



SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI
CERAMICI

Docente: Dott. Antonio Licciulli

I MATERIALI FOTOCATALITICI
I MATERIALI FOTOCATALITICI

ANASTASIA ROCCA

AIDA LEOPARDI

INDICE

Introduzione	3
Il biossido di titanio	4
La fotocatalisi eterogenea	7
Effetti della fotocatalisi	14
Cementi ad azione fotocatalitica	16
Fotocatalizzatore Apatite/TiO ₂	26
Purificazione dell'acqua con TiO ₂	28
Altri prodotti fotocatalitici	33
Dove e perché	35
Consultazioni	38

INTRODUZIONE

Nel corso di questo secolo la rapida espansione demografica ha portato all'aumento dello sfruttamento petrolifero e del nucleare a fini energetici, generando una discontinuità sempre maggiore tra la natura e le esigenze della società.

Nel tentativo di migliorare le condizioni ambientali si sono intraprese ricerche per lo sviluppo di processi e tecnologie innovative eco-compatibili, che purifichino le emissioni gassose di origine industriale o prodotte da veicoli utilizzando la luce solare, fonte rinnovabile e pulita di energia.

I nuovi materiali in grado di “mangiare” gli inquinanti atmosferici organici e inorganici applicano il processo della fotocatalisi, che consiste nell'uso di semiconduttori solidi in grado di ossidare sostanze nocive fino a completa mineralizzazione.

In questo contesto la fotocatalisi applicata ai materiali da costruzione potrebbe trasformarsi in una soluzione molto interessante, tanto da diventare parte integrante della strategia volta a ridurre l'inquinamento ambientale.

Il biossido di titanio (TiO_2) è uno dei materiali fotocatalitici più frequentemente utilizzati per la preparazione di diversi prodotti.

In ambito edilizio, combinando il biossido di titanio con il cemento è stato possibile ottenere un legante, che alle tradizionali caratteristiche di resistenza meccanica e durabilità associa proprietà legate al rispetto dell'ambiente e alla conservazione del valore estetico dei manufatti.

E' stato, quindi, ottenuto un mix innovativo in grado di accelerare l'ossidazione dei componenti organici inquinanti che si depositano sulle pareti esterne dei palazzi.

Si è sviluppato un cemento amico dell'uomo e dell'ambiente concepito per degradare i molteplici agenti chimici presenti nell'aria, che aggrediscono le vie respiratorie e lasciano tracce distinguibili su edifici e monumenti.

Le prime applicazioni sono state fatte nel settembre del 2002 a Milano, dove 7000 metri quadrati di superficie stradale sono stati coperti con un materiale fotocatalitico simile al cemento e si è registrata una riduzione fino al 60% nella concentrazione di ossidi di azoto al livello della strada. Stessi risultati sono stati raggiunti in Giappone. Nel 2003 sono stati condotti test anche a Parigi, Atene, Copenaghen e Napoli.

Questi nuovi materiali edili e rivestimenti apporteranno un contributo al conseguimento dell'obiettivo dell'UE di ridurre i livelli di NO_x a meno di 21 parti per miliardo all'anno entro il 2010.

IL BIOSSIDO DI TITANIO

Il biossido di titanio (TiO_2) è un ossido semiconduttore dotato di una elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare. Esso, infatti, attraverso l'assorbimento diretto di fotoni incidenti, può partecipare a processi fotochimici di superficie.

Questa forte attività fotocatalitica, dovuta alle sue caratteristiche chimiche e fisiche, è stata oggetto di numerosi studi già a partire dal 1972 in Giappone, ma il processo di analisi si è intensificato soprattutto negli ultimi anni. In particolare il TiO_2 è risultato il catalizzatore più efficace, rispetto ad altri impiegati, nella degradazione di molti contaminanti di interesse.

L'importanza pratica del biossido di titanio è dimostrata dal suo utilizzo in processi elettro-chimici e come pigmento per pitture e polimeri. Le proprietà ottiche ed elettroniche del TiO_2 hanno numerose applicazioni nei sensori di gas, nei rivestimenti antiriflettenti per celle solari e nei processi di conversione dell'energia foto-chimica.

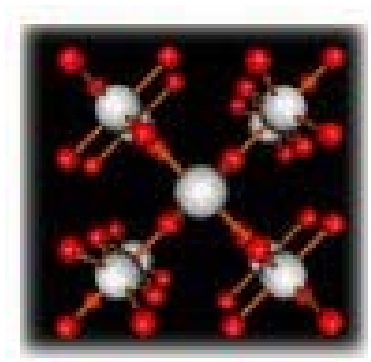


Fig.1 Modello 3D del biossido di titanio

Il biossido di titanio esiste in tre diverse strutture cristalline (rutile, anatasio e brookite) e in fase amorfa. La brookite ha una struttura ortorombica, le altre due forme invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottoedri distorti, in particolare la struttura tetragonale del rutile contiene due molecole di TiO_2 per cella primitiva. Il rutile e l'anatasio sono le forme più diffuse in natura.

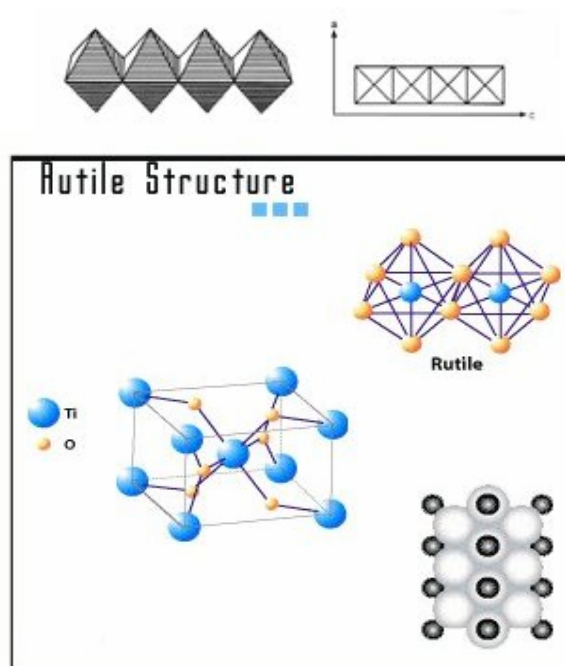


Fig.2 Struttura cristallina del rutile



Fig.3 Cristallo di biossido di titanio (rutile)

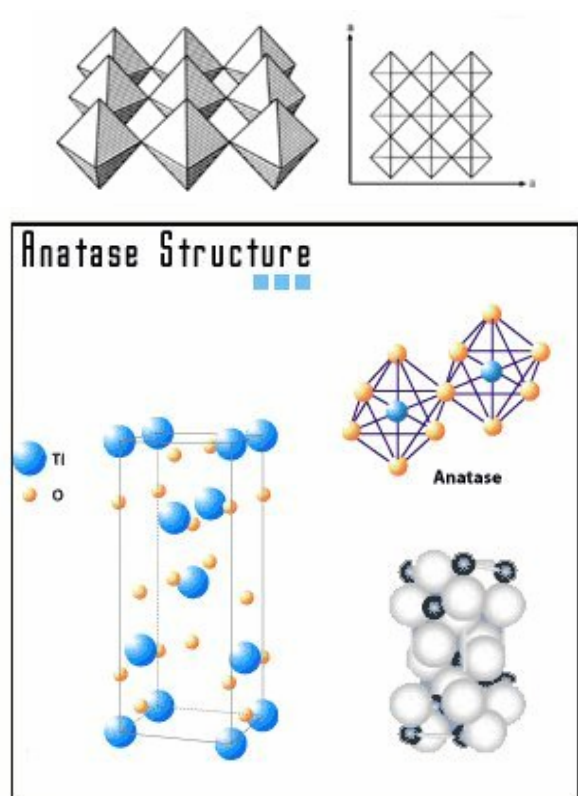


Fig.4 Struttura cristallina dell'anatasio



Fig.5 Cristallo di biossido di titanio (anatasio)



Fig.6 Cristallo di biossido di titanio (brookite)

Nelle Fig.2 e 4 le sfere più grandi rappresentano gli atomi di titanio, quelle più piccole gli atomi di ossigeno. Ogni atomo di titanio è circondato da un ottaedro leggermente distorto di atomi di ossigeno. Gli ottaedri TiO_6 rappresentano l'unità strutturale di base delle varie strutture polimorfe. Le maggiori differenze strutturali tra le diverse forme sono nel numero di ottaedri condivisi, cioè due nel rutilo, tre nella brookite e quattro nell'anatasio.

Il rutilo è la forma cristallina più stabile termodinamicamente ed è la più usata industrialmente mentre l'anatasio è metastabile e delle tre forme è quella più attiva come fotocatalizzatore e quindi quella più usata tecnologicamente.

Misure di assorbimento ottico hanno dimostrato che l'anatasio ha una soglia di assorbimento più alta del rutilo. In particolare, per il rutilo l'energy gap E_g è pari a 3.03 eV, per l'anatasio è pari a 3.18 eV. Il rutilo ha una densità di 4,2g/cc, l'anatasio di 3,9g/cc.

Grazie alla sua capacità di combinare l'alto indice di rifrazione con l'alto grado di trasparenza nella regione dello spettro visibile, l'ossido di titanio è il migliore semiconduttore studiato nel campo della conversione chimica e dell'immagazzinamento dell'energia solare nonostante il fatto che assorbe solo il 5% della radiazione solare incidente. Infatti confrontando l'indice di rifrazione del rutilo e dell'anatasio con quello di altri materiali si evince che tanto più grande è la differenza tra l'indice del materiale e quello dell'aria, tanto maggiore sarà la riflessione della luce.

L'indice di rifrazione (n) è definito come il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto e nel materiale e per il rutilo vale 2,76 mentre per l'anatasio vale 2,52.

Riassumendo le caratteristiche della titania sono :

- trasparenza nella regione del visibile;
- alta porosità;
- alta affinità superficiale;
- bassi costi e facile produzione in grandi quantità;
- inerzia chimica, non tossicità, biocompatibilità.

Di seguito è riportata una tabella con le proprietà fisiche e meccaniche tipiche della titania.

Densità	4 gcm ⁻³
Porosità	0%
Modulo di rottura	140 MPa
Resistenza a compressione	680 MPa
Modulo di Poisson	0.27
Tenacità	3.2 MPa m ^{-1/2}
Modulo di Taglio	90 Gpa
Modulo di elasticità	230 Gpa
Microdurezza (HV 0.5)	880
Resistività (25 °C)	10 ¹² ohm cm
Resistività (700 °C)	2.5 x 10 ⁴ ohm cm
Costante dielettrica (1MHz)	85
Fattore di dissipazione (1MHz)	5 x 10 ⁻⁴
Resistenza dielettrica	4 kVmm ⁻¹
Espansione termica (RT-1000°C)	9 x 10 ⁻⁶
Conduktività termica (25°C)	11.7 WmK ⁻¹

LA FOTOCATALISI ETEROGENEA

La fotocatalisi è definita come l'accelerazione della velocità di una fotoreazione per la presenza di un catalizzatore. Infatti, l'ossidazione della maggior parte degli idrocarburi procederebbe piuttosto lentamente in assenza di sostanze attive catalitiche.

Un fotocatalizzatore diminuisce l'energia di attivazione di una data reazione. Un sistema fotocatalitico eterogeneo consiste di particelle di semiconduttore (fotocatalizzatore), che è in stretto contatto con un mezzo della reazione liquida o gassosa. Dall'esposizione del catalizzatore alla luce, vengono generati degli stati eccitati capaci di iniziare processi a catena come le reazioni redox e le trasformazioni molecolari.

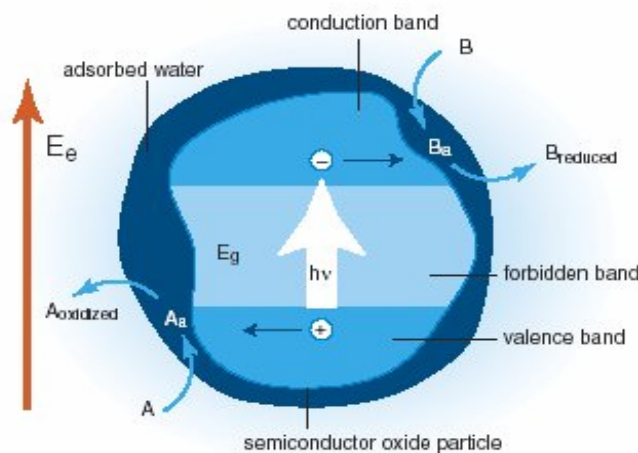


Fig.7 Fotoeccitazione di una particella di semiconduttore

Nella precedente figura è mostrato lo schema di reazione semplificato della fotocatalisi. A causa della loro struttura elettronica, che è caratterizzata da una banda di valenza completa (VB) e una banda di conduzione vuota (CB), i semiconduttori (ossidi di metallo o solfuri come ZnO, TiO₂ e ZnS) possono comportarsi come sensibilizzatori per processi redox foto-indotti. La differenza tra il livello di energia più basso della CB e il livello di energia più alto della VB è il cosiddetto “energy gap” Eg. Esso corrisponde alla minima energia di luce richiesta per rendere il materiale conduttore.

