



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

FOTOCATALISI PER LA PURIFICAZIONE INDOOR DELL'ARIA

Relatore: Prof. Alberto Gasparotto

Laureando: Chiara Bazzeghini

1150876

Anno Accademico 2021/2022

Indice

<i>Abstract</i>	5
1. Fotocatalisi: aspetti generali	6
2. Fotocatalisi per la purificazione <i>indoor</i> dell'aria	12
2.1 Materiali da costruzione fotocatalitici a base di TiO ₂	13
2.2 Dispositivi per la purificazione classici e <i>smart</i>	15
2.3 Disinfezione	19
2.4 Parametri che influiscono sul processo di fotocatalisi	22
3. Reattori fotocatalitici	24
Conclusioni e prospettive	29
Bibliografia	30

Abstract

Negli ultimi decenni, le problematiche connesse all'inquinamento ambientale e al deterioramento della qualità di acqua, aria e suolo sono state oggetto di grandi discussioni per i loro effetti deleteri sull'intero ecosistema e la salute umana.

In tale ampio contesto generale, la comunità scientifica ha rivolto notevole attenzione alla realizzazione di fotocatalizzatori in grado di rimuovere inquinanti atmosferici in fase gassosa. Tali processi sfruttano le proprietà catalitiche esibite da particolari materiali semiconduttori (come TiO_2) che, se irradiati con radiazione elettromagnetica opportuna, producono specie reattive dell'ossigeno (ROS, *reactive oxygen species*) in grado di degradare efficacemente gli inquinanti.

Questo elaborato di tesi si propone di discutere come l'impiego di simili materiali possa migliorare sensibilmente la qualità dell'aria negli ambienti chiusi (*indoor*) quali per esempio luoghi di lavoro, uffici, abitazioni, parcheggi sotterranei e mezzi di trasporto (aerei, autobus, treni e automobili).

In tale contesto applicativo, i materiali da costruzione quali cementi, carte da parati, vernici, pavimentazioni e i normali dispositivi di riscaldamento, ventilazione e condizionamento, possono essere progettati in modo intelligente, integrando opportunamente un catalizzatore, il quale li rende utili per:

- i) degradare inquinanti atmosferici di tipo organico e inorganico;
- ii) rendere inattivi agenti patogeni quali virus, batteri e miceti.

Il presente elaborato è organizzato in tre parti. Inizialmente si presentano gli aspetti generali che caratterizzano un processo fotocatalitico, ponendo particolare attenzione verso il biossido di titanio, discutendone le caratteristiche fisico-chimiche e i modi più comuni per migliorarne le proprietà funzionali.

La seconda parte si concentra sulla realizzazione di materiali e dispositivi, a base di diossido di titanio, in grado di purificare l'aria in ambienti *indoor* e sui parametri che possono influenzare anche pesantemente l'efficienza del processo fotocatalitico.

La terza parte, infine, prende in considerazione gli sforzi compiuti dalla comunità scientifica verso la realizzazione e la ricerca di reattori fotocatalitici che permettano di superare i limiti, ancora esistenti, relativi all'impiego di tecnologie fotocatalitiche nella purificazione degli ambienti *indoor*.

1. FOTOCATALISI: ASPETTI GENERALI

L'inquinamento dell'aria costituisce un serio problema per la salute umana e per il sostentamento di interi ecosistemi. Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), l'inquinamento atmosferico occupa il sesto posto tra le principali cause di morte a livello globale.¹ Sebbene nell'immaginario collettivo il termine "inquinamento atmosferico" venga generalmente associato alla cattiva qualità dell'aria negli ambienti esterni (*outdoor*), già da diversi decenni si è dimostrato che esso può essere altrettanto dannoso negli spazi chiusi. In particolare, la quantità di tempo trascorso in ambienti chiusi da parte della popolazione (in media il 90%)² ha reso la qualità dell'aria interna (IAQ) un fattore cruciale circa il mantenimento della salute individuale. Ogni giorno, una miscela complessa costituita da diverse specie chimiche emessa da varie fonti (pitture/vernici, mobili e arredi, detersivi, profumi per ambienti etc.), può andare incontro a processi chimico-fisici in grado di generare varie classi di inquinanti come: acidi carbossilici, aldeidi, chetoni, nitrato di perossiacetile e idrocarburi.³ Negli ultimi decenni, la comunità scientifica mossa dalle preoccupazioni relative all'impatto ecologico dovuto allo sviluppo della società moderna, si è impegnata nella ricerca di metodi efficaci per la rimozione o degradazione degli inquinanti atmosferici. In tale contesto, la fotocatalisi, che è un processo di ossidazione avanzato (AOP, *advanced oxidation process*) già estesamente studiato per applicazioni *outdoor*, ha suscitato sempre più interesse anche per la purificazione *indoor* dell'aria (Fig. 1).

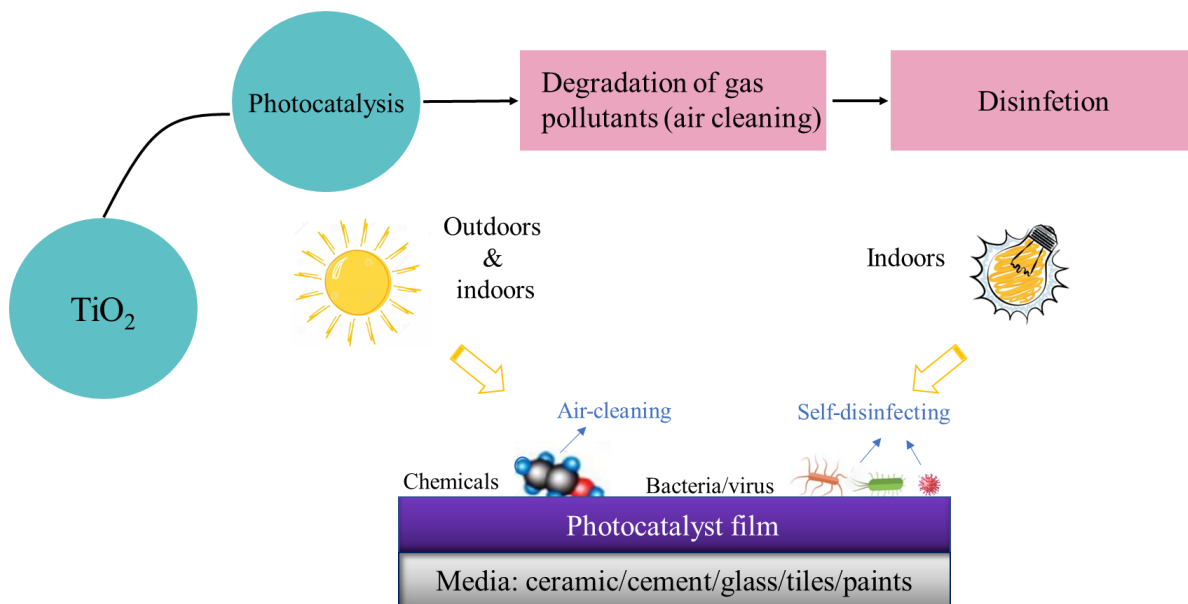


Figura 1. Lo sviluppo di materiali da costruzione fotocatalitici, in particolare se applicati alle opere infrastrutturali, può contribuire alla purificazione dell'aria grazie alle proprietà fotocatalitiche e disinfettanti conferite dai fotocatalizzatori integrati nei materiali (pitture, piastrelle, cementi...). Tali proprietà sono state sfruttate inizialmente per applicazioni outdoor e successivamente proposte anche per la bonifica di ambienti indoor.

Come anticipato, nel presente elaborato verranno prioritariamente discusse le varie tecniche che permettono di sfruttare la fotocatalisi nella purificazione *indoor*. Tali processi prevedono l'impiego di un semiconduttore ad ampio *band gap* (E_g) irraggiato con radiazione elettromagnetica opportuna (naturale o artificiale). Il processo fotocatalitico ha inizio in seguito all'assorbimento, da parte del semiconduttore, di un fotone con energia $h\nu$ sufficientemente elevata ($h\nu \geq E_g$) da provocare l'eccitazione (Fig. 2) di un elettrone (e^-) dalla banda di valenza (VB) a quella di conduzione (CB) e la conseguente generazione di una lacuna positiva (h^+) nella VB.

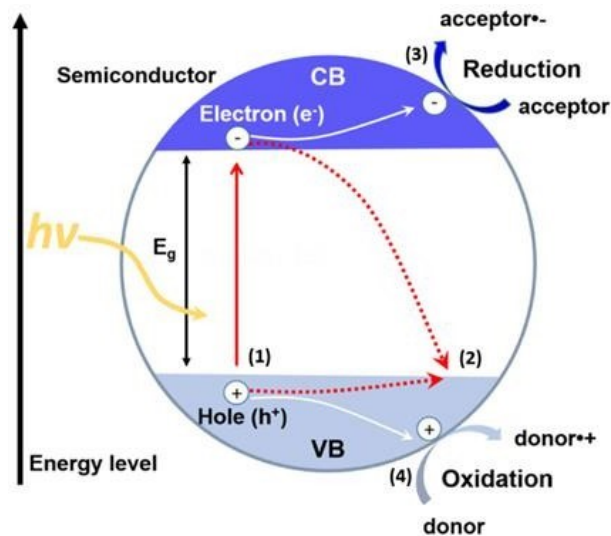


Figura 2. Rappresentazione schematica di un processo fotocatalitico. (1) Un fotone di energia $h\nu$ appropriata provoca l'eccitazione di un elettrone (e^-) dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB) generando una buca (h^+). Se la coppia elettrone-lacuna (e^-/h^+) non va incontro a ricombinazione (2), e^-/h^+ possono promuovere le reazioni redox di superficie (3) e (4) portando alla formazione di specie altamente reattive (ROS).

Frequentemente la coppia elettrone/lacuna (e^-/h^+) formatasi può andare incontro a processi di ricombinazione a seguito di de-eccitazione dell'elettrone che, facendo ritorno nella banda di valenza, neutralizza la vacanza elettronica (h^+). Tuttavia, se la coppia e^-/h^+ riesce a migrare verso la superficie del semiconduttore, può promuovere una serie di reazioni redox nei confronti delle specie che vengono adsorbite sulla medesima superficie. In particolare, gli elettroni (e^-) possono promuovere la riduzione di specie elettrone-accettrici mentre le vacanze elettroniche (h^+) possono realizzare l'ossidazione di specie elettrone-donatrici (Fig. 2). Di conseguenza, la capacità del catalizzatore di creare coppie elettrone-lacuna, in grado di generare radicali liberi che possono a loro volta promuovere reazioni secondarie, rappresenta la chiave per ottenere una elevata attività fotocatalitica e modulare la reattività del sistema.⁴ Data l'elevata abbondanza di H_2O e O_2 nell'ambiente circostante, queste rappresentano generalmente le prime specie che si adsorbono sulla superficie del catalizzatore. In superficie, come anticipato, il semiconduttore può donare elettroni (e^-) per ridurre gli accettori di

elettroni; generalmente si tratta di O₂ adsorbito o prodotti intermedi formati *in-situ* come H₂O₂ e HO₂[•] attraverso una reazione a catena (Fig. 3).⁵ Sempre in superficie, avviene l'interazione fra buche (h⁺) e specie donatrici come H₂O adsorbita o ioni ossidrilici (OH⁻), con generazione di radicali idrossilici ([•]OH), considerati specie reattive significative per la decomposizione di composti volatili di tipo organico (COV) ed inorganico (quali ad esempio NO_x, SO_x). In Fig. 3 vengono riportate le varie reazioni generalmente coinvolte nelle tre fasi principali del processo fotocatalitico.

