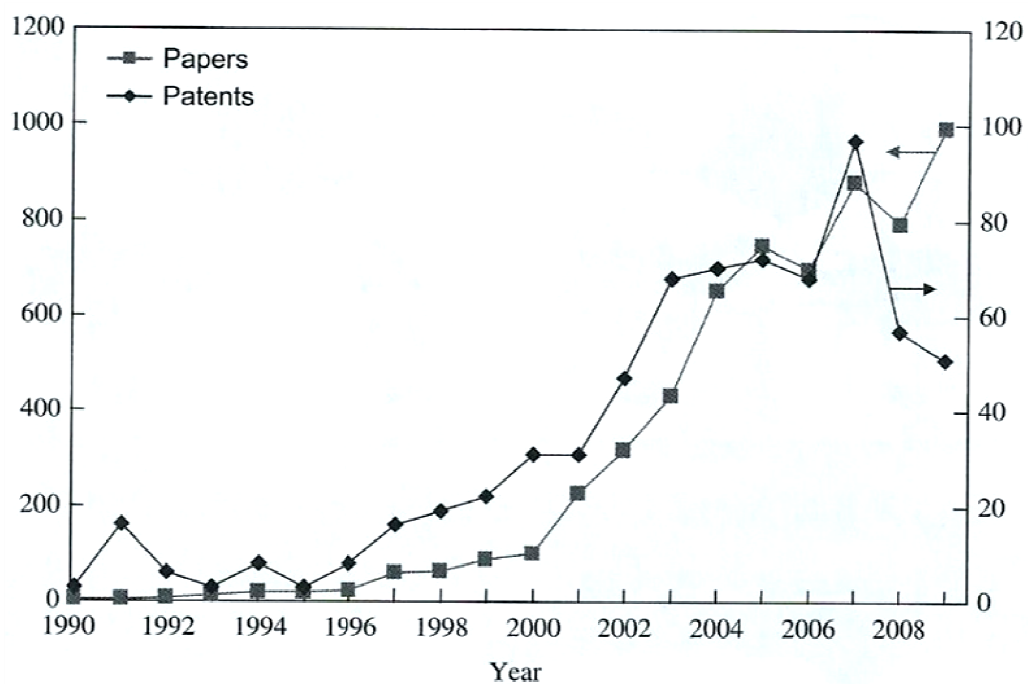
Il connubio ingegneria e chimica ha creato dunque materiali fotocatalitici contenenti al loro interno particelle di TiO<sub>2</sub>, il principale fotocatalizzatore in commercio, che, applicati non solo agli ambiti urbani e edilizi ma anche in ospedali, ambulatori, scuole e laboratori, possono generare effetti positivi in termini sia di antinquinamento che di antibattericità.

Negli ultimi il biossido di titanio, prevalentemente nella forma nanometrica, ha guadagnato grande interesse da parte del settore delle costruzioni, dove è utilizzato prevalentemente per rivestimenti, pitture, rimescolato in pasta di malte o masselli autobloccanti, pitture o piastrelle antisettiche e vetri autopulenti.

Nonostante le enormi potenzialità riconosciute al TiO<sub>2</sub> nel settore delle costruzioni, ci sono ancora molte domande aperte per quanto concerne la sua efficacia nelle applicazioni reali al variare del materiale di supporto, la sua efficacia nel lungo termine, il reale effetto autopulente nell'ambiente reale (l'abilità di autopulirsi viene spesso testata con test di laboratorio che necessariamente semplificano le condizioni di esposizione) e nel suo impatto sull'ambiente e sulla salute dell'uomo, è per questo che molti articoli scientifici hanno e stanno tutt'ora investigando questi aspetti.



**Figura 1** - Campi di applicazione dei materiali fotocatalitici [6][18][32][39][47]



**Figura 2** - Numero di articoli pubblicati (■) e di brevetti rilasciati (◆) riguardanti il fotocatalizzatore  $\text{TiO}_2$ , dal 1990 al 2008 - Fonte dati: [www.scopus.com](http://www.scopus.com)



# Obiettivi tesi

La tesi si propone di offrire una panoramica completa dei materiali fotocatalitici applicati all'ambito edilizio e civile, partendo dalla reazione chimica che sta alla base di questi materiali, la fotocatalisi, e descrivendo il principale fotocatalizzatore attualmente in uso, il biossido di titanio.

In uno scenario normativo dove si tenta di ridurre sempre più l'impatto ambientale dell'attività umana e dei suoi prodotti, i materiali fotocatalitici rappresentano una grandiosa opportunità di purificazione dell'aria, di eliminare gran parte degli inquinanti prodotti da automobili, industrie, impianti di riscaldamento e raffrescamento dell'aria, con il solo utilizzo della luce solare.

La tesi parte dunque dalla descrizione delle reazioni chimiche che stanno alla base di questo fenomeno, prosegue descrivendo il fotocatalizzatore più attivo ed efficace fino ad ora scoperto, il biossido di titanio, riflettendo sulle sue diverse forme cristalline in relazione alla fotoattività e quindi alla loro efficacia. L'efficacia della fotocatalisi viene poi analizzata riportando prove di laboratorio e sperimentazioni che dimostrano le proprietà di antinquinamento, antinquinamento indoor, antisporcamento e antibattericità. Poiché in natura nulla si crea e nulla si distrugge, la tesi vuole altresì mostrare come i residui provenienti dalla reazione chimica di fotocatalisi siano composti assolutamente innocui, a ulteriore conferma dell'ecocompatibilità dei prodotti fotocatalitici.

Nella seconda parte della tesi si vuole mostrare come l'unione tra tecnologia dei materiali e architettura tecnica abbia già largamente prodotto e sviluppato da un ventennio numerose applicazioni fotocatalitiche nell'ambito stradale ed edilizio, realizzando opere che sono state monitorate da un punto di vista dell'autopulizia, dell'azione antinquinante e della superidrofilia, dimostrandone l'efficacia. Si citano le principali aziende italiane e mondiali che si sono impegnate nella produzione di materiali fotocatalitici, riportando le loro opere e i loro prodotti, e che hanno dimostrato come questo connubio tra chimica e ingegneria abbia realizzato materiali grandiosi.

Poiché ad oggi e non è però possibile una valutazione quantitativa del rischio posto dal  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare sulla salute umana in quanto i suoi effetti complessivi non sono ancora chiaramente noti, nella parte terza si vogliono fornire le informazioni

generali attualmente conosciute sulla minaccia alla salute che può costituire l'utilizzo di materiali nanometrici come il  $\text{TiO}_2$ , riportando la normativa attualmente vigente, i DPI necessari per l'applicazione del materiale e i punti interrogativi ancora largamente diffusi in materia di sicurezza.

Nonostante le enormi potenzialità riconosciute al  $\text{TiO}_2$  nel settore delle costruzioni, ci sono ancora molte domande aperte per quanto concerne la sua efficacia nelle applicazioni reali al variare del materiale di supporto, la sua efficacia nel lungo termine, il reale effetto autopulente nell'ambiente reale (l'abilità di autopulirsi viene spesso testata con test di laboratorio che necessariamente semplificano le condizioni di esposizione) e nel suo impatto sull'ambiente, è per questo che molti articoli scientifici hanno e stanno tutt'ora investigando questi aspetti.

È per questa ragione dunque che la quarta e ultima parte si propone di indagare l'efficacia fotocatalitica in termini di degradazione di tinte (blu di metilene) e di angolo di contatto direttamente applicati alla realtà delle costruzioni: si sono riprodotti tramite opportuni campioni, dei supporti diversi in termini di permeabilità e idrorepellenza, su cui applicare la sospensione acquosa fotocatalitica a base di anatasio applicata sia a pennello che tramite getto spray HVLP, introducendo così anche la variabile della modalità di applicazione della sospensione. Alcuni campioni sono poi stati dilavati simulando l'azione atmosferica di *weathering* dell'area bolognese indagando così anche la sua efficacia nel lungo termine.

# Parte Prima

*La fotocatalisi e il  $\text{TiO}_2$*



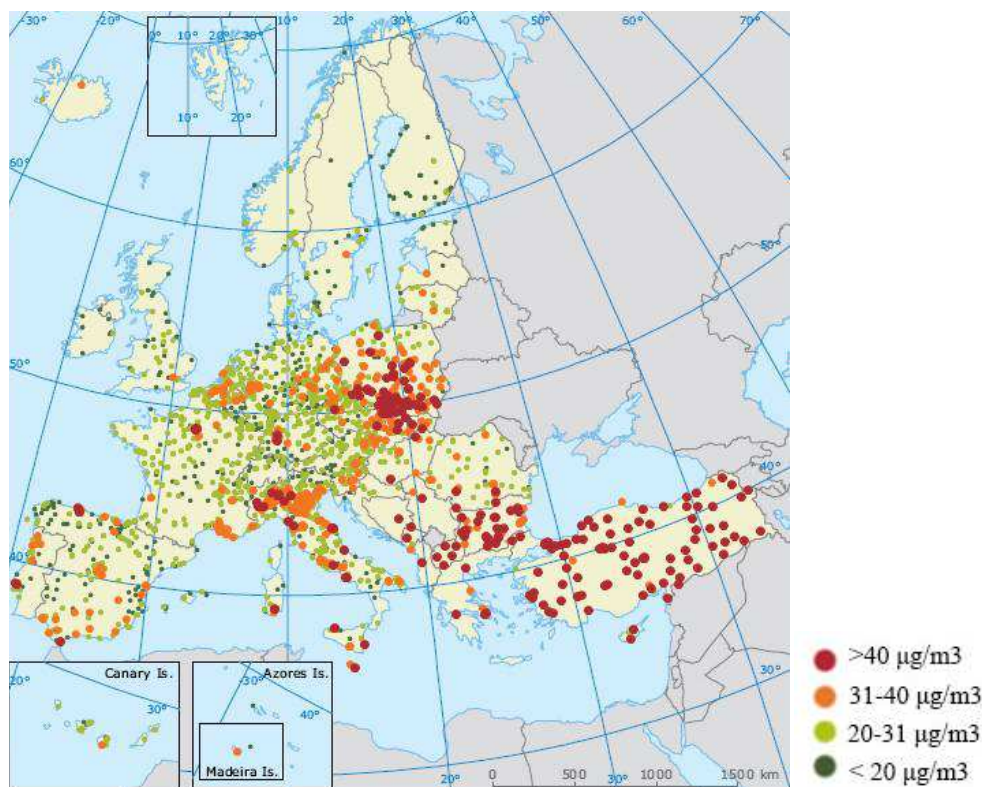


## 1.1 Gli inquinanti e lo smog fotochimico

I principali responsabili dell'inquinamento atmosferico sono i veicoli a motore, le industrie, le raffinerie e le grandi centrali elettriche, i combustibili usati per il riscaldamento domestico e gli inceneritori di rifiuti, soprattutto se non sono dotati di abbattitori di polveri e sistemi di depurazione dei gas di scarico. Gli agenti inquinanti possono anche derivare dall'uso di pesticidi in ambito rurale e dalla produzione di polveri generate da attività minerarie e agricole. Inoltre l'inquinamento prodotto dai gas naturali può essere causato da esplosioni vulcaniche, fumarole, acquitrini o processi di decomposizione.

I principali inquinanti sono: il biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ), gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), il monossido di carbonio (CO), l'ozono, il benzene, gli idrocarburi policiclici aromatici, il PM10 (materiale particolato con diametro inferiore a 10  $\mu\text{m}$ ), e il piombo.

Il particolato (PM) è un inquinante di grande impatto ambientale nelle aree urbane, le sue particelle sospese sono sostanze allo stato solido o liquido che, a causa delle loro piccole dimensioni, restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi; le polveri totali sospese, o PTS, vengono anche indicate come PM (Particulate Matter). Il particolato nell'aria può essere costituito da diverse sostanze: sabbia, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o il piombo. Il PM10, che ha destato molto interesse da parte delle autorità mediche e scientifiche negli ultimi tempi, è la frazione più piccola di tali particelle; precisamente sono tutte le particelle con diametro inferiore ai 10 micrometri. Allo stesso modo il PM2.5, è particolato con dimensioni inferiori ai 2,5 micrometri, quindi una frazione del PM10, che, per le sue dimensioni, è nettamente più pericoloso, riuscendo a passare ancora più facilmente le barriere del nostro sistema respiratorio. È nota già da tempo la pericolosità delle polveri sottili nei confronti dell'uomo e dell'ambiente; sono stati effettuati studi che dimostrano l'esistenza di un collegamento tra un'alta concentrazione di PM10 e un aumento dei casi di malattie respiratorie più o meno gravi, di intossicazioni e soprattutto di cancro.

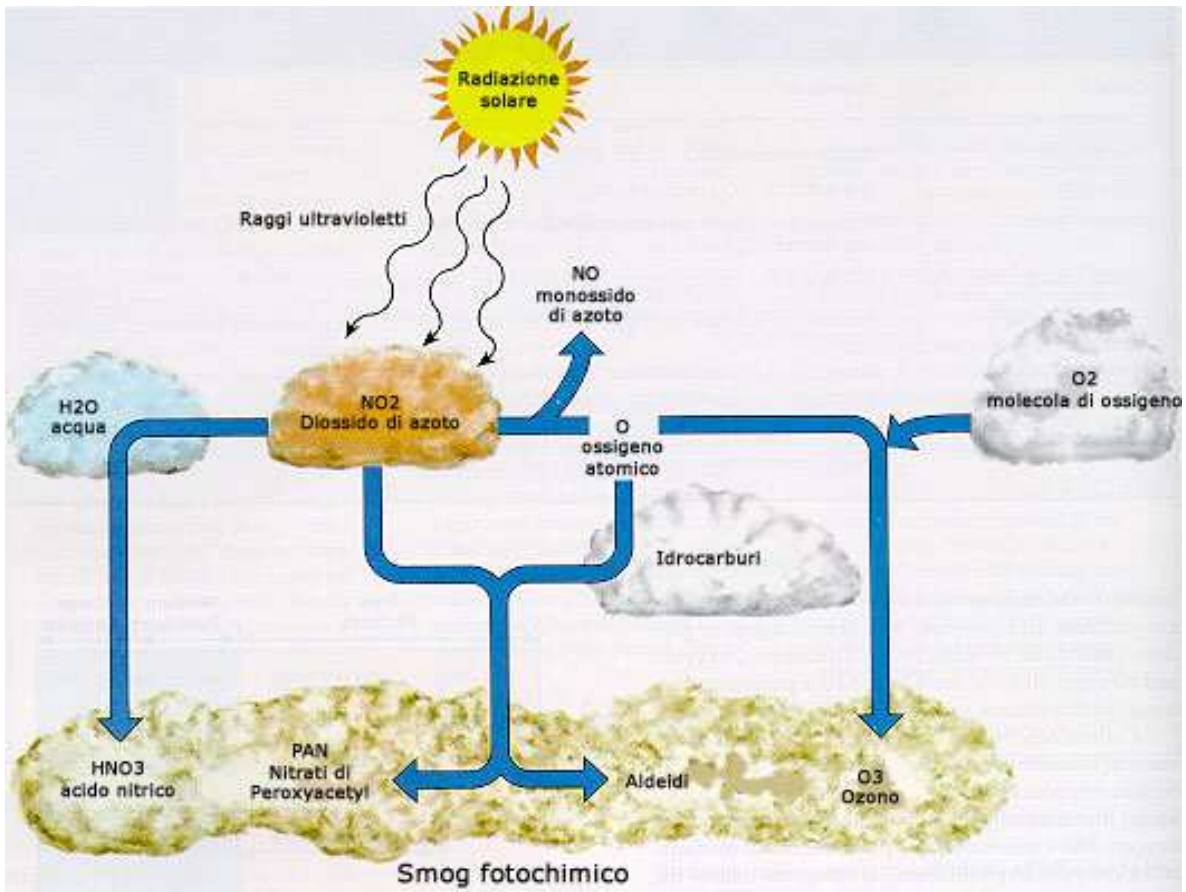


**Figura 3** - Concentrazione annuale media di PM10 in Europa nel 2010, il valore limite dell'indicatore relativo alla media annuale è di  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - [57]

Le sostanze inquinanti possono essere naturali o prodotte dall'uomo e possono presentarsi disciolte in acqua oppure nell'aria; esse si presentano sotto forma di particelle solide, goccioline di liquido o gas. Gli inquinanti vengono distinti in primari e secondari; quelli primari sono definiti come gli inquinanti che vengono immessi direttamente nell'ambiente in seguito al processo che li ha prodotti, sono poi soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione.

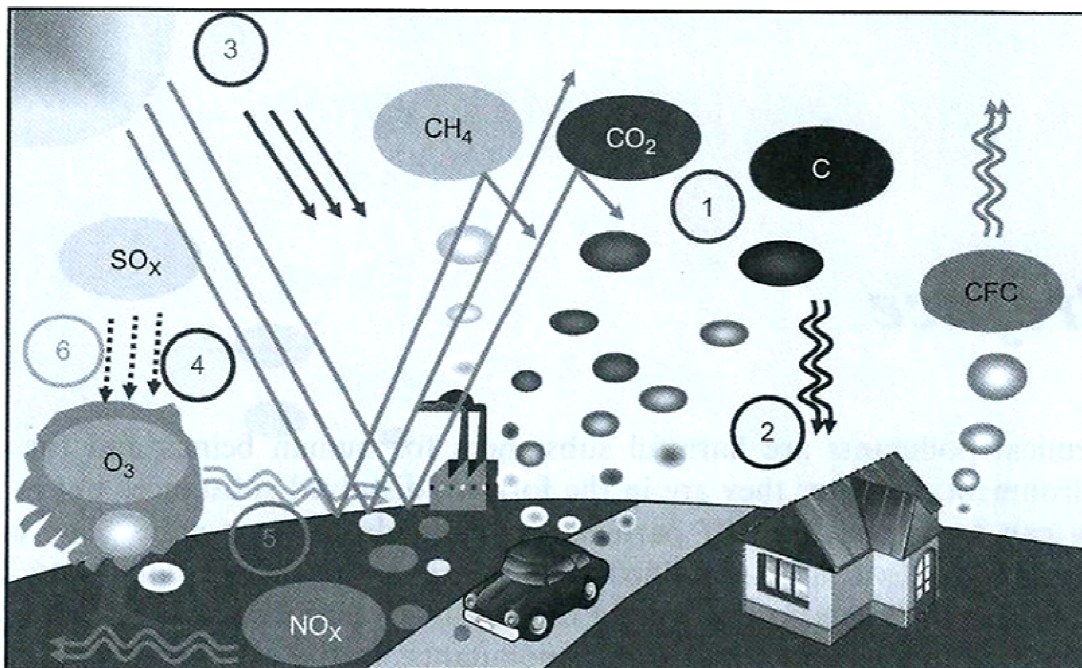
Gli inquinanti secondari, che spesso risultano più tossici e di più vasto raggio d'azione dei composti originari, sono invece quelle sostanze che si formano dagli inquinanti primari a seguito di trasformazioni chimico-fisiche che, spesso, coinvolgono l'ossigeno atmosferico e la luce. Fra i processi di formazione degli inquinanti secondari, particolare importanza è assunta dalla serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare. Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), alla produzione di ozono (O<sub>3</sub>) ed all'ossidazione degli idrocarburi, vi è così formazione di aldeidi, perossidi, di acidi nitriloperacetici (PAN), acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare. L'insieme dei prodotti di queste reazioni

viene definito smog fotochimico, che rappresenta una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema; tale termine deriva dal fatto che per attivare un processo di inquinamento fotochimico, è necessaria la presenza di luce solare, oltre che di ossidi di azoto e composti organici volatili (VOC); inoltre, il processo viene favorito dalla elevata temperatura.



**Figura 4** - Schema della catena di reazioni che portano alla formazione dello smog fotochimico- [56]

Oltre agli inquinanti esterni, è però necessario tenere conto anche dei livelli di inquinamento dell'aria all'interno delle case, che sono spesso dalle 2 alle 5 volte più elevati rispetto ai livelli esterni di inquinamento. Le fonti di inquinamento interno sono: i prodotti per la casa come pitture, lucidanti per legno, spray per la deodorazione della casa, disinfettanti, detersivi, fumi di automobili intrappolati all'interno degli ambienti domestici.



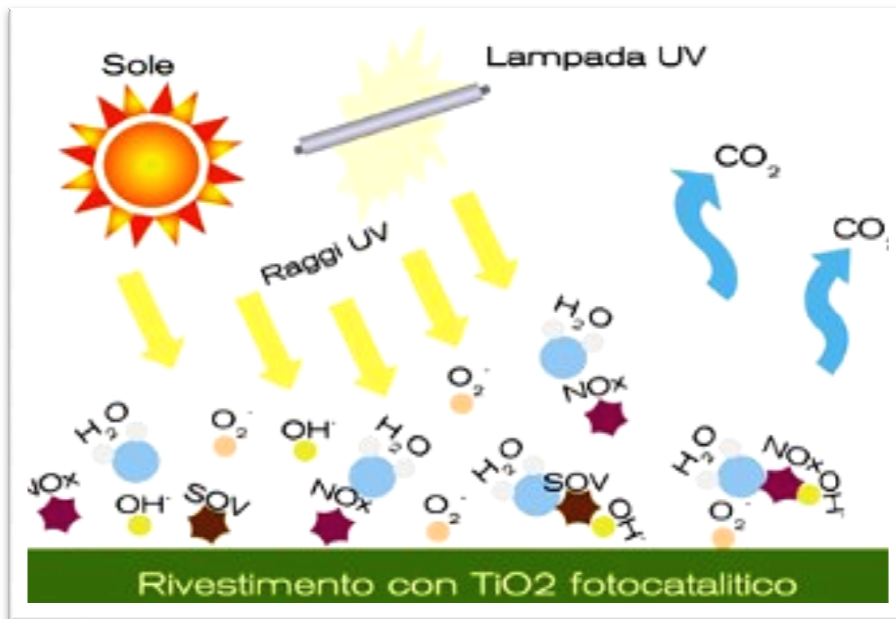
**Figura 5** - Cause ed effetti dell'inquinamento esterno dell'aria: 1) effetto serra, 2) contaminazione delle particelle, 3) aumento della radiazione UV, 4) piogge acide, 5) incremento dei livelli di ossidi di azoto, 6) aumento della concentrazione di ozono - [1]

## 1.2 Il meccanismo di fotocatalisi

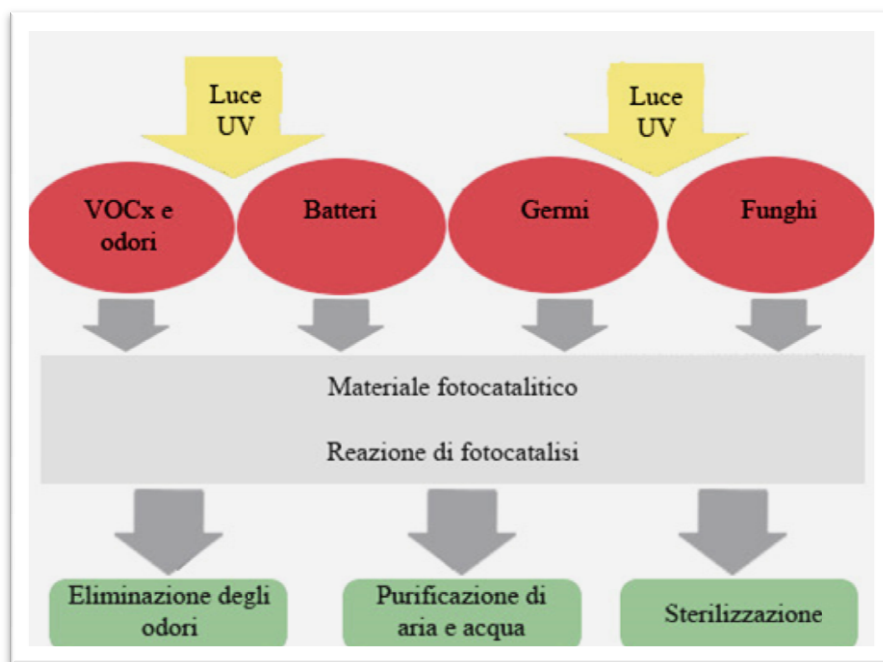
La fotocatalisi è un fenomeno naturale in cui una sostanza, il fotocatalizzatore (come il  $\text{TiO}_2$ ), accelera la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce, naturale o artificiale. Ogni reazione infatti necessita di una certa energia di attivazione per potersi attivare, ma poiché alcune reazioni sono talmente lente da non avvenire, un modo per accelerare questo processo è quello di abbassare l'energia di attivazione sfruttando appunto il catalizzatore, che si combina con i reagenti rendendoli così più facilmente trasformabili [63][77].

Il catalizzatore favorisce la reazione senza esaurirsi, infatti esso avvia una reazione chimica, senza però che esso si trasformi, rimanendo dunque uguale come reagente e come prodotto della reazione, a meno che non venga dilavato via per abrasione o dilavamento. Il prefisso “*foto*” significa che la sostanza che funge da catalizzatore (o acceleratore) viene attivata tramite la luce, ovvero l'abbassamento dell'energia di attivazione della reazione avviene grazie alla presenza di luce.

Grazie all'energia luminosa, i fotocatalizzatori provocano la creazione di reagenti fortemente ossidanti che sono in grado di decomporre le sostanze organiche e parte delle sostanze inorganiche presenti nell'atmosfera favorendo così la più rapida decomposizione degli inquinanti presenti nell'ambiente e evitandone l'accumulo. Quando una particella di inquinante viene a contatto con il biossido di titanio, essa viene decomposta e si trasforma in anidride carbonica, azoto e qualche sale (che verrà poi lavato via dalla pioggia).



**Figura 6** - Schema del meccanismo di fotocatalisi [10]

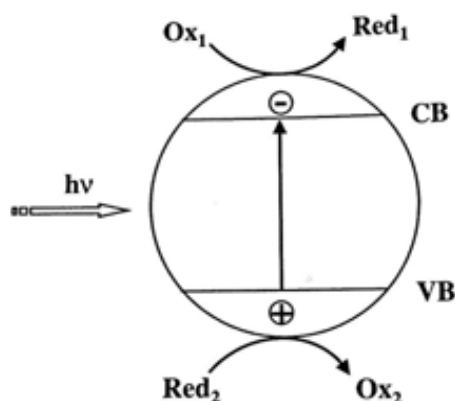


**Figura 7** - Schema del meccanismo di fotocatalisi e suoi principali vantaggi: eliminazione degli odori, purificazione dell'aria e dell'acqua, sterilizzazione - [1]

Il processo fotocatalitico ha il via quando il fotocatalizzatore ( $\text{TiO}_2$ ) assorbe una quantità di energia sufficiente (energia  $h\nu \geq 3.2\text{eV}$  o raggi con lunghezza d'onda  $\lambda \leq 385\text{ nm}$ , ovvero raggi UV), superiore al gap tra banda di valenza e banda di conduzione, così facendo, un elettrone viene promosso dalla banda di valenza a



quella di conduzione, lasciando una lacuna  $h^+$  nella banda di valenza e un eccesso di carica negativa  $e^-$  nella banda di conduzione. Si modifica così la sua struttura molecolare formando una coppia elettrone-lacuna che porta a uno squilibrio elettronico. Per i materiali conduttori come i metalli, questa coppia elettrone-lacuna viene immediatamente ricombinata, mentre nei semiconduttori come l'anatasio (forma cristallina del biossido di titanio), le coppie perdurano più a lungo. La lacuna e l'elettrone che si sono creati migrano sulla superficie delle particelle del fotocatalizzatore e iniziano delle reazioni redox in presenza di ossigeno, di aria e di acqua (sia vapore che liquida), permettendo al  $TiO_2$  di recuperare il suo equilibrio elettronico. Da queste reazioni redox si formano dei radicali liberi  $OH^-$  che reagiscono con i composti organici assorbiti o depositati sulla superficie del fotocatalizzatore, ossidandoli e trasformandoli in una specie chimica che non ha più le caratteristiche di impatto ambientale di quella di partenza. L'effetto fotocatalitico è ciclico e non si consuma durante il processo.



**Figura 8** - Schema del meccanismo di fotocatalisi che si esplica su una particella illuminata quando entra a contatto con un sistema redox: l'agente ossidante  $Ox_1$  è l'ossigeno o l'acqua e l'agente riducente è un substrato organico. [1]

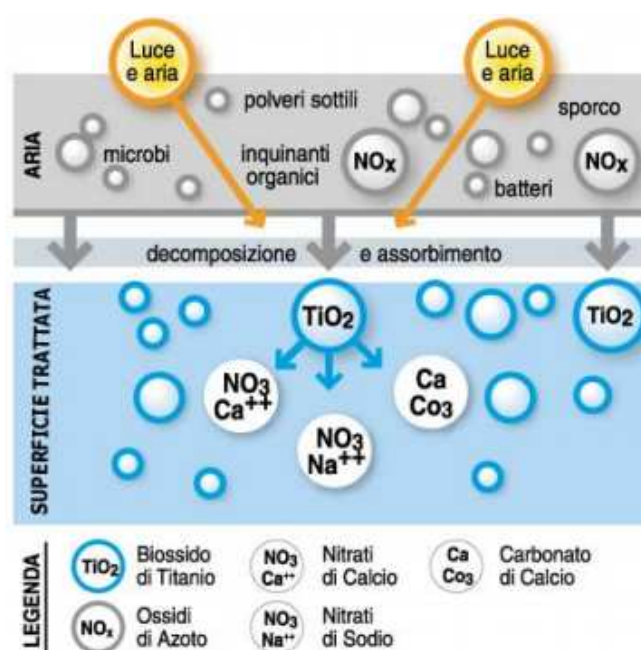
Le sostanze tossiche abbattute dalla fotocatalisi sono [6]:

- Composti inorganici:  $NO_x$ ;  $SO_x$ ; CO;  $NH_3$ ;  $CH_3S$ ;  $H_2S$
- Composti organici clorurati:  $CH_2Cl_2$ ;  $CHCl_3$ ;  $CCl_4$ ; 1,1- $C_2H_4Cl_2$ ; 1,2- $C_2H_4Cl_2$ ; 1,1,1- $C_2H_3Cl_3$ ; 1,1,2- $C_2H_3Cl_3$ ; 1,1,1,2- $C_2H_2Cl_4$ ; 1,1,2,2- $C_2H_2Cl_4$ ; 1,2- $C_2H_2Cl_2$ ;  $C_2HCl_3$ ;  $C_2Cl_4$ ; diossine; clorobenzene; clorofenolo.
- Composti organici:  $CH_3OH$ ;  $C_2H_5OH$ ;  $CH_3COOH$ ;  $CH_4$ ;  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ;  $C_2H_4$ ;  $C_3H_6$ ;  $C_6H_6$ ; fenolo; toluene; etilbenzene; o-xilene; m-xilene; fenantrochinone.

- Pesticidi: Tradimefon; Pirimicarb; Asulam; Diazinon; MPMC; Atrazina.
- Altri composti: batteri; virus; PM.

Esse vengono trasformate, attraverso il processo di fotocatalisi, in calcare  $\text{CaCO}_3$ , nitrati e nitriti di sodio, nitrati e nitriti di calcio, carbonati di sodio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  : sali misurabili in parti per miliardo, assolutamente innocui e facilmente dilavabili dalla pioggia.

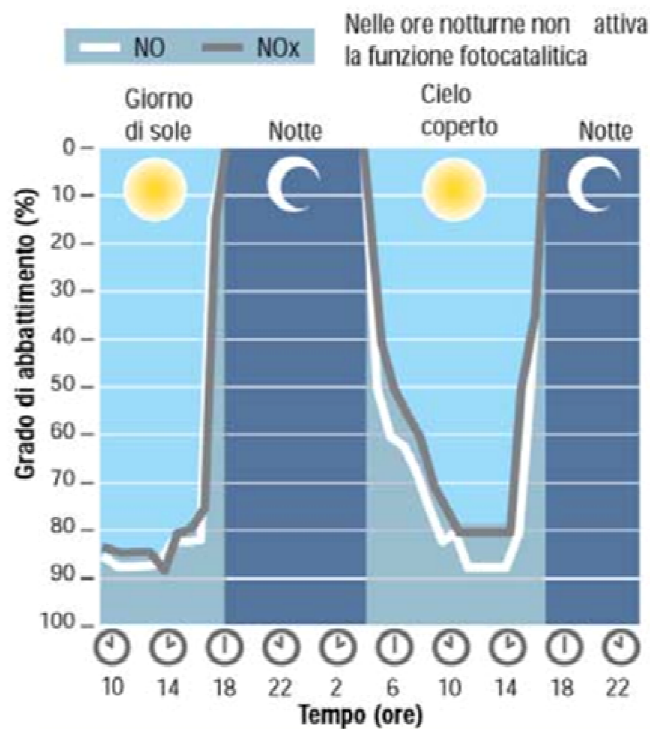
Il risultato è una sensibile riduzione degli inquinanti tossici prodotti dalle automobili, dalle fabbriche, dal riscaldamento domestico e dalle altre fonti di inquinamento indoor e outdoor.



**Figura 9** - Meccanismo di fotocatalisi [5]

L'efficacia della reazione fotocatalitica dipende ovviamente dal contributo dei raggi UV, nella banda di valenza compresa tra i 300 e i 400 nanometri: risulta perciò massima durante le ore di maggior irradiazione solare, minima nelle ore di oscurità, tranne nel caso di adozione di lampade contenenti raggi UV che garantiscono quindi una medesima efficacia della reazione anche in assenza di luce solare.





**Figura 10** - Abbattimento percentuale di NO e NOx durante la giornata: è massimo nelle ore centrali della giornata e nullo nelle ore notturne, in assenza di apposite lampade UV - [5]

L'importantissima funzione di depurare l'aria in natura viene svolta dall'Ozono che, sotto l'azione delle radiazioni solari, si trasforma in Ossigeno attivo (O1D) il quale, reagendo con acqua, forma radicali ossidrilici che grazie alla loro reattività chimica, degradano un gran numero di composti in altri composti solubili che possono essere così rimossi dall'atmosfera e riportati dalle precipitazioni sugli ecosistemi superficiali. Dunque i radicali ossidrilici svolgono un ruolo primario nella conservazione dell'ambiente e l'utilizzazione del TiO<sub>2</sub> amplifica questa proprietà in quanto mentre la reazione di fotocatalisi diviene significativa per lunghezze d'onda di irradiazione inferiori a 320 nm, la formazione di radicali OH<sup>-</sup> sulla superficie trattata con materiali fotocatalitici comincia ad essere attiva anche a 400 nm quindi in una regione dello spettro solare ove l'intensità disponibile è molto elevata. Non solo, mentre in atmosfera l'intensità luminosa nella regione UV avente lunghezze d'onda inferiori a 320 nm possono essere solo rese disponibili dal sole o da sistemi di illuminazione sofisticati ed ad elevato consumo energetico, radiazioni luminose a lunghezze d'onda inferiori a 400nm possono essere ottenute da semplici lampade a

luce nera, incrementando notevolmente la possibilità di depurare l'aria anche in ambienti non direttamente soggetti alla luce del sole.