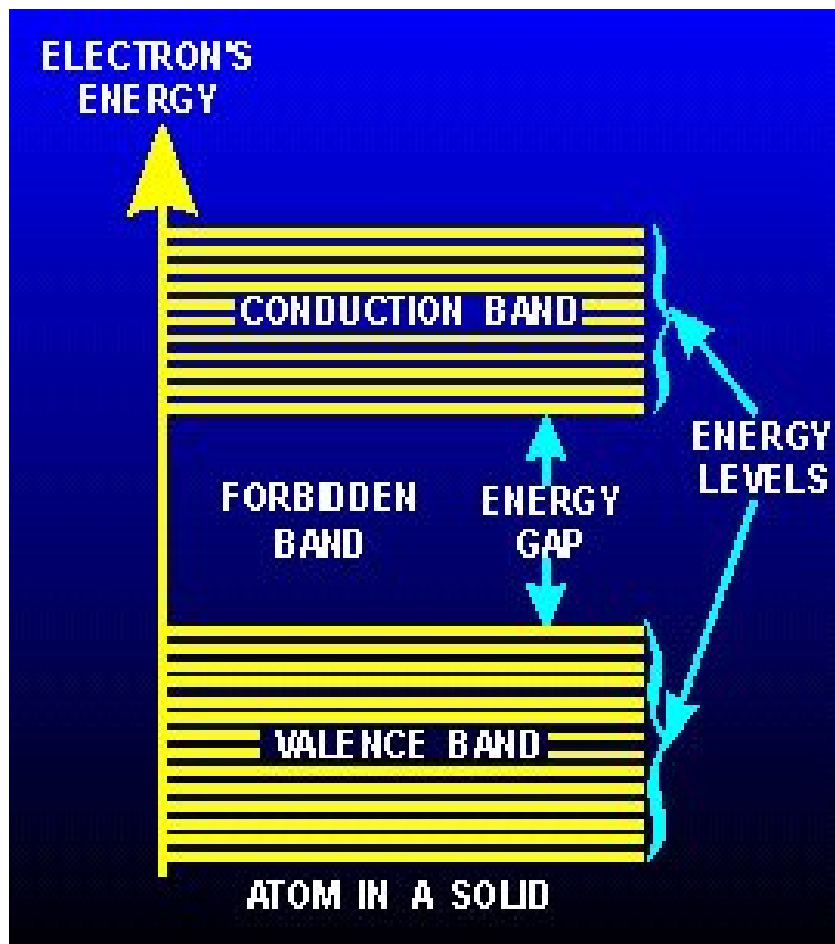


Fig.8 Energy gap e banda di valenza e conduzione di un semiconduttore

I portatori di carica mobili possono essere generati da tre meccanismi diversi: eccitazione termica, fotoeccitazione e drogaggio. Se l'energy gap è sufficientemente piccola (<0.5 eV) l'eccitazione termica può promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Analogamente, la promozione dell'elettrone alla banda di conduzione può avvenire per assorbimento di un fotone di luce, fotoeccitazione, purché si verifichi $h\nu > E_g$. Il terzo meccanismo di generazione di portatori di carica mobili è il drogaggio. Questo trasferimento di carica presenta condizioni di non equilibrio, che conducono alla riduzione o all'ossidazione della specie assorbita sulla superficie del semiconduttore.

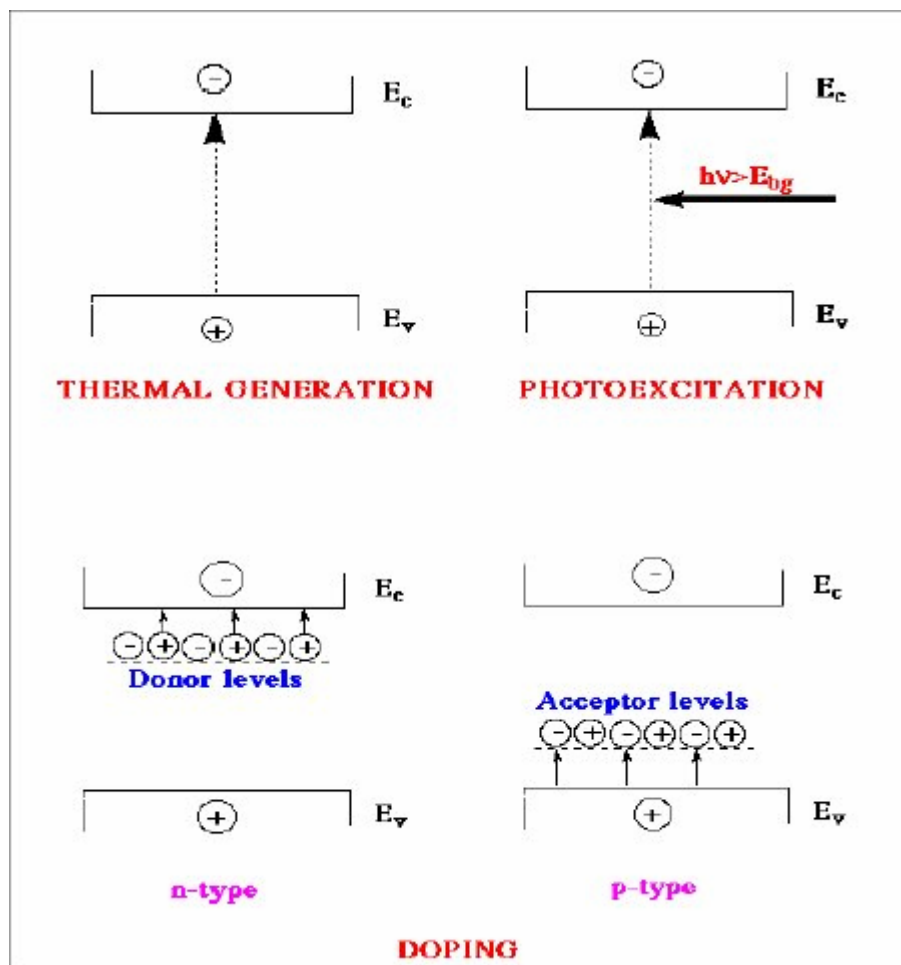
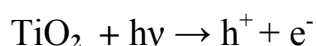


Fig.9 I tre meccanismi di generazione dei portatori di carica

Se il fotone ha un'energia $h\nu$ superiore al valore di E_g (energy gap), un elettrone (e^-) è promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione lasciandosi dietro una vacanza (h^+). Nei semiconduttori alcune di queste coppie di elettrone fotoeccitato-vacanza diffondono sulla superficie della particella catalitica e prendono parte alla reazione chimica con le molecole assorbite: donatore (D) o accettore (A).

Il TiO_2 è un semiconduttore con un' energy gap pari a $E_g = 3.2$ eV, se viene irradiato con fotoni di energia maggiore di E_g (lunghezza d'onda minore di 388 nm), un elettrone è in grado di superare il gap energetico e viene promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione. Di conseguenza, il processo primario è la generazione di un portatore di carica.



Le reazioni seguenti mostrano come le vacanze possono ossidare le molecole del donatore (1), mentre gli elettroni della banda di conduzione possono ridurre le molecole dell'accettore di elettrone (2).



Una caratteristica degli ossidi dei metalli semiconduttori è il forte potere ossidante delle loro vacanze h^+ che possono reagire con l'acqua assorbita sulla loro superficie, come mostrato nella reazione (3). Si ha così la formazione di un radicale ossidrilico altamente reattivo ($\bullet OH$). Le vacanze e i radicali ossidrilici sono entrambi fortemente ossidanti e come tali possono essere usati per ossidare la maggior parte dei contaminanti organici.



Nella reazione (4) è mostrato come l'ossigeno dell'aria agisce da accettore di elettroni per la formazione dello ione super-ossido.



Gli ioni super-ossido sono delle particelle fortemente reattive in grado di poter ossidare materiali organici. Per questo motivo l'utilizzo del TiO_2 è molto importante per la depurazione di acqua e aria.

Per ragioni termodinamiche il livello del potenziale della specie accettatrice deve essere minore della banda di conduzione del semiconduttore altrimenti il livello del potenziale del donatore deve essere superiore al livello della banda di valenza del semiconduttore per poter cedere un elettrone o vuotare una vacanza. Il valore limite delle bande di diversi semiconduttori è mostrato nella seguente figura.

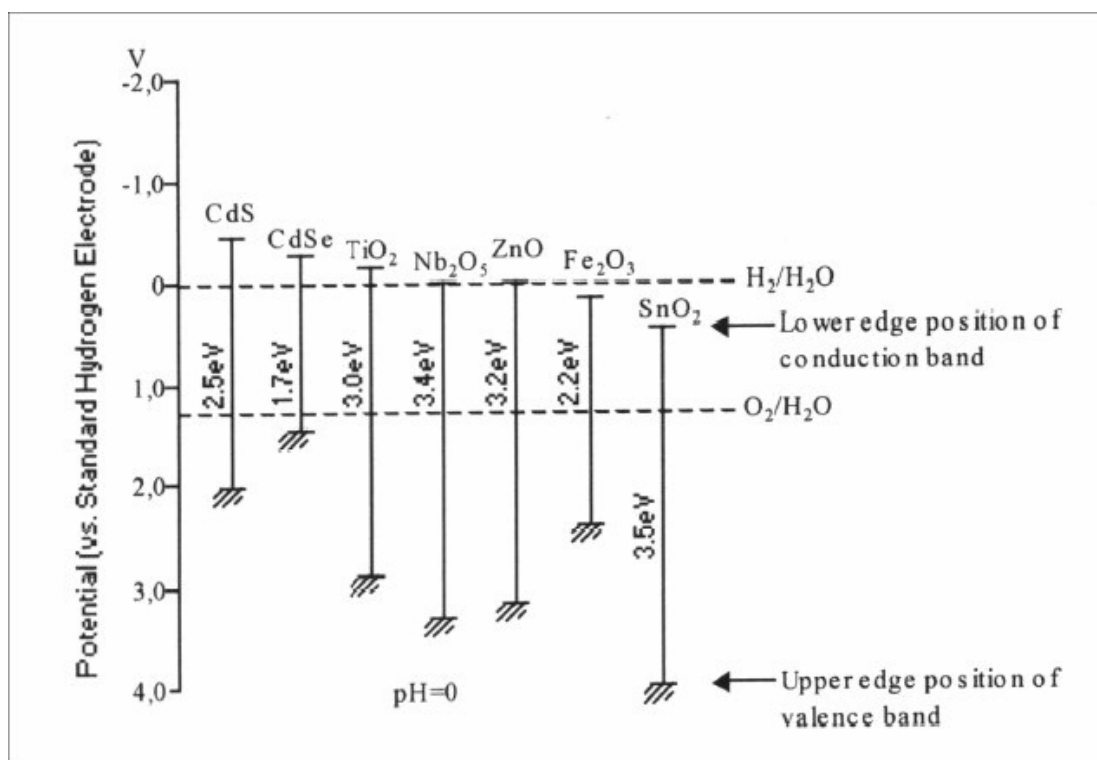


Fig.10 Valore limite delle bande di diversi semiconduttori

Nel TiO_2 gli elettroni e le vacanze non si ricombinano immediatamente ma originano reazioni di fotocatalisi portandosi sulla superficie delle particelle e reagendo come mostrato nella Fig.11.

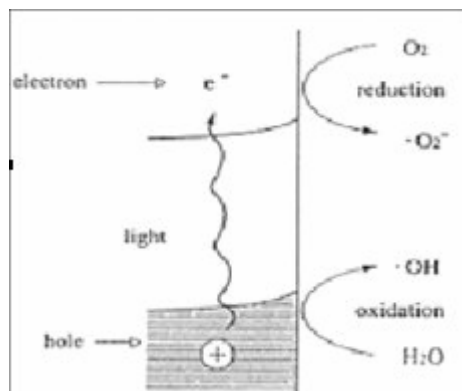
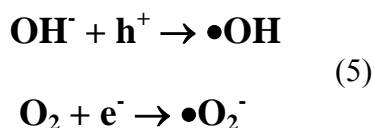


Fig.11 Reazione di ossido-riduzione sulla superficie di TiO₂

L'acqua assorbita sulle superfici dell'ossido del titanio è ossidata dalle vacanze e origina radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$). Successivamente questo radicale reagisce con la materia organica. Se l'ossigeno è presente in questo processo reattivo, i radicali, che sono tra i composti organici e le molecole di ossigeno cominciano una reazione a catena [si ripetono quindi le reazioni che vanno da (1) a (4)]. Infine i materiali organici si decompongono in anidride carbonica e acqua. D'altra parte l'elettrone deossida e genera ioni superossidi ($\bullet\text{O}_2^-$) come mostrato nella reazione (5).



