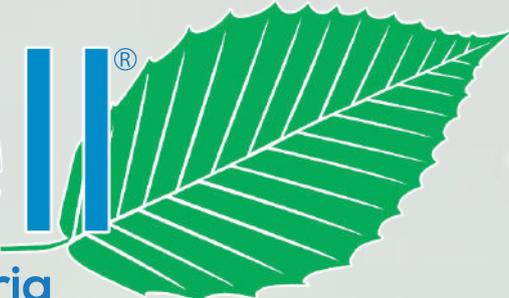


# WiWell®

Superfici che purificano l'aria



I prodotti WiWell sono dei DPC: **DISPOSITIVI DI PROTEZIONE COLLETTIVA**. I nostri prodotti non contengono biocidi e “lavorano” attraverso un principio fisico, quindi “green” e, nelle condizioni ideali di utilizzo, inducono una fotocatalisi in grado di migliorare sostanzialmente la qualità dell’aria in ambito indoor.

Questi dispositivi sono regolati dal *D.lgs 81/08 (art 15, 75 e 111)* “codice della salute e della sicurezza sul lavoro”.

I prodotti fotocatalitici WiWell® migliorano sensibilmente la qualità dell’aria. La loro applicazione contribuisce all’ottenimento di crediti per la certificazione Leed® per la ecosostenibilità degli edifici



I prodotti fotocatalitici WiWell® contribuiscono all’ottenimento della certificazione di organizzazione Carbon Footprint.



I nostri prodotti sono pensati, testati e certificati per eliminare/ridurre le concentrazioni inquinanti in ambienti chiusi in conformità agli standard minimi di qualità dell’aria.

Tutto questo è supportato da Pubblicazioni Scientifiche e centinaia di test e prove per la maggior parte indipendenti riassunte in questo fascicolo.



Documenti riservati, riproduzione vietata

- Introduzione
- Documento ottenimento crediti certificazione LEED - Leadership in Energy and Environmental Design - sistema certificazione edifici, per lo sviluppo di un approccio globale alle sostenibilità, in chiave della salute umana e ambientale
- WiWell in pillole: come funzionano le nostre pellicole fotocatalitiche
- 20/02/2024 "Journal of Medical Virology" pubb. scientifica efficacia fotocatalitica da Wiwell, abbattimento carica microbica in ambiente indoor medio-lungo termine
- 13/03/2023 "Nature-Scientific Report" pubb. scientifica efficacia fotocatalitica da Wiwell, in ambiti sensibili (ospedali, RSA, scuole, ambienti di lavoro)
- 10/09/2022 "Journal of Photochemistry and Photobiology" pubb. scientifica efficacia fotocatalitica da Wiwell, nel trasporto pubblico
- Comunicato stampa: Pubblicazione Nature/WiWell
- 15/01/2022 "Nature" pubb. scientifica efficacia fotocatalitica virucida in ambito indoor con luce artificiale.
- 15/11/2021 "Pubblicazione Scientifica abbattimento odori allevamento suini"
- Stress Test sull'uso della fotocatalisi nell'abbattimento degli odori
- Relazione scientifica membrane WiGlass" a cura Prof Salvatore Chirumbolo-Università di Verona
- Redazionale "La Repubblica" del 6 Gennaio 2023
- Riepilogo Test Pluriennali nei mezzi di trasporto pubblico
- Protocollo di prevenzione e igiene stilato da Fondazione Cortina 2021 in collaborazione con il Dipartimento per lo Sport della Presidenza del Consiglio dei Ministri e dal Comitato Tecnico-Scientifico della Presidenza del Consiglio dei Ministri
- D.LGS. 81/2008 – Valutazione dei rischi: "Relazione Tecnica Sistema WiWell" emesso da RSPP D.ssa Tonelli Alessandra, Soc. Punto Sicurezza srl con sede a Udine, su richiesta di Soc. ATAP spa.
- Relazione tecnica "la sanificazione degli ambienti nel settore del trasporto pubblico nell'ambito della pandemia da SARS-CoV2 – valutazione riguardo la potenzialità di igienizzazione dei mezzi utilizzando nanotecnologie fotocatalitiche (sistema WiWell), emesso da Primario Istituto di Ricerca Farmacologica, commissionato da Cliente
- test di efficacia disinfettante per ambienti e superfici su pellicola fotocatalitica WiGlass  
Conferma delle proprietà disinfettanti e antisettiche in conformità a norma UNI-EN 13697: 2015 (capacità di igienizzazione del 99% sui microrganismi testati), emesso dal laboratorio di igiene AGGA di Buenos Aires / Argentina il 12/07/2021
- Rapporto del servizio di valutazione quantitativa dell'attività virucida delle pellicole fotocatalitiche WiGlass, conferma dell'attività virucida in 55 sec. nella misura del 90% nei confronti di Coronavirus simil-SARS-CoV-2, in conformità al metodo Reed-Muench, emesso dall'Istituto di Chimica Biologica Scienze Esatte e Naturali dell'Università di Buenos Aires / Argentina il 22/05/2021
- test di efficacia su batteri, aria e superfici eseguiti presso reparto U.O.C. igiene ospedaliera emesso da A.O.U. "G. Martino" di Messina il 02/12/2021
- report di valutazione della capacità sanificante su virus a RNA FCV SIMIL-SARS-CoV2 emesso da laboratorio BLOKIM S.r.l. di Modena il 01/09/2020
- Comunicato stampa MOM Treviso (Mobilità di Marca spa)
- Garanzie e limiti d'uso
- Scheda Tecnica "WiGlass"
- Scheda Tecnica "Wi4"
- Dichiarazione di conformità CE
- Dichiarazione di non inclusione sostanze pericolose REACH e RoHS

Rev del 30/11/2023

IT02-23112802

IT02-23112801

# LEED® COMPLIANCE DOCUMENT

# WIWELL

Prodotti fotocatalitici  
Superfici che purificano l'aria



## INNOVATION & DESIGN AREA: PILOT CREDIT

Di seguito si elencano i criteri del sistema LEED che valorizzano soluzioni dell'applicazione della pellicola.

### Cleaning and Disinfecting Your Space for Emerging Pathogens

Questo criterio valorizza la creazione e l'implementazione di politiche e pratiche incentrate su un ambiente sano seguendo le migliori pratiche di pulizia ecologica e rispettando le linee guida dei Centri per il controllo e la prevenzione delle malattie (USCDC), della US Environmental Protection Agency (USEPA) e di altre agenzie appropriate relative alla SARS-CoV -2 e altri agenti patogeni emergenti. Ciò include l'approvvigionamento di prodotti per la pulizia e la disinfezione, procedure e formazione per il personale addetto alle pulizie, l'educazione degli occupanti e servizi che rientrano nel controllo del progetto e della gestione del sito.

### Design for Indoor Air Quality and Infection Control

Questo credito valorizza la prevenzione della trasmissione aerea di SARS-CoV-2 attraverso l'aria e/o di altre malattie trasmesse per via aerea durante la progettazione del sistema HVAC.

L'applicazione della pellicola WiWell facilita il raggiungimento degli obiettivi di questi criteri, grazie alla capacità di ridurre le cariche batteriche del 95% già entro la prima ora e di virus, come dimostrato nella relazione del dr. S. Chrumbolo, Dipartimento di Ingegneria per la Medicina d'Innovazione Università degli Studi di Verona: "Pellicola fotocatalitica WiWell® per la decontaminazione microbica e di materiale particolato in ambienti indoor - Meccanismi di funzionamento". Tale ricerca infatti conclude che: *"La tecnologia WiWell® rappresenta una novità nel campo della purificazione e sanizzazione dell'aria indoor, garantendo l'eliminazione di nanoparticolato PM2.5, di materiale microbico e di airborne virus, garantendo l'assoluta salubrità dell'ambiente indoor con una tecnologia eco-sostenibile e assolutamente economica*

" La versione integrale della relazione si può consultare dal sito web [www.wiwell.eu](http://www.wiwell.eu) .

## WIWELL E L'APPLICAZIONE OUTDOOR

Oltre ai criteri precedentemente analizzati per l'interno dell'edificio, ci sono altri criteri che possono valorizzare l'applicazione della pellicola WiWell. Di seguito si descrivono i più rappresentativi:

### LEED FOR Neighborhood Development

Questo protocollo valorizza le piste ciclabili, che siano strutturate e sviluppate in percorsi e l'utilizzo di mezzi di trasporto pubblici (richiamati anche nei crediti dell'area LT nel protocollo LEED NC V 4.1). La pellicola si può applicare alle fermate degli autobus e delle piste ciclabili, oltre ovviamente all'interno degli stessi autobus, al fine di ridurre gli agenti contaminanti e quindi creando degli ambienti più salubri.

Nella relazione Prot. Nr. 08/Proc. Sanif./WiWell/2023 del 27/09/2023 si descrive il progetto che ha visto il monitoraggio della qualità dell'aria all'interno degli autobus, da cui si evince la maggiore salubrità, creando così degli ambienti più sicuri anche dal punto di vista della salubrità. Si riportano le conclusioni, per la consultare la relazione completa contattare l'ufficio tecnico:

*“A conclusione del progetto, valutata l'integrale relazione del Presidente di ATAP Narciso Gaspardo in occasione degli Stati Generali della Qualità dell'Aria (SGQA), 14-15-16 dicembre 2022 a Pordenone (sopra relazionata in sintesi), è possibile confermare che tutti i livelli degli inquinanti sopra citati sono al sotto dei limiti consigliati dall'OMS; mentre persiste un immediato innalzamento dei livelli degli inquinanti all'apertura delle porte del veicolo, dandoci precisa indicazione di trasferimento degli inquinanti dall'esterno (inquinamento atmosferico ambientale esterno) verso l'interno del veicolo (alzando l'inquinamento indoor). Sugli ambienti dove presente la pellicola fotocatalitica si ottengono buoni risultati di pulizia, bassa carica batterica, abbassamento dei particolati atmosferici inquinanti”*

## CONCLUSIONI E SINTESI

QualityNet ritiene che il prodotto WIWELL® possa contribuire al conseguimento del punteggio di certificazione LEED nei crediti indicati nella seguente tabella:

### CRITERI A CUI CONTRIBUISCE LA PELLICOLA WIWELL®

CREDITO LEED BD+C V 4	Punti	Titolo	Caratteristiche del Prodotto
MR c4	1 - 2	Building product disclosure and optimization -Material Ingredient	Nella pellicola non sono presenti sostanze chimiche pericolose, conformità e dichiarazione REACH
IEQ c3	1-2	Indoor Air Quality Assessment	La pellicola riduce i contaminanti considerati dal criterio, riducendo / eliminando i tempi di attesa per l'occupazione dell'edificio e il mantenimento nel tempo di valori ottimi di salubrit�
ID c1	1-5	Cleaning and Disinfecting Your Space for Emerging Pathogens	La pellicola riduce i contaminanti e batteri / virus considerati dal criterio, garantendo efficaci sistemi di sanificazione
		Design for Indoor Air Quality and Infection Control	La pellicola riduce i contaminanti e batteri / virus considerati dal criterio, garantendo efficaci sistemi di sanificazione

### CRITERI A CUI POSSONO CONTRIBUIRE I SUPPORTI A CUI E' APPLICATA LA PELLICOLA

CREDITO LEED BD+C V 4	Punti	Titolo	Caratteristiche del Prodotto
MR c 3	1 - 2	Building product disclosure and optimization - sourcing of raw materials	Caratteristiche legate alla sostenibilit� dei supporti (pannelli fonoassorbenti, porte)
IEQ c2	1 - 3	Low emitting Materials	Bassa emissivit� dei supporti Pellicola riduce le emissioni di VOC
IEQ c3	1-2	Indoor Air Quality Assessment	Pellicola riduce i contaminanti considerati dal criterio, riducendo / eliminando i tempi di attesa per l'occupazione dell'edificio e il mantenimento nel tempo di valori ottimi di salubrit�
IEQ c9	1-2	Acoustic Performance	Caratteristica legata ai pannelli fonoassorbenti
ID c1	1-5	Cleaning and Disinfecting Your Space for Emerging Pathogens	Pellicola riduce i contaminanti e batteri / virus considerati dal criterio, garantendo efficaci sistemi di sanificazione
		Design for Indoor Air Quality and Infection Control	Pellicola riduce i contaminanti e batteri / virus considerati dal criterio, garantendo efficaci sistemi di sanificazione

Per maggiori e pi  dettagliate informazioni, contattare gli uffici tecnici.

# **Pellicola fotocatalitica WiWell® per la decontaminazione microbica e di materiale particolare in ambienti indoor**

## **Meccanismi di funzionamento**

Relazione sinottica e semplificata del Dr Salvatore Chirumbolo

Dipartimento di Ingegneria per la Medicina d'Innovazione

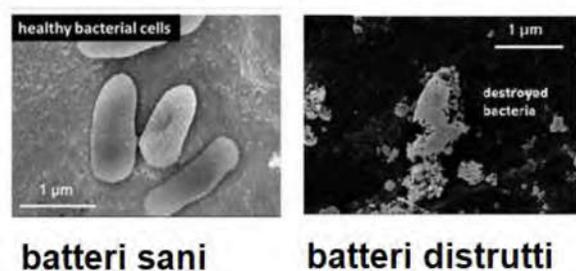
Università degli Studi di Verona

**Premessa. La fotocatalisi con diossido di titanio**

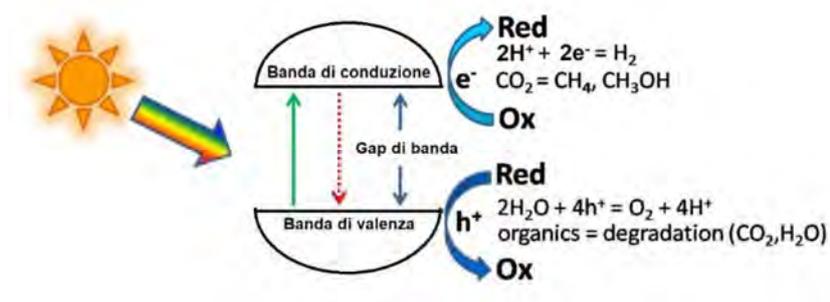
La fotocatalisi è un processo assolutamente naturale, dato che, ad esempio, tutti gli organismi fotosintetici (le piante verdi, per intenderci) usano la luce per la costruzione di molecole organiche<sup>1</sup>. Esistono dei composti metallici che sfruttano il meccanismo della fotocatalisi per distruggere molecole organiche inquinanti o pericolose. Fujishima e Honda sono due scienziati che per primi hanno realizzato una fotocatalisi elettrochimica dell'acqua su un elettrodo semiconduttore nell'anno 1972, in un lavoro pubblicato sulla prestigiosa rivista *Nature*<sup>2</sup>. Successivamente è stato scoperto che un metallo in forma di ossido, cioè il diossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) aiutava a decomporre il cianuro nell'acqua, e questo fatto alla fine è diventato motivo di crescente interesse verso le applicazioni ambientali del materiale<sup>3</sup>.

Più di recente, è stato visto che il diossido di titanio, che esiste in diverse forme cristalline usate nella tecnologia dei foto-catalizzatori, è in grado di distruggere microbi presenti nell'ambiente aereo indoor, sia virus come ad esempio il coronavirus umano SARS-CoV2<sup>4</sup> che batteri<sup>5</sup>.

Qui sotto è rappresentato un esempio di batteri distrutti dal diossido di titanio attivato con luce solare (420 nm)<sup>5</sup>.



Il foto-catalizzatore al diossido di titanio usa un fotone luminoso per “spostare” elettroni dall’ossigeno agli spazi vuoti del titanio che poi vengono usati, sia gli elettroni che i “vuoti” elettronici che si formano, per creare delle reazioni chimiche di riduzione e di ossidazione dell’acqua e di quelle componenti organiche che incontrano la pellicola fotocatalitica:

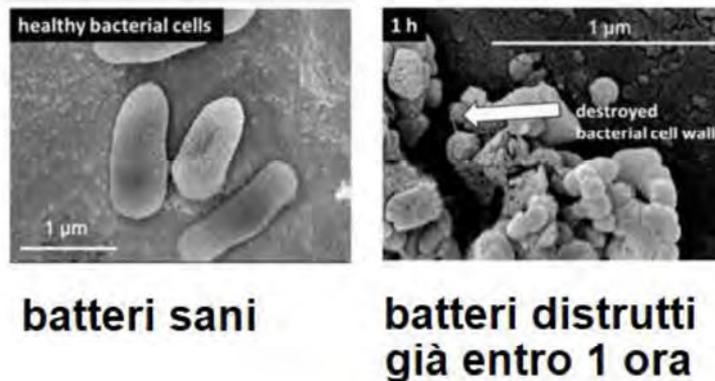


Dall'acqua si formano sostanze molto reattive, come il radicale ossidrile, l'anione superossido e il radicale perossidrile, che sono in grado di danneggiare entro pochi minuti tutti i micro-organismi biologici, disattivandoli e distruggendoli, come mostrato nella Figura precedente.

La reazione al foto-catalizzatore è ciclica e continua per cui l'azione di fotocatalisi si può banalmente considerare come un motore (o una pila) che continua a usare luce ed elettroni per modificare le molecole organiche di composti organici volatili o di micro-organismi, fino alla loro distruzione completa entro un'ora in condizioni standard.

### **Distruzione di microbi con la fotocatalisi da TiO<sub>2</sub>**

Di recente abbiamo dimostrato che le pellicole WiWell® riducono l'inquinamento ambientale da particelle microbiche in ambienti chiusi e occupati da persone, come i cabinati di autobus<sup>6</sup>. Un lavoro recente ha mostrato in microscopia elettronica l'azione dell'ossido di titanio TiO<sub>2</sub> irradiato con luce a 420 nm su colture di *Escherichia coli*<sup>5</sup>.



### **Come i microbi arrivano alla pellicola**

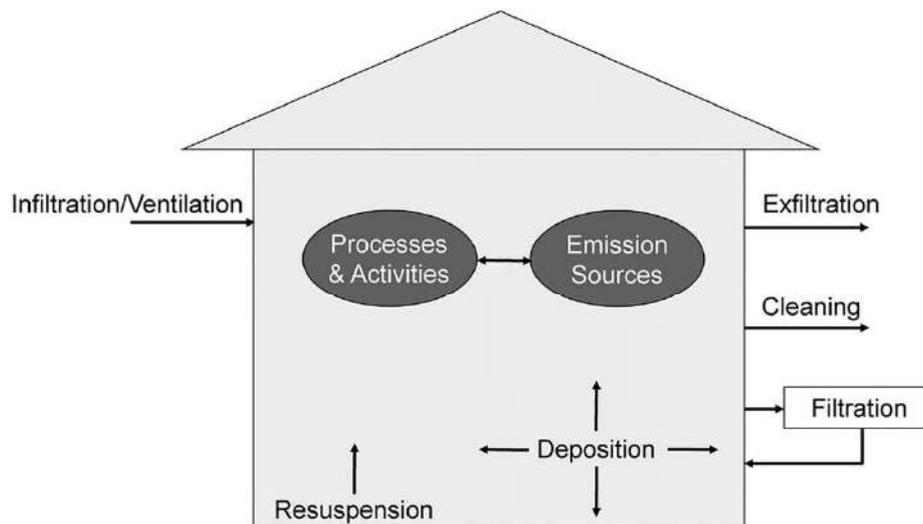
Quando si applica una pellicola adesiva WiWell® ad una parete verticale, ad esempio all'interno fisso di una finestra o di una parete a muro, l'idea che si ha comunemente è che le particelle microbiche e/o organiche vengano chimicamente denaturate solo per quella componente che si trova sulla superficie della pellicola, mentre la stragrande maggioranza della componente "sporca" costituita da nano-particolato veicolo di particelle organiche bioattive e di microbi, aerosol con particelle microbiche e composti organici volatili (VOC), resti sospesa nell'aria ossia nel cosiddetto volume interno dello spazio indoor.

All'interno di una stanza chiusa e frequentata da persone attive che parlano e lavorano o vi ci soggiornano, esistono dei moti convettivi dell'aria, legati a fenomeni microclimatici (temperatura,

radianza luminosa, umidità, ecc) che consentono il movimento continuo delle particelle sospese, senza considerare anche il movimento dell'aria da parte delle persone che vi soggiornano, escludendo per il momento il ricambio attivo del volume d'aria.

Normalmente, le velocità dell'aria in un micro-ambiente domestico (casa o ufficio) chiuso sono intorno ai 0,5-2,5 m/sec, ma sono stabilite condizioni microclimatiche più stringenti da direttive del Ministero della Salute che fissano le velocità dell'aria indoor a circa 0,01-0,1 m/sec in inverno (19°C-22°C) e a 0,1-0,2 m/sec in estate (25°C-28°C).

