

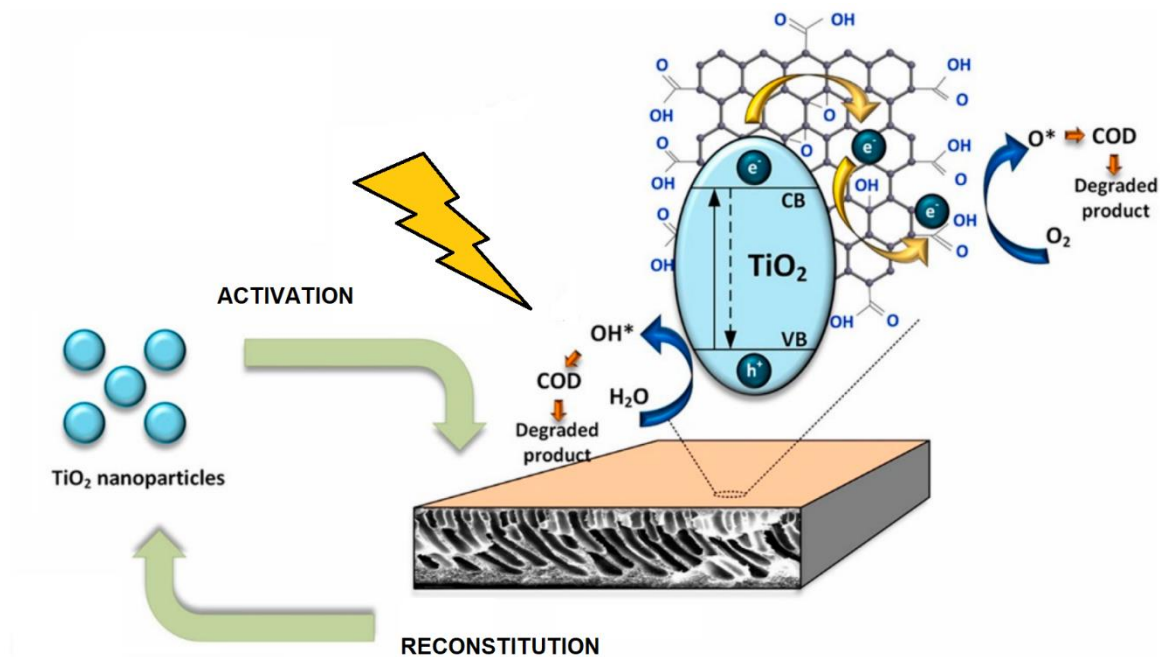


# Attività fotocatalitica di membrane adesive con $\text{TiO}_2$ WiGlass™

## Relazione scientifica

**Dr Salvatore Chirumbolo**

Università degli studi di Verona





## Introduzione

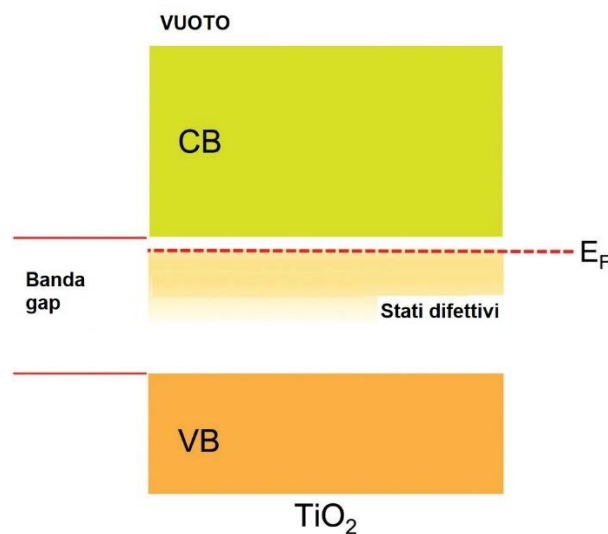
La fotocatalisi con ossido di titanio è un processo eminentemente fisico che ha ricadute chimiche pratiche, come ad esempio la riduzione chimica di inquinanti (inquinanti ambientali) e l'attività microbica ma che non produce foto-derivati chimici dannosi per la salute da sé<sup>1,2</sup>. La fotocatalisi è un fenomeno naturale in cui una sostanza, il foto-catalizzatore (ad esempio il  $\text{TiO}_2$ ), accelera la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce, naturale o artificiale. Il primo processo è dunque fisico e il processo chimico non è inerente all'azione del foto-catalizzatore *sensu stricto* ma alla matrice foto-catalizzata, cioè il substrato su cui la fotocatalisi agisce. Dunque, nella fotocatalisi, esistono due sistemi: a) il sistema del foto-catalizzatore, che usa esclusivamente principi fisici e quanto-meccanici, b) la matrice o substrato, che viene modificata dalla fotocatalisi. Il foto-catalizzatore fornisce solo la partecipazione fisica (e catalitica) alla reazione chimica, la quale può avvenire solo se presente un substrato (chimico), il più comune dei quali è l'acqua. Dunque, nella fotocatalisi, la parte fisica e la parte chimica sono separate, la prima appannaggio solo del catalizzatore, la seconda solo della matrice esterna o substrato.

