



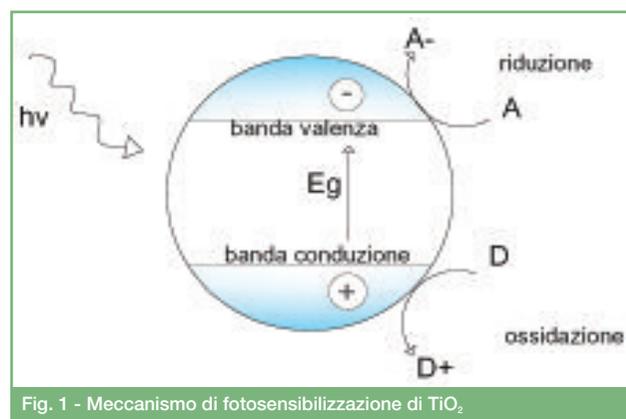
Giovanni Baldi, Serena Cappelletti
CERICOL, Centro Ricerche Colorobbia
Sovigliana-Vinci (FI)
baldig@colorobbia.it
cappellettis@colorobbia.it

APPLICAZIONI DI BIOSSIDO DI TITANIO NANOPARTICELLARE PARNASOS™TiO₂ Sviluppo di nuovi materiali

Il biossido di titanio è un materiale fotocatalitico che trova sempre più applicazioni nella produzione di superfici intelligenti per la purificazione da sostanze inquinanti in ambienti civili e pubblici. Le sue caratteristiche multifunzionali rendono questo materiale applicabile anche in altri settori industriali, come ad esempio quello dei tessuti anti UV.

Nel laboratorio di ricerca di Cericol sono state intraprese ricerche per lo sviluppo di processi e tecnologie innovative ed eco-compatibili per l'abbattimento di sostanze nocive sia gassose che liquide. Le superfici trattate con il nano-biossido di titanio sfruttano il processo della fotocatalisi per ossidare sostanze organiche ed inorganiche fino a loro completa distruzione o mine-

ralizzazione. Tra i vari materiali semiconduttori, il biossido di titanio mostra ottime caratteristiche fotocatalitiche: le particelle eccitate con fotoni aventi energia maggiore del suo band gap permettono la formazione di elettroni nella banda di condu-



Tab. 1 - I prodotti della serie Parnasos TiO₂

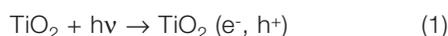
| <i>Parnasos</i> | <i>Solvente</i> | <i>% TiO₂</i> | <i>Dimensioni (nm)</i> | <i>Indice di polidispersità</i> |
|---------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|
| TiO ₂ 02 | Dietilen glicol | 6 | 20 | 0,2 |
| TiO ₂ 07 | Acqua | Fino al 10 | 30 | 0,2 |
| TiO ₂ 19 | Monopropilen glicol | 12 | 12,5 | 0,3 |
| TiO ₂ Me | Dietilen glicol | 6 | 10 | 0,3 |

zione e lacune nella banda di valenza, principali responsabili delle reazioni di ossidoriduzione sulla superficie. Esso, attraverso l'assorbimento di luce, può partecipare a processi fotochimici di superficie che portano alla completa decomposizione a CO₂ e H₂O di molti composti organici ed inorganici (effetto fotocatalitico) e contemporaneamente alla formazione di superfici altamente idrofile (effetto super-idrofilico). Il fenomeno della super-idrofilia è da attribuirsi a variazioni strutturali che avvengono sulla superficie del rivestimento e che differiscono dal processo di ossidazione fotocatalitica: le coppie elettrone-lacuna generano vacanze di ossigeno che rendono possibile l'adsorbimento di molecole di acqua [1-4].

Queste due caratteristiche permettono

di nobilitare i materiali sui quali il TiO₂ viene applicato conferendo loro caratteristiche di auto igienizzazione (antibattericità, batteriostaticità) e autopulenza.