In queste condizioni, anche le particelle sospese, che sono chiamate “materiale particellare”, hanno velocità comparabili e dunque possono, in un'ora, avere statisticamente toccato ogni angolo dello spazio interno, compreso ovviamente anche le pellicole fotocatalitiche. Queste particelle, a causa di motivi di frizione con le particelle di aria e di umidità, si caricano, con una carica netta spesso negativa e dunque sono facilmente e rapidamente catturate per cattura elettrostatica da elementi presenti nello spazio indoor, incluse le finestre chiuse e ovviamente dalle pellicole fotocatalitiche, ovvero dal loro supporto plastico. Il materiale plastico è un materiale dielettrico che è sempre carico e facilmente cattura particelle sospese del materiale particellare.



I moti convettivi dell'aria, e i movimenti del personale all'interno dello spazio indoor, rimettono in moto dinamico il materiale particellare che viene ricatturato dalle superfici, comprese le pellicole fotocatalitiche (deposition e resuspension = deposito e risospensione nell'aria).

C'è dunque un ciclo continuo di materiale verso la pellicola, per cui l'ambiente indoor è completamente sanificato entro 1 ora. È noto dalla letteratura che il materiale particellare contiene materiale organico bioattivo e microbi, e dunque tale materiale porta i microbi a contatto con la pellicola, con la parte fotocatalitica della pellicola, portandoli alla loro distruzione.

### **La genialità dei “pozzetti” o photocatalytic sink**

Il “lavello fotocatalitico” è un’invenzione della WiWell® che ha realizzato dei microfori nella superficie fotocatalitica inizialmente con l’idea di togliere l’aria da compressione per adesione della pellicola alla parete verticale dalla parte adesiva ma successivamente verificando che tali microfori agivano come “lavelli fotocatalitici”, cioè pozzetti in cui si concentra il materiale substrato della fotocatalisi con diossido di titanio insieme all’acqua che funziona da comburente fotocatalitico.

Il materiale degradato dalla pellicola è comunque tale, in termini di peso e concentrazione, che non crea fenomeni di accumulo sulla membrana, al punto da comprometterne la relativa funzione, dato che le particelle più grossolane, dell’ordine di decine o centinaia di micrometri, costituiscono il deposito che è presente in tutte le superfici (polvere) e che può essere facilmente eliminata con un panno molto pulito e leggero o anche con acqua bidistillata/deionizzata. Tuttavia, fenomeni elettrostatici legati alla componente plastica della pellicola, allontanano le particelle di polvere più voluminose che si caricano positivamente come la superficie catalitica e sono respinte per repulsione elettrostatica, in genere. Le dimensioni dei pozzetti o lavelli fotocatalitici (foto) sono di circa 1 mm di diametro. Le particelle di polvere sono grandi massimo 500 micrometri (500  $\mu\text{m}$ ), quindi piuttosto grandi per non precipitare su superfici piane.

Nei lavelli fotocatalitici l’acqua e le reazioni fotocatalitiche produttrici di perossido d’idrogeno, mantengono attiva la pellicola anche in caso di scarsa luminosità. L’acqua, per le proprietà tensioattive forma nano-bolle che rappresentano un accumulo di comburente per le reazioni fotocatalitiche, garantendo la durata funzionale della pellicola anche per un tempo congruo (qualche ora) dopo l’assenza di luce attiva.

### **Conclusioni**

La tecnologia WiWell®, rappresenta una novità nel campo della purificazione e sanitizzazione dell’aria indoor, garantendo l’eliminazione di nanoparticolato  $\text{PM}_{2,5}$ , di materiale microbico e di *airborne* virus, garantendo l’assoluta salubrità dell’ambiente indoor con una tecnologia eco-sostenibile e assolutamente economica.

### **Riferimenti bibliografici**

1. Yang X, Wang D. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications. ACS Appl Energy Mater 2018; 1(12): 6657-6693

2. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972 Jul 7;238(5358):37-8
3. Zhang L, Djellabi R, Su P, Wang Y, Zhao J. Through converting the surface complex on TiO<sub>2</sub> nanorods to generate superoxide and singlet oxygen to remove CN. *J Environ Sci (China)*. 2023 Feb;124:300-309.
4. Lu Y, Guan S, Hao L, Yoshida H, Nakada S, Takisawa T, Itoi T. Inactivation of SARS-CoV-2 and photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings. *Sci Rep*. 2022 Sep 26;12(1):16038. doi: 10.1038/s41598-022-20459-2. Erratum in: *Sci Rep*. 2022 Dec 16;12(1):21767.
5. Kimura ME, Kuwalska E. Plasmonic photocatalysts for microbiological applications *Catalysts* 2020; 10(3): 824
6. Tirelli, U. Berto, L. Chirumbolo, S. WiWell® TiO<sub>2</sub>-photocatalytic adhesive films to reduce microbial charge in indoor micro-environments of public transportation and ensure biosafety in the COVID-19 time. *J Photochem Photobiol* 2022; 12: 100143

## **È italiana la prima pellicola fotocatalitica eco-sostenibile a lunga durata che riduce l'inquinamento indoor entro 1 ora**

Frutto della ricerca tecnologica e innovativa Wiwell (Polcenigo, PN) e di due scienziati italiani, Salvatore Chirumbolo (Università di Verona) e Umberto Tirelli (Tirelli Medical Group, Pordenone) (foto), è stato appena pubblicato, sulla prestigiosa rivista "Scientific Reports" (Nature) <https://www.nature.com/articles/s41598-023-31464-4>, un articolo che dimostra la capacità di una pellicola fotocatalitica al diossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) di ridurre l'inquinamento microbico in un qualsiasi ambiente chiuso (indoor), semplicemente attaccando la pellicola su una qualsiasi parete illuminata da normale luce diurna. Il principio è tanto semplice quanto ingegnoso. La luce, sia solare che artificiale (da lampade), colpisce il foto-catalizzatore TiO<sub>2</sub> presente sulla pellicola (che può essere attaccata come un semplice adesivo) e in tal modo, producendo radicali liberi e acqua ossigenata dalla luce e dall'acqua presente come umidità ambientale, danneggia e uccide batteri e virus presenti nell'ambiente stesso, abbassando la carica batterica dell'intero volume interno (indoor), in cui si vive, si soggiorna e/o si lavora. La fotocatalisi da diossido di titanio è usata per sanificare l'acqua ma tale principio non era mai stato provato per sanificare ambienti relativamente chiusi e abitati. Salvatore Chirumbolo, che lavora al neo Dipartimento di Ingegneria per la Medicina d'Innovazione (DIMI), dell'Università di Verona, autore di oltre 300 lavori scientifici, e il Prof Umberto Tirelli, nome già molto noto e autore di oltre 600 pubblicazioni scientifiche, avevano già pubblicato, insieme all'eccellente perizia tecnica di Luca Berto, coautore anche in questo studio, un precedente lavoro su Journal of Photochemistry and Photobiology, in cui la pellicola Wiwell risultava efficace nel ridurre significativamente l'inquinamento microbico in cabinati di autobus di linea nelle tratte di Pordenone, Treviso e Venezia. È la prima volta al mondo che una pellicola fotocatalitica viene adoperata con successo per sanificare ambienti umani. La fotocatalisi è un processo noto e poco tempo fa è stata anche usata per distruggere il COVID-19 presente nell'ambiente con il nostro stesso metodo, in un lavoro sempre pubblicato su Scientific Reports da ricercatori giapponesi.

I ricercatori italiani, attivi nel Triveneto, stanno svolgendo molti altri studi sull'applicazione della pellicola WiWell, cioè sull'abbattimento di nano-particolato, polveri sottili, composti organici volatili (VOC) e odori. Si sa anche, dalla scienza, che la fotocatalisi è in grado di abbattere enormemente, fino ad oltre l'80%, il nano-particolato inquinante, il famoso PM<sub>2,5</sub>, la cui presenza è oggetto di approfonditi studi nella ricerca sulla prevenzione dei tumori al polmone (e non solo) da inquinamento indoor. Teniamo presente che passiamo molto più tempo, solitamente, in luoghi chiusi, in ufficio e nelle nostre abitazioni, dove il nano-particolato, può avere effetti significativi sulla nostra salute quotidiana.

È chiaro che se, affermano gli scienziati, dovessimo pubblicare altri dati sulle capacità della pellicola di abbattere il nanoparticolato inquinante PM<sub>2,5</sub>, la pellicola WiWell contribuirebbe molto al miglioramento delle condizioni di igiene sul luogo di lavoro e sulla salute pubblica e delle comunità.

La novità della pellicola fotocatalitica WiWell, che lo studio di Chirumbolo e Tirelli ha riportato, mostra che la tecnologia riduce la carica batterica del 95% già entro la prima ora, è a lunga durata (anche anni) ed è molto più efficiente di una pulizia chimica, in quanto ha un'attività microbica continuativa, pur essendo un prodotto eco-sostenibile (green), atossico e anallergico, e non contenendo biocidi. Una semplice miscela fotocatalitica commerciale fatta da diossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), su un supporto plastico riciclabile, si è dimostrata quindi capace di ridurre drasticamente l'inquinamento microbico in diversi tipi di spazi interni, risultando uno strumento promettente per purificare l'aria dalla contaminazione microbica in poche ore semplicemente attaccando il foto-catalizzatore su una qualsiasi parete. È una strategia facile da maneggiare, fattibile ed economica, frutto, ancora una volta, dell'ingegno e dell'imprenditoria italiana, una vera speranza per il futuro tecnologico eco-sostenibile del nostro Paese.

# On coming back, the scaring COVID-19 concern. Addressing indoor microclimates with innovative and straightforward solutions to prevent SARS-CoV2 spreading

To the Editor,

Some recent news in mainstream media about new SARS-CoV2 variants of concern<sup>1</sup> may be felt as a nagging warning if, as reported in some Editorials in leading, highly impacted scientific journals, someone is still afraid that "COVID is on the rise again."<sup>2</sup> COVID-19 concern, with its scaring perspective, is either coming back or has never faded off; probably the meaning is the same, yet people are compelled again to rescue their own awareness and scares to address any new forecast epidemic wave and any consequent averted social restriction.<sup>2</sup>

In the meantime, politicians did not arrange any good approach to allow people to live in a safe context, aside from vaccination. SARS-CoV2 is spread via airborne pollutants, even particulate matter PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>, so, at least in indoor spaces, where people work or study, solutions to reduce the presence of these particles may be particularly crucial. Particulate matters, that is, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>, are terms used to refer to particles in the air that have a specific size range. PM<sub>2.5</sub> (Particulate Matter 2.5) refers to fine particulate matter with a diameter of 2.5 μm or smaller coming from combustion processes (e.g., vehicle exhaust and industrial emissions), dust, and chemical reactions in the atmosphere. PM<sub>10</sub> (Particulate Matter 10) refers to inhalable coarse particles with a diameter of 10 μm or smaller. These particles are larger than PM<sub>2.5</sub>, but they can still be inhaled into the respiratory system and can include road dust, airborne pollutants from construction activities, agricultural operations, and some industrial processes. Particulate matter in polluted air can spread SARS-CoV2, as these particles are considered as SARS-CoV2 carriers,<sup>3,4</sup> and their removal from indoor spaces is particularly challenging to reduce SARS-CoV2 spreading in human communities.

In this warning stage for preventing new pandemics, besides the wise recommendation to undergo anti-COVID-19 vaccination if elderly or immune-compromised, people try to neglect any alarming news and rely on the huge mass of disinformation concerning COVID-19, to be simply reassured by optimistic, easy-to-do perspectives.<sup>5</sup> Actually, SARS-CoV2 underwent an endemic phase and is still circulating within the general population,<sup>6</sup> yet global health policy is only barely addressing this great concern, as well as poorly intervening in such indoor microclimates where people stay for many hours, because of job or study.<sup>7</sup> As SARS-CoV2 can be spread via particulate matter even in indoor environments,<sup>3,4,8</sup> the endowment of innovative and straightforward devices to greatly reduce airborne

pollutants bearing SARS-CoV2 particles in indoor living spaces, is of paramount interest.<sup>8</sup>

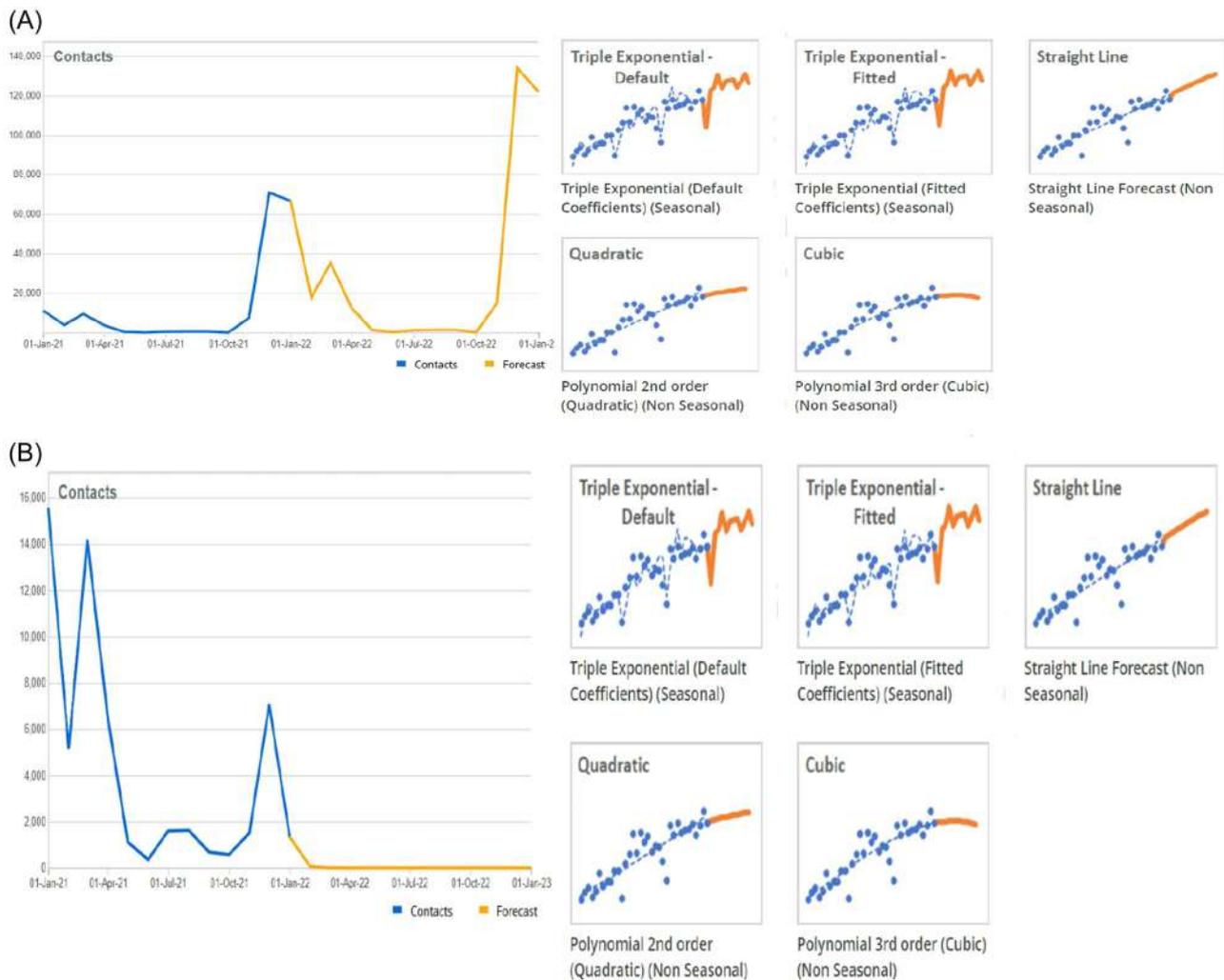
Photocatalysis is a physical mechanism that, using a semiconductor such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), commonly known as titania, transfers a photon-excited electron via titanium to water, forming oxygen reactive species (ROS), which are able to kill microbes (bacteria and viruses) and remove indoor particulate matter, such as PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>.<sup>9-11</sup> Titania (TiO<sub>2</sub>) photocatalysts, particularly if applied in indoor contexts, that is, houses, offices, schools, or transportation cabs, can drastically reduce airborne microbial particles and sanitize the spaces where people live.<sup>9,11,12</sup> The ability of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), particularly if associated with silver nanoparticles, usually introduced to extend the Schottky's barrier,<sup>9</sup> and reduce the impact of microbial particles in an indoor context,<sup>9</sup> may ensure people can breathe in a safe microclimate, where it should be particularly hard to contract a bacterial or viral infection.

Titania (TiO<sub>2</sub>) photocatalysts are nontoxic,<sup>9</sup> they are able to destroy bacterial and other microbes via the photo-oxidation of water (usually as a layer on the photocatalyst device) to generate ROS, such as hydroxyl radicals (OH•). Therefore, devices equipped with TiO<sub>2</sub>-photocatalysts are enabled to greatly damage microbial lipid membranes and protein thiols,<sup>9</sup> as well as lipid envelopes in coated viruses.<sup>11</sup> TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis can reduce the rate of virus growth by 99.9% within 6 h.<sup>11</sup>

We recently described a device equipped with a TiO<sub>2</sub> photocatalyst as a straightforward, easy-to-use, and eco-friendly tool to cleanse indoor spaces. The same technology, using the same approach, is effective for bacteria, viruses, and particulate matter.

Based on recently published data from our research group, where the microbial growth rate decreased by the same extent,<sup>9</sup> that is, 99.9%, we evaluated a forecast analysis of the increase in SARS-CoV2 infected people, considering the period from January 2021 to January 2022 and data publicly available from the Italian Ministry of Health,<sup>13</sup> considering that the TiO<sub>2</sub> technology reduces gradually the incidence of infected people, and that reduction depends on seasonality and increases, for cumulative effect, along with prolonged use. Although we evaluated bacterial rate growth in our research,<sup>9</sup> the photocatalytic technology is based on a titania approach, as well.<sup>9,11</sup>

The results are summarized in Figure 1.



**FIGURE 1** Triple exponential (default coefficients) of a Holt-Winters forecast analysis of SARS-CoV2 spreading in the Italian population, considering data from Jan 2021 to Jan 2022 (A) and the same calculation for SARS-CoV2 spreading considering the use of photocatalytic ISD based on Wiwell TiO<sub>2</sub> technology and a reduction of SARS-CoV2 airborne particulate matters, according previously published studies<sup>5,6,9</sup> and seasonality. The different interpolate curves for calculation of the forecast analysis are represented on the right of each panel.

We adopted a Holt-Winters algorithm for a time series forecasting method that uses exponential smoothing to make predictions based on observations from the past. Usually, this method adopts three components of a time series, that is, level, trend, and seasonality, which are used together to obtain forecasts for future times.<sup>14</sup> Considering a seasonal period of 1 year (12 months), and adopting a single type of exponential smoothing and an additive type of seasonality, the value of alpha was 0.6182 for the forecast with the application of an indoor safety device (ISD) (Figure 1B), in respect to  $\alpha = 0.9999$  ( $p = 0.00148$ ), considering the distribution of SARS-CoV2-infected people during the investigated year (Figure 1A). The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in indoor microclimates, particularly if this ISD is easy-to-use, and behaves as a straightforward technology, and has an eco-friendly availability,<sup>9</sup> should reduce airborne nanoparticles from the indoor space, particularly if also the bacterial growth rate is drastically reduced.<sup>9,15</sup> The approach ensures a healthy microclimate and living environment for people staying in an indoor

space for study or work. The forecast simulation clearly shows that the increase in SARS-CoV2 spreading is dramatically dampened, due to the reduced impact of particulate matter-borne SARS-CoV2 in indoor spaces, thanks to the reduction operated by ISD based on titania photocatalysts.

Obviously, this is only a forecast estimation but, as based on rigorous mathematical algorithms, it could describe how the impact of COVID-19, and obviously of its related scare and concern, can be greatly reduced.

The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in indoor contexts, even following the easy-to-use, eco-friendly, and straightforward technology we recently developed,<sup>9,15</sup> reduces drastically the impact of airborne nanoparticulate in an indoor space, removing the bulk of microparticles bearing microbial agents and sustaining a living space in its healthy condition. This technical opportunity should be considered, to reduce the impact of interindividual SARS-CoV2 contacts by reducing microbial mass in the major indoor spaces

attended, rather than reducing the amplitude and dynamics of the social life.

### CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare no conflict of interest.

### DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author.

Salvatore Chirumbolo<sup>1</sup> 

Umberto Tirelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Engineering for Innovation Medicine,  
University of Verona, Verona, Italy

<sup>2</sup>Tirelli Medical Group, Pordenone, Italy

### Correspondence

Salvatore Chirumbolo, Department of Engineering for Innovation  
Medicine, University of Verona, Strada Le Grazie 8,  
37134 Verona, Italy.

Email: [salvatore.chirumbolo@univr.it](mailto:salvatore.chirumbolo@univr.it)

### ORCID

Salvatore Chirumbolo  <http://orcid.org/0000-0003-1789-8307>

### REFERENCES

- McKie R. As a new variant emerges, is Covid coming back to the UK. *The Guardian*. 2023.
- Pagel C. Covid is on the rise again—so what next? *BMJ*. 2023;382:p1885.
- Borisova T, Komisarenko S. Air pollution particulate matter as a potential carrier of SARS-CoV-2 to the nervous system and/or neurological symptom enhancer: arguments in favor. *Environ Sci Pollut Res*. 2021;28(30):40371-40377.
- Pivato A, Formenton G, Di Maria F, et al. SARS-CoV-2 in atmospheric particulate matter: an experimental survey in the Province of Venice in Northern Italy. *Int J Environ Res Public Health*. 2022;19(15):9462.
- Wu Y, Kuru O, Kim DH, Kim S. COVID-19 news exposure and vaccinations: a moderated mediation of digital news literacy behavior and vaccine misperceptions. *Int J Environ Res Public Health*. 2023;20(1):891.
- Katzourakis A. COVID-19: endemic doesn't mean harmless. *Nature*. 2022;601(7894):485.
- Morawska L, Ayoko GA, Bae GN, et al. Airborne particles in indoor environment of homes, schools, offices and aged care facilities: the main routes of exposure. *Environ Int*. 2017;108:75-83.
- Dowell D, Lindsley WG, Brooks JT. Reducing SARS-CoV-2 in shared indoor air. *JAMA*. 2022;328(2):141-142.
- Chirumbolo S, Gibellini D, Berto L, et al. TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive photocatalytic films able to disinfect living indoor spaces with a straightforward approach. *Sci Rep*. 2023;13(1):4200.
- Misawa K, Sekine Y, Kusukubo Y, Sohara K. Photocatalytic degradation of atmospheric fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) collected on TiO<sub>2</sub> supporting quartz fibre filter. *Environ Technol*. 2020;41(10):1266-1274.
- Lu Y, Guan S, Hao L, et al. Inactivation of SARS-CoV-2 and photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings. *Sci Rep*. 2022;12(1):16038. doi:10.1038/s41598-022-20459-2
- Wang D, Zhang B, Ding H, et al. TiO<sub>2</sub> supported single Ag atoms nanozyme for elimination of SARS-CoV2. *Nano Today*. 2021;40:101243.
- Italian Ministry of Health. <https://github.com/pcm-dpc/COVID-19/blob/master/schede-riepilogative/regioni/dpc-covid19-ita-scheda-regioni.pdf>
- Swapnarekha H, Behera HS, Nayak J, Naik B, Kumar PS. Multiplicative holt's winter model for trend analysis and forecasting of COVID-19 spread in India. *SN Comput Sci*. 2021;2(5):416.
- Tirelli U, Berto L, Chirumbolo S. WiWell® TiO<sub>2</sub>-photocatalytic adhesive films to reduce microbial charge in indoor microenvironments of public transportation and ensure biosafety in the COVID-19 time. *J Photochem Photobiol*. 2022;12:100143.



OPEN

# TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive photocatalytic films able to disinfect living indoor spaces with a straightforward approach

Salvatore Chirumbolo<sup>1✉</sup>, Davide Gibellini<sup>2</sup>, Luca Berto<sup>3</sup>, Cinzia Cirrito<sup>4</sup>, Antonio Vella<sup>5</sup>, Geir Bjørklund<sup>6</sup>, Andrea Sbarbati<sup>1</sup>, Paolo Bernardi<sup>1</sup> & Umberto Tirelli<sup>4</sup>

TiO<sub>2</sub>-Ag doped nanoparticulate (TiO<sub>2</sub>-Ag-NP) adhesive photocatalytic films were used to assess the ability in dropping down the burden of indoor microbial particles. The application of an easy-to-use photocatalytic adhesive film to cleanse indoor living spaces from microbial pollution, represents a novelty in the field of photocatalytic devices. Reduction was attained by photocatalysis in selected spaces, usually with overcrowding ( $\geq 3$  individuals) in the common working daily hours, and upon indoor microclimate monitoring. TiO<sub>2</sub>-Ag doped nanoparticulate (TiO<sub>2</sub>-Ag-NP) adhesive photocatalytic films were applied within five types of living spaces, including schools and job places. The microbial pollution was assessed at time 0 (far from routine clean,  $\geq 9$  h) and throughout 2–4 weeks following the photocatalyst application by relative light unit (RLU) luminometry and microbial indirect assessment (colony forming units per cubic meter, CFU/m<sup>3</sup>). TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalyst reduced RLU and CFU/m<sup>3</sup> by rates higher than 70% leading to RLU  $\leq 20$  and microbial presence  $\leq 35$  CFU/m<sup>3</sup>. The described TiO<sub>2</sub>-Ag-NP is able to reduce microbial pollution to the lowest RLU threshold ( $\leq 20$ ) within 60 min in open daylight in a standardized test room of 100 m<sup>2</sup>. The correlation between RLU and CFU/m<sup>3</sup> was positive ( $r = 0.5545$ ,  $p < 0.05$ ), assessing that the microbial reduction of indoor areas by the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film was real. Titania photocatalysts represent promising tools to ensure air cleaning and sanitization in living indoor microclimates with a low cost, feasible and straightforward approach. This approach represents an easy to handle, cost effective, feasible and efficacious approach to reduce microbial pollution in indoor spaces, by simply attaching a TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film on the wall.

The use of titanium dioxide with Ag nanoparticulate thin films (TiO<sub>2</sub>-Ag-NP) as a photo-oxidative catalyst to remove chemical pollutants or microbial contamination, dates back to few decades ago, when this approach was appreciated for its cost effectiveness, highest oxidation rate at room temperature, high duct velocities and low pressure drop tolerance<sup>1–6</sup>.

Different kinds of thin film technologies, such as spin coating<sup>7</sup>, e-beam evaporation, chemical vapor deposition<sup>8</sup> or magnetron sputtering<sup>9</sup>, are able to build up a composed thin film of TiO<sub>2</sub> elements (100 nm) joined and/or complexed with silver (Ag) nanoparticles (usually  $\leq 10$  nm, range 1–100 nm), via various methods, such as doping<sup>10,11</sup>, heterojunction formation<sup>12</sup> or metal ion implantation or others<sup>13</sup>. The component TiO<sub>2</sub> works as a semiconductor, having an energy gap (EG) = 3–3.3 eV, despite this value depends on the different allotropic forms of titania. When TiO<sub>2</sub> is irradiated with photons of an energy amount greater than EG (i.e., corresponding to a wavelength,  $\lambda \leq 390$  nm), then an electron is able to overcome this energy gap and can be promoted from the valence band to the one of charge conduction. The valence gap is able to react with the absorbed water molecules upon the thin film of the photocatalyst, forming some oxygen-derived radicals, such as the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ), which are able to greatly damage bacteria cells, or directly upon any adsorbed organic compounds. Then,

<sup>1</sup>Department of Neurosciences, Biomedicine and Movement Sciences, Unit of Human Anatomy, University of Verona, Strada Le Grazie 8, 37134 Verona, Italy. <sup>2</sup>Department of Diagnostics and Public Health, Unit of Microbiology, University of Verona, Verona, Italy. <sup>3</sup>Material Chemical Expert Labs, Treviso, Italy. <sup>4</sup>Tirelli Medical Group, Pordenone, Italy. <sup>5</sup>Azienda Ospedaliera Universitaria Integrata, Verona, Italy. <sup>6</sup>Council for Nutritional and Environmental Medicine, Mo i Rana, Norway. ✉email: salvatore.chirumbolo@univr.it

the photocatalytic film on an adhesive support<sup>14,15</sup>, is able to convert oxygen reactive species (ROS) to hydrogen peroxide, which is used by Ag to enhance bacterial killing<sup>16</sup>.

To date, the widespread application of devices using TiO<sub>2</sub>-Ag nanotechnology is rapidly growing up, both in public indoor spaces and household facilities, because of an increasing acknowledgment towards the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP ability in reducing indoor microbial contamination and leaving a microbe-free environment<sup>17-19</sup>. The use of newly patented TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic films<sup>19,20</sup>, enabled to be easily applied to walls or windows in order to exert a fine clearance of the airborne microbial pollution, is attracting public interest due to the relative low cost, ease to handle and low toxicity of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis<sup>20</sup>. We recently demonstrated that these easy-to-handle photocatalytic devices (thin adhesive films) were able to drop down the microbial pollutants in the indoor spaces of public vehicles, usually overcrowded with pupils, students or customers<sup>20</sup>. This study represents a further assessment of our research in indoor living spaces.

Actually, the evidence here described represents a novelty in the field of photocatalytic materials used to clean indoor environments from airborne microbial particles. Despite the use of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor environments dates back to nineties, yet regarding chemical pollution (volatile organic compounds), scant attention is devoted to the use of TiO<sub>2</sub>-Ag-NP to reduce microbial contamination in an indoor living space, as chemical pollutants still represent the major targets of photocatalysis application<sup>1,21</sup>. The technological challenge is to plan an easy-to-handle photocatalyst to be applied in any indoor space in an eco-sustainability manner. The ability of our photocatalytic adhesive films to cleanse human indoor spaces, is crucial if devices are particularly easy to handle, cost effective, hard-wearing and highly effective in reducing microbial and chemical pollution in a living space, such as schools or work places, in a widely feasible way. The photocatalytic film here described is very easy to be applied in indoor environments to reduce airborne microbial pollution, it works once simply sticking the adhesive film on indoor vertical enlightened surfaces.

Furthermore, the recent study by Matsura and colleagues, confirmed by others, assessed that TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis, i.e., a titanium dioxide photocatalyst-coated glass film, exhibited the ability to inactivate within 20 min 99.9% of SARS-CoV<sub>2</sub> in aerosol, by destroying virus particles and their genomes<sup>19,22,23</sup>. The ability of titania photocatalysts to exert a sanitizing action in indoor climates is widely known and particularly topical.

Actually, photocatalysis with titanium dioxide materials is emerging as a novel, straightforward technology to reduce microbial contamination in indoor environments<sup>20,24</sup>. The interest in the so-called photocatalytic disinfection has come to an exponential increase in recent years, exceeding 800 reports in the field<sup>24</sup>, probably due to a marked improvement in the many photocatalytic technologies for indoor sanitization<sup>20,24-26</sup>. Some indoor environments are particularly crucial for safety concerns. Besides healthcare structures and hospices, schools and educational institutes, usually crowded with children, represent a fundamental issue of ensuring a safe living space, as children and teenagers too, are considered at risk category subjects<sup>28-30</sup>. The same may be held for daily workers, to ensure a healthy indoor living and reduce job-related injuries.

In this context, the ability of our TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalyst to reduce microbial particles in an indoor environment may be considered an important technological advancement.

The purpose of this research study is to evaluate the ability of a hi-tech straightforward TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalyst nanotechnology, arranged in a simple adhesive film, to drastically reduce the airborne microbial content in indoor environments, so to generate a clean, disinfected and healthy space in which stably living, studying or working.

## Methods

**Selection of indoor spaces and microenvironment assessment.** Major eligibility criteria for spaces selection in our study referred to previously published reports in order to assess a quite constant microclimate in our indoor environments<sup>21-33,35</sup>, so to significantly reduce the impact of outliers, bias and confounders in our collected data. To extend our investigation to the widest typology of indoor spaces undergoing our photocatalyst technology, we selected: (a) four different school classrooms (data collection from May 25th 2021 to June 7th 2021); (b) a farm showroom (data collection from April 14th 2021 to June 14th 2021); (c) two different housing farm boxes (job containers) (data collection from April 29th 2021 to May 13th 2021); (d) a laundering depot in a laundry (data collection from June 11th 2021 to June 16th 2021); (e) a phone shop (data collection from September 16th 2021 to November 12th 2021). Applications of two WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP dimensional types, i.e., Type-1 (0.6 m × 0.9 m, =0.54 m<sup>2</sup>) and Type-2 (0.3 m × 0.5 m, =0.15 m<sup>2</sup>), were applied within the indoor spaces, taking care to not use a single photocatalytic film and allow a wide spreading of more available films to detect homogeneously all the indoor environment. Due to the different macro-environment conditions (the relationship of the building with outside climatic parameters) it was difficult to standardize an exact number of WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP films, therefore, on the basis of previous experience<sup>20</sup>, we arranged the photocatalytic films as follows. Any school classroom was 6 m width × 10 m length × 5 m height (60 m<sup>2</sup>) and was equipped with a total 1.62 m<sup>2</sup> WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP n. 3 Type-1 adhesive photocatalytic films. The farm showroom was 10 m length × 10 m width × 3.5 m height (100 m<sup>2</sup>) and was equipped with a total 2.16 m<sup>2</sup> WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP n. 4 Type-1 adhesive photocatalytic film. Any housing farm box was 19.95 m<sup>2</sup> and 69.85 m<sup>3</sup> (WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP n.4 Type-2 adhesive photocatalytic film = 0.6 m<sup>2</sup>). The laundry depot was 12 m<sup>2</sup> (42 m<sup>3</sup>), whereas the phone shop was 60 m<sup>2</sup> (300 m<sup>3</sup>). WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive photocatalytic films = 0.6 m<sup>2</sup> and 1.62 m<sup>2</sup> were applied respectively.

Microclimate evaluation in these different indoor spaces were not significantly affected by the different seasonal periods to gather raw data, as sampling were collected by preventing microclimate transient differences between indoor and outdoor environments, in order to set the thermal difference of ambient air and the difference in relative humidity small enough to resemble a steady-state (difference in the Universal Thermal Index, ΔUTCI, ≤ 0.5 °C)<sup>34</sup>. Eligibility indoor climate criteria for data inclusion in the study were: a) temperature range

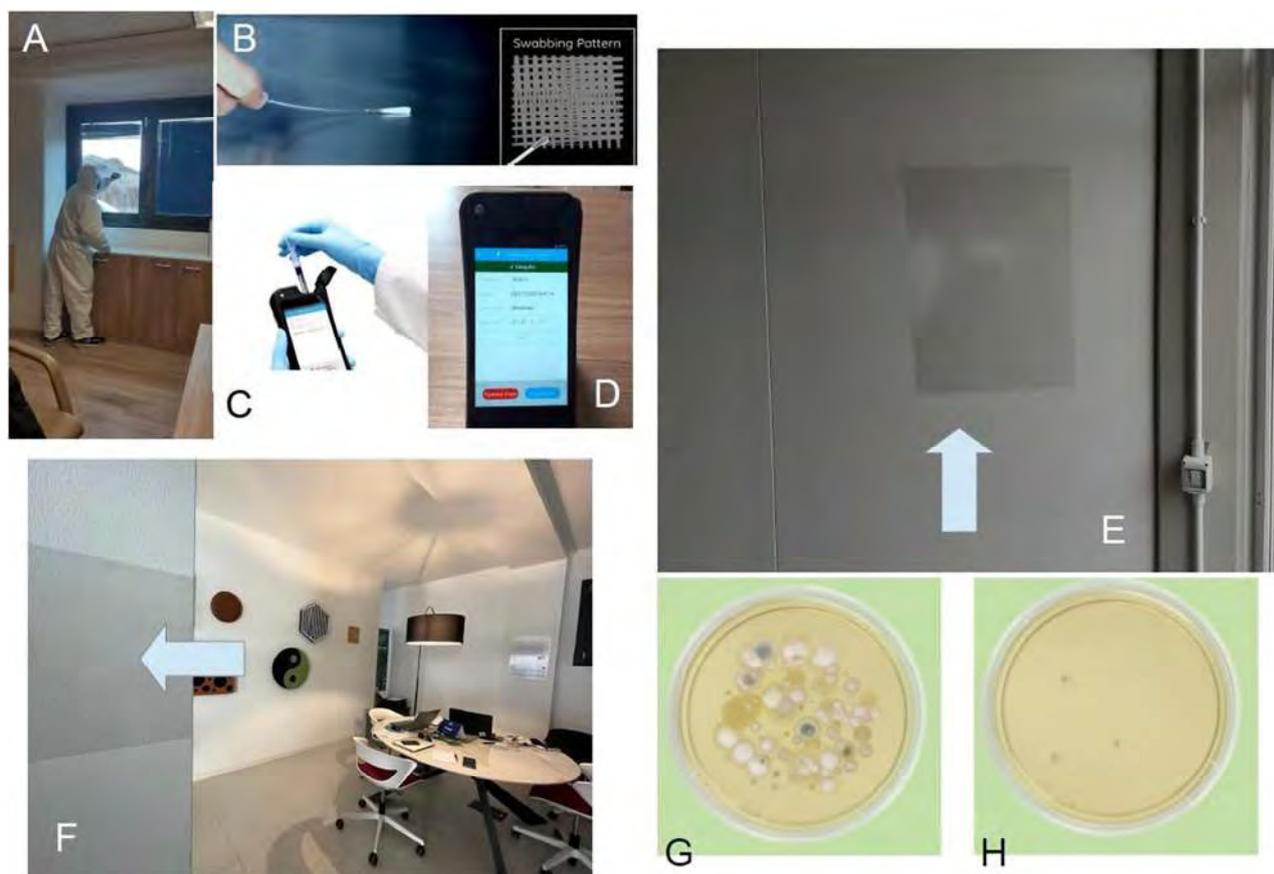
21–26°C (69.8–78.8 °F), relative humidity (RH) 40–60%, CO<sub>2</sub> between 250 and 1000 ppm; PM<sub>2.5</sub> ≤ 12 µg/m<sup>3</sup>, ventilation and thermal comfort following the European standard EN 16,798:2019 and further evaluations<sup>35</sup>, light exposure as described further on.

**Sampling, TiO<sub>2</sub>-Ag-NP handling and data management.** Samples were collected by swab methods<sup>36</sup>. Each swabbing was performed far from the routine cleaning settings (≥ 9 h from chemical cleansing) by one of ours (Luca Berto) alongside with one assistant (Antonio Vella).

Figure 1 summarizes the process of sampling by swab method.

Initially, the operator leaves UltraSnap swab be equilibrated to room temperature (about 21–25 °C) before any intended use, then he holds the swab firmly and, by twisting and pulling top of the swab out of its tube, makes it ready to use it. Subsequently, he thoroughly swabs a standard area (Fig. 1A) following the producer's instruction and swabbing a 4 × 4 inches or 10 × 10 cm area, following a zig zag path (Fig. 1B). Areas (surfaces) are usually inner part of windows (glass) or indoor objects far from human contacts. The operator replaces the swab into the swab tube, then he uses thumb and forefinger to break the Snap-Valve, holding firmly the tube and bending the bulb backward and forward for some seconds. He therefore squeezes the bulb at least twice to allow the liquid expulsion down the swab shaft, shakes the swab bud in the liquid for 5–10 s and then he will read the sample in the bio-luminometer (Fig. 1C) within 30 s, holding luminometer upright. Then he presses the starting button and will read the RLU value (Fig. 1D).

Sampling was performed in quadruplicate, i.e., for each evaluated site at least 4 swabs were performed in the same sampling collection (each sample = 4 swabs) and all performed starting at 3.00 p.m. ± 15 min, far from routine cleansing time (6.00 a.m.). Each swab was carried out in an empty space without persons, except for testing performers, where the complete absence of crowding people was induced at least 30 min before collection, in order to standardize the indoor climate parameters and prevent statistical confounders. Each tested indoor space was endowed with one simple type of WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film, attached on different walls, either on a supporting frame or directly, 20 h before the sampling. The TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalyst is an adhesive sheet with two dimensional typologies, as reported above: (a) a Type-1 (60 × 90 cm) sheet (used for experiments in schools and work indoor places), (b) a Type-2 (30 × 50) cm sheet in farm housing cabs. Each photocatalyst,



**Figure 1.** Brief summary of the process of swab test for RLU performance. (A) The co-author LB while swabbing on the inside part of a vertical surface (a window glass, for example), (B) Way by which the swab must be handled and used on the surface; (C) Inserting the swab in the RLU detection device; (D) an example of RLU read out; (E) and (F) Different examples of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP application (a job container and an office); (G) Microbiology output on a TSA plate (37 °C, 48 h) before and (H) after the application for 12 h of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film.

appearing as an adhesive panel on the wall, was set at a distance from the center of the room  $\leq 3.00$  m, from the floor  $\geq 1.5$  m, from the top  $\geq 1.0$  m. The photocatalyst was left on its place for all the experimental time.