## Principi dell'attività fotocatalitica delle membrane adesive al $\text{TiO}_2$

L'ossido di titanio è usatissimo come foto-catalizzatore, perché economico e non tossico<sup>1</sup>.

Negli ultimi anni sono stati fatti diversi studi, nella disciplina delle scienze dei materiali, sull'uso come foto-catalizzatore di forme cristalline diverse del  $\text{TiO}_2$ , come il rutilo (R)- $\text{TiO}_2(110)$ , il rutilo R- $\text{TiO}_2(011)$ , l'anatasi(A)- $\text{TiO}_2(101)$ , e l'anatasi A- $\text{TiO}_2(001)$ <sup>1</sup>.

Per comprendere il funzionamento fisico del foto-catalizzatore è necessario comprendere qual è lo stato chimico dell'ossido di titanio,  $\text{TiO}_2$ , usato nel fotoconduttore, cioè le sue proprietà di valenza e la sua conduttività elettronica.



Nell'immagine di cui sopra è evidente come si presenta, da un punto di vista atomico-molecolare, la struttura elettronica dell'ossido di titanio, che ha una zona di valenza (quella della reazione chimica propriamente detta dell'ossido di titanio, per intenderci) qui chiamata VB, una fascia detta banda gap (che può avere impurezze minerali che condizionano la qualità del foto-catalizzatore  $\text{TiO}_2$ ) ed una banda di conduzione, detta CB, solo di natura fisica, in cui avvengono, di fatto, i fenomeni che avviano la fotocatalisi. In effetti, mentre gli elettroni di valenza stanno su orbitali specifici, quelli della zona CB sono elettroni dell'orbitale 3d del titanio e quelli di valenza (VB) gli elettroni degli orbitali 2p dell'ossigeno nell'ossido stesso. C'è da dire, tuttavia, che l'ossido di titanio ha una banda gap piuttosto ampia, che va dai 3,20 eV (384 nm) nella forma cristallina del rutilo ai 3,02 eV (410 nm) nell'anatasi, e questo è un limite, perché permetterebbe all'ossido di titanio di assorbire solo il 5% dello spettro luminoso solare. Tuttavia, il grande vantaggio del  $\text{TiO}_2$  è la sua elevata proprietà semiconduttrice che ne fa, perciò, un ottimo foto-catalizzatore. E' esattamente questa proprietà che consente al  $\text{TiO}_2$  di essere efficientissimo nell'azione di fotocatalisi (vedi avanti).

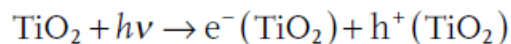


Guardando un attimo lo schema di sopra, notiamo che nella banda gap c'è un'area chiamata stati difettivi. Effettivamente, la qualità (e purezza) del foto-catalizzatore deriva anche dalla presenza e/o assenza in questa fascia di impurezze di ossigeno atomico o di titanio trivalente, che modifica l'estensione della banda gap e le proprietà di isolante elettrico del  $\text{TiO}_2$ . Ovviamente, il rutilo (R)- $\text{TiO}_2(110)$ , il rutilo R- $\text{TiO}_2(011)$  sono privi di difetti.

Il processo fotocatalitico avviene, secondo qualcuno, grazie alla spiccata elettronegatività sia della superficie del materiale  $\text{TiO}_2$  che della matrice d'uso (detto "adsorbito"), che consente il trasferimento elettronico dall'ossido di titanio all'adsorbito stesso. Questo, secondo alcuni autori, avviene quando l'elettronegatività dell'adsorbito è maggiore del  $\text{TiO}_2$ , come altrove pubblicato<sup>3</sup>.

Il processo, come si sa, inizia con la luce.

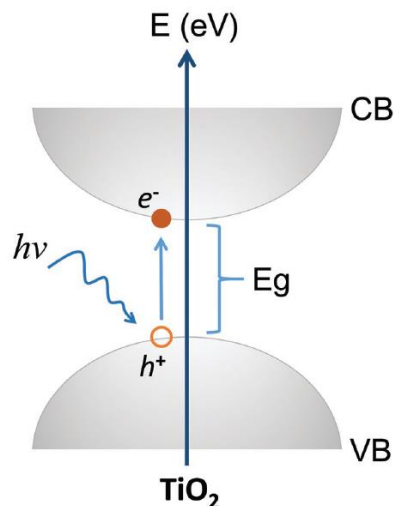
Da questo punto di vista, dunque, il processo fotocatalitico, è un processo eminentemente fisico. La fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è un processo di reazione guidato dai fotoni della luce con più passaggi elementari, ampiamente spiegati altrove<sup>4</sup> a partire da un evento di adsorbimento foto-luminoso sulla superficie o nella massa di  $\text{TiO}_2$  (vedasi Figura sotto). Quando  $\text{TiO}_2$  assorbe fotoni con un'energia maggiore o uguale a il suo cosiddetto "gap di banda" (Banda gap), la cui energia è  $E_g$  gli elettroni nella zona di valenza (VB) piena saranno eccitati verso le aree vacanti del CB, superando l'energia di trasferimento  $E_f$ , lasciando quindi degli orbitali vuoti nel VB. Per la fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$ , la generazione della coppia elettrone-lacuna può essere scritta, perciò, come segue:



in pratica la luce (un fotone luminoso) trasferisce un elettrone di valenza (dagli orbitali di valenza del  $\text{TiO}_2$ ) alla zona di conduzione, lasciando un vuoto ( $h^+$ ) nella zona VB (di valenza).