### 1.3 Il biossido di titanio - $\text{TiO}_2$

Il biossido di titanio è un semiconduttore dotato di una elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare ultravioletta in banda UV-A<sup>1</sup> naturalmente presente nella radiazione solare. Questa proprietà è dovuta al fatto che tale ossido è un semiconduttore, ovvero un materiale con proprietà di conduzione elettriche intermedie tra quelle tipiche di un metallo (conduttore) ed un isolante (non conduttore).

Il fotocatalizzatore ideale deve avere le seguenti caratteristiche:

- Elevato tasso di reattività quando irradiati da energia di gap (o superiori)
- Foto-stabilità
- Inattività rispetto a sostanze chimiche e biologiche
- Bassi costi e facile reperibilità

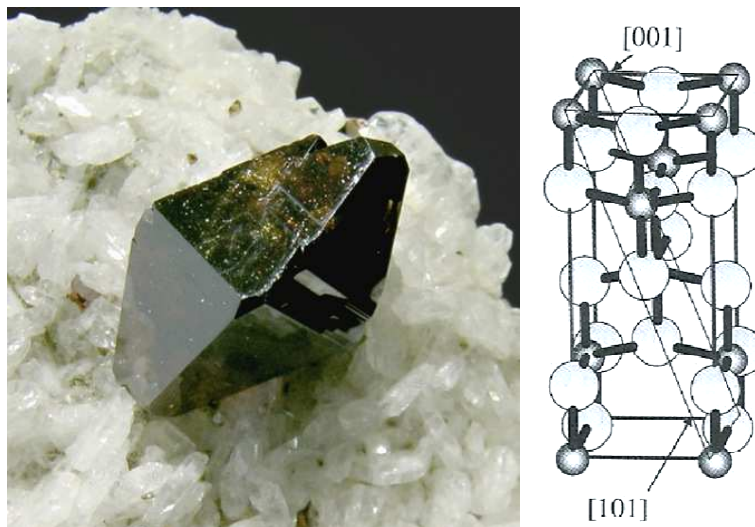
Molti semiconduttori come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , sia allo stato puro che drogati, sono stati esaminati e sperimentati come fotocatalizzatori per la decomposizione degli inquinanti nell'aria e nell'acqua, ma il  $\text{TiO}_2$  è stato così largamente sviluppato perché economico e perché presenta una fotostabilità davvero molto elevata. È per questa ragione che i fotocatalizzatori diversi dal biossido di titanio difficilmente troveranno un'applicazione su larga scala come "materiale mangia smog", sebbene la loro applicazione in settori di nicchia come l'elettronica non può essere esclusa. Le ricerche in merito ai materiali fotocatalitici hanno dimostrato infatti che allo stato attuale il biossido di titanio rimane il materiale di riferimento nel campo della fotocatalisi.

Il  $\text{TiO}_2$  si presenta in natura sotto 3 forme cristalline: il rutilo, anatasio e brookite. Le sequenze di trasformazioni che portano alle tre diverse forme cristalline, dipendono dalle dimensioni iniziali delle particelle, fattore che determina la stabilità

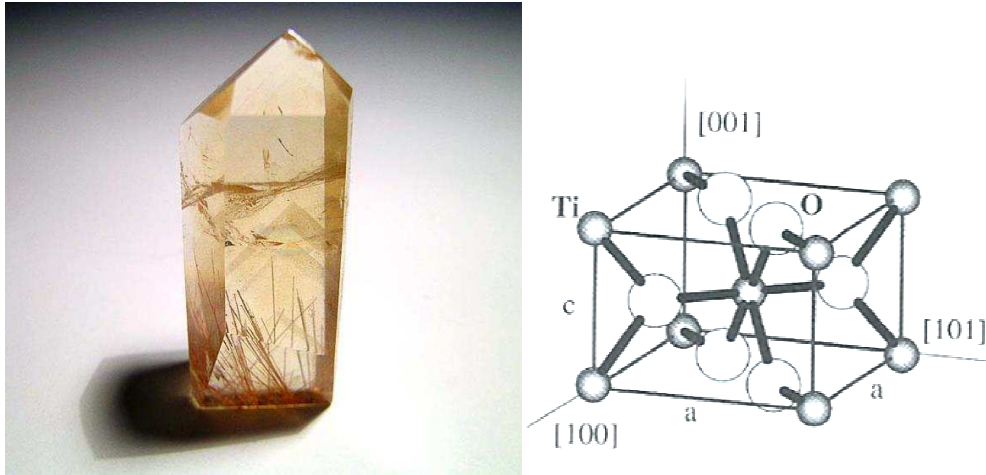
---

<sup>1</sup> I raggi ultravioletti hanno una lunghezza d'onda compresa tra 400 nm e 10 nm e tutta la banda dell'ultravioletto viene divisa in quattro sottobande: UVA, UVB, UVC e ultravioletto spinto o da vuoto (VUV). L'UVA, a volte detto anche "luce nera", si estende da 400 a 320 nm, l'UVB si estende da 320 a 280 nm, l'UVC va da 280 a 100 nm. L'ultravioletto da vuoto (VUV) invece è caratterizzato da una lunghezza d'onda compresa tra 100 e 10 nm.

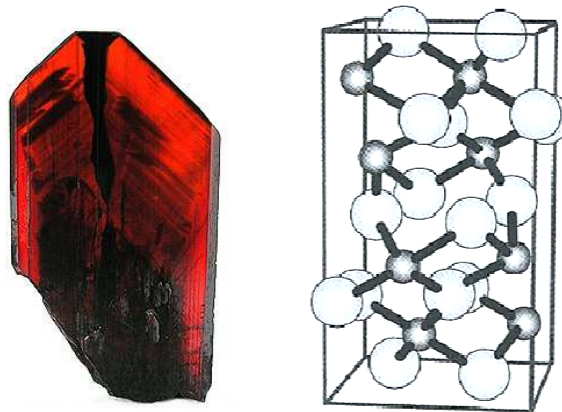
termodinamica della forma cristallina [44][45]. Tra esse, risulta particolarmente attivo l'anatasio, forma minerale del biossido di titanio che si trova nella forma di piccoli cristalli di colorazione scura, isolati e sviluppati in modo netto e che cristallizzano con sistema tetragonale. L'anatasio è anche sensibile alla parte più estrema dello spettro visibile corrispondenti al blu-violetto (lunghezza d'onda inferiore a 410 nm). Anche la forma cristallina del rutilo risulta essere abbastanza attiva oltre ad essere la forma polimorfa del biossido di titanio più diffusa e più facile da reperire all'interno di rocce. Il rutilo è largamente impiegato in applicazioni che richiedono pigmenti forti, come pitture, grazie al suo elevato indice di rifrazione; mentre l'anatasio è utilizzato per applicazioni fotocatalitiche. Al contrario, pochi studi sono stati effettuati sulla forma della brookite a causa della sua difficoltà di produzione. Il rutilo è il più stabile per particelle di dimensioni maggiori di 35 nm, l'anatasio per le particelle di dimensioni sotto 11 nm, mentre la brookite è la fase più stabile per nanoparticelle di dimensioni 11-35 nm.



**Figura 11** - Anatasio - Fig. a sinistra [19]; Fig. a destra [20]



**Figura 12** - Rutilo - Fig. a sinistra [21]; Fig. a destra [20]

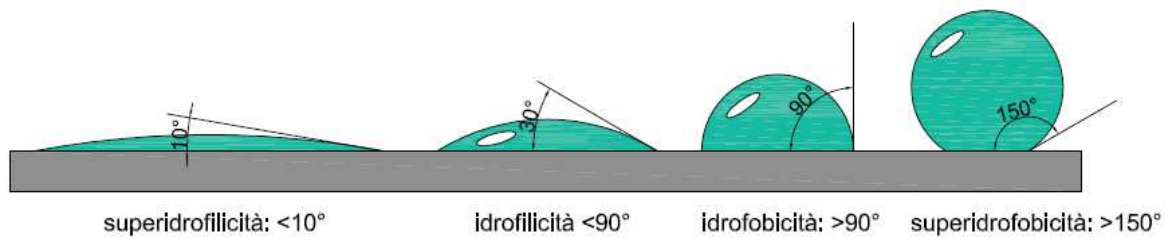


**Figura 13** - Brookite - Fig. a sinistra [22]; Fig. a destra [20]

Quando il biossido di titanio è irradiato da una quantità di energia sufficiente ( $h\nu \geq 3.2$  eV o  $\lambda \leq 385$  nm), dà origine alla formazione di una coppia lacuna-elettrone che genera la reazione di fotocatalisi, permettendo la decomposizione di gran parte degli agenti inquinanti. L'efficacia del fotocatalizzatore è ovviamente massimizzata quando le particelle sono di piccole dimensioni e altamente disperse, in modo da generare la massima superficie di contatto con l'ambiente circostante.

In seguito all'esposizione alla luce ultravioletta il biossido di titanio è inoltre in grado di assumere una elevata affinità superficiale con l'acqua. Questa proprietà, se ottimizzata, può arrivare a conferire al materiale caratteristiche superidrofile. La superidrofilia fa sì che l'angolo di contatto che forma una goccia di acqua depositata sul materiale tende a zero, impedendo di fatto la formazione di gocce isolate con la conseguente distribuzione dell'acqua come film uniforme sulla superficie del materiale. Quando l'esposizione alla luce del sole termina, il composto ritorna ad

avere le sue caratteristiche iniziali di idrofilia o idrofobia: l'alternanza luce-ombra si comporta così da "scopa", e permette alla superficie del manufatto di liberarsi più efficacemente dello sporco depositato. Questa reazione è del tutto reversibile.



**Figura 14** - Definizione di idrofilia, idrofobia, superidrofilia e superidrofbia - [79]  
[80]

## 1.4 Polvere *versus* film di TiO<sub>2</sub>

Molti articoli sono stati pubblicati negli ultimi decenni sulla preparazione, caratterizzazione di laboratorio e utilizzo delle forme cristalline del TiO<sub>2</sub>, anatasio e rutilo, sia nella forma di polveri che nella forma di film applicati a diverse tipologie di supporti, generalmente vetrosi. Pochi studi invece hanno interessato la terza forma cristallina del biossido di titanio, la brookite, ciò è dovuto alla difficoltà di ottenere tale forma cristallina in forma pura, ovvero senza la presenza delle altre due fasi, l'anatasio e il rutilo.

La polvere di TiO<sub>2</sub> è usata per lo più come base di pigmenti nella forma di rutilio e anatasio e viene prodotta tramite pirolisi (decomposizione termochimica in completa assenza di ossigeno) di solfati e cloruro; altre tecnologie utilizzate per la produzione della polvere sono: *sol-gel*, *hydrothermal*, *solvothermal*, *sol*, *laser pyrolysis* e *metodi basati sulle microonde*. La fotoattività della polvere di TiO<sub>2</sub> dipende oltre che dal tipo di forma cristallina anche dalle dimensioni delle particelle, dalla porosità, dalla struttura e dalla superficie fisico-chimica.

Analoghi fattori devono essere valutati quando si considera l'attività fotocatalitica di diversi film, applicati generalmente su vetri, con l'aggiunta della presa in considerazione dello spessore del film, trasparenza e rugosità superficiale. La trasparenza in particolare è una caratteristica essenziale per vetri o specchi superidrofili, aumentando la proprietà di antisporcamento superficiale e evitando la formazione di vapore sulla sua superficie. Le tecnologie utilizzate per la produzione di film in biossido di titanio sono: *dip-coating*, *spin-coating*, *flow-coating*, *spray drying* e *spray-pyrolysis*, *physical vapor deposition (PVD)*, *chemical vapor deposition (CVD)*, *chemical bath deposition*, *thermal or anodic oxidation*, e *electrophoretic deposition*.

Un film fotocatalitico presenta una minore superficie specifica rispetto a quella di una polvere, ed è per questo che il tasso di degradazione degli inquinanti nel caso di un film in TiO<sub>2</sub> è minore. Il film però presenta maggiori campi di applicazione, questo perché può essere applicato a maggiori tipologie di supporto ed è stata dimostrata comunque una certa efficacia nella riduzione dell'inquinamento interno, compresa anche la depurazione da batteri.

## 1.5 Le proprietà della fotocatalisi: caratterizzazione di laboratorio<sup>[5]</sup>

I vantaggi dell'utilizzo della fotocatalisi porta realmente il verificarsi di tre realtà:

- Antinquinamento
- Antisporcamento
- Antibattericità

Queste proprietà sono il semplice frutto dell'ossidazione delle sostanze che entrano a contatto con una superficie fotocatalitica.

Analizziamoli nel dettaglio.

### 1.5.1 Antinquinamento outdoor

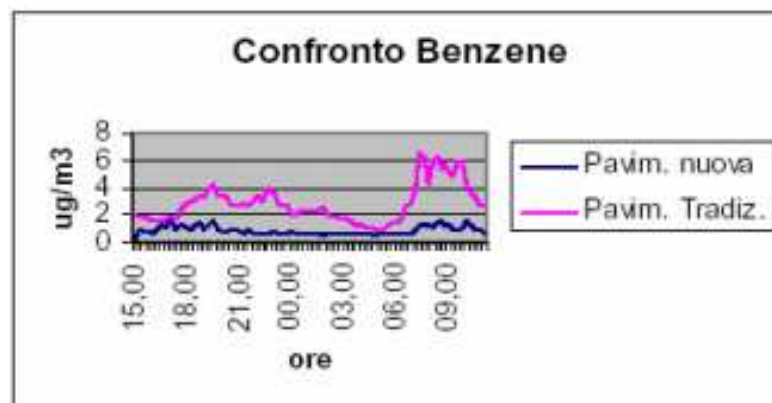
Il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) in una relazione tecnica dal titolo "*Malte cementizie fotocatalizzate per la riduzione dell'inquinamento atmosferico*" [41] fornisce una stima della quantità di sostanze inquinanti che una superficie fotocatalitica è in grado di trasformare, partendo dalla quantità depositata fino alla riduzione per effetto della reazione stessa: una superficie attiva di 1 m<sup>2</sup> potrebbe riuscire a depurare al 90% un metro cubo di aria in 45 secondi. Oppure un Km<sup>2</sup> di superficie attiva potrebbe muovere dall'atmosfera ben 32 tonnellate di inquinante per anno: in altri termini 1 m<sup>2</sup> di superficie attiva rimuove il 90% dell'inquinamento contenuto in 89 m<sup>3</sup> di aria in appena 1 ora. Ovviamente i dati devono essere interpretati correttamente: nell'arco delle 24 ore di una giornata il Sole non splende sempre alla massima intensità; la notte e il giro delle ombre quotidiano (specie in città) riducono significativamente l'efficienza antinquinante del biossido di titanio.

Uno studio più "leggibile" lo ha svolto l'ARPA Lombardia per conto di Global Engineering, che da diversi anni segue da vicino la ricerca e lo sviluppo dei prodotti fotocatalitici facendone la principale attività. Con questo studio Global Engineering ha voluto dimostrare la loro efficacia andando oltre le largamente confermate prove di laboratorio: il test è stato condotto su una superficie stradale di 3700 m<sup>2</sup> nell'hinterland milanese mediante l'applicazione di una pavimentazione cementizia

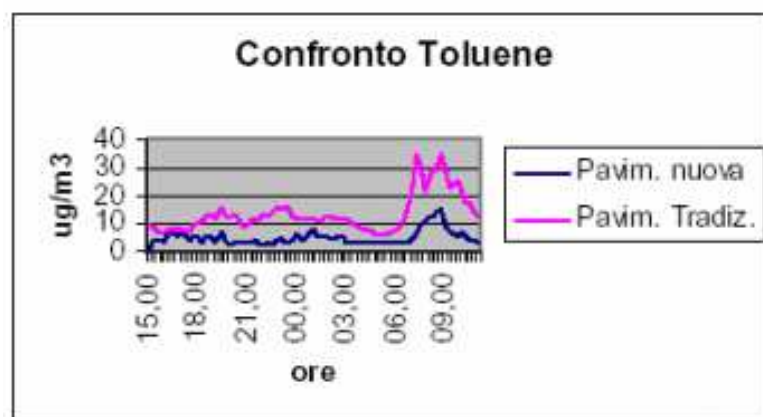


fotocatalitica, sulla sede stradale e sui marciapiedi. Secondo un protocollo stilato da ARPA Lombardia, sono state svolte differenti campagne di monitoraggio pre e post posa del prodotto, per analizzare la concentrazione degli inquinanti nell'aria. Inoltre sono stati confrontati i dati presi dall'area trattata e quelli relativi ad un'area adiacente e similare per condizioni di traffico. In questo modo si sono potuti tenere in considerazione fattori, estranei alla realtà di prove di laboratorio, che comunque influenzano il grado di efficienza della fotocatalisi. I risultati sono stati senza dubbio eccellenti, valutati e confermati da ARPA, dal CNR e dal Centro Ricerche di ISPRA dimostrando una riduzione del 62% del biossido di azoto con un'attestazione media nel periodo di due anni del 54%.

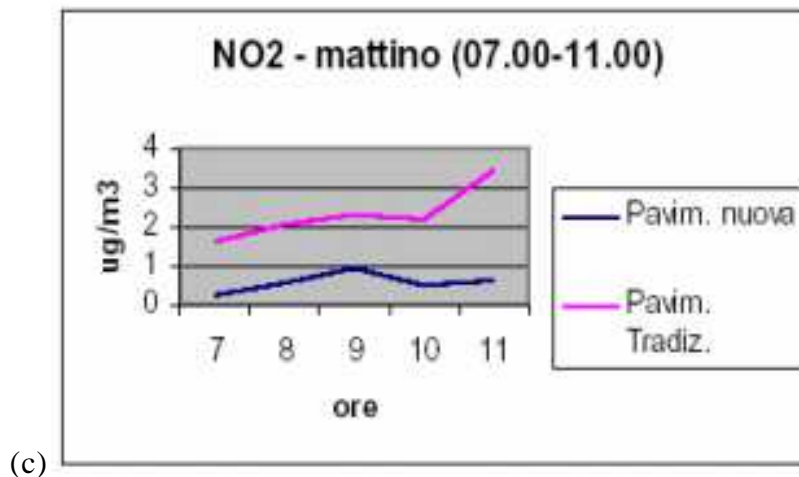
A distanza di due anni l'azienda Project Automation, accreditata presso il Ministero dell'Ambiente, ha effettuato una nuova campagna di monitoraggio per testare il perdurare dell'efficacia fotocatalitica nell'area ecoattiva di Segrate, e introducendo nuovi inquinanti nell'analisi, i pericolosi BTX (Benzene, Toluene, Xylene ed Etilbenzene) oltre che gli Ossidi di Azoto.



(a)



(b)

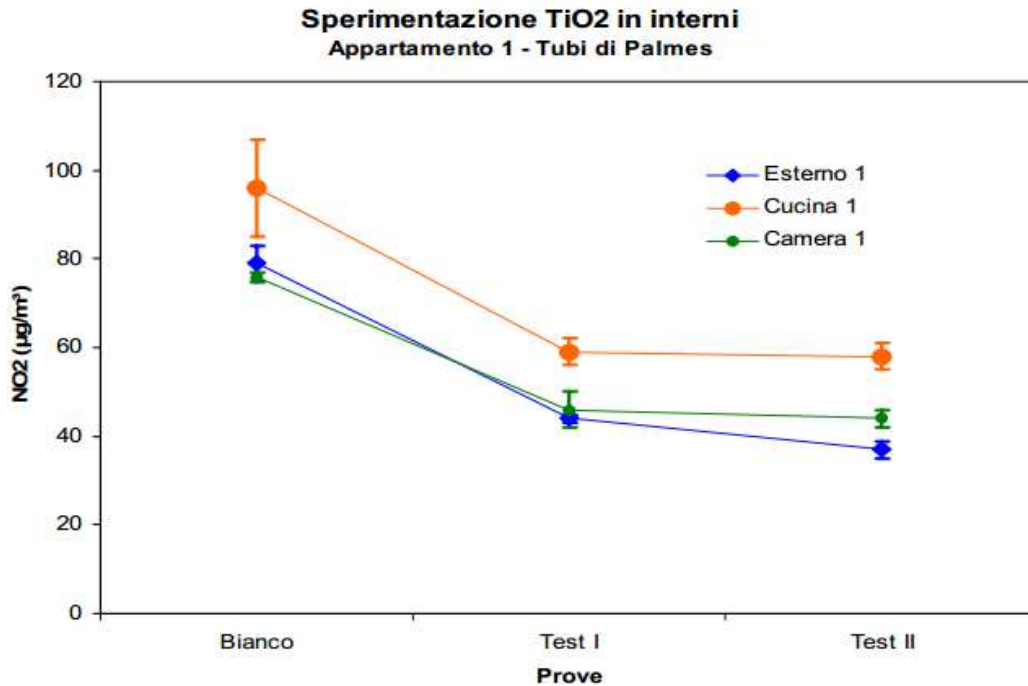


**Figura 15** - Concentrazione degli inquinanti (a) Benzene, (b) Toluene e (c) Ossidi di azoto espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in funzione del tempo nel caso di asfalto tradizionale e nel caso di asfalto fotocatalitico - [5]

Le figure evidenziano la forte differenza riscontrata tra la concentrazione di inquinante nell'area con asfalto tradizionale (linea rosa) rispetto all'area fotocatalitica (linea blu).

### 1.5.2 Antinquinamento indoor

La fotocatalisi applicata a prodotti ad uso interno nelle abitazioni (vernici, intonaco) può avere un ruolo determinante anche nell'abbattimento dell'inquinamento indoor. Per quanto riguarda l'efficienza dei prodotti fotocatalitici negli interni, si cita la Relazione di ARPA Lombardia (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente) che riporta i risultati di una sperimentazione condotta in due abitazioni, scelte a campione. Il risultato derivante da una campagna di 15 giorni in cui le concentrazioni di inquinante sono state analizzate prima e dopo il trattamento fotocatalitico delle pareti, è di una riduzione del Biossido di Azoto ( $\text{NO}_2$ ) del 37%, ottenuta in entrambi gli appartamenti, con il solo contributo della luce proveniente dall'esterno e con lampade tradizionali (non UV).



**Figura 16** - Abbattimento di NO<sub>2</sub> durante i 3 test condotti nei diversi ambienti interni dell'appartamento campione [5]

Ulteriori test condotti dall'azienda Barilla SpA nelle sale di produzione dei materiali finalizzati alla realizzazione del prodotto finito hanno dato risultati entusiasmanti. L'esigenza era quella di capire come rendere un ambiente di produzione di prodotti alimentari il più asettico possibile attraverso l'utilizzo di materiali economici e semplici da applicare. Il monitoraggio dell'aria è stato effettuato prima dell'applicazione di Ecopittura fotocatalitica e dopo l'applicazione della stessa sui seguenti inquinanti NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, VOC. È stata inoltre testata l'efficacia antibatterica (CBT:carica batterica totale, LM: lieviti e muffe).

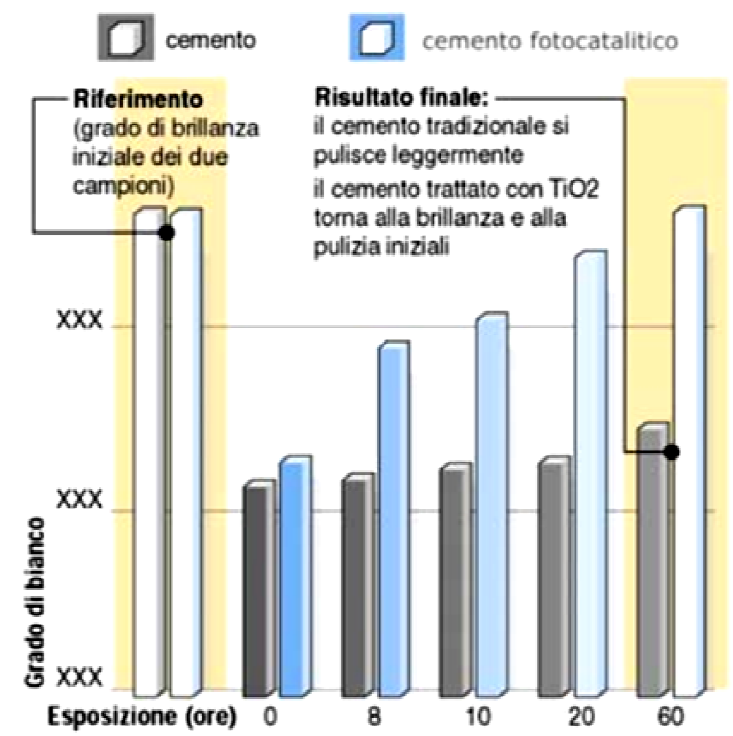
I risultati ottenuti sono stati senza dubbio interessanti.

- VOC: riduzione 100%
- NO<sub>x</sub>: riduzione 49%
- SO<sub>x</sub>: riduzione 94%
- CBT(carica batterica totale): riduzione 43%
- LM (lievi e muffe): riduzione 74%

### 1.5.3 Antisporcamento e superidrofilia

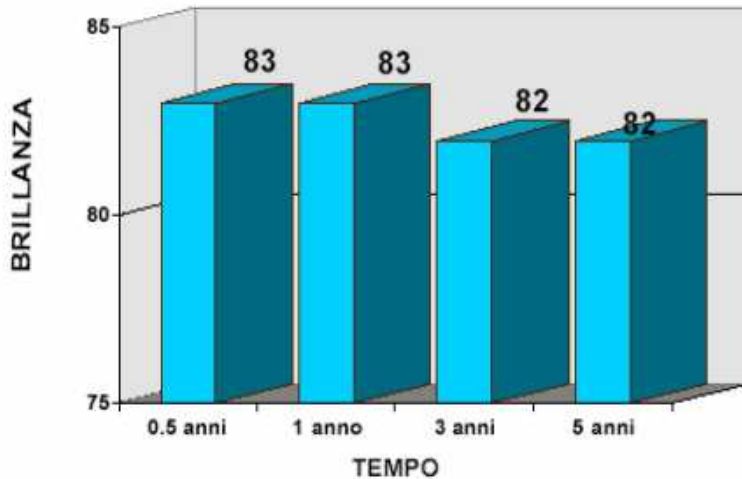
L'aspetto estetico di una costruzione, di un manufatto, è in gran parte determinata dal suo grado di conservazione nel tempo. Un edificio esposto alla quotidiana aggressione delle sostanze inquinanti presenti nell'aria, soprattutto in ambito urbano, provoca una pressoché immediata alterazione del colore delle superfici e a lungo andare anche il loro fisico deterioramento. La fotocatalisi risolve questo problema.

I manufatti di cemento contenenti biossido di titanio in formula specifica, trattati con inquinanti organici colorati e successivamente sottoposti a irraggiamento adeguato, hanno dimostrato, anche dopo cicli ripetuti, che le superfici recuperavano in breve tempo il loro aspetto originario, confermando che le superfici fotocatalitiche mantengono le caratteristiche colorimetriche nel tempo, anche in presenza di forti inquinanti. La figura di seguito mostra il processo di autopulizia del cemento fotocatalitico confrontato con un cemento tradizionale. Entrambi sottoposti a una simulazione di sporcamento (Colorante *Rodamina B*) solo il cemento fotocatalitico dopo 60 ore di irraggiamento è in grado di tornare al grado di bianco iniziale.



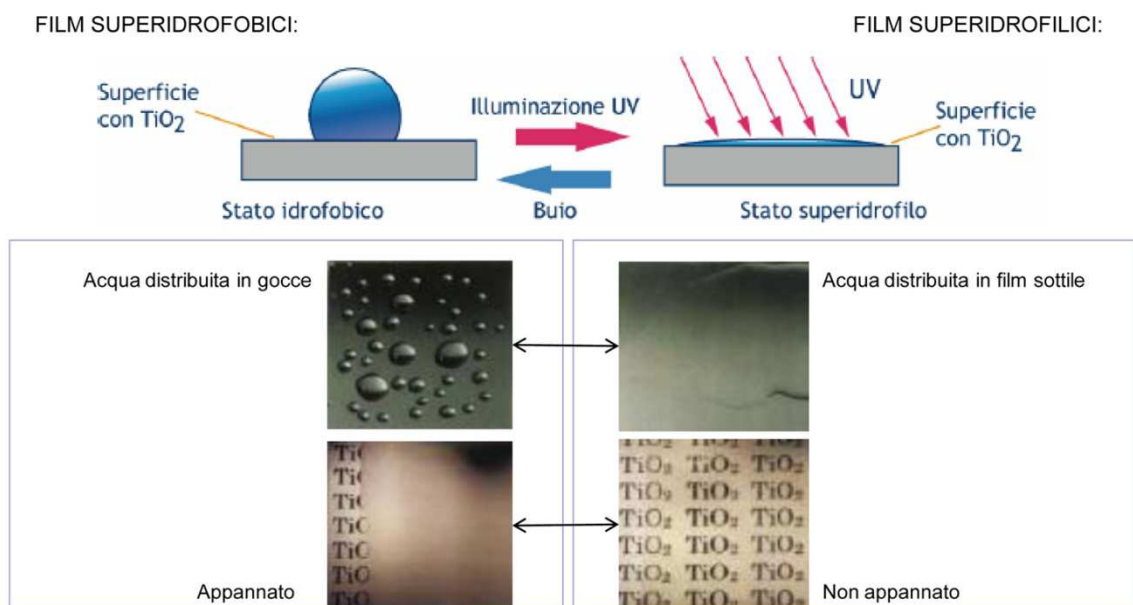
**Figura 17** - Grado di brillantezza in funzione del tempo del cemento fotocatalitico confrontato con un cemento tradizionale [5]

Tale significativo risultato in ambito sperimentale porta a garantire un'efficacia fotocatalitica che non si riduce nel tempo, ma rimane pressoché eterna. In figura si riporta una simulazione di attività fotocatalitica in un periodo di cinque anni. L'efficacia è dimostrata essere inalterata nel tempo.

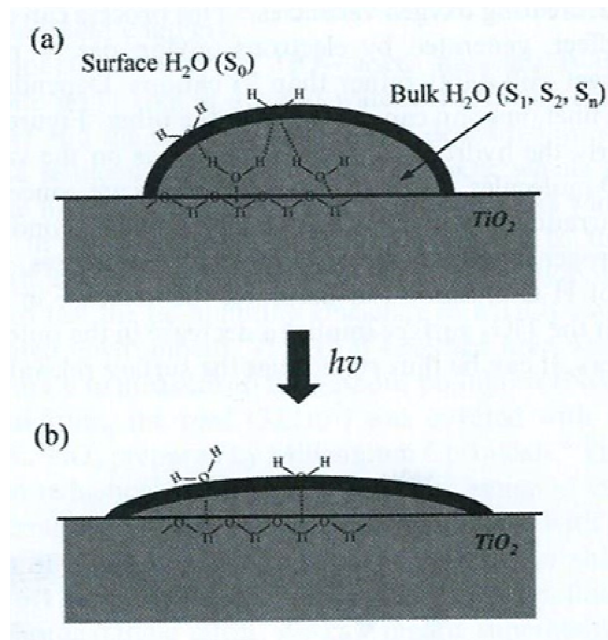


**Figura 18** - Simulazione di attività fotocatalitica in un periodo di cinque anni. [5]

L'antisporcamento è in gran parte garantito da una fondamentale proprietà del  $\text{TiO}_2$ , la superidrofilia, proprietà scoperta casualmente durante un esperimento portato avanti dal laboratorio di Toto, Inc., in 1995.



**Figura 19** - Superidrofilia indotta dal  $\text{TiO}_2$  irradiato da raggi UV - [78]



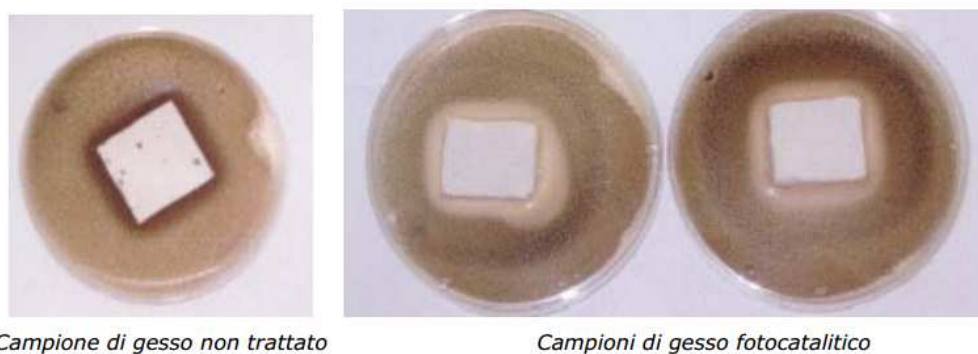
**Figura 20** - Effetto della superidrofilia, schema della formazione di goccioline di acqua sulla superficie in TiO<sub>2</sub>: (a) prima e (b) dopo l'irradiazione con luce UV - [1] e [46]

Quando le goccioline di acqua si depositano su una superficie trattata con TiO<sub>2</sub>, esse generano un angolo di contatto di numerose decine di gradi. Sotto irradiazione UV l'acqua inizia ad esibire un decremento dell'angolo di contatto, fino al raggiungimento dell'angolo zero dopo un pò di tempo, ovvero la superficie è diventata superidrofila. L'idrofilia del TiO<sub>2</sub> impedisce l'adesione di composti grassi, rendendo tale superficie molto facile da pulire, impedisce l'effetto appannamento sui vetri, evita la formazione di condensa e di cristalli di ghiaccio che decrementano la trasparenza delle superfici vetrate.

Le superfici possono avere un più sviluppato carattere fotocatalitico rispetto a quello superidrofilo e vice versa: ciò dipende dalla composizione del materiale e dal processo di produzione. Un esempio è la presenza di SiO<sub>2</sub> che migliora largamente le proprietà idrofile del TiO<sub>2</sub> e incrementa la durata di tale proprietà anche dopo molti giorni di assenza di raggi UV.

### 1.5.4 Antibattericità

L'efficacia fotocatalitica è stata dimostrata anche nei confronti dell'aggressione di batteri, muffe, funghi, microrganismi. Presso i laboratori della sezione di microbiologia della EURO QUALITY SYSTEMS S.r.l. sono state effettuate prove microbiologiche su una superficie fotocatalitica per testare la sua capacità di contrastare lo sviluppo microbico una volta applicato su una superficie muraria. Come metodologia di riferimento è stato utilizzato il metodo ASTM 3273-82 specifico per le muffe, estendendo la valutazione anche ad altri microrganismi, impiegando quindi oltre ad *Aspergillus niger* (muffa), anche *Candida albicans* (lievito), *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (batteri). Per l'esecuzione del test, il prodotto fotocatalitico in esame è stato applicato su lastre di gesso da circa 3 x 3 cm e di 3 mm di spessore, queste lastre sono state appoggiate sulla superficie di un terreno adatto alla crescita dei microrganismi, intorno alla lastra è stato deposto un secondo strato di terreno contenente i microrganismi citati. La stessa operazione è stata effettuata con lastre di gesso non trattate. Tutte le piastre contenenti i terreni di coltura sono state esposte alla luce naturale di una finestra in appositi contenitori trasparenti, per permettere il passaggio della luce. I primi risultati ottenuti sono presentati nelle fotografie fatte alle piastre con le colture microbiche dopo 10 giorni.