Sampling was performed at 3.00 p.m. in the day before the experiment and before attaching the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film (control samples) and in the day/days of experiment, with the previously attached WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film (data samples). The number of sampling data for each indoor investigated area was calculated by sample size statistics in order to achieve a margin of error close to 5%. Therefore, a number of at least 70 samples was considered sufficient to reach a 95% of a population proportion undergoing the effect with a 95% confidence interval (error = 5.11%). Data from time 0 and the end of data collection were independently elaborated. The Cohen *k* for the accordance (89.74%) was 0.6533.

Sampling spots were designed in order to include at least four indoor sub-areas and eight sampling options, depending on the study rationale, from the photocatalyst source and ventilation, within 1.5 m (near), i.e., near/far the photocatalyst, near/far a window or a door, near/far the center of a room, near/far the walls of a room. As data regarded the compressive indoor volume of the investigated room, spots did not differ each other significantly, whereas outliers ( $\geq 3$  SD) removed from the final data managing.

**Swabbing for luminometer evaluation and RLU calculation.** The evaluation of adenosine triphosphate (ATP) was carried out exclusively by trained personnel.

A surface of about 100 cm<sup>2</sup> (10 × 10 cm) was thoroughly swabbed using an ATP-swab following two opposite swabbing directions. Any ATP sampling was performed with ATP-swabs provided by the manufacturer (Ultrasnap-ATP monitoring Hygiene). Samples were all indifferently performed while the indoor space was lighted by daily sunlight, in a range from 1000 lx, which typically identifies an overcast day in midday, and 120,000 lx (brightest sunlight) at the same time (3.00 p.m.  $\pm$  15 min), depending on local seasonality and/or weather, except for the experiments on photocatalyst's performance (see below). We previously demonstrated that the photocatalytic property of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP did not change significantly upon different light sources<sup>20</sup>.

Following sampling, swabs were put in a manual calibrated and automatic bio-luminometer (ENSURE Touch, HYGIENA Ultrasnap model), enabled to provide an immediate and timely output into Relative Light Units (RLU), usually within 15 s and with a sensitivity up to 0.1 femtomoles of ATP for sample. The device is calibrated to give as positive control the  $\beta$ -light calibration range 270–330 RLU and a negative control at background (blank) of 0–5 RLU. The amount of light emission from the luminescent probe is expressed as RLU respect to a calibrated standard and is linearly dose-dependent from the concentration of microbial ATP<sup>37</sup>.

RLU breakthrough values  $< 20$  indicated a clean surface, whereas values  $\geq 60$  RLU represented a dirty minimal threshold, i.e., assessing a not cleaned surface following at least one hour of direct contact with humans. Therefore, a target reduction of RLU  $\leq 20$  RLU or 70% to control, represented our primary end point.

**Performance evaluation of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic adhesive film.** A RLU separate experiment, involving six different indoor brightness conditions, was also considered in order to evaluate the performance of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film in different photocatalysis contexts: (a) direct sunlight (30–100 × 10<sup>3</sup> lx); (b) ambient daylight (10–25 × 10<sup>3</sup> lx); (c) sunset or sunrise (typically 400–50 lx); (d) overcast daylight (1,000 lx); (e) indoor ambient light 1 (750 lx); (f) indoor ambient light 2 (250 lx). Indoor brightness was measured with a Luxmeter PCE-VDL 161 (PCE Instruments, GmbH, Germany) and reported in lux. The WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive films (4 Type-1 films) were applied within the indoor space at least 24 h before the test start. No chemical cleanse was performed in the 24 h before and throughout the experimental run. Each of the six different conditions were performed in six different days. Swabbing was executed on the same test indoor environment (a thermal insulated room 10 × 10 × 3.5 m, 100 m<sup>2</sup>, 350 m<sup>3</sup>, 55–60% relative humidity, 0.07–0.25 m/sec indoor ventilation) on 5 different swab spots in duplicate every 10 min to 1 h and at 90, 120, 150, 180 and 240 min. The assay was performed by two operators (LB, AV), in order to properly arrange and manage the time course test, according to the RLU evaluation described before.

**Indoor air spread microbial counting in colony forming units per cubic meter (CFU/m<sup>3</sup>).** In order to verify the environmental conditions of airborne bio-pollutants, such as bacteria or fungi, air sampling was carried out using a specific portable sampler instrument for microbiological control (MICROFLOW ALPHA, Aquaria, Italy), according to UNI-EN ISO 14,698:2003, EN 17,141:2020 and UNICHEM method 1962–2<sup>38,39</sup>. The instrument allows an auto-calibration control, via the automatic calibration system developed by the Polytechnic University of Milan (Italy) (report n.377/2003) and certified by INRIM in Turin (Certificate n.10-0114-01/2010).

For routine microbiological analysis a 90 head mm model (380 filtering holes 1 mm) was charged with a 90 mm ICRplus Tryptic Soy Agar (TSA) plus Lecitin-Tween 80-Histidine and Thiosulfate (TSA + LTHTh) culture gamma-irradiated plates (Merck-Millipore, Darmstadt, Germany) for each test, in order to investigate the environment presence of indoor ambient microbes. The plates allowed to incubate aerobic, microaerophilic and anaerobic bacteria. To investigate also the presence of yeasts and molds a Sabouraud Dextrose contact Agar + LTHTh culture medium was used in at least four separate occasions.

A total volume sample of 200 L (100 L/min for 2 min) was captured and filtered by the device and analyzed according to previously published methods<sup>40</sup>. Plates were incubated at 35 °C for 24 h (bacteria) and 48 h (yeasts and molds). Moreover, to evaluate the impact of microbes' sizes for breathing areas, a TCR TECORA Pollution Check IMP-6 Bio (6 stages aerodynamic particle sizing) was used in a 100 m<sup>2</sup> test room at 28.3 L/min sampling flow. The instrument was equipped with 90 mm TSA plates. The microbiologist evaluated the presence of different microbes according to at least six different decreasing stages, based on microbial known dimensions: (1)  $> 7.0$   $\mu$ m; (2) from 7.0 to 4.7  $\mu$ m; (3) from 4.7 to 3.3  $\mu$ m; (4) from 3.3 to 2.1  $\mu$ m; (5) from 2.1 to 1.1  $\mu$ m; (6)

from 1.1 to 0.65  $\mu\text{m}$ . Stages reflects the location of depositing of inhalable bacteria in the human lungs, where 1–2 altogether represents bacteria of the upper airway and 3–6 the respirable microbial particles<sup>40,41</sup>. Collection was performed in the so-called human breathing zone, considered at 1.5 m above the floor and 1.0 m from the walls. Microbes were counted as colony forming units per cubic meter ( $\text{CFU}/\text{m}^3$ ) as mesophilic microbial load at 36 °C, according to the ISO 4833–1: 2013, ISO 13,138:2012 standardized method<sup>40</sup>. Static sedimentation sampling on plate count and potato dextrose (PD) static agar plates was also performed.

**TiO<sub>2</sub>–Ag–NP film biomaterial and toxicologic profile.** The TiO<sub>2</sub>–Ag–NP adhesive film is produced by WIWELL, Polcenigo (PN, Italy) and is made by a mixture of the photocatalyst titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), doped with Ag nanoparticulates (WIWELL), on a polyvinyl-elastomer adhesive film (WIGLASS), having different producer's dimensions, yet the optimal ratio [indoor area/TiO<sub>2</sub>–Ag–NP surface] should be  $\geq 40$  (e.g., a 1.5 m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>–Ag–NP film for a 60 m<sup>2</sup> room, approximately, considering an average height of 2.5–3.0 m).

The material is considered safe, from a toxicological point of view. Despite some controversial reports<sup>42,43</sup>, few data about the toxicology of titanium photocatalysts showed that TiO<sub>2</sub> may be neurotoxic at 2.5 mg/kg body weight (bulk TiO<sub>2</sub>) in experimental animals<sup>44</sup>, yet the TiO<sub>2</sub> EC<sub>50</sub> is about 5.83 mg/L<sup>45</sup> and moreover toxicological tests performed on *S. cerevisiae* reported no toxicological action even at 20,000 mg/L<sup>46</sup>, values that should ensure for any toxicological impact of possible titanium leakage from the WIWELL nanoparticulate<sup>20</sup>.

As regarding silver nanoparticles (Ag–NPs) toxicity in the photocatalytic membrane, the calculated EC<sub>50</sub> is 2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  for Ag–NP  $\leq 5$  nm<sup>47</sup>, and, as percentage dissolution of Ag ions has been reported to be  $\leq 0.26\%$  (i.e., 0.13–0.26%)<sup>48</sup>, considering that Ag is from 0.72 to 6.75% weight of the photocatalyst, the Ag leakage from a WIWELL membrane should be approximately  $\leq 1.0$   $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>49</sup>.

The optimal efficiency of the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP photocatalytic action ( $> 99\%$ ) can be reached at a luminosity higher than 109,000 lx under direct sunlight, i.e., during the brightest sunlight exposure (120,000 lx) or bright sunlight (111,000 lx) but the actual efficiency of any bacterial removal ( $> 99.99\%$ ) is achieved by simply 90 min of activation at 2000 lx, therefore even during a complete overcast midday, as over 90% of UV-A rays can pass through clouds and glass windows<sup>20</sup>.

**Optical and SEM imaging of the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP photocatalytic film.** Optical imaging was obtained with an Olympus BX51 light microscope. Very small samples 9 × 9 mm (thickness of 2–3 mm) of the photocatalytic film were set on aluminum stubs endowed with sticky carbon, then sputter coated with an ultrathin layer of colloidal gold and observed with an Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) (ESEM XL 30 FEI Philips low vacuum).

**Statistics.** Data were collected as mean  $\pm$  standard deviation (SD) or medians. These latter were also assessed in their distribution by a Mood's test and a Sign test, at  $p < 0.05$ . Sample size test and Cohen  $k$  were considered for sample statistics. Distribution of data and normality were assessed with a (Kolmogorov–Smirnov (KS) test and a Lilliefors' test. Pearson correlation at  $p < 0.05$  was performed. Analysis of variance with a two tailed paired  $t$ -test was performed in order to analyze data. Statistics were calculated with a SPSS v 24 software and plotted with Smart Statistics v.11 software.

## Results

**Reduction of RLU.** Figure 2 shows that WIWELL TiO<sub>2</sub>–Ag–NP photocatalysts are able to significantly reduce the Relative Light Units (RLU) evaluated in different sampling spots (quadruplicate replicates) within 5 different indoor spaces respect to controls. Table 1 shows the two-tailed sign test for each median statistic:

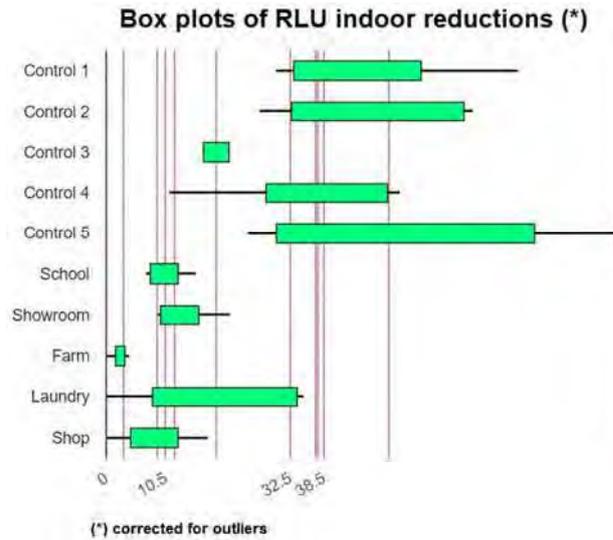
The ability of TiO<sub>2</sub>–Ag–NP, to reduce microbial contamination as evaluated by RLU, was significantly reported for the majority of the evaluated indoor spaces, with the exception of laundries ( $p > 0.05$ ), where it is widely known that laundering operations may represent a significant source of microbial carry over<sup>50</sup>.

Figure 3 shows the reduction in RLU for any single indoor environment selected for the study.

RLU average data for the indoor space A (Fig. 2A) were non-normally distributed (Lilliefors' test  $p = 0.0002985$ ,  $K = 1.1982$ , skewness ( $S$ ) = 2.9534) and showed a single outlier (RLU = 558), which, once removed, allowed the distribution to report a reduced skewness ( $S = 1.7767$ ), yet significantly non-parametric ( $p = 0.04912$ ). Following the application of one single type of TiO<sub>2</sub>–Ag–NP adhesive film (60 × 90 cm) in the tested indoor space on May 25th 2021 and collecting data throughout 12 days (June 7th 2021), the average value of RLU from 6 different sampling spots within the lived indoor area, dropped down from  $150.33 \pm 20.61$  SD to  $39.02 \pm 5.33$  SD ( $= -74.04\%$ ) (Fig. 3A). When we applied the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP at the wall of a wider showroom, we monitored the microbial reduction any week on 5 sample spots for 2 months (from April 14th 2021 to June 17th 2021) and reported a mean RLU reduction from  $64.20 \pm 9.60$  SD to  $20.20 \pm 6.93$  SD ( $= -68.53\%$ ,  $p = 0.02201$ ), above to the usual routine cleaning procedures (Fig. 3B). A significant reduction in RLU values was also achieved by applying the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP (smaller dimensions) within two industrial housing modules for 2 weeks. Figure 3C shows that, despite the previously cleaning process, the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP maintained longer and increased the sanitized indoor environment reducing RLU by about 87.18% (from  $19.5 \pm 2.88$  SD to  $2.5 \pm 1.73$  SD,  $p = 0.004056$ ).

In areas where laundering processes are carried out, e.g., dirty linen storage, the effectiveness of TiO<sub>2</sub>–Ag–NP appeared somehow less warranted (Fig. 3D). Data of average RLU were normally distributed (Lilliefors' test  $p = 0.1284$ ,  $K = 0.7467$ ,  $S = -0.5626$ ). On the contrary, the application of the TiO<sub>2</sub>–Ag–NP in the indoor space of a phone shop reported, following a 2-months monitoring (from September 16th 2021 to November 12th 2021) on 9 sample spots, an RLU reduction from  $48.88 \pm 25.21$  SD to  $9.33 \pm 6.76$  SD ( $= -80.91\%$ ,  $p = 0.0029$ ) (Fig. 3E).

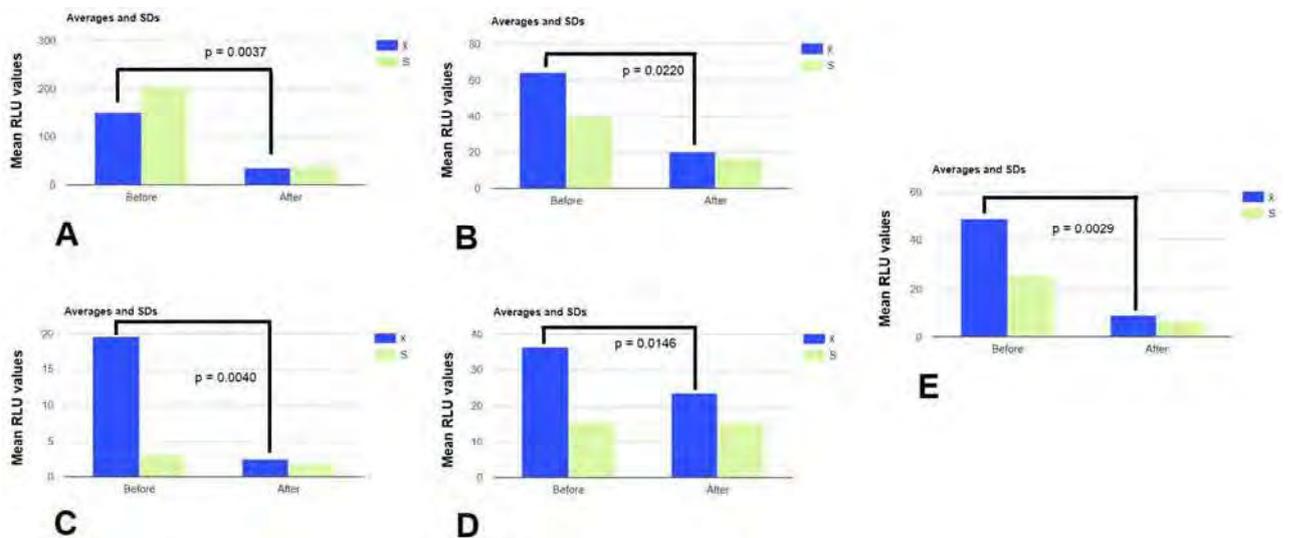
Taken as a whole, the application of the WIWELL TiO<sub>2</sub>–Ag–NP reduced the RLU by 71.97% ( $p < 0.0001$ ) (Fig. 4A), whereas the probability distribution of samples is shown in Fig. 4B. Data distribution of the whole



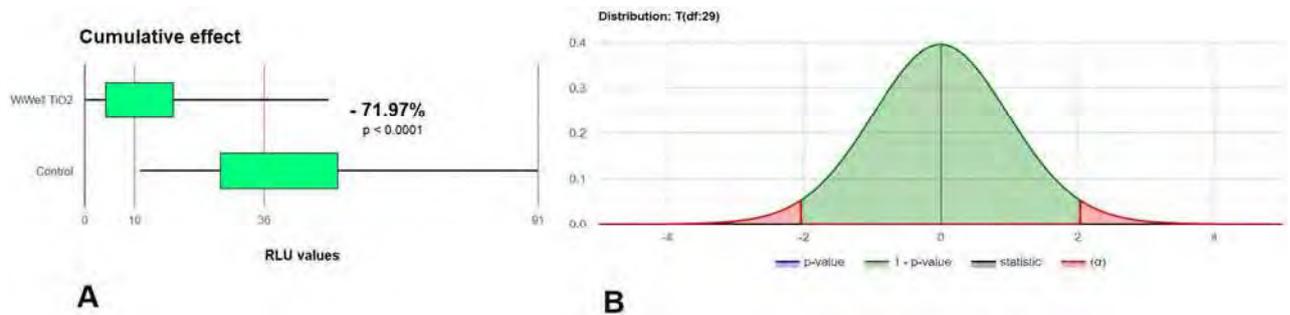
**Figure 2.** Box plot with means and medians (limits by 95% interval confidence) of the RLU values for controls (evaluations before the application of the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP) and data averaged and estimated at the end of the collection. See text for details.

Indoor place	Median sampling	Median controls	Z score	p
School	56	13	2.4495	0.0143
Showroom	62	11	2.2361	0.0253
Farm	19.5	3	2.2358	0.0254
Laundry	38.5	32.5	1.6399	0.1025
Shop	37	12	3.0000	0.0027

**Table 1.** Median test for data reported in Fig. 1



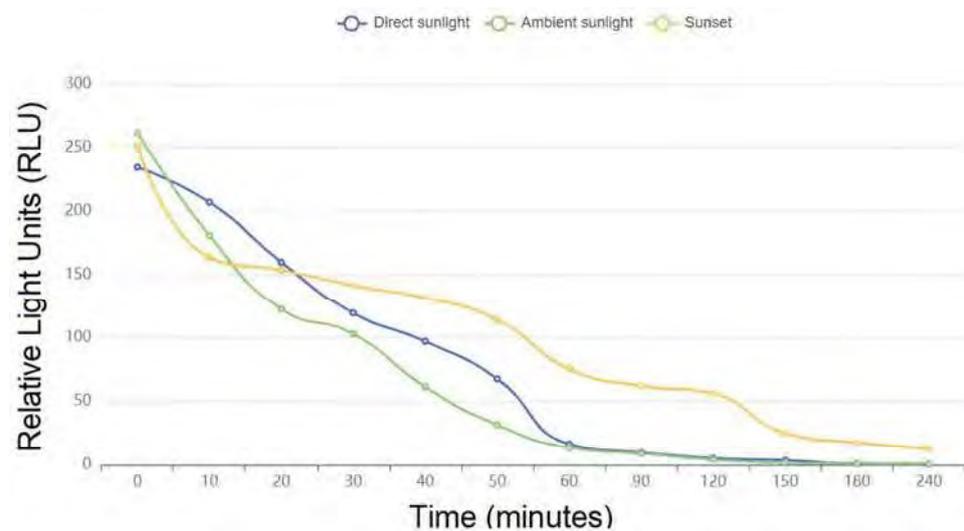
**Figure 3.** Means (blue) ± standard deviation (SD) (light green) of the RLU values (control vs TiO<sub>2</sub>-Ag-NP treated areas for each investigated indoor place: (A): school; (B): farm showroom; (C): farm housing cabs; (D): laundry; (E): shop. Statistics with Kolmogorov–Smirnov (KS) test and two tailed paired t-test at  $p < 0.05$ .