L'attività fotocatalitica del biossido di titanio deriva dalla capacità di creare una coppia elettrone-lacuna in seguito all'assorbimento di radiazione (fotosensibilizzazione):



La variazione dello stato energetico della particella introduce una condizione di non equilibrio che può portare all'ossidazione o alla riduzione di specie adsorbite: gli elettroni formati dal processo descritto dall'eq. 1 possono migrare sulla superficie della nanoparticella ed essere trasferiti ad

una specie elettrone accettore secondo l'eq. 2:



Allo stesso modo la lacuna fotogenerata va ad ossidare una specie elettrone donatore (eq. 3, Fig. 1):



Queste specie danno origine a radicali con forte potere ossidante (eq. 4-6) che a loro volta interagiscono con molecole organiche ed inorganiche adsorbite sulla superficie della particella:

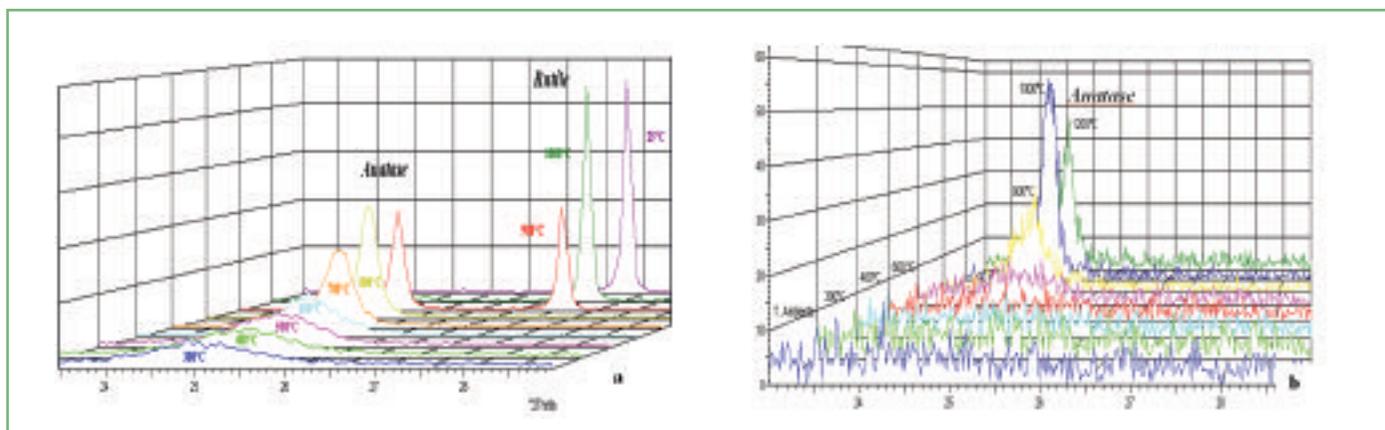
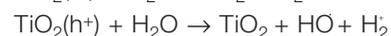


Fig. 2 - Spettri XRD al variare della temperatura su campioni di TiO₂ (a) e TiO₂ drogato con metalli (b). Il drogaggio sposta la transizione di fase a temperatura più alta

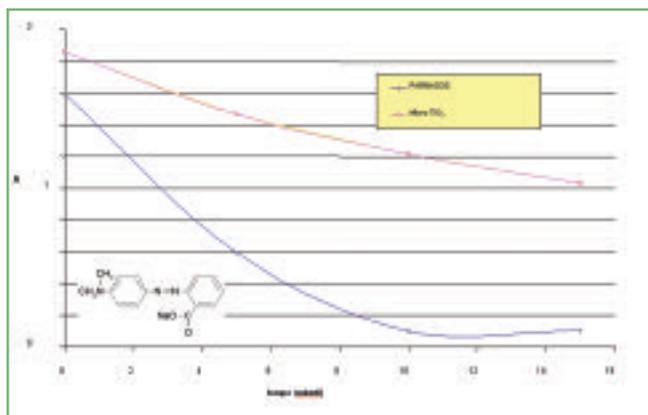


Fig. 3 - Capacità di degradazione di rosso di metile di Parnasos TiO₂ (linea blu) e titanio micrometrico in forma anatasio (linea rossa)

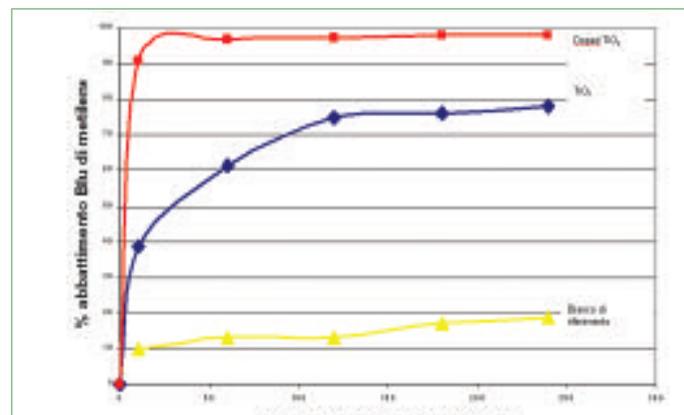


Fig. 4 - Capacità di degradazione del blu di metilene di TiO₂ (linea blu) e TiO₂ drogato con metalli (linea rossa)