**Figura 21** - Campione di gesso non trattato a sinistra e campioni di gesso fotocatalitico a destra, entrambi circondati da un terreno adatto alla crescita dei microrganismi - [5]



Campione con vernice tradizionale



Campione verniciato con idropittura fotocatalitica

**Figura 22** - Campione di gesso con vernice tradizionale a sinistra e campione verniciato con idropittura fotocatalitica a destra immersi in uno strato di terreno adatto alla crescita dei microrganismi - [5]

Si può notare che nelle piastre che contengono le lastre di gesso non trattate i microrganismi sono cresciuti sulla superficie del terreno di coltura fino al bordo della lastra, e in alcuni casi (*Aspergillus niger*) si può notare un inizio di crescita anche sul pezzo di gesso. Si nota invece che nelle piastre che contengono le lastre di gesso trattate con catalizzatore i microrganismi non si sono sviluppati per un certo tratto intorno alla lastra mostrando un alone uniforme di inibizione della crescita esercitata dalla reazione fotocatalitica.

Nell'immagine di seguito si nota invece come una semplice mela sia in grado di dimostrare l'efficienza antibatterica dei prodotti fotocatalitici. Nella prima immagine una mela è inserita in un sacchetto di plastica con un campione di materiale fotocatalitico e lasciata per un mese alla luce naturale proveniente dalle finestre di un appartamento. Nella seconda immagine si nota come dopo lo stesso periodo di tempo, la mela senza l'aiuto della fotocatalisi marcisca inesorabilmente per effetto della naturale aggressione da parte dei batteri che si sviluppano nell'ambiente.





**Figura 23** - Immagine a sx: una mela è inserita in un sacchetto di plastica con un campione di materiale fotocatalitico e lasciata per un mese alla luce naturale proveniente dalle finestre di un appartamento. Immagine a dx: dopo lo stesso periodo di tempo, la mela senza l'aiuto della fotocatalisi marcisce inesorabilmente per effetto della naturale aggressione da parte dei batteri che si sviluppano nell'ambiente. [5]

## **1.6 L'impatto ambientale della reazione chimica della fotocatalisi<sup>[5]</sup>**

Poiché in natura nulla si crea e nulla si distrugge, anche la reazione fotocatalitica presenta dei residui che derivano dalla sua azione ossidante. Il CNR ha valutato le caratteristiche dei residui generati dalla fotocatalisi di inquinanti presenti nell'aria. Generalmente i composti che derivano dalla trasformazione degli inquinanti sono sali minerali e calcare, prodotti in quantità minima (parti per miliardo) invisibili, innocui e facilmente dilavabili da piogge.

### *1.6.1 Biossido di azoto*

La degradazione del biossido di azoto forma essenzialmente nitrati solubili in acqua e, eventualmente nitriti. La quantità formata di queste specie è molto contenuta per cui esse non costituiscono problema per le acque dilavate. Nel caso di manufatti non esposti, le molecole di nitrato di calcio, risultanti dalla reazione di fotossidazione, rimangono nella superficie fotocatalitica come sostanze inerti.

### *1.6.2 Formaldeide*

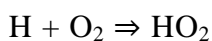
La formaldeide viene degrada a monossido di carbonio oppure a biossido di carbonio. Causa la concentrazione relativamente bassa di formaldeide, anche le concentrazioni dei prodotti formati saranno molto basse ed inferiori di circa 100 volte a quelle normalmente presenti nell'ambiente. L'eventuale ossidazione di formaldeide porterebbe alla formazione di biossido di carbonio ed a tracce di acido formico che sarebbero comunque assorbite dal substrato alcalino della superficie fotocatalitica.

### *1.6.3 Biossido di Zolfo*

Il biossido di zolfo viene ossidato ad acido solforico, a sua volta immediatamente adsorbito dal substrato alcalino della superficie fotocatalitica. Il risultato è la formazione di solfato di calcio, debolmente solubile in acqua. Il solfato di calcio, comunemente conosciuto come gesso, non costituisce problema per l'ambiente.

### *1.6.4 Monossido di carbonio*

L'ossidazione del monossido di carbonio porta alla formazione di biossido di carbonio, sostanza praticamente inerte. Il monossido di carbonio potrebbe anche essere ossidato dai radicali OH portando alla formazione di radicali idrogeno (H). Tali radicali reagiscono velocemente con l'Ossigeno dell'aria formando radicali idroperossido:



Quest'ultimo radicale possiede proprietà ossidanti molto più spiccate del radicale OH, per cui il monossido di carbonio potrebbe amplificare le proprietà ossidanti della superficie fotocatalitica con evidente aumento della sua capacità depurativa.

### *1.6.5 Benzene*

La degradazione di benzene su superfici fotocatalitiche procede a velocità molto basse stante la scarsa reattività del benzene verso il radicale OH. Le molecole ossidate possono comunque trasformarsi in composti più semplici quali aldeidi od acidi bivalenti che non portano a nessun effetto ambientale. In alternativa, si può ipotizzare che il Benzene possa addizionare radicali OH e trasformarsi quindi in fenolo, sostanza questa solubile in acqua e comunque di scarso interesse ambientale a causa delle basse concentrazioni risultanti.

### *1.6.6 Particolato*

L'evoluzione del particolato sulle superfici fotocatalitiche è ancora oggetto di speculazione scientifica. Con ogni probabilità le particelle che costituiscono il particolato atmosferico vengono attratte sulla superficie a causa della presenza di cariche libere. Una volta sulla superficie, le particelle potrebbero reagire con i radicali liberi o con molecole di acqua e di ossigeno, degradandosi a sostanze organiche ossigenate solubili in acqua. La parte inorganica, costituita da composti già ampiamente ossidati, non dovrebbe invece alterarsi.

Possiamo quindi dedurre che i residui della fotocatalisi possono essere ritenuti assolutamente trascurabili.

# Parte Seconda

*Le applicazioni*

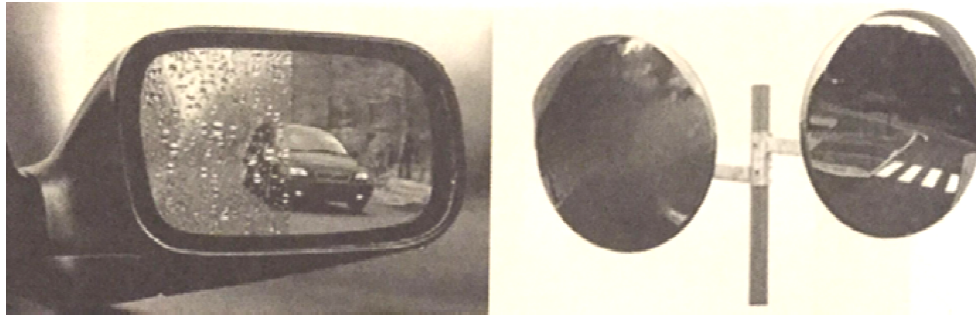


## 2.1 Le applicazioni: generalità

La capacità di degradazione ossidativa dei materiali fotocatalitici li rende facilmente applicabili in diversi settori ambientali, infatti tutte le superfici tendono ad adsorbire entro una certa quantità i composti inquinanti presenti nell'aria, è perciò evidente che realizzare ampie superfici in grado di distruggere gli inquinanti adsorbiti prima che questi possano essere desorbiti e quindi rilasciati nell'aria stessa rappresenta una grande opportunità. Le sostanze organiche contenute nelle microparticelle trasportate dall'aria sono alla base del fenomeno di sporco degli edifici nelle grandi città, esse infatti dopo essersi depositate sulle superfici esterne di palazzi e monumenti, tendono ad accumularsi e a fare da substrato adesivo per altre componenti del particolato aereo. L'esposizione alla luce del sole e diverse reazioni chimiche con altri inquinanti tendono a consolidare questi depositi in strati compatti, rimuovibili solo con onerosi processi meccanici. Le capacità di degradazione ossidativa rendono inoltre possibile la realizzazione di materiali con caratteristiche autopulenti. È per questa ragione che i materiali fotocatalitici si prestano molto bene ad applicazioni in ambito urbano, gallerie automobilistiche, zone aeroportuali, aree industriali, dove lo smog e la concentrazione di agenti inquinanti è elevata. Miscelato all'interno di malte cementizie, composti ceramici e vernici, il  $\text{TiO}_2$  può essere usato come rivestimento o costituente stesso sia delle opere accessorie all'infrastruttura, sia della stessa pavimentazione stradale.

A questa caratteristica va aggiunta la proprietà antibatterica svolta dal biossido di titanio, promossa dalla luce UV, che permette di autodecontaminarsi, di impedire la formazione di colonie batteriche, con proprietà antisettiche e deodoranti. Grazie a questa proprietà, i materiali fotocatalitici trovano applicazione nel campo sanitario e igienico (asili, ospedali, scuole), dove l'aspetto antibatterico assume grande rilevanza. La superidrofilia, che si può esprimere in materiali come vetri e ceramiche trattate con biossido di titanio, permette invece di realizzare superfici antiappannanti, sempre pulite e trasparenti, con applicazioni nel campo della sicurezza. Un'ulteriore possibilità consiste nel realizzare vetrate di edifici autopulenti in cui anche l'acqua pura sia in grado di rimuovere sostanze grasse; questo fenomeno è dovuto sempre all'elevata idrofilia del materiale, che, grazie alla sua affinità estremamente alta per

l'acqua, causa il distacco dei depositi grazie alla penetrazione e all'interposizione dell'acqua nella zona di contatto tra il deposito grasso ed il materiale superidrofilo.



**Figura 24** - La parte destra dello specchietto retrovisore dell'auto e lo specchio stradale curvo di destra sono trattati con  $\text{TiO}_2$  e non esibiscono appannamento o formazione di gocce d'acqua, cosa che non si può dire per i vetri non trattati - [49]

Le applicazioni dei prodotti fotocatalitici per il campo civile ed edile possono essere riassunte in: manti stradali con intasamento fotocatalitico o con strato di rivestimento fotocatalitico, gallerie, masselli autobloccanti, malte e cementi multifunzionali, ceramiche, vetri, pitture.



Attività	Potenziati applicazioni	Potenziati materiali
<b>Fotocatalisi ossidativa di composti organici</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disinquinamento dell'aria da composti volatili organici (Es. composti aromatici)</li> <li>• Autopulizia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiali edili e civili disinquinanti (manti stradali, pitture, ceramiche, cementi, vetri)</li> <li>• Catalizzatori per sistemi attivi di trattamento dell'aria.</li> <li>• Materiali edili autopulenti (pitture, ceramiche, cementi, vetri)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autodisinfezione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiali edili autodisinfezzanti (pitture, ceramiche, cementi, vetri)</li> </ul>
<b>Fotocatalisi ossidativa di composti inorganici</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disinquinamento dell'aria da composti gassosi inorganici (Es. ossidi di azoto)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiali edilizi e civili disinquinanti (manti stradali, pitture, ceramiche, cementi, vetri)</li> <li>• Catalizzatori per sistemi attivi di trattamento dell'aria</li> </ul>
<b>Superidrofilia fotoindotta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Superfici antiappannanti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vetri di sicurezza antiappannanti</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autopulizia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vetri e ceramiche autopulenti</li> </ul>

**Tabella 1** - Potenziali applicazioni ai materiali edili e civili delle diverse attività fotostimolate del biossido di titanio - [2]

<b>Applicazioni orizzontali</b>	Pavimentazioni in calcestruzzo Pavimentazioni in blocchi Tegole per coperture Pannelli di copertura Tegole a base cementizia Coperture vetrate
<b>Applicazioni verticali</b>	Pitture outdoor e indoor Finiture esterne Rivestimenti di pannelli prefabbricati Blocchi per muratura Elementi per l'attenuazione sonora Vetrate

**Tabella 2** - Principali applicazioni del  $TiO_2$  nei materiali da costruzione

## 2.2 Applicazioni in campo stradale

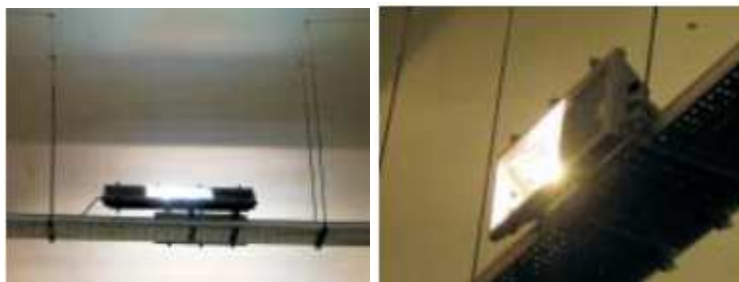
Il rivestimento delle superfici delle opere stradali quali barriere di protezione, pavimentazione stradale, muri di sostegno e pareti interne di gallerie sono solo alcuni esempi di applicazioni dei materiali fotocatalitici in ambito stradale. Il materiale di rivestimento utilizzato consiste generalmente in una pittura fotocatalitica applicata direttamente sulle superfici degli elementi in calcestruzzo.

### 2.2.1 Gallerie

Un esempio è rappresentato dalla Galleria Umberto I, situata nel centro di Roma, uno dei progetti di maggior successo studiati da per snellire il traffico stradale di Roma e costruita all'inizio del XX secolo per collegare via del Tritone con via Nazionale, ai piedi del Palazzo del Quirinale, creando così un collegamento diretto tra Piazza di Spagna e via Nazionale. La Galleria, lunga circa 348 m, larga 17 m e alta 9 m, era in cattive condizioni di sicurezza in termini sia di illuminazione, di impianti elettrici che di manutenzione delle volte; nell'agosto 2007 è stata sottoposta a lavori di restauro per un mese, durante i quali 9.000 m<sup>2</sup> di volta sono stati rivestiti con vernice cementizia a base di TX Aria® - legante specifico prodotto da Italcementi con cui confezionare pitture, malte e rasanti, intonaci, calcestruzzi per manufatti fotoattivi, capaci di abbattere le sostanze nocive prodotte dall'attività umana, fabbriche, automobili, riscaldamento domestico - ed è stato installato un impianto di illuminazione in grado di aumentare i benefici di disinquinamento garantiti da TX Aria®, e contemporaneamente di aumentare la sicurezza della strada.



**Figura 25** - La galleria Umberto I a Roma dopo il restauro [6], [38]



**Figura 26** - Lampade combinate (UV+luce visibile) installate nella galleria [6]

Italcementi ha fatto una campagna di monitoraggio per rilevare la variazione del livello di inquinamento, nello specifico sono state eseguite due campagne di monitoraggio, prima e dopo i lavori di ristrutturazione della galleria, per un periodo di tempo relativamente lungo (tre settimane ogni volta), per poter raccogliere una quantità sufficiente di dati per una corretta valutazione numerica e statistica. I dati ottenuti sono i seguenti:

- valori NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>);
- condizioni climatiche (temperatura, umidità relativa, pressione atmosferica e velocità del vento) e talvolta anche le condizioni di luce all'interno e all'esterno della galleria (UVA, UVB, RAD, Lux);
- veicoli/ora.

Inoltre, per poter effettuare un confronto tra i vari valori medi di NO<sub>x</sub> calcolati in diversi punti della galleria, sono stati elaborati anche i dati ufficiali dell'ARPA Lazio (l'Ente Ufficiale per la Tutela dell'Ambiente di Roma) relativi all'area circostante la galleria. Considerando i valori assoluti calcolati a livello numerico, è stata rilevata una riduzione di NO<sub>x</sub> superiore al 20%. In particolare, al centro della galleria dopo i lavori di ristrutturazione, sono stati calcolati i seguenti valori:

- una riduzione del 25% dei valori di NO;
- una riduzione del 23% dei valori di NO<sub>x</sub>;
- una riduzione del 19% dei valori di NO<sub>2</sub>.

Tuttavia, dato che i valori di inquinamento registrati nella città di Roma nella seconda campagna (settembre-ottobre 2007) sono superiori ai corrispondenti valori di luglio 2007 (secondo l'ARPA), si è calcolato che l'effetto reale di disinquinamento indotto dal sistema (vernice + impianto di illuminazione) è maggiore dei valori sopra citati (del 20-25%).

### *2.2.2 Pavimentazioni con masselli autobloccanti*

L'integrazione tra materiali fotocatalitici e la superficie della pavimentazione stessa ha portato alla realizzazione di pavimentazioni con elementi fotocatalitici prefabbricati costituiti da masselli autobloccanti. L'azione antinquinamento del materiale viene in questo modo esplicata direttamente nelle zone urbane maggiormente sensibili. Tale soluzione innovativa risulta particolarmente indicata in ambito urbano, nei centri storici e in zone di pregio architettonico, oltre che in corrispondenza delle aree pedonali.

La società italiana per la produzione di materiali in calcestruzzo per applicazioni nell'edilizia civile, agricola e industriale, la Paver Costruzioni, ha messo a punto una innovativa gamma di masselli autobloccanti, il sistema BIOTi Ecopav, che sfrutta le proprietà del  $\text{TiO}_2$  come agente fotocatalitico.

La società ha stimato che  $1\text{m}^2$  di superficie BIOTi Ecopav purifica  $50\text{ m}^3$  di aria all'ora, con una riduzione dell' 80% di  $\text{NO}_x$  in sole due ore.

I vantaggi reali e immediati di una pavimentazione in masselli autobloccanti fotocatalitici sono quelli classici della fotocatalisi:

- antinquinamento
- autopulente
- mantenimento dei colori originali nel tempo
- antimuffa
- facile eliminazione dello sporco

 Pavimentazione **non** BIOTi



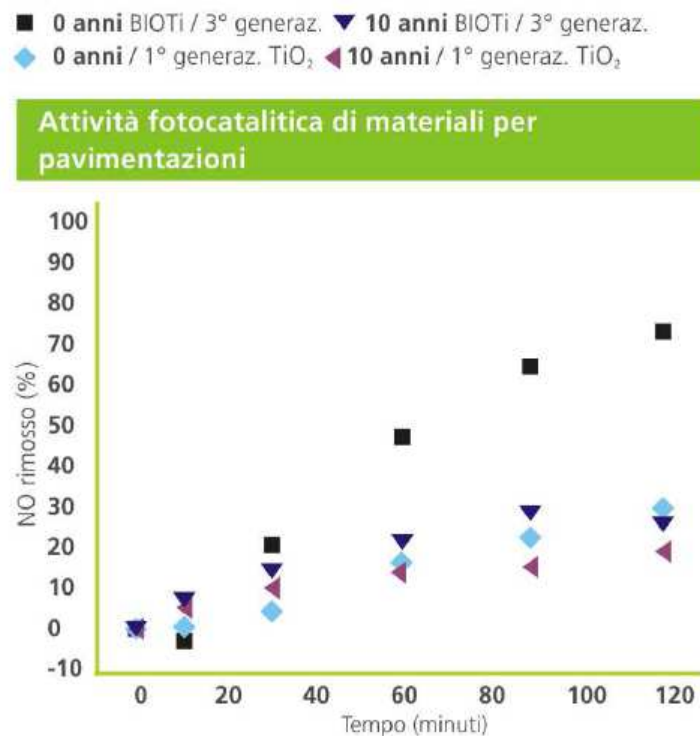
 Pavimentazione **BIOTi**



**Figura 27** - Confronto tra pavimentazione con BIOTi e senza BIOTi: la prima presenta mantenimento dei colori nel tempo, riduzione della presenza di muschi e una forte riduzione dell'accumulo di sporco - [47]

Sono state eseguite, a cura del Dipartimento di Chimica - Università degli studi di Ferrara, prove di conversione fotocatalitica di NOx in aria su campioni siglati Paver. Le misure di abbattimento degli NOx sono state eseguite utilizzando la modalità del ricircolo come di seguito specificato. Un volume di 23 litri di aria con umidità nell'intervallo 45-60% e contenente una miscela di NOx con concentrazione circa 0.6 ppm (50% NO<sub>2</sub> e 50% NO), veniva fatto ricircolare (5 litri/min) per mezzo di una pompa a membrana attraverso una camera di reazione dove era posizionato il

campione avente area geometrica di 25 cm<sup>2</sup>. La temperatura all'interno del reattore era mantenuta tra 26 e 27°C. Il campione è stato illuminato utilizzando come sorgente una lampada Vitalux della Osram con potenza di 300 W posizionata ad una distanza tale dal campione in modo che la densità di potenza radiante media della luce fosse tra 300 e 400 nm. In figura si mostra, in funzione del tempo, i risultati riguardanti l'abbattimento percentuale di NOx generato da una pavimentazione con BIOTi di 3° generazione o di 1° generazione avente un'età di 0 oppure di 10 anni.



**Figura 28** - Risultati riguardanti l'abbattimento percentuale di NOx generato da una pavimentazione con BIOTi di 3° generazione o di 1° generazione avente un'età di 0 oppure di 10 anni, in funzione del tempo - [47]

### 2.2.3 Pavimentazioni fotocatalitiche in conglomerato bituminoso

Global Engineering [15], centro d'eccellenza internazionale che opera nell'ambito dei servizi per la realizzazione di grandi infrastrutture e per il miglioramento della qualità ambientale, ha ideato e sperimentato diverse tipologie pavimentazioni stradali a base bituminosa, suddivise sulla base della loro modalità di posa in opera e della loro funzione strutturale o non:

- Ecorivestimento pavimentazione:

La Pavimentazione fotocatalitica è un prodotto premiscelato in polvere composto da cemento fotocatalitico di colore chiaro, inerti silicei di granulometria selezionata e additivi speciali. È un prodotto pronto all'uso, da mescolare solo con 20 % di acqua, distribuito e immagazzinato a secco, che una volta impastato accuratamente con acqua, dà luogo ad una malta adesiva che può essere applicata sulle superfici di:

- Pavimentazioni stradali in asfalto o in calcestruzzo
- Parcheggi, piazzali, piste ciclabili, marciapiedi
- Balconi, pensiline, muri
- Elementi prefabbricati in calcestruzzo
- Calcestruzzi a vista.

Per assicurare una buona adesione, particolare cura deve essere dedicata alla preparazione del sottofondo: la superficie da trattare deve essere perfettamente pulita e solida, priva di polvere, acqua, grassi e materiali incoerenti; i sottofondi devono essere irruviditi. Una volta preparata la miscela con l'aggiunta del giusto quantitativo di acqua, si stende la malta con una spatola o con macchinari industriali a spessore sottile, raccomandato 1.5 mm circa; si attendono almeno 5 ore, in condizioni meteo normali, prima di consentire di nuovo la percorribilità della superficie trattata e 12 ore per la carrabilità di autoveicoli.

- Ecorivestimento pavimentazione strutturale fotocatalitica:

La pavimentazione strutturale, adatta per traffico intenso/pesante, presenta invece una metodologia di applicazione a se stante che coincide con la preventiva scarnificazione del substrato per uno spessore di 2 cm, un'applicazione di una rete metallica (o in fibra di vetro), la stesura di un fondo di coesione efficace e la successiva applicazione del rivestimento fotocatalitico in spessore maggiore (circa 1 cm).

- Ecopolvero

Lo spolvero al quarzo è una miscela elaborata di cemento, quarzo e catalizzatori fotocatalitici per pavimentazioni additivi selezionati. La miscela viene spruzzata su una superficie in calcestruzzo adatta ad accoglierla, rifinita e livellata e subito prima della completa asciugatura del fondo sul quale verrà applicata. Trattasi in questo caso di una sorta di rifinitura fotocatalitica che risulta essere adatta per quelle



pavimentazioni industriali soggette a forti sollecitazioni, essendo una pavimentazione dotata di ottima resistenza meccanica.



**Figura 29** - Esempio di stesura di composti fotocatalitici su asfalto [40]

- Ecodrenante fotocatalitico

Sono pavimentazioni drenanti fotocatalitiche costituite da un conglomerato cementizio, drenante, fonoassorbente, fotocatalitico realizzato con cemento e inerti, dello spessore di 21 cm. Esso è caratterizzato dalla presenza di alveoli passanti che assicurano il drenaggio verticale di 25 litri/minuto di acqua attraverso una superficie orizzontale di un decimetro quadrato, dotato di forte potere fonoassorbente e di proprietà fotocatalitiche finalizzate alla riduzione degli inquinanti nell'aria.



## **2.3 Applicazioni nell'ambito edile**

### **2.3.1 Materiali cementizi fotocatalitici**

La degradazione degli agenti inquinanti tramite l'azione fotocatalitica può essere sfruttata applicando il  $\text{TiO}_2$  a materiali cementizi. Questi materiali cementizi modificati sono già stati largamente sperimentati: si sono realizzati qualche centinaia di metri quadrati di pavimentazione con questi materiali in Giappone e alcuni calcoli in Harris Country in Texas hanno stimato che un'area realizzata con questa tecnologia, è in grado di abbattere una tonnellata di  $\text{NO}_x$ , assumendo comunque una durata della pavimentazione molto limitata (5 anni). La rivoluzione in campo edilizio comunque si è avuta con la produzione dei primi cementi e dei leganti fotoattivi, come il cemento additivato con TX Active il principio attivo brevettato da Italcementi, industria bergamasca leader del settore, che dopo lunghi anni di ricerca ha messo sul mercato un prodotto che ha ricevuto riscontri positivi anche da organi di certificazione internazionali come il LEED.

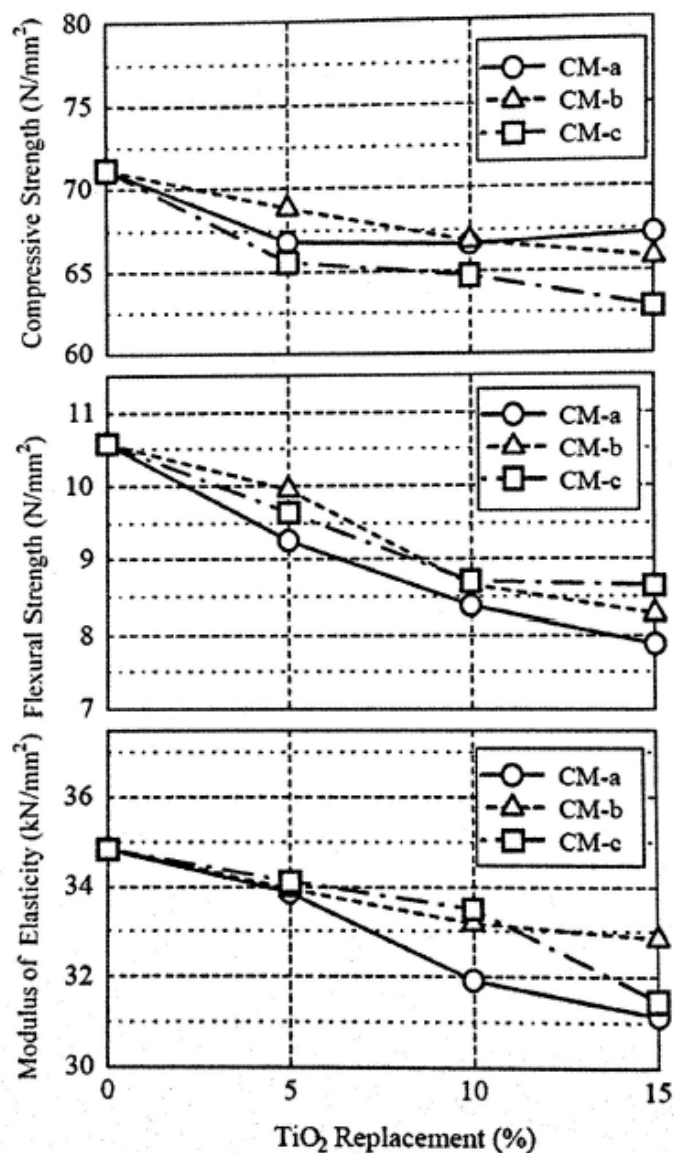
I materiali cementizi possono essere modificati tramite l'aggiunta di  $\text{TiO}_2$  semplicemente aggiungendo a secco una certa quantità del semiconduttore. La percentuale in peso del  $\text{TiO}_2$  varia dal 0.1% al 50% rispetto al legante. Il materiale che ne deriva viene generalmente applicato solo come strato esterno superficiale del calcestruzzo, con uno spessore di circa 1 cm.

Per quanto riguarda invece un intonaco fotocatalitico, esso è a base di calce e cemento contenente in massa un fotocatalizzatore in grado di ossidare, in presenza di luce e aria, le sostanze inquinanti presenti nell'ambiente. Viene applicato come rivestimento superficiale ed è pronto all'uso, da mescolare solo con circa 19 % di acqua. Si applica come un normale intonaco e secondo la granulometria dell'inerte può essere fino o grosso, e a seconda dell'applicazione può essere utilizzato come rasante.

Le sperimentazioni condotte da Italcementi hanno mostrato come, sia in termini di brillantezza e colore sia in termini di ossidazione degli agenti inquinanti, l'anatasio è da preferirsi rispetto alle altre forme cristalline del  $\text{TiO}_2$  poiché più attivo, sebbene anche il mescolamento della fase rutilo e anatasio lavora molto bene, a patto che sia presente almeno il 25% di anatasio.

La relazione tecnica del CNR "*Malte cementizie fotocatalizzate (ecorivestimento) per la riduzione dell'inquinamento atmosferico*", 20 Mar. 2003 [41] spiega che tra i materiali fotocatalitici più studiati ed usati, il Biossido di Titanio presenta caratteristiche molto peculiari che lo rende molto adatto alla preparazione di malte cementizie. Dai dati quantitativi ottenuti in una serie di esperimenti, la capacità di depurazione dell'ecorivestimento in malta cementizia fotocatalitica è stato provato essere molto elevata. Si può infatti prevedere una capacità di depurazione, almeno per gli Ossidi di Azoto valutabile in 30 T/anno per Km<sup>2</sup> di rivestimento. Poiché, ad esempio, nell'area omogenea di Milano si stimano ratei di emissione annui di circa 13.000 T/anno (Stima 1998), appare evidente che la disponibilità di superfici con fotocatalizzatori potrebbe determinare condizioni particolarmente favorevoli alla rimozione degli ossidi di azoto fino a livelli compatibili con gli standard di qualità dell'aria.

È altresì necessario tenere in considerazione come i parametri meccanici del calcestruzzo fotocatalitico possano variare a causa dell'aggiunta di TiO<sub>2</sub>. In figura si mostra come incrementando la quantità del semiconduttore in una malta cementizia, tutte le proprietà meccaniche peggiorano gradualmente ma sono comunque ancora adeguatamente performanti in relazione alle sue applicazioni pratiche.



**Figura 30** - Resistenza a compressione ( $\text{N/mm}^2$ ), resistenza a flessione ( $\text{N/mm}^2$ ) e modulo di elasticità ( $\text{kN/mm}^2$ ) in funzione della percentuale di  $\text{TiO}_2$  in malte cementizie; CM-a, CM-b, CM-c si riferiscono a diverse forme di  $\text{TiO}_2$ , polvere o sospensione colloidale - [1]

Le tre differenti curve si riferiscono all'anatasio nella forma di polvere aggiunta a secco alla malta, con particelle aventi un diametro medio di 7 nm (CM-a) e 21 nm (CM-b), oppure in sospensione colloidale (CM-c) aventi diametro delle particelle di 20nm e densità del 40%. La curva CM-a mostra la miglior performance in termini di assorbimento di  $\text{NO}_x$ , probabilmente grazie alla sua maggiore area specifica. In tale grafico si è utilizzato un cemento Portland con una densità di  $3.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Il costo di calcestruzzi fotocatalitici per componenti edilizie si attesta in media dal 10% al 20% in più di quello per calcestruzzi convenzionali, escludendo però i costi

successivi di manutenzione, sicuramente maggiori per un calcestruzzo tradizionale. Inoltre, avendo necessità di esporre tale componente all'irraggiamento solare diretto, è sempre opportuno impiegarlo per superfici esterne (sono sufficienti pochi millimetri di spessore di calcestruzzo fotocatalitico), mentre tutta la porzione di costruzioni interne o non direttamente irradiate, come gli elementi strutturali, può rimanere in calcestruzzo tradizionale. I cementi fotocatalitici hanno il grande vantaggio di mantenere il loro colore chiaro e brillante per lungo tempo anche in zone molto trafficate e inquinate.

L'utilizzo di cementi fotocatalitici non richiede particolari cautele: la malta e/o il calcestruzzo devono essere confezionati con il giusto rapporto acqua/cemento per massimizzare la resistenza e evitare un eccessivo ritiro; il corretto contenuto di legante e un adeguato mescolamento dei componenti per garantire un colore uniforme; una corretta curva granulometrica; utilizzo di aggregati puliti poiché le particelle di polvere che aderiscono ad essi possono causare il loro distacco dal legante; corretto tempo di mescolamento e di presa-indurimento.

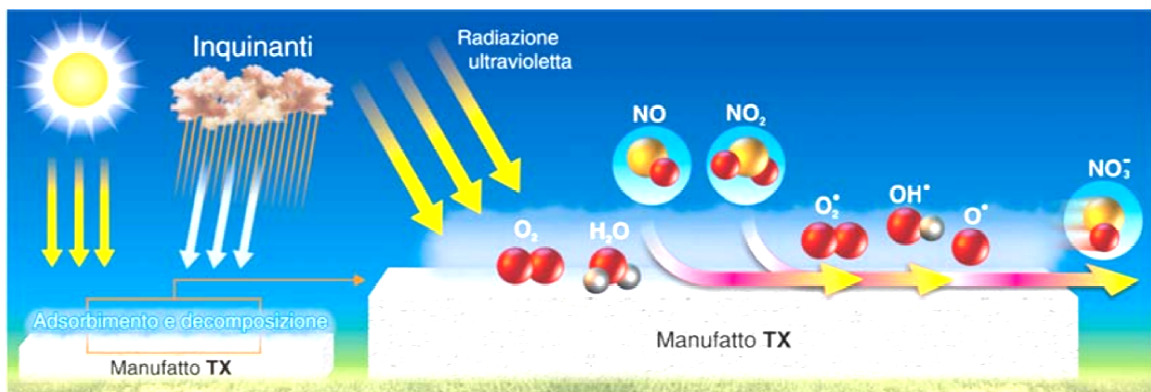
### *2.3.1.1 Italcementi*

La prima opportunità di utilizzare materiali cementizi fotocatalitici risale al 1996, quando Italcementi ha partecipato come sponsor tecnico alla realizzazione della Chiesa Dives in Misericordia dell'architetto statunitense Richard Meier a Roma. Il progetto, che vinse il concorso internazionale "50 Chiese per Roma 2000" promosso dal Vicariato di Roma, era caratterizzato da tre imponenti vele bianche che dovevano essere costituite da elementi prefabbricati in calcestruzzo. Una struttura di un tale prestigio architettonico e significato simbolico richiedeva l'uso di un calcestruzzo straordinario, che fosse non solo in grado di fornire elevate prestazioni di resistenza e durevolezza, ma anche caratterizzato da un colore bianco di impareggiabile brillantezza e di una capacità di mantenere il suo aspetto estetico inalterato nel tempo. Per la prima volta veniva così applicato il principio TX Active®, nella forma di TX Arca®.