Cosa vuol dire questo?

Che il "prodotto" dell'ossido di titanio con la luce è semplicemente un elettrone ( $e^-$ ) e sarà quello a modificare la chimica del substrato o adsorbente, il più comune dei quali è l'acqua.



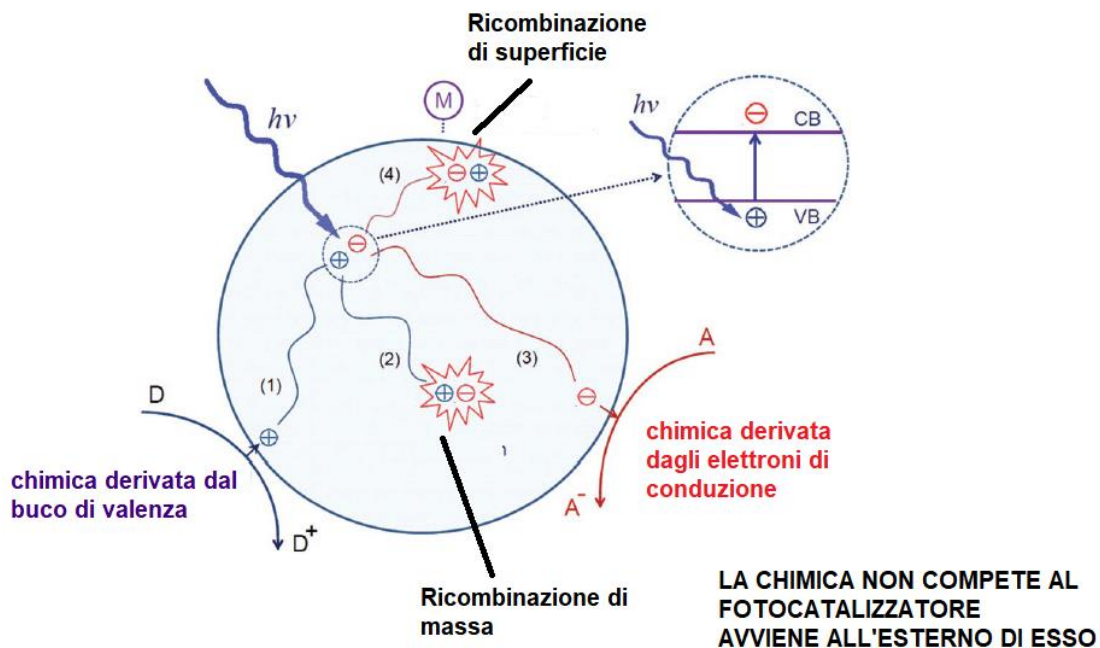
L'acqua può essere adsorbita nella massa del foto-catalizzatore, come mostrano alcune microfotografie in scansione, probabilmente come impurezze transienti, ma di certo l'acqua è un substrato per la formazione, nella matrice o adsorbito, di radicali  $\bullet\text{OH}^-$  che saranno alla base della produzione di radicali liberi dell'ossigeno nella matrice biologica.

Ovviamente, si deve ribadire il concetto, che l'azione del foto-catalizzatore, è esclusivamente fisica, trattandosi solo di un meccanismo di trasferimento elettronico non chimico, cioè non tra due stati di valenza, ma da uno stato di valenza (VB) ad uno di conduzione (CB), creando un vuoto orbitale. L'elettrone sarà, solo fuori dal



foto-catalizzatore propriamente detto, elemento di modifica chimica dell'adsorbito o della matrice, la quale provvederà a riempire il vuoto orbitalico con un ulteriore trasferimento elettronico e quindi a "riattivare" il foto-catalizzatore.