Ottimizzando le tecniche di sintesi siamo riusciti a massimizzare l'azione fotocatalitica del biossido di titanio favorendo il processo di separazione e di trasferimento di carica dal semiconduttore alle sostanze adsorbite.

È stata ottenuta, con una strategia di sintesi di tipo polyol "bottom-up", una dispersione nanoparticellare di biossido di titanio avente struttura cristallina, dimensioni e morfologia tali da potenziarne le proprietà fotocatalitiche.

I materiali sintetizzati da Cericol, appartenenti alla serie Parnasos™TiO₂ si presentano in forma anatasio, con dimensioni inferiori a 50 nm in solventi diversi quali acqua o glicoli (Tab. 1)

È noto che la forma cristallografica più attiva all'irraggiamento è l'anatasio. Grazie al maggior numero di ottaedri presenti nella sua struttura tetragonale è in grado di adsorbire sulla superficie una quantità di ossigeno maggiore rispetto al rutilo, fase che si forma a temperature tra 700 e 900 °C. La presenza di anatasio fa aumentare il numero dei siti superficiali accettori di elettroni favorendo così il trasferimento di cari-

ca e quindi la separazione delle coppie lacuna-elettrone [5, 6].

Il biossido di titanio nanoparticellare da noi ottenuto mostra la trasformazione anatasio-rutilo ad una temperatura analoga a quella riportata in letteratura per quello microcristallino [5], come si vede nella Fig. 2a. Tuttavia se le particelle nanometriche vengono drogate con metalli di transizione si nota una netta

variazione della temperatura di trasformazione (Fig. 2b).

Questo aspetto è molto importante soprattutto per quelle applicazioni ceramiche dove è richiesta la presenza della fase attiva anatasio a temperature superiori ai 1.000 °C. Per quanto riguarda le ridotte dimensioni delle particelle producibili, va tenuto presente che la diminuzione del diametro medio delle

| Campione | Trattamento | PARNASOS | Ceppi Batterici | | | | |
|--------------------------|--------------|----------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| | | | E. Coli | Stafilococco Aureo | Bacillus Subtilis | Aspergillus Niger | Pseudomonas Aeruginosa |
| 1 ^a Lana A | trattato | 07 | >99,94 | >99,94 | >99,94 | 84,0 | >99,94 |
| 2 ^a Lana A NT | Non trattato | | 85,00 | 87,05 | 82,63 | 91,66 | 85,26 |
| 3 ^a Lana B | trattato | 07 | >99,94 | >99,94 | >99,94 | 89,1 | >99,94 |
| 4 ^a Lana B NT | Non trattato | | 77,22 | 81,43 | 69,50 | 10,00 | 69,5 |
| 5 ^a Plastica | trattato | 0 | | | | | >99,8 |
| 6 ^a Plastica | Non trattato | | | | | | 0 |
| 7 ^a Vetro | trattato | 02_Me | | | | | >99,3 |
| 8 ^a Vetro | Non trattato | | | | | | 0 |

Tab. 2 - Risultati delle prove microbiologiche

particelle porta ad un aumento consistente dell'area superficiale e quindi ad una maggiore efficienza nell'adsorbimento di molecole; inoltre l'aumento del rapporto superficie/volume favorisce il processo di trasferimento di carica superficiale a scapito dei processi di ricombinazione di massa [4, 7, 8], incrementando l'azione fotocatalitica.