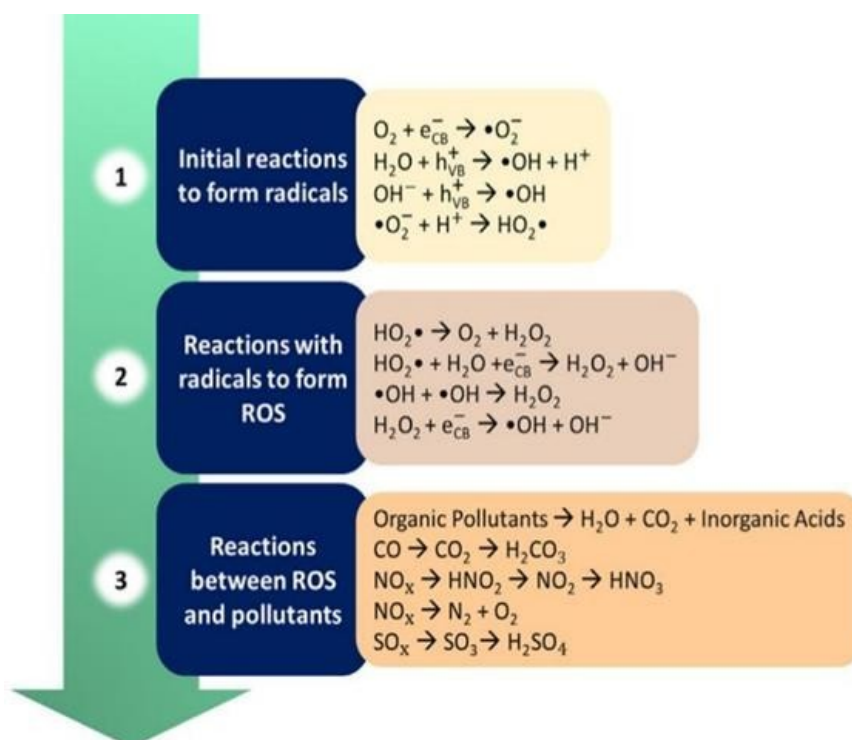


Figura 3. Reazioni di superficie promosse dalla coppia e⁻/h⁺ che portano alla formazione di radicali (1) con successiva generazione di ROS (2) promotori della degradazione di diversi inquinanti gassosi (3).

In condizioni ottimali, i COV possono essere completamente ossidati ad anidride carbonica e acqua mentre specie come NO_x e SO_x si convertono in sostanze più innocue rispetto a quelle di partenza. A titolo d'esempio, gli ossidi di azoto NO e NO₂ (indicati complessivamente con il termine NO_x), che insieme ai COV (dei quali si discuterà in seguito) sono considerati una classe di inquinanti *indoor* rappresentativi, possono reagire con i ROS e dare nitrato o acido nitrico (corrosivo) che nelle condizioni in cui si trova (presente in piccole quantità) è completamente dissociato (Fig. 4).

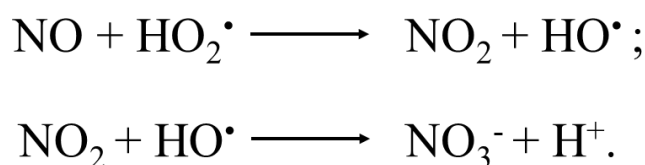


Figura 4. Principali reazioni di degradazione di NO e NO₂.

In linea di principio, come anticipato, il processo fotocatalitico termina con l'ossidazione completa in CO_2 e H_2O di diverse tipologie di inquinanti organici sebbene siano molte le variabili che possono influenzare la bontà dello stesso; la scelta opportuna del catalizzatore è fra queste. Il biossido di titanio (TiO_2) è generalmente riconosciuto come uno dei fotocatalizzatori più efficienti, spesso usato per degradare numerosi composti organici e inorganici non solo in fase gas ma anche in soluzione acquosa, grazie alla sua forte capacità ossidante ed elevata stabilità alla fotocorrosione.¹ L'eccellente stabilità chimica e fisica, la sua ampia reperibilità, la scarsa tossicità e facilità di sintesi hanno reso TiO_2 il fotocatalizzatore di riferimento nonché il semiconduttore più studiato in letteratura.⁶ In natura, il biossido di titanio si trova in tre forme polimorfe: anatasio, brookite e rutilo (Fig. 5). L'anatasio e il rutilo possiedono valori di *band gap* rispettivamente di 3.2 e 3.0 eV, mentre la brookite presenta un *band gap* intermedio tra i precedenti di 3.1 eV. L'anatasio rappresenta la polimorfa più comunemente usata nei processi fotocatalitici destinati all'abbattimento di inquinanti. Tuttavia, si è visto che miscele di anatasio e rutilo possono essere fotocataliticamente più attive dei rispettivi sistemi monofasici,⁶ ne è un esempio il materiale noto con il nome commerciale di Degussa P25.⁷ Le tre forme polimorfe suddette mostrano assorbimento della radiazione elettromagnetica in un *range* di lunghezze d'onda compreso fra i 385-410 nm, regione dello spettro che compete ai raggi UV.

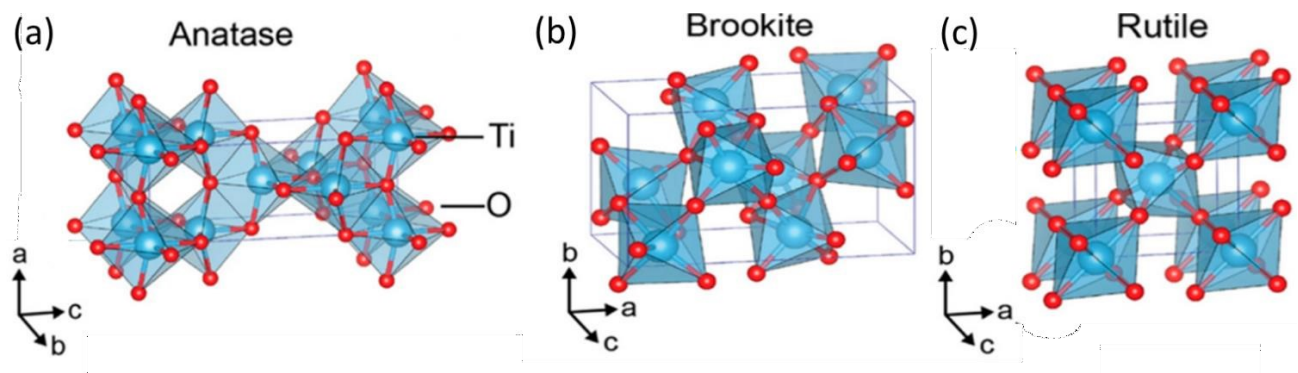


Figura 5. Forme cristalline del biossido di titanio: anatasio (struttura tetragonale distorta), brookite (ortorombico), rutilo (tetragonale).

Tenendo presente che solo il 4-5% dello spettro solare è costituito da radiazione UV, l'attivazione del biossido di titanio da parte della luce solare risulta essere scarsa. Aumentare l'assorbimento della radiazione incidente da parte del semiconduttore affinché questo possa essere più efficientemente attivato dalla luce naturale (o in alternativa da quella artificiale, opzione spesso praticata per applicazioni *indoor* a causa della debole, e in certi contesti assente, presenza di luce solare)

rappresenta un campo in continua evoluzione. Tra i diversi metodi proposti, uno dei più utilizzati è il drogaggio (*doping*) con elementi metallici o non-metallici. Tramite tale approccio, la struttura elettronica del semiconduttore può essere modificata introducendo nuovi livelli energetici fra le bande di valenza e conduzione (Fig. 6), la cui presenza sposta l'*onset* di assorbimento verso la regione del visibile.³

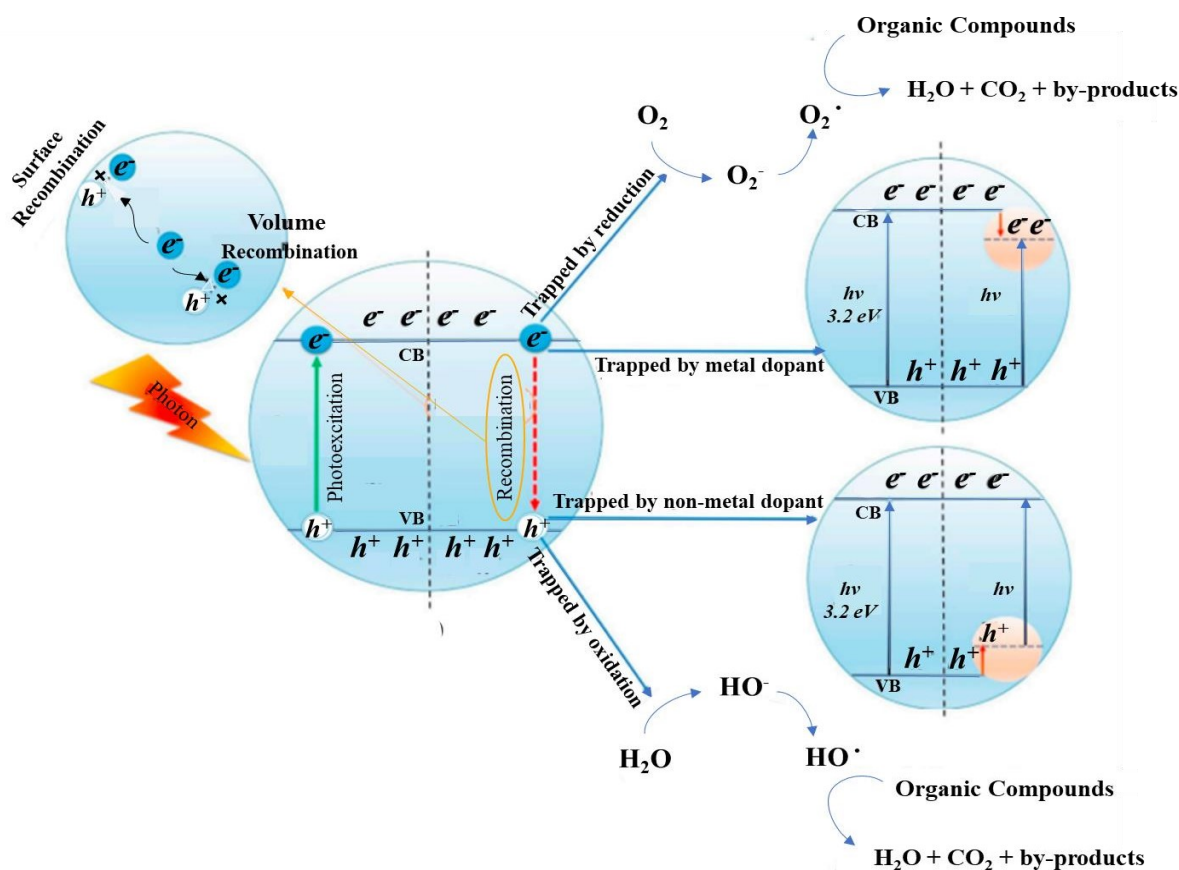


Figura 6. Rappresentazione schematica di un processo fotocatalitico usando TiO_2 come semiconduttore (a). Effetto del drogaggio sulla struttura elettronica di TiO_2 tramite utilizzo di droganti metallici (b) e non-metallici (c).