**Figura 31** - Chiesa Dives in Misericordia, a Roma - [6]

TX Active è presentato da Italcementi come il perfetto mezzo per ottimizzare la durabilità estetica di elementi realizzati in cemento. Una volta che il cemento bianco si è indurito, nella forma di malta o di calcestruzzo, le nano-particelle fotocatalitiche contenute all'interno sono in grado di ossidare inquinanti organici e inorganici grazie alla presenza di aria e luce. Gli inquinanti che possono facilmente entrare in contatto con la superficie del cemento come ad esempio gas di scarico delle automobili, emissioni dovute ai sistemi di riscaldamento, emissioni di industrie chimiche, pesticidi, non vengono assorbiti in maniera permanente nel TX Active poichè vengono ossidati in diossidi di carbonio. Inoltre, gli inquinanti liquidi organici non aderiscono alla struttura ma vengono dilavati dalla pioggia grazie alla proprietà di superidrofilia indotta dalla luce.



**Figura 32** - Funzionamento di un manufatto TX Active [6]

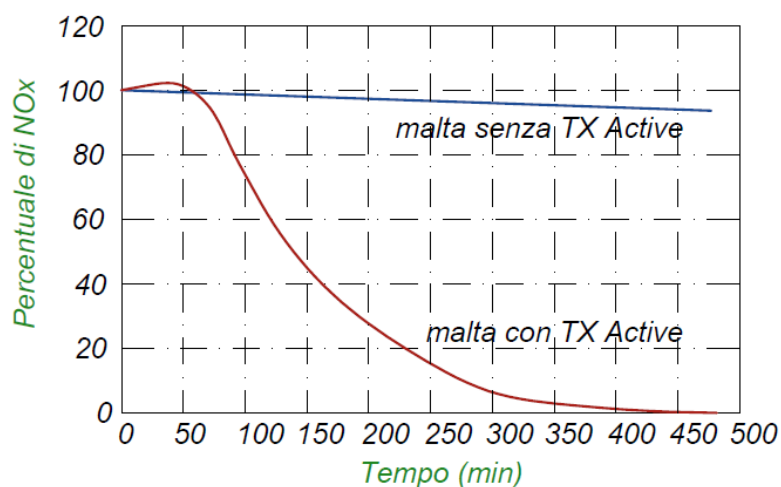
Di seguito si riportano alcuni dei prodotti di Italcementi a base di TX Active:

### *TX Aria®*

È il legante specifico con cui confezionare pitture, malte e rasanti, intonaci, calcestruzzi per manufatti fotoattivi, capaci di abbattere le sostanze nocive prodotte dall'attività umana, fabbriche, automobili, riscaldamento domestico. TX Aria® trova applicazione in strutture orizzontali (pavimentazioni in calcestruzzo, pavimentazioni in masselli autobloccanti, rivestimenti stradali, tegole in materiale cementizio, vernici per segnaletica stradale), in strutture verticali (rasanti e intonaci, pitture ementizie, pannelli prefabbricati) e in galleria (barriere di sicurezza e antirumore in calcestruzzo). È particolarmente adatto in zone urbane e aree altamente inquinate.

### *TX Aria: abbattimento dell'inquinamento*

Per quanto riguarda la prova dell'efficacia dell'abbattimento degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) viene svolta in una camera di un volume prestabilito in cui viene immesso l' $\text{NO}_x$ , che viene poi diluito con aria per raggiungere una certa concentrazione inquinante. Questo tipo di prova è stata unificata sia in Italia (UNI) che a livello internazionale (ISO – con l'impiego di diverse condizioni di prova). L'efficacia contro i gas  $\text{NO}_x$ , è stata dimostrata anche in occasione del Progetto PICADA con prove svolte presso il laboratorio Europeo di Ispra (Italia), all'interno di una camera Indoortron (camera ambientale con accesso alle persone caratterizzata da parametri controllati in termini di temperatura, umidità relativa, qualità dell'aria e tasso di ricambio dell'aria, allo scopo di studiare le fonti di inquinamento interno da parte dei VOC), e con campagne di monitoraggio sul campo, dove è stato usato un approccio simile a quello utilizzato in laboratorio.



**Figura 33** - Fonte dati: Italcementi [6]

In collaborazione con l'Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Chimica, diretto dal Prof. Luigi Campanella, è stata valutata l'azione di TX Active®, sull'abbattimento della tossicità del PM10. Del materiale particolato fine, prelevato in varie zone di Roma, è stato in parte posto in incubatrice in presenza di lieviti e, un'altra parte, in incubatrice con lieviti e in presenza di uno strato di TX Active® attivato da una lampada UV. L'esperimento aveva l'obiettivo di verificare l'abbattimento della componente organica, nel campione trattato con TX Active®. Si è constatata un'effettiva riduzione della tossicità di questo pericoloso inquinante ambientale:

Tempo di trattamento del PM10 con pittura fotocatalitica ed UV (ore)	Tossicità % del PM10 trattato *	Tossicità % del PM10 in partenza	Abbattimento o tossicità %	Riduzione della tossicità
48	9±2	15±2	34±12	6±4
72	9±3	19±5	44±20	10±4
96	12±2	20±3	39±13	8±3

\* (trattamento con UV e pittura cementizia fotocatalitica contenete TX Active)

**Tabella 3** - Azione del TX Active contro la tossicità del PM10 - Fonte dati: Italcementi [6]

#### *TX Arca®*

È il cemento conforme ai requisiti della norma EN 197/1 specifico per la realizzazione di opere architettoniche di pregio e utilizzato nella chiesa Dives in Misericordia, a Roma; infatti grazie a questo principio le caratteristiche estetiche dei manufatti in calcestruzzo, prefabbricati o gettati in opera vengono esaltate e conservate nel tempo. I calcestruzzi confezionati con TX Arca® mantengono inalterate le prestazioni fisico - meccaniche dei calcestruzzi tradizionali e offrono, in più, una straordinaria brillantezza e la capacità di "autopulirsi", conservando nel tempo la bellezza originale.

#### *TX Arca: conservazione dell'estetica*

Le prove di laboratorio che hanno dimostrato l'azione pulente si sono basate su esperimenti eseguiti sul campo: sono state sporcate delle mattonelle con inquinanti colorati (rodamina e bromocresolo) e sono state poi esposte a una fonte di luce per un periodo di 100 ore. Sin dalle prime ore i risultati dell'azione fotocatalitica sono

apparsi considerevoli, e dopo una giornata l'indice relativo alla superficie è risultato essere praticamente uguale a quello del campione di riferimento. Dopo 4 giorni tutte le macchie organiche erano state distrutte.

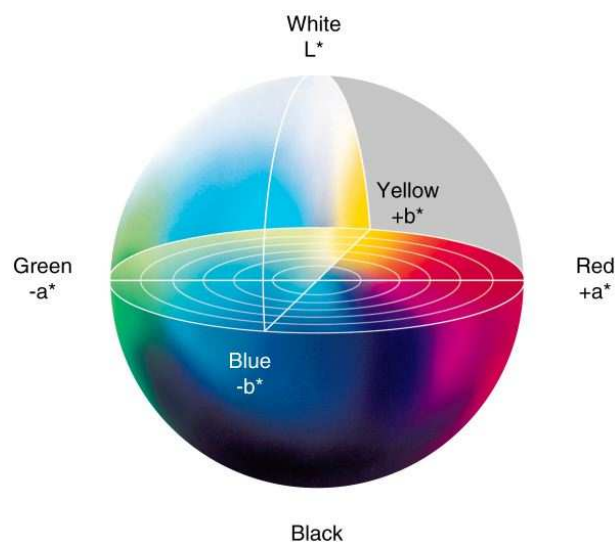
A pari condizioni di luce UV l'azione pulente di TX Arca® dipende dai seguenti parametri:

- *Ambiente:* rappresenta la probabilità che la superficie della costruzione sia macchiata e sporcata.
  - *Ambiente verde:* corrisponde a un edificio che si trova nelle vicinanze di foreste, parchi o in campagna, ecc. In questo caso le macchie e lo sporco sono principalmente di origine biologica e possono essere rimosse tramite fotocatalisi.
  - *Ambiente industriale:* corrisponde a un edificio che si trova nei pressi di aree industriali, impianti chimici o centrali elettriche, fabbriche ecc.. In questo caso le macchie e lo sporco sono principalmente di origine inorganica (es. polveri minerali, gas di scarico, residui di combustione ecc.) e non possono essere rimossi dalla fotocatalisi. D'altro canto questi composti, come già spiegato prima, utilizzano molecole organiche per attaccarsi alle superfici. Quindi, rimuovendo queste ultime, la capacità di adesione può ridursi considerevolmente.
  - *Ambiente ibrido:* corrisponde a un edificio che si trova in prossimità di città o strade. In questo caso è possibile avere sia composti organici che inorganici all'origine delle macchie.
- *Condizioni di esposizione:* si riferisce all'Umidità Relativa (UR), in funzione della cinetica di proliferazione dei composti imbrattanti di origine biologica.
  - *Condizioni asciutte:* quando l'UR è inferiore al 65%. In questo caso la superficie del calcestruzzo non è esposta alla proliferazione di organismi biologici imbrattanti.
  - *Condizioni umide:* quando l'UR è superiore al 95%. In questo caso la superficie del calcestruzzo è costantemente a contatto con la pioggia o l'acqua, favorendo la proliferazione di organismi biologici imbrattanti.
  - *Condizioni standard:* quando l'UR è compresa tra il 65% e il 95%. In questo caso la superficie del calcestruzzo è a contatto con la pioggia e col cattivo tempo, con una probabilità media di organismi biologici imbrattanti.



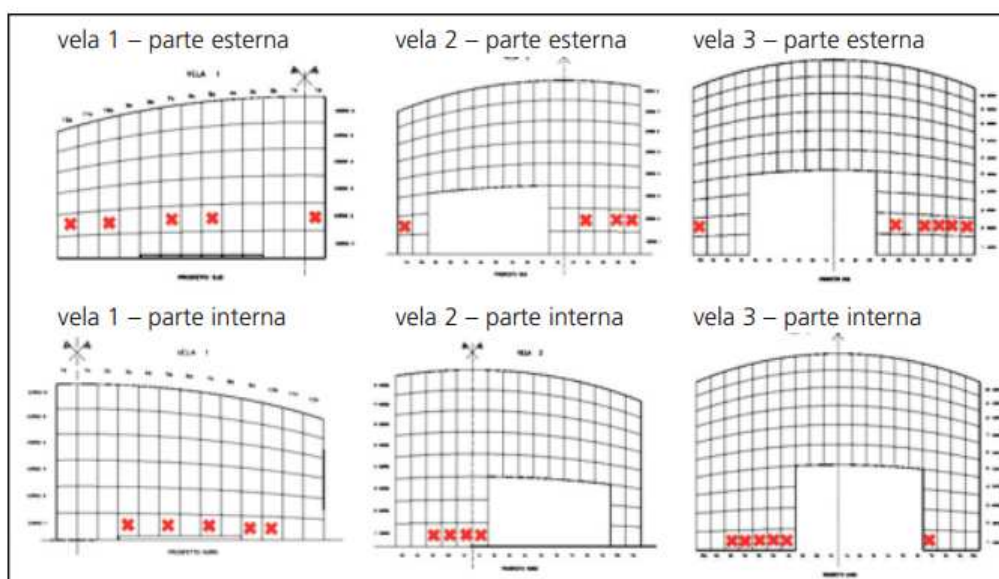
- *Caratteristiche della superficie:* hanno un'influenza diretta sull'accumulo di sporco sia organico che inorganico, che sull'umidità della superficie.
  - Liscia: con questo tipo di superficie l'aderenza è ridotta. Inoltre, l'assenza di rugosità permette alla superficie di asciugare rapidamente, evitando la proliferazione di organismi biologici imbrattanti.
  - Ruvida: con questo tipo di superficie l'aderenza è moderata. Infatti questa leggera rugosità permette alla superficie in calcestruzzo di rimanere umida, favorendo una leggera proliferazione di organismi biologici imbrattanti.
  - Molto ruvida: con questo tipo di superficie l'aderenza è molto forte. La presenza di una superficie molto ruvida favorisce la presenza di umidità e quindi la proliferazione di organismi biologici imbrattanti. Inoltre, la quantità di pasta fotoattiva è limitata, per cui questo tipo di superficie è sconsigliato.

Recentemente è stata monitorata la chiesa Dives in Misericordia, dove è stato utilizzato TX Arca®, per verificare la stabilità prolungata del colore originale. I risultati sia per la chiesa italiana che per la costruzione francese sono eccellenti. Le misurazioni colorimetriche sono state eseguite attraverso il sistema colorimetrico CIE  $L^*a^*b^*$ [23]. Questo metodo permette di determinare quantitativamente la variazione di colore su di una superficie sulla base di parametri colorimetrici. Il parametro  $L^*$  si riferisce alla brillantezza/luminosità, e quindi alla componente bianco/nero (inclusa tra 0 e 100) del colore, mentre  $a^*$  e  $b^*$  indicano la variazione cromatica lungo l'asse rosso-verde e lungo l'asse cromatico blu-giallo.



**Figura 34** - Rappresentazione del sistema colorimetrico CIE  $L^*a^*b^*$  [24]

Nel caso del cemento bianco il parametro più significativo è  $L^*$  che è pari a 0 per il nero e pari a 100 per bianco diffuso. Le misurazioni sono state portate avanti durante la costruzione della chiesa di Dives in Misericordia (nel 2000) fino al 2006 sulle superfici sia esterne che interne dei pannelli selezionati (30 pannelli, corrispondenti a circa il 9% del totale). La differenza di luminosità del colore era bassissima in tutti i punti presi a campione:



**Figura 35** - Mappatura dei rilevamenti per il monitoraggio del colore [6]

	Anno 2000 (periodo di costruzione)	Settembre 2003 (fine del lavori)	Febbraio 2005		Giugno 2006	
			Lato esterno	Lato interno	Lato esterno	Lato interno
L*	91.75	90.81	89.37	90.44	89.68	90.31

**Tabella 4** - valori di L\* corrispondenti alla vela esterna (vela 1) della chiesa di Dives in Misericordia

Il colore bianco è stato preservato per più di 6 anni con una variazione della luminosità del colore di solo l'1%.

Analoghi risultati sono stati ottenuti a Chambéry (Francia) nella Cité de la Musique et des Beaux-Arts: per questo progetto sono stati monitorati 191 punti, distribuiti tra i quattro punti cardinali e i due edifici, a diverse altezze (primo piano e secondo piano); per i rilevamenti è stato utilizzato lo stesso sistema colorimetrico CIE L\*a\*b\* utilizzato per il progetto precedente (la chiesa Dives in Misericordia di Roma). Dopo circa 5 anni di monitoraggio, i risultati ottenuti a Chambéry possono essere considerati eccellenti. I valori registrati per i due edifici rimangono costanti anche in diverse posizioni delle facciate (Ovest/Nord/Est/Sud) e i valori L\* e b\* sono tipici del calcestruzzo alla loppa grigio chiaro.

Così, grazie alle sue straordinarie potenzialità, il cemento bianco contenete TiO<sub>2</sub> (TX Active) fu utilizzato anche per la costruzione della "Cité de la Musique et des Beaux Arts" in Chambéry, Francia (2001) situata in un'area residenziale e composta da due edifici la cui struttura è formata da elementi prefabbricati con funzione portante che compongono l'intelaiatura della facciata a vista, si tratta del centro culturale di riferimento della città di Chambéry.



**Figura 36** - Cité de la Musique et des Beaux Arts, Chambéry, Francia - rispettivamente [6], [25], [26]

Il successo di queste ultime grandi opere incoraggiò la ricerca di nuove applicazioni e, soprattutto, nel campo del disinquinamento, sviluppando nuovi progetti come ad esempio l'aeroporto di Roissy a Parigi e Saint John's Court Hotel a Monte Carlo.

L'aeroporto internazionale di Roissy a Parigi fu progettato dagli architetti Denis Vallode e Jean Pistre nel 2006, l'edificio che si trova all'interno dell'Aeroporto Internazionale Roissy-Charles de Gaulle di Parigi, ospita i prestigiosi uffici di Air France, la compagnia di bandiera francese. Trovandosi in un'area caratterizzata da elevate concentrazioni di idrocarburi prodotti da un continuo traffico aereo, è stata scelta una finitura grezza trattata con TX Active®. Questa scelta è stata determinata dall'esigenza di garantire omogeneità al colore delle facciate nel tempo.



**Figura 37** - Air France headquarters, Roissy-Charles de Gaulle airport, Paris - rispettivamente, Foto © Sébastien Le Clézio / Datagora / Hubstart Paris, [6]

Sulla scia di questa esperienza, Italcementi ha commissionato a Richard Meyer la sede del suo nuovo centro ricerca e sviluppo sito nel polo scientifico del Kilometro Rosso, nei pressi di Bergamo. Anche in questo caso, l'edificio sarà costruito con la tecnologia TX Active, dalla colorazione bianca, tanto cara all'architetto americano.



**Figura 38** - Polo scientifico del Kilometro Rosso, Bergamo , Richard Meier [6]

Tra gli altri progetti realizzati dal gruppo Italcementi con la tecnologia TX Active si ricorda:

- *The Commodore* - Ostenda, Belgio (2005) - Architetto: Luc Declercq - E & L projects:  
Le facciate dei primi sei piani sono state realizzate in calcestruzzo bianco levigato. L'edificio, che si trova in prossimità del mare, è fortemente esposto ad agenti inquinanti organici che diventano particolarmente aggressivi nelle aree umide. Anche in questo caso, l'azione di TX Active® garantisce il mantenimento dell'aspetto estetico dell'edificio.
- *Sede Ciments du Maroc* - Casablanca, Marocco (2005) - Architetto: Rachid Andaloussi:  
L'edificio ospita la sede di Ciments du Maroc, la filiale marocchina del Gruppo Italcementi. La struttura circolare dell'edificio, che richiama il logo a spirale del Gruppo, è stata realizzata in calcestruzzo tradizionale con un rivestimento minerale bianco a base di TX Active®. Soprattutto a queste latitudini, il sole rappresenta il principale alleato nella lotta contro l'inquinamento organico.



**Figura 39** - Sede Ciments du Maroc - Casablanca, Marocco (2005) - [6]

- *The Yoga Studio* - Clarke County, Virginia, USA - Architetto: Jim Burton, AIA - Carter + Burton Architecture :

L'impegno dei clienti e dell'architetto verso la sostenibilità, attraverso l'uso combinato di TX Active® e di altre biotecnologie, ha fruttato all'iniziativa una certificazione LEED Gold al momento del suo completamento nel 2007. Imponenti querce valorizzavano la proprietà quando Paul e Annie Mahon decisero di costruire il centro The Yoga Studio. Tuttavia veri e propri bombardamenti stagionali di ghiande e composti atmosferici imbrattanti, provenienti da un'area barbecue molto frequentata, minacciavano di macchiare le superfici immacolate in calcestruzzo del progetto dell'architetto Jim Burton per questo paradiso di terapia naturale. La soluzione: utilizzare il cemento fotocatalitico TX Active®. Burton richiese l'impiego di TX Active® per i muri esterni in calcestruzzo della struttura e dell'area barbecue. Grazie alle sue capacità autopulenti attivate dalla luce del sole, la scelta si è dimostrata essere una soluzione naturale per costruzioni in ambienti boschivi. Per questo Burton è stato riconosciuto come il primo architetto che ha utilizzato il cemento fotocatalitico su questa sponda dell'Atlantico.





**Figura 40** - The Yoga Studio - Clarke County, Virginia, USA - [26]

- *Altri esempi:*



**Figura 41** - Ilot Mermoz a Maisons (Francia), realizzato con TX Arca - [6]



**Figura 42** - Hotel de Police - Burdeos (Francia), realizzato con TX Arca



**Figura 43** - Iglesia Matrice - Cittanova di Reggio Calabria (Italia), realizzata con TX Arca - [6]

### *2.3.1.2 Kon Corporation*

I materiali cementizi modificati con il  $\text{TiO}_2$ , non sono usati come elementi strutturalmente portanti poiché svolgerebbero la funzione fotocatalitica solo lo strato più esterno, mentre la parte più interna non sarebbe irradiata e perciò non lavorerebbe in maniera fotocatalitica. È per questo motivo che, oltre alla tecnica della sospensione delle particelle fotocatalitiche all'interno della pasta cementizia più esterna del pannello in calcestruzzo, è stata sviluppata anche la tecnica di inserirle in sospensione colloidale sopra al pannello in calcestruzzo ordinario, tramite uno spray di ricoprimento. Questo metodo è stato sperimentato dalla Kon Corporation, una compagnia giapponese fondata all'inizio del ventunesimo secolo che produce soluzioni acquose contenenti il perossido di titanio, sviluppate dalla Saga Prefecture Ceramic Research Lab.

In Tabella si riportano le caratteristiche e il contenuto in peso delle differenti soluzioni prodotte:



Denominazione	Descrizione	Contenuto in peso di TiO <sub>2</sub> (%)
PTA-85	Soluzione acquosa in condizione amorfa	0.85
PTA-170	Soluzione acquosa in condizione amorfa	1.70
TO-85	Soluzione colloidale fotocatalitica attiva	0.85
TO-240	Soluzione colloidale fotocatalitica attiva	2.40
TPX-85	Soluzione colloidale fotocatalitica attiva	0.85
TPX-220	Soluzione colloidale fotocatalitica attiva	2.20
TPX-HL	Soluzione colloidale fotocatalitica attiva	0.85
TPX-VB	Soluzione colloidale ibrida per sterilizzazione	0.85
TPX-AD	Soluzione colloidale ibrida per la riduzione degli odori	0.85
TPX-HP	Soluzione colloidale ibrida per superidrofilia	0.85

**Tabella 5** - Tipologie di soluzioni prodotte dalla Kon Corporation [27]

La scelta del prodotto dipende principalmente nel risultato finale che si vuole ottenere:

- PTA non ha alcuna funzione fotocatalitica a temperatura ambiente finché non viene attivata portandola a temperatura superiore di 250°C. Il sottile strato di soluzione può essere depositato sul supporto cementizio a temperatura ambiente e dopo che si è completamente asciugato, tale strato non può più essere dilavato e dissolto in acqua. PTA-85 è messa in opera con rivestimento spray, mentre la PTA-170 è utilizzata come rivestimento per immersione.
- La serie TO differisce dalla PTA perché contiene cristalli e non forme amorfe. Inoltre essa mostra grandi proprietà fotocatalitiche già dopo essersi asciugata sullo strato di supporto. La serie TO non è però in grado di formare un durevole strato a temperatura ambiente, infatti può essere facilmente scalfito e reso in polvere con l'unghia; se però viene scaldato a alte temperature la sua durezza superficiale può essere facilmente incrementata.
- TPX è una soluzione intermedia tra PTA e TO, ottenuta tramite il loro miscelamento. Il film di ricoprimento in TPX dopo essersi asciugato sul supporto acquista immediatamente caratteristiche fotocatalitiche e durezza

superficiale, proprietà che possono essere incrementate tramite il riscaldamento, ottenendo un film molto stabile nel tempo.

- Le altre soluzioni sono: soluzione attivata dalla luce visibile (TPX-HL), che quindi sfrutta non solo la frazione solare UV, ma anche quella solare, ideale per sterilizzazioni anche in condizioni di buio (TPX-VB), o per distruggere grandi concentrazioni di composti volatili organici (TPX-AD) e, infine, il film ideale per vetri, con la più elevata proprietà di idrofilia (TPX-HP).

## 2.3.2 Vetri fotocatalitici

Il vetro è un antico ma ancora molto interessante materiale, ma il suo interesse è strettamente legato alle sue proprietà ottiche che calano drammaticamente quando la polvere o lo sporco si depositano sopra al materiale; questo spiega il grande interesse dell'industria nel sviluppare vetri che necessitino di bassa manutenzione.

In figura si riporta il frequente caso di vetri appannati a causa di un'elevata concentrazione di vapore nella stanza, tipico di cucine o locali affollati. Nel vetro di sinistra, opportunamente trattato con film in biossido di titanio, questo fenomeno dell'appannamento è assente.



**Figura 44** - Fenomeno di condensa assente su un vetro trattato con  $\text{TiO}_2$  (a sinistra) e presente su uno non trattato (a destra) - [49]

Ma l'applicazione di film fotocatalitici a superfici vetrate presenta almeno due problemi di cui bisogna tenere conto e che invece non sono rilevanti per i materiali ceramici: la presenza del film in  $\text{TiO}_2$  non deve interferire negativamente con le proprietà ottiche tipiche dei vetri: un film ideale deve assorbire gran parte dei raggi UV e trasmettere la luce del visibile come un normale vetro, aspetto fondamentale in particolare per collettori solari, serre e finestre. Bisogna dunque controllare la

trasmissione della luce di un vetro coperto con tale film parzialmente disomogenei o troppo spessi perché a causa di esso il  $\text{TiO}_2$  può generare effetti di dispersione della luce. La bassa trasmissione della luce solare dei vetri fotocatalitici è causata dall'elevato indice di rifrazione.

Sostanza	Indice di rifrazione
Aria	1.0
Acqua	1.3
Quarzo	1.45
Vetro comune	1.58
Biossido di titanio (anatasio)	2.3

**Tabella 6** - Indici di rifrazione di alcune comuni sostanze irradiate da luce del visibile.

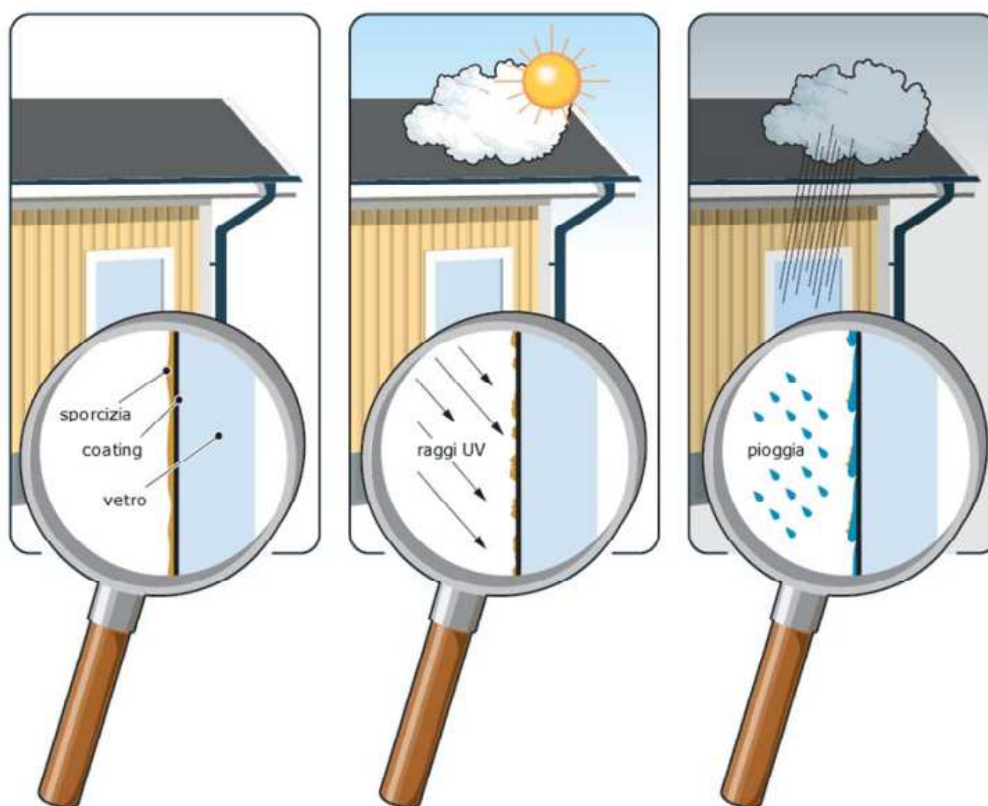
Le proprietà di antidisersione della luce possono essere perseguite realizzando film con doppio strato, controllando la loro porosità, e impiegando sia  $\text{TiO}_2$  che  $\text{SiO}_2$ . Inoltre, il secondo problema è rappresentato dal fatto che la superficie liscia del vetro non garantisce una buona adesione, caratteristica che invece è richiesta per produrre un prodotto commerciale che possa essere lavato per anni senza modificare la sua qualità, è per questa ragione che sono stati messi a punto dei pretrattamenti per incrementare la rugosità superficiale dei vetri prima di depositare il film in  $\text{TiO}_2$ .

### 2.3.2.1 Pilkington

Pilkington, un'azienda sorta 200 anni fa, ha sviluppato nel 2001 una linea specifica di vetri autopulenti, dotati esternamente da un rivestimento permanente che in 3 fasi svolge la sua azione pulente:

- Attivazione del materiale fotocatalitico grazie alla luce UV: dal momento in cui viene installato il film in biossido di titanio necessita di 5-7 giorni di esposizione per essere completamente attivato.
- Decomposizione dello sporco organico riducendo l'aderenza di quello inorganico.

- Le gocce di pioggia si espandono grazie alle proprietà idrofile del  $\text{TiO}_2$  e formano una sottile pellicola liquida che rimuove le particelle di sporco sulla superficie.



**Figura 45** - [18]

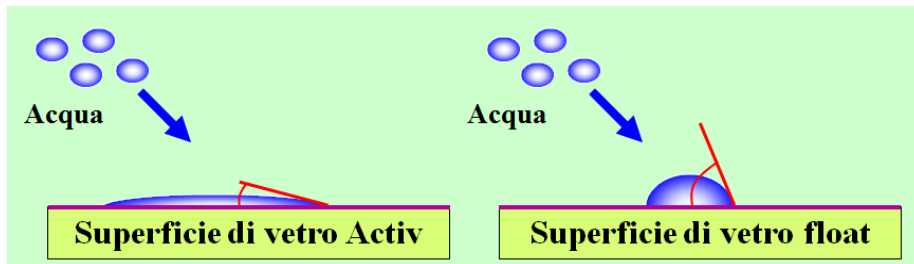
Le funzioni svolte dai vetri autopulenti Pilkington Activ TM sono:

- Decomporre e rimuovere lo sporco organico
- Ridurre l'aderenza dello sporco sulla superficie del vetro
- Ridurre la frequenza di lavaggio
- Respingere l'acqua piovana per avere una maggiore visibilità
- Ridurre le sostanze inquinanti in atmosfera
- Ridurre la condensa esterna nelle vetrate molto isolanti

Il  $\text{TiO}_2$  funziona da catalizzatore, permette le reazioni redox senza mai consumarsi. Quando il  $\text{TiO}_2$  viene colpito dalla luce solare (UV), gli elettroni nell'orbita esterna della molecola vengono resi liberi e la loro presenza permette all'ossigeno di reagire con le sostanze organiche, ossidandole in due componenti innocui:

- $\text{CO}_2$  anidride carbonica
- $\text{H}_2\text{O}$  acqua

Il rivestimento Activ trasforma la superficie del vetro da idrofoba a superidrofila. Questa caratteristica induce lo scorrimento dell'acqua per film sottile e non a gocce, in questo modo non rimangono tracce sulla superficie del vetro.



**Figura 46** - Superidrofilia del vetro Activ a confronto con un vetro float classico - [18]



**Figura 47** - Vetro autopulente Pilkington Activ TM (a destra) a confronto con un vetro standard (a sinistra) durante un temporale (sopra) e 5 secondi dopo la fine della pioggia (sotto), si nota la maggior dispersione delle gocce d'acqua nel vetro Activ TM - [18]



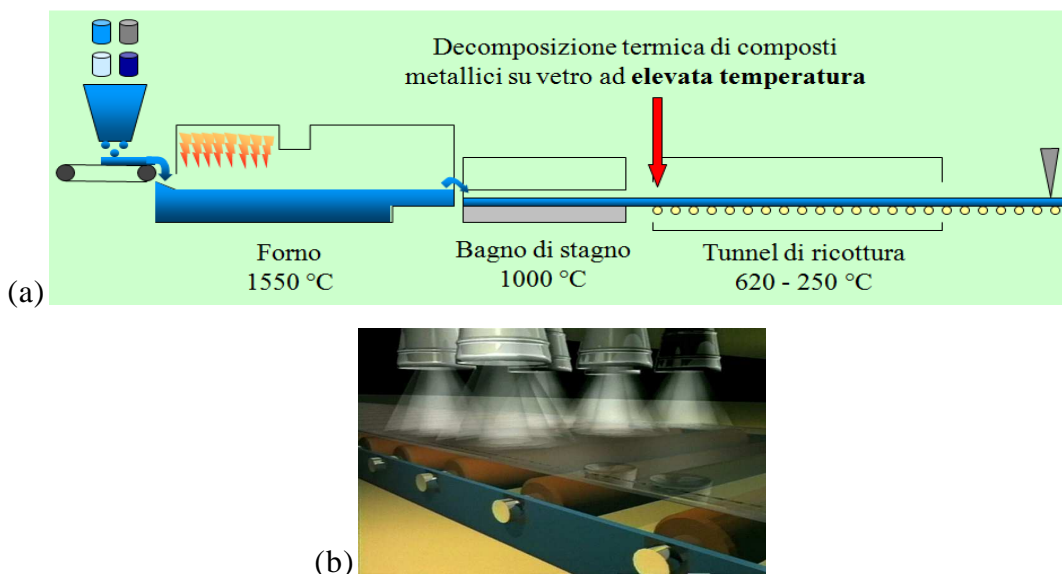
**Figura 48** - Funzionamento del vetro autopulente Pilkington Activ TM: lo scorrimento dell'acqua non avviene "a gocce" ma per film sottile che rimuove le polveri e lo sporco organico decomposto senza lasciare tracce - [18]

La gamma Pilkington Activ è anche in grado di ridurre sensibilmente il fenomeno della condensa. Infatti sulla superficie esterna delle vetrate isolanti ad elevate prestazioni si può verificare il fenomeno della condensa, che ha luogo solo in determinati orari del giorno ed in zone particolarmente fredde. Un rivestimento esterno iperidrofilo riduce il fenomeno della condensa non consentendo la formazione delle goccioline.