**Figure 4.** Cumulative data of the difference in RLU between controls and TiO<sub>2</sub>-Ag-NP treated areas (A) with its Lilliefors' distribution as *p* values (B).

collected RLU values used in the study, subjected to the Lilliefors' test, showed a marked difference from normality ( $p = 1.187 \times 10^{-13}$ ,  $K = 2.2347$ ,  $S = 5.8125$ ), with positive asymmetry and kurtosis (excess kurtosis = 39.2901). Removal of outliers restored the normal distribution (Lilliefors' test,  $p = 0.07143$ ).

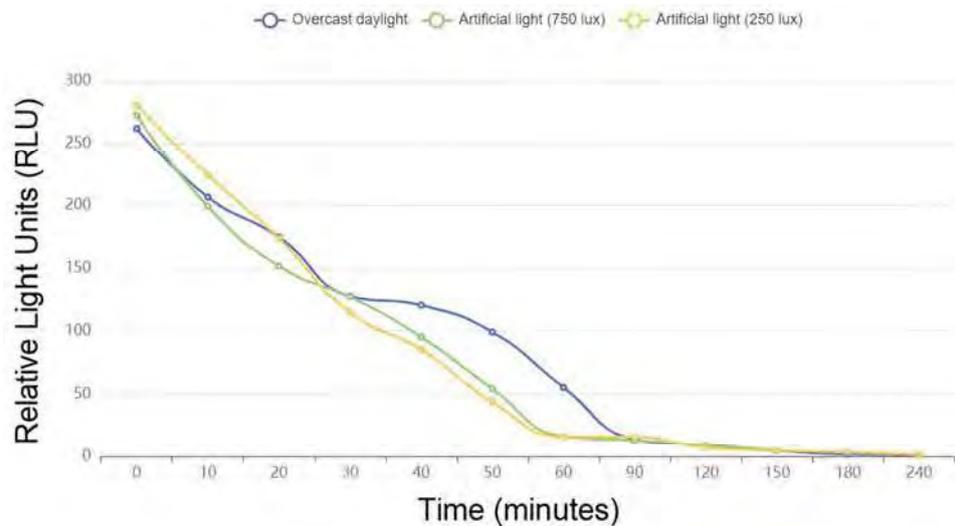
Figure 5 describes the time course of RLU decrease when the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP works in open daylight (without artificial lamps). The photocatalytic film reaches its lower threshold ( $\leq 20$  RLU) within the first 60 min exposure, whereas during sunset at a luminometry  $\leq 100$  lx, this value is achieved by 120 min continuous exposure (Table 2). On artificial light emission (Fig. 6), the photocatalysis is perfectly working, dropping down the RLU value within the first 60 min exposure (see also Table 2). Anyway, an overcast daylight appeared less efficient (90 min instead of 60 min, Table 2) than an artificial light, probably due to irradiance differences. Usually, during an overcast daylight, artificial light can be switched on in offices and work places, so this may be not a real concern for the photocatalyst.



**Figure 5.** Time course of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film performance, evaluated in RLU, upon different daylight exposures: blue line (direct sunlight 60,000 lx); green line (ambient daylight 15,000 lx); orange line (sunset 100 lx). Plotting with Smart Statistics v.11 software.

Condition	Times (minutes)				<i>p</i>
	0	60	90	120 or beyond	
Direct sunlight 32–100 × 10 <sup>3</sup> lx	234.50 ± 16.89	16.25 ± 1.91 SD	< 20	< 20	0.00090686
Ambient daylight 10–25 × 10 <sup>3</sup> lx	261.60 ± 17.40	13.40 ± 2.27	< 20	< 20	0.00016211
Sunset or sunrise 400–50 lx	251.90 ± 6.66	75.30 ± 2.26	62.00 ± 2.36	17.30 ± 1.42	0.00016876
Overcast daylight 1000 lx	262.20 ± 7.31	55.40 ± 1.95	14.20 ± 1.15	< 20	0.00016305
Ambient 1 750 lx	272.70 ± 23.92	16.50 ± 2.07	< 20	< 20	0.00017462
Ambient 2 250 lx	280.80 ± 6.20	16.30 ± 2.26	< 20	< 20	0.00017360

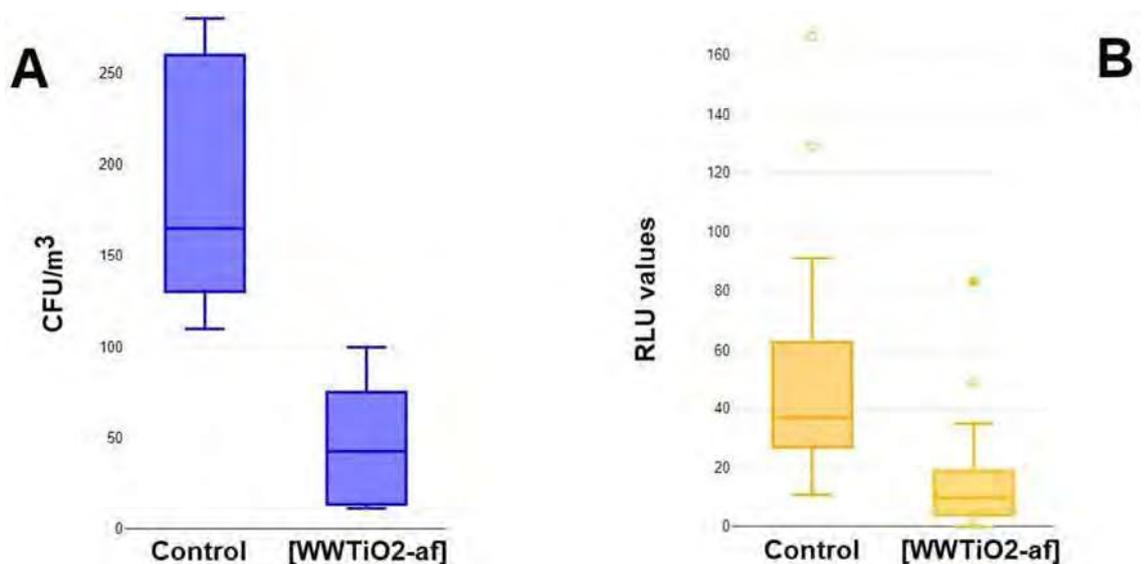
**Table 2.** Performance of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film upon different light sources.



**Figure 6.** Time course of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film performance, evaluated in RLU, upon different ambient and artificial light exposures: blue line (overcast daylight 1000 lx); green line (artificial lamp, 750 lx); orange line (artificial lamp, 250 lx). Plotting with Smart Statistics v.11 software.

**Reduction of CFU/m<sup>3</sup>.** The effect of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP in dropping down airborne microbes from the indoor environment has been evaluated also via the direct investigation of the microbial growth on agar plates and calculating the Colony Forming Units for cubic metre of air (CFU/m<sup>3</sup>)<sup>49</sup>. No bacterial and moulds growth was observed on PD static agar plates (if we except two cases/10 total) when microbial ambient content dropped down to  $\leq 20$  RLU (an example in Fig. 1H). The results of the TCR TECORA Pollution Check IMP-6 Bio (6 stages aerodynamic particle sizing) showed that microbial contamination was mainly  $\leq 5$  CFU/m<sup>3</sup> in the range 5–7  $\mu$ m.

Figure 7A shows that the reduction in CFU/m<sup>3</sup>, due to the application of the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP film in indoor living environments, was as low as 74% ( $-74.38\%$ ,  $p=0.0003892$ ), from  $182 \pm 62.50$  SD CFU/m<sup>3</sup> to  $46.62 \pm 35.30$  SD. Overall data exhibited a normal distribution (Lilliefors' test  $p=0.7882$ ,  $K=0.4789$ ,  $S=0.4557$ ), yet the existence of two outliers in the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP sampling group (90 and 100 CFU/m<sup>3</sup>), when removed, leads the mean value below 35 CFU/m<sup>3</sup> ( $30.50 \pm 22.06$  SD). Figure 7B summarizes the overall difference before (control) and following the application of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP product, in order to compare the TiO<sub>2</sub>-membrane effect on air microbial pollution (two outliers were removed in Fig. 7B). Pearson's test was adopted to assess the comparison between two fundamental methods, an indirect and more precise (RLU) and a direct and more

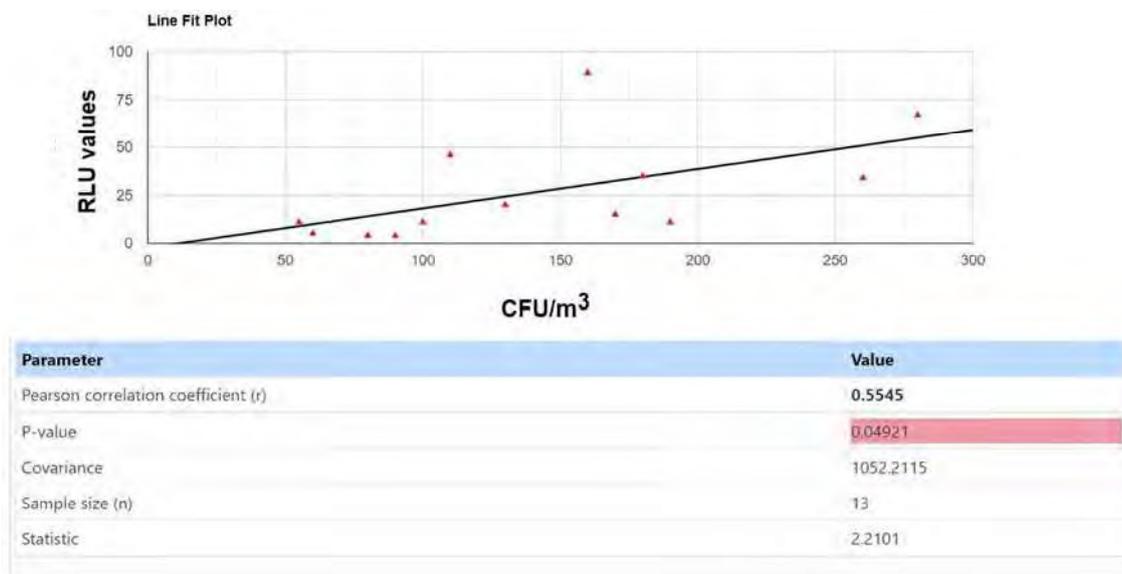


**Figure 7.** Comparison between reduction of microbial pollution in CFU/m<sup>3</sup> (A) and RLU (B) in a cumulative data of 83 data points. See text for details.

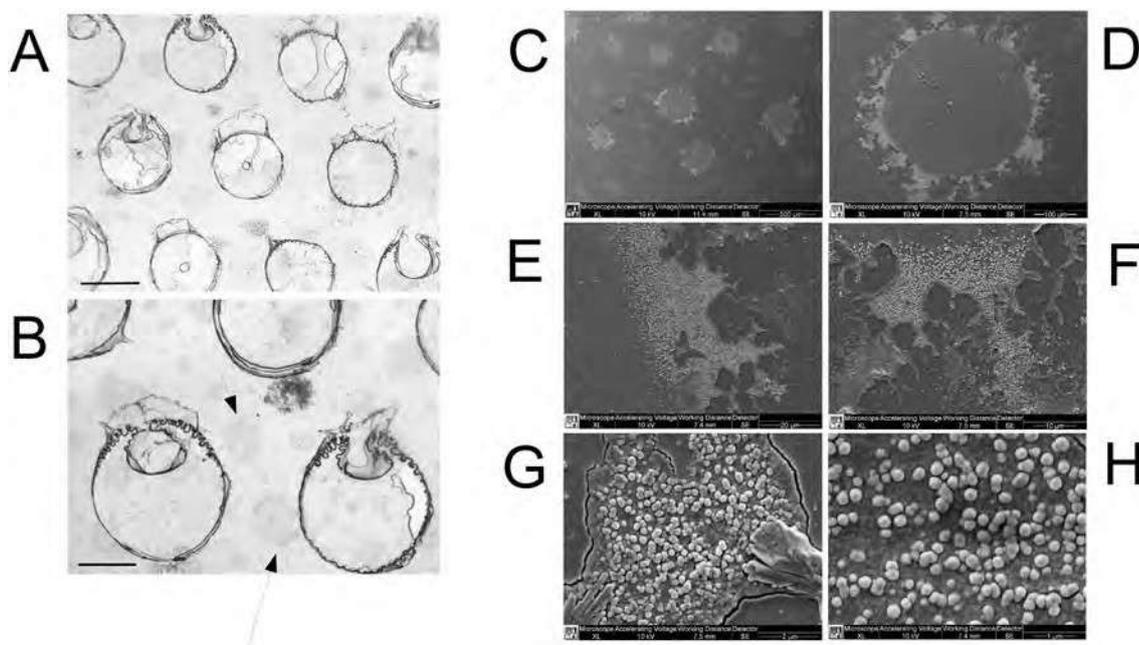
accurate (CFU/m<sup>3</sup>) one, to assess the reduction of microbial population in the indoor spaces endowed with the photocatalytic device.

Pearson's correlation test between the percentage of microbial reduction by TiO<sub>2</sub>-Ag-NP calculated either in RLU or in CFU/m<sup>3</sup>, reported a positive correlation ( $r=0.977$ ,  $p=0.04921$ ), so assessing that both analytical evaluations assessed correctly the reduction of indoor microbial pollution by the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic adhesive film (Fig. 8).

An optical and SEM imaging of the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film are shown in Fig. 9.



**Figure 8.** Pearson correlation of data collected for Fig. 4 by matching the relative delta between controls and TiO<sub>2</sub>-Ag-NP treated areas. See text for details.



**Figure 9.** Optical (A, B) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) (C–H) imaging of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic surface. (A) Porose structure of the film (width bar = 1 mm); (B) Structure of the photocatalytic film with photocatalytic macro-spots (arrows) (width bar = 0.5 mm); (C) SEM of the photocatalytic macro-spots (500 µm), with an exemplificative imaging sample (D) showing the fractal-like dispersion area at the boundary (100 µm). (E) Focus at the boundary at 20 µm and (F) 10 µm, showing the photocatalytic complex; (G) Nano-imaging of the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP complex at 2 µm and (H) 1 µm.

## Discussion

**Photocatalytic function of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP product.** Titanium dioxide is an excellent candidate for the production of photocatalytic devices, yet recent data reported that TiO<sub>2</sub> by alone has a low solar conversion efficiency, approaching to 4%<sup>51</sup>. This efficiency can be improved by using anatase titanium dioxide doped with silver nanoparticles to obtain a one-dimensional composite material. TiO<sub>2</sub> acts as an *n*-type semiconductor in the photocatalytic film. The use of silver (Ag) in the photocatalytic film has been preferred to other metals (Pt, Pd, W, Re, Ru, Os, Ir), normally adopted, as well as Ag, to enhance the Schottky barrier between interfaces with TiO<sub>2</sub>, simply because much it is currently cheaper and more available than other ≥ 1,000 USD priced elements (Ag = 23.62 USD/kg). Silver is a less expensive metal used to enhance the potential energy barrier for those electrons formed at a metal–semiconductor junction, known as Schottky barrier.

It is well known that upon UV light irradiation, for example UV components from direct solar light, only the semiconductor, i.e., TiO<sub>2</sub>, is excited. In this circumstance, to improve the photocatalytic potential of a product with TiO<sub>2</sub>, doping the photocatalytic material with metal nanoparticles, allows these latter to act as a kind of sink for electrons induced by light photons, via the Schottky barrier, a condition that prolongs the lifespan of these electrons, by reducing the recombination rate<sup>52,53</sup>.

Once a light source reached the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film, a photon transfers a valence electron from the valence orbital of TiO<sub>2</sub> (in the valence band VB) to the conductivity zone (CB), leaving an empty orbital in the VB (Eq. 1). As anatase TiO<sub>2</sub> has a threshold bandwidth of 3.2 eV, any photon energy over this threshold will excite electrons from the 2p orbitals of oxygen (VB) to the 3d orbitals of titanium (CB):



where  $h\nu$  is a quantum of light (photon).

Actually, titanium oxide has a rather wide band gap, ranging from 3.20 eV (384 nm) in the crystalline form of rutile to 3.02 eV (410 nm) in anatase, and this is a limit, because it would allow all titanium dioxide to absorb only 4% of the solar light spectrum. However, the great advantage of TiO<sub>2</sub> is its high semi-conducting property, which therefore makes it an excellent photo-catalyst. The aforementioned electron transfer, leaves holes in the top of the VB, so generating an electronic potential difference, separated by the space-charge layer, assessed by the presence of the metal nanoparticle (such as Ag-NP). Holes (positive charges) react with water molecules, generating hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}^\cdot$ ) and hydroxyl ions ( $\text{OH}^-$ ), extremely reactive and oxidizing:



The hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}^\cdot$ ) is formed by the surface water layer on the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film but also oxygen can be, though in a lesser extent, a source of extremely reactive radicals, such as the superoxide anion ( $\cdot\text{O}_2^-$ ):



The superoxide anion can form perhydroxyl radicals ( $\text{HOO}\cdot$ )



which alongside with hydroxyl and superoxide radicals, oxidize and damage bacterial membranes and viral capsids. Furthermore, these species self-generate other radicals, via oxygen and hydrogen peroxide such as:



The anti-microbial activity of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP film is warranted by the oxidative, peroxidative and disrupting action of hydroxyl, superoxide and perhydroxide radicals on microbes' molecular structures.

When the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film is in a complete darkness (usually illuminance is ≤ 15 lx), the TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity slopes down significantly, accounting only on residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reactive oxygen species, so weakening and/or exhausting its photocatalysis-mediated organic degradation in a time dependent way, usually within 10–30 min<sup>54</sup>.

**Performance of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP product.** The application of our TiO<sub>2</sub>-Ag nano doped photocatalytic mixture (WIWELL) on a polyvinyl plastic adhesive film (WIGLASS), we collectively identified as TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film, has generated a nanotechnological photocatalyst able to exert a biocidal activity towards airborne microbial particles, usually spread all over the indoor space, so reducing the microbial viability and promote the cleaning/sanitizing the environment. This study represents a further assessment of previous outcomes obtained with using our TiO<sub>2</sub> photocatalysts in public transportation<sup>20</sup>, but, still represents a pilot study, as the activity of photocatalytic membranes for indoor air cleaning and sanitization via a low expenditure, feasible and straightforward approach, may be quoted as a real novelty in the field, if we except only few reviewed evidences, yet mainly reporting the use of photocatalytic membrane reactors on wastewater and water sanitization<sup>15,24,55</sup>. In this manuscript we have described the ability of a TiO<sub>2</sub>-Ag-NP to cleanse the different indoor spaces we investigated by dropping down the microbial presence even to values below 35 CFU/m<sup>3</sup> and RLU ≤ 20, which are considered as biological markers of an extremely high purity of the indoor air climate. This

study represents a novelty in the field of feasible, easy to handle and cost-effective thin film of TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic membranes for microbial cleansing in indoor spaces. In-progress studies from ours are suggesting so far that the ability of these devices to maintain a cleansed and healthy indoor living space, is long lasting, widely exceeding also the evaluation periods here described and extending for several months (yet not published data).

The use of Ag-NP, according to recent XRD data, enhances (using doping approaches) the stability of the titanium anatase phase, increasing also the stability property of the Ag-NP in the material<sup>56</sup>.

Despite the aforementioned values were obtained in standardized conditions and far from overcrowded indoor spaces, yet the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP reported the capability to drop down microbial microparticles from the indoor air volume for at least 70% very early and by the first 6 h, according to our estimation in commonly lived, crowded and not standardized conditions. The WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film reaches the best performance ( $\leq 20$  RLU) within 60 min from a 0 point (RLU  $\geq 250$ ) under daylight in a standardized, constant and closed indoor space. This should suggest that a healthy, clean and even purified indoor microenvironment can be easily reached and maintained throughout a working or living day in a stable ventilated and thermoregulated condition. Photocatalyst's breakdown of microbial pollution goes ahead to reach a condition very close with a sanitized micro-environment, standing constant light emission and moderate, controlled inner ventilation<sup>19,57</sup>. The extremely ease in handling, the feasibility of any cleansing process by simply attaching the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP on a vertical wall or any other enlightened surface<sup>20</sup>, low-cost and less time consuming technology, make this a real straightforward approach to abruptly reduce microbial pollutants and leave a healthy and comfortable living space, particularly for frail people.