Inoltre, il drogaggio con elementi metallici può facilitare la formazione di centri di cattura degli elettroni, con conseguente riduzione degli indesiderati processi di ricombinazione delle coppie e^-/h^+ fotogenerate. Tra i metalli che sono stati utilizzati come droganti in nanomateriali a base di TiO_2 si possono citare W, V, Ce, Zr, Fe, Cu, Ag,⁷ mentre B, C, N, F, S, Cl e Br sono esempi di elementi non metallici impiegati con successo allo stesso scopo.³ A titolo d'esempio in Fig. 7 si riporta l'effetto che il drogaggio di TiO_2 con Mn ha sull'assorbimento di radiazione elettromagnetica che, come si può osservare, diventa tanto più efficiente nella regione del visibile quanto più elevata è la concentrazione di drogante.

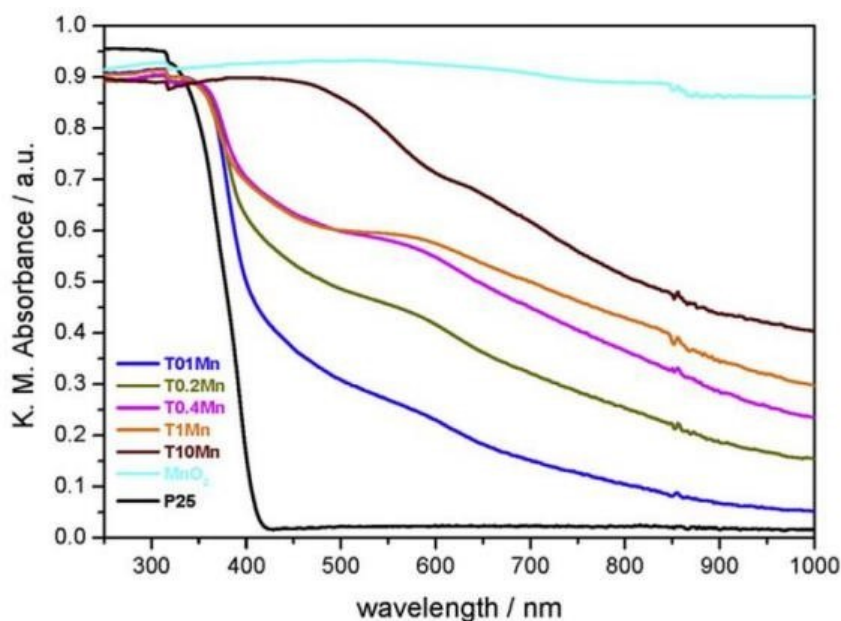


Figura 7. Spettri di assorbimento UV-Vis di titania (P25) pura e drogata con Mn in percentuali rispettivamente di: 0.1; 0.2; 0.4; 1; 10% (w/w).

Tuttavia, diversi studi hanno evidenziato che la concentrazione di drogante è critica e influisce negativamente sulla reattività catalitica se questo viene aggiunto oltre un certo valore limite (variabile da caso a caso). Si è per esempio dimostrato che per il *doping* di TiO₂ con Mn, il contenuto ottimale di drogante è di 0.1% (w/w). L'ottimizzazione delle proprietà intrinseche di un semiconduttore, nonché l'attività fotocatalitica, può essere ottenuta anche mediante sensibilizzazione del catalizzatore con un colorante (*dye sensitization*) oppure tramite accoppiamento con altri materiali al fine di sviluppare sistemi compositi che beneficiano di effetti cooperativi tra i vari componenti. Indipendentemente dalla strategia adottata, il controllo delle proprietà strutturali e morfologiche risulta essenziale per il grado di attività del materiale. A tale scopo, i semiconduttori vengono sintetizzati in forma nanostrutturata mediante svariate metodologie di sintesi, tra le quali si possono citare lo *sputtering*, la *pulsed laser deposition* (PLD), e la tecnica *sol-gel*.¹ Scegliendo opportunamente la strategia di sintesi e modulando le condizioni sperimentali (come ad esempio temperatura, pressione, etc.), è possibile fare crescere il materiale con morfologia (nanopolveri, nanotubi, film, etc.) e dimensioni controllate. Le nuove e spesso migliorate proprietà esibite dai materiali nanostrutturati rispetto ai corrispondenti sistemi massivi (*bulk*) rendono accessibili una gamma di applicazioni avanzate e in continuo sviluppo. Nel caso dei nanomateriali, l'aumentata area superficiale ma anche il grado di cristallinità del semiconduttore, la presenza di difetti e la natura delle superfici cristallografiche esposte giocano infatti un ruolo importante sulle prestazioni funzionali. Grazie alla flessibilità offerta dalle moderne tecniche di nanofabbricazione, il controllo delle caratteristiche suddette rende i materiali nanostrutturati estremamente promettenti per la

degradazione di inquinanti organici e inorganici oltre che per la disattivazione di agenti patogeni in ambienti *indoor*.

2. FOTOCATALISI PER LA PURIFICAZIONE *INDOOR* DELL'ARIA

Il trattamento dell'aria tramite ossidazione fotocatalitica rappresenta una tecnologia relativamente nuova, e in rapido sviluppo, tenuto anche conto della crescente attenzione rivolta a tale problematica da parte di istituzioni, società civile e mondo produttivo. Tipici inquinanti dell'aria interna sono: il particolato (PM), gli ossidi di azoto (NO_x), gli ossidi di zolfo (SO_x), il monossido di carbonio (CO), idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e i composti organici volatili (COV). Tra questi, i COV sono una classe di inquinanti *indoor* importanti e rappresentativi, alcuni dei quali considerati cancerogeni, teratogeni o mutageni; la formaldeide ne è un esempio. Invero, l'inalazione di COV può causare irritazione, difficoltà respiratorie, nausea e danneggiare il sistema nervoso centrale e altri organi; la presenza di questi composti nell'atmosfera rappresenta quindi una grande minaccia per la salute dell'uomo e dell'ambiente. La *United States Environmental Protection Agency* (US EPA)⁸ ha stimato che i livelli di COV nell'aria interna sono in genere 5-10 volte superiori a quelli dell'aria esterna. In tale contesto, attività *indoor* legate alla cottura dei cibi, alla pulizia e al riscaldamento degli ambienti insieme all'esposizione continua ai normali materiali utilizzati nell'edilizia e negli arredi (vernici, resine, materie plastiche, colla per mobili e altri solventi...) rappresentano fonti significative di inquinamento (Tab. 1).⁴

COV	Possibili fonti
Formaldeide	Pesticidi, materiali per pavimenti, materiali isolanti, a base di legno materiali, macchine, rivestimenti e vernici
Toluene	Pesticidi, materiali per pavimenti, materiali isolanti, a base di legno materiali, vernici, adesivi, benzina, fonti di combustione
Acetaldeide	Materiali a base di legno, materiali per pavimenti, sistema HVAC
Paradiclorobenzene	Materiali per soffitti, materiali a base di legno, pesticidi
etilbenzene	Mobili, vernici, adesivi, benzina, fonti di combustione
Cloruro di metilene	Materiali per pavimenti, mobili, sistema HVAC, rivestimenti e vernici
Cloroetilene	Materiali per pavimenti, rivestimenti e vernici, indumenti lavati a secco
Tetracloruro di carbonio	Rivestimenti e vernici, detergenti industriali a resistenza
Cloroformio	Pesticida, colla
naftalene	Materiali isolanti, materiali misti, pittura murale
Altri COV (p. es., esteri e chetoni)	Materie plastiche, resine, plastificanti, utilizzo di solventi, aromi, profumi, vernici, disinfettanti, adesivi

Tabella 1. Elenco delle potenziali fonti indoor di COV.

Fra gli inquinanti *indoor* sopra citati, anche gli ossidi di azoto (NO_x) e di zolfo (SO_x) assumono una certa importanza. Sono prodotti in ambienti urbani e aree industriali in seguito a processi di combustione ad alta temperatura e hanno effetti negativi su salute e ambiente. In particolare, il

monossido di azoto (NO) reagisce con l'ossigeno (O₂) per dare un gas irritante e tossico quale il biossido di azoto (NO₂), precursore di una serie di composti secondari pericolosi come l'acido nitrico (HNO₃), l'ozono (O₃), il perossiacetilnitrato (PAN), e responsabile insieme agli ossidi di zolfo (SO₂ e SO₃, indicati con il termine generale SO_x) delle piogge acide. L'anidride solforosa (SO₂) è un gas irritante che reagisce con l'ossigeno (O₂) per dare l'anidride solforica (tossica e irritante) la quale, in presenza di acqua, porta alla formazione di acido solforico (H₂SO₄). Oltre alle fonti di inquinamento esterne (scarichi delle automobili, scarichi industriali e processi della combustione in genere), che contribuiscono all'inquinamento dell'aria interna (IAQ), le fonti di inquinamento *indoor* includono contaminanti biologici come muffe, virus, batteri e pollini. Attualmente, esistono molteplici materiali, sistemi e dispositivi, a base di diossido di titanio, in grado di purificare l'aria in ambienti *indoor*. Di seguito, si discutono le diverse strategie applicabili per il miglioramento della qualità dell'aria negli ambienti interni e le possibili problematiche connesse.

2.1 MATERIALI DA COSTRUZIONE FOTOCATALITICI A BASE DI TiO₂

L'uso di fotocatalizzatori integrati nei materiali da costruzione ha avuto inizio dai primi anni '90. La versatilità di TiO₂ ne ha facilitato l'applicazione dapprima nei materiali da costruzione per esterni e successivamente nei materiali e arredamenti per interni come malte cementizie, vernici, carte da parati, piastrelle e pavimentazioni di vario tipo, vetro e tessuto in PVC.⁹ In Tab. 2 si riportano i principali materiali da costruzione a base di TiO₂.

Categories	Products
Exterior construction materials	Tiles, glass, tents, plastic films, panels
Interior furnishing materials	Tiles, paints, wall paper, window blinds, finishing coatings

Tabella 2. *Classificazione dei materiali da costruzione a base di TiO₂ utilizzati in origine negli ambienti outdoor e in seguito proposti anche per applicazioni indoor.*

Il materiale da costruzione più utilizzato per rimuovere gli inquinanti presenti nell'aria interna è costituito da pitture fotocatalitiche preparate incorporando il biossido di titanio in sistemi a base di calce, silice e matrici inorganiche/organiche di vario tipo. Il TiO₂ commerciale, Degussa P25 (una miscela di fase costituita al 75% da anatasio e 25% rutilo), è comunemente applicato nelle vernici.¹⁰ Diversi esperimenti sono stati condotti per testare l'efficienza di degradazione nei confronti di numerosi inquinanti da parte di tali vernici. In tale contesto, il monossido di azoto (NO) viene spesso

preso come specie di riferimento. Per esempio, in un lavoro di Maggos et al.¹¹, la vernice è stata applicata al soffitto di un parcheggio coperto, e l'ambiente è poi stato confinato artificialmente prima di essere esposto, per un tempo definito, ai gas di scarico emessi da alcune automobili fino al raggiungimento di una concentrazione costante degli inquinanti gassosi. In seguito, tramite l'irraggiamento con lampade UV dell'ambiente per un tempo di 5h, si è potuto verificare una rimozione fotocatalitica di NO e NO₂ rispettivamente del 19% e del 20%.⁹ Altri studi hanno dimostrato che aggiungendo a dei pannelli di rivestimento del biossido di titanio (pari al 5-10% rispetto al volume totale) drogato con Mn in quantità dell'ordine dello 0.1%, l'attività fotocatalitica nella degradazione di NO permette, dopo 6h di esposizione alla luce visibile, una conversione dello stesso fino al 95% (Fig. 8).¹