Va sottolineato, infine, che la possibilità di inserire metalli nel reticolo cristallino favorisce l'aumento della velocità di trasferimento di carica all'interfaccia catalizzatore/sostanza adsorbita e contemporaneamente riduce l'energia necessaria alla formazione dei portatori di carica. In questo modo la banda di assorbimento del materiale si sposta verso le lunghezze d'onda del visibile aumentandone l'attività fotocatalitica [4, 9]. La maggiore attività dei nanomateriali Parnasos TiO₂, rispetto a polveri micrometriche, è dimostrata nella capacità di degradazione fotocatalitica del blu di metilene e del rosso di metile come vediamo dalle Fig. 3-4. È stata, inoltre, comprovata in collaborazione con laboratori microbiologici accreditati la possibilità di distruggere microrganismi patogeni quali *Escherichia Coli*, *Stafilococco Aureo*, *Bacillus Subtilis*, *Aspergillus Niger*, *Pseudomonas Aeuriginosa*: per tutti è risultato un abbattimento superiore al 99% (Tab. 2).

Comportamento superidrofilico

In Fig. 5 viene evidenziato come su una stessa superficie si possano verificare contemporaneamente, sotto irraggiamento UV, il fenomeno di fotocatalisi ossidativa (distruzione della materia organica) e la super-idrofilia (riduzione fino a 0° dell'angolo di contatto liquido/solido). Infatti il monitoraggio della degradazione dell'acido oleico, tramite la misura dell'angolo di contatto, ha mostrato come, una volta eliminata la materia organica, la superficie diventi altamente idrofila, con un angolo di contatto inferiore a quello della superficie prima dell'irraggiamento con luce UV.

Utilizzo del TiO₂ come schermo UV

La capacità di assorbire radiazione ultravioletta ha aperto la strada ad un utilizzo del TiO₂ come schermo UV e materiale antibatterico nell'industria tessile. Il vantaggio che se ne trae è dovuto al fatto che il TiO₂ è un attenuatore di radiazione elettromagnetica a largo spettro e quindi per-

mette la protezione non solo dai raggi UV responsabili di bruciate e eritemi, ma anche dai raggi UVA, causa di invecchiamento della pelle.

È stato dimostrato che il trattamento con Parnasos TiO₂ aumenta il fattore di protezione UV di tessuti (UPF, ultraviolet protection factor) fino a valori tali da garantire una schermatura efficace (UPF= 50+) [10].

Conclusioni

In conclusione possiamo affermare che lo sviluppo di flessibili processi di sintesi ha permesso la produzione su larga scala di una serie di sospensioni di biossido di titanio nanoparticellare fotoattivo in mezzi liquidi, applicabili con tecniche tradizionali su supporti di varia natura (Fig. 6). Ciò ha consentito di ottenere superfici funziona-

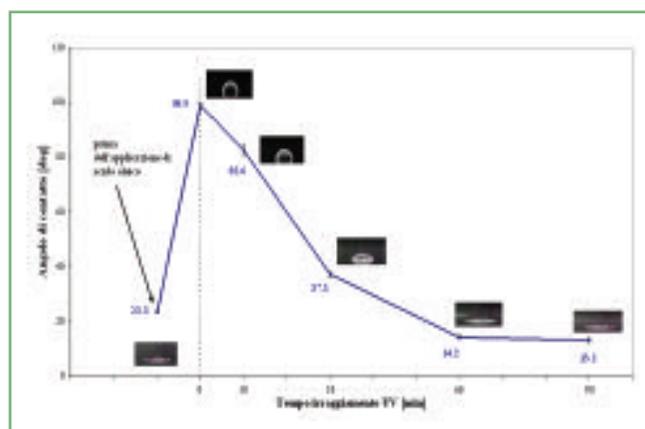


Fig. 5 - Variazione dell'angolo di contatto con l'acqua in funzione del tempo di irraggiamento UV (21 mW/cm²) dopo l'applicazione dell'acido oleico sulla superficie, in condizioni ambiente

Application of Nanoparticles Titanium Dioxide Parnasos™TiO₂ to Develop Engineered Surface

ABSTRACT 

Titanium dioxide, as photocatalytic material, can be used to realise engineered surfaces useful in the environmental depuration. Because his multifunctional behaviour, titanium dioxide can be applied in many industrial fields such as ceramic industry to produce self cleaning e self sanitized tiles or in textile industry to realize UV shield fabrics.

lizzate con caratteristiche innovative, quali l'antibattericità, la capacità di abbattere inquinanti atmosferici e la super-idrofilia. Grazie all'utilizzo di sospensioni liquide è stato possibile, mediante semplici tecniche applicative, introdurre nanoparticelle inorganiche anche in tessuti. Questa "ceramizzazione" delle fibre tessili ha fatto sì che tali materiali acquistassero proprietà chimico-fisiche innovative, quali l'antibattericità e la schermatura UV. Le ricadute ambientali

di queste nuove classi di materiali sono notevoli, basti pensare alla possibilità di ottenere pareti antismog di edifici, tessuti e presidi medico-sanitari, superfici interne di edifici privati e pubblici, come scuole o ospedali, attive contro inquinanti organici indoor come benzene e toluene, o contro microrganismi patogeni.