**Figura 49** - La vetrata con Pilkington Activ sulla destra della foto mostra la sua caratteristica antiappannamento - [18]

Il rivestimento superficiale in  $TiO_2$  viene applicato tramite pirolisi, processo di decomposizione termochimica dei materiali organici ottenuto mediante l'applicazione di calore. Il processo di pirolisi realizzato ad elevata temperatura introduce legami forti tra deposito e vetro.



**Figura 50** - Schema di un impianto in linea per l'applicazione mediante pirolisi di un rivestimento superficiale a base di biossido di titanio sulla superficie del vetro float (a) con in evidenza la fase della posa dello strato superficiale in  $TiO_2$  nel tunnel di ricottura(b)- [18]



La resistenza superficiale del rivestimento è elevata, pari a quella del vetro. Questi coating resistono anche a trattamenti termici (tempra, curvatura).

I vetri autopulenti sono adatti per qualsiasi applicazione esterna come finestre, verande, facciate, tetti, con un' inclinazione minima di 10° e inclinazione ottimale di 30° per garantire il corretto deflusso dell'acqua. È bene evitare di installarli sotto sporgenze o in posizioni in cui la luce solare e la pioggia non possono raggiungerli.

La gamma dei prodotti Pilkington comprende:

- **Activ™ Clear, vetro chiaro autopulente**, adatto per verande, tetti, lucernari, porte interne o esterne.
- **Activ™ Blue, vetro blu a controllo solare autopulente**, evoluzione dell' Activ™ Clear, offre maggiori qualità estetiche attraverso il suo colore blu e garantisce un miglior controllo solare, che minimizza il guadagno solare respingendo le radiazioni e contribuendo ad eliminare l'abbagliamento. Esso ha un maggiore coefficiente di shading totale (rapporto tra la trasmissione termica solare totale del vetro e quella di un singolo vetro float chiaro spesso 3 mm) rispetto a Activ™ Clear grazie al suo colore più scuro, che permette una migliore regolazione della luce interna anche per lunghezze d'onda elevate della luce. L'assorbimento di raggi UV invece è comunque comparabile con quello di Activ™ Clear.
- **Activ™ Neutral, vetro neutro a controllo solare autopulente**, ideale sia per tetti che per facciate verticali, il suo colore neutro, unito all'aspetto leggermente più scuro fornito dal rivestimento, gli permette di ridurre la trasmissione di calore e di luce solare e lo rende particolarmente adatto in aree molto irradiate dal sole.
- **Activ™ Suncool™, vetro selettivo autopulente (5 versioni)**, è una gamma di vetri a controllo solare con vari gradi di trasmissione luminosa, trasmissione solare ridotta e bassa emissività in un unico prodotto. Le notevoli proprietà di controllo solare dei vetri Pilkington Suncool™ riducono nettamente le esigenze di condizionamento dell'aria e d'illuminazione artificiale all'interno di un edificio, mentre le proprietà di isolamento termico riducono la dispersione di calore fino a 1,0 W/m<sup>2</sup>K in una vetrata isolante standard. Con la loro ampia gamma, i vetri Pilkington Suncool™ rappresentano la scelta ideale



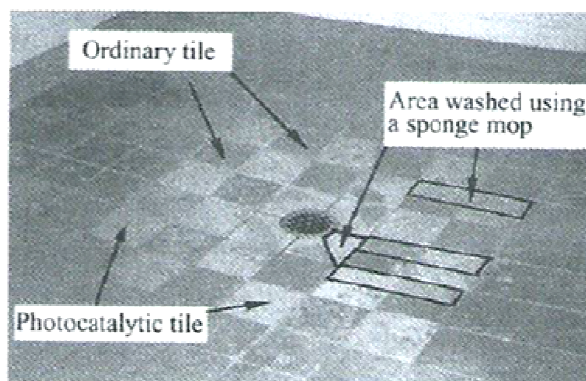
per fornire la massima trasmissione luminosa e comfort termico durante tutto l'arco dell'anno.



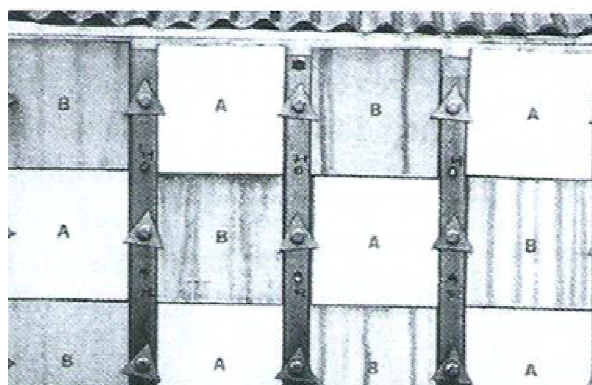
**Figura 51** - Esempi di applicazione dei vetri autopulenti Pilkington Activ<sup>TM</sup> - [18]

### 2.3.3 Materiali ceramici fotocatalitici

Differenti nella composizione chimica, ma simili nell'impiego rispetto ai materiali cementizi fotocatalitici, i materiali ceramici fotocatalitici contenenti  $\text{TiO}_2$  sono già stati ampiamente commercializzati e applicati. La società giapponese Toto Ltd., in stretta collaborazione con il Professore Akira Fujishima, ha registrato circa 270 brevetti nell'ambito della tecnologia fotocatalitica. La sua serie di prodotti Hydrotec - sospensioni acquose contenenti  $\text{TiO}_2$  in polvere o in gel - può essere spruzzato sopra la superficie di una piastrella ceramica e poi scaldato a  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ . Il prodotto ceramico che ne risulta ha maggiori proprietà di superidrofilia e garantisce una degradazione degli agenti inquinanti sia indoor che outdoor.



(a)



(b)

**Figura 52** - Piastrelle ceramiche fotocatalitiche (a) nella pavimentazione di una doccia, e (b) confronto tra un muro esterno con piastrelle dipinte con pittura fotocatalitica e superidrofila (A) e piastrelle dipinte con pittura ordinaria (B)- Fig. (a) [28], fig. (b) [29]

Il trattamento di riscaldamento è essenziale per far sì che le particelle di  $\text{TiO}_2$  aderiscano alla superficie della piastrella. Lo spessore del film di rivestimento ha uno spessore che varia da frazioni di micrometri fino a pochi micrometri.

I rivestimenti ceramici fotocatalitici sono materiali innovativi che sfruttano il principio della fotocatalisi trasformando il materiale inerte per eccellenza come la ceramica, in un materiale attivo in senso ecologico e ambientale.

I vantaggi del prodotto ceramico fotocatalitico possono essere così riassunti:

- Decomposizione di batteri, funghi, alghe, germi e muffe
- Eliminazione degli odori
- Miglioramento del clima interno di una stanza
- Conservazione delle caratteristiche originali della piastrella
- Facile da pulire
- Bassa frequenza di pulizia
- Non tossica
- Eco-compatibile

### *2.3.3.1 Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG*

Il grande successo delle piastrelle fotocatalitiche, a partire dalla loro apparizione nel 1998, ha dato il via a più di 500 progetti e alla loro introduzione nel mercato europeo. La principale azienda europea di produzione di piastrelle ceramiche "Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG" ha introdotto questa tecnologia nel 2000 partendo dall'esperienza di Toto.

Gli ambiti in cui queste piastrelle possono essere applicate sono:

- Campo della ristorazione
- Ambienti medici
- Piscine
- Facciate, muri o pavimenti di edifici



**Figura 53** - Campi di applicazione delle piastrelle HT della Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG [30]

La serie di piastrelle HT prodotte da "Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG" sono integrate dallo strato HT di rivestimento (biossido di titanio), applicato durante la smaltatura della piastrella e successivamente lo strato superficiale del materiale viene cotto a elevate temperature in modo da creare un legame forte e saldo con la piastrella. L'azione fotocatalitica è permanente e attivata da raggi UV, coinvolgendo ossigeno, luce e umidità. Le molecole di ossigeno una volta attivate forniscono le basi per l'effetto HT.



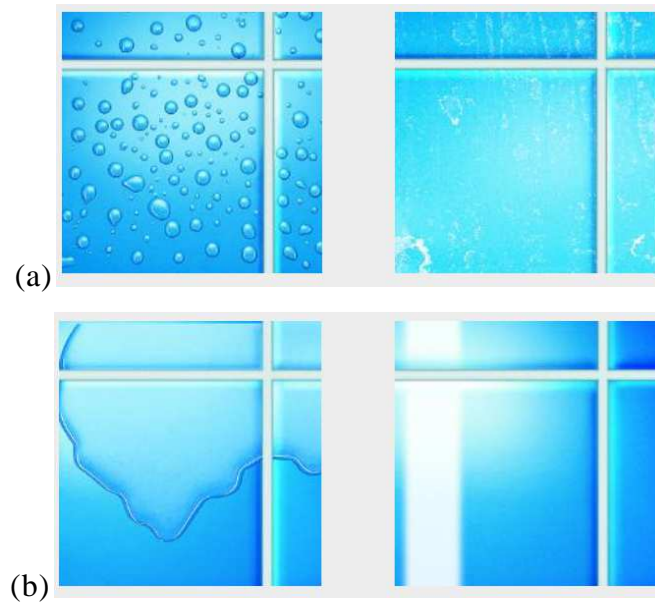
**Figura 54** - Forno per la cottura del film in Biossido di titanio che attiva l'effetto HT (fotocatalisi) [30]

Quando le molecole di ossigeno vengono attivate, diventano capaci di decomporre microorganismi come batteri, funghi, alghe, germi e muschi. La superficie della piastrella diventa idrofila, ovvero la tensione superficiale dell'acqua viene distribuita in modo tale da formare un film superficiale e facendo scivolare via lo sporco garantendo così una facile pulizia.

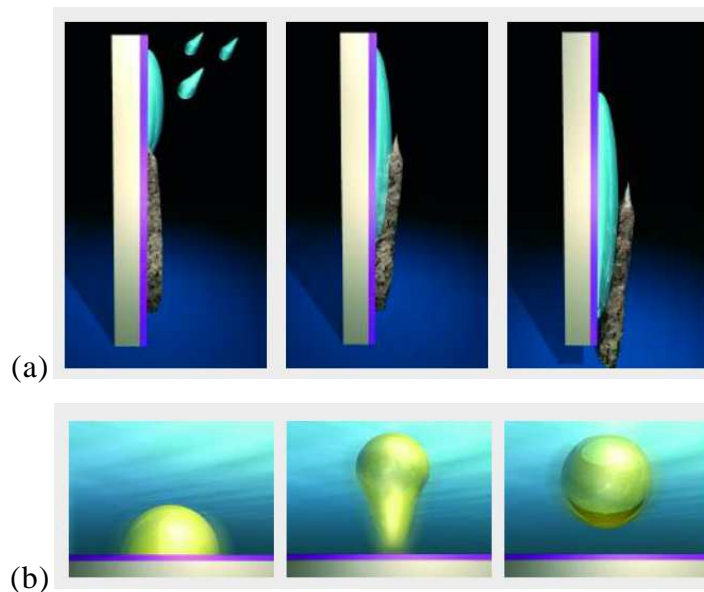
Le proprietà di autopulizia e di eliminazione delle macchie sono state ampiamente dimostrate da vari esperimenti. Lo sporco e le macchie di oli e inquinanti depositate sulle piastrelle da interno, come nel caso di cucine e bagni, sono da sempre un problema. Per esempio gli acidi grassi provenienti dalle saponette, saponi e detersivi possono formare legami chimici con il calcio e il magnesio, aderendo tenacemente alla superficie della piastrella. Il film in  $\text{TiO}_2$  interposto tra la piastrella e lo sporco organico superficiale è in grado di rompere questi legami, rendendo il processo di pulizia molto più semplice e veloce.

La proprietà di superidrofilia è immediatamente attivata quando la superficie è esposta a raggi UV ma può essere lungamente prolungata anche in condizioni di buio, combinando  $\text{TiO}_2$  con  $\text{SiO}_2$ .





**Figura 55** - Piastrella classica (a) e piastrella fotocatalitica (b) a confronto: nella prima si formano gocce d'acqua e lo sporco rimane sulla superficie dopo essersi asciugata, nella seconda l'acqua si distribuisce uniformemente sulla superficie staccando lo sporco dalla superficie che così è facile da rimuovere. [30]



**Figura 56** - L'azione svolta dalla piastrella fotocatalitica contro lo sporco, gli oli e il grasso: lo sporco non aderisce alla superficie e può essere facilmente pulito con uno straccio (a); l'olio non ha alcuna affinità con il film in  $\text{TiO}_2$ , che può essere così facilmente rimosso (b). [30]



**Figura 57** - Applicazione dell'"HT coating" brevettato da Deutsche Steinzeug Cremer & Breuer AG - rispettivamente [37] e [30]

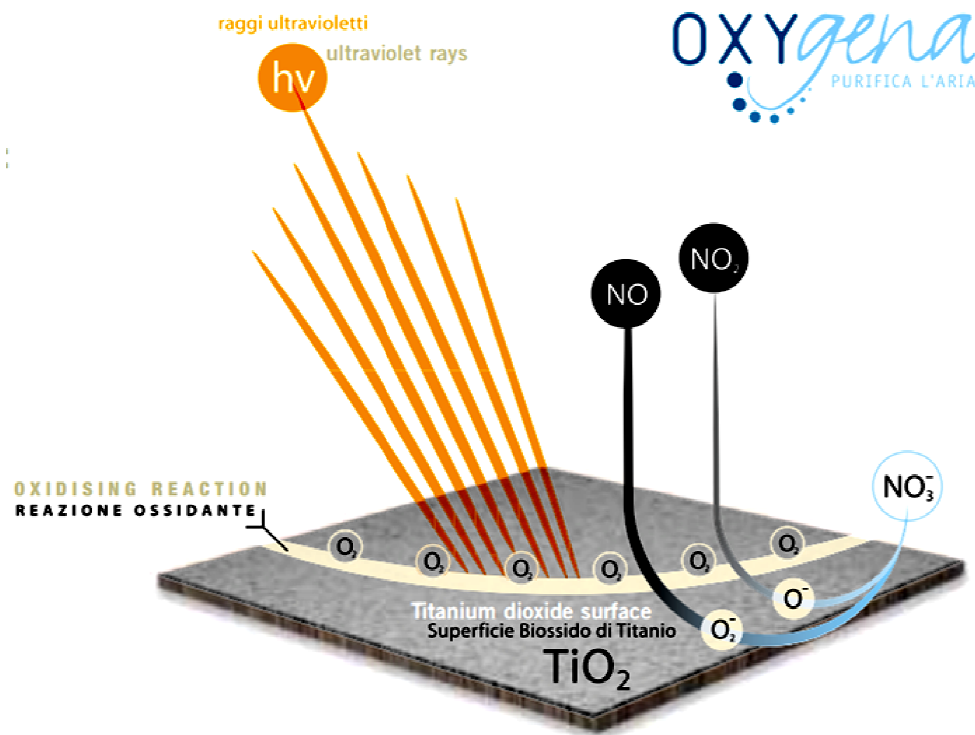
### *2.3.3.2 Gambarelli*

Altre utili proprietà per l'applicazione indoor sono la decomposizione del fumo di sigarette e di composti organici presenti nell'aria. Su queste basi, la società italiana Gambarelli, ha sviluppato una serie di piastrelle ceramiche sia per uso indoor che outdoor. Il loro prodotto, il cui brevetto è stato depositato nel 2003, è denominato Oxygena, riferendosi al ruolo dell'ossigeno che promuove l'azione antibatterica e antismog. Oxygena è una piastrella ricoperta superficialmente di biossido di titanio ed il corpo in gres porcellanato, con tutte le caratteristiche di resistenza e di impermeabilità tipiche dei prodotti Gambarelli e riproduce fedelmente nell'approccio stilistico le pietre naturali o le forme e le superfici più di design e minimaliste. Tra i colori si spazia fra una vasta gamma di grigi e di color terra di Siena, mentre nei formati si va dal 15x15 fino a nuove dimensioni come il 45x90. La presenza di decori, listelli di ogni forma e mosaici rendono la gamma completa oltre che innovativa. La gamma Oxygena comprende le seguenti linee:

- Linea moderna: un prodotto minimalista che interpreta le ultime tendenze dell'interior design. è realizzata nei formati 45x45, 30x60, 60x60 cm.
- Linea rustica: un prodotto che incarna il gusto del rustico. è realizzata nei formati 15x15, 30x30, 45x45 cm.
- Linea colori: un prodotto da pavimento e rivestimento che soddisfa la ricerca di colori sgargianti e moderni nelle costruzioni ad uso pubblico.

- Linea da esterno: un prodotto realizzato espressamente per l'utilizzo negli esterni ad uso pubblico, che si caratterizza per l'alta resistenza al calpestio. è prodotto in doppio caricamento nella tipologia del "tutto impasto", che presenta continuità cromatica e di composizione fra la superficie e l'interno e garantisce elevate prestazioni tecniche (spessore di 12-15 mm) e ottima durevolezza della superficie.
- Linea rivestimento: un prodotto in gres porcellanato smaltato realizzato nei formati 20x20, 25x30, 30x45 cm. destinato sia ad uso privato che pubblico.

Le ricerche realizzate in collaborazione con importanti Istituti come il Consiglio Nazionale delle Ricerche di Ferrara, l'ITC di Milano, ed ancora le Università di Chimica di Modena ed Ingegneria dei Materiali di Lecce hanno permesso alle Ceramiche Gambarelli di brevettare "la piastrella che respira".



**Figura 58** -Azione ossidante attuata dalla piastrella fotocatalitica Oxygena [31]

Poiché il TiO<sub>2</sub> perde le sue proprietà fotocatalitiche a 900°C, Gambarelli ha ideato un sistema di cottura del materiale ceramico fotocatalitico che preservi le proprietà di antinquinamento, permettendo comunque di cuocere il materiale a 1130°C in modo tale da mantenere anche le stesse proprietà meccaniche. Un test condotto dall'azienda ha dimostrato che 1 m<sup>2</sup> di piastrelle Oxygena esposte alla luce solare elimina in 8 ore



inquinanti come NOx, purificando un volume di aria di 72 m<sup>3</sup>. L'effetto è la produzione di una limitata quantità di sali che in ambienti esterni sono asportati dal vento o dalla pioggia ed in quelli interni possono essere eliminati con un semplice lavaggio. In più è stata approvata la veridicità dell'attività antibatterica di Oxygena. L'università degli studi di Ferrara ha dimostrato che il campione di piastrella Oxygena presenta un'elevatissima efficacia battericida (Es: contro *Escherichia Coli* e *Staphylococcus Aureus*) con una riduzione del 99% dopo 30 minuti. Prima di essere introdotte sul mercato, le ceramiche Oxygena sono state testate simulando in laboratorio la qualità dell'aria di città quali Roma e Milano. Posando il materiale al biossido sotto campane di vetro si è immesso gas contenente monossido e biossido di azoto in quantità oscillanti tra 1 e 10 PPM, corrispondenti ad inquinamenti medio alti ed altissimi (come in prossimità di rotatorie ed incroci). Si sono utilizzate lampade a spettro solare che simulano l'irraggiamento della luce del sole. In tale situazione si misurano le condizioni di inquinamento ad intervalli regolari di tempo. Il fatto che la quantità di inquinamento rimasto sia di gran lunga inferiore a quello immesso crea una chiara correlazione tra l'effetto delle piastrelle e l'inquinamento abbattuto. Per quanto riguarda le applicazioni indoor, poichè l'effetto fotocatalitico viene attivato dalla luce del sole, funziona solo se sono presenti finestre all'interno della stanza. È comunque possibile installare lampade che emettono luce UV nel caso di assenza di finestre, che se lasciate accese per poche ore sono in grado di attivare l'attività fotocatalitica. Anche le lampade comunemente utilizzate per illuminare gli interni attivano la reazione, ma con una minore efficacia. È grazie a queste straordinarie proprietà che molti hotel, palestre, centri benessere, aeroporti e privati hanno scelto Oxygena.



**Figura 59** - Realizzazioni di Gambarelli con la serie di piastrelle ceramiche Oxygena: PROGETTO: Politecnico di Milano - Area ex Falegnameria [31]

### 2.3.3.3 Erlus

Le piastrelle per facciate o per rivestimenti da interni non sono l'unico campo di applicazione dei materiali ceramici fotocatalitici. Le tegole fotocatalitiche, attraverso l'utilizzo del biossido di titanio come rivestimento o all'interno della composizione stessa dei coppi, assorbono le particelle nocive presenti nell'aria, trasformandole in semplici sali non tossici, che alla prima precipitazione vengono lavati dal tetto finendo per disperdersi nel terreno, ovviamente senza nessun tipo di conseguenza.

Le tegole fotocatalitiche sono ad esempio state largamente commercializzate dalla società tedesca *Erlus*, con una grande varietà di forme, dimensioni e colori (rosse, nere e marroni). Il nome della serie autopulente è *Erlus Lotus* ed è stato il primo tetto autopulente in argilla, in grado di distruggere particelle di sporcizia organica come depositi grassi, sporcizia in genere, muschi, e alghe, grazie alla luce solare. La pioggia lava poi via i residui prodotti dalla reazione. Nel 2004 questa linea di prodotti vinse il "*materialica Design Award*" nella categoria dei materiali.



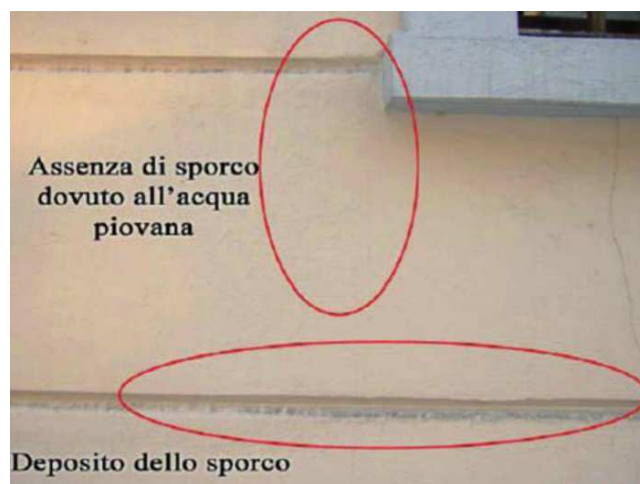
**Figura 60** - Esempi di tegole fotocatalitiche prodotte dalla società Erlus [32]

### 2.3.4 Le pitture fotocatalitiche

L'industria del colore ha fatto proprio il principio fotocatalitico aggiungendo ai colori il biossido di titanio fotocatalitico, in grado di degradare sostanze inquinanti organiche e odori fastidiosi. Le idropitture sono ciò di più semplice e al tempo stesso efficace metodo per introdurre la fotocatalisi nell'ambito dell'architettura ecoattiva, ovvero l'architettura che utilizza prodotti in grado di reagire attivamente per l'ambiente. Sono oggi disponibili pitture ai silicati di potassio, silossaniche, lavabili ognuna indicata per tipo di superficie sia esterna sia interna, con molteplici colorazioni, purché tenui: infatti se i pigmenti sono eccessivamente scuri, i raggi UV vengono tutti assorbiti dai pigmenti e non rimangono disponibili per la fotocatalisi.

Le loro applicazioni, come le loro caratteristiche fisiche, ricalcano quelle delle normali vernici comunemente utilizzate, quindi con una resa, un grado di elasticità e una traspirabilità garantite, ma in più con le proprietà fotocatalitiche. Sono tutte realmente in grado di ridurre l'inquinamento presente in un casa, mantenere il colore e brillantezza nel tempo all'esterno o all'interno di un edificio, e generare processi antibatterici che si traducono in un' importante riduzione degli odori e delle muffe che proliferano nell'ambiente.

Ad oggi, diverse applicazioni sono già state condotte con tali pitture per il rivestimento di stazioni ferroviarie, per l'esterno o interno di complessi residenziali, in uffici, in locali pubblici quali ristoranti o palestre, e non ultimo, negli ospedali. Un' interessante applicazione di questo tipo di vernice è quella degli uffici delle Ferrovie dello Stato di via Pietramellara a Bologna, della stazione di S. Ruffillo e della stazione FS di Casalecchio di Reno. Grazie all'utilizzo di pitture arricchite con biossido di titanio è stato possibile ridurre enormemente gli effetti della pioggia e dello smog sul colore della facciata: nell'immagine sottostante si riporta l'applicazione agli uffici delle Ferrovie dello Stato di via Pietramellara a Bologna, è evidente l'assenza di quegli anestetici "baffi neri" ai bordi dei davanzali e poco più sotto lo sporco degradato in attesa di essere lavato dalla pioggia.



**Figura 61** - Applicazione di pittura fotocatalitica agli uffici delle Ferrovie dello Stato di via Pietramellara a Bologna, è evidente l'assenza di quegli anestetici "baffi neri" ai bordi dei davanzali e poco più sotto lo sporco degradato in attesa di essere lavato dalla pioggia - [39]



**Figura 62** - Applicazione di pittura fotocatalitica agli uffici delle Ferrovie dello Stato di via Pietramellara a Bologna - La striscia lilla sul davanzale bianco è ciò che rimane di un atto vandalico: sulla vernice fotocatalitica non è rimasto che il vago ricordo del deturpamento (visibile solamente giocando con il contrasto e i colori della fotografia, sulla destra), mentre sul davanzale (verniciato con una normale vernice per esterni) è ancora ben visibile a occhio nudo la striscia colorata - [39]

In specifico i prodotti suddetti possiedono le seguenti caratteristiche:

- Trasformano le sostanze inquinanti in residui innocui
- Antisporcamento da inquinamento (indoor e outdoor)
- Permeabili al vapore acqueo
- Non infiammabili

- Resistenti alle muffe ed alla proliferazione di funghi
- Antibatterici e deodorizzanti.

L'idropittura in particolare che troviamo sul mercato è un prodotto pronto all'uso e confezionato in fusti con diverse capacità. Può essere applicata, a rullo o a pennello, o a spruzzo sulle superfici di:

- Facciate di edifici, balconi, pensiline, muri
- Elementi prefabbricati in calcestruzzo
- Calcestruzzi a vista e pietre naturali
- Finitura di ambienti semichiusi o coperti quali sottopassi, gallerie, porticati
- Finitura di ambienti interni quali cucine, bagni, uffici, vani scala, locali pubblici, locali tecnici.

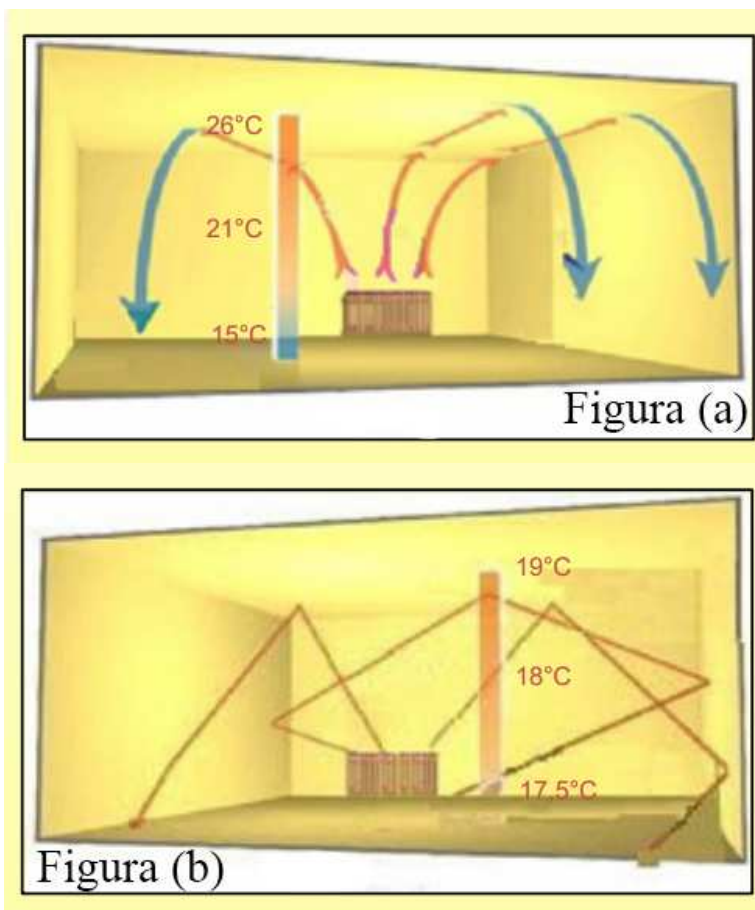
### *2.3.4.1 Starasphalt*

La società Star Asphalt S.p.A. si è occupata di sviluppare numerose idropitture speciali, tra le quali grande rilevanza assumono ai nostri fini le idropitture termoisolanti fotocatalitiche, per esterno (ECO-THERM® 140) e per interno (ECO-THERM® 240).

Esse sono pitture termoisolanti a base di resine elastomeriche e biossido di titanio nanometrico in dispersione acquosa. Eco-Therm® 140 produce uno strato che fornisce una barriera impermeabile, termoisolante e protettiva, mentre l'applicazione di Eco-Therm® 240 produce uno strato che fornisce una barriera termoisolante, anticondensa e antimuffa. In entrambe le formulazioni sono presenti microsfere cave di vetro, che fungono da isolante grazie all'aria secca al loro interno, e ostacolando la trasmissione del calore dall'esterno all'interno, inoltre grazie ad esse, vengono riflesse più del 95% dei raggi solari ai quali è esposto; questo permette un immenso vantaggio nel periodo estivo, poiché si evita il surriscaldamento delle pareti esterne esposte al sole, consentendo un risparmio energetico e quindi economico. Le superfici trattate con Eco-Therm® 140 e Eco-Therm® 240, contenente biossido di titanio nanometrico, diventano fotocatalitiche: quando esposte alla luce solare, decompongono smog e gas inquinanti, trasformandoli in residui non nocivi. La fotossidazione si innesca spontaneamente quando la luce solare illumina le pareti

ricoperte col biossido di titanio fotocatalitico e porta ad un duplice effetto: si preserva nel tempo l'estetica delle superfici trattate e si abbassano i livelli di gas inquinanti nell'atmosfera. Il prodotto è caratterizzato da: facile applicabilità, elevato potere coprente ed eccezionale punto di bianco, pigmentabile mediante sistema tintometrico. Eco-Therm 140 può essere utilizzata come rifinitura protettiva dei sistemi di isolamento termico "a cappotto" e dell'intonaco termico. Resiste a tutte le condizioni climatiche, non teme l'aggressione dello smog, della salsedine e conferisce al supporto una protezione durevole nel tempo.

Eco-Therm® 240 permette una distribuzione più uniforme del calore negli ambienti interni, il che consente di abbassare la temperatura massima del riscaldamento e un maggior comfort termico.



**Figura 63** - Differenti diffusioni di calore nel caso di pittura classica (a) e pittura Eco-Therm® 240 (b) - [50]

Come mostrato in figura (a), la diffusione del calore, in ambienti riscaldati da radiatori o a pavimento, avviene per convezione: l'aria vicina alla fonte di calore viene riscaldata e spostata verso l'alto, dove comincia a cedere calore e ritorna verso

il basso quando ormai fredda. Questo processo porta ad una distribuzione del calore non omogenea nell'ambiente e per ottenere una temperatura di circa 15 gradi ad altezza del pavimento, occorre che l'aria in prossimità del soffitto raggiunga i 25-26°C, con conseguente dispendio energetico ed economico. Invece in un ambiente le cui pareti sono rivestite con la Soluzione Therm il calore si diffonde per irraggiamento: come mostrato in figura (b), il calore generato dal radiatore viene raccolto e riflesso dal rivestimento delle pareti che diventa a sua volta radiante. Si creano così ambienti più confortevoli, con una temperatura uniforme, mitigando il problema dei muri freddi e risolvendo il problema della condensa e della muffa.

Dopo essere diluito con acqua al 5-10%, il prodotto può essere applicato in almeno due strati, a pennello, rullo o a spruzzo. Se il supporto è fortemente assorbente, prima dell'applicazione di Eco-Therm 140 o Eco-Therm 240 è consigliabile applicare a pennello una mano di fissativo Eco-Fix 100, fissativo a base acqua, regolatore di assorbimento e promotore di adesione.





# Parte Terza

*Il TiO<sub>2</sub> nanometrico:  
aspetti legati alla sicurezza*



### 3.1 Il TiO<sub>2</sub> nanometrico: un pericolo per l'uomo?

I pochi dati relativi ai rischi per la salute umana e per l'ambiente causati da materiale nanometrico come può essere il biossido di titanio rendono necessario l'ampliamento delle conoscenze riguardanti i possibili effetti biologici sia a livello molecolare - cellulare che a livello di organo e di apparato [64]. La rapida crescita del numero di studi pubblicati sul TiO<sub>2</sub> nanoparticellare ha confermato che vi è un elevato livello di interesse per quanto concerne il suo utilizzo in sicurezza, tanto da mettere le nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> sotto esame tossicologico [63][66].

Per nanoparticella si intende una particella con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. Con questa caratteristica il rapporto area superficiale/volume cambia comportando una predominanza dei fenomeni interfacciali [63][65]. Sebbene le particelle di TiO<sub>2</sub> in dimensioni micrometriche e nanometriche sono chimicamente identiche, la maggiore superficie specifica delle polveri nanometriche può far sì che esse si distinguano per le diverse proprietà fisiche e chimiche: nell'intervallo di grandezza tra 1 e 100 nm infatti la reattività, proprietà fondamentale per un catalizzatore, può cambiare significativamente. Ma allo stesso tempo questa variazione dimensionale può indurre effetti negativi come la tossicità e la disfunzione cellulare [63][67].

Le particelle di TiO<sub>2</sub> entrano nel nostro corpo dopo essere state ingerite o inalate, diventando capaci di attraversare l'epitelio polmonare e gastrointestinale e distribuendosi così in diversi organi e tessuti (polmone, fegato, reni, cuore, organi riproduttivi, sistema nervoso centrale, milza e tessuto osseo) [63][68].

Alcuni studi dimostrano come i fenomeni di stress ossidativo<sup>2</sup> cellulare e conseguenti danni cellulari, alterazioni della risposta immunitaria, genotossicità<sup>3</sup> e infiammazione siano

---

<sup>2</sup> **Stress ossidativo:** condizione patologica causata dalla rottura in un organismo vivente dell'equilibrio fisiologico esistente fra la produzione e l'eliminazione di specie chimiche ossidanti (tossine e ROS - Reactive Oxygen Species). Lo stress ossidativo non è altro che una conseguenza dell'attacco dei radicali liberi all'interno dell'organismo; essi infatti possono essere molecole di ossigeno instabile perennemente alla ricerca di un elettrone con cui fondersi e per questo lo stress ossidativo può comportare un danno sia alla cellula (con anche la sua morte) sia ai tessuti [63][69][70].