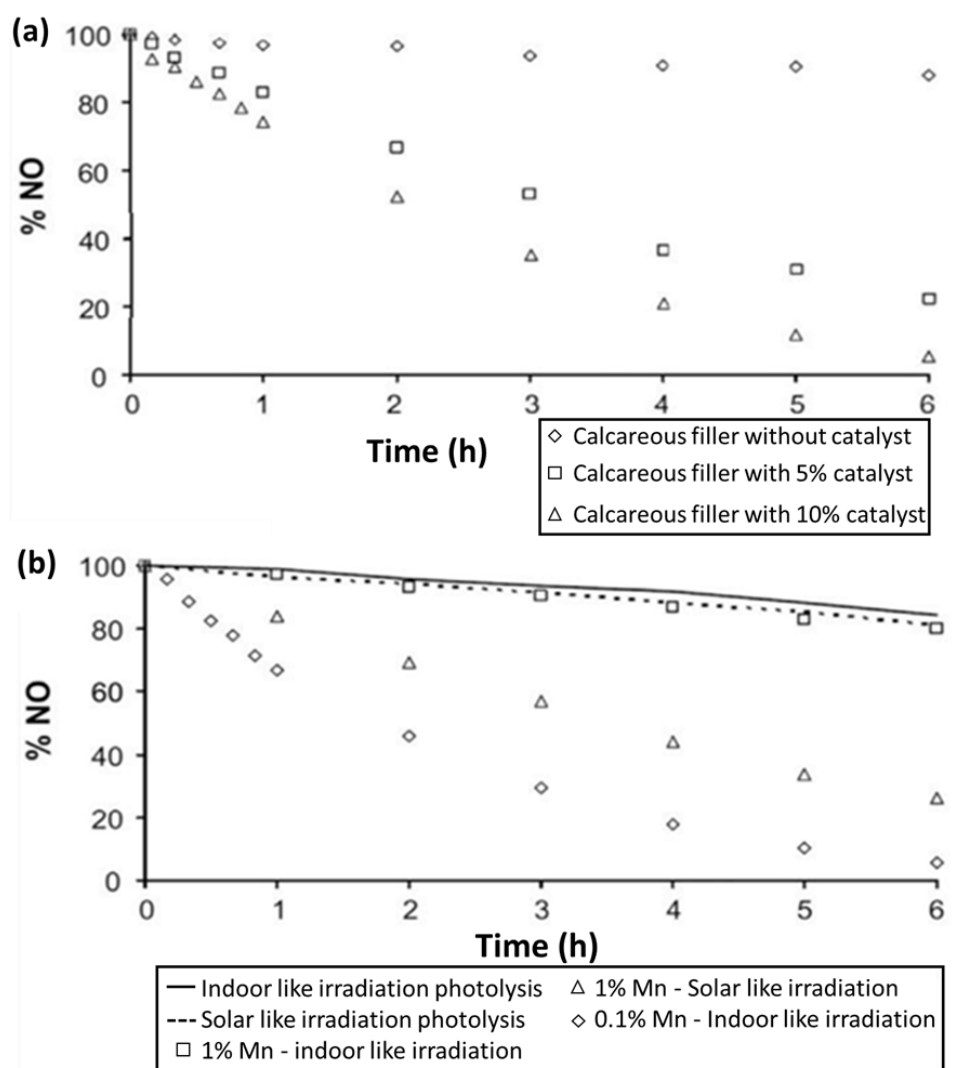


Figura 8. Decomposizione fotocatalitica di NO mediante pannelli di riempimento contenenti il catalizzatore. (a) si osserva l'andamento dell'efficienza di degradazione al variare della quantità di catalizzatore impiegato per realizzare i pannelli di riempimento. In particolare, passando dal 5 al 10% di catalizzatore (rispetto al volume totale) la percentuale di NO rimosso fotocataliticamente aumenta.

(b) Si dimostra che le condizioni di irraggiamento e la presenza di un drogante (Mn) possono influenzare ulteriormente la bontà del processo. All'aumentare della percentuale di drogante, l'efficienza di assorbimento della radiazione elettromagnetica aumenta e l'irraggiamento solare risulta essere più opportuno rispetto a quello indoor. Tuttavia, i risultati sperimentali mostrano che l'efficienza di decomposizione è massima (pari al 95%) quando il catalizzatore viene drogato con Mn in quantità dell'ordine dello 0,1% e illuminato tramite irraggiamento indoor per un periodo di 6h.

Sebbene l'attività fotocatalitica di simili materiali da costruzione sia evidente, esistono ancora problemi irrisolti quando gli stessi vengono utilizzati in condizioni *real-world*. In particolare, la comunità scientifica si sta interrogando sui possibili effetti che i prodotti formatasi dall'ossidazione parziale degli inquinanti possano avere sulla salute. In tale contesto, altri sottoprodotti potenzialmente tossici possono avere origine anche dalla degradazione dei componenti dei rivestimenti stessi. Possibili soluzioni volte a minimizzare tale problematica riguardano lo sviluppo di componenti vernicianti più stabili o l'impiego di opportuni sistemi di areazione, opzione spesso praticata negli ambienti interni.¹

2.2 DISPOSITIVI PER LA PURIFICAZIONE CLASSICI E SMART

Le tecnologie tradizionali per la rimozione degli inquinanti volatili includono: l'adsorbimento, la separazione tramite membrana, la filtrazione e la combustione catalitica. Tra questi, l'adsorbimento è considerato il metodo più comune. La capacità di adsorbimento dipende in gran parte da: (1) la struttura fisica e la composizione chimica dei materiali adsorbenti, inclusa la loro superficie specifica; (2) dimensione/distribuzione dei pori e gruppi funzionali di superficie; (3) struttura molecolare, polarità, acidità e bagnabilità degli inquinanti *target*; e (4) condizioni di adsorbimento, principalmente temperatura e umidità.¹³ In genere si utilizzano materiali porosi con un'elevata area superficiale come carbone attivo, setacci molecolari o gel di silice.⁸ Tra questi, il carbone attivo (AC), un materiale poroso di origine vegetale, è ampiamente utilizzato per l'adsorbimento di gas quali alcani, alcoli, eteri, aldeidi e composti aromatici.¹³ In un tipico ambiente interno, materiali adsorbenti del tipo suddetto sono collocati all'interno di particolari filtri incorporati nei normali sistemi di movimentazione dell'aria (HVAC, dall'inglese *Heating, Ventilation and Air Conditioning*) come dispositivi di riscaldamento/raffreddamento e ricircolo dell'aria. I filtri dell'aria meccanici, come i filtri HEPA (*High Efficiency Particulate Air*), sono stati applicati come tecnica semplice di filtrazione dell'aria in cui le particelle sospese e i microrganismi vengono catturati su mezzi filtranti (Fig. 9).⁵ Tuttavia, questi filtri possono diventare terreni fertili per la proliferazione dei microrganismi; inoltre, lo smaltimento degli stessi richiede un'ulteriore lavorazione in quando l'inquinante non viene degradato ma solo intrappolato. Spesso i filtri HEPA vengono utilizzati in combinazione con filtri a carbone attivo. Sfruttando la sinergia dei due sistemi filtranti è possibile rimuovere efficacemente: particolato, spore di muffe, tracce di prodotti chimici (domestici), cattivi odori, e allergeni.

Nonostante la combinazione di diversi sistemi filtranti abbia portato a sistemi di purificazione più performanti, si è dimostrato che un filtro HEPA combinato con un filtro a carbone attivo esibisce una capacità estremamente bassa nella rimozione di inquinanti gassosi quali, per esempio, NO, NO₂ e idrocarburi. Tuttavia, si è visto che, l'integrazione di un fotocatalizzatore a base di TiO₂ in tali sistemi permette la rimozione di ca. il 90% dell'NO inizialmente presente in 120 minuti sotto irraggiamento mediante una lampada UV-C. Inoltre, il rilascio di NO₂ (un inquinante più tossico di NO, che si forma dall'ossidazione di quest'ultimo) è stato inibito grazie al suo adsorbimento sul carbone attivo.¹³

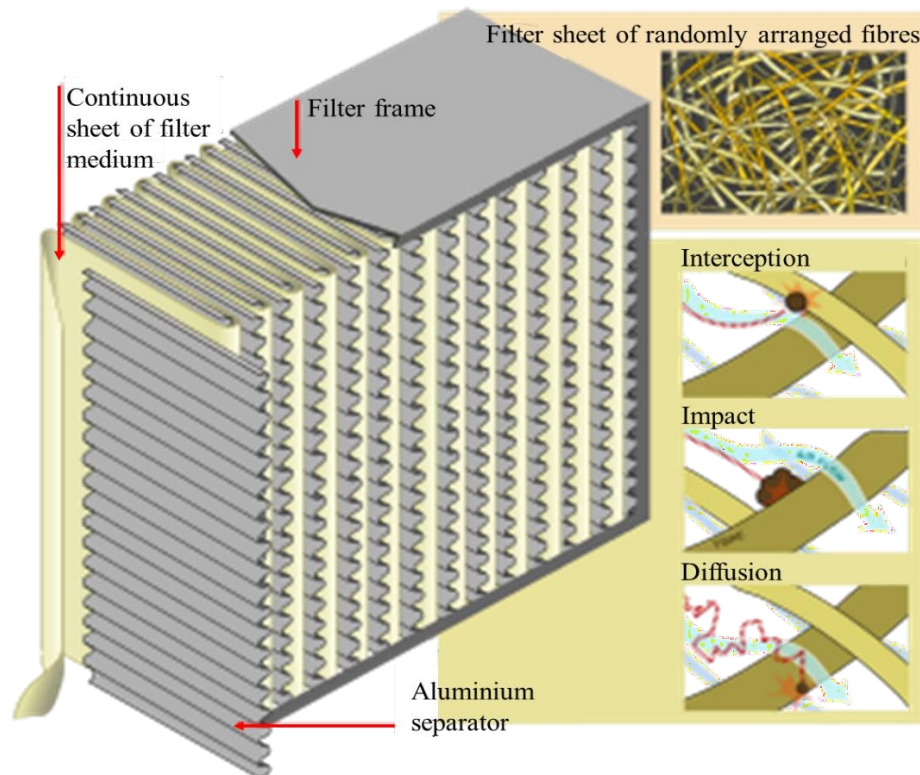


Figura 9. Filtro HEPA. Si compone di foglietti filtranti in microfibre, separati da setti in alluminio, che per standard debbono trattenere una percentuale minima dell'85% delle particelle fino alla grandezza di 0.3 μm . Il meccanismo di funzionamento prevede il blocco delle particelle secondo tre modi relazionati alla dimensione del particolato indirizzato al filtro tramite HVAC. L'intercettazione riguarda le particelle di dimensioni maggiori, le quali vengono fisicamente bloccate dal filtro. L'impatto e la diffusione riguardano, invece, particelle con dimensioni via via decrescenti; nel primo caso il particolato di medie dimensioni rimane intrappolato nelle maglie del filtro, nel secondo caso le particelle più piccole esibiscono un comportamento più irregolare ma vengono rallentate per diffusione ed abbattute per inerzia.

È chiaro, dunque, che l'accoppiamento dei normali filtri con un semiconduttore nanostrutturato apre una gamma di possibilità verso la realizzazione di sistemi filtranti *smart* sempre più efficaci e versatili. Un tipico dispositivo intelligente, adibito al trattamento dell'aria interna, è costituito da: una ventola (o una pompa ad aria), un filtro per il particolato/un precipitatore elettrostatico, una sorgente luminosa e un fotocatalizzatore immobilizzato su un materiale di supporto (Fig. 10).