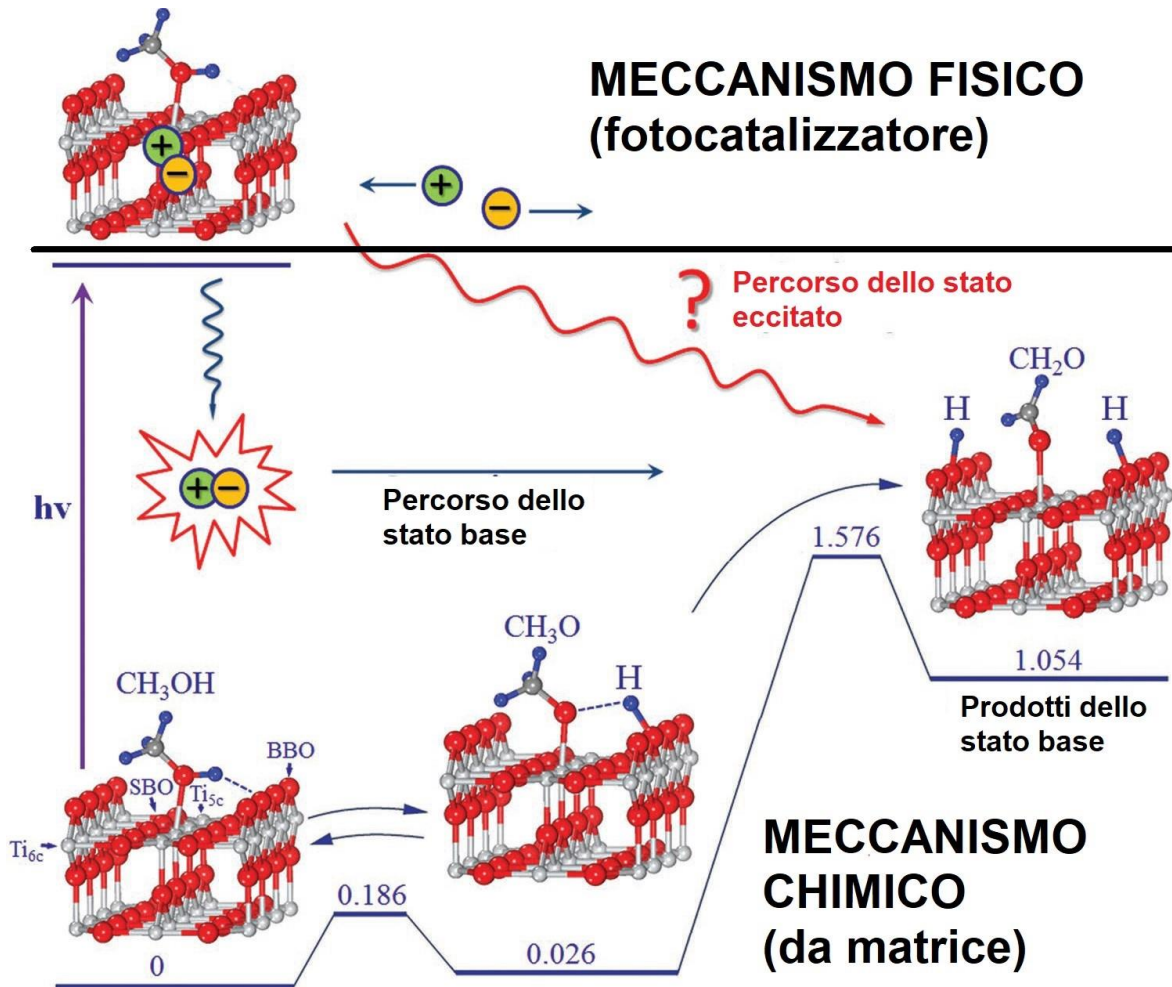
Questa "separazione" fondamentale tra il foto-catalizzatore (la struttura tecnologica con il  $\text{TiO}_2$ ) e la matrice biologica, illustrata nella Figura che segue a questa pagina, è data proprio dal fatto che gli elementi che faranno "scattare" un cambiamento chimico nella matrice biologica in contatto con il foto-catalizzatore, sono esclusivamente fisici, cioè sono elettroni o vuoti quantici (di orbitali), espresse come cariche negative o polarità positive.



Si vede quindi che la chimica accade ALL'ESTERNO del foto-catalizzatore, cioè il foto-catalizzatore NON PRODUCE RADICALI LIBERI O ALTRI INTERMEDI CHIMICI se è da solo e con nessun altro composto in contatto. Il foto-catalizzatore produce radicali liberi solo se in contatto con acqua e matrici biologiche, come possono esserlo i microbi ambientali.

A questo proposito, perciò, vale la pena aggiungere che l'azione elettronica del foto-catalizzatore  $\text{TiO}_2$ , che può essere potenziata da dopaggio con altri metalli o metalloidi, consente una modifica fine e anche radicale, ad esempio, di gruppi chimici presenti sulle pareti batteriche, operando tipiche reazioni ossido-riduttive o di saturazione/insaturazione, così come contribuendo a reazioni litiche e di perossidazione, attraverso cascate di prodotti reattivi, circoscritti nell'area di reazione del complesso fotocatalizzatore/matrice, sempre con un meccanismo del tipo [fotone-elettrone]-[chimica].

La parte [fotone-elettrone] è solo di natura fisica (si veda la Figura su altra pagina).



Come si vede in questa immagine, il meccanismo del foto-catalizzatore è solo dato da fotone ed elettrone. A seconda dell'energia di attivazione da superare per modificare la chimica (i numeri in azzurro che sono espressi in eV), sono possibili sia passaggi lenti (di base) che da stati di eccitazione elettronica. Tuttavia, come si vede qua, la parte chimica (con le varie modificazioni che qui si vedono nel gruppo alcolico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) trasformato in un gruppo chetonico (ossidazione)) è totalmente separata da quella fisica.