This research is pivotal to assess the actual effectiveness of these membrane photocatalytic reactors directly in indoor spaces usually crowded by humans.

**Innovations and limitations of the study. Pros and cons.** Aside from material and technical informations protected by trade secrets, including the plastic component and the methodology to build up the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic film, the main innovation of WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP photocatalytic product is its feasibility and ease to use, associated with an excellent performance in reducing microbial pollution in any indoor environment by simply applying the adhesive photocatalytic film on an enlightened surface<sup>20,58</sup> (Fig. 1).

The selection of TiO<sub>2</sub> as the major photocatalyst was due to the excellent optical and electronic properties of the material, its high chemical stability, no-toxicity, very low cost and environmental friendliness<sup>59</sup>. Major advantages in using TiO<sub>2</sub> respect to other cheap semiconductors, such as bivalent zinc oxide (ZnO) or the tetravalent tin oxide (SnO<sub>2</sub>), come from the evidence that, using the TiO<sub>2</sub> photocatalyst, a higher photodegradation rate (0.34/h) of Procion Red MX-5B was observed, respect to ZnO (0.25/h) and SnO<sub>2</sub> (0/h)<sup>60</sup>. However, main disadvantages in using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst is its wide band gap and a relatively short recombination time of electron carriers, a drawback which somehow limits the application of TiO<sub>2</sub> by alone in the visible light region so affecting the photocatalytic efficiency. Doping with metal nanoparticles, such as Cu, Mg and Ni, in a nanosized metal/semiconductor heterojunction, resulted in an increasing photocatalytic performance (evaluated as the kinetics of photodecomposition of an organic test molecule) as well as Ag (Cu 0.6 wt%,  $k=0.022/\text{min}$ , Mg 0.9 wt%,  $k=0.019/\text{min}$ , Ni 0.5 wt%,  $k=0.013/\text{min}$ )<sup>61</sup>, as the metal nanoparticle/semiconductor heterojunction extends the separation time between  $e^-$  and  $h^+$  and increases therefore the charge transfer rate. In this context, Ag ( $k=$  from 0.049 to 0.111/min in the range 0.05–0.174 wt%)<sup>61,62</sup> was preferred to Cu and other metals.

The technological innovation of the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film can be mainly referred to its environmental sustainability, the device is easy to be applied in any indoor space, lasts several months as it is far from any contact, can be easily purchased and used and moreover it reduces the microbial pollution without recurring to expensive and burdensome revisions of the indoor building to include mechanical ventilation or other purification electro-mechanical devices.

Furthermore, as the WIWELL TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film has a microporous structure, it accelerates, via an adsorptive-membrane retention, the organic degradation mediated by photocatalysis and promotes the presence of water-caused micro- and nanobubbles due to the H<sub>2</sub>O supramolecular structure and tensioactivity<sup>63</sup>.

The results herein described are encouraging but with some limitation.

First, the number of samples should be further improved and their elaboration much more focused to draw important and sound data about the microbial turnover in a treated indoor space. Second, the existence of outliers and data with some difficulty in being reiterated depends on the complexity of “in field” research, therefore an improved standardization of methods and approach is paramount, for the next research of ours.

Finally, this study represents a forerunner in this research field somehow. Therefore, further insights are needed.

## Conclusions

A commercial TiO<sub>2</sub>-Ag nano doped photocatalytic mixture (WIWELL) on a polyvinyl plastic film, here indicated as TiO<sub>2</sub>-Ag-NP membrane, exhibited the ability to reduce drastically the microbial pollution in different kinds of indoor spaces by simply applying this photocatalytic device inside the building room. The described TiO<sub>2</sub>-Ag-NP adhesive film may be a promising tool to cleanse air from microbial and fungal contamination within few hours by simply attaching the photocatalyst on a wall, in an easy to handle, feasible and cost-effective strategy.

## Data availability

The datasets used and/or analysed during the current study available from the corresponding author on reasonable request. Images (photos) are original and provided by Luca Berto (Fig. 1) and by Paolo Bernardi (Fig. 9).

Received: 20 November 2022; Accepted: 13 March 2023

Published online: 14 March 2023

## References

- Obee, T. N. & Brown, R. T. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-Butadiene. *Environ. Sci. Technol.* **29**(5), 1223–1231 (1995).
- Klare, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacobs, H. & Broekaert, J. A. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation. *Chemosphere* **38**(9), 2013–2027 (1999).
- Maness, P. C. *et al.* Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**(9), 4094–4098 (1999).
- Chun, H., Yizhong, W. & Hongxiao, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* **41**(8), 1205–1209 (2000).
- Klare, M., Scheen, J., Vogelsang, K., Jacobs, H. & Broekaert, J. A. Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO<sub>2</sub>- and Pt/TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis. *Chemosphere* **41**(3), 353–362 (2000).
- Ohko, Y. *et al.* Degradation of bisphenol A in water by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **35**(11), 2365–2368 (2001).
- Zhang, H., Itoi, T., Konishi, T. & Izumi, Y. Dual photocatalytic roles of light: Charge separation at the band gap and heat via localized surface plasmon resonance to convert CO<sub>2</sub> into CO over silver–zirconium oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 6292–6301 (2019).
- Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Althobaiti, H. S. & Alonizan, N. Structural, electrical and optical properties of multilayer TiO<sub>2</sub> thin films deposited by sol–gel spin coating. *Results Phys.* **7**, 1437–1439 (2017).
- Aghaee, M., Verheyen, J., Stevens, A. A. E., Kessels, W. M. M. & Creatore, M. TiO<sub>2</sub> thin film patterns prepared by chemical vapor deposition and atomic layer deposition using an atmospheric pressure microplasma printer. *Plasma Process Polym.* **16**, 1900127 (2019).
- Kavaliunas, V., Ceplikas, P., Sriubas, M. & Laukaitis, G. The sensitization of TiO<sub>2</sub> thin film by Ag nanoparticles for the improvement of the photocatalytic efficiency. *Appl. Sci.* **12**, 5725–5735 (2022).
- Kavaliunas, V. *et al.* Influence of Mg, Cu, and Ni dopants on amorphous TiO<sub>2</sub> thin films photocatalytic activity. *Materials* **13**, 886 (2020).
- Kavaliunas, V., Hatanaka, Y., Neo, Y., Laukaitis, G. & Mimura, H. Structural design of TiO<sub>2</sub>/Si hybrid photoelectrode and Pt-free counter photoelectrodes for charge carrier separation in water-splitting reactions. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10**, 103015 (2021).
- Singh, S., Mahalingam, H. & Singh, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **462–463**, 178–195 (2013).
- Fajia, L. *et al.* Nano-TiO<sub>2</sub>@Ag/PVC film with enhanced antibacterial activities and photocatalytic properties. *Appl Surface Sci.* **258**(10), 4667–4671 (2012).
- Bui, V. K. H. *et al.* Photocatalytic materials for indoor air purification systems: An updated mini-review. *Environ. Technol. Innov.* **22**, 101471 (2021).
- Alkawareek, M. Y., Bahloul, A., Abulateefeh, S. R. & Alkilany, A. M. Synergistic antibacterial activity of silver nanoparticles and hydrogen peroxide. *PLoS ONE* **14**(8), e0220575 (2019).
- De Pasquale, I. *et al.* Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based nanostructured materials for microbial inactivation. *Catalysts* **10**(12), 1382–1428 (2020).
- Lu, Y. *et al.* Inactivation of SARS-CoV-2 and photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings. *Sci. Rep.* **12**, 16038. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20459-2> (2022).
- Paschoalino, M. P. & Jardim, W. F. Indoor air disinfection using a polyester supported TiO<sub>2</sub> photo-reactor. *Indoor Air* **18**(6), 473–479 (2008).
- Tirelli, U., Berto, L. & Chirumbolo, S. WiWell® TiO<sub>2</sub>-photocatalytic adhesive films to reduce microbial charge in indoor micro-environments of public transportation and ensure biosafety in the COVID-19 time. *J. Photochem. Photobiol.* **12**, 100143 (2022).
- Sharma, S. *et al.* An overview on recent progress in photocatalytic air purification: Metal-based and metal-free photocatalysis. *Environ. Res.* **214**(Pt 3), 113995 (2022).
- Matsuura, R. *et al.* SARS-CoV-2 disinfection of air and surface contamination by TiO<sub>2</sub> photocatalyst-mediated damage to viral morphology, RNA, and protein. *Viruses* **13**(5), 942 (2021).
- Nakano, R. *et al.* Inactivation of various variant types of SARS-CoV-2 by indoor-light-sensitive TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst. *Sci. Rep.* **12**(1), 5804 (2022).
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S. & Steele, A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **90**(6), 1847–1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7> (2011).
- Gamage, J. & Zhang, Z. Applications of photocatalytic disinfections. *Int. J. Photoenergy* **2010**, 764870 (2010).
- Zacarias, S. M., Manassero, A., Pirola, S., Alfano, O. M. & Satuf, M. L. Design and performance evaluation of a photocatalytic reactor for indoor air disinfection. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **28**(19), 23859–23867. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11663-6> (2021).
- Ren, Y. *et al.* Controlling microbial activity on walls by a photocatalytic nanocomposite paint: A field study. *Am. J. Infect. Control* **50**(4), 427–434 (2022).
- Andualet, Z., Gizaw, Z., Bogale, L. & Dagne, H. Indoor bacterial load and its correlation to physical indoor air quality parameters in public primary schools. *Multidiscip. Respir. Med.* **14**, 2 (2019).
- Zhu, Y. D. *et al.* Indoor air quality in the primary school of China—results from CIEHS 2018 study. *Environ. Pollut.* **291**, 118094 (2021).
- Köljal, S., Mändar, R., Söber, T., Rööp, T. & Mändar, R. High level bacterial contamination of secondary school students' mobile phones. *Germes* **7**(2), 73–77 (2017).
- Sariola, L. Classification of indoor environment 2018 and updated criteria of RTS environmental classification SBE 19—Emerging Concepts for Sustainable Built Environment. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **297**, 012045. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/297/1/012045> (2019).
- Schibuola, L. & Tambani, C. Indoor environmental quality classification of school environments by monitoring PM and CO<sub>2</sub> concentration levels. *Atm Pollut. Res.* **11**, 332–342 (2020).
- Lepore, E., Aguilera Benito, P., Piña Ramirez, C. & Viccione, G. Indoors ventilation in times of confinement by SARS-CoV-2 epidemic: A comparative approach between Spain and Italy. *Sustain. Cities Soc.* **72**, 103051 (2021).
- Zong, H., Wang, J., Zhou, T., Sun, J. & Chen, X. The influence of transient changes in indoor and outdoor thermal comfort on the use of outdoor space by older adults in the nursing home. *Buildings* **12**, 905–927 (2022).
- Prakash, D. & Ravikumar, P. Analysis of thermal comfort and indoor air flow characteristics for a residential building room under generalized window opening position at the adjacent walls. *Int. J. Sustain. Built. Environ.* **4**(1), 42–57 (2015).
- van Arkel, A. *et al.* ATP measurement as an objective method to measure environmental contamination in 9 hospitals in the Dutch/Belgian border area. *Antimicrob. Resist. Infect. Control.* **9**(1), 77 (2020).
- Younès, A., Lukyanenko, Y. O., Lyashkov, A. E., Lakatta, E. G. & Sollott, S. J. A bioluminescence method for direct measurement of phosphodiesterase activity. *Anal. Biochem.* **417**(1), 36–40 (2011).

38. SIST EN ISO 14698–1:2004 Cleanrooms and associated controlled environments—Biocontamination control - Part 1: General principles and methods (ISO 14698–1:2003) <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c225ad19-26fd-4460-a639-9ec1da24fe/sist-en-iso-14698-1-2004>
39. Italian Regulation for work places microbial testing. *Ambienti di Lavoro—Contaminazione microbiologica dell'aria (Batteri e miceti) Determinazione mediante campionario attivo per impatto su fluido*. [https://www.inail.it/cs/internet/docs/linee\\_guida\\_monitoraggio\\_microbiologico\\_pdf.pdf?section=attivita](https://www.inail.it/cs/internet/docs/linee_guida_monitoraggio_microbiologico_pdf.pdf?section=attivita).
40. Napoli, C., Marcotrigiano, V. & Montagna, M. T. Air sampling procedures to evaluate microbial contamination: A comparison between active and passive methods in operating theatres. *BMC Public Health* **12**, 594 (2012).
41. Jeong, B. S., Ko, H. S., Hen, K. J., Shin, J. H. & Jung, J. H. Size distribution and concentration of indoor culturable bacterial and fungal bioaerosols. *Atmosp. Environ. X* **15**, 100182 (2022).
42. Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J. & Novak, S. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?. *Radiol. Oncol.* **45**(4), 227–247 (2011).
43. Grande, F. & Tucci, P. Titanium dioxide nanoparticles: A risk for human health?. *Min. Rev. Med. Chem.* **16**(9), 762–769 (2016).
44. Ze, Y. *et al.* Neurotoxicity and gene-expressed profile in brain-injured mice caused by exposure to titanium dioxide nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res. A* **102**(2), 470–478 (2014).
45. Aruoja, V., Dubourguier, H. C., Kasemets, K. & Kahru, A. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. Total Environ.* **407**(4), 1461–1468 (2009).
46. Kasemets, K., Ivask, A., Dubourguier, H. C. & Kahru, A. Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicol In Vitro*. **23**(6), 1116–1122 (2009).
47. Zouzelka, R., Cihakova, P., Rihova Ambrozova, J. & Rathousky, J. Combined biocidal action of silver nanoparticles and ions against *Chlorococcales* (*Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*) and filamentous algae (*Klebsormidium* sp.). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **23**(9), 8317–8326 (2016).
48. Lekamge, S. *et al.* The toxicity of silver nanoparticles to three freshwater invertebrates with different life strategies: *Hydra vulgaris*, *Daphnia carinata* and *Paratya australiensis*. *Front Environ. Sci.* **6**, 152 (2013).
49. Soukaina, A. *et al.* Ag/Ag<sub>2</sub>O as a Co-catalyst in TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Effect of the Co-catalyst/photocatalyst mass ratio. *Catalysts* **8**, 647–665 (2018).
50. Tabata, A., Zhang, D., Maeda, T., Nagamune, H. & Kourai, H. Microbial contamination in home laundry operations in Japan. *Biocontrol Sci.* **8**(1), 9–18 (2003).
51. Kim, K. D., Han, D. N., Lee, J. B. & Kim, H. T. Formation and characterization of Ag-deposited TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical reduction method. *Scr. Mater.* **34**(2), 143–146 (2006).
52. Khan, M. R., Chuan, T. W., Yousuf, A., Chowdhury, M. N. K. & Cheng, C. K. Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: Study of their mechanisms to enhance the photocatalytic activity. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2522–2531 (2015).
53. Permporn, D. *et al.* Insight into the roles of metal loading on CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction behaviors of TiO<sub>2</sub>. *Nanomaterials* **12**, 474 (2022).
54. Dominguez Sanchez, L. *et al.* TiO<sub>2</sub> suspension exposed to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambient light or darkness: Degradation of methylene blue and EPR evidence for radical oxygen species. *Appl. Catal. B* **142–143**, 662–667 (2013).
55. Subramaniam, M. N. *et al.* Photocatalytic membranes: A new perspective for persistent organic pollutants removal. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **29**(9), 12506–12530 (2022).
56. Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. E. K. & Bouhfid, R. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **28**(33), 44638–44666 (2021).
57. Cristina, M. L. *et al.* Microbial air monitoring in turbulent airflow operating theatres: Is it possible to calculate and hypothesize new benchmarks for microbial air load?. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **18**(19), 10379 (2021).
58. Diasanayake, M. A. K. L., Senadeera, G. K. R., Sarangika, H. N. M., Ekanayake, P. M. P. C., Tothawattage, C. A., Divarathne, H. K. D. W. M. N. R. & Kumari, J. M. K. W. TiO<sub>2</sub> as a low cost, multi-functional material. *Mater. Today Proc.* **3S**, S40–S47 (2016) 5th International Conference on Functional Materials & Devices (ICFMD 2015)
59. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**(7), 2891–2959 (2007).
60. Wu, C. H. Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems. *Chemosphere* **57**, 601–608 (2004).
61. Natarajan, T. S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H. C. & Tayade, R. J. Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.* **169**, 126–134 (2011).
62. Pipelzadeh, E., Valizadeh Derakhshan, M., Babaluo, A. A., Haghghi, M. & Tavakoli, A. Formic acid decomposition using synthesized Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite in ethanol water media under illumination of near UV light. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**(2), 78–86 (2011).
63. Goei, R. & Lim, T. T. Ag-decorated TiO<sub>2</sub> photocatalytic membrane with hierarchical architecture: Photocatalytic and anti-bacterial activity. *Water Res.* **59C**, 207–218 (2014).

## Author contributions

L.B., D.G. U.T and S.C. conceived the rationale and the research plan, collected the data (L.B., C.C. and A.V.), elaborated the data (S.C. and A.V.), revised and supervised the data (D.G. and U.T.); A.S made available the imaging technology and devices; P.B. made the imaging at optical microscopy and SEM; S.C. wrote the main manuscript, G.B. and U.T. supervised the manuscript and collaborated for figures creation, S.C. created the figures, A.S., U.T., A.V. and .D.G. supervised and revised the article and the elaborated data, S.C. submitted the article.

## Competing interests

The authors declare no competing interests.

## Additional information

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to S.C.

**Reprints and permissions information** is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints).

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



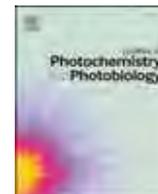
**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2023



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Photochemistry and Photobiology

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/journal-of-photochemistry-and-photobiology](http://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-photochemistry-and-photobiology)

## WiWell® TiO<sub>2</sub>-photocatalytic adhesive films to reduce microbial charge in indoor microenvironments of public transportation and ensure biosafety in the COVID-19 time

### ABSTRACT

A nanosized TiO<sub>2</sub>-Ag nanoparticulate doped photocatalytic adhesive membrane, recently patented as WiWell™ (WippyIdea®), has been used in the indoor environment of public transportation to decrease the airborne microbiome and the microbial charge on handy surfaces, to ensure a safe context to people using and or crowding the place. While the simple cleaning process with chemical sanitizers reached a reduction of indoor microbial contamination as high as 40%, the use of the photocatalytic films lowered the microbial pollution, measured via ATP-bio-luminescence, to values  $\geq 94\%$ , ensuring much safer indoor conditions for people travelling. This pilot study, performed on the field, encourages further research to support this patented technology and apply it everywhere.

### Introduction

The need to develop human indoor sanitized microenvironments, particularly for cabs crowded by daily routine travelers such as public transportation, has become a crucial matter of debate in the COVID-19 era [1,2]. For example, an indiscriminate use of disinfectants and chemical sanitizers may represent a serious concern for those indoor spaces usually occupied by children [3]. Moreover, while disinfection of such spaces can be performed properly by expert personnel in the complete absence of customers or using people, these latter are not always prompted in observing any personal warning to maintain a sanitized indoor environment while is crowded. To address this concern, besides to the introduction of affordable and safer chemical disinfectants, the use of eco-friendly nanotechnologies to sanitize indoor spaces, is an encouraging novelty in the field.

The existence of straightforward nanostructured coating systems, endowed with a photocatalytic-mediated anti-microbial activity, are characterizing the field of indoor sanitization particularly in those micro-environments such as transportation vehicles, notably crowded with numerous customers. Many of these systems are made by a layer of SiO<sub>2</sub> associated with a layer of mesoporous or dense TiO<sub>2</sub>-anatase and silver nanoparticles (Ag-NPs) as doping. And usually, the coating is synthesized using a sol-gel technology by merging Ag-NPs with SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> sols [4].

Polymerizing substances, such as polyethylene glycol (PEG-600) [5] or polyethersulfone (PES) [6] and immobilizing TiO<sub>2</sub>-Ag nanoparticles (NPs) with polyamide nanofiltration membranes are widely used to stabilize nanoparticles on a membrane and reduce greatly the possible leakage of metal nanoparticles in the environment [7].