La superficie del TiO₂ si ricopre di gruppi ossidrilici quando viene in contatto con l'acqua, infatti quando l'acqua si dissocia sulla superficie di TiO₂ pura si formano due distinti gruppi ossidrilici (Fig.12).

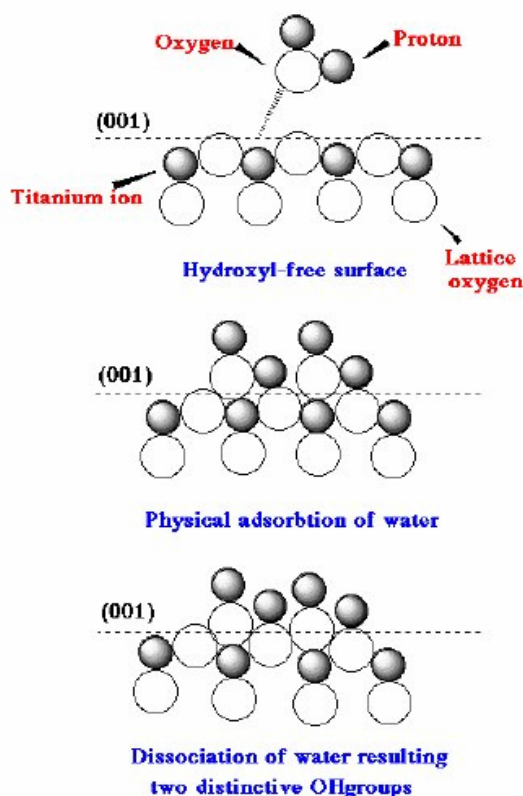


Fig.12 Gruppi ossidrilici prodotti sulla superficie di TiO₂

Un' altra proprietà molto interessante della titania è quella della super-idrofilicità, che si manifesta sulla superficie del materiale dopo l'esposizione a luce UV. La super-idrofilicità e l'idrofobicità sono i due principali modi per realizzare materiali autopulenti. Il bagnare un solido con l'acqua, dove l'aria è il mezzo circostante, dipende dalla relazione esistente tra le tensioni superficiali all'interfaccia (acqua-aria, acqua-solido, solido-aria). Il rapporto tra queste due tensioni, determina un angolo di contatto θ .

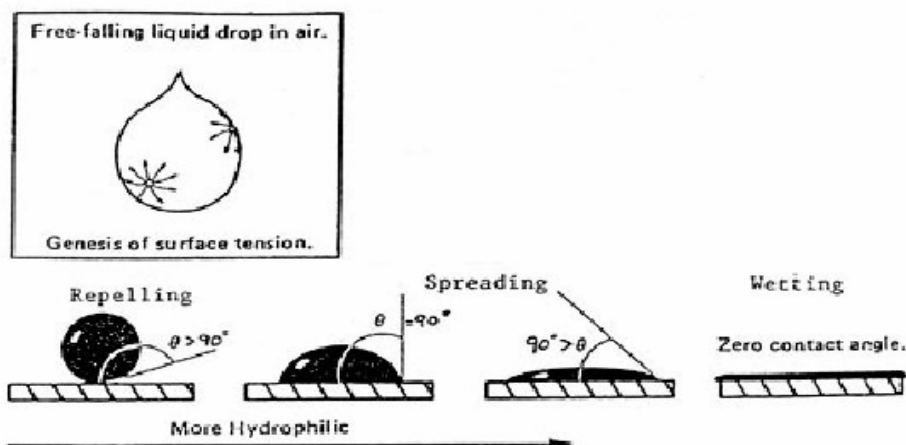


Fig.13 Angolo di contatto tra liquido e superficie di TiO_2 esposto a luce UV

Se θ è nullo la bagnatura è completa, se invece assume un valore di 180° abbiamo la non completa bagnatura. Più è elevato l'angolo di contatto più è bassa l'adesione. Per ottenere superfici idrofile deve diminuire θ con conseguente aumento del lavoro di adesione. L'idrorepellenza posseduta dalle superfici delle piante è nota da tempo. Recentemente si sta studiando la correlazione esistente tra microstruttura, bagnabilità e inquinanti in particolare usando le foglie di loto. Questa superficie con le sue micro-irregolarità mostra angoli di contatto più alti di 130° , quindi l'adesione dell'acqua risulta particolarmente ridotta. Trasferendo tale microstruttura su materiali utilizzati per applicazioni pratiche, si possono sviluppare superfici super-idrofobe. Quando l'acqua viene a contatto con tali superfici si contrae, immediatamente, in goccioline. Le particelle di inquinanti aderiscono alla superficie delle goccioline e vengono rimosse quando queste rotolano.

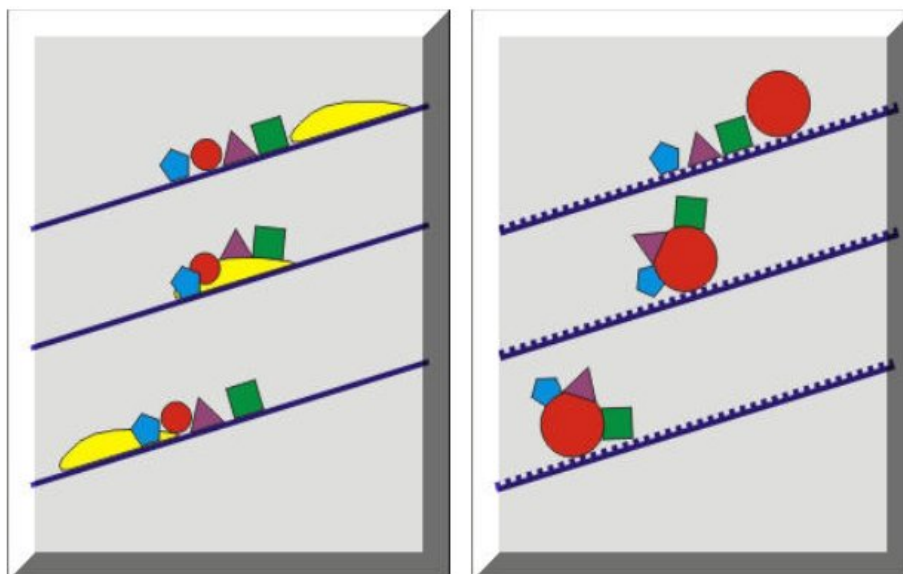
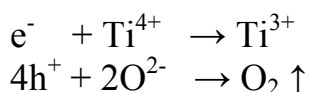


Fig.14 Effetto "loto", rispettivamente, su una superficie ordinaria e su una idrofobica

Se il TiO_2 nella forma cristallina dell'anatasio viene esposto alla luce UV si ottengono angoli di contatto molto bassi ($<1^\circ$). Questi materiali hanno la rara proprietà di attirare piuttosto che respingere l'acqua. Proprio questa caratteristica viene definita *super-idrofilicità*. L'acqua rimane piatta sulla superficie invece di formare delle goccioline. Se si interrompe l'illuminazione il comportamento super-idrofilo rimane per circa due giorni. Inoltre l'illuminazione UV del biossido di titanio porta alla formazione di potenti agenti con la capacità di ossidare e decomporre molti tipi di batteri e materiali organici ed inorganici.

La super-idrofilicità si basa sulla produzione di elettroni e vacanze, dopo l'irradiazione con luce ultravioletta, ma le reazioni che avvengono sono differenti rispetto a quelle della fotocatalisi. Gli elettroni, infatti, riducono il catione Ti^{4+} a Ti^{3+} , mentre le vacanze ossidano gli anioni O^{2-} . In questo processo viene espulso un atomo di ossigeno e si crea la cosiddetta "vacanza di ossigeno".



Le vacanze di ossigeno sono rimpiazzate da molecole d'acqua dissociate, gruppi OH, che rendono la superficie idrofila. Quanto maggiore è l'esposizione della superficie alla radiazione UV, tanto più piccolo diventa l'angolo di contatto tra l'acqua e la superficie stessa. Dopo circa trenta minuti sotto una sorgente luminosa UV di moderata intensità, l'angolo di contatto tende a zero, ciò significa che l'acqua ha la tendenza a ricoprire perfettamente la superficie.

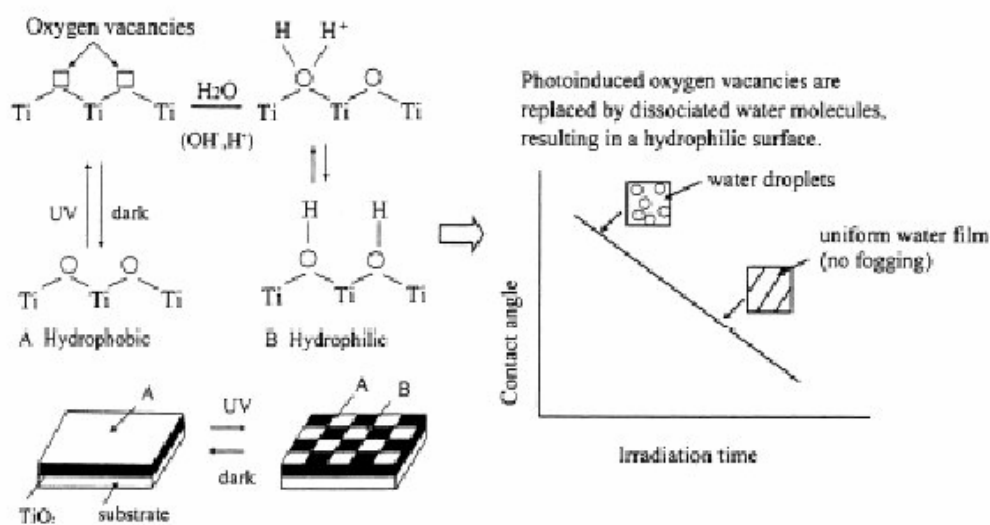


Fig.15 Rappresentazione del meccanismo di idrofilicità fotoindotta

Si viene a formare sulla superficie del film di TiO_2 una scacchiera ordinata (i quadrati hanno dimensioni di circa 40-80 nm per lato) di zone molto piccole idrofile, che si distinguono dalle restanti parti idrofobe (Fig.15).

EFFETTI DELLA FOTOCATALISI

I meccanismi di fotocatalisi descritti precedentemente conferiscono ai materiali contenenti biossido di titanio diverse proprietà:

- **purificazione dell'aria**
si ottiene una concreta riduzione delle sostanze organiche e inorganiche provenienti dall'attività umana –fabbriche, automobili, riscaldamento domestico- causa dell'inquinamento atmosferico;
- **azione deodorante**
si decompongono gas tossici organici che sono fonte di malesseri domestici (tioli/mercaptani, aldeide formica e odori da crescita fungine);
- **azione antimicrobica**
i batteri e i funghi che attaccano le superfici sono eliminati grazie al forte potere ossidante del fotocatalizzatore (Escherichia coli, Staphylococcus, ecc.). La fotocatalisi in realtà non uccide le cellule dei batteri, ma le decompone. Si è scoperto che l'effetto antibatterico della titania risulta essere più efficace di qualsiasi altro agente antimicrobico, perché la reazione fotocatalitica lavora anche quando ci sono cellule che coprono la superficie e quando i batteri si stanno attivamente propagando;
- **azione anti-nebbia, autopulizia materiali**
una superficie rivestita con titania mostra una totale mancanza di repellenza all'acqua. Con questa proprietà, ad esempio, uno specchio in un bagno non si annebbierà con il vapore dell'acqua, per la super-idrofilicità del TiO_2 . L'acqua prende la forma di uno strato sottile altamente uniforme, che impedisce l'annebbiamento. La maggior parte delle mura esterne dei palazzi viene sporcata dai gas di scarico dei veicoli e da microrganismi, la cui crescita è favorita dall'accumulo di grassi e polveri. Se queste superfici sono rivestite di materiale fotocatalitico, lo sporco sarà lavato via con la pioggia e saranno, così, preservate le caratteristiche estetiche dei manufatti.