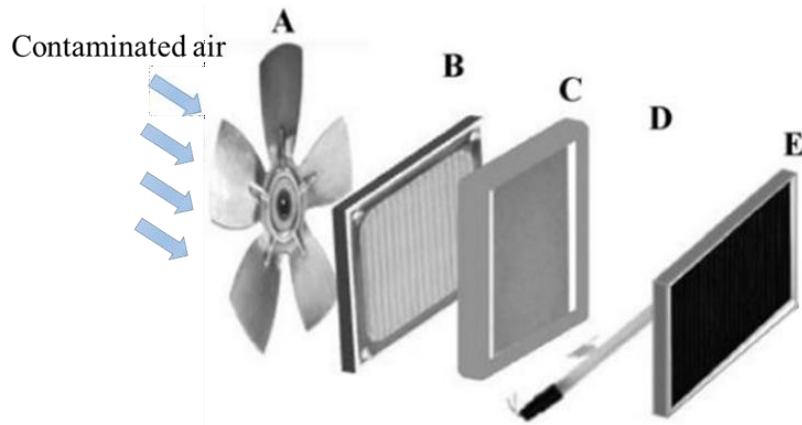


Figura 10. Rappresentazione schematica di un dispositivo fotocatalitico per il trattamento dell'aria interna: (A) ventola, (B) filtro antiparticolato (HEPA), (C) fotocatalizzatore, (D) sorgente luminosa, (E) filtro a carboni attivi (opzionale) e (F) generatore di ionizzatore (opzionale).

È stato dimostrato che alcuni *bioaerosol* ovvero sospensioni di agenti patogeni (batteri, funghi, virus, spore, allergeni e pollini) che contribuiscono all'inquinamento dell'aria interna e possono portare a problematiche più o meno gravi delle vie respiratorie e malattie a diverso livello di rischio, possono essere ossidati dai fotocatalizzatori provocando però la disattivazione del fotocatalizzatore. Per questo motivo nel flusso d'aria, a monte del catalizzatore, viene posto un filtro in grado di trattenere tali microorganismi anche se a scapito di un aumento della caduta di pressione.⁷ Un sistema così fatto permette di sfruttare il potere filtrante e la capacità adsorbente dei normali filtri impiegati nei sistemi HVAC, in combinazione alle proprietà fotocatalitiche esibite dal biossido di titanio. Gli inquinanti che non vengono bloccati dal sistema filtrante possono raggiungere il catalizzatore e subire varie reazioni di degradazione alla superficie dello stesso (Fig. 11).

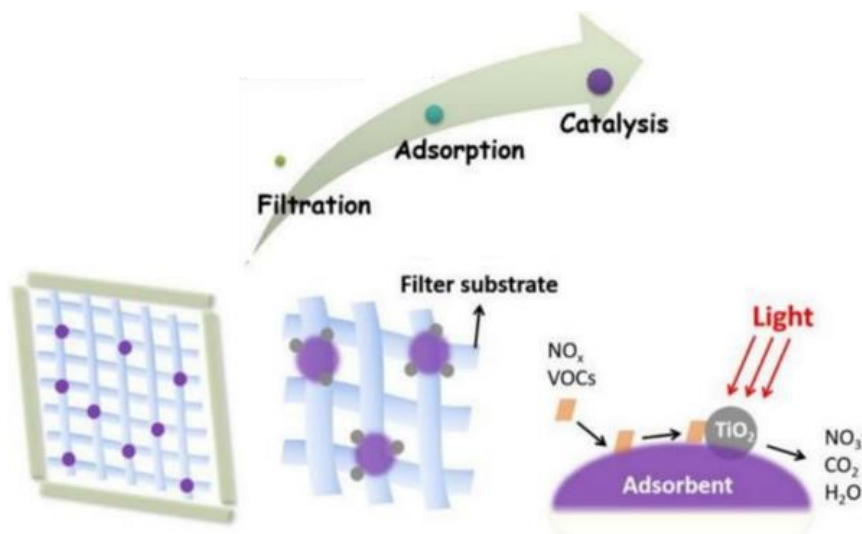


Figura 11. Meccanismo di funzionamento di un dispositivo a base di nanoparticelle di TiO_2 che può essere impiegato nei sistemi HVAC. Tale dispositivo, si compone di un filtro che trattiene i microorganismi e funge anche da substrato per il catalizzatore che rende il sistema filtrante attivo verso la purificazione dell'aria.

Le moderne tecniche di nanofabbricazione permettono di ottenere filtri sempre più compatti ed efficienti verso la rimozione degli inquinanti *indoor*. Un esempio sono i filtri a base di nanotubi di TiO_2 (TNT) i quali, a differenza dei carboni attivi, non rilasciano particelle che possono essere fonte di inquinamento secondario. I nanotubi di TiO_2 possono essere prodotti tramite anodizzazione di un foglio di titanio metallico e successivo *annealing*. La procedura di sintesi comunemente utilizzata (Fig. 12, in alto) porta all'ottenimento di TNT che espongono prevalentemente le superfici cristallografiche $\{101\}$ dell'anatasio.

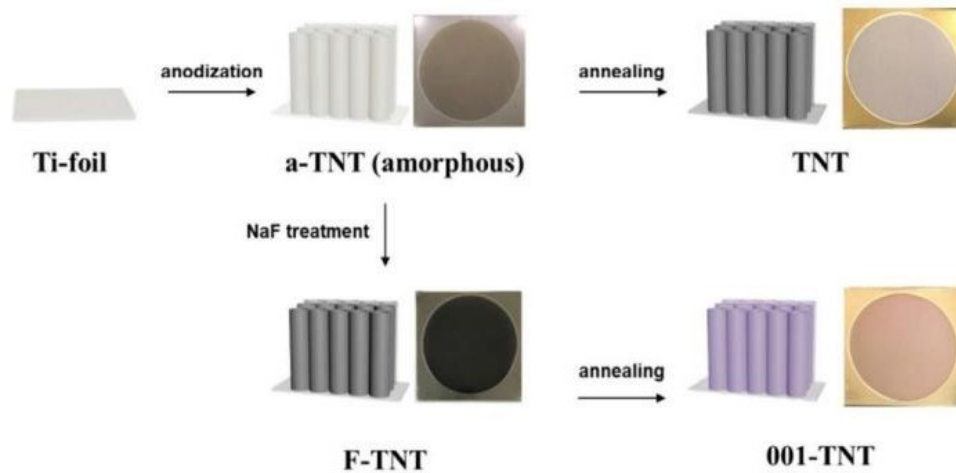


Figura 12. Procedura di fabbricazione di TNT di tipo tradizionale (in alto) e di TNT che espongono preferenzialmente le superfici cristallografiche $\{001\}$ (indicati con "001-TNT", in basso).

Sebbene tali sistemi mostrino un'attività più elevata rispetto ai tradizionali film di titania policristallina, essi mostrano una progressiva disattivazione dopo cicli ripetuti di utilizzo. Da questo punto di vista, modificando opportunamente le condizioni di preparazione (Fig. 12, in basso) si possono ottenere TNT che espongono le superfici $\{001\}$ e che risultano più performanti, mostrando:

- 1) un'elevata stabilità nei confronti della disattivazione, caratteristica riconducibile alla struttura aperta e particolarmente ordinata dei canali che ostacola l'accumulo di intermedi recalcitranti sulla superficie del fotocatalizzatore;
- 2) un'elevata densità dei gruppi $-\text{OH}$ di superficie che facilitano la mineralizzazione di inquinanti quali, ad esempio, i COV. L'attività fotocatalitica sulle facce $\{001\}$ è anche favorita dall'elevata energia superficiale, dalla presenza di siti di cattura delle buche fotogenerate e dall'elevata concentrazione di vacanze di ossigeno sulla superficie. Oltre alle caratteristiche succitate, anche la morfologia del catalizzatore gioca un ruolo importante sulle sue prestazioni funzionali. Per esempio, è stato riportato che l'impiego di nanotubi di TiO_2 aperti ad entrambe le estremità (DNT, *double open-ended TiO₂ nanotubes*) garantisce un apporto di O_2 ai siti attivi più efficiente rispetto al TNT a estremità chiusa, il che migliora l'attività fotocatalitica,

facilitando il trasferimento di massa dei COV, e rallentando la produzione e l'accumulo di intermedi carboniosi (Fig. 13).⁵

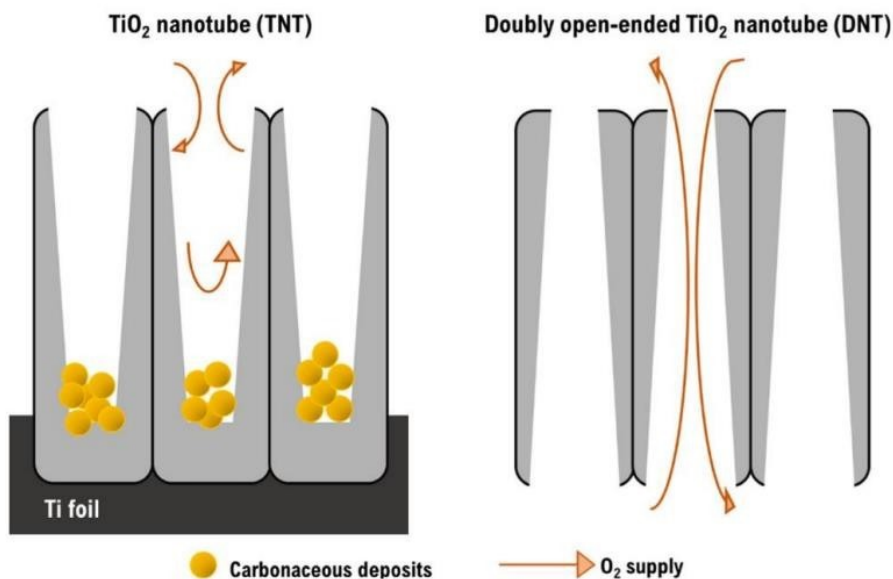


Figura 13. Illustrazione di processi fotocatalitici su film di TNT e DNT.

A conclusione di questa sezione merita di essere ricordato che l'efficienza di un processo fotocatalitico dipende, oltre che da un'opportuna ingegnerizzazione del materiale cataliticamente attivo, anche da un ottimale irraggiamento dello stesso. In tale contesto, i dispositivi per la purificazione *indoor* dell'aria vengono sempre più spesso integrati con sorgenti luminose a LED (dall'inglese *light-emitting diode*). Tali lampade offrono infatti vantaggi significativi rispetto ad altri sistemi di illuminazione, non solo per il loro basso costo e la possibilità di generare radiazione elettromagnetica in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, ma anche per le dimensioni estremamente ridotte che consentono di integrarle agevolmente in diverse tipologie di dispositivi. Esempi in tal senso sono offerti da sistemi fotocatalitici a LED utilizzati quali filtri di ultima generazione negli abitacoli delle automobili per l'abbattimento degli inquinanti provenienti dal traffico veicolare oppure integrati nei sistemi HVAC di strutture ospedaliere per la disinfezione dell'aria.