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), the semiconductor used in photocatalytic procedures, is an environmentally-friendly choice for indoor disinfection in different technology devices. This compound, following studies conducted using electron paramagnetic resonance and a 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO), which is a trapping molecule in water or in ethanol, is able to induce the formation of reactive oxygen species (ROS) following solar light excitation for at least 20 min [8,9]. The ultraviolet components in the solar light, alongside with water molecules, are able

to produce an initial rate of ROS (such as OH· radical) as low as  $1.0 \times 10^{-8}$  mol radical sec<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup>, an amount able to damage and kill both Gram-negative and Gram-positive bacterial species, including *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis* [9]. Therefore, in these systems, ROS are formed in the bioactive surface of the polymer-TiO<sub>2</sub> film and interacting with the neighboring microorganisms, inactivate them in few minutes of light exposure.

Despite the increasing number of studies about self-cleaning membranes, their application in public transportation, particularly in Italy, is still poorly considered.

The technology is widely affordable, cost-effective, harmless, eco-friendly and endowed with a good safety profile, it is reusable and stable from a chemical standpoint, without risk of byproducts that can prove themselves harmful for the human health. However, the efficiency of these nanostructured coating systems as catalysts, are yet under research, in order to reach further improvements, usually by doping with metals and non-metals and achieve an optimal self-cleaning property [10]. The whole process can be improved by studying other impactful aspects such as the source of ultraviolet irradiation or the reactor designs and configurations, which can enhance its efficiency. Its application is greatly widespread to date and may promote important developments in such contexts dealing with environmental health: indoor air, water sources (from drinking, to effluents treatment and wastewater), plant protection, pharmaceutical and food industry, biological and medical settings, such as laboratories and hospitals and public transportation [11–13].

Aside from our studies, this technology, once patented, is still prevalently conceived for seawater filtration and wastewater treatment, very rarely for indoor environments hosted by humans [14].

To date, self-cleaning TiO<sub>2</sub> membranes are widely spreading in domestic indoor environments thanks to our recent innovative investigations, which allowed us to hold to date the leadership in the market about these devices used in public indoor spaces, despite still in a prototype phase. Recent data showed that photocatalysis offers powerful solutions to disinfect human indoor environments, even for SARS-CoV2 [15–17], however the experimental system we are describing here, by

<https://doi.org/10.1016/j.jpap.2022.100143>

Available online 10 September 2022

2666-4690/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

mainly evaluating an ATP-related bioluminescence, is at present unable to fully ensure any people-transfer systems such as public transportation about the complete viral sanitization of indoor environments. Yet, sanitization from bacterial and yeast presence on handling surfaces in an indoor environment, by reducing air microbiome lowers also the incidence of SARS-CoV2 indoor spreading [18].

This ability is particularly useful to sanitize indoor microenvironments, such as inside school-buses, usually highly attended by pupils and scholars, as well as, public people transports, with high efficiency and making them microbial-free places.

As no sound documentation has been reported so far describing the application of an affordable and patented self-cleaning membrane on public transportation in our country, in this study we performed (on the field) a preliminary evaluation of the ability of specific high-performance composite photocatalytic membranes (as adhesive films) based on titanium dioxide (WiWell®) and known also as WiGlass™, via a bio-luminometry assay and using a Reed-Muench method. Despite the widespread knowledge about the TiO<sub>2</sub>-photocatalytic adhesive films, their use in Italy is limited to industrial water filtration, never in indoor environments, so this study represents the first research on the field about the application of a patented self-cleaning membrane on public transportation.

## Materials and methods

### Sample collection on the sample spots

Samples were collected by one of us (LB), joined with three

assistants, using a sterile swab in at least three different replicates on different points (Fig. 1) (central or medial, lateral left and lateral right side) of the following surfaces usually in close contact with humans: (a) stop call button (medial pressing area); (b) passenger seat (handy frontal areas and seat); (c) driver proximity; (d) steering wheel; (e) window-close passenger seat; (f) entrance and exit doors neighboring areas. Sampling was performed at the same scheduled time, following 8-9 h from chemical cleaning of the surfaces. In each seasonal time the same transportation mean was sampled with the same scheme for at least four times.

Microbiological monitoring, a parameter of the air quality, is generally performed to assess the microbial concentration in the air and on surfaces in human indoor environments. This procedure also makes it possible to verify the effectiveness of the containment measure with photocatalytic membranes which is promptly undertaken and the correctness of the procedures implemented in order to eliminate or minimize microbial exposure.

The choice of the type of sampling and of the matrices to be analyzed requires a careful preliminary study of the types of microorganisms presumably present according to the work activities and people attendance performed and the possible routes of diffusion and infection [19]. Usually the bacterial population targeted is the mesophilic bacteria of human origin with the genus *Staphylococcus* as the reference standard, as modified by air pollution [20].

### Type of monitoring and control process

We performed a real time sampling and monitoring of the bacterial

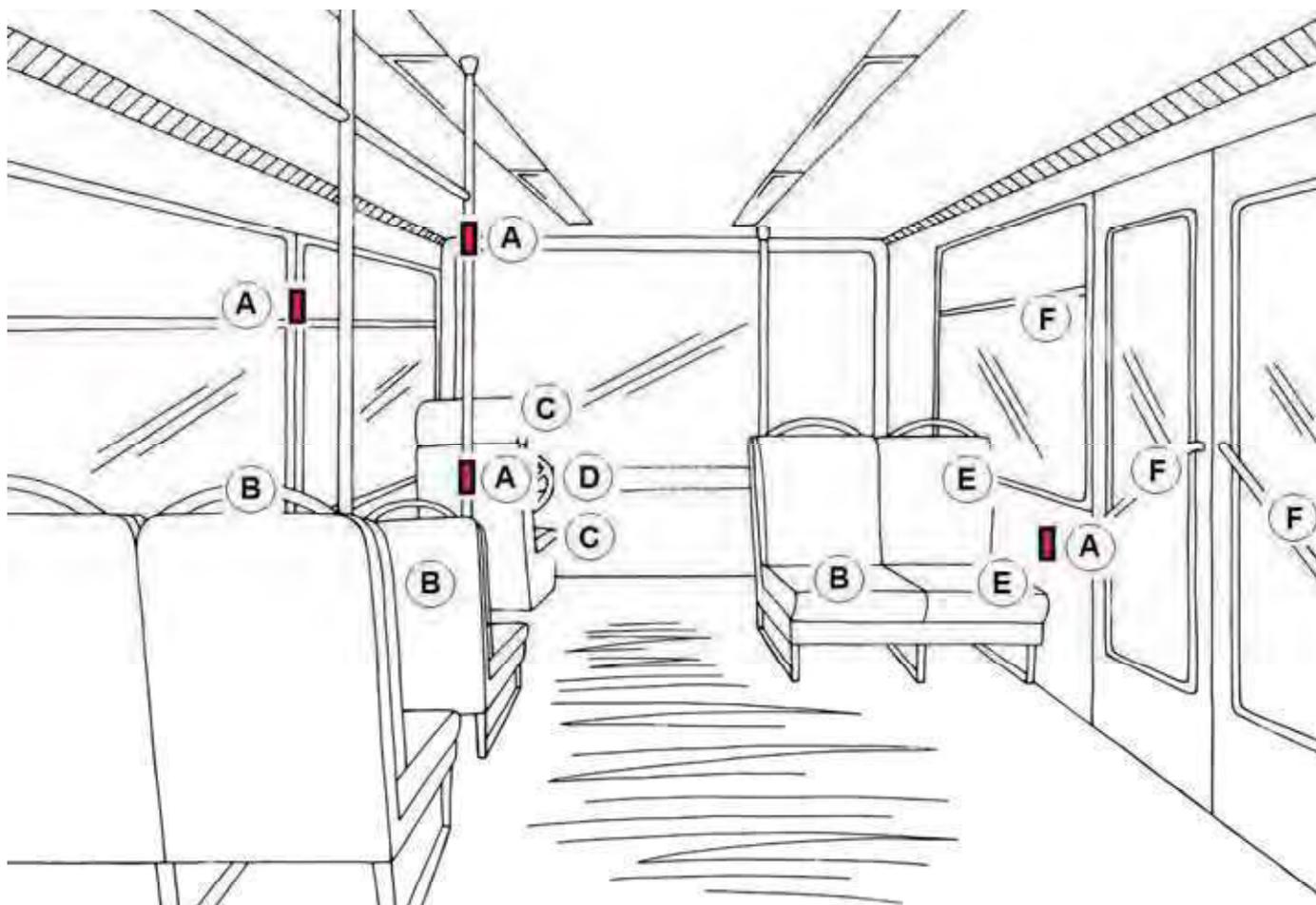


Fig. 1. Inside schematic plan of the sampling spots in a typical public transportation mean

presence *in situ* (i.e. on the field) in three different seasonal times and different sunlight exposition (in terms of different meteorological day by day conditions) in order to reduce statistical confounders due to differences in lightness, temperature, relative humidity and people crowding with school and/or job attendance [21]. This pilot study engaged three different transport areas in Veneto (Treviso, Venice) and Friuli (Pordenone) (North-Eastern Italy). The areas considered, encompassing about 10-20 km each of bus transport ( $\geq 60$  min), to standardize a comparable amount of indoor permanence, are indicated in Fig. 2.

The seasonal time included April, June and September, as hot spots of research sampling, with various degrees of people crowding and sunlight daylight. Microbiological controls as CFU/ml in Mueller-Hinton agar (each for every seasonal time) were performed and assessed the absence of microbial growth, when the bio-luminometer reached its lowest values in RLU.

Experiments were all carried out on daily sunlight, from 1000 lux (typical overcast day in midday) to 120,000 lux (brightest sunlight) at the same time (3.00 p.m.) [22].

#### Leakage of nanoparticles from TiO<sub>2</sub>-Ag-NPs membrane and environmental toxicology profiles

*In vivo* studies on laboratory animals reported that TiO<sub>2</sub> NPs did not cause significant effects of cell damage at dose ranges of 10-50 µg/ml (effects appear at 100-250 µg/ml), whereas Ag NPs are toxic at 5-50 µg/

ml [21]. Moreover, *in vitro* studies showed that IC<sub>50</sub> of TiO<sub>2</sub> NPs at 24 h exposure was 211.3 µg/ml  $\pm$ 15.2 SD and 5408.8 µg/ml  $\pm$ 45.9 SD for the chondrosarcoma cell line SW 1353 and the osteosarcoma U-2-OS cell line, respectively [23].

However, despite the alarming warning about the biotoxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles still might represent an indoor concern, recent studies have deeply highlighted the issue [24]. Recent data report that only a chronic and overload exposure of this matter may develop severe forms of organ damage, particularly for lungs, in laboratory animals. In particular, in workers heavily exposed to TiO<sub>2</sub>, a lack of statistical correlation exists between prolonged exposure and cancerous or non-cancerous chronic lung pathologies [25]. TiO<sub>2</sub> is present in cosmetics and sunscreens but studies on epidermis reported lack of penetration of particles via the skin and moreover even oral exposure of TiO<sub>2</sub> particles with food indicated a negligible uptake by the gastrointestinal tract of particles into the bloodstream [25]. Finally, toxicity studies on rats have shown that very low toxicity effects are attributed to TiO<sub>2</sub> particles, with No Observed Adverse Effects Level (NOAELs) of 1000 mg/kg bw/day [25].

Our lab calculation reached the estimation that, in order to achieve an indoor pollution of TiO<sub>2</sub> NPs close to the sub-chronic exposure able to induce serious health damages, the TiO<sub>2</sub>-Ag-NP membrane should be damaged for at least 30%, an occurrence that is quite impossible to get, as minimal ruptures are visible as detached adhesive film, which should compel the operator to replace the membrane itself on the place at the

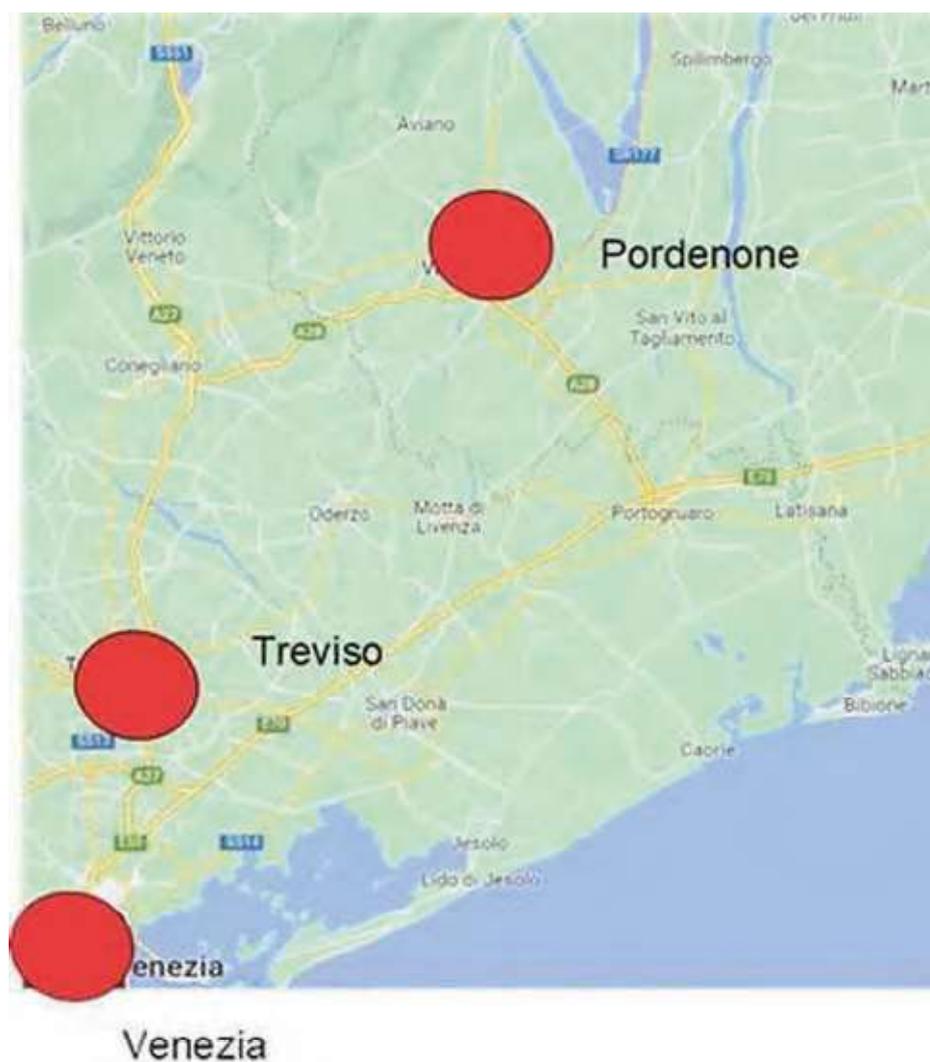


Fig. 2. Geographical area of the research study

earliest.

#### Photocatalysis quality check

For TiO<sub>2</sub>, experimentally ultraviolet (UV) light with energy greater than or equal to the Energy Gap (EG) is required for the formation of charge carriers. Previously evaluations were accomplished to quantify the photocatalytic performance of the WiWell® TiO<sub>2</sub>-membrane.

A Delta Ohm, model HD 9021 quantum photo-radiometer, which is an instrument for laboratory tests to measure the radiations emitted by UV lamps and those absorbed by the photocatalytic process, is usually employed for this purpose. The device is equipped with different probes, which allow to measure different aspects of the light, according to the needs the most suitable probe will be used. The probes allow to measure: (a) illuminance (lux); (b) the irradiance (W/m<sup>2</sup>); (c) the luminance (cd/m<sup>2</sup>) (cd = candelas). Using the probe type HD 9021 UVA, a radiometric probe for measuring the power of radiation, irradiance, including in the UV-A range (with a wavelength of 315-400 nm), with a peak at 365 nm, the measurement range goes from 10 nW/cm<sup>2</sup> to 200 mW/cm<sup>2</sup> expressed as the power of the electromagnetic radiation that strikes the surface per unit area.

TiO<sub>2</sub> is a semiconductor with an energy gap equal to EG = 3-3.3 eV, the energy required varies with the allotropic form used. Anyway, if TiO<sub>2</sub> is irradiated with photons of energy greater than EG (i.e. wavelength,  $\lambda \leq 390$  nm), an electron is able to overcome the energy gap and be promoted from the valence band to that of charge conduction. In this sense, the UV-A component of the natural daily sunlight is able to activate the photocatalysis of the WiWell® TiO<sub>2</sub> membrane.

The gaps in the valence band, scattered on the surface of the photocatalyst, react with the absorbed water molecules forming the hydroxyl radical (.OH) or directly with any adsorbed organic compounds. Both the hole and the hydroxyl radical can oxidize the organic molecules near the surface of the photocatalyst. The electrons promoted in the conduction band can participate in reduction processes, generally by reacting with molecular oxygen dissolved in solution, or in air, producing the superoxide radical (.O<sub>2</sub><sup>-</sup>).

The highest efficiency of the photocatalytic membrane (> 99%) is reached upon > 109,000 lux sunlight, i.e. during brightest sunlight (120,000 lux) or bright sunlight (111,000 lux) but the efficiency of bacterial removal (> 99.99%) is reached following 90 min of activation at 2000 lux, i.e. even during a complete overcast midday, as over 90% of UV-A rays are able to pass through clouds and glass windows.

#### Membrane hallmarks and safety profile

WiWell® adhesive films are composed by a mixture of titanium dioxide, colloidal silver and other nanosized components as a nanoparticulate matrix, able to lead to a self-cleaning process by exploiting and stimulating a photocatalytic process, which is fully harmless to human health. The expected half-life of this photocatalytic device is 24 ± 2 months.

In general, TiO<sub>2</sub> is considered as both an inert and safe nanomaterial, despite some controversial issue about the biotoxicity of titanium dioxide nanoparticles has been recently raised [26,27]. Neurotoxicity from TiO<sub>2</sub>, at least in experimental animals, has been observed for concentrations as low as 2.5 mg/kg body weight (bulk TiO<sub>2</sub>) [28], despite the EC<sub>50</sub> of TiO<sub>2</sub> nanosized formulation is around 5.83 mg/L [29]. However, toxicological tests on *S. cerevisiae* showed no titanium nanoparticulate toxicity even at 20,000 mg/L [30]. As outlined before, the toxicity of TiO<sub>2</sub> NPs should be negligible for our membranes. These values are extremely far from TiO<sub>2</sub> nanoparticulate leakage in the indoor environment from the WiWell® membrane, which is replaced routinely each week/month or each 6 months, depending on its use frequency.

In our study, these adhesive membranes were applied to indoor surfaces of windows, walls and inner objects, such as backseats, and exposed to daily sunlight, for at least 6 h.

#### Bioluminescence testing

In order to verify the indoor sanitization via the activation of photocatalysis, we proceeded with sampling through swabs for quantitative verification of living organic particles (mainly bacteria) on the surfaces where the product was applied, as previously described. To perform this check we used a bio-luminometer (Ensure™ Touch, Hygiene® Ultrasnap model), and an immediate response of the result was reported in a real time process. The monitoring system guarantees high sensitivity (it detects up to 0.1 femtomoles of ATP) and results in only 15 s of process time.

Considering that the cut off used in our investigation to consider as a microbe-free a surface subjected to cleaning process is RLU (Relative Luminescence Units) ≤ 20, a surface with RLU from 21 to 59 is simply cleaned, whereas RLU ≥ 60 the surface is not cleaned or dirty.

All the above tests report the quantitative counting of organic particles present on surfaces, and through the comparison with control (aforementioned reference data), resulting from the investigation, it is possible to proceed to the verification of the sanitization intervention. Direct suspensions in air were not analyzed. ATP or adenosine triphosphate is an energy molecule found in all living things, making it as a perfect biomarker of microbiological contamination, i.e. if a surface is clean (sanitized) or not. With a Hygiene® monitoring system, ATP is brought into contact with the patented reagent, which is stable in the buffered solutions of the testing device (bio-luminometer). Light is then emitted in direct proportion to the amount of ATP present in the sample (swab inserted into the bio-luminometer) providing information on the level of contamination (quantity) in seconds. Ultrasnap™ model swabs are used, a simple collection method with a stable reagent insertion that provides a fast response with precision. The bio-luminometer is provided with a CE certification and is calibrated by a specialized and authorized chemistry expert at least once a year; the swabs are purchased and supplied with batch certification and, being disposable (not reusable), do not require periodic checks.

#### Statistics

Statistics with mean ± standard deviation (SD) used an ANOVA (Tukey's post hoc) for evaluating significance at p < 0.05 and box plot for graphics (Sigma plot 14.0).

#### Results and discussion

Fig. 3 shows the RLU values in three different days on a parked bus undergoing a routine cleaning process with sanitizing chemicals early in the morning. A significant difference can occur, depending on the cleaning modality, time, climatic conditions and so on. This variability was observed also upon working bus (sampling performed at 3 p.m., the bus work-in scheduled at 9 a.m.). Highest RLU values were observed in steering wheel (218 RLU, 594 RLU) and passenger seat (1214 RLU, 566 RLU, 294 RLU).