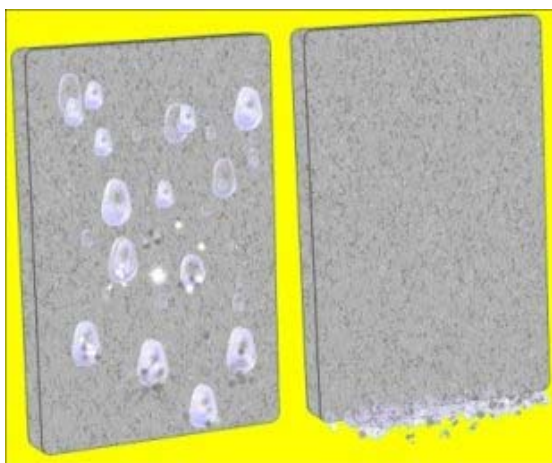


Fig.16 Differenza di comportamento tra una piastrella non rivestita e una rivestita con TiO_2

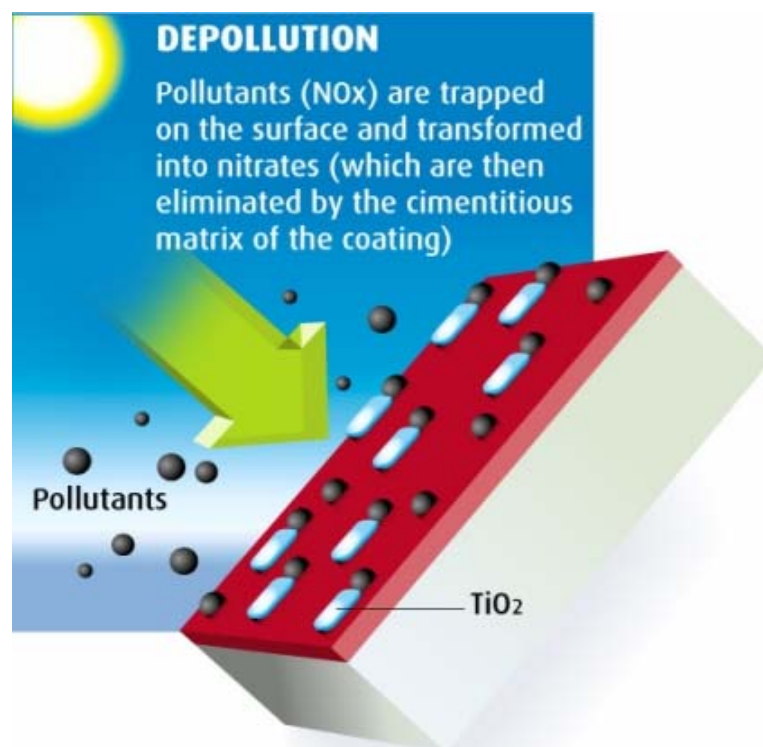
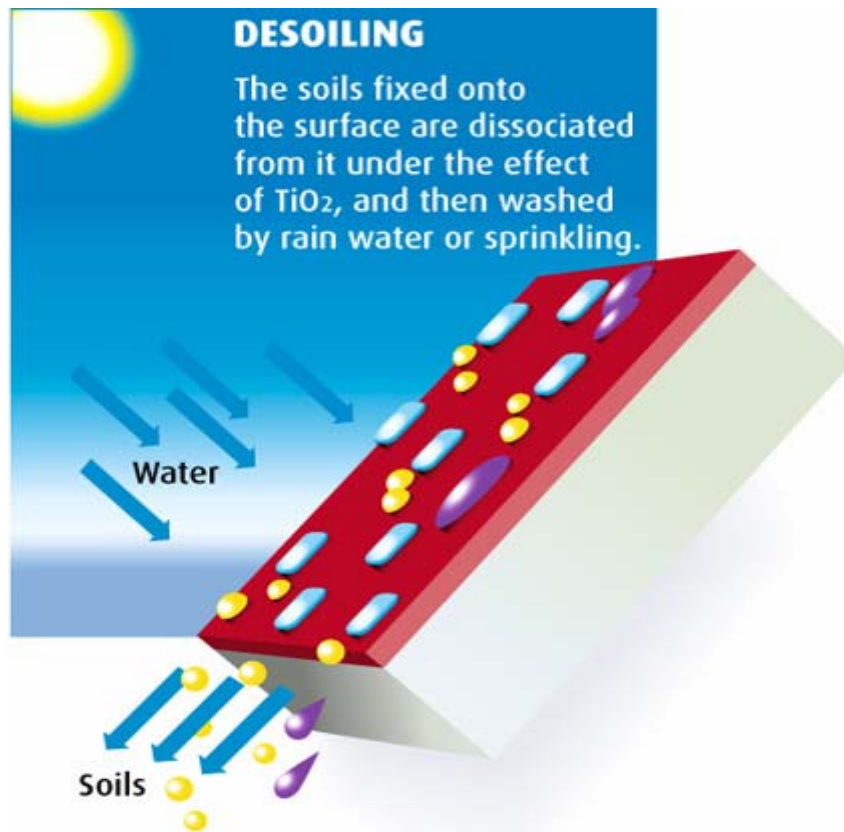


Fig.17 Schema del processo di eliminazione dello sporco e degli NO_x

CEMENTI AD AZIONE FOTOCATALITICA

Un'applicazione, ancora in fase di studio ma già sperimentata sia in laboratorio, sia "in situ", riguarda la possibilità di ridurre l'inquinamento urbano causato dagli ossidi di azoto (NOx) prodotti dai gas di scarico delle automobili, utilizzando materiali cementizi (pitture, pavimentazioni o masselli autobloccanti). In pratica i gas NOx e i composti organici filtrano attraverso la superficie porosa e si legano alle nanoparticelle del biossido di titanio dei materiali edili e dei rivestimenti. L'assorbimento della luce UV da parte del TiO₂ incorporato comporta la sua fotoattivazione e la conseguente degradazione degli inquinanti, come NO e NO₂, assorbiti nelle particelle e trasformati in acido nitrico (HNO₃). La pioggia allontana l'acido nitrico come ioni nitrati innocui, che servono a fertilizzare il sottosuolo o il carbonato di calcio alcalino contenuto nei materiali può neutralizzare l'acido.

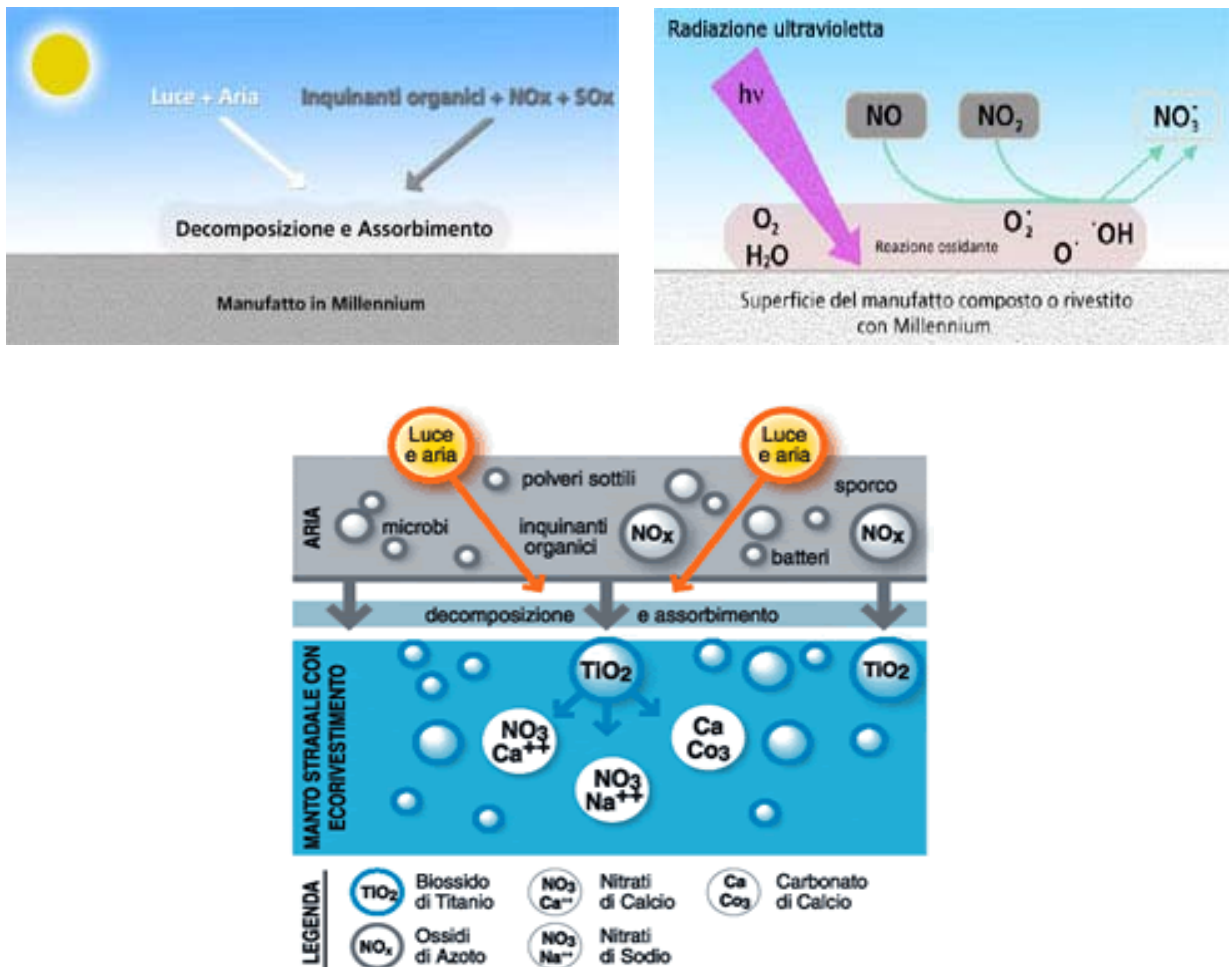
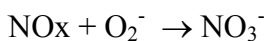


Fig.18 Schema di decomposizione degli NOx

Ossidazione usando radicali OH•:



Ossidazione usando lo ione super-ossido O₂⁻:



Il processo fotocatalitico riproduce in pratica ciò che avviene in natura con la fotosintesi clorofilliana.

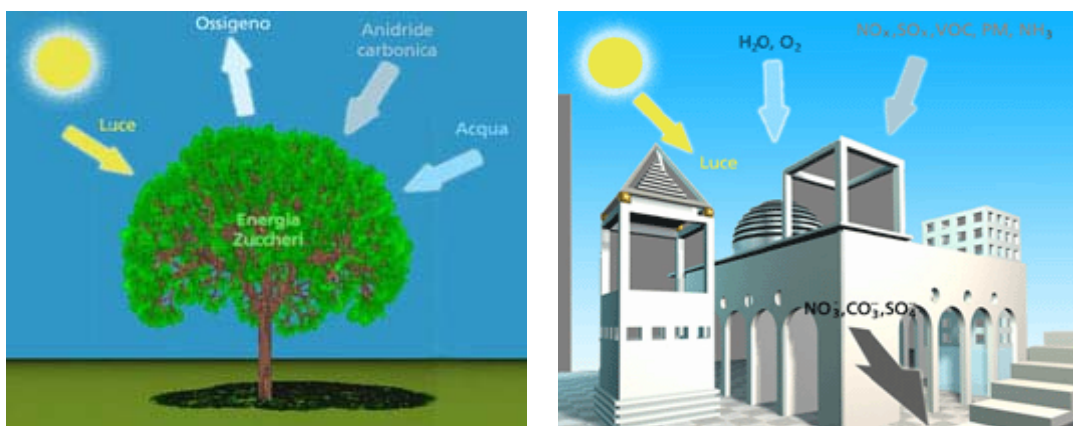


Fig.19 Analogia tra la fotosintesi clorofilliana e il processo fotocatalitico

In natura gli alberi hanno la capacità di eliminare l'inquinamento, assorbono biossido di carbonio e rilasciano ossigeno, oltre ad assorbire molti altri inquinanti atmosferici, mentre le proprietà antinquinanti di questi materiali cementizi si basano sul biossido di titanio. I rivestimenti contenenti TiO_2 sono efficaci in quanto la turbolenza dell'aria trasporta in continuazione NO_x e altri composti volatili e semivolatili sulla superficie degli edifici; le molecole aderiscono alla superficie abbastanza a lungo da essere scomposte dal processo di ossidazione.

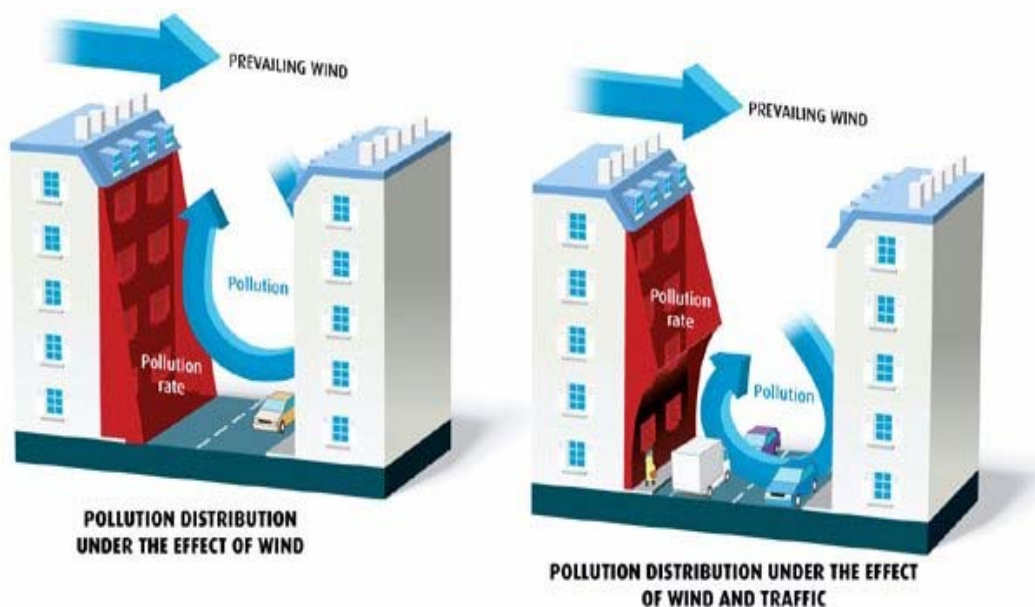


Fig.20 Effetto del vento sulla distribuzione degli inquinanti

Alcune associazioni ambientali hanno condotto degli studi volti a quantificare la capacità degli alberi di assorbire inquinanti in termini di chilogrammi annui rispetto a quanto biossido di titanio debba essere applicato su un substrato cementizio o bituminoso (catrame). Lo studio è stato condotto su 3 km di viale con 800 alberi ultra cinquantennali ad alto fusto disposti a destra e a sinistra delle carreggiata che si estendono su una superficie di 30000 m^2 .