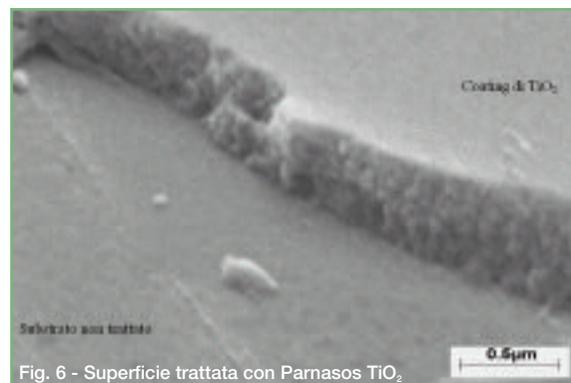


Fig. 6 - Superficie trattata con Parnasos TiO₂

Bibliografia

- [1] M.R. Hoffmann *et al.*, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69.
- [2] A. Mills, S.K Lee, *Photochem Photobiol.*, 2002, **152**, 233.
- [3] A. Fujishima *et al.*, *Photochem Photobiol.*, 2000, **1**, 1.
- [4] O.Carp *et al.*, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**, 33.
- [5] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 351.
- [6] F. Matteucci *et al.*, *Adv. Sci. Technology*, 2006, **51**, 99.
- [7] Z.B. Zhang *et al.*, *Phys Chem.*, 1998, **102**, 10871.
- [8] M. Anpo *et al.*, *Phys. Chem.*, 1987, **91**, 4305.
- [9] K. Lee *et al.*, *Mat. Sci. and Eng.*, 2006, **129**, 109.
- [10] L. Corsi, A. Barzanti, *Nanotec IT*, 2005, **6**, 12.

Convenzioni per i soci della Società Chimica Italiana

Sconti con catene alberghiere

- *Best Western Hotels Italia - Estero*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: Best Western "Top Line" 800 820080.
Convenzione 01215650.
- *Bettoja Hotels*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: 800 860004.
Convenzione Bettoja Hotels/Società Chimica Italiana.
- *Viva Hotels - Firenze*
Sconto del 20% (circa).
Centro di prenotazione: 055 284722/294687.
Convenzione Viva Hotels/Società Chimica Italiana.

Sconti con case editrici

- *Licosa Libreria Commissionaria Sansoni SpA*
Sconto 20% sui soli testi stranieri.
Convenzione 001700/PG.
Tel. 055 645415 (FI) e 02 3272513 (MI).
- *Piccin Nuova Libreria SpA*
Sconto 20% presentando la tessera di socio Sci.
Tel. 049 655566 (PD).

Riviste della biblioteca Sci "Francesco Selmi"

Ricordiamo ai soci che è possibile, facendone richiesta alla Sci, ricevere le fotocopie degli articoli delle riviste sotto elencate con il solo addebito delle spese:

- *Soviet Journal of Coordination Chemistry* *

- *Journal of Organic Chemistry of the USSR* *
 - *Journal of General Chemistry of the USSR* *
 - *Journal of Analytical Chemistry of the USSR* *
 - *Kinetics and Catalysis* *
 - *Doklady Chemistry* *
 - *Bulletin of the Academy of Sciences of USSR Division of Chemical Sciences* *
 - *Biochemistry* *
 - *Journal Prikladnoj Chimii* **
 - *Chimija Gheterociklicheskich Soedinienij* **
 - *Polish Journal of Chemistry* °
 - *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis* °°
 - *Latvijas Zinatnu Akamemijas Vestis - Fizikas un Tehnisko Zinatnu Serija* °°
 - *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis - Kimijas Serija* °°
- * traduzione in inglese dal russo; ** edizione in lingua russa; ° edizione in lingua inglese; °° edizione in cirillico.

Tutte le informazioni relative alle convenzioni

possono essere richieste a:

Società Chimica Italiana - Ufficio Soci

Viale Liegi, 48/c - 00198 Roma.

Tel. 06 8549691 - Fax 06 8548734