2.3 DISINFEZIONE

La disinfezione fotocatalitica è stata ampiamente sfruttata per controllare l'IAQ in tale specifico ambito. Infatti, oltre alla mineralizzazione di composti organici e inorganici, e oramai ben noto che fotocatalizzatori a base di TiO₂ possono fermare la proliferazione di un'ampia gamma di microrganismi. Con il termine disinfezione ci si riferisce all'inattivazione di microrganismi patogeni e virulenti (da parte del catalizzatore) senza che si verifichi necessariamente la morte degli stessi.¹

Tale effetto, attribuito alla generazione di ROS; è stato oggetto di numerosi studi negli ultimi anni. Il primo passo riguarda l'interazione fra il microrganismo e le nanoparticelle (NPs) di catalizzatore, fenomeno che interessa i componenti della parete cellulare esterna causando lesioni nella membrana citoplasmatica, aumentando la capacità di permeazione cellulare e inducendo la perdita di vitalità.¹⁴ Un ulteriore meccanismo proposto coinvolge la riduzione/ossidazione del coenzima A (responsabile della respirazione cellulare). Il livello di resistenza dei batteri varia tra i diversi gruppi ed è influenzato dallo spessore della parete cellulare. Secondo diversi studi, l'ordine di sensibilità di alcuni batteri è il seguente: batteri Gram-negativi > coliformi > *Enterococcus sp.* > batteri Gram-positivi.¹ In Fig. 14, si mostra l'effetto antimicrobico ottenuto tramite l'utilizzo di un dispositivo fotocatalitico a base di titania drogata con Mn. Aumentando la percentuale di Mn diminuisce il tempo necessario per l'abbattimento della carica batterica e il meccanismo di disinfezione avviene nelle metodologie sopra descritte.

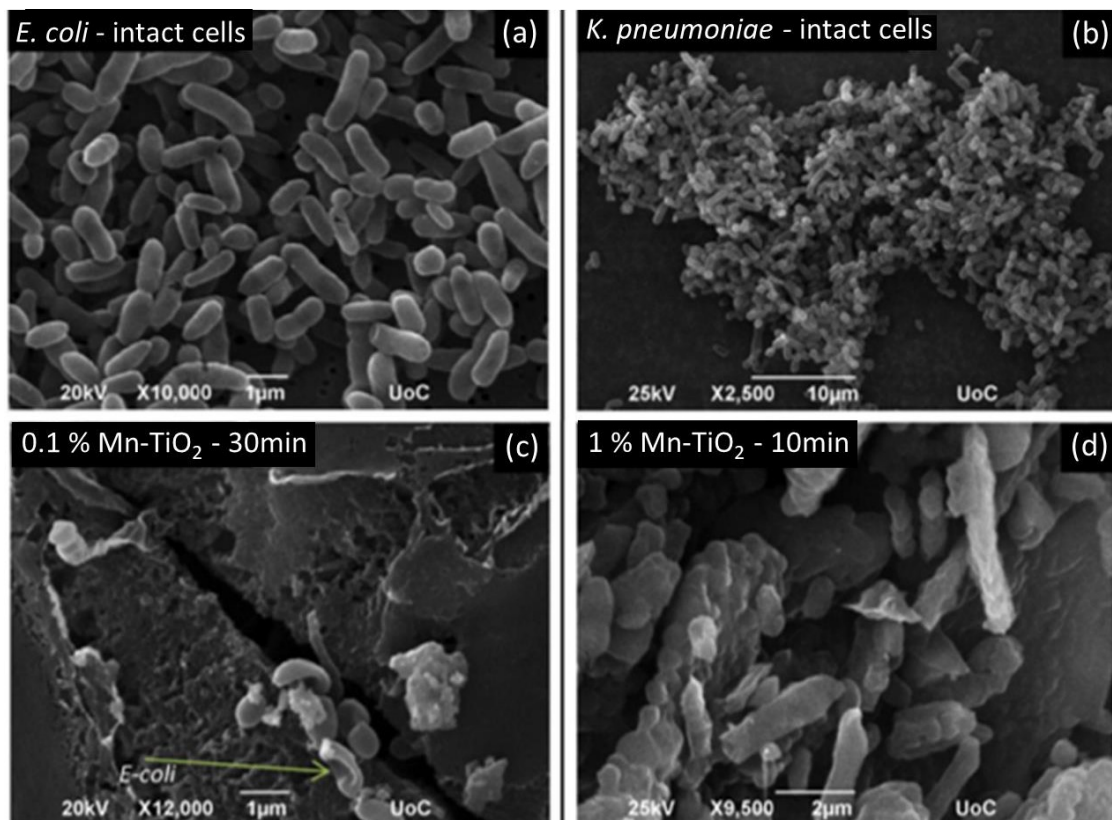


Figura 14. Micrografie SEM di *E. coli* (a sinistra) e *K. pneumoniae* (a destra) prima (a,b) e dopo (c,d) trattamento fotocatalitico in presenza di TiO₂ drogata con Mn.

Spesso il semiconduttore viene drogato con metalli che aumentano l'effetto antibatterico risultante. In tale contesto, è comune l'utilizzo di nanoparticelle di argento (metallo noto per il suo potere antimicrobico) che rilasciano ioni in grado di complessarsi con il DNA e l'RNA dei microrganismi impedendone la replicazione.¹⁵ Esempi di applicazioni che sfruttano la fotocatalisi a scopo antimicrobico sono riportati in Fig. 15 e in Fig. 16.

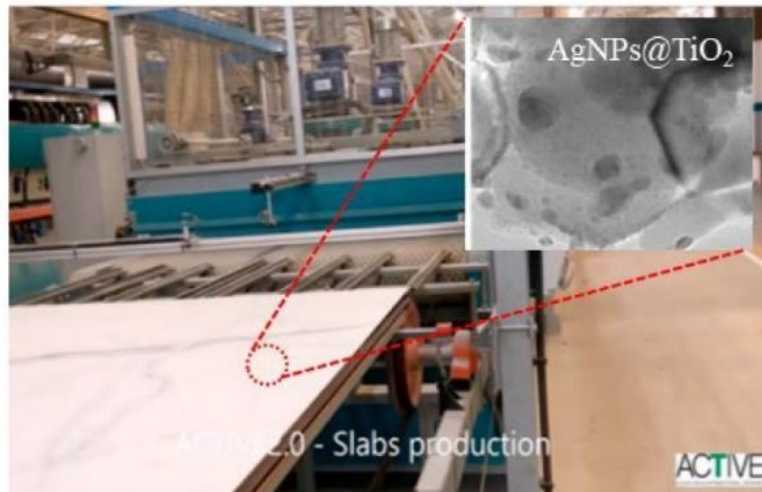


Figura 15. Ceramica industriale fotocatalitica a base di TiO_2 decorato con nanoparticelle di Ag per la purificazione dell'aria contaminata e inattivazione batterica.

Un approccio scalabile, che permette di ottenere un rivestimento omogeneo dotato di buona fotoattività, è rappresentato da una nuova tecnologia di stampa digitale per il rivestimento di piastrelle con un sottile film di Ag- TiO_2 che si attiva tramite luce visibile (Fig. 15). Un'applicazione recente riguarda un filtro a maschera, a base di nanofili di TiO_2 , che può essere impiegato come dispositivo di protezione individuale contro i virus nell'aria (incluso COVID-19) e rigenerato/igienizzato fotocataliticamente tramite irraggiamento UV (Fig. 16).⁶

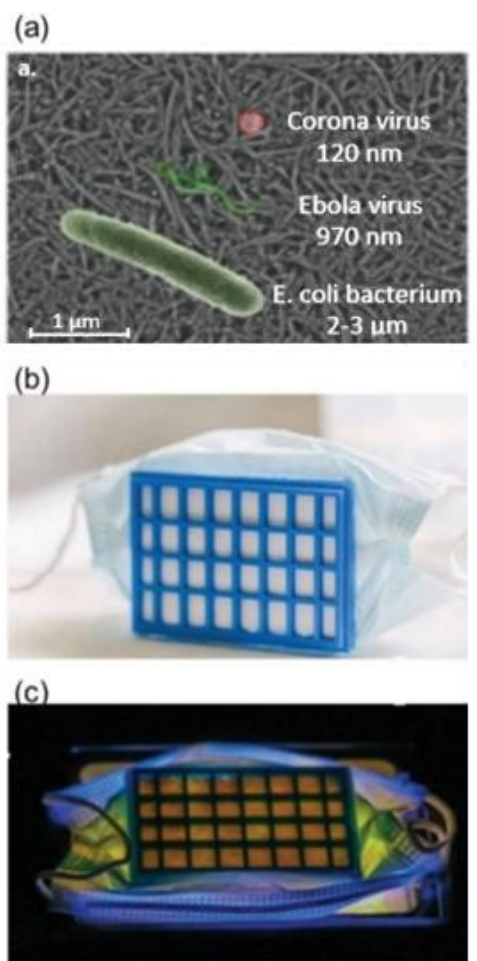


Figura 16. (a) Nanofili di TiO_2 immobilizzati su un filtro a maschera, (b) fotografia del filtro a maschera, e (c) disinfezione dello stesso tramite irraggiamento con radiazione UV.

2.4 PARAMETRI CHE INFLUISCONO SUL PROCESSO FOTOCATALITICO

L'efficienza di purificazione dell'aria mediante fotocatalisi dipende certamente dalla composizione del catalizzatore ma anche da una serie di parametri operativi e condizioni ambientali. Tra i più importanti fattori si trovano:

- **Dimensione e forma delle nanoparticelle:** una strategia che permette di migliorare le prestazioni catalitiche è rappresentata dal controllo delle dimensioni e della morfologia del catalizzatore. Più piccola è la dimensione delle particelle, maggiore risulta il rapporto superficie/volume, il che si traduce in un aumento dei siti attivi disponibili per l'adsorbimento e in una diminuzione dei processi di ricombinazione. Tuttavia, se le dimensioni vengono ridotte di molto, possono verificarsi fenomeni di confinamento quantico che determinano un aumento del *band gap* e di conseguenza un peggiore assorbimento della radiazione incidente. Oltre ai fattori suddetti, anche l'arrangiamento atomico delle superfici cristallografiche esposte e la presenza di

difetti possono influenzare l'attività fotocatalitica del materiale (si veda a tal proposito l'esempio precedentemente discusso dei nanotubi di TiO_2).⁵

- **Quantità di fotocatalizzatore:** in generale, l'area attiva complessivamente esposta aumenta al crescere della quantità di fotocatalizzatore impiegato; tuttavia, se la stessa è troppo elevata possono verificarsi fenomeni di aggregazione fra le NPs che portano alla diminuzione dell'area superficiale e ad un peggioramento dell'attività fotocatalitica.
- **Adesione del semiconduttore al substrato:** una buona adesione delle nanoparticelle di catalizzatore al substrato è sempre richiesta, sia per massimizzare la durata del materiale nel tempo, che per evitare la dispersione delle NPs nell'ambiente, con conseguente inquinamento dell'aria. Le tecniche più comuni per l'immobilizzazione del catalizzatore su un opportuno substrato sono il *sol-gel*, lo *sputtering* e la deposizione chimica da fase vapore (CVD).¹⁶ In genere, il substrato scelto è un materiale dall'elevata porosità che tende a garantire una buona dispersione delle nanoparticelle, prevenendone l'aggregazione e garantendo una elevata superficie attiva.
- **Intensità della luce:** L'intensità della luce incidente è strettamente correlata alla generazione dei portatori di carica, che gioca un ruolo chiave sull'efficienza fotocatalitica. Quando la concentrazione di inquinanti aumenta a un livello elevato (intervallo di ppm), la foto-ossidazione diventa il fattore determinante più importante, di conseguenza un'intensità maggiore determina un maggiore effetto disinquinante.¹³
- **Concentrazione degli inquinanti:** L'efficienza di rimozione è funzione della quantità di inquinanti. L'aumento della concentrazione di inquinanti tende ad accrescere la velocità di trasferimento di massa e l'accumulo dei prodotti di reazione sulla superficie del catalizzatore con potenziale disattivazione dello stesso.⁴
- **Umidità relativa (UR):** In generale, il vapore acqueo può svolgere la funzione di agente attivo e/o inibitorio. Invero, l'acqua è il principale adsorbato presente sulla superficie di un generico semiconduttore e, come tale, tutte le altre specie competono con l'acqua per l'assorbimento. Tuttavia, l'acqua assorbita può reagire con le buche fotogenerate e produrre il radicale idrossile ($\bullet\text{OH}$), che è un forte ossidante, estremamente importante nei processi fotocatalitici. Di conseguenza, esiste una percentuale ottimale di umidità che determina un sensibile aumento della degradazione dei COV ($\text{UR} \leq 50\%$) al di sopra della quale gli effetti inibitori prevalgono su quelli benefici.⁵
- **Temperatura:** La letteratura mostra che le velocità di reazione sono tipicamente più alte per temperature tra 20 e 80 °C, mentre le velocità di reazione generalmente diminuiscono al di sopra di 80 °C. Il motivo risiede nel fatto che, avvicinandosi al punto di ebollizione dell'acqua la

quantità della stessa adsorbita sulla superficie del catalizzatore cala e questo può limitare l'azione fotocatalitica.⁴