La seguente tabella mostra i risultati ottenuti confrontando l'assorbimento di inquinanti degli alberi e del TiO₂.

	ALBERI	CEMENTO CON TiO ₂
Superficie occupata	30000 m ²	30000 m ²
Assorbimento di NO ₂ in 12 ore/m ²		1.5 milioni di molecole = 0.069 g
Assorbimento annuo di NO ₂	670 kg	365 gg x 0.069 g/m ² x 30000 m ² = 755 kg

Emerge chiaramente che utilizzando il biossido di titanio sulla stessa superficie adibita a viale alberato si elimina il 10% in più di inquinamento.

Un'altra osservazione: durante il periodo invernali gli alberi sono spogli dalle foglie, perciò la fotosintesi clorofilliana non avviene con gli stessi parametri del periodo estivo, mentre la pavimentazione fotocatalitica ha un comportamento omogeneo durante il corso dell'anno.

Si è analizzato anche il rapporto tra l'inquinamento dovuto al traffico veicolare e l'effettiva eliminazione degli NO_x del biossido di titanio. Questa analisi nasce dallo studio delle emissioni dovute alla combustione di benzene di un'automobile. Si è preso in considerazione un tratto di strada lungo 1 km con marciapiedi ai due lati della carreggiata larghi 2.5 m, che occupano una superficie di 5000 m².

I dati sull'emissione e sull'assorbimento sono riportati in tabella.

Emissione media di NO _x di un'automobile per km	8.3 milioni di molecole = 0.25 g
Assorbimento del TiO ₂ per m ² in 12 ore	1.5 mil di molecole x 5000 m ² = 7500 mil di molecole
N° di automobili che producono un inquinamento di 7500 milioni di molecole	7500 mil di molecole / 8.3 mil di molecole = 903 auto

Se transitano in media sul tratto considerato 9000 auto in 12 ore, l'inquinamento sarà ridotto del 10%.

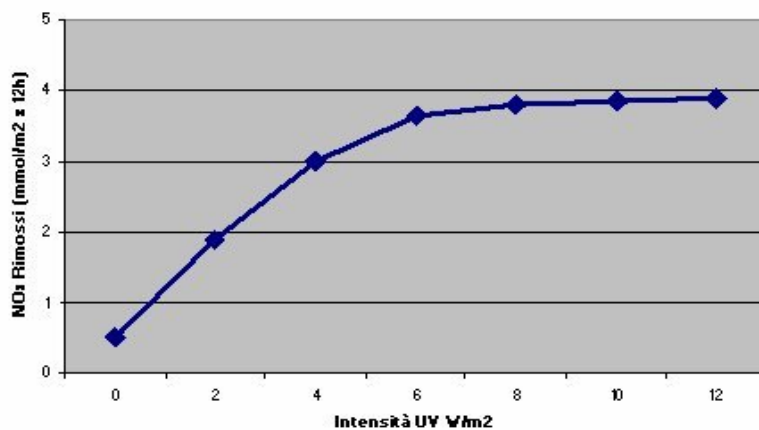


Fig.21 Relazione tra intensità UV e NO_x rimossi

Nella Fig.21 è evidenziato il rapporto tra intensità dei raggi UV e l'attivazione del biossido di titanio. Finché l'intensità dei raggi UV non raggiunge il valore di 6 Watt/m^2 , la quantità di NOx rimossa ha un andamento lineare. Superato questo valore la velocità di rimozione cresce lentamente perché il fotocatalizzatore presenta un comportamento di saturazione.

Dopo aver misurato sperimentalmente la quantità di NOx rimossa, sono stati condotti test in laboratorio per verificare l'eliminazione degli inquinanti sulle strade simulando il comportamento degli NOx che vengono a contatto con la superficie di mattoni rivestiti con biossido di titanio.

In una camera di prova viene posizionato il mattone fotocatalitico che viene irradiato con una lampada ultravioletta. L'aria all'interno del box contiene gas NO e viene monitorata con un'opportuna strumentazione che misura la percentuale di eliminazione del gas all'uscita.

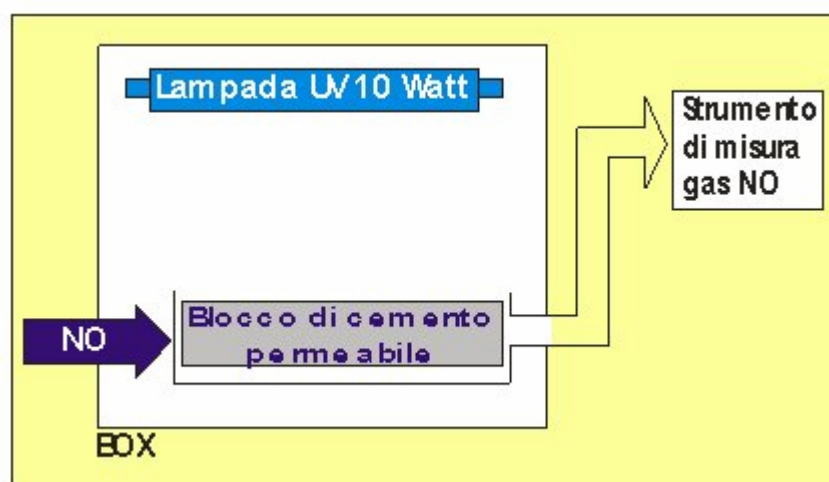


Fig.21 Schema della camera di prova

Si è constatato che la concentrazione del gas NO non diminuisce finché la superficie non è irradiata con la luce ultravioletta. Dopodiché la concentrazione raggiunge valori vicini allo zero.

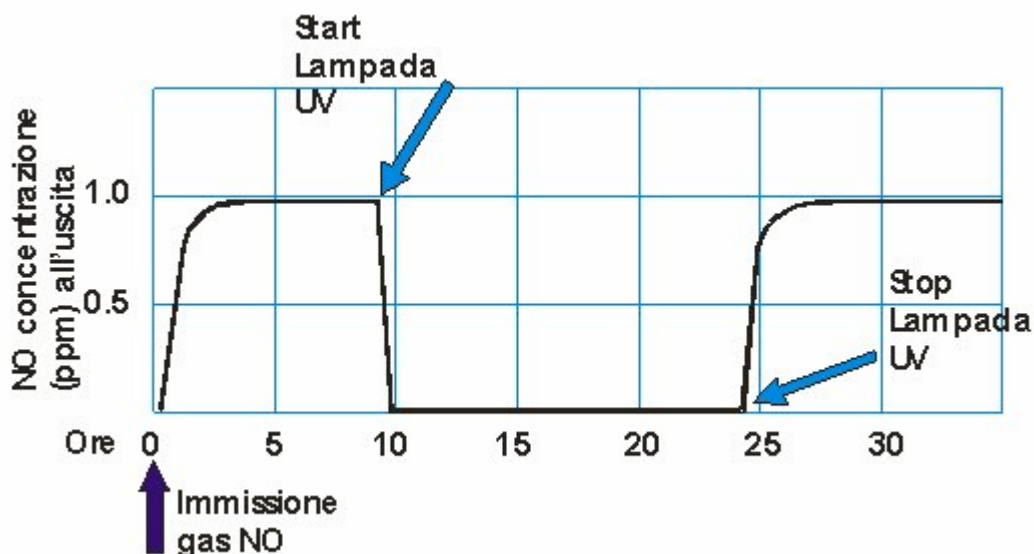


Fig.22 Andamento della concentrazione dell'NO sotto l'azione della lampada

Si è testata anche la durabilità del mattone sotto l'azione della pioggia artificiale. E' stato provato che l'eliminazione del gas NO dura più di cinque anni.

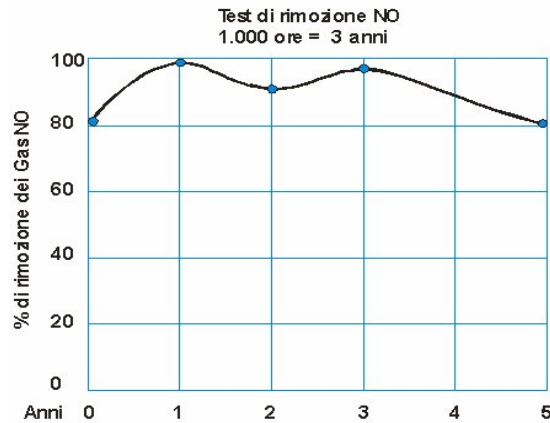


Fig.23 Andamento della durabilità

Le molecole del biossido di titanio aderiscono alla superficie delle particelle a grana grossa del cemento e si insediano nelle intercapedini più basse del substrato.

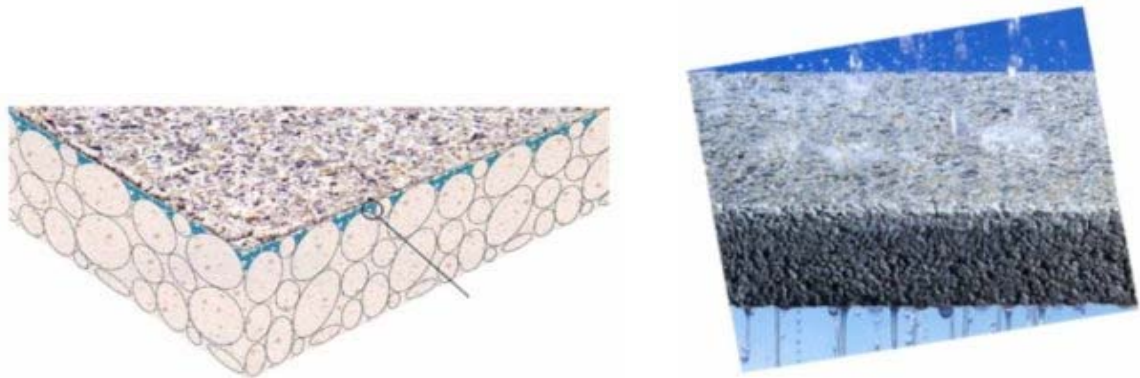


Fig.24 Mattone fotocatalitico

La superficie del mattone gradualmente si logora all'uso. L'efficacia di riduzione del gas NO viene misurata dopo che la superficie è stata consumata di 2 mm. Il mattone è ancora in grado di decomporre più dell'85% di gas NO.

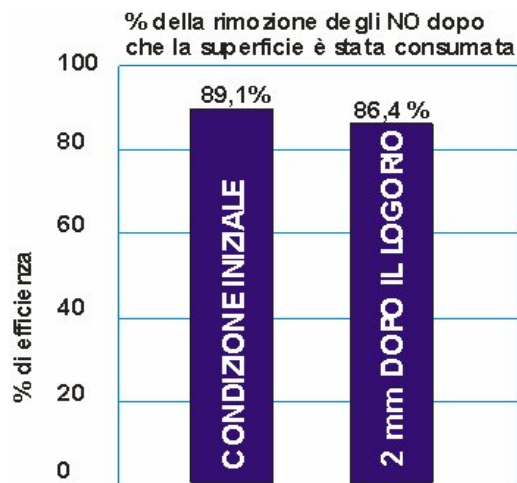


Fig.23 Efficienza del mattone prima e dopo il consumo della superficie

Una tipica applicazione di materiali fotocatalitici è quella per purificare l'aria usando lampade UV. Sono stati concepiti depuratori d'aria di diverse dimensioni da quelli per uso domestico ($100 \text{ m}^3/\text{h}$) a sistemi di ventilazione per trafori ($1\,500\,000 \text{ m}^3/\text{h}$). Molti di questi sistemi sono combinati con filtri o precipitatori elettrostatici che rimuovono parte dei gas pericolosi e delle particelle trasportate nell'aria.