### Attività microbica della membrana fotocatalitica $\text{TiO}_2$ in contesti indoor

In letteratura, esistono dei dati relativi all'utilizzo di membrane fotocatalitiche all'ossido di titanio nella sanitizzazione ambientale, perfino per il virus SARS-CoV2<sup>5-8</sup>. Quando si applica una membrana fotocatalitica all'ossido di titanio, come il film adesivo WiGlass™, l'obiezione comune è che le reazioni fotocatalitiche d'inattivazione microbica avvengano esclusivamente sulla superficie della membrana adesiva e non interessino il contesto indoor completo, come se i microbi nell'ambiente volumetrico aereo dello spazio indoor restassero immobili e non subissero le dinamiche convettive e di ventilazione interna del luogo.

In realtà, dati in letteratura ci riportano un quadro meno ingenuo.

Alcuni ricercatori hanno valutato la dinamica del bio-aerosol su  $\text{PM}_{2.5}$  in contesti indoor, studiando la qualità dell'aria in questi ambienti, usando l'idrolisi del di-acetato di fluoresceina per misurare l'attività dei microrganismi nelle  $\text{PM}_{2.5}$  e valutare la salubrità generale<sup>9</sup>. Altri colleghi hanno valutato la velocità di spostamento di queste particelle nano-disperse  $\text{PM}_{2.5}$  veicolanti i microbi<sup>9</sup>, a seconda della ventilazione attiva o passiva di un ambiente indoor<sup>10</sup>.

In tale lavoro, sono stati stabiliti due modelli per studiare la distribuzione di  $\text{PM}_{2.5}$  in ambienti chiusi (indoor). E la distribuzione di  $\text{PM}_{2.5}$  nell'aria interna è stata simulata mediante CFD in condizioni di ventilazione naturale



e ventilazione di condizionamento dell'aria con velocità diverse. L'influenza delle diverse modalità di ventilazione è stata analizzata sulla distribuzione di PM<sub>2,5</sub> in pollici all'interno. Da questo studio si possono trarre le seguenti conclusioni.

- 1) La distribuzione di PM<sub>2,5</sub> in ambienti chiusi in condizioni di ventilazione condizionata è simile a quella in condizioni di ventilazione naturale. La concentrazione di PM<sub>2,5</sub> è più alta vicino all'ingresso, all'uscita e vicino alla parete rispetto a quella in altre aree.
- 2) Il modello di ventilazione influenza direttamente la distribuzione di PM<sub>2,5</sub> in ambienti indoor. L'influenza della velocità dell'aria è lieve. La concentrazione totale di PM<sub>2,5</sub> nell'ambiente è inferiore nello stato di ventilazione naturale rispetto a quella nell'ambiente con aria condizionata.

Il dato ci indica che la circolazione delle nanoparticelle veicolanti microbi<sup>9,10</sup>, è ampia e diffusa in un contesto indoor e dunque incontra innumerevoli volte la fonte di inattivazione fotocatalitica all'interno dell'ambiente.

### **La membrana fotocatalitica TiO<sub>2</sub> non è classificabile tra i biocidi chimici ma tra i *device* trattati (con una importante postilla)**

L'ossido di titanio non è un biocida di per sé ma in formulazioni nano-particolate, come altri metalli di transizione<sup>11,12</sup>, il cui profilo di attività e di tossicità è ampiamente discusso in letteratura<sup>13,14</sup>. Il biocida, se così lo si dovesse definire, non è un prodotto chimico ma un *device*, una membrana fisica, come potrebbe essere qualificato un supporto fisico tipo un filtro o un filtro bioattivo. L'ossido di titanio non è dunque in una soluzione ad alta attività, capace di poter essere ingerito o inalato con alta efficienza, come in una soluzione o in un aerosol, ma complessato con una struttura di supporto solida e resistente nano-strutturata, la cui tossicità è solo legata, qualora fosse significativa, alla sua sola liberazione nell'ambiente per "leakage", rilascio da danno o rottura del supporto. Un recente lavoro di Vimbela e colleghi, studia la tossicità dei supporti nano-particolati per fotocatalisi<sup>14</sup>, anche se lo fa per i nano-particolati di argento (Ag-NPs)<sup>14</sup>.

Studi *in vivo* su animali da laboratorio hanno riportato che le NP di TiO<sub>2</sub> non hanno causato effetti significativi di danno cellulare a intervalli di dose di 10-50 µg/ml (gli effetti compaiono a 100-250 µg/ml), mentre le NP Ag sono tossiche a 5-50 µg/ml<sup>15</sup>. Inoltre, studi *in vitro* hanno mostrato che l'IC<sub>50</sub> di TiO<sub>2</sub> NPs a 24 ore di esposizione era 211,3 µg/ml ±15,2 SD e 5408,8 µg/ml ±45,9 SD per la linea cellulare di condrosarcoma SW 1353 e la linea cellulare di osteosarcoma U-2-OS, rispettivamente<sup>16</sup>.