When the photocatalytic films were applied, the RLU values dropped down drastically within the sanitization cut offs (Fig. 3), aside from any different outdoor and/or indoor climatic condition, number of people, length of travelling.

Fig. 4 summarizes five different cases of cumulated data collected in different season times and different bus routes. The reduction of RLU is indicated in Table 1.

Indoor sanitization via the WiWell® films allowed a reduction of RLU widely ≤ 20 RLU, within the scheduled time (9 a.m.-3 p.m.) of usually working buses, reaching a reduction percentage of 94.7% (≈ 95%) as median, much higher than chemical sanitization (≈ 40%). RT-PCR molecular swabs on surfaces at the peak (3.8 ± 2.1 SD days) for testing SARS-CoV2 at the University labs gave negative results (≤ 150 copies/ml) [31,32].

Our results, using surface-spot swab sampling, carried out directly on

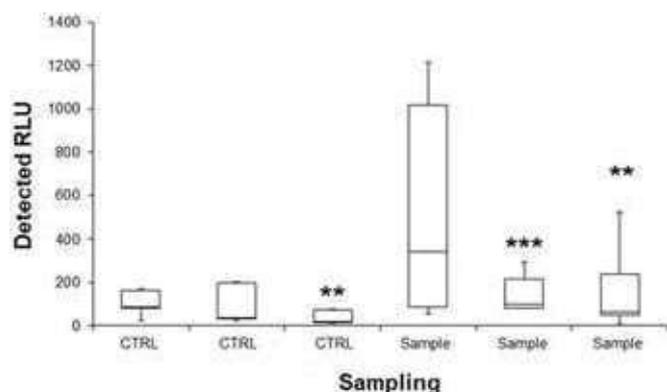


Fig. 3. Blank and cleaned samples in the research study described. Statistics comparisons via ANOVA /Tukey's post hoc) give  $p < 0.01$  (\*\*) or  $p < 0.001$  (\*\*\*). Red asterisks: outliers.

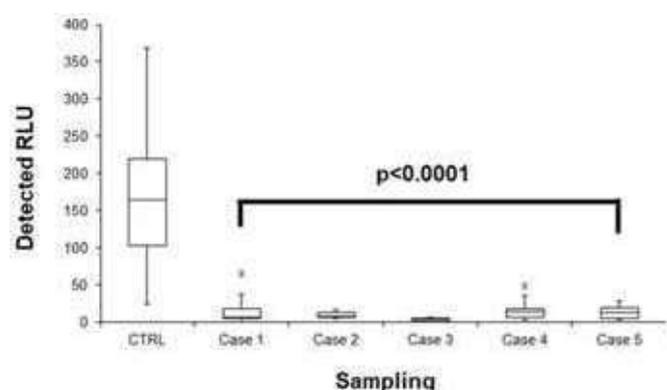


Fig. 4. Data plotted about the use of the WiWell® membrane. Case 1: Data from the first two weeks April 2019 (daily sunlight mostly overcast and rainy); Case 2: First week June 2019 (bright sunlight), Case 3: Last week June 2019 (bright sunlight); Case 4: First week September 2019 (bright sunlight/overcast); Case 5: Last week September 2019 (overcast/bright sunlight). Red asterisks: outliers.

Table 1

. WiWell® TiO<sub>2</sub> membrane performance in RLU

Label	CTRL	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Min	25	0	5	0	3	3
Q1	102.5	5	6	1.5	6.75	4.75
Median	165	6	7	4	14	12.5
Q3	219.25	18	13	5	18.25	19.5
Max	369	65	17	6	49	28
IQR	116.75	13	7	3.5	11.5	14.75
Upper outliers	0	1	0	0	1	0
Lower outliers	0	0	0	0	0	0

Q1 = first quartile; Q3: third quartile; IQR = interquartile range

the surfaces of the films, can confirm the activation of photocatalysis which resulted in an increase in the level of sanitization of the inner surfaces, which are an important contributing cause in the spread of microbes when not enough and correctly sanitized and frequently used [12]. The reduction working of TiO<sub>2</sub> WiWell® membranes lasted for more than a week, in our experimental conditions ( $9.7 \pm 1.2$  SD days).

Only in a specific spot, "spot two", higher RLU levels than normal have been detected. The reason for this, with high probability, is that this spot is located in a hidden and shadowed position so the photocatalysis activation is delayed, so resulting in some outlier in our collected data. Given the results of the swab samples, made directly on the surfaces of the films, we can confirm the activation of photocatalysis

of WiWell® TiO<sub>2</sub> films, earning an increased level of sanitization of the internal surfaces and ensuring a microbial-free indoor environment.

## Conclusions

The WiWell® (WiGlass™) TiO<sub>2</sub> membrane exhibited particularly effectiveness in reducing microbial contamination, ensuring microbe-free indoor environments and allowing people to travel safe and healthy in North Eastern Italian public buses.

## References

- [1] J Shen, H Duan, B Zhang, J Wang, JS Ji, J Wang, L Pan, X Wang, K Zhao, B Ying, S Tang, J Zhang, C Liang, H Sun, Y Lv, Y Li, T Li, L Li, H Liu, L Zhang, L Wang, X. Shi, Prevention and control of COVID-19 in public transportation: experience from China, *Environ. Pollut.* 266 (Pt 2) (2020 Nov), 115291.
- [2] COVID-19 Emergency Response Key Places Protection and Disinfection Technology Team, Chinese Center for Disease Control and Prevention. [Disinfection guideline of public transport during COVID-19 outbreak], *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi* 54 (4) (2020 Apr 6) 344–346.
- [3] K Dhama, SK Patel, R Kumar, R Masand, J Rana, MI Yattoo, R Tiwari, K Sharun, RK Mohapatra, S Natesan, M Dhawan, T Ahmad, TB Emran, YS Malik, H. Harapan, The role of disinfectants and sanitizers during COVID-19 pandemic: advantages and deleterious effects on humans and the environment, *Environ Sci Pollut Res Int* 28 (26) (2021 Jul) 34211–34228.
- [4] MV Roldán, P de Oña, Y Castro, A Durán, P Faccendini, C Lagier, R Grau, NS. Pellegrini, Photocatalytic and biocidal activities of novel coating systems of mesoporous and dense TiO<sub>2</sub>-anatase containing silver nanoparticles, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 43 (2014 Oct) 630–640, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.053>.
- [5] W Su, SS Wei, SQ Hu, JX. Tang, Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol, *J Hazard Mater* 172 (2-3) (2009 Dec 30) 716–720.
- [6] K Kothlao, W Pakade, F Mtunzi, R. Moutloali, Preparation and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> modified polyethersulfone (PES) membranes for potential applications in water treatment, in: *Chemistry for a Clean and Healthy Planet, ICPAC: International Conference on Pure and Applied Chemistry*, Springer, The Netherlands, Sept 2019, pp. 331–349.
- [7] Z Habib, SJ Khan, NM Ahmad, HMA Shahzad, Y Jamal, I. Hashmi, Antibacterial behaviour of surface modified composite polyamide nanofiltration (NF) membrane by immobilizing Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Environ Technol* 41 (28) (2020 Dec) 3657–3669.
- [8] K Sunada, T Watanabe, K. Hashimoto, Bactericidal activity of copper-deposited TiO<sub>2</sub> thin film under weak UV light illumination, *Environ Sci Technol* 37 (20) (2003 Oct 15) 4785–4789.
- [9] A Kubacka, MS Diez, D Rojo, R Bargiela, S Giordina, I Zapico, JP Albar, C Barbas, VA Martins dos Santos, M Fernández-García, M. Ferrer, Understanding the antimicrobial mechanism of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium, *Sci Rep* 4 (2014 Feb 19) 4134.
- [10] KA Razak, DS Che Halin, MMAB Abdullah, A Azani, MAA Mohd Salleh, N Mahmed, V Chobpattana, Self-cleaning property of Ag/TiO<sub>2</sub> Thin Film, *Mater. Sci. Forum* 1010 (2020) 397–404.
- [11] M Zhang, N Wu, J Yang, Z. Zhang, Photoelectrochemical Antibacterial Platform Based on Rationally Designed Black TiO<sub>2-x</sub> Nanowires for Efficient Inactivation against Bacteria, *ACS Appl Bio Mater.* 5 (3) (2022 Mar 21) 1341–1347.
- [12] WQ Wu, YF Xu, HY Chen, DB Kuang, CY. Su, Solution-processed Anatase Titania nanowires: from hyperbranched design to optoelectronic applications, *Acc Chem Res* 52 (3) (2019 Mar 19) 633–644.
- [13] J He, A Kumar, M Khan, IMC. Lo, Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO<sub>2</sub> composites to challenges of water characteristics and strategic solutions, *Sci Total Environ* 758 (2021 Mar 1), 143953.
- [14] F Galiano, X Song, T Marino, M Boerrigter, O Saoncella, S Simone, M Faccini, C Chaumette, E Drioli, A. Figoli, Novel photocatalytic PVDF/Nano-TiO<sub>2</sub> hollow fibers for environmental remediation, *Polymers (Basel)* 10 (10) (2018 Oct 12) 1134.
- [15] AM Nasir, N Awang, SK Hubadillah, et al., A review on the potential of photocatalysis in combatting SARS-CoV-2 in wastewater, *Journal of Water Process Engineering* 42 (2021), 102111, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102111>.
- [16] J Prakash, J Cho, JK. Mishra, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanomaterials as potential antimicrobial and antiviral agent. Scope against blocking the SARS-CoV2 spread, *Micro and Nano Engineer* 14 (2022), 100100.
- [17] R Nakano, A Yamaguchi, K Sunada, T Nagai, A Nakano, Y Suzuki, H Yano, H Ishiguro, M. Miyayuchi, Inactivation of various variant types of SARS-CoV-2 by indoor-light-sensitive TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst, *Sci Rep* 12 (1) (2022 Apr 14) 5804.
- [18] K Moelling, F. Broecker, Air microbiome and pollution: composition and potential effects on human health, including SARS coronavirus infection, *J Environ Public Health* 2020 (2020 May 28), 1646943.
- [19] P Kumar, MA Kausar, AB Singh, R. Singh, Biological contaminants in the indoor air environment and their impacts on human health, *Air Qual Atmos Health* 14 (11) (2021) 1723–1736.

- [20] SJK Hussey, J Purves, N Allcock, VE Fernandes, PS Monks, JM Ketley, PW Andrew, JA. Morrissey, Air pollution alters *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus pneumoniae* biofilms, antibiotic tolerance and colonisation, *Environ Microbiol* 19 (5) (2017 May) 1868–1880.
- [21] T Kotilainen, PJ Aphalo, CC Brelsford, H Book, S Devraj, A Heikkila, R Hernandez, A Kylling, AV Lindfors, TM. Robson, Patterns in the spectral composition of sunlight and biologically meaningful spectral photon ratios as affected by atmospheric factors, *Agricult Forest Meteorol* 291 (2020), 108041.
- [22] R Molinari, C Lavorato, P. Argurio, The evolution of photocatalytic membrane reactors over the last 20 years. A state of the art perspective, *Catalysts* 11 (2021) 775–819.
- [23] SM Hussain, KL Hess, JM Gearhart, KT Geiss, JJ. Schlager, *In vitro* toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells, *Toxicol In Vitro* 19 (7) (2005 Oct) 975–983.
- [24] B Sha, W Gao, Y Han, S Wang, J Wu, F Xu, T. Lu, Potential application of titanium dioxide nanoparticles in the prevention of osteosarcoma and chondrosarcoma recurrence, *J Nanosci Nanotechnol* 13 (2) (2013 Feb) 1208–1211.
- [25] DB Warheit, EM. Donner, Risk assessment strategies for nanoscale and fine-sized titanium dioxide particles: recognizing hazard and exposure issues, *Food Chem Toxicol* (2015 Nov; 85) 138–147.
- [26] M Skocaj, M Filipic, J Petkovic, S. Novak, Titanium dioxide in our everyday life: is it safe? *Radiol Oncol* 45 (4) (2011 Dec) 227–247.
- [27] F Grande, P. Tucci, Titanium dioxide nanoparticles: a risk for human health? *Mini Rev Med Chem* 16 (9) (2016) 762–769.
- [28] Y Ze, R Hu, X Wang, X Sang, X Ze, B Li, J Su, Y Wang, N Guan, X Zhao, S Gui, L Zhu, Z Cheng, J Cheng, L Sheng, Q Sun, L Wang, F. Hong, Neurotoxicity and gene-expressed profile in brain-injured mice caused by exposure to titanium dioxide nanoparticles, *J Biomed Mater Res A* 102 (2) (2014 Feb) 470–478.
- [29] V Aruoja, HC Dubourguier, K Kasemets, A. Kahru, Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Sci Total Environ* 407 (4) (2009 Feb 1) 1461–1468.
- [30] K Kasemets, A Ivask, HC Dubourguier, A. Kahru, Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Toxicol In Vitro* 23 (6) (2009 Sep) 1116–1122.
- [31] T Moreno, RM Pintó, A Bosch, N Moreno, A Alastuey, MC Minguillón, E Anfruns-Estrada, S Guix, C Fuentes, G Buonanno, L Stabile, L Morawska, X. Querol, Tracing surface and airborne SARS-CoV-2 RNA inside public buses and subway trains, *Environ Int* 147 (2021 Feb), 106326.
- [32] Ryosuke Matsuura, Chie-Wen Lo, Satoshi Wada, Junichi Somei, Heihachiro Ochiai, Takeharu Murakami, et al., SARS-CoV-2 disinfection of air and surface contamination by TiO<sub>2</sub> photocatalyst-mediated damage to viral morphology, RNA, and protein, *Viruses* 13 (5) (2021) 942, <https://doi.org/10.3390/v13050942>.

Tirelli Umberto<sup>a</sup>, Luca Berto<sup>b</sup>, Salvatore Chirumbolo<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Tirelli Clinical Group, Pordenone, Italy

<sup>b</sup> Material Chemical Expert Labs, Treviso, Italy

<sup>c</sup> Department of Neurosciences, Biomedicine and Movement Sciences, Unit of Human Anatomy, University of Verona, Strada Le Grazie 9, Verona 37134, Italy

\* Corresponding author.

E-mail address: [salvatore.chirumbolo@univr.it](mailto:salvatore.chirumbolo@univr.it) (S. Chirumbolo).

# Relazioni scientifiche

APERTO



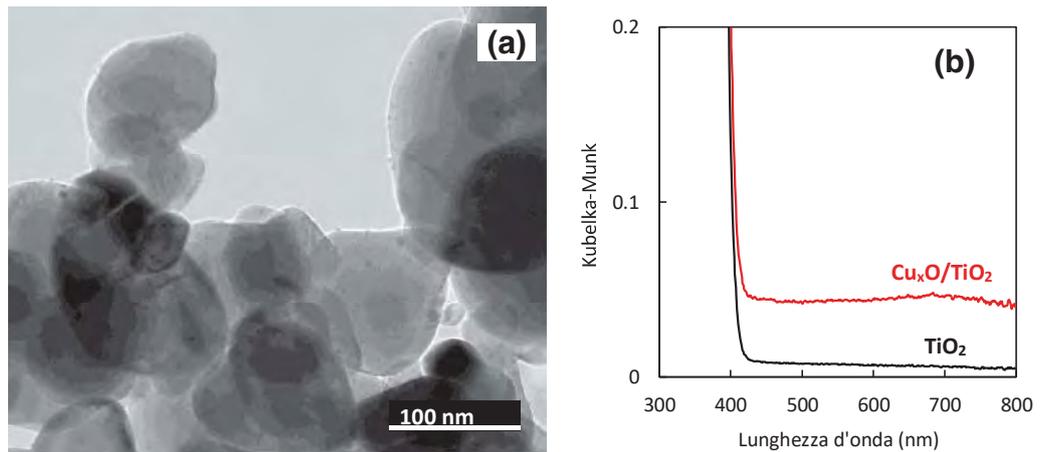
## Inattivazione di diverse varianti di SARS-CoV-2 mediante fotocatalizzatori a base di $\text{TiO}_2$ sensibili alla luce da interni

Ryuichi Nakano<sup>1</sup>, Akira Yamaguchi<sup>2</sup>, Kayano Sunada<sup>3</sup>, Takeshi Nagai<sup>3</sup>, Akiyo Nakano<sup>1</sup>, Yuki Suzuki<sup>1</sup>, Hisakazu Yano<sup>1</sup>, Hitoshi Ishiguro<sup>3</sup> e Masahiro Miyauchi<sup>2</sup>

I fotocatalizzatori sono materiali promettenti per i rivestimenti antivirali allo stato solido destinati a proteggere dalla diffusione della malattia pandemica provocata dal coronavirus (COVID-19). Questo articolo riferisce che i nanocluster di ossido di rame innestati con biossido di titanio ( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ) hanno inattivato il virus della sindrome respiratoria acuta grave da coronavirus 2 (SARS-CoV-2), compresa la sua variante Delta, anche in condizioni di oscurità e lo hanno ulteriormente inattivato sotto l'illuminazione di una lampadina fluorescente bianca. Per studiarne il meccanismo di inattivazione, la denaturazione delle proteine spike del SARS-CoV-2 è stata esaminata mediante elettroforesi su gel di poliacrilammide in presenza di sodio dodecil-solfato (SDS-PAGE) e saggio di immunoassorbimento enzimatico (ELISA). Oltre alle proteine spike, la frammentazione degli acidi ribonucleici nel SARS-CoV-2 è stata analizzata mediante la reazione a catena della polimerasi quantitativa con trascrizione inversa in tempo reale (RT-qPCR). Di conseguenza, sia le proteine che gli RNA del virus SARS-CoV-2 sono stati danneggiati dal fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  anche in condizioni di oscurità e sono stati ulteriormente danneggiati con l'illuminazione di una lampada fluorescente bianca. Sulla base dell'attuale meccanismo antivirale, il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sarà efficace nell'inattivare altri potenziali ceppi mutanti del SARS-CoV-2. Il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  può quindi essere utilizzato per ridurre il rischio di infezione da COVID-19 in un ambiente interno, dove l'illuminazione viene accesa durante il giorno e spenta durante la notte.

La nuova malattia da coronavirus (COVID-19) è scoppiata nel 2019<sup>1,2</sup>. Questa malattia di dimensioni pandemiche è causata dall'infezione del virus della sindrome respiratoria acuta grave coronavirus 2 (SARS-CoV-2), principalmente attraverso la trasmissione per via aerea di goccioline e/o aerosol prodotti da persone infette<sup>3</sup>. Oltre al rischio di contatto tra persone, il virus SARS-CoV-2 è stato rilevato anche sulle superfici di oggetti in luoghi pubblici come gli ospedali<sup>4</sup>. Pertanto, le sostanze chimiche e/o i materiali antivirali sono utili per proteggere dalla diffusione della SARS-CoV-2. Infatti, l'alcol<sup>5</sup>, il perossido di idrogeno<sup>6</sup> e l'acido ipocloroso<sup>7</sup> sono stati ampiamente utilizzati per inattivare i batteri e/o i virus sulle superfici di vari oggetti, come tavoli, pavimenti, corrimano, pannelli a sfioramento/ pulsanti e mobili. Queste sostanze chimiche inattivano i virus denaturando le loro proteine<sup>8</sup> tuttavia, il loro effetto antivirale non si mantiene a lungo termine a causa della loro evaporazione e/o dissipazione. Al contrario, i composti antivirali allo stato solido sono utili per la loro robustezza e per la possibilità di essere utilizzati come materiali di rivestimento<sup>9</sup>. Ad esempio, Ito et al.<sup>10</sup> hanno riportato l'inattivazione della SARS-CoV-2 da parte di nanoparticelle di molibdato di cerio. Tra questi vari materiali antibatterici e antivirali allo stato solido, i fotocatalizzatori a base di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) sono promettenti per le loro proprietà non tossiche, economiche (abbondanti), chimicamente e/o termicamente stabili<sup>11-13</sup> e il loro effetto antivirale può essere mantenuto in modo continuo con l'illuminazione della luce ultravioletta (UV)<sup>14-16</sup>. I fori fotogenerati nella banda di valenza del  $\text{TiO}_2$  hanno un forte potere ossidante per la decomposizione delle molecole organiche; pertanto, i componenti virali come le proteine di superficie possono essere ossidati tramite l'irradiazione UV, con conseguente inattivazione del virus. Recentemente è stato riportato che il  $\text{TiO}_2$  è in grado di inattivare la SARS-CoV-2 attraverso un processo fotocatalitico<