<sup>3</sup> **Genotossicità:** per genotossicità si intende la capacità di alcuni agenti chimici e fisici di danneggiare l'informazione genetica all'interno di una cellula causando mutazioni e modificazioni all'interno della struttura del DNA di un organismo vivente: queste mutazioni possono portare allo sviluppo del cancro [63][71].

spesso causati da un'elevata concentrazione di nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  sia esposte a irradiazione UV che non. Ad esempio, è stato sperimentato come il  $\text{TiO}_2$  anatasio nanoparticellare possa indurre un danno ossidativo nelle cellule epiteliali bronchiali umane. Inoltre il biossido di titanio induce la formazione di specie radicaliche centrate sull'ossigeno (ROS), i radicali liberi, che rappresentano degli importanti modulatori dei processi di segnalazione cellulare: ne consegue che l'esposizione delle cellule a nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  può, tramite un'elevata formazione di ROS, influire sulla segnalazione cellulare che controlla i processi come la proliferazione cellulare, l'infiammazione e la morte cellulare [63][67].

L'esposizione professionale dunque dovrebbe essere sicuramente controllata e le misure di protezione applicate efficaci, non soltanto nelle fasi di produzione industriale di  $\text{TiO}_2$ , ma anche nelle aree di applicazione del  $\text{TiO}_2$  come la rimozione di vernici, la distribuzione di materiali contenenti, distruzione di materiali contenenti  $\text{TiO}_2$  o l'applicazione del  $\text{TiO}_2$  come rivestimento fotocatalitico [63][67].

### *3.1.1 La definizione dall'IARC e NIOSH del biossido di titanio come cancerogeno*

Nel 2006 l'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro, IARC, ha inserito il  $\text{TiO}_2$  (indipendentemente da dimensione e forma delle particelle) in classe 2B, ovvero "cancerogeno possibile per l'uomo", ritenendo le evidenze sperimentali sufficienti, nonostante l'assenza di chiari dati epidemiologici che ne supportino le dichiarazioni [63][65]. Ciò significa che il materiale potrebbe essere cancerogeno per gli esseri umani pur evidenziando la carenza di prove certe a supporto di questa tesi.

Recentemente anche l'istituto americano NIOSH, *National Institute for Occupational Safety and Health*, ha classificato il  $\text{TiO}_2$  come "cancerogeno occupazionale", con la differenza rispetto allo IARC che solo il biossido di titanio nanoparticellare, e non anche quello microparticellare, è stato definito tale. Il NIOSH ne ha anche stabilito i valori limite REL<sup>4</sup> in ambito occupazionale: 0.3 mg/m<sup>3</sup> per il nanoparticellare e 2.4 mg/m<sup>3</sup> per il microparticellare [63][73]. Se ne deduce dunque che mentre l'esposizione ambientale non

---

<sup>4</sup> REL= *recommended exposure limit*, è un limite di esposizione occupazionale raccomandato dal NIOSH per definire il limite di esposizione consentito per una certa sostanza [63][72]

costituisce al momento un rischio per la salute della popolazione, l'esposizione occupazionale dovrebbe essere controllata [63][67].

Il NIOSH conclude però asserendo che non vi sono prove sufficienti per classificare il TiO<sub>2</sub> come un potenziale agente cancerogeno occupazionale, ma è preoccupato per il potenziale di cancerogenicità delle nanoparticelle stesse [63][73].

## 3.2 I dati epidemiologici

Essendo lo sviluppo dei nanomateriali nei vari settori, tra cui quello delle costruzioni, un fenomeno piuttosto recente, e essendo la valutazione del rischio all'esposizione a questi materiali difficoltosa, non sono ancora disponibili studi epidemiologici certi sugli effetti tossici di questi materiali sull'uomo [64][63].

Nonostante ciò, è accertato che i lavoratori esposti a  $\text{TiO}_2$  nanometrico tendono ad accumularlo a livello polmonare aumentando il rischio di fibrosi, mentre il  $\text{TiO}_2$  non nanoparticellare sembra, da evidenze epidemiologiche, non essere associato a un aumento di rischio di tumori [66][63].

### 3.2.1 L'esposizione cutanea

L'esposizione cutanea alle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  può avvenire sia attraverso l'uso di cosmetici e filtri solari che in ambito occupazionale. Sebbene la pelle umana adulta è in gran parte del corpo protetta da uno strato di cellule morte cheratinizzate relativamente spesso ( $10\ \mu\text{m}$ ) che dovrebbe fungere da protettivo, gran parte degli studi suggeriscono che il materiale nanoparticellare sia comunque in grado di penetrare nella pelle, soprattutto nel caso in cui essa non sia intatta. Nonostante ciò, gli studi fin'ora effettuati presentano grandi limiti in quanto le esposizioni al nanomateriale sono state per lo più esposizioni nel breve termine, fino a massimo 48 ore, mentre poche evidenze sperimentale riguardano esposizioni ripetute e durature. [67][63]

Al momento si è dunque concluso che le poche prove disponibili sulla penetrazione transdermica del  $\text{TiO}_2$  nanometrico non mostrano una significativa pericolosità per l'uomo in quanto le particelle non riuscirebbero a penetrare negli strati più profondi della pelle a quindi a distribuirsi agli altri organi e tessuti, ma i risultati non possono ritenersi definitivi [63].

### 3.2.2 L'esposizione per via inalatoria

I contesti occupazionali di produzione e utilizzo dei nanomateriali espone gli operatori al rischio di inalazione del  $\text{TiO}_2$  che, una volta inalato, può depositarsi negli alveoli

polmonari, entrare nel sistema circolatorio sanguigno e poi traslocare a organi e tessuti anche distanti, causando effetti sistemici quali allergie, asma e alterazioni cardiovascolari o effetti tossici evidenti, come infiammazione cronica e danneggiamento ai tessuti che, nel tempo può portare allo sviluppo di tumori polmonari [63][67].

Le evidenze sperimentali mostrano come il potenziale cancerogeno sia nettamente differente a seconda che l'operatore sia a contatto con  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare o microparticellare: per avere un significativo incremento del numero di tumori polmonari nel caso di  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare è sufficiente un'esposizione a concentrazione pari a  $10 \text{ mg/m}^3$  (per 18 h/giorno per 2 anni), mentre nel caso del  $\text{TiO}_2$  microparticellare è necessaria una concentrazione molto più elevata, di circa  $250 \text{ mg/m}^3$  (6 h/giorno per 2 anni) [63][66].

Nonostante l'inalazione sembri essere il punto di ingresso più vulnerabile, sarebbero necessari ulteriori studi per confermare queste osservazioni, in quanto gran parte dei dati sperimentali derivano da test eseguiti su topi, ratti e criceti: bisogna dunque chiarire se questi risultati possono essere associati a un aumento del rischio anche per gli esseri umani [63].

### 3.3 Disposizioni e dispositivi di sicurezza

Per ridurre i livelli di esposizione dei lavoratori a biossido di titanio nanometrico è fondamentale adottare interventi organizzativi quali:

- La progettazione di processi lavorativi e controlli tecnici che garantiscano la sicurezza nella manipolazione, nell'immagazzinamento e nel trasporto sul luogo di lavoro dell'agente chimico pericoloso;
- La riduzione del numero di lavoratori coinvolti nelle mansioni lavorative identificate a rischio;
- La riduzione al minimo della durata e dell'intensità dell'esposizione
- La fornitura di attrezzature idonee per il lavoro e misure igieniche adeguate
- L'applicazione di misure di protezione individuali, qualora non si riesca a prevenire con altri mezzi l'esposizione [63][68].

#### 3.3.1 Le disposizioni

L'obbligo di informazione, formazione e addestramento dei lavoratori è sancito dall'attuale normativa italiana, nello specifico gli articoli 36 e 37 del Decreto Legislativo n° 81 del 9 aprile 2008. È dunque necessario che tutti i soggetti che svolgono attività lavorative che comportino l'utilizzo di nanomateriali come il  $\text{TiO}_2$ , devono essere sempre informati sulle proprietà pericolose della sostanza nanometrica con cui si trovano a lavorare e sui possibili rischi derivanti dallo svolgimento dell'attività stessa [63][68].

La sorveglianza sanitaria dei lavoratori esposti a specifici rischi lavorativi è la più importante misura di prevenzione secondaria che è possibile attuare per tutelare la salute dei lavoratori [63][74]. L'articolo 229, comma 1 del decreto Legislativo 81 del 9 aprile 2008 stabilisce che: "sono sottoposti alla sorveglianza sanitaria di cui all'articolo 41 i lavoratori esposti agli agenti chimici pericolosi per la salute che rispondono ai criteri per la classificazione come molto tossici, tossici, nocivi, sensibilizzanti, corrosivi, irritanti, tossici per il ciclo riproduttivo, cancerogeni e mutageni di categoria 3" [63][75].

Nel caso di esposizione a  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare, non è possibile ritenere quasi nullo il rischio di esposizione per la salute degli operatori, a causa delle scarse e scadenti informazioni scientifiche disponibili in letteratura e tenendo conto del "principio di



precauzione" al quale è opportuno attenersi. È dunque necessario sottoporre il personale potenzialmente esposto a opportuni controlli medici attuando un'efficace sorveglianza sanitaria che tenga debitamente conto della limitatezza delle conoscenze sulla tossicità del materiale: la sorveglianza dovrà dunque essere programmata di volta in volta e attuata in funzione della valutazione e gestione del rischi eseguita negli ambienti di lavoro e in ragione delle migliori e più recenti informazioni disponibili in merito ai potenziali effetti avversi provocati dalle nanoparticelle [63][74].

### *3.3.2 I dispositivi di sicurezza individuali: DPI*

La limitatezza delle conoscenze sui precisi meccanismi molecolari di azione tossica porta alla necessità di utilizzare DPI come misura fondamentale di prevenzione e protezione dei lavoratori. Essi includono: respiratori, guanti, abbigliamento, maschere facciali, occhiali ed altri indumenti per la protezione del lavoratore.

In considerazione dell'esperienza generale derivata dall'igiene industriale i DPI suggeriti sono:

- Abbigliamento in tessuto impermeabile che comprende pantaloni lunghi e maglia a maniche lunghe. Tutti gli indumenti di protezione riutilizzabili devono essere lavati al termine di ogni utilizzo;
- Scarpe chiuse realizzate con materiale a bassa permeabilità;
- Occhiali di sicurezza dotati di lenti che possano resistere all'impatto e provvisti di schemi laterali;
- Guanti in nitrile o comunque di materiale resistente a tutte le sostanze chimiche utilizzate durante la fase di lavoro. Dovrà comunque essere sottolineata l'importanza di prevenire l'esposizione cutanea, soprattutto quando la pelle presenta abrasioni o lacerazioni [63][68].
- Dispositivi di protezione respiratoria. La loro efficienza dipende dalle dimensioni delle particelle in sospensione nell'aria e i risultati più recenti di alcune indagini sperimentali sull'efficienza delle mascherine di laboratorio indicano che i modelli disponibili adesso nel mercato sono efficienti contro le nanoparticelle disperse in aria, e quindi anche contro il  $\text{TiO}_2$  [63][76].

Ad oggi, se i dispositivi di protezione sono in buono stato di conservazione e vengono utilizzati correttamente è possibile lavorare in condizioni di sicurezza anche con nanoparticelle libere di biossido di titanio [63][76].

# Parte Quarta

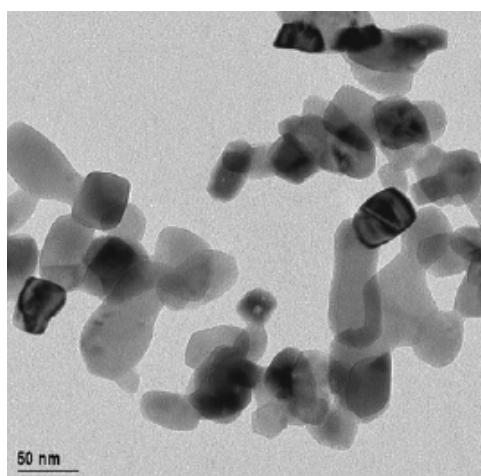
*Analisi prestazionale del  
trattamento fotocatalitico*



## 4.1 Le modalità di applicazione del TiO<sub>2</sub>

Come fin'ora illustrato riportando le diverse applicazioni dei materiali fotocatalitici, le modalità di deposizione delle soluzioni contenenti nano-particelle di TiO<sub>2</sub> su superfici opache può avvenire in diversi metodi: mescolamento in pasta, ricoprimento tramite getto spray, o ricoprimento tramite pennelli.

Il mescolamento in pasta consiste nel ricoprire con pochi millimetri di spessore il materiale di supporto, generalmente il calcestruzzo ordinario portante, con cemento miscelato con TiO<sub>2</sub> nanoparticellare. Le ultime due tecniche utilizzano materiali in sol-gel a base acqua creando una sospensione colloidale che mantiene in sospensione le nanoparticelle di biossido di titanio. Dopo l'applicazione del prodotto sulla superficie, le nano-particelle, veicolate dall'acqua, si ancorano alle pareti dei pori con legami atomici, diventando parte integrante della superficie e rimanendo nel tempo legate alla stessa. Questo processo di aggregazione assicura l'applicazione dei materiali fotocatalitici anche a manufatti esistenti, senza modificarne il colore o la forma.



**Figura 64** - Nano-particelle di TiO<sub>2</sub> - [42]

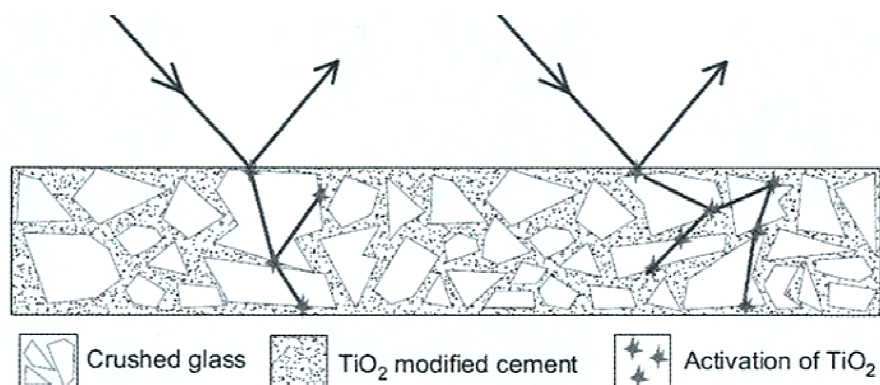
### 4.1.1 La tecnica del rimescolamento in pasta

La rivoluzione in campo edilizio dei materiali fotocatalitici, come già specificato, si è avuta con la produzione dei cementi e dei leganti fotoattivi, come il cemento additivato con TX Active il principio attivo a base di TiO<sub>2</sub> brevettato da Italcementi. Avendo necessità di esporre tale componente fotocatalitico all'irraggiamento solare

diretto, è sempre stato opportuno impiegarlo per superfici esterne, ricoprendo il materiale di supporto, generalmente il calcestruzzo ordinario portante, con pochi millimetri di spessore del cemento miscelato con  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare, mentre tutta la porzione di costruzioni interne o non direttamente irradiate, come gli elementi strutturali, può rimanere in calcestruzzo tradizionale.

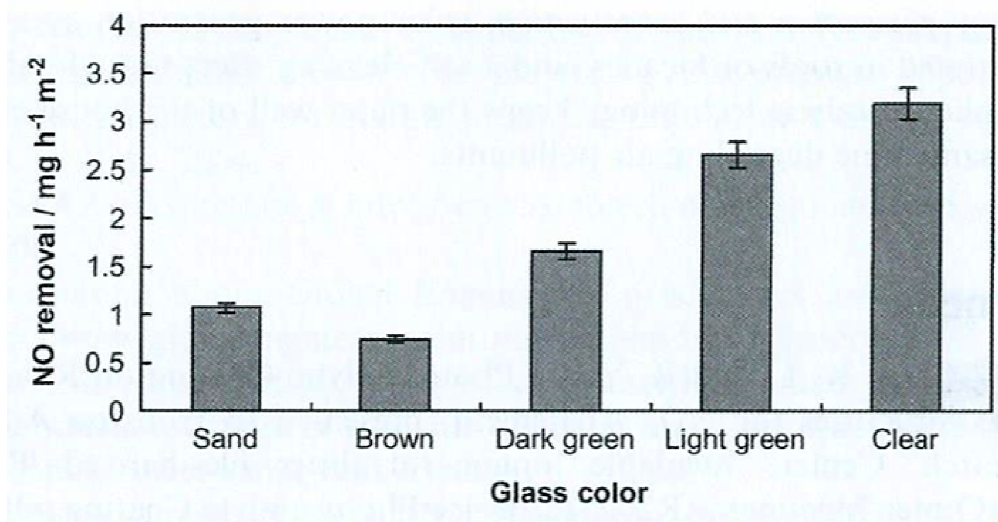
Ma esistono due importanti problemi da tenere in considerazione quando si deposita uno strato (generalmente dai 3 ai 15 mm di spessore) di un calcestruzzo fotocatalitico sopra a un substrato portante: il primo è che possono avvenire reazioni e diffusioni di materiale tra lo strato e il substrato che può così subire danni, e il secondo è che solo una piccola parte del  $\text{TiO}_2$  impiegato realmente lavora fotocataliticamente, poiché la maggior parte di esso non è raggiunto dalla luce solare.

Il primo problema può essere risolto utilizzando un sottile strato inerte di silice che può funzionare come una vera e propria barriera contro la diffusione di composti ionici e molecolari [33]. Per quanto concerne invece il problema di incrementare la superficie del semiconduttore attivo, e perciò anche la quantità di inquinanti decomposti, si dovrebbe far sì che i raggi solari raggiungano la maggiore quantità di fotocatalizzatore possibile. La sostituzione dell'alta quantità di sabbia usata nella preparazione del calcestruzzo con rottami di vetro riciclato è certamente un interessante metodo per raggiungere quest'obiettivo [34]. Grazie alla trasparenza del vetro, i raggi solari possono penetrare in uno spessore maggiore di calcestruzzo e le particelle di  $\text{SiO}_2$  generano un'intensa dispersione della luce. Così, la luce è riflessa dal vetro e il percorso dei raggi è più lungo rispetto al caso della sabbia. In più, l'utilizzo di materiale riciclato è un valore aggiunto a questo materiale composito.



**Figura 65** - Percorso della luce e attivazione del  $\text{TiO}_2$  nello strato superficiale del calcestruzzo utilizzando cocci di vetro all'interno di un cemento fotocatalitico [34] e [1].

L'influenza positiva della trasparenza del vetro è stata confermata comparando le prestazioni di un vetro colorato e di uno trasparente, di dimensioni simili. Infatti, un vetro leggermente colorato o completamente trasparente dà prestazioni nettamente migliori rispetto a uno fortemente colorato, e vetri colorati sulle tonalità del marrone hanno dato risultati ancora peggiori della sabbia.



**Figura 66** - Confronto tra la rimozione di NO ad opera di campioni contenenti sabbia e vetri di diverso colore [34, 1].

Infine, si è notato che le dimensioni delle particelle di vetro sono un fattore influente, probabilmente perché la compattazione è una fase necessaria nella preparazione del calcestruzzo.

#### *4.1.2 La tecnica del ricoprimento tramite pennelli*

La sospensione acquosa contenente nano-particelle di TiO<sub>2</sub> in sospensione può essere applicata tramite spray o tramite pennelli. Il materiale di base è sempre lo stesso: materiali in sol-gel a base acqua che creano una dispersione colloidale che mantiene in sospensione le nanoparticelle di biossido di titanio. Dopo l'applicazione del prodotto sulla superficie e una volta asciugato (l'asciugatura avviene in un'ora circa), le nano-particelle si ancorano alle pareti dei pori diventando parte integrante della superficie e rimando nel tempo legate alla stessa. L'applicazione a pennello assicura che non ci sia dispersione nell'aria del prodotto applicato riducendo al minimo il

quantitativo di materiale sprecato garantendo una maggior sicurezza dell'operatore ed un vantaggio anche in termini economici

#### *4.1.3 La tecnica del ricoprimento a spruzzo*

Il primo impiego di biossido di titanio è stato sperimentato mediante rivestimento a spruzzo, in una soluzione diluita in acqua, su tessuti. Ancora oggi questa tecnica rimane alla base della ricerca nel settore. Questi materiali nascono infatti per applicazione superficiale, e sono nella maggior parte liquidi. Le applicazioni sono possibili sia a freddo che a caldo in dipendenza dal supporto: per supporti che difficilmente garantiscono la giusta adesione tra il film in  $\text{TiO}_2$  e il supporto le temperature possono arrivare a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , mentre supporti che favoriscono l'aderenza della soluzione possono essere trattati anche a temperatura ambiente. Questa tecnologia si basa dunque su di una sospensione colloidale a base acqua, incolore e inodore che rende il materiale ove applicato fotocatalitico ed iperidrofilo. Una volta eseguita l'applicazione a spruzzo la sospensione deve avere il tempo di asciugare (l'asciugatura avviene in un' ora circa) e non può essere bagnata prima delle 24 ore. A questo punto sui materiali si crea un microfilm trasparente che si ancora perfettamente, la superficie rimane invariata e la presenza del prodotto non è visibile.

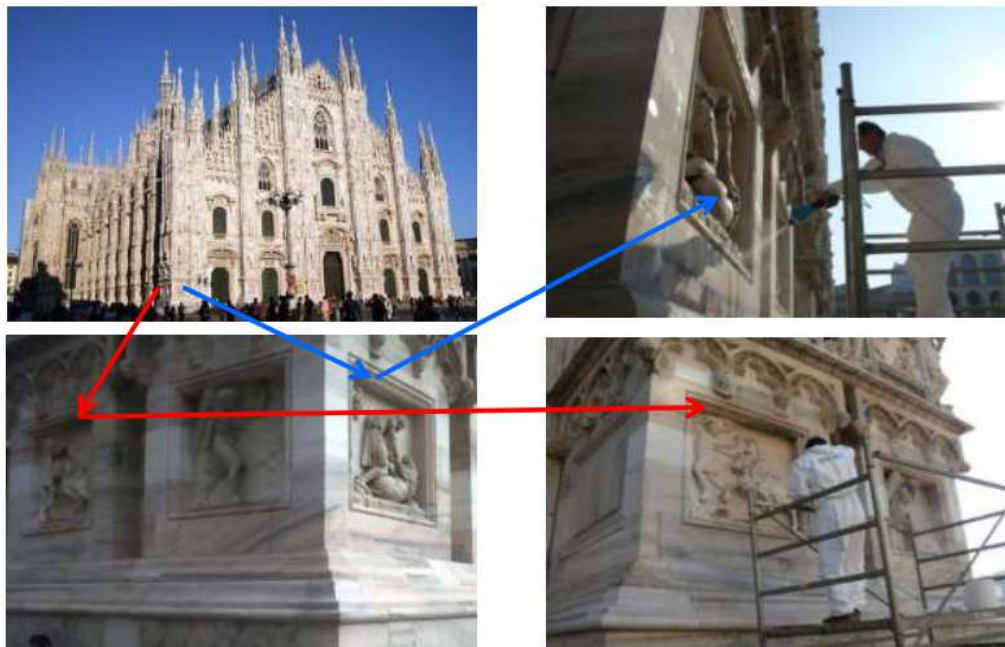


**Figura 67** - Applicazione a spruzzo della sospensione  $\text{TiO}_2$  nanotech su lastricato in travertino e su capannone industriale rivestito in materiale ligneo - [52]



Utilizzando speciali pistole Airless a bassa pressione, è possibile distribuire uno strato sottile del trattamento fotocatalitico su paramenti murari interni, tendaggi, mobilio come divani o poltrone in stoffa, tappeti, ecc. La parziale evaporazione dell'acqua porta all'essiccazione della sospensione, che permette la formazione di cristalli di Biossido di Titanio sulla superficie, i quali, eccitati dalla luce, daranno inizio al processo di fotocatalisi.

Nella tecnica spray airless il materiale di rivestimento viene trasportato mediante una pompa e pressato sotto pressione (fino a 200 bar) attraverso un piccolo ugello (circa 0,3-1,5 mm). All'uscita dall'ugello, il materiale viene "smembrato" grazie alla velocità di uscita estremamente elevata.



**Figura 68** - Applicazione di sospensione acquosa contenente  $\text{TiO}_2$  sul Duomo di Milano, in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Università Statale di Milano - [53]

L'Azienda milanese Evopdi S.r.l., da anni specializzata nelle innovazioni nell'ambito delle nanotecnologie per materiali, ha sviluppato la linea di prodotti nano tecnologici Evo-Innovation "OUTDOOR", di derivazione tedesca dall'azienda Nadico (TA2207), che sfruttano le proprietà fotocatalitiche del  $\text{TiO}_2$ . Applicando con il metodo HVLP (High Volume Low Pressure) spray una sospensione composta da acqua e  $\text{TiO}_2$  (nella forma di anatasio) alle superfici esterne degli edifici, esistenti o di nuova costruzione, le superfici trattate diventano superidrofile, autopulenti, antiodore e anti

inquinamento. In tale maniera si garantisce un livello elevato di pulizia delle superfici esterne di edifici.

La tecnica HVLP è anche nota come "bassa pressione di spruzzo", ed è una tecnica riconosciuta a livello internazionale nei processi di applicazione a bassa pressione. Rispetto alle tecniche ad alta pressione questo metodo permette di ottenere un elevato tasso di emissione di materiale tra l'ugello dello spray e la superficie da trattare. Il materiale viene trasportato mediante una pompa e pressato sotto bassa pressione (la pressione di uscita dall'ugello si aggira tra 0.5 e 0.7 bar) attraverso un piccolo ugello (circa 0,3-1,5 mm), mentre il volume di aria in uscita è elevato (massimo 2400 l/min). All'uscita dall'ugello, il materiale viene "smembrato" grazie alla velocità di uscita estremamente elevata.

Con tanta aria (circa 1.800 l/min, High Volume) e poca pressione (circa 1 bar, Low Pressure), la tecnica a bassa pressione o HVLP genera goccioline più grandi, una quantità inferiore di nebbia e in compenso superfici leggermente strutturate.



**Figura 69** - Foto a sinistra: Pistola per la tecnica HVLP spray con ugello 0.5 mm utilizzata nelle prove di laboratorio; Foto scattata presso i laboratori dell'Azienda Evopdi S.r.l. ubicata a Pogliano Milanese - [Fonte propria]. Foto a destra: attrezzatura per la tecnica di ricoprimento tramite getto spray HVLP fornito dalla società tedesca Nadico che comprende: la turbina HVLP, pistola spray con uno speciale iniettore protetto dalle modificazioni indotte dal TiO<sub>2</sub>, tazza metallica per pistola HVLP da 1 litro, compressore esterno, tanica di contenimento della soluzione da 11.3 litri, tubo della pompa - [54]

## 4.2 Materiali e Metodi

### 4.2.1 Scelta delle variabili

Dopo aver analizzato le diverse modalità di posa in opera del  $\text{TiO}_2$  su una superficie opaca, si è scelto di analizzare l'efficacia della reazione di fotocatalisi osservando la decolorazione del blu di metilene e la variazione dell'angolo di contatto dopo alcuni intervalli di tempo di illuminazione ai raggi UV-A. Tutto ciò si è scelto di analizzarlo al variare di:

- Diversa modalità di applicazione della sospensione fotocatalitica: a spruzzo (spray HVLP) o a pennello.
- Presenza o assenza di dilavamento (durabilità nel tempo del materiale nel rivestimento). Questa variabile viene accelerata tramite cicli di dilavamento causato da pioggia e successivo riscaldamento dei provini in laboratorio.
- Permeabilità del materiale di supporto: malta da intonaco per applicazione manuale tipo M5 Q-Malt Omnia (permeabilità al vapore acqueo  $\mu=15\div35$  e assorbimento d'acqua  $1.00 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}0.5)$ , W0 secondo EN 998-1) *versus* pannelli aquapanel Knauf, (permeabilità al vapore d'acqua:  $\mu = 66$  - EN ISO 12572 - dati riferiti all'intero pannello) e pannelli aquapanel Knauf verniciati con pittura acril-silossanica diffusiva idrorepellente per facciate Muresko (assorbimento capillare acqua  $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}0,5=0.1$  e resistenza alla diffusione del vapore 0.14 secondo dettami DIN 4108.3 - dati riferiti alla sola pittura)

Se inizialmente la tecnologia dell'inserimento in pasta del  $\text{TiO}_2$  rientrava nel progetto di caratterizzazione in laboratorio delle modalità di posa in opera, dopo una breve analisi costi/benefici di questa tecnologia, si è deciso di eliminarla in quanto, come già precedentemente specificato, solo una piccola parte del  $\text{TiO}_2$  impiegato realmente lavora fotocataliticamente, poiché la maggior parte di esso non è raggiunto dalla luce solare, non trovandosi in superficie.

Una possibile soluzione sarebbe la sostituzione dell'alta quantità di sabbia usata nella preparazione della malta con rottami di vetro riciclato. Grazie alla trasparenza del vetro, i raggi solari possono penetrare in uno spessore maggiore di calcestruzzo e le

particelle di  $\text{SiO}_2$  generano un'intensa dispersione della luce. Nonostante la tecnica dell'inserimento in pasta di cocci di vetro favorisca l'attivazione fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$  che si trova anche negli strati più profondi del rivestimento in pasta fotocatalitica, è ancora da verificare che l'assenza di contatto diretto tra tali particelle di  $\text{TiO}_2$  e agenti inquinanti permetta comunque di garantire il tasso di ossidazione standard dei materiali fotocatalitici che si trovano in superficie, e quindi a diretto contatto con gli inquinanti.

Si è preferito dunque concentrarsi sulle due tecniche tradizionali: ricoprimento fotocatalitico trasparente applicato a spruzzo e applicato a pennello.

Rispetto a una tecnica a pennelli, la tecnica spray è sicuramente la più diffusa, questo perché permette di accelerare i tempi della messa in opera, necessita di una minore manodopera e la resa estetica è migliore, generando un film uniforme e senza aloni sulla superficie. Ciò nonostante, vista l'esigenza di avere particelle di  $\text{TiO}_2$  di dimensioni le più piccole possibile per massimizzare l'area di interfaccia del fotocatalizzatore con l'ambiente esterno, la tecnica spray può rappresentare un pericolo per l'operatore che si occupa della messa in opera a causa della dispersione delle nanoparticelle che si genera con lo spray: vi sono ancora molte incertezze sulla pericolosità di queste dispersioni, ma ciò che è certo è che più le particelle sono piccole, più il nostro corpo ha difficoltà a trattenerle a livello respiratorio e quindi diventano più pericolose. Non a caso infatti alcuni produttori richiedono l'utilizzo di specifici dispositivi di protezione individuale (maschere e guanti) per chi si occupa della messa in opera.

Oltre a questo fattore bisogna tenere in considerazione anche che queste dispersioni sono una perdita in termini di resa e quindi anche in termini economici, perché parte del materiale non viene realmente applicato. Noti dunque i  $\text{m}^2$  di superficie su cui applicare la soluzione e nota la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  di cui si dispone, non si è certi che la resa reale coinciderà con quella teorica.

Seguendo questo principio, una qualsiasi sospensione acquosa colloidale contenente  $\text{TiO}_2$  può essere stesa con un pennello (o con un rullo), evitando potenziali danni al tecnico che si occupa della posa in opera; vi è però il rischio che si generino aloni sulla superficie [Figura 70] a causa della imperfetta distribuzione del prodotto sul supporto e di un minor controllo sul quantitativo applicato per ogni mano di trattamento fotocatalitico, rischiando il più delle volte con l'eccedere rispetto al

quantitativo richiesto e quindi perdendo in termini di benefici economici e di resa estetica.



**Figura 70** - Campioni utilizzati durante la caratterizzazione di laboratorio: ciascun provino nella parte superiore è stato rivestito con sospensione fotocatalitica applicata a pennello, la parte centrale non è stata trattata, la parte inferiore è stata trattata con sospensione fotocatalitica applicata a spray (HVLP). Si nota come la parte applicata a pennello generi aloni gialli e non uniformi a causa della non perfetta uniformità nell'applicazione, uniformità che viene invece garantita tramite il getto spray - Foto scattate presso i laboratori dell'Azienda Evopdi S.r.l. ubicata a Pogliano Milanese - [Fonte propria]

	Vantaggi	Svantaggi
Ricoprimento tramite spray	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minor manodopera</li> <li>• Miglior resa estetica e uniformità del film grazie alla tecnica di nebulizzazione, alla base dello spray</li> <li>• Minori tempi di applicazione del TiO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibili dispersioni nell'aria del materiale e quindi possibilità che non tutto il materiale a disposizione venga riposto sul supporto (spreco economico e in termini di resa)</li> <li>• Possibilità di dispersioni nell'aria del materiale e quindi rischi di inalazione e di ingerimento per gli operatori che potrebbero così subire danni agli organi (si veda parte terza)</li> <li>• Maggiori costi per l'attrezzatura di applicazione spray HVLP<sup>5</sup></li> </ul>
Ricoprimento tramite pennello	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Assenza di dispersioni nell'aria del materiale e quindi certezza che tutto il materiale a disposizione venga riposto sul supporto (minor spreco in termini economici)</li> <li>• Assenza di dispersioni nell'aria del materiale e quindi maggior sicurezza per gli operatori che potrebbero inalare o ingerire il gas di dispersione</li> <li>• Minori costi per l'attrezzatura di applicazione in quanto è necessario solo un pennello classico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maggior manodopera</li> <li>• Maggiori tempi di applicazione del TiO<sub>2</sub></li> <li>• Peggior resa estetica del film di ricoprimento poiché l'assenza di nebulizzazione causa aloni sulla superficie trattata</li> </ul>

**Tabella 7** - Vantaggi e svantaggi delle modalità di applicazione caratterizzate in laboratorio - [Fonte propria]

<sup>5</sup> L'attrezzatura fornita dalla società tedesca Nadico comprende: la turbina HVLP, pistola spray con uno speciale iniettore protetto dalle modificazioni indotte dal TiO<sub>2</sub>, tazza metallica per pistola HVLP da 1 litro, compressore esterno, tanica di contenimento della soluzione da 11.3 litri, tubo della pompa; il tutto per un costo totale circa di 5000 € - [Figura 69]

## 4.2.2 *Materiali e apparecchiature*

I test di laboratorio sono finalizzati all'analisi delle variabili di modalità di applicazione del TiO<sub>2</sub>, di durabilità del trattamento e di permeabilità del materiale di supporto, su due diversi sistemi tecnologici:

- Sistema tecnologico tradizionale: malta da intonaco e muratura tradizionale per applicazione manuale tipo M5 Q-Malt Omnia applicata su un forato in laterizio Wienerberger
- Sistema tecnologico a secco: rivestimento esterno costituito da aquapanel knauf outdoor (lastre in cemento rinforzato composta da inerti e cemento Portland, armata con rete in fibra di vetro sulle superfici, 100% minerale), di cui un primo campione trattato in superficie con pittura acril-silossanica diffusiva, idrorepellente, mediamente riempitiva, con effetto opaco e liscio per facciate Muresko, e un secondo campione senza alcun trattamento di verniciatura in superficie.