Tuttavia, nonostante l'allarme allarmante sulla bio-tossicità delle nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> potrebbe ancora rappresentare una preoccupazione interna, studi recenti hanno messo in evidenza il problema in profondità<sup>17</sup>. Dati recenti riportano che solo un'esposizione cronica e sovraccarica di questa materia può sviluppare forme gravi di danno d'organo, in particolare per i polmoni, negli animali da laboratorio. In particolare, nei lavoratori fortemente esposti al TiO<sub>2</sub>, esiste una mancanza di correlazione statistica tra esposizione prolungata e patologie polmonari croniche cancerose o non cancerose<sup>18</sup>. Il TiO<sub>2</sub> è presente nei cosmetici e nei filtri solari, ma studi sull'epidermide hanno riportato la mancanza di penetrazione delle particelle attraverso la pelle e inoltre anche l'esposizione orale delle particelle di TiO<sub>2</sub> con il cibo ha indicato un assorbimento trascurabile da parte del tratto gastrointestinale delle particelle nel flusso sanguigno<sup>18</sup>. Infine, studi di tossicità sui ratti hanno dimostrato che alle particelle di TiO<sub>2</sub> vengono attribuiti effetti di tossicità molto bassi, con un livello di assenza di effetti avversi osservati (NOAEL) di 1.000 mg/kg di peso corporeo/giorno<sup>18,19</sup>.

Il nostro calcolo di laboratorio ha raggiunto la stima che, per ottenere un inquinamento indoor di TiO<sub>2</sub> NP vicino all'esposizione subcronica in grado di indurre seri danni alla salute, la membrana TiO<sub>2</sub>-Ag-NP dovrebbe essere danneggiata per almeno il 30%, un evento questo è del tutto impossibile da ottenere, poiché sono visibili rotture minime come pellicola adesiva staccata, che dovrebbe costringere l'operatore a sostituire la membrana stessa sul posto al più presto.

Il Regolamento UE n 528 del 2012, che sostituisce la precedente Direttiva 98/8/CE, introduce anche i materiali o articoli trattati con prodotti chimici (come lo è *a fortiori* il diossido di titanio) e a tali direttive fanno seguito le normative nazionali sul settore.

A tale proposito per articolo trattato si intende che, in base alla definizione riportata nell'articolo 3, paragrafo 1, lettera I), del Regolamento (UE) n. 528/2012 sia "qualsiasi sostanza, miscela o articolo trattati con, o contenenti intenzionalmente, uno o più biocidi" ed inoltre, nell'articolo 3, comma 1, lettera a) viene specificato che "un articolo trattato che abbia una funzione primaria biocida è considerato biocida". Le membrane



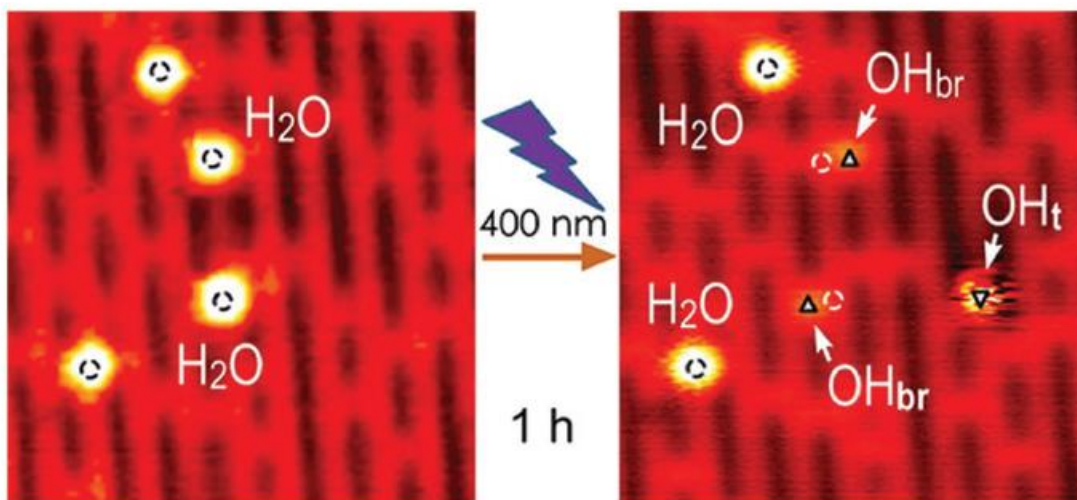
fotocatalitiche al diossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) non sono biocide *per se*, cioè in base al principio chimico che dovrebbe essere esclusivo appannaggio del componente  $\text{TiO}_2$ , che a buone ragioni potrebbe essere considerato il principio attivo (chimico) del sistema biocida ma sono biocide se attivate dalla luce. Dunque è la luce il vero principio attivo che “attiva” il funzionamento del foto-catalizzatore, che usa il composto  $\text{TiO}_2$  solo per trasferire elettroni, in pratica il composto  $\text{TiO}_2$  in assenza di luce è inattivo. Se il composto  $\text{TiO}_2$  da solo (chimicamente parlando) è inattivo, mentre con la luce è attivo, si deve sottolineare che il funzionamento di un foto-catalizzatore è primariamente di natura fisica.