3. REATTORI FOTOCATALITICI PER LA PURIFICAZIONE *INDOOR*

Alcuni aspetti limitanti di un processo fotocatalitico, come l'intensità della radiazione incidente e il tempo di contatto fra inquinante e catalizzatore, possono essere superati o ridotti tramite l'accurata progettazione di reattori fotocatalitici specificatamente sviluppati per la purificazione dell'aria. Il *design* del reattore contribuisce, anche in modo significativo, all'efficienza di degradazione degli inquinanti organici ed inorganici poiché in primo luogo aiuta a ottimizzare il flusso dei fotoni incidenti sul catalizzatore e, in secondo luogo, garantisce un'intima interazione tra catalizzatore e inquinanti. In generale, i reattori fotocatalitici adibiti al trattamento dell'aria possono essere classificati in funzione della loro geometria o in base al modo in cui il fotocatalizzatore viene introdotto nel reattore. In termini di geometria, i reattori più frequenti sono di tipo tubolare, anulare o planare (Fig. 17).¹⁶ I reattori tubolari sono considerati i reattori fotocatalitici più comuni. La loro popolarità deriva, molto probabilmente, dalla loro semplicità. Sono caratterizzati da un flusso di gas lungo l'asse di un tubo, che contiene il fotocatalizzatore in molte possibili forme come: un film sottile che ne riveste la parete, particelle fluidizzate, un monolite rivestito o polveri disperse su un supporto poroso. Le sorgenti luminose possono trovarsi esternamente o internamente al tubo in configurazione parallela rispetto al suo asse.¹⁷ Si è dimostrato che i fotoreattori tubolari in cui TiO₂ (generalmente Degussa P25) è presente sottoforma di film o particelle fluidizzate sono efficaci per la rimozione degli inquinanti in fase gassosa. I reattori a letto fluido si contraddistinguono per il flusso ascendente che permette di sollevare e sospendere le particelle del fotocatalizzatore, conferendo diversi vantaggi. Infatti, consentono un'elevata portata di gas con una caduta di pressione ridotta, e offrono una superficie di contatto (tra inquinanti e fotocatalizzatore) molto ampia.

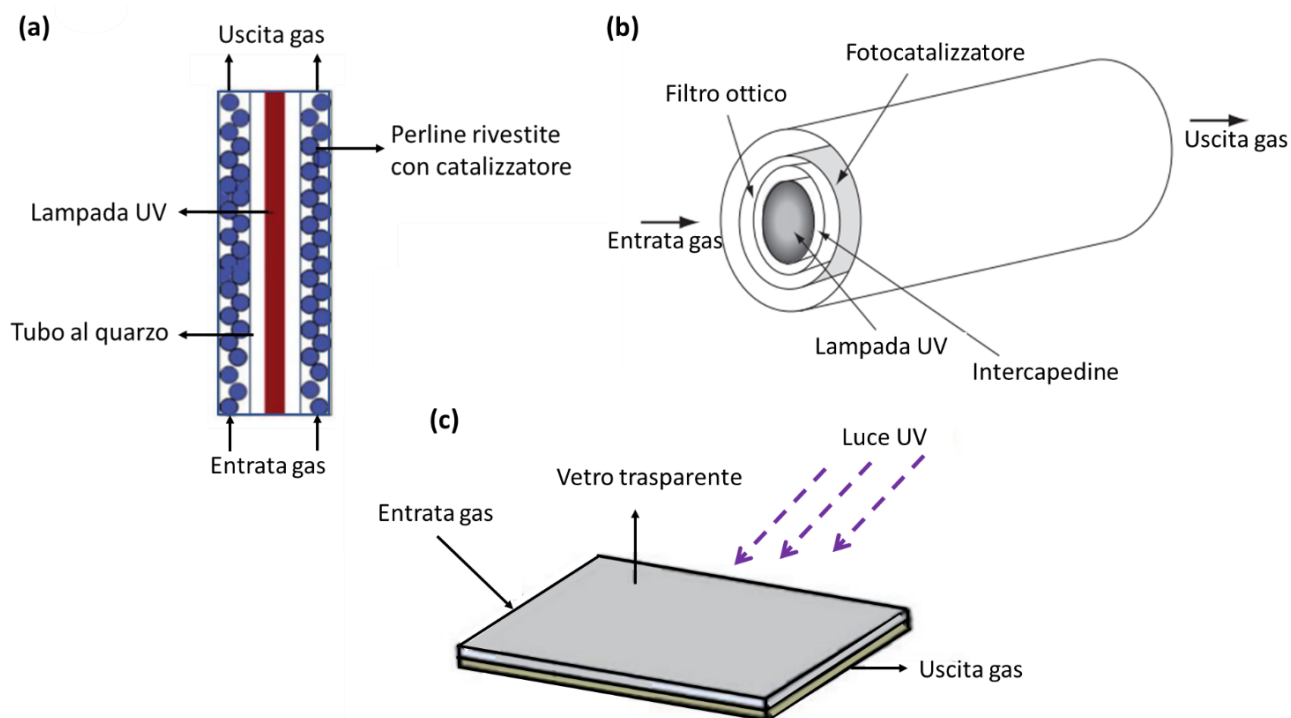


Figura 17. Schema semplificato di vari reattori fotocatalitici. (a) Tubolare a letto impaccato, (b) anulare e (c) piastra rivestita con catalizzatore.

Inoltre, sono adatti per la rigenerazione/sostituzione del catalizzatore, aspetto importante quando si ha a che fare con inquinanti che tendono a disattivare il fotocatalizzatore (come, ad esempio, i composti aromatici). Tuttavia, il controllo del sistema risulta talvolta problematico in quanto le particelle di catalizzatore devono sollevarsi senza essere portate fuori dal reattore. In tal senso, è importante che le particelle abbiano e mantengano una distribuzione dimensionale adeguata, tipicamente tra i 10 e i 300 μm ¹⁷. Questo *range* dimensionale risulta essere molto più grande di quello delle tipiche polveri di TiO_2 , il che rende necessaria la presenza di particelle di supporto. Le sfere di vetro, ad esempio, possono favorire la penetrazione di luce nel letto e rappresentano un supporto ottimale per l'immobilizzazione di TiO_2 .¹⁸ Recentemente, un reattore a letto fluido di questo tipo, illuminato con sorgenti LED, è stato testato per l'abbattimento di COV quali n-esano, benzene e toluene, evidenziando una buona resa di degradazione (Fig. 18).

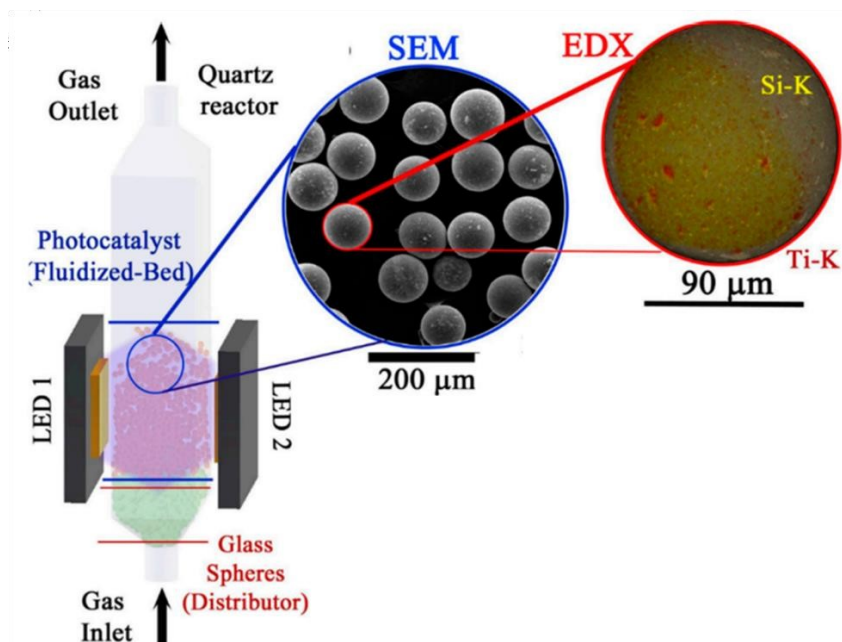


Figura 18. Rappresentazione di una particolare tipologia di reattore tubolare nel quale il catalizzatore è immobilizzato in quanto depositato sulla superficie di sferette di silice, ma fluidizzato poiché tali sferette vengono attraversate dal gas che deve essere purificato.

Tuttavia, si è visto che l'efficienza di abbattimento degli inquinanti diminuisce significativamente in presenza di alte concentrazioni degli stessi; questa limitazione può essere superata ottimizzando la morfologia del catalizzatore. Invero, catalizzatori costituiti da nanofibre, nanofili e *nanorod* sono spesso utilizzati in fotochimica poiché possiedono strutture monodimensionali (1D) con alto rapporto superficie/volume che si traduce in una diminuzione dei processi di ricombinazione e^-/h^+ , un'elevata area attiva e in una reattività di superficie migliorata.¹⁸

I reattori a geometria anulare sono caratterizzati da una lampada cilindrica circondata da due tubi concentrici che permettono all'aria inquinata di fluire nell'intercapedine tra il tubo esterno e quello interno. In alcuni casi, si introduce un filtro ottico tra la zona di flusso e la lampada che permette il controllo accurato della lunghezza d'onda e la potenza della luce incidente.¹⁷ Un recente esempio di reattore fotocatalitico anulare è rappresentato in Fig. 19, dove il supporto in fibra di vetro utilizzato per disperdere il fotocatalizzatore è stato inserito tra due tubi di vetro, consentendo un contatto ottimale tra TiO_2 e COV (1-propanolo, TCE e metanolo). Conducendo diversi esperimenti, si è rilevata un'efficienza di rimozione dei COV del 62%.¹⁸

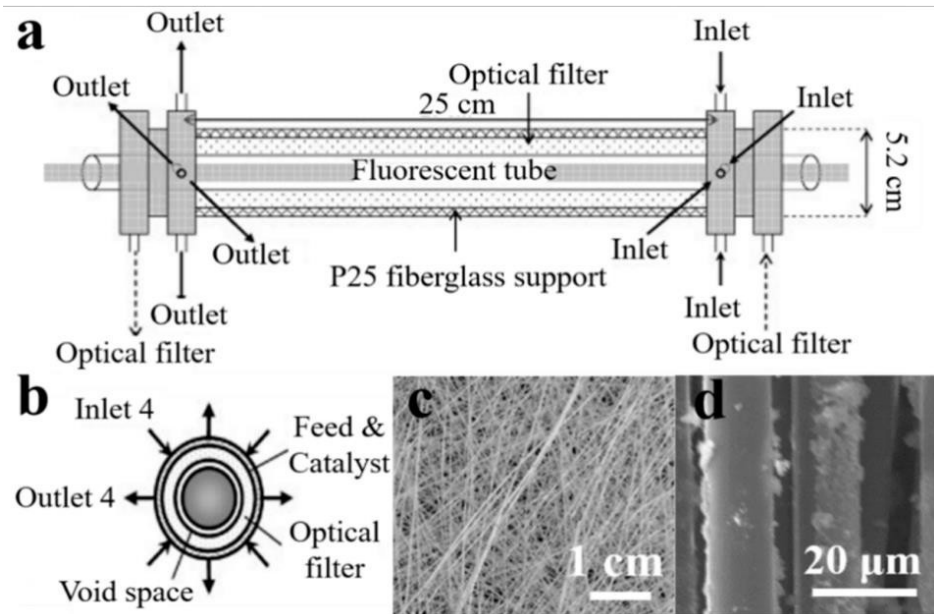


Figura 19. Rappresentazione schematica di un reattore fotocatalitico anulare (a,b). Immagine digitale che mostra il supporto in fibra di vetro utilizzato per la dispersione del catalizzatore (c) e micrografia SEM della fibra ricoperta da particelle di TiO_2 (d).