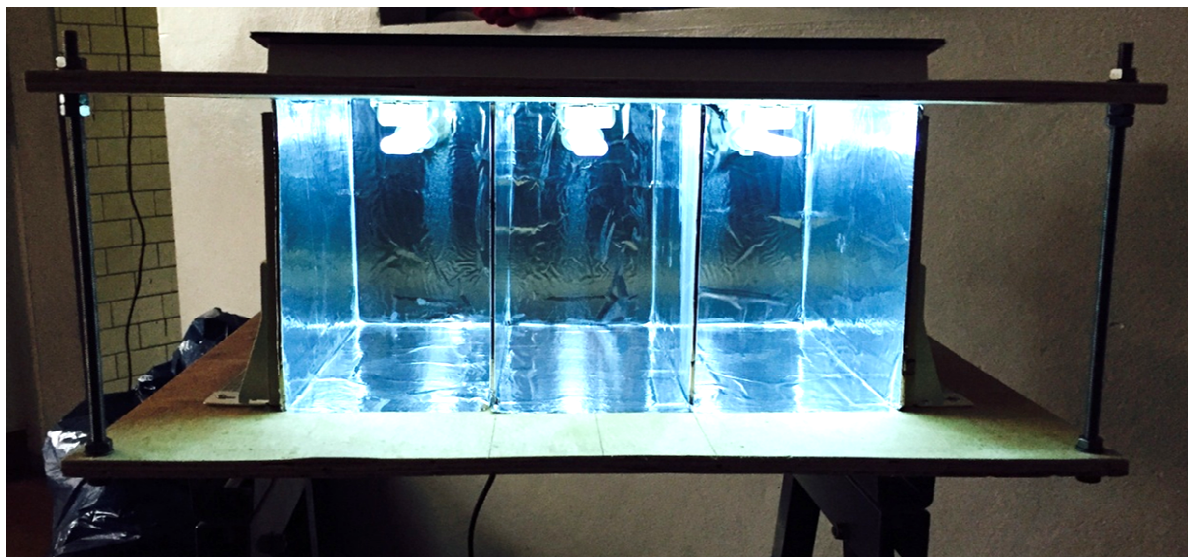
La sospensione acquosa fotocatalitica utilizzata è stata ottenuta tramite la società EVOpdi di Milano ed è a base anatasio TA2207 della Nadico; le caratteristiche di questo trattamento fotocatalitico sperimentato dalla Evopdi S.r.l sono le seguenti:

- Composizione : TiO<sub>2</sub> (anatasio), acqua
- Aspetto: trasparente - giallognolo
- Materiale attivo: 0.9%
- Resa: ca. 30-75 ml/ m<sup>2</sup> (dipende dal materiale di supporto)
- Dimensioni delle particelle : < 8 nm
- Valore di PH : 8,0
- Proprietà: self-cleaning, super idrofilia, prevenzione di alghe e muschio, pulizia dell'aria, eliminazione degli odori
- Applicazione: Tecnica HVLP-spray

Come da scheda tecnica della sospensione è stato utilizzato anche un primer TP2225 Nadico e il primer TP2220 Nadico (entrambi i primer sono composti da acqua e TiO<sub>2</sub>, più diluita rispetto alla sospensione acquosa TA2207). La sospensione acquosa fotocatalitica e i primer sono stati ottenuti e applicati in mia presenza tramite la società EVOpdi di Milano.



Le prove dell'angolo di contatto sono state svolte presso la facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna con l'apparecchiatura DSA30S - Krüss GmbH. Per le prove di decolorazione fotocatalitica è stato utilizzato il Blu di metilene diluito in acqua in concentrazione 0.05 g/l. Per l'irraggiamento UV sono state utilizzate le lampade OSRAM DULUX S BL UVA 9 W/78 con potenza nominale di 9 Watt, tensione di lampada 60 Volt, corrente di lampada 0.18000 A e potenza irradiata nel campo UVA (315÷400 nm) 1.5 Watt. Considerando dunque come potenza quella irradiata nel campo UVA pari a 1.5 Watt e come area incidente quella dei provini, pari a  $12.5 \cdot 25 = 312.5 \text{ cm}^2$ , si ottiene che l'intensità di radiazione incidente è pari a  $48 \text{ Watt/m}^2$ .



**Figura 71** - Lampade UV utilizzate per le prove di laboratorio: una singola lampada OSRAM DULUX S BL UVA 9 W/78 irradia un solo provino; le pareti sono state rivestite con un film in alluminio in modo tale che tutta la potenza emessa colpisca il provino - [Fonte propria]

### *4.2.3 Preparazione dei campioni*

I due sistemi tecnologici sono stati riprodotti tramite campioni di dimensioni 20x20 cm per l'aquapanel e 25x25 cm per la superficie intonacata. Ogni campione è stato trattato con la sospensione fotocatalitica TA2207 (anatasio nanometrico in sospensione acquosa) dell'azienda tedesca Nadico e commercializzata in Italia dalla Evodpi: essa è stata applicata direttamente presso i laboratori aziendali della Evodpi secondo la prassi prevista dalle



schede tecniche della Nadico. Ciascun campione è stato suddiviso in 3 aree: una trattata con la sospensione fotocatalitica applicata a spray HVLP, una trattata con la sospensione fotocatalitica applicata a pennello, e una terza parte non trattata fotocataliticamente.

Tra le forme cristalline del  $\text{TiO}_2$  si è scelto l'anatasio perché come già precedentemente specificato risulta essere il più attivo tra le forme minerali del biossido di titanio, è infatti anche sensibile alla parte più estrema dello spettro visibile corrispondenti al blu-violetto (lunghezza d'onda inferiore a 410 nm). Anche la forma cristallina del rutilo risulta essere abbastanza attiva oltre ad essere la forma polimorfa del biossido di titanio più diffusa e più facile da reperire all'interno di rocce, ma è più propriamente e efficacemente impiegato in applicazioni che richiedono pigmenti forti, come pitture, grazie al suo elevato indice di rifrazione. Al contrario, la brookite è di difficile produzione, perciò pochi studi sono stati svolti su questa forma cristallina.

Le dimensioni nanometriche sono state scelte perché essendo la fotocatalisi una reazione che avviene all'interfaccia del catalizzatore con l'ambiente esterno, minori sono le dimensioni delle particelle, maggiore è la superficie di  $\text{TiO}_2$  a contatto con l'aria e quindi maggiore sarà il tasso di ossidazione indotto dalla fotocatalisi.

Come previsto dalla scheda tecnica della sospensione TA2207 della Nadico e di Evopdi, prima dell'applicazione della sospensione è stato necessario applicare un primer per favorire l'aderenza tra film in  $\text{TiO}_2$  e supporto. Per le superfici molto porose come il mattone intonacato, è preferibile applicare due primer (due mani ciascuna), per evitare che la sospensione venga adsorbita all'interno dell'intonaco così da rimanere in superficie e quindi esposta ai raggi UV. È stato dunque applicato il primer TP2225 della Nadico, costituito da acqua e  $\text{TiO}_2$  di colore trasparente, successivamente è stato applicato il secondo primer, adatto a superfici non particolarmente porose, la soluzione TP2220 della Nadico, costituita da acqua e  $\text{TiO}_2$ , più diluita rispetto alla sospensione acquosa vera e propria in biossido di titanio da applicare nell'ultima fase.

Per il supporto meno poroso costituito dall' aquapanel della Knauf, è stato necessario invece applicare solo un primer, il TP2220 della Nadico, in quanto il fenomeno di adsorbimento della sospensione acquosa in biossido di titanio sarebbe stato sicuramente più limitato rispetto al forato intonacato.

Dopo aver steso le due mani di ciascun primer si è poi passati all'applicazione della sospensione fotocatalitica vera e propria, la TA2207 della Nadico: nella parte superiore dei provini i primer e la sospensione sono state applicate a spray tramite pistola HVLP e nella

parte inferiore tramite pennello. Su ciascun provino, la parte centrale è stata lasciata come allo stato di fatto, ovvero senza l'applicazione della sospensione fotocatalitica e primer.



**Figura 72** - Foto a sinistra: sospensione fotocatalitica TA2207 della Nadico. Foto a destra: pistola HVLP - Foto scattate presso i laboratori dell'Azienda Evopdi S.r.l. ubicata a Pogliano Milanese - [Fonte propria]



**Figura 73** - Applicazione a pennello e a spray HVLP con ugello 0.5 mm del primer e della sospensione - Foto scattate presso i laboratori dell'Azienda Evopdi S.r.l. ubicata a Pogliano Milanese - [Fonte propria]

Tra l'applicazione dei primer e della sospensione è stata accelerata l'asciugatura riscaldando la parte trattata a 60°C per circa un minuto.



**Figura 74** - Riscaldamento dei provini per accelerarne l'asciugatura - Foto scattata presso i laboratori dell'Azienda Evopdi S.r.l. ubicata a Pogliano Milanese - [Fonte propria]

Una volta asciutti, i provini sono stati opportunamente tagliati a metà tramite flessibile in modo da poter rientrare nelle dimensioni necessarie per le prove di laboratorio (25x12.5 cm per la superficie intonacata e 10x20 cm per l'aquapanel). Su ogni singola metà si è scelta una porzione di superficie trattata con sospensione fotocatalitica da dilavare, simulando l'azione di weathering esercitata dalle piogge, tramite 75 cicli di dilavamento e finale riscaldamento a 40°C dei provini. Constatato infatti che la quantità di pioggia che mediamente investe una superficie sita in Bologna in un interno anno è di 67 cm per unità di superficie (dato medio annuale dal 1991 al 2013, fonte: servizio meteorologico dell'aeronautica militare, ARPA-SIMC - Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna - Servizio IdroMeteoClimaStazione di Bologna Borgo Panigale), si è identificata un'area circolare di diametro 3 cm su ciascun provino da dilavare e su cui far cadere tale colonna d'acqua. Si sono calcolati dunque i grammi da applicare sulla superficie:

$(Area\ da\ dilavare) \cdot (colonna\ d'acqua) = (7.06\ cm^2) \cdot 67\ cm = 473\ gr$  di acqua da applicare su ciascun'area da dilavare.

Poiché l'acqua è stata applicata tramite uno spruzzatore manuale, si è calcolato quanti grammi di acqua venivano spruzzati con 10 erogazioni consecutive (6.25 gr), di conseguenza per applicare i 473 gr di acqua su ciascun area sono stati necessari 75 cicli (1 ciclo=10 erogazioni su ogni area da dilavare). Tra un ciclo e un altro si sono attesi 2 minuti

in modo da permettere all'acqua superficiale di scivolare verso il basso e effettuare l'azione di dilavamento sulla superficie.



**Figura 75** - Schematizzazione della suddivisione in aree del singolo campione - [Fonte propria]

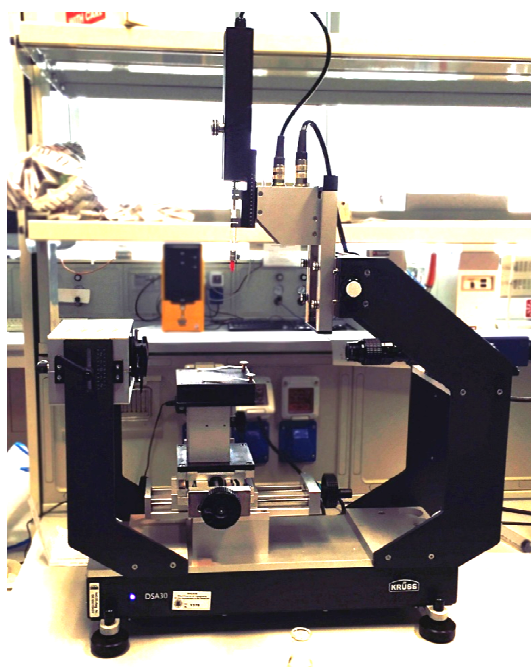


**Figura 76** - Dilavamento dei campioni in laterizio forato Wienerberger - [Fonte propria]

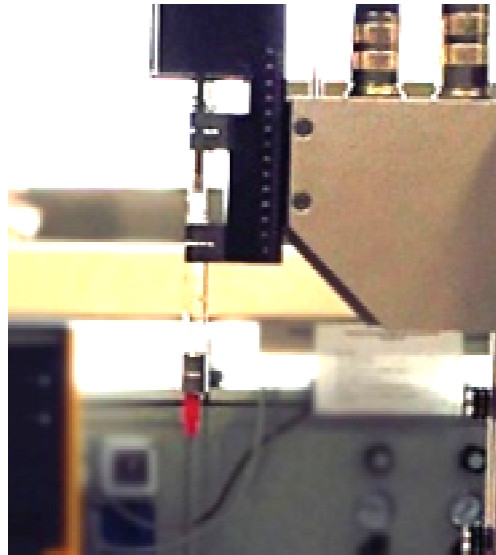
I provini sono poi stati lasciati 2 giorni in stufa a 40°C per eliminare l'intera acqua assorbita e renderli idonei per le successive prove di laboratorio.

#### 4.2.4 Determinazione dell'angolo di contatto

Tramite l'apparecchiatura DSA30S (Drop Shape Analysis) - Krüss GmbH è stato calcolato l'angolo di contatto generato da una goccia di acqua distillata dal volume di 10  $\mu$ l, in modo da misurare l'efficacia idrofila del TiO<sub>2</sub>. Sono state eseguite almeno 3 prove per ogni area specifica dei campioni, prima dell'esposizione ai raggi UV, dopo 1 ora, dopo 3 ore, e dopo 15 ore e 30 minuti (massima durata dell'irraggiamento solare in un anno a Bologna - Fonte dati [62]) di esposizione ai raggi UVA (lampade OSRAM DULUX S BL UVA 9 W/78). La strumentazione DSA30S Krüss GmbH ci ha permesso di registrare i video della caduta della goccia dal momento in cui si stacca dalla siringa dello strumento fino a quando ricade sul campione e viene eventualmente assorbita da esso. Da tali video è stato possibile estrapolare il frame corrispondente al momento di contatto tra la goccia e il campione (così che l'angolo non fosse influenzato dal successivo assorbimento della goccia da parte del campione), e su tale frame l'apparecchiatura ha automaticamente calcolato l'angolo di contatto. Sono stati inoltre misurati gli angoli statici, ovvero aspettando che la goccia si "stabilizzi" da un punto di vista dell'assorbimento del supporto, ma i campioni molto permeabili non hanno reso i risultati interessanti e degni di nota.



**Figura 77** - Apparecchiatura per la misurazione dell'angolo di contatto DSA30S (Drop Shape Analysis) - Krüss GmbH - [Fonte propria]

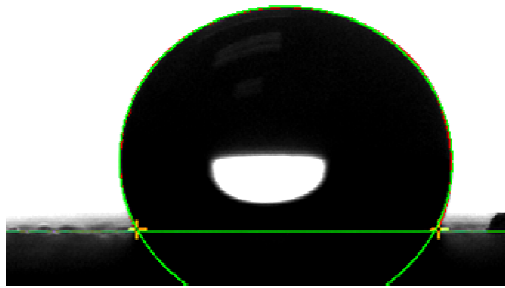


**Figura 78** - Ingrandimento dell' apparecchiatura per la misurazione dell'angolo di contatto DSA30S (Drop Shape Analysis) Krüss GmbH sulla siringa che eroga la goccia d'acqua distillata sul provino - [Fonte propria]



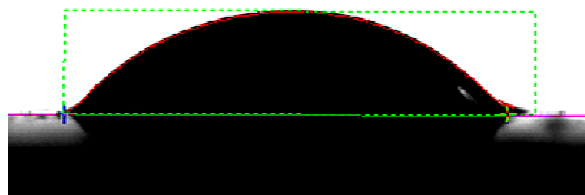
**Figura 79** - Esempio di sequenza registrata dall' apparecchiatura per la misurazione dell'angolo di contatto DSA30S (Drop Shape Analysis) Krüss GmbH: prima della caduta della goccia, istante di contatto tra goccia e materiale, assorbimento della goccia dal materiale dopo alcuni secondi - [Fonte propria]

La misurazione dell'angolo di contatto è stata eseguita tramite due metodologie diverse: per i provini verniciati, che presentano una maggiore idrofobia e un minore assorbimento dell'acqua, è stato possibile utilizzare il metodo tradizionale della tangente: l'apparecchiatura, fissato un frame del video, traccia un'ellisse corrispondente alla forma della goccia che si è formata sulla superficie e calcola l'angolo sulla base della tangente all'ellisse e passante per la linea di base.



**Figura 80** - Calcolo dell'angolo di contatto sulla base del metodo della tangente - [Fonte propria]

Per i provini non verniciati invece non è stato possibile utilizzare tale metodo a causa della forma poco arrotondata della goccia che si è formata sulla superficie, si è reso dunque più adatto il metodo H/W che misura l'altezza della goccia e la sua larghezza e su tale rapporto calcola l'angolo di contatto.



**Figura 81** - Calcolo dell'angolo di contatto sulla base del metodo H/W (Height/Width) - [Fonte propria]

La prova di determinazione dell'angolo di contatto non è stato possibile eseguirla per il campione con intonaco cementizio in quanto la superficie è risultata essere troppo irregolare [Figura 82], creando inoltre ombre sullo sfondo che non hanno permesso la determinazione dell'angolo di contatto reale.

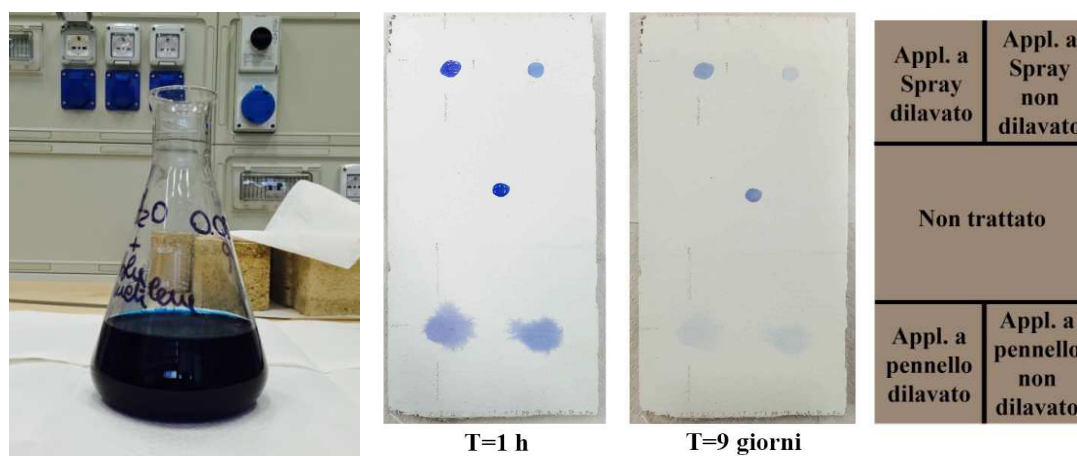


**Figura 82** - Esempio di sequenza registrata dall'apparecchiatura per la misurazione dell'angolo di contatto sulla superficie intonacata e sulla superficie dell'aquapanel Knauf verniciato - [Fonte propria]



#### 4.2.5 Decolorazione del Blu di metilene

L'attività fotocatalitica di degradazione di componenti organiche tramite la reazione di ossidazione attivata dal  $\text{TiO}_2$  irradiato dai raggi UV-A è stata esaminata utilizzando come liquido di contrasto il blu di metilene in soluzione acquosa con concentrazione 0.05 g/l. Su ogni area dei campioni sono state depositate 2 gocce del colorante e sono state scattate fotografie all'istante di colorazione dei campioni, dopo 1 ora, 2 ore, 4 ore, 8 ore, 24 ore, 48 ore e 9 giorni di irraggiamento UV e successivamente sono state poste a confronto per analizzare la decomposizione della parte organica promossa dal biossido di titanio.



**Figura 83** - Blu di metilene in soluzione acquosa, campione di aquapanel Knauf outdoor verniciato dopo 1 ora di irraggiamento e dopo 9 giorni di irraggiamento UV-A e schematizzazione delle aree trattate - [Fonte propria]

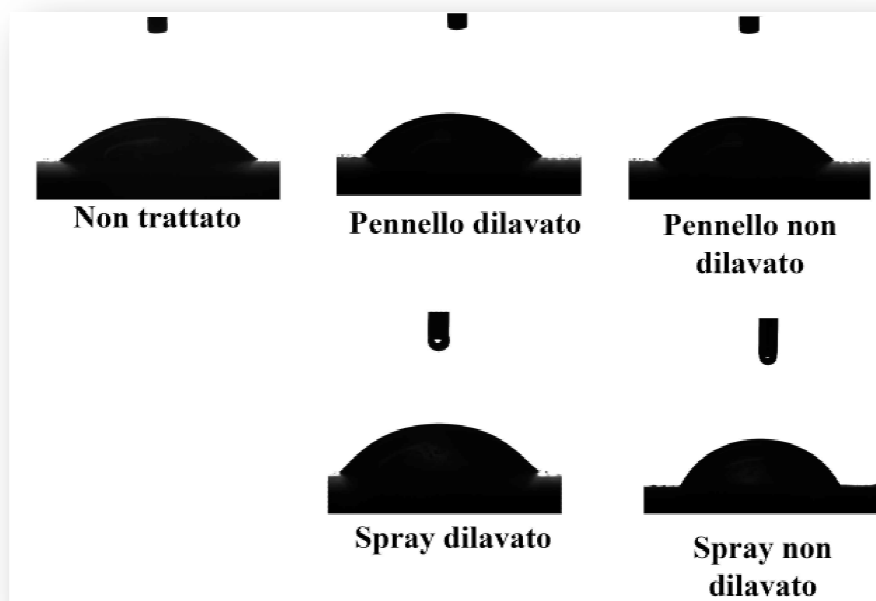


## 4.3 Risultati e conclusioni

### 4.3.1 Idrofilia

I risultati della misurazione dell'angolo di contatto mostrano come, sebbene siano state eseguite prove prima dell'esposizione ai raggi UV (lampade OSRAM DULUX S BL UVA 9 W/78), dopo 1 ora, dopo 3 ore, e dopo 15 ore e 30 minuti (massima durata dell'irraggiamento solare in un anno a Bologna - Fonte dati [62]), l'angolo di contatto rimane invariato fin dal tempo zero di irraggiamento UV sia per i campioni di aquapanel outdoor Knauf verniciati con vernice idrorepellente sia per quelli lasciati tal quale, si ritiene dunque che sia stato sufficiente l'irraggiamento solare proveniente dalle superfici finestrate del laboratorio per attivare tutto il  $\text{TiO}_2$  presente nei campioni e si riportano perciò solamente i valori registrati prima dell'esposizione alle lampade UV.

Il campione di aquapanel Knauf non verniciato (tal quale), a causa della sua grande porosità, anziché presentare una diminuzione dell'angolo di contatto, presenta un aumento di tale angolo, dai  $45^\circ$  del campione non trattato con sospensione fotocatalitica ai  $50^\circ$  delle parti trattate (sia pennello che spray, sia area dilavata che non dilavata). Questo fenomeno è da imputarsi alla maggior influenza sull'angolo di contatto del fenomeno di assorbimento dell'acqua rispetto al fenomeno di idrofilia indotta dal  $\text{TiO}_2$ ; nel caso dei campioni trattati con  $\text{TiO}_2$  infatti il trattamento (costituito da 2 primer + applicazione della sospensione fotocatalitica) genera uno strato di protezione del substrato cementizio che ne aumenta l'impermeabilità generando così un angolo di contatto per assurdo maggiore rispetto a quello misurato nella parte di campione non trattato fotocataliticamente.



**Figura 84** - Frame su cui sono stati misurati li angoli di contatto della goccia dal volume di 10  $\mu$ l che cade sulle diverse aree (non trattata fotocataliticamente, trattata a pennello e dilavata, trattata a pennello non dilavata, trattata a spray e dilavata, trattata a spray non dilavata) dei campioni di aquapanel outdoor Knauf non verniciati - [Fonte propria]

Il campione più rappresentativo del fenomeno di idrofila indotta dal  $\text{TiO}_2$  è invece sicuramente l'aquapanel outdoor Knauf: qui la vernice ha reso il substrato quasi impermeabile, permettendo così di misurare l'angolo di contatto con maggiore precisione e senza che le misurazioni fossero inficiate dall'assorbimento della goccia da parte del campione. È proprio in questo caso che l'efficacia idrofila è ben evidente: la pittura acril-silossanica idrorepellente per facciate Muresko ha reso il campione, nella parte non trattata fotocataliticamente, idrofobo<sup>6</sup>:

Campione	Angolo di contatto	Deviazione
<b>Aquapanel <u>non verniciato</u> non trattato fotocataliticamente</b>	<b>45,3</b>	2,75
<b>Aquapanel <u>verniciato</u> non trattato fotocataliticamente</b>	<b>119,2</b>	1,55

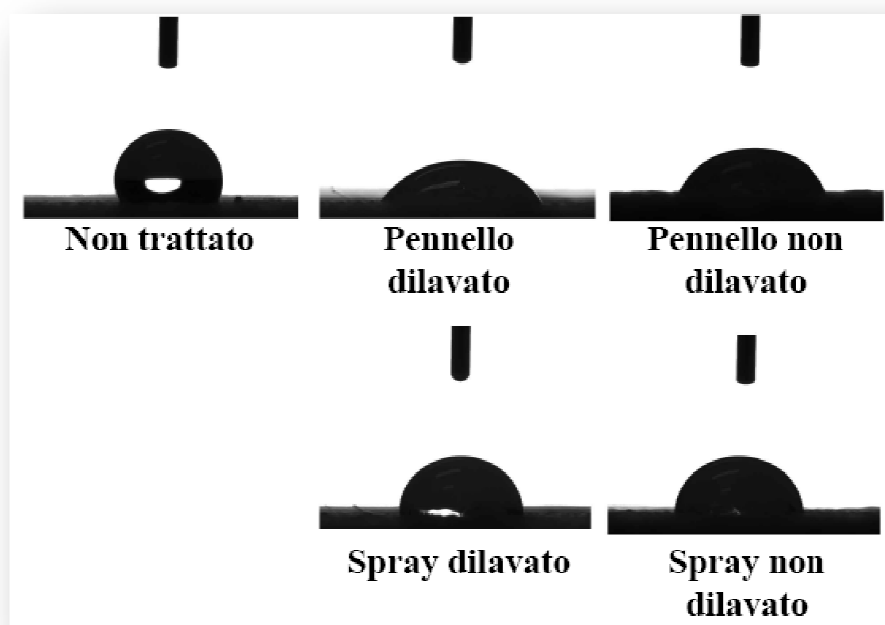
**Tabella 8** - Idrofobia indotta nel campione aquapanel Knauf outdoor dalla vernice idrorepellente - [Fonte propria]

<sup>6</sup> Per definizione un materiale si definisce idrofobo se l'angolo di contatto è maggiore di  $90^\circ$  e idrofilo se è minore di  $90^\circ$ . Per la superidrofilia è invece necessario un angolo minore di  $10^\circ$  e per la superidrofobia maggiore di  $150^\circ$  [79][80].

Nelle parti trattate fotocataliticamente invece le parti applicate a spray diventano leggermente idrofile, mentre quelle trattate a pennello diventano nettamente idrofile:

Campione	Angolo di contatto medio	Deviazione
<b><i>Aquapanel verniciato</i></b>		
Non trattato	<b>119,2°</b>	1,55
Pennello dilavato	<b>59,4°</b>	3,05
Pennello non dilavato	<b>74,2°</b>	2,25
Spray dilavato	<b>86,8°</b>	8,91
Spray non dilavato	<b>85,4°</b>	3,14

**Tabella 9** - Angolo di contatto delle aree diversamente trattate del campione aquapanel Knauf outdoor verniciato con vernice idrorepellente - [Fonte propria]



**Figura 85** - Frame su cui sono stati misurati gli angoli di contatto della goccia dal volume di 10 µl che cade sulle diverse aree (non trattata fotocataliticamente, trattata a pennello e dilavata, trattata a pennello non dilavata, trattata a spray e dilavata, trattata a spray non dilavata) dei campioni di aquapanel outdoor Knauf verniciati con pittura idrorepellente - [Fonte propria]

È evidente come il TiO<sub>2</sub> abbia modificato nettamente l'affinità all'acqua del campione, non riuscendo a renderlo superidrofilo come accade in superfici altamente impermeabili come i vetri, ma decrementando comunque di 60° l'angolo di contatto nelle aree trattate a pennello

e di 35° nelle aree trattate a spray. È da evidenziare come le variabili della modalità di applicazione della sospensione fotocatalitica (tecnica spray HVLP e a pennello) abbiano generato una variazione dell'angolo di contatto significativa: la tecnica a pennello, che deposita sul campione una maggiore quantità di sospensione fotocatalitica, ha portato a un angolo di contatto inferiore di 25° rispetto all'area trattata a spray HVLP.

La presenza di dilavamento o meno non ha inciso in maniera significativa sull'angolo di contatto, comportando solo una leggera variazione (di 14°) nelle parti trattate a pennello, dovuta principalmente alla non perfetta uniformità del film fotocatalitico, cosa che invece non accade nelle aree trattate a spruzzo poiché la tecnica permette una maggiore uniformità di stesura della sospensione fotocatalitica.

Per quanto concerne il campione di laterizio intonacato con malta cementizia si ricorda che non è stato possibile eseguire prove di angolo di contatto in quanto, essendo la superficie eccessivamente irregolare, l'identificazione della linea di base del campione è risultata impossibile [Figura 82].

Se ne conclude dunque che per materiali aventi una superficie irregolare, l'angolo di contatto non si può misurare in quanto esso necessita di una chiara identificazione della linea di base dalla quale tracciare la tangente alla goccia di acqua per calcolare l'angolo.

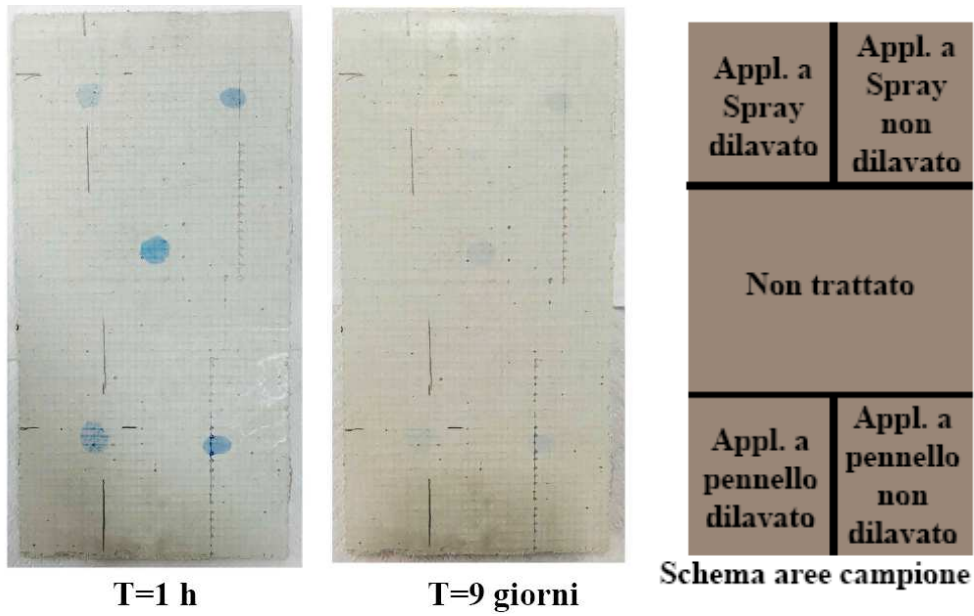
Per materiali regolari in superficie ma eccessivamente porosi e permeabili come l'aquapanel outdoor Knauf il fenomeno di assorbimento della goccia d'acqua prevale sul fenomeno di idrofilia indotta dal  $\text{TiO}_2$  inficiando le misurazioni: il  $\text{TiO}_2$  genera infatti un leggero incremento dell'angolo di contatto (di circa 10°) dovuto al fatto che il trattamento fotocatalitico costituisce un'ulteriore barriera all'acqua incrementando l'impermeabilità del supporto e generando dunque gocce con un angolo di contatto maggiore.

È invece da tenere in considerazione che la misurazione dell'angolo di contatto è certamente più affidabile quando si ha a che fare con materiali poco permeabili, rappresentati dall'aquapanel outdoor Knauf pitturato con pittura idrorepellente Muresko che ha reso il campione nettamente idrofobo. Qui il trattamento fotocatalitico ha permesso di ridurre l'angolo di contatto con la sola luce solare filtrata dai vetri del laboratorio del 50% nel caso del trattamento a pennello e del 30% nel caso del trattamento a spray, passando da idrofoba a idrofila e leggermente idrofila rispettivamente, senza però riuscire a rendere la superficie superidrofila, dove sarebbe stato necessario un angolo minore di 10° [80]. Il trattamento a pennello porta dunque a una maggiore efficacia fotocatalitica, risultato che si è ottenuto anche con la prova di decolorazione del blu di metilene.

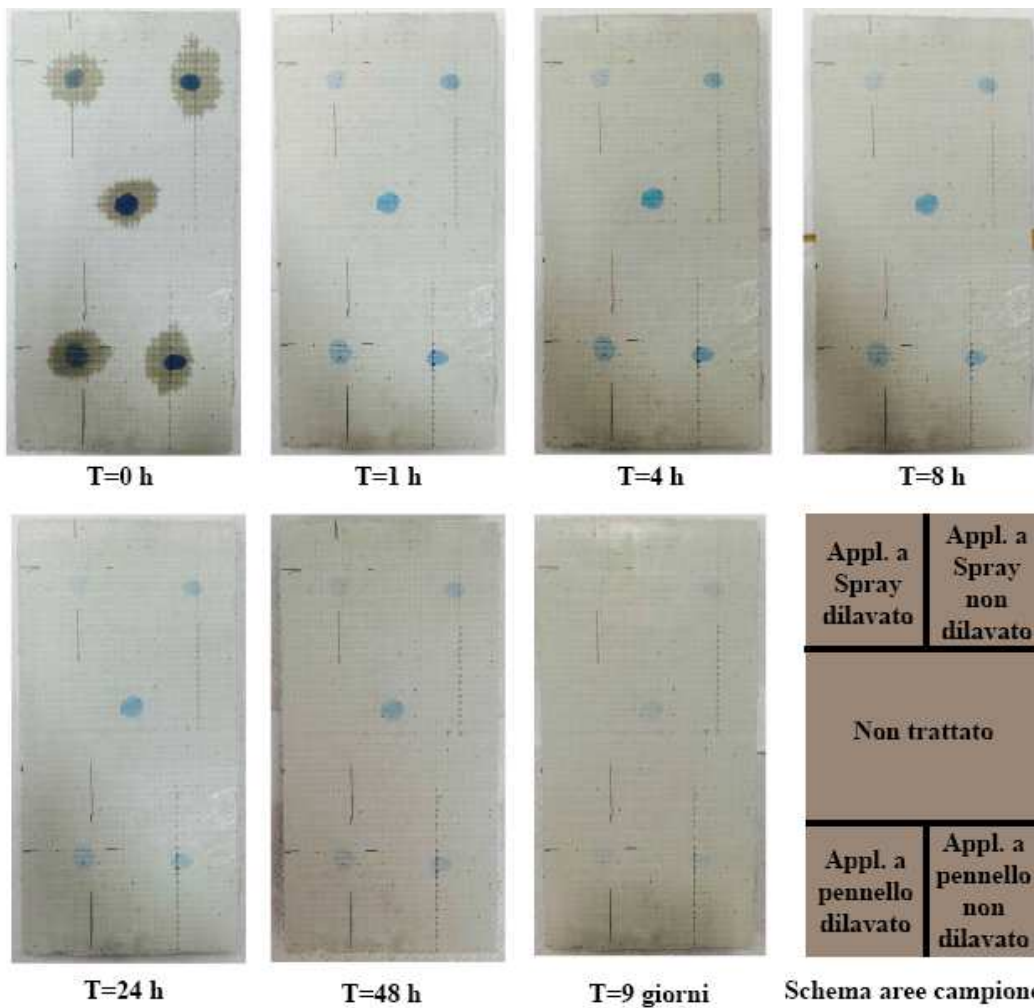
La variabile porosità introdotta nelle prove sperimentali ha dunque influenzato nettamente le prove dell'angolo di contatto, lo stesso non si può dire per le aree dilavate o non: in questo caso infatti non è stata registrata alcuna variazione sensibile dell'angolo di contatto, e la variazione di 14° registrata nelle aree trattate a pennello dilavate e non dilavate sono da imputarsi alla disomogeneità di stesura del TiO<sub>2</sub> dovuta alla tecnica di applicazione a pennello.