L'azione fisica non è compendiata nell'elenco dei biocidi: Analogamente alla definizione di biocida data dal Regolamento 52872012, un articolo trattato con funzione biocida è un articolo che ha tra le sue finalità previste almeno una che mira a distruggere, eliminare e rendere innocuo, impedire l'azione o esercitare altro effetto di controllo su qualsiasi organismo nocivo, con qualsiasi mezzo diverso dalla mera azione fisica o meccanica. Il materiale fotocatalitico, come riportato in precedenza, agisce con esclusiva attività fisica.

### Luce, supporto nano-particolato con $\text{TiO}_2$ e acqua: il vero componente chimico è quest'ultima

L'acqua, a livello atomico molecolare, catalizza le reazioni di ossidazione e di danno di membrana ai microbi che interagiscono con la struttura nano-particolata contenente il diossido di titanio ed è realmente l'acqua che ha un'azione biocida. Il diossido di titanio fa da catalizzatore, trasformando l'acqua in ioni radicali instabili e reattivi.

In queste immagini in microscopia elettronica a scansione STM della membrana fotocatalitica si vedono delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  sulla superficie di R- $\text{TiO}_2(110)$  ricoperta con 0,02 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  dopo 1 ora di irradiazione con luce a 400 nm. I monomeri  $\text{H}_2\text{O}$  sui siti  $\text{Ti5c}$ , i gruppi OH sulle righe  $\text{O}_b$  e  $\text{Ti5c}$  e  $\text{O}_v$  sono contrassegnati rispettivamente da cerchi neri, triangoli, triangoli invertiti e cerchi bianchi<sup>1</sup>.



Dunque, in sintesi, la luce è il principio che attiva il sistema, il  $\text{TiO}_2$  trasferisce l'attivazione all'acqua (funge da catalizzatore) e l'acqua modifica chimicamente la matrice in contatto con la membrana, modificandolo (a sto punto) chimicamente. L'azione chimica c'è se c'è un substrato, come ad esempio dei micro-organismi o un adsorbito come l'acqua, che tuttavia non ha azioni biocide *tout court* senza il substrato dato che gli intermedi reattivi vengono rapidamente degradati, in assenza di un substrato da modificare.

Il supporto trattato con diossido di titanio è inattivo senza fotoni luminosi, dato che il meccanismo fotocatalitico non inizia. Il supporto trattato con ossido di titanio è inattivo come biocida se non è presente acqua e un componente organico. Non possiamo quindi paragonare una membrana fotocatalitica ad una attività chimica (di valenza) del diossido di titanio da solo in acqua che uccide un micro-organismo come farebbe un disinfettante chimico.



## Conclusioni

Una membrana fotocatalitica è un *device* (tecnologia) biofisico, che utilizza un principio esclusivamente fisico per la sua attivazione che è la luce. Sotto questo semplice aspetto il paragone è più vicino ad un meccanismo fisico (come gli UV che uccidono i batteri) che chimico. La luce consente al diossido di titanio di trasferire elettroni. Dunque il  $\text{TiO}_2$  è più simile ad un supporto (veicolo) che ad un vero e proprio principio attivo, anche se qui, ad essere precisi, sono proprio le qualità elettroniche (e chimiche) del composto che consentono la fotocatalisi e difatti è un catalizzatore. Sia l'obbligatoria presenza di luce che la natura di un catalizzatore, sono elementi di natura fisica, sebbene insieme producano una reazione chimica ma sempre se è presente un reattore chimico, che nel nostro caso è l'acqua, trasformata in radicali  $\bullet\text{OH}^-$ .

Dunque, riassumendo:

- |                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| a) Principio attivo: luce                       | (fisico)  |
| b) Veicolo: nano-particolato NP) $\text{TiO}_2$ | (fisico)  |
| c) Trasferimento elettronico NP $\text{TiO}_2$  | (fisico)  |
| <hr/>                                           |           |
| d) Reattore chimico: $\text{H}_2\text{O}$       | (chimico) |
| e) Attività biocida da $\bullet\text{OH}^-$ .   | (chimico) |
| f) Ricostituzione NP $\text{TiO}_2$             | (chimico) |