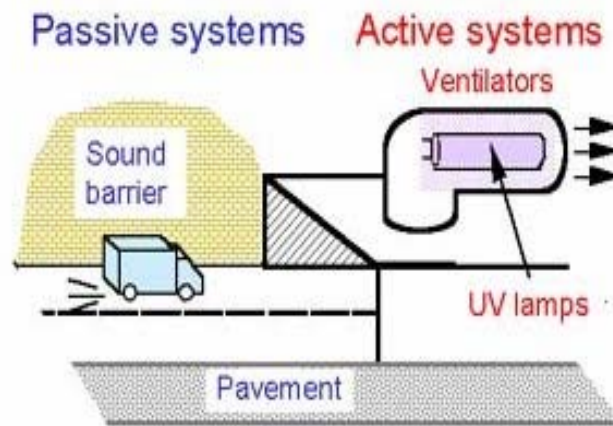


Fig.24 Schema di un ventilatore per trafori

Un'altra applicazione è quella di rivestire i materiali da costruzione con fotocatalizzatori per rimuovere gli inquinanti intorno alle costruzioni e alle strutture (Fig.25). Questo metodo che può essere chiamato "passive air purification", può pulire l'aria dell'ambiente sotto la luce solare, con energia minima e, quindi, con un risparmio di lavoro.

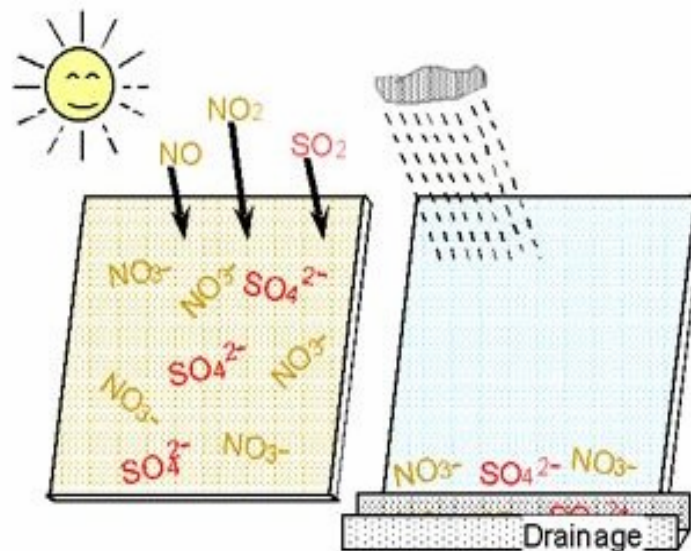


Fig.25 "Passive air purification"

Come già evidenziato in precedenza, il TiO_2 si attiva solo sotto l'illuminazione dei raggi UV e questo è un problema in caso di una bassa percentuale di energia solare. Si sta sviluppando un fotocatalizzatore con TiO_2 che si attiva con la luce visibile e che, quindi, lavora sia con radiazione UV sia con luce visibile (300-600 nm), con trattamenti al plasma.

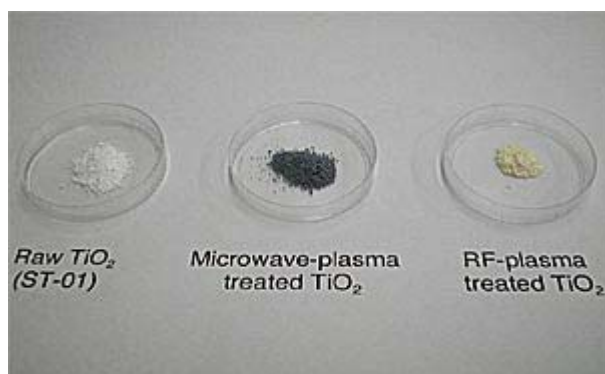


Fig.26 Vari tipi di polveri di titania

Questo catalizzatore è stato pensato per aumentare l'attività fotocatalitica sia al chiuso sia all'aperto.

La Comunità Europea ha riconosciuto l'importanza di questa tecnologia e ha finanziato e ha finanziato il progetto PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Application Assessment) che vede la partecipazione di cinque paesi (Italia, Svezia, Francia, Danimarca, Gran Bretagna), in particolare per l'Italia collaborano la CTG Italcementi nell'ambito industriale e il CNR ITC nell'ambito della ricerca. Il progetto è stato avviato il 1° gennaio 2002 e si concluderà nel 2005. L'obiettivo principale è la riduzione dei livelli di ossido di azoto (gas NO_x) che oltre a creare problemi respiratori è la causa che innesca la produzione dello smog e di altre sostanze tossiche come ad esempio il benzene. Inoltre si cerca di acquisire una migliore comprensione dei processi e dei meccanismi chimici, di valutare il costo e le prestazioni, in termini di durata, dei rivestimenti e lo sviluppo e la commercializzazione del prodotto.

I primi test in ambiente urbano sono già iniziati in diverse città. Ad esempio grazie alla collaborazione di Italcementi con Global Engineering di Milano è stata realizzata la posa di un manto di usura, Ecorivestimento®, su un tratto di circa 220 m a Segrate (MI). Grazie alle misurazioni condotte dall'Agenzia Regionale per l'Ambiente (ARPA) è stato possibile verificare la sostanziale riduzione di NO_x nella zona trattata.

Nelle foto seguenti si mostrano diversi esempi di applicazione di materiale fotocatalitico su strade.



Fig.27 Strade "fotocatalitiche"



Fig.28 Asfalto fotocatalitico

Sono attualmente disponibili commercialmente delle lastre sinterizzate, permeabili all'acqua, rivestite di apatite o titania. Sono delle mattonelle che sono cotte a 1200°C e hanno dei micropori nei quali la TiO_2 è fissata.



Fig.29 Mattoni disponibili in commercio



Fig.30 Posa in opera di un marciapiede

L'efficienza del sistema fotocatalitico è stata provata con successo in laboratorio utilizzando manufatti rivestiti con TiO_2 che sono stati trattati con inquinanti organici colorati e successivamente sono stati sottoposti ad irraggiamento. Cicli ripetuti hanno dimostrato che le superfici recuperavano l'aspetto originario dopo il trattamento con la luce, indicando quindi che l'attività fotocatalitica dei pezzi rimane costante nel tempo.

La prima piastrella fotocatalitica con rivestimento di biossido di titanio liquido (TITANIUM®) è stata brevettata dalla Jokero Invention (Isernia), che ha svolto diverse prove di cui di seguito sono riportati due esempi.



Fig.31 Applicazione del TiO_2 sul marmo

La figura precedente mostra l'azione del fotocatalizzatore liquido posto sul marmo in presenza di coloranti. Dopo un'ora di esposizione al sole sia l'inchiostro rosso che il bludimetilene sono stati rimossi quasi completamente dalla superficie del marmo stesso.

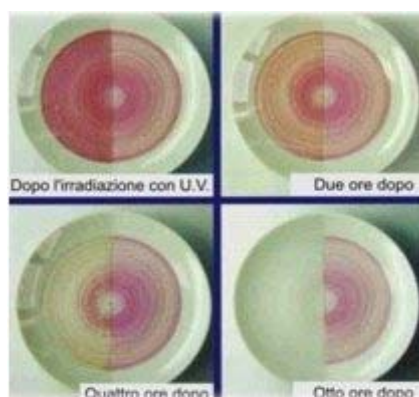


Fig.32 Azione del TiO_2 sui coloranti

In Fig.32 è mostrato un piatto per metà rivestito di materiale fotocatalitico e per metà no, sul quale è stato applicato del colorante. Si nota che dopo otto ore di esposizione alla luce solare il colorante è stato completamente rimosso dalla parte rivestita.

La proprietà di self-cleaning ha permesso lo sviluppo di calcestruzzi a vista bianchi capaci di conservare nel tempo la loro brillantezza.

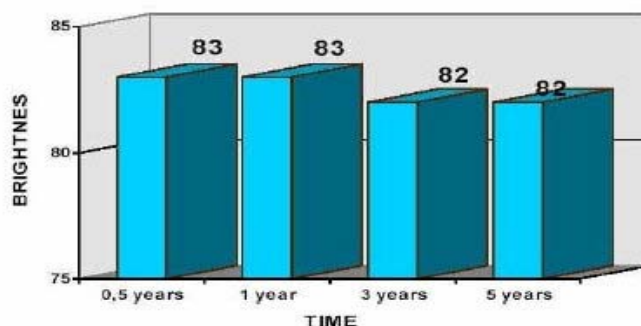


Fig.33 Test di brillantezza

Il grafico precedente mostra la durabilità estetica di elementi in calcestruzzo realizzati con cemento bianco contenente il 2% di TiO_2 ed esposti ad ambiente urbano per 5 anni.
In Lombardia sono state verniciate con un rivestimento fotocatalitico diverse abitazioni e si sono ottenuti risultati positivi di mantenimento del colore.



Fig.34 Palazzo semirivestito con TiO_2

E' stato sviluppato dalla Italcementi un cemento bianco fotocatalitico, il Millennium TX, ad elevata brillantezza specificatamente formulato per la realizzazione dei concetti della chiesa "Dives in Misericordia" progettata dall'architetto americano Richard Meier a Roma.



Fig.35 "Dives in Misericordia" (Roma)

L'Italcementi in qualità di sponsor tecnico per la progettazione strutturale e la fornitura dei materiali a base cemento avviò presso i laboratori CTG la ricerca di un cemento che sapesse coniugare la purezza e la brillantezza di un bianco quasi totale – 98% del bianco assoluto- e la capacità di mantenere inalterato questo bianco. Le prove sperimentali hanno dimostrato che, dopo circa 60 ore di esposizione a lampada riprodotte lo spettro della luce solare, campioni di Millennium TX, sporcati con composti aromatici policondensati da estratto di cenere di tabacco di sigaretta, hanno riacquisito il grado di bianco iniziale del campione di riferimento. Le stesse proprietà di Millennium TX caratterizzano Millennium GX, variante nella colorazione grigia, con cui è stata realizzata La Città della Musica e delle Belle Arti di Chambéry, in Francia.



Fig.36 Veduta della facciata e particolare strutturale della Città della Musica e delle Belle Arti di Chambéry (Francia)

FOTOCATALIZZATORE APATITE/TiO₂

Si sta sviluppando un materiale composito multifunzionale con biossido di titanio sulla superficie ricoperto con apatite (un fosfato di calcio) per applicazioni di purificazione dell'aria e anche come rivestimento antibatterico, antifunghi, antispurco. Questo materiale ha le seguenti caratteristiche:

- L'apatite assorbe materiali senza l'esposizione alla luce
- I materiali assorbiti dall'apatite sono decomposti dal fotocatalizzatore di biossido di titanio con l'esposizione alla luce
- L'apatite è usata come spaziatore, permettendo la miscelazione del materiale con resine, rivestimenti organici e altri materiali organici
- Sebbene la fotocatalisi richieda un tempo fissato per la decomposizione dei materiali organici, la cattura dei materiali con l'apatite assicura la decomposizione.

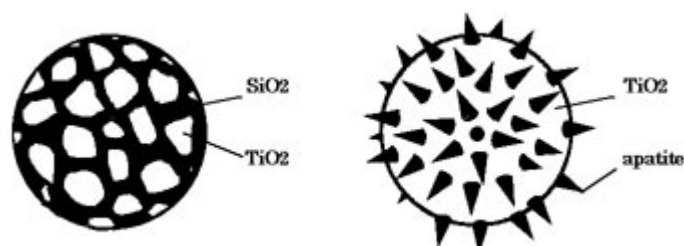


Fig.37 Struttura del fotocatalizzatore senza e con apatite

In un'applicazione il materiale composito è stato applicato su una pianta artificiale che è stata introdotta in un luogo chiuso, di cui si è monitorato l'aria. Dopo diverse settimane si sono misurati gli effetti di depurazione dell'aria e si è determinato un miglioramento nell'ambiente.



Fig.37 Piante fotocatalitiche

Il rivestimento della titania con l'apatite porta ad avere un prodotto con maggiore trasparenza e durabilità. Questo rivestimento asciuga e aderisce a temperatura ambiente in circa due ore. Recipienti lasciati a temperatura ambiente senza esposizione al sole presentano riproduzioni di batteri, che possono essere prevenute grazie al potere assorbente dell'apatite, anche senza l'esposizione al sole.

Confrontando il rivestimento di biossido di titanio con o senza apatite si è dimostrato che l'effetto antisporco è maggiore nel primo caso. Tale effetto è ottenuto anche in rivestimenti per guard rail, segnali e carrozzerie di automobili.

PURIFICAZIONE DELL'ACQUA CON TiO₂

La presenza di composti organici nelle acque di scarico industriali rappresenta un serio problema ambientale. Queste sostanze vengono generalmente rimosse con l'uso di assorbenti o coagulanti, trattamenti che però, secondo le nuove leggi in vigore, devono essere affiancati da altri processi.

Un'alternativa ai metodi convenzionali è rappresentata da processi di ossidazione avanzati basati sulla generazione di specie fortemente reattive come i radicali ossidrilici (OH) che si sviluppano attraverso il processo di fotocatalisi. Per testare l'efficacia di questo nuovo tipo di trattamento si possono condurre degli esperimenti sulla rimozione del bludimetilene in acqua.

Nell'esperimento sono usati bludimetilene e polveri di TiO₂, tre lampade UV a vapori di mercurio che illuminano con una lunghezza d'onda di 254 nm o una sorgente di luce solare. L'intensità luminosa delle lampade UV viene misurata da un radiometro UVP a 254 nm mentre quella della luce solare da un radiometro UVP a 254 e 365 nm.