### *4.3.2 Decolorazione del blu di metilene*

Fin dall'istante in cui sono state depositate le due gocce di blu di metilene di concentrazione 50 ppm sulle aree dei campioni, si è reso evidente che l'aquapanel outdoor Knauf non verniciato ha assorbito al suo interno gran parte del colorante, facendolo penetrare in profondità e scolorendosi fin da subito. Ciò ha fatto sì che fin dal tempo zero di irraggiamento, a parità di quantità e concentrazione di colorante, il campione fosse colorato con minore intensità. Ciò è ancora più chiaro se si nota che fin dal tempo zero o anche dopo un'ora, le aree più chiare sono quelle dilavate, ciò è da imputarsi al fatto che il TiO<sub>2</sub> non dilavato ha aderito con maggiore tenacia al substrato fornendo una barriera aggiuntiva alla penetrazione dell'acqua, cosa che invece non è stata possibile nella parte dilavata dei campioni poiché parte del trattamento fotocatalitico è stato rimosso dal dilavamento, riducendo l'effetto "impermeabilizzante" del rivestimento in TiO<sub>2</sub>. È stato dunque impossibile effettuare confronti incrociati tra le diverse aree del campione aquapanel non verniciato a causa della differente intensità di colorazione fin dal tempo zero di irraggiamento UV. Ciò che invece è stato possibile valutare è che, sebbene ci sia una leggera decolorazione anche nella parte non trattata fotocataliticamente dovuta alla matrice organica del reagente che sotto raggi UV si decolora naturalmente (il TiO<sub>2</sub>, come ogni catalizzatore, accelera una reazione che comunque avverrebbe spontaneamente) la decolorazione è stata sicuramente più marcata nelle 4 aree trattate con rivestimento in TiO<sub>2</sub>. È da notare come fino alle 4 ore di irraggiamento UV la decomposizione della parte organica del liquido di contrasto sia stata poco marcata, è dalle 8 ore in poi che inizia ad essere più evidente. La decolorazione della parte non trattata fotocataliticamente è invece più marcata solo dopo 9 giorni di irraggiamento UV, a testimonianza del ruolo acceleratore del TiO<sub>2</sub> nella reazione di fotocatalisi che comunque avverrebbe spontaneamente.

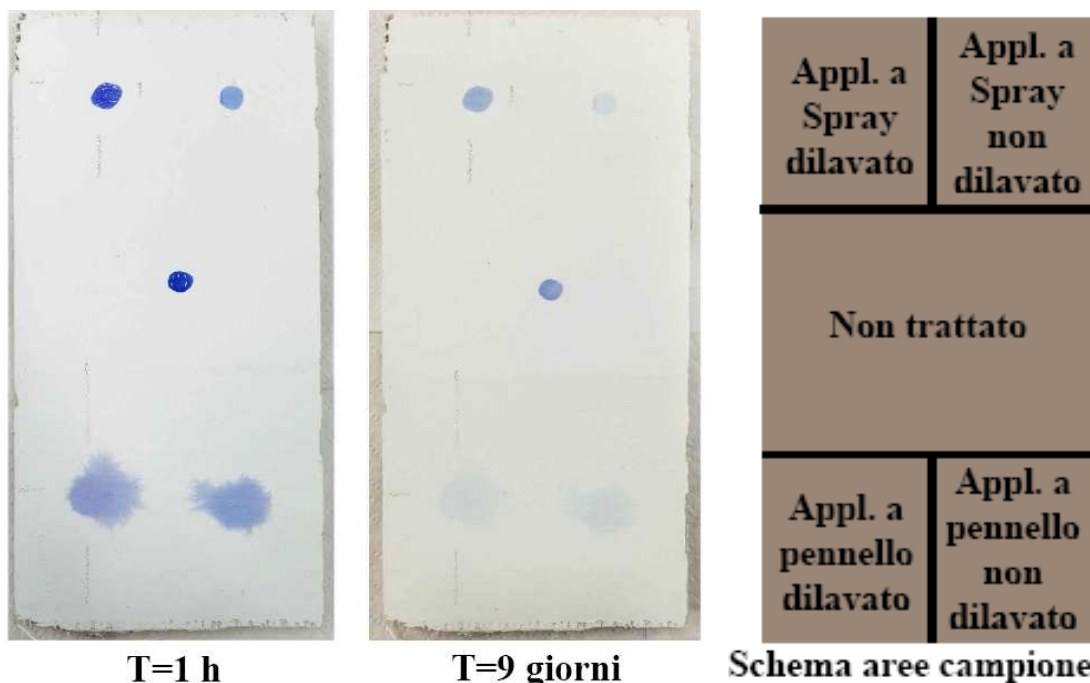


**Figura 86** - Aspetto del campione aquapanel outdoor Knauf tal quale dopo 1 ora e 9 giorni di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]

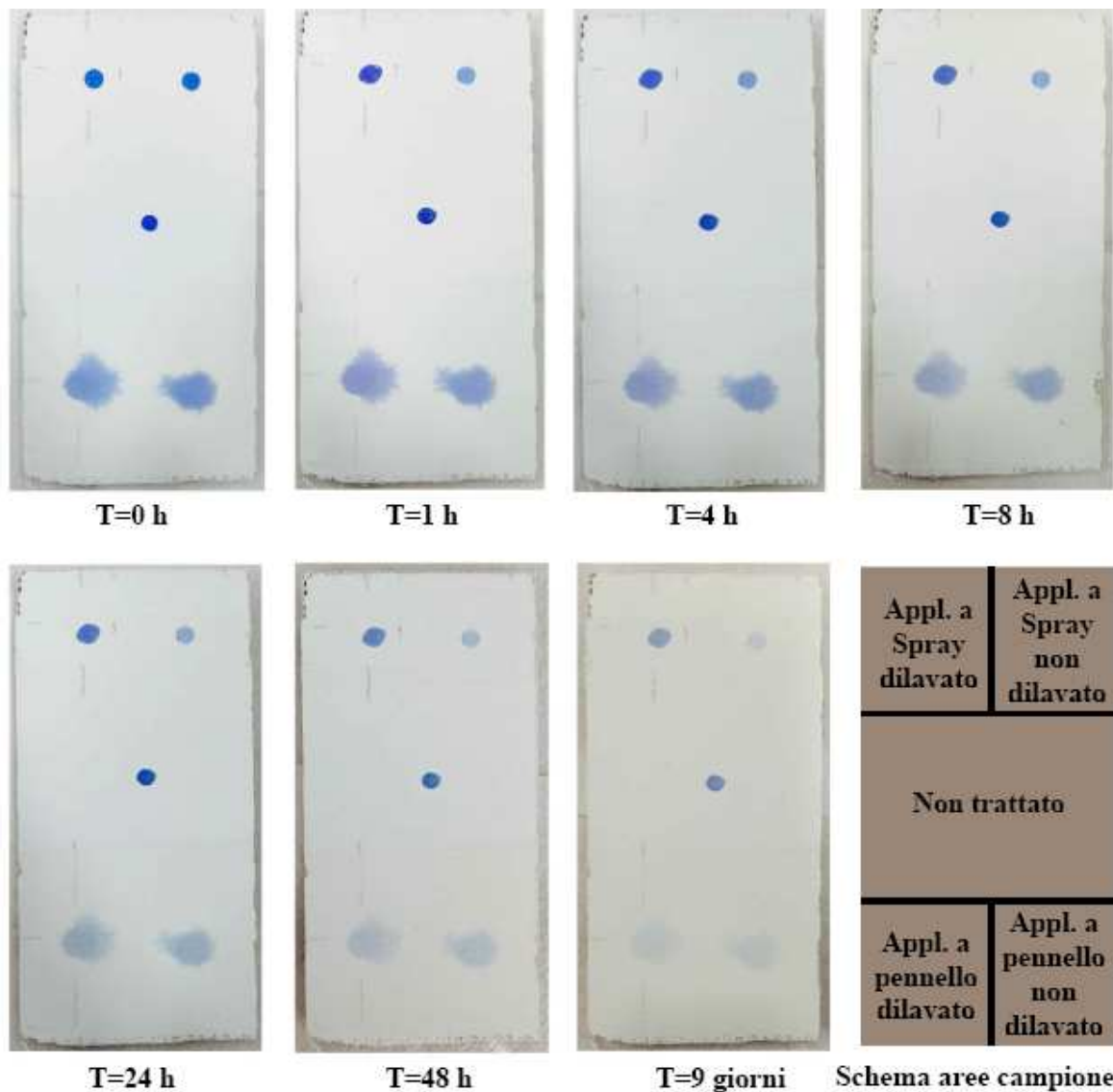


**Figura 87** - Aspetto del campione aquapanel outdoor Knauf tal quale dopo i diversi intervalli di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]

Come per la prova dell'angolo di contatto, il campione più rappresentativo della prova è l'aquapanel outdoor Knauf verniciato in quanto l'impermeabilità fornita dalla pittura idrorepellente non ha inficiato le prove e non ha generato quindi zone più chiare dovute all'assorbimento in profondità del colorante. L'attività fotocatalitica in questo campione è ben evidente in tutte e 4 le aree trattate fotocataliticamente rispetto alla parte non trattata. Si noti però come la parte trattata a pennello, tecnica di applicazione che ha portato sul provino una maggiore quantità di sospensione acquosa di  $TiO_2$ , abbia fatto espandere la goccia per effetto di una maggiore idrofilia (evidente anche nelle prove dell'angolo di contatto) su un'area maggiore, diminuendo l'intensità di colorazione. In questo campione è stato possibile confrontare anche l'efficacia tra parte dilavata e non dilavata poiché il substrato è fortemente impermeabile: la differenza maggiore risiede nelle aree trattate a spray, dove l'area dilavata non ha decomposto il blu di metilene con uguale intensità rispetto alla parte non dilavata e ciò è da imputarsi al dilavamento che ha portato via parte del  $TiO_2$  riducendone l'efficacia fotocatalitica. Queste differenze non sono così evidenti nella parte trattata a pennello probabilmente perché la quantità di sospensione di  $TiO_2$  applicata è stata sicuramente maggiore rispetto a quella applicata nella parte a spray.



**Figura 88** - Aspetto del campione aquapanel outdoor Knauf verniciato con pittura idrorepellente dopo 1 ora e 9 giorni di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]

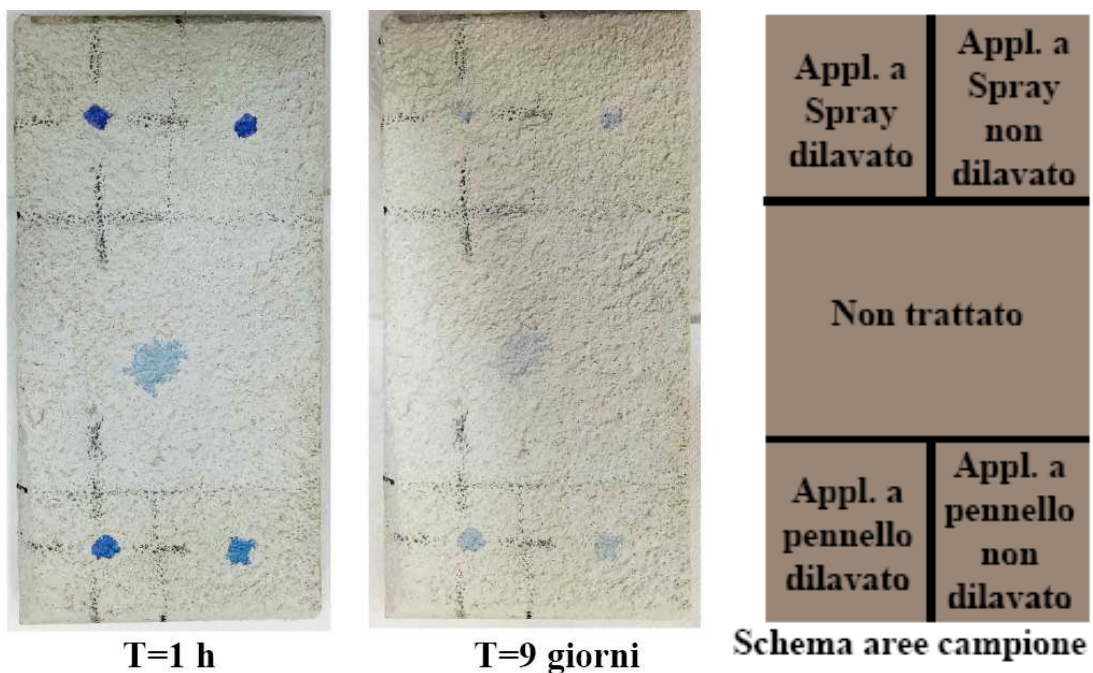


**Figura 89** - Aspetto del campione aquapanel outdoor Knauf verniciato con pittura idrorepellente dopo i diversi intervalli di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]

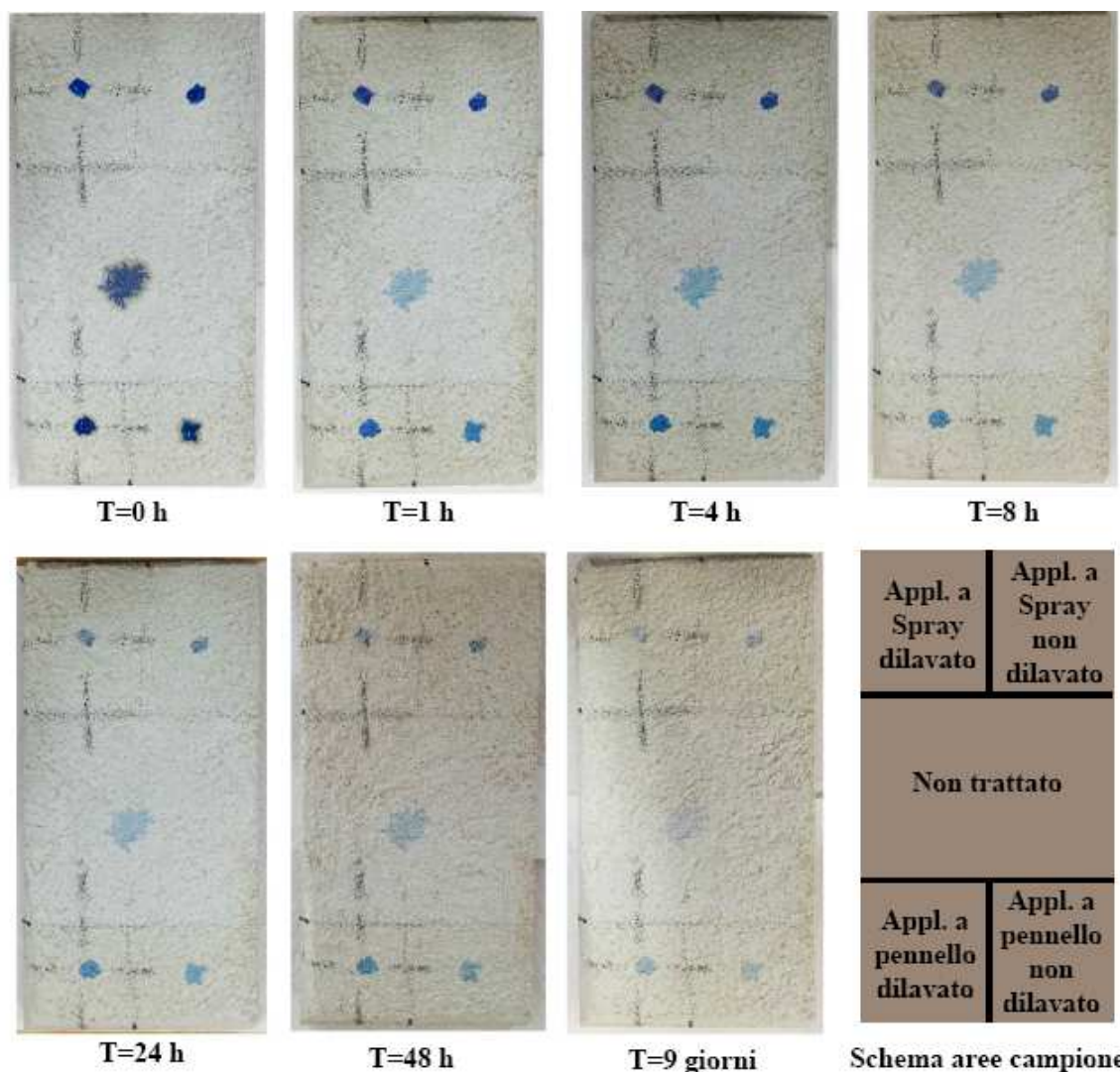
Per quanto riguarda il campione in laterizio si nota immediatamente come la macchia nella parte non trattata fotocataliticamente sia più chiara fin dal tempo zero di irraggiamento, ma si nota altresì che essa si è espansa su un'area maggiore, a causa della maggiore permeabilità del materiale dovuta all'assenza di un rivestimento ulteriore (quello fotocatalitico) e ciò ha comportato una diminuzione della concentrazione del liquido di contrasto. Tale colorazione è comunque, come ci si poteva aspettare, rimasta pressoché costante nel tempo fino alle 48 h di irraggiamento; lo stesso non si può asserire per le 4 parti trattate con la sospensione fotocatalitica che subiscono invece una notevole decolorazione, percepibile soprattutto a partire dalle 8 ore di irraggiamento UV. Ai 9 giorni



di irraggiamento invece si può affermare che le 5 aree abbiano assunto qualitativamente la stessa colorazione, ma se si considera la variazione rispetto alla colorazione iniziale (t=0) essa è nettamente superiore nelle parti trattate. Non sono rilevanti le differenze di colorazione tra la parte dilavata e quella non dilavata, ciò è da imputarsi al fatto che l'effetto di dilavamento generato dalle gocce di acqua è stato meno intenso a causa delle irregolarità superficiali, non presenti negli altri due campioni di aquapanel, che hanno garantito un aggancio meccanico del trattamento migliore. La tecnica di applicazione non ha invece dimostrato di essere eccessivamente influente in questa prova.



**Figura 90** - Aspetto del campione intonacato con malta cementizia dopo 1 ora e dopo 9 giorni di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]



**Figura 91** - Aspetto del campione intonacato con malta cementizia dopo i diversi intervalli di irraggiamento UV e schema delle aree del campione - [Fonte propria]

In conclusione si evince che la tecnica di applicazione a pennello porta, in campioni molto impermeabili, a una maggiore quantità di sospensione fotocatalitica e quindi a una maggiore attività di fotocatalisi e idrofilia (campione aquapanel verniciato e trattato a pennello). Il dilavamento ha avuto i suoi effetti negativi solo nella parte a spray e nel campione più impermeabile, riducendo il tasso di degradazione della componente organica del blu di metilene rispetto alla parte non dilavata e questo pone importanti interrogativi sulla durabilità del trattamento. Per il campione molto permeabile, la malta cementizia applicata su un forato, l'attività fotocatalitica è pressoché di uguale intensità in tutte e 4 le aree, senza distinzione tra tecniche spray, pennello, area dilavata o non. In tutti e 3 i campioni analizzati, la decomposizione del liquido di contrasto risulta essere evidente solo dopo le 8 ore di irraggiamento UV.

# Conclusioni

Essendo già stata ampiamente dimostrata l'opportunità costituita dal  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare di purificazione dell'aria, di eliminare gran parte degli inquinanti prodotti da automobili, industrie, impianti di riscaldamento e raffrescamento dell'aria, con il solo utilizzo della luce solare, negli ultimi anni l'attenzione scientifica si è spostata su un livello di dettaglio maggiore, indagando prevalentemente la sua efficacia nelle applicazioni reali piuttosto che nella realtà del laboratorio, dove l'abilità di autopulirsi viene spesso testata con test di laboratorio che necessariamente semplificano le condizioni di esposizione. Infatti l'interesse prevalente è ormai indagare come questi trattamenti possano variare la loro efficacia nel lungo termine, al variare del materiale di supporto su cui vengono applicati, oppure indagare l'effetto autopulente nell'ambiente reale e nel suo impatto sull'ambiente e sulla salute dell'uomo: è per questo che molti articoli scientifici hanno e stanno tutt'ora investigando questi aspetti.

Purtroppo ad oggi non è possibile una valutazione quantitativa del rischio posto dal  $\text{TiO}_2$  nanoparticellare sulla salute umana in quanto i suoi effetti complessivi non sono ancora chiaramente noti essendo stati prevalentemente testati su roditori. Sebbene i test su animali abbiano concluso che il  $\text{TiO}_2$  è potenzialmente cancerogeno, non vi sono ancora correlazioni certe con la sua tossicità sull'uomo, lasciando ancor'oggi forti punti interrogativi in materia di sicurezza. È per questa ragione che il  $\text{TiO}_2$  è ancora da considerare, secondo il principio di precauzione, un materiale potenzialmente cancerogeno e tossico e ciò comporta l'adozione di specifiche disposizioni e dispositivi di sicurezza idonei per gli operatori che operano in questo campo.

Nella quarta e ultima parte della tesi si è voluto fornire dunque ulteriori dati sperimentali per incrementare la conoscenza dell'efficacia fotocatalitica direttamente applicata alla realtà delle costruzioni, sia in termini di degradazione di tinte (blu di metilene) che di idrofilia indotta. Le valutazioni sono state svolte su opportuni campioni, dei supporti diversi in termini di permeabilità e idrorepellenza, su cui è stata applicata la sospensione acquosa fotocatalitica a base di anatasio applicata sia a pennello che tramite getto spray HVLP, introducendo così anche la variabile della modalità di applicazione della sospensione. Alcuni campioni sono poi stati dilavati

simulando l'azione atmosferica di *weathering* dell'area bolognese indagando così anche la sua efficacia nel lungo termine.

I risultati sono stati i seguenti: l'efficacia fotocatalitica di degradazione dei componenti organici attivata dal  $\text{TiO}_2$  è stata nuovamente dimostrata tramite le prove di decolorazione del blu di metilene, così come la sua variazione di affinità nei confronti dell'acqua indotta sul materiale di supporto è stata ulteriormente verificata, inducendo una sensibile idrofilia in campioni che inizialmente erano fortemente idrofobi.

La variabile "*tecnica di applicazione*" ha influenzato l'efficacia del  $\text{TiO}_2$ : la tecnica a pennello ha infatti portato sui campioni una maggiore quantità di sospensione fotocatalitica e quindi di biossido di titanio, amplificando la degradazione del reagente organico (blu di metilene) e l'idrofilia indotta sui campioni. Se da un lato l'efficacia fotocatalitica è incrementata, dall'altro è necessario approfondire se la tecnica a pennello è comunque conveniente in termini di costi: essi possono essere superiori rispetto alla tecnica spray in quanto la manodopera per l'applicazione è nettamente superiore, il quantitativo e quindi il costo di trattamento apportato a parità di superficie è maggiore, mentre ad essere inferiori rispetto alla tecnica spray HVLP sono i costi per l'apparecchiatura usata nell'applicazione e la formazione dell'operatore con addetto all'applicazione.

La variabile "*dilavamento*" ha mitigato, seppur debolmente, la caratteristica di idrofilia e la fotocatalisi, con una maggiore evidenza nella degradazione del blu di metilene rispetto all'angolo di contatto. Se dunque un trattamento fotocatalitico è assoggettato ad azione di *weathering* delle piogge le sue caratteristiche vengono mantenute ma leggermente decrementate in intensità già dopo un anno di pioggia (dato medio annuale dal 1991 al 2013, fonte: servizio meteorologico dell'aeronautica militare, ARPA-SIMC - Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna - Servizio IdroMeteoClima Stazione di Bologna Borgo Panigale) e ciò pone interrogativi sulla durabilità del trattamento, dichiarata dal produttore pari a 10 anni.

La variabile "*porosità*", ha influenzato i risultati in termini di evidenza degli effetti fotocatalitici: il materiale meno poroso ha infatti fornito risultati molto più evidenti, rendendo le determinazioni sperimentali (angolo di contatto e blu di metilene) molto più efficaci e i confronti molto più netti. La superficie aspra e porosa costituita dal campione intonacato non ha invece permesso la determinazione dell'angolo di

contatto e ha reso la degradazione del colorante organico meno marcata rispetto alle aree non trattate fotocataliticamente.



# Bibliografia e sitografia

(Consultazione avvenuta da Novembre 2014 a Marzo 2015)

1. V. Augugliaro, V. Loddo, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, "*Clean by light Irradiation, practical applications of supported TiO<sub>2</sub>*", RSC Publishing, Cambridge (UK).
2. A. Strini, S. Cassese e A. Parente, "*Materiali fotocatalitici disinquinanti - Metodi analitici per la misura dell'attività*", L'Edilizia- Speciale ITC, dicembre 2005, N. 142, pag 30-34. ([http://www.itc.cnr.it/Articoli/2006\\_19\\_Strini.pdf](http://www.itc.cnr.it/Articoli/2006_19_Strini.pdf))
3. Crispino M., Lambrugo S. "*Effectiveness of a photocatalytic wearing course through experimental analysis.*" International ISAP Symposium on Asphalt Pavements and Environment, ISAP 2008, Zurich, Switzerland, 18 - 20 Agosto, 2008.
4. R. Rampini, D.I.I.A.R. - Politecnico di Milano - "*L'impiego di materiali fotocatalitici per la riduzione dell'inquinamento veicolare*"
5. [www.globalengineering.info](http://www.globalengineering.info)
6. [www.italcementi.it](http://www.italcementi.it)
7. [www.keim.it](http://www.keim.it)
8. [www.ausonio41.it](http://www.ausonio41.it)
9. [www.unitel.it](http://www.unitel.it) - (V. Belpoliti - Ufficio Tecnico n. 01/2009 1/1/2009)
10. [www.suncover.it](http://www.suncover.it)
11. [www.nanotecnica.it](http://www.nanotecnica.it)
12. [www.keim.it](http://www.keim.it)
13. [www.alubuild.it](http://www.alubuild.it)
14. [www.tio2.steikos.com](http://www.tio2.steikos.com)
15. [www.globalengineering.info](http://www.globalengineering.info)
16. [www.cristal.com](http://www.cristal.com)
17. [www.rinnovabili.it](http://www.rinnovabili.it)
18. [www.pilkington.it](http://www.pilkington.it)
19. [www.fabreminerals.com](http://www.fabreminerals.com)
20. [www.probertencyclopaedia.com](http://www.probertencyclopaedia.com)

21. [www.minerali.it](http://www.minerali.it)
22. [www.minerals.net](http://www.minerals.net)
23. Report of Committee on Colorimetry, L. Opt. Soc. Am., 1944, 34,633
24. [www.juzaphoto.com](http://www.juzaphoto.com)
25. [www.sortirmagazine.com](http://www.sortirmagazine.com)
26. [www.inhabitat.com](http://www.inhabitat.com)
27. [www.saga-kon.co.jp/english/product.html](http://www.saga-kon.co.jp/english/product.html)
28. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "*TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications*", BKC, Tokyo, 1999
29. A. Fujishima, X. T. Zhang, "*TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*", Surf. Sci. Rep., 2008
30. [www.agrob-buchtal.de](http://www.agrob-buchtal.de)
31. [www.gambarelli.it](http://www.gambarelli.it)
32. [www.erlus.com](http://www.erlus.com)
33. T. Yuranova, V. Sarria, W. Jardim, J. Rengifo, C. Pulgarin, G. Trabesinger and J. Kiwi, "*Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2007, 188, 334-341
34. J. Chen and C.-S. Poon, "*Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials - influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates*", J. Environ. Manage., 2009, 90, 3436-3442
35. K. V. Subba Rao, A. Rachel, M. Subrahmanyam and P. Boule, "*Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants*", Appl. Catal. B: Environ., 2003, 46, 77-85
36. P. S. Marcos, J. Marto, T. Trindade and J. A. Labrincha, "*Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photocatalytic layers on glazed ceramic tiles*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2008, 197, 125-131
37. [www.archilovers.com](http://www.archilovers.com)
38. [www.flickr.com](http://www.flickr.com)
39. [www.ita.calameo.com](http://www.ita.calameo.com)- Il perito industriale - "*Progettare - Dirigere - Costruire - Collaudare*", n°1/2011, Sergio Colombo
40. [www.coverlite.it](http://www.coverlite.it)
41. CNR Istituto inquinamento Atmosferico, Prof. Ivo Allegrini, "*Malte cementizie fotocatalizzate (ecorivestimento) per la riduzione dell'inquinamento*"



*atmosferico*", 20 Marzo 2003, Area Ricerca di Roma 20 Mar. 2003,  
Prot.392/2003

42. PICADA - "*Innovative Facade Coating with De-soiling and De-polluting properties*" - Febbraio 2006 - EC GRD1-2001-40449
43. [www.scopus.com](http://www.scopus.com)
44. H. Zhang e J.F. Banfield, "*Understanding Polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>*", J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 3481-3487
45. A. Fujishima, X. Zhang e D. A. Tryk, "*TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*", Surf. Sci. Rep., 2008, 63, 515-582
46. M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia and M. Anpo, "*Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface*", J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 15422-15428
47. [www.paver.it](http://www.paver.it)
48. [www.picada-project.com](http://www.picada-project.com)
49. [www.toto.co.jp](http://www.toto.co.jp)
50. [www.evopdi.it](http://www.evopdi.it)
51. [www.cericol.com](http://www.cericol.com)
52. [www.ingenergyfuture.com](http://www.ingenergyfuture.com)
53. [www.pureti.it](http://www.pureti.it)
54. [www.nadico.de](http://www.nadico.de)
55. [www.brillux.it](http://www.brillux.it)
56. [www.eniscuola.net](http://www.eniscuola.net)
57. [www.ii.cnr.it](http://www.ii.cnr.it)
58. <http://www.treccani.it/>
59. <http://www.qmix.it/>
60. <http://www.knauf.it/>
61. Elisa Franzoni, Alberto Fregni, Rossana Gabrielli, Gabriela Graziani, Enrico Sassoni, "*Compatibility of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based finishing for renders in architectural restoration: a preliminary study*", 3 aprile 2014, Elsevier
62. [www.solaritaly.enea.it](http://www.solaritaly.enea.it)
63. Simona Pedota, "*I trattamenti autopulenti al biossido di titanio*" Tesi di laurea magistrale in ingegneria edile - architettura, Università di Bologna, A.A.

- 2013/2014, Relatori: Prof.ssa Ing. Elisa Franzoni, Prof. Ing. Alberto Fregni,  
Prof.ssa Carmela Fimognati, Dott.ssa Rossana Gabrielli
64. [www.ispesl.it/nanotecnologie/documenti/IN-IS%20LibroBianco%20Cap%205%20HR.pdf](http://www.ispesl.it/nanotecnologie/documenti/IN-IS%20LibroBianco%20Cap%205%20HR.pdf) , Novembre 2014
  65. D. Manucra, "*Diossido di titanio un rischio per la salute?*", ECOSCIENZA Numero 1,2013
  66. Hongbo Shi, Ruth Magaye, Vincent Castranova, Jinshun Zha, "*Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data*", Particle and Fibre Toxicology 2013, 10:15
  67. M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, S. Novak, "*Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?*", Radiol Oncol 2011, 45(4), 227-247
  68. [http://fad.saepe.it/approfondimenti/ME13\\_dossier\\_nanoparticelle\\_def.0.pdf](http://fad.saepe.it/approfondimenti/ME13_dossier_nanoparticelle_def.0.pdf)
  69. [http://www.mednat.org/cure\\_natur/stress\\_ossidativo.html](http://www.mednat.org/cure_natur/stress_ossidativo.html)
  70. <http://www.anagen.net/rali.html>
  71. [http://xfiles.farmacia.uniba.it/farmol/didattica\\_web/91/argomenti/tossicologia/6%20-%20genotossicit%E0.pdf](http://xfiles.farmacia.uniba.it/farmol/didattica_web/91/argomenti/tossicologia/6%20-%20genotossicit%E0.pdf)
  72. <http://www.cdc.gov/niosh/npg>
  73. Department of health and human services, Centre for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health NIOSH, "*Occupational Exposure to Titanium Dioxide*", Current Intelligence Bulletin 63.
  74. D. Santoro, S. Giambattistelli, "*Metodologia per la valutazione dei rischi chimici*", estratto delle linee guida ISPESL per la valutazione del rischio durante l'impiego di agenti chimici pericolosi.
  75. Decreto Legislativo n°81 del 9 aprile 2008, "*Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n° 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro*", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n° 101 del 30 aprile 2008, Supplemento Ordinario n° 108
  76. <http://www.agemont.it/studidef/sicurezza.pdf>
  77. <http://www.unibg.it/dati/corsi/32000/29614-Catalisi.PDF>
  78. [http://www.materialdesign.it/it/post-it-journal/i-trattamenti-autopulenti-materiali-fotocatalitici-e-effetto-loto-\\_13\\_124.htm](http://www.materialdesign.it/it/post-it-journal/i-trattamenti-autopulenti-materiali-fotocatalitici-e-effetto-loto-_13_124.htm)
  79. <http://webusers.fis.uniroma3.it/liquidsgroup/seminari/tesi%20Nicoletta%20Ligouri.pdf>
  80. M. Kemell, E. Farm, M. Ritala, M. Leskela, Eur. Polym. J. 44 (2008) 3564