I passaggi da a) ad f) sono ciclici

## Bibliografia

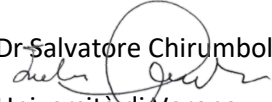
1. Guo Q, Zhou C, Ma Z, Yang X. Fundamentals of  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Adv Mater.* 2019 Dec;31(50):e1901997.
2. Guo Q, Ma Z, Zhou C, Ren Z, Yang X. Single Molecule Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  Surfaces. *Chem Rev.* 2019 Oct 23;119(20):11020-11041.
3. Deskins NA, Rousseau R, Dupuis M. Defining the role of excess electrons in the surface chemistry of  $\text{TiO}_2$ . *J Phys Chem C* 2010; 114(13): 5891-5897
4. Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant, JR Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nature Photonics*, 2012; 6: 511-518.
5. Martínez-Montelongo JH, Medina-Ramírez IE, Romo-Lozano Y, Zapien JA. Development of a sustainable photocatalytic process for air purification. *Chemosphere.* 2020 Oct;257:127236.
6. Matsuura R, Lo CW, Wada S, Somei J, Ochiai H, Murakami T, Saito N, Ogawa T, Shinjo A, Benno Y, Nakagawa M, Takei M, Aida Y. SARS-CoV-2 Disinfection of Air and Surface Contamination by  $\text{TiO}_2$  Photocatalyst-Mediated Damage to Viral Morphology, RNA, and Protein. *Viruses.* 2021 May 20;13(5):942. doi: 10.3390/v13050942.
7. Pham TD, Lee BK. Feasibility of silver doped  $\text{TiO}_2$ /glass fiber photocatalyst under visible irradiation as an indoor air germicide. *Int J Environ Res Public Health.* 2014 Mar 20;11(3):3271-88.
8. Vohra A, Goswami DY, Desphande DA, Block SS. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006; 64(1-2): 57-65
9. Chen H, Du R, Ren W, Zhang S, Du P, Zhang Y. The microbial activity of  $\text{PM}_{2.5}$  in indoor air: as an index of quality level *Aerosol Qual Lev Res* 2020; 21(2):20101 1-13
10. Ma Y, Jiang Y, Li L. Numerical simulation of  $\text{PM}_{2.5}$  distribution in indoor air . 9th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (ISHVAC) and the 3rd International Conference on Building Energy and Environment (COBEE). *Proceda Engineer* 2015; 21: 1939-1947
11. Azizi-Lalabadi M, Ehsani A, Divband B, Alizadeh-Sani M. Antimicrobial activity of Titanium dioxide and Zinc oxide nanoparticles supported in 4A zeolite and evaluation the morphological characteristic. *Sci Rep.* 2019 Nov 25;9(1):17439.
12. Lopez de Di Castillo C, Correa Guerrero M, Martinez FB, Streitt C, Galotto MJ. Antimicrobial effect of titanium dioxide nanoparticles. *InTech Open* 2022.





13. Hajipour MJ, Fromm KM, Ashkarran AA, Jimenez de Aberasturi D, de Larramendi IR, Rojo T, Serpooshan V, Parak WJ, Mahmoudi M. Antibacterial properties of nanoparticles. Trends Biotechnol. 2012 Oct;30(10):499-511.
14. Vimbela GV, Ngo SM, Frazee C, Yang L, Stout DA. Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials. Int J Nanomedicine. 2017 May 24;12:3941-3965.
15. Kotilainen T, Aphalo PJ, Brelford CC, Book H, Devraj S, Heikkilä A, Hernandez R, Kylling A, Lindfors AV, Robson TM. Patterns in the spectral composition of sunlight and biologically meaningful spectral photon ratios as affected by atmospheric factors. Agric Forest Meteorol 2020; 291: 108041
16. Molinari R, Lavorato C, Argurio P. The evolution of photocatalytic membrane reactors over the last 20 years. A state of the art perspective. Catalysts. 2021; 11: 775-819
17. Hussain SM, Hess KL, Gearhart JM, Geiss KT, Schlager JJ. In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicol In Vitro. 2005 Oct;19(7):975-83.
18. Sha B, Gao W, Han Y, Wang S, Wu J, Xu F, Lu T. Potential application of titanium dioxide nanoparticles in the prevention of osteosarcoma and chondrosarcoma recurrence. J Nanosci Nanotechnol. 2013 Feb;13(2):1208-11
19. Warheit DB, Donner EM. Risk assessment strategies for nanoscale and fine-sized titanium dioxide particles: Recognizing hazard and exposure issues. Food Chem Toxicol. 2015 Nov; 85:138-47.

Verona 7 Settembre 2022

Dr. Salvatore Chirumbolo  
  
Università di Verona

NOTA. La presente relazione è stata redatta con lo scopo di rendere edotto chi fosse nel diritto di leggerne il contenuto, delle documentazioni scientifiche presenti nella letteratura mondiale circa la natura e la funzione dei dispositivi fotocatalitici con diossido di titanio. Questo valga a fornire al prodotto in oggetto tutte le dovute informazioni circa la caratteristica tecnologica di tali prodotti (o device) di cui fa parte, con ogni possibile utilizzo anche per fini istituzionali, previ dati peculiari e tipici dello stesso, ove fossero richiesti, che non si discostano dal contenuto quivi redatto e ne costituiscono naturalmente il principio di funzionamento base. Tutte le informazioni quivi riportate sono documentate (come si evince dall'elenco in bibliografia, cui si rimanda per una più attenta lettura).