Infine, i reattori planari sono caratterizzati da un sottile strato di fotocatalizzatore che riveste un supporto piatto (o con altre configurazioni che favoriscono la dispersione/immobilizzazione del catalizzatore e promuovono l'interazione con inquinanti riportate in Fig. 20), in vetro o metallo, in modo tale che il flusso di aria contaminata sia parallelo al pannello del fotocatalizzatore (Fig. 21).

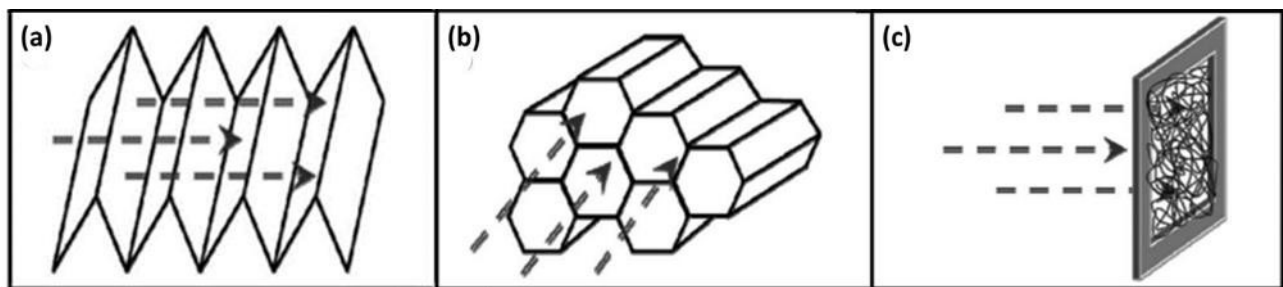


Figura 20. Possibili configurazioni dei supporti utilizzati per la dispersione del catalizzatore: a) a fisarmonica, (b) a nido d'ape e (c) fibroso. Configurazioni di questo tipo possono favorire il contatto (tra il semiconduttore e gli inquinanti) convogliando il flusso d'aria verso il fotocatalizzatore disperso sul substrato. La struttura a nido d'ape, ad esempio, permette una distribuzione omogenea del flusso d'aria e per questo è comune in molti reattori.² Le considerazioni fatte hanno validità generale e pertanto possono essere estese anche ad altre tipologie di reattori, tra i quali compaiono i reattori tubolari e anulari.

A tal proposito, è necessario prestare attenzione nel progettare l'ingresso e l'uscita dell'aria poiché deve essere garantito il passaggio di un flusso uniforme sulla piastra fotocatalitica (Fig. 21). Inoltre, le sorgenti di luce UV possono essere collocate internamente oppure esternamente al reattore (dove la luce raggiunge il fotocatalizzatore attraversando un supporto di vetro).¹⁷

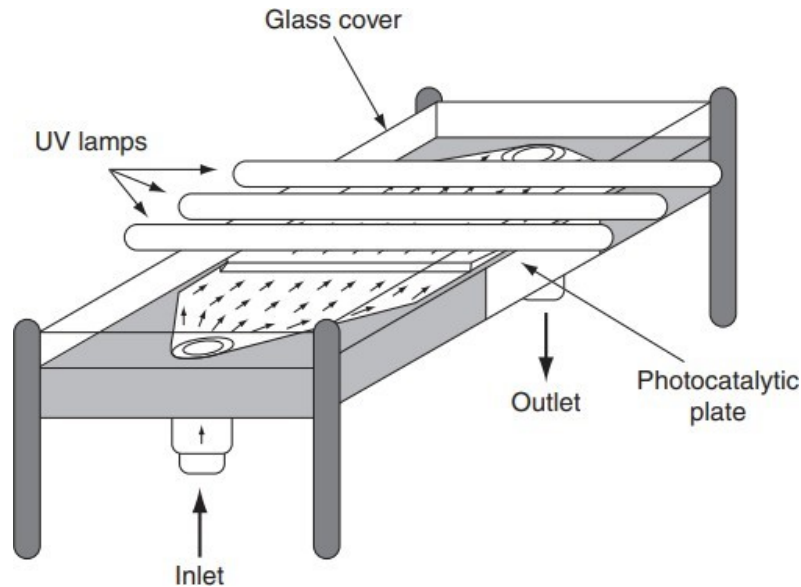


Figura 21. Rappresentazione schematica di un reattore planare.

Sebbene siano molti gli sforzi compiuti negli ultimi decenni verso la realizzazione di reattori efficienti, lo *scale-up* di queste tecnologie risulta essere ancora un ostacolo importante. Uno dei principali motivi che limitano l'implementazione su larga scala è rappresentato dal fatto che la cinetica di fotodegradazione dipende, in buona parte, dall'efficienza di adsorbimento dei contaminanti sulla superficie del fotocatalizzatore che può diminuire con l'aumento delle dimensioni dei reattori. Invero, le distanze di diffusione crescono con le dimensioni rendendo più pesanti le limitazioni dovute al trasporto di massa. Di conseguenza, nelle applicazioni su larga scala, per aumentare il trasporto di massa sono necessarie portate elevate di aria, tuttavia questo comporta una riduzione del tempo di contatto fra catalizzatore e inquinanti che può portare ad un'incompleta degradazione di questi ultimi.⁶ Ulteriori complicazioni nella realizzazione di dispositivi per applicazioni reali, insieme ai parametri che possono influire sul processo fotocatalitico (paragrafo 2.4), riguardano la necessità di: i) assicurare un'illuminazione omogenea ed efficiente del catalizzatore; ii) ridurre i costi di realizzazione, funzionamento e mantenimento del reattore.

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Lo scopo del presente elaborato di tesi è stato quello di fornire una breve panoramica sulle tecnologie fotocatalitiche e sulle potenzialità che le stesse offrono in relazione alla purificazione dell'aria, ponendo particolare attenzione al trattamento della stessa in ambienti chiusi (*indoor*).

Negli ultimi decenni, l'attenzione verso la comprensione e l'ottimizzazione dei processi fotocatalitici ha avuto una crescita esponenziale e la quantità di studi reperibili in letteratura ne è la riprova. Si è visto come i normali materiali da costruzione possano essere integrati con successo con componenti fotocataliticamente attivi per la degradazione di numerosi inquinanti atmosferici (COV, NO_x, SO_x etc.) che possono essere presenti negli ambienti interni. Inoltre, le proprietà antibatteriche esibite dagli stessi materiali li rendono efficaci nel preservare, ove necessario, la sterilità degli ambienti (ad es. nelle strutture ospedaliere). L'impegno volto al miglioramento della qualità dell'aria prende in seria considerazione il disinquinamento degli ambienti di vita più comuni, e la funzionalizzazione dei normali dispositivi di movimentazione dell'aria (HVAC) rappresenta la via più battuta per il raggiungimento di tali obiettivi. Tuttavia, nonostante il funzionamento di base di simili sistemi possa essere considerato ad oggi relativamente ben compreso, diversi sono ancora gli ostacoli nella strada che conduce alla realizzazione di reattori su larga scala che possano essere impiegati nella purificazione dell'aria negli ambienti interni. Nonostante la disattivazione del fotocatalizzatore, la formazione di sottoprodotti indesiderati e la variabilità delle condizioni ambientali possano limitare l'efficienza di degradazione, il mondo della fotocatalisi rappresenta una prospettiva concreta ed efficace verso la riduzione dell'inquinamento ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- [1]: Binas, V., Venieri, D., Kotzias, D. & Kiriakidis, G. Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality. *J. Materiomics* **3**, 3–16 (2017).
- [2]: Escobedo, S. & Lasa, H. de. Photocatalysis for air treatment processes: Current technologies and future applications for the removal of organic pollutants and viruses. *Catalysts* **10**, 996 (2020).
- [3]: Raza, N. *et al.* Recent advances in titania-based composites for photocatalytic degradation of indoor volatile organic compounds. *Asian J. Atmospheric Environ.* **11**, 217–234 (2017).
- [4]: Nath, R. K., Zain, M. F. M. & Jamil, M. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 1184–1194 (2016).
- [5]: Bui, V. K. H. *et al.* Photocatalytic materials for indoor air purification systems: An updated mini-review. *Environ. Technol. Innov.* **22**, 101471 (2021).
- [6]: Alalm, M. G. *et al.* Toward scaling-up photocatalytic process for multiphase environmental applications. *Catalysts* **11**, 1–23 (2021).
- [7]: Hay, S. O. *et al.* The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules* vol. **20**, 1319–1356 (2015).
- [8]: Huang, Y. *et al.* Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect. *Molecules* **21**, 56 (2016).
- [9]: Chen, J. & Poon, C. sun. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Build. Environ.* **44**, 1899–1906 (2009).
- [10]: Shah, K. W. & Li, W. A review on catalytic nanomaterials for volatile organic compounds VOC removal and their applications for healthy buildings. *Nanomaterials* **9**, 901 (2019).
- [11]: Maggos, T., Bartzis, J. G., Liakou, M. & Gobin, C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study. *J. Hazard. Mater.* **146**, 668–673 (2007).
- [12]: Taoda, H., Fukaya, M., Watanabe, E. & Tanaka, K. VOC decomposition by photocatalytic wall paper. in *Materials science forum* vol. **510**, 22–25 (Trans Tech Publ, 2006).
- [13]: Cao, J. J., Huang, Y. & Zhang, Q. Ambient air purification by nanotechnologies: From theory to application. *Catalysts* **11**, 1–41 (2021).

- [14]: Karunakaran, C., Vijayabalan, A., Manikandan, G. & Gomathisankar, P. Visible light photocatalytic disinfection of bacteria by Cd–TiO₂. *Catal. Commun.* **12**, 826–829 (2011).
- [15]: Poormohammadi, A., Bashirian, S., Rahmani, A. R., Azarian, G. & Mehri, F. Are photocatalytic processes effective for removal of airborne viruses from indoor air? A narrative review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 43007–43020 (2021).
- [16]: Paz, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 448–460 (2010).
- [17]: Paz, Y. Photocatalytic treatment of air: from basic aspects to reactors. *Adv. Chem. Eng.* **36**, 289–336 (2009).
- [18]: Li, Y., Ma, Y., Li, K., Chen, S. & Yue, D. Photocatalytic Reactor as a Bridge to Link the Commercialization of Photocatalyst in Water and Air Purification. *Catalysts* **12**, 724 (2022).