I risultati dell'analisi della decolorazione fotocatalitica del bludimetilene con una fonte luminosa artificiale (lampada UV) sono riportati in figura seguente dove è mostrata l'efficienza di rimozione del colore in funzione del pH e della concentrazione iniziale di colore sullo strato. Si vede che la migliore efficienza di rimozione del colore si ha con pH 4 specialmente utilizzando un film di TiO₂. Ciò può essere dovuto al maggiore assorbimento di ioni bludimetilene sulla superficie del film di TiO₂ che reagiscono con i radicali liberi a quel dato livello di pH.

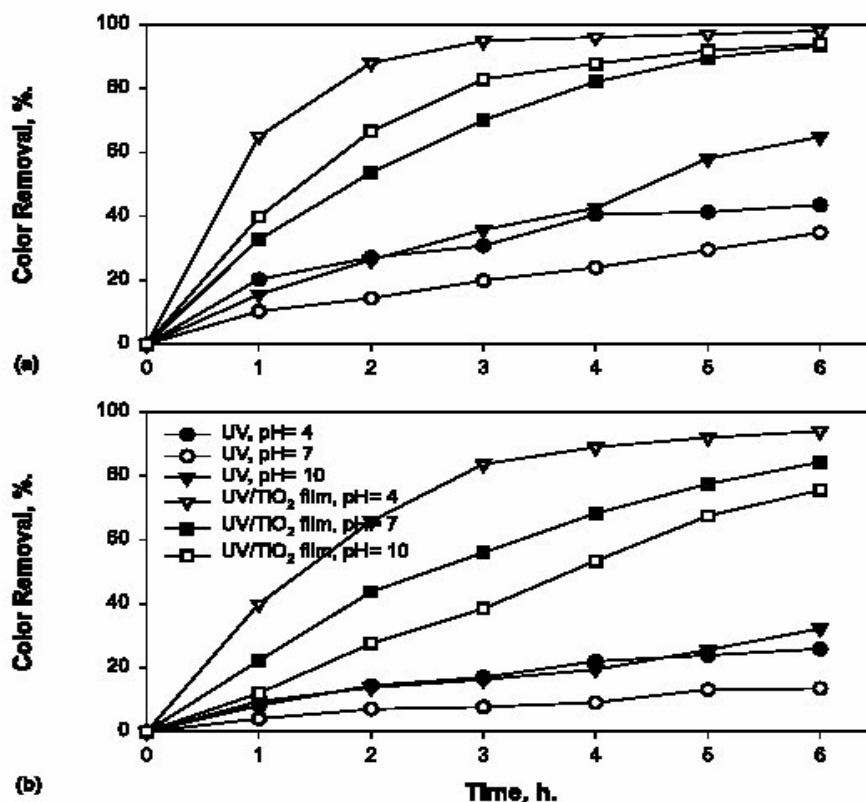


Fig.38 Effetto del pH e della concentrazione iniziale di bludimetilene sull'efficienza di decolorazione con luce UV, (a) $C_0 = 5 \mu\text{M}$, (b) $C_0 = 10 \mu\text{M}$

La figura seguente mostra che nel caso di illuminazione del sistema con luce solare, l'efficienza di decolorazione aumenta con l'incremento dell'intensità della luce solare a causa dell'autosbiadimento del bludimetilene con la luce solare. Si nota inoltre che l'efficienza aumenta se si utilizza un film di TiO₂ perché gli elettroni nella titania possono essere facilmente eccitati anche con un basso livello di intensità luminosa.

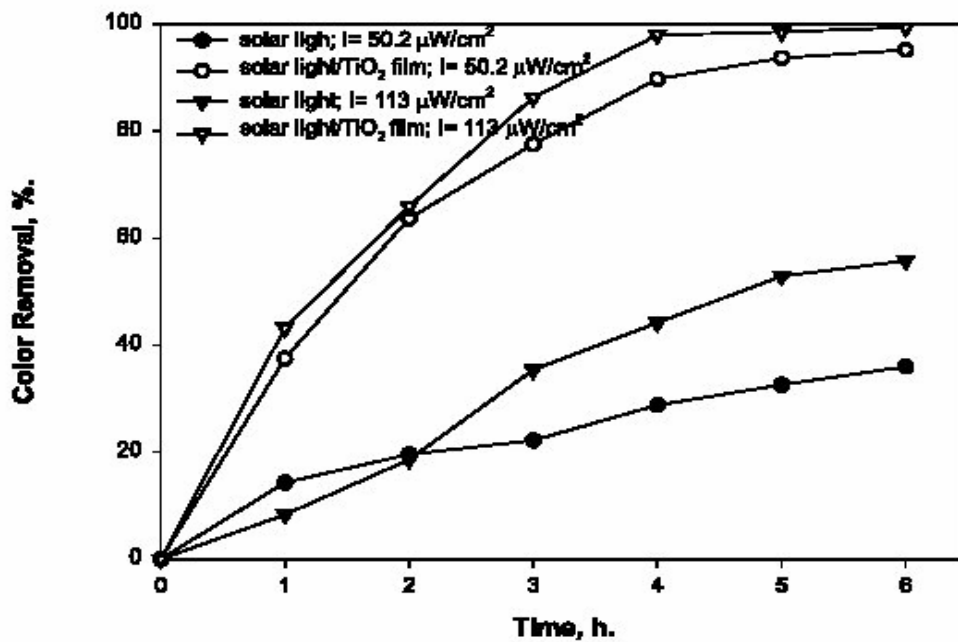


Fig.39 Effetto dell'intensità della luce solare sull'efficienza di decolorazione delle acque di scarico

Dal grafico in Fig.40, dove è riportata la quantità di colore rimosso in funzione della concentrazione iniziale di colorante e della presenza del biossido di titanio sotto l'irradiazione della luce solare, si vede che più bassa è la concentrazione iniziale di bludimetilene più alta sarà la percentuale di colore rimossa.

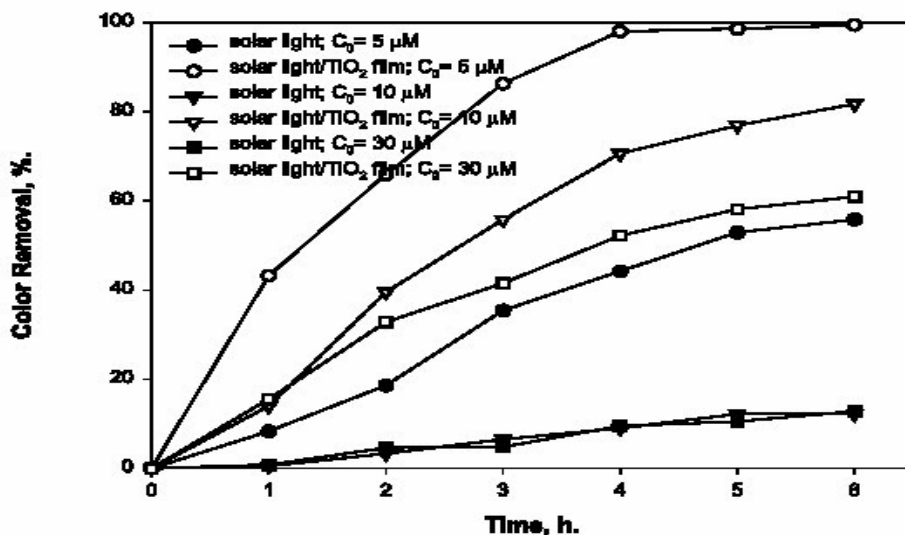


Fig.40 Effetto della concentrazione iniziale del bludimetilene sull'efficienza di decolorazione delle acque di scarico

Confrontando i risultati ottenuti si evince che l'efficienza di decolorazione del bludimetilene con l'irradiazione della luce solare è più alta rispetto a quella che si ha utilizzando lampade UV e inoltre la velocità di rimozione del colore con luce solare è due volte quella che si ha con luce artificiale. Questo fenomeno è parzialmente attribuito alla più alta temperatura che lo strato raggiunge con l'utilizzo di luce naturale infatti altri studi dimostrano che la velocità di rimozione del bludimetilene potrebbe essere incrementata del 20% operando ad una temperatura di 25-35 °C. Inoltre un pH acido e una più bassa concentrazione iniziale di colorante incrementano la velocità di rimozione.

Si può anche dire che il TiO_2 gioca un ruolo fondamentale nella rimozione del colorante in quanto grazie alla sua presenza si generano più ioni OH^- che promuovono l'efficienza di decolorazione. La Fig.41 mostra il confronto tra la percentuale di colore rimossa con luce solare e UV utilizzando un colorante con concentrazione iniziale di $5 \mu\text{M}$ con e senza rivestimento di titanio.

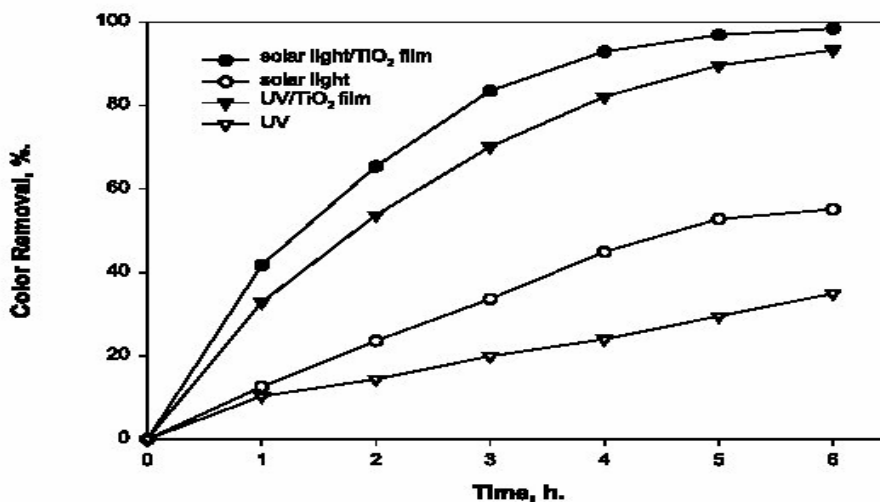


Fig.41 Confronto dell'efficienza di rimozione del bludimetilene con diverse fonti luminose

Il Ceramics Research Institute ha sviluppato articoli in vetro fotocatalitici quali recipienti e bastoncini di vetro che offrono una soluzione al problema del cattivo sapore dell'acqua del rubinetto, che può potenzialmente risultare pericolosa.



Fig.42 Oggetti in vetro fotocatalitico

La superficie di questi utensili è ricoperta con un film trasparente di TiO_2 che rende il vetro, a causa dell'interferenza del film, colorato, non proprio bello dal punto di vista estetico, ma capace di purificare l'acqua.

Quando la luce colpisce il film di TiO_2 , particelle cariche-elettroni- sono rilasciati allo stesso modo con cui il silicio, usato nelle celle solari, rilascia elettroni quando colpito da luce solare.

In assenza di un campo elettrico, la maggior parte delle coppie elettrone/vacanza non possono superare la mutua attrazione e si ricombinano semplicemente. Si ha uno spreco di energia solare in calore maggiore del 95%. Questo rappresenta una sorgente di inefficienza nei sistemi che utilizzano semiconduttori catalitici per la conversione fotochimica della luce.

Comunque, una parte di elettroni riesce ad essere diffusa lontano e nel film si formano delle vacanze positive. Questi elettroni e vacanze positive hanno un forte potere ossido riducente. Le vacanze, in particolare, hanno un potere ossidante migliore rispetto al cloro che viene spesso utilizzato come disinfettante e sterilizzatore ed è anche migliore dei comuni agenti ossidanti come l'acido ipocloroso, il perossido di idrogeno e l'ozono.

Le sostanze dannose si legano alle vacanze positive e sono completamente dissociate in biossido di carbonio e altri composti innocui. Le vacanze inoltre inibiscono la crescita di batteri e muffe. Di conseguenza, è possibile avere acqua pulita e inodore.

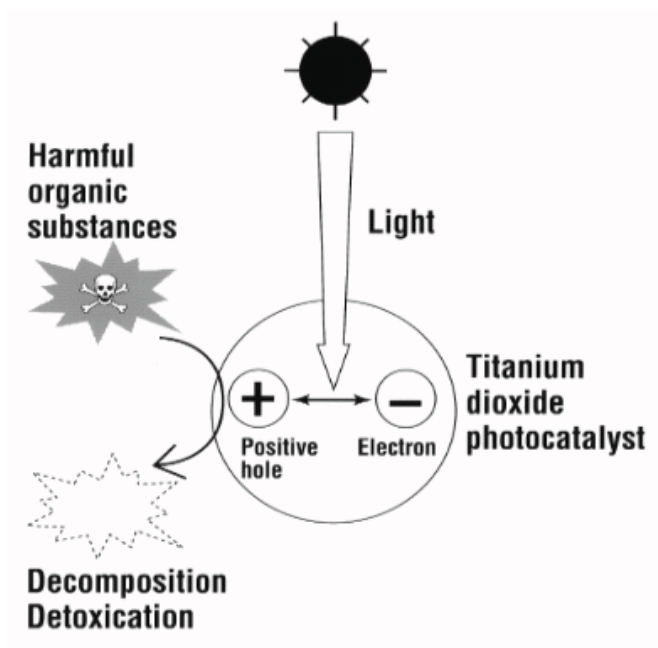


Fig.43 Decomposizione di sostanze dannose

L'applicazione più semplice della TiO_2 è in forma di polveri, che sono addizionate all'acqua per formare una sospensione.

La distanza che compie la vacanza in una regione libera da campi prima di ricombinarsi con un elettrone (~ 0.1 micron nella TiO_2) deve essere comparabile o più grande della dimensione delle particelle perché la ricombinazione non diventi un fattore limitante e quindi ci sono severe misure restrittive sulle dimensioni delle particelle dei semiconduttori. Sfortunatamente usando nelle sospensioni delle particelle molto fini, successivamente, sono richiesti dei tempi molto lunghi per rimuoverle dall'acqua purificata, in alternativa, si possono utilizzare dei filtri fini.

L'utilizzo di film di TiO_2 riduce il problema dell'efficienza del processo fotochimico, ma i film hanno un basso coefficiente di assorbimento per energie vicine a quelle necessarie per il band gap. Nel caso di sospensioni contenenti particelle di TiO_2 , il problema non c'è, perché è possibile assicurare che tutta la luce incidente sia assorbita semplicemente aumentando il numero di particelle presenti. Ciò non vale per i film in titania. Se il film è troppo spesso la maggior parte delle vacanze è generata troppo profondamente nel bulk del semiconduttore ed esse non riescono a reagire sulla superficie; al contrario, se il film è troppo sottile solo una piccolissima parte della luce incidente viene assorbita. Il problema dell'assorbimento della luce può essere superato fino a un certo punto o incrementando la porosità del film di TiO_2 assicurando, così, il massimo assorbimento, purché le vacanze non siano generate troppo lontano dalla superficie o applicando un potenziale positivo sul film semiconduttore.

L'acqua viene versata in un recipiente, la si fa eccitare con un bastoncino in vetro rivestito di titania, dopo viene illuminata direttamente con luce solare o con una lampada.

Il nesso tra la concentrazione delle impurità nell'acqua, la quantità di luce incidente e l'area superficiale del film di TiO₂ è il tempo. Quanto più forte è la sorgente di luce e quanto più vigorosa sarà la miscelazione minore sarà il tempo necessario alla purificazione.

Recipienti in vetro rivestiti di TiO₂ hanno anche un effetto germicida quando esposti alla luce.

Una coltura liquida di batteri E-coli è stata messa in una coppa di vetro e illuminata con luce fluorescente per sei ore, solo il 10% di batteri è morto, invece con l'esposizione alla luce solare la percentuale è salita al 90%.

Qui di seguito sono riportati i risultati di due test condotti, rispettivamente, su una piastrina di porcellana fotocatalizzata e su un foglio di resina (50 x 50 mm) su cui sono stati applicati 0.2 mg di batteri in soluzione sospesa. I campioni sono stati irradiati con lampada da 500 lux per 24 ore con una temperatura ambiente di 35 °C.

TIPO DI BATTERI	RIVESTIMENTO	IMMEDIATAMENTE DOPO L'IRRAGGIAMENTO (numero/ml)	24 ORE DOPO L'IRRAGGIAMENTO (numero/ml)	% DI BATTERI UCCISI
E-coli	Nessuno	3.5×10^5	2.0×10^7	-
	TiO ₂	3.5×10^5	<10	più del 99.9%
MRSA (Methicilin Resistant Staph Aureus)	Nessuno	1.9×10^5	9.0×10^4	-
	TiO ₂	1.9×10^5	<10	più del 99.9%

TIPO DI BATTERI	FILM RIVESTITO CON TiO ₂	IMMEDIATAMENTE DOPO L'IRRAGGIAMENTO (numero/ml)	24 ORE DOPO L'IRRAGGIAMENTO (numero/ml)	% DI BATTERI UCCISI
E-coli	Rivestito	1.1×10^6	<10	99.9%
	Non rivestito	1.1×10^6	1.8×10^7	-
MRSA (Methicilin Resistant Staph Aureus)	Rivestito	4.4×10^5	<10	99.9%
	Non rivestito	4.4×10^5	9.9×10^5	-
P.aeruginosa	Rivestito	2.2×10^5	3.3×10^2	99.85%
	Non rivestito	2.2×10^5	2.6×10^6	-

E' stato provato che i fiori tenuti in vasi di vetro rivestito di titania vivono più a lungo rispetto al normale, perché l'acqua non imputridisce così facilmente. Tali vetri si possono utilizzare anche per fare degli acquari tropicali, in quanto prevengono la crescita di alghe.

I film fotocatalitici in TiO_2 hanno diversi vantaggi rispetto alle polveri fotocatalitiche in TiO_2 :

- Sono facili da trattare
- Non è necessaria la filtrazione per separare il catalizzatore dalle acque trattate
- E' possibile il trattamento continuo di acque di scarico.

I rivestimenti fotocatalitici di titania hanno applicazioni in molti campi di ripulitura dell'ambiente. Possono abbattere gli odori sgradevoli nell'aria e rendere innocue le principali sorgenti di inquinanti aerei (ossido di azoto e ossido di zolfo), possono anche essere usati per tenere sotto controllo batteri e muffe e prevenire la trasmissione di infezioni negli ospedali.

ALTRI PRODOTTI FOTOCATALITICI

FIORI FOTOCATALITICI



Fig.44 Fiori con TiO_2

Fiori fotocatalitici preparati con strati fotocatalitici o rivestimenti liquidi applicati su fiori artificiali sono impiegati per eliminare odori sgradevoli nell'aria e rendere innocue le sorgenti di inquinamento nella stanza.

SILICA-GEL FOTOCATALITICO

Il silica-gel è conosciuto per la sua grande attività di assorbimento come pure per la sua elevata area superficiale e la sua trasparenza alla luce ultravioletta simile a quella del quarzo. Si stanno sviluppando silica-gel fotocatalitici che sono preparati con un rivestimento di film trasparente di TiO_2 applicato su perle di silica-gel.

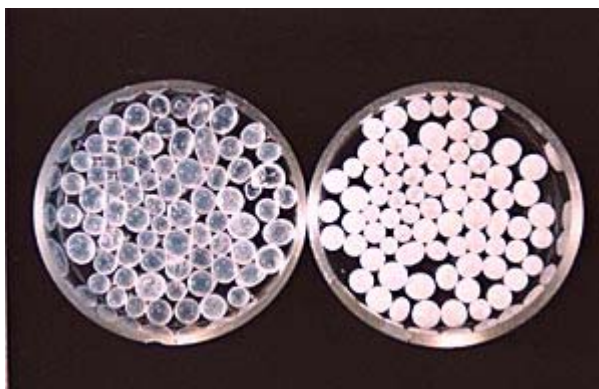


Fig.45 Silica-gel

Quando irradiate con luce, queste generano un forte potenziale ossidante che decompone quasi tutte le sostanze organiche dell'acqua, biossido di carbonio e altri. L'area della silica-gel fotocatalitica, su cui avviene la reazione, è ampia e permette un'efficiente decomposizione di sostanze organiche dannose, di odori sgradevoli e sostanze colorate contenute nelle acque di scarico.

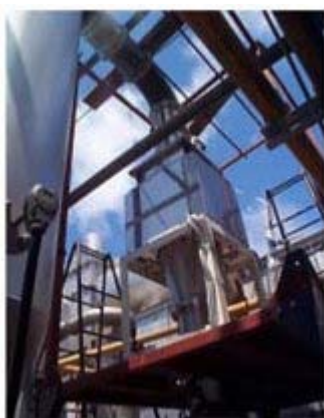
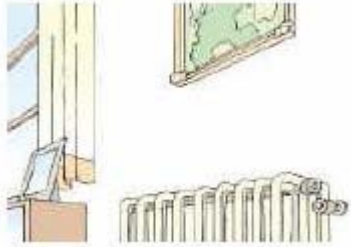


Fig.41 Elementi di un impianto per la decomposizione delle diossine

Il silica-gel fotocatalitico viene impiegato nella costruzione di impianti per la decomposizione di diossine. Le diossine sono estremamente tossiche e difficili da trattare con i metodi convenzionali. Quando la silica-gel viene irradiata con luce si genera un forte potenziale ossidante che decompone le diossine dell'acqua, biossido di carbonio e ioni di cloro. L'efficienza di rimozione delle diossine è più del 99% .

DOVE E PERCHE'

IN CASA



Niente più pareti annerite sopra i caloriferi, o pareti sporche dai grassi di cottura, o monossidi di carbonio derivanti dalla combustione dei fornelli.

SALE OPERATORIE E OSPEDALI



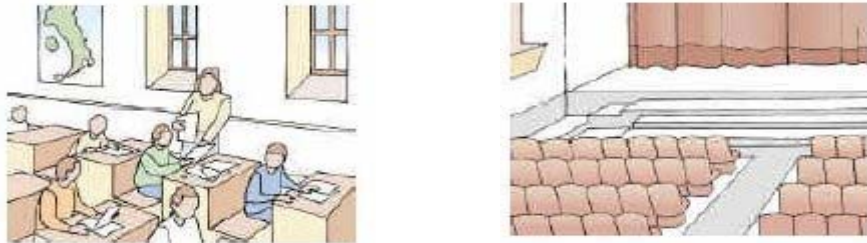
Per le loro proprietà antibatteriche i materiali fotocatalitici sono in grado di ridurre germi, microbi, batteri nelle sale operatorie o negli ospedali, e in qualunque sala a stretto controllo batterico.

PISCINE E CAMPI SPORTIVI



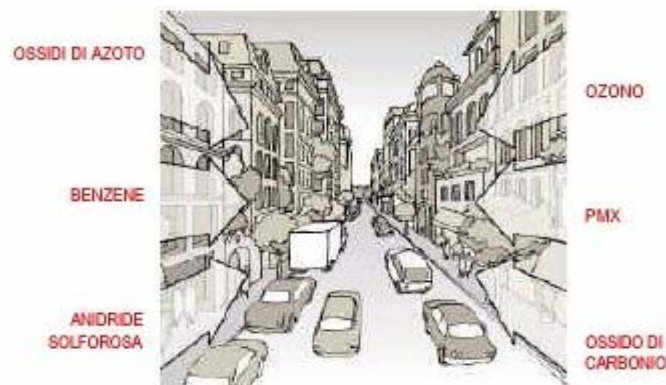
Un'aria più salubre dove si pratica sport, superfici pulite e asettiche. Pavimenti sanificati contro sporco e funghi.

SCUOLE E LOCALI PUBBLICI



Un'aria più pulita sia in classe sia nei parchi gioco o dove si raccoglie molta gente, per l'aumento della possibilità di circolazione di germi e microbi.

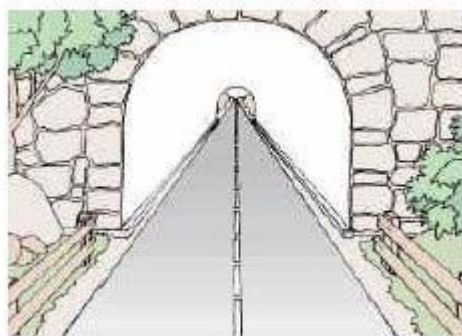
IN CITTA'



Un enorme contributo per la città dove le sostanze inquinanti raggiungono livelli insostenibili e dove l'unica parziale soluzione risulta essere il blocco del traffico.

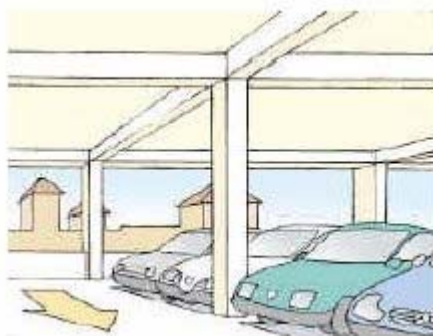
Per palazzi e monumenti che sono protetti dall'attacco dello smog.

GALLERIE E INFRASTRUTTURE



I materiali fotocatalitici sono decisivi per la sicurezza stradale nelle gallerie, che subiscono gli attacchi delle sostanze inquinanti, diventando scure e pericolose per la circolazione.

PARCHEGGI E AREE DI SOSTA



Nei luoghi di altissima concentrazione di emissioni di inquinanti da auto, come i parcheggi sotterranei e nelle aree in cui si accumulano colonne d'auto per l'intenso traffico.

CONSULTAZIONI

www.aist.go.jp/aist_j/event/ev2003/ev20030407/eng/air.html

www.specialchem4polymers.com

www.sicurweb.it

www.picada-project.com

www.ecorivestimento.it

www.giovanirinaldi.it

www.webshop.neab.net

www.jokero.it

www.mindat.org

www.qec.it/home.asp

www.italcementi.it/newsite/tx_millennium.html

siba2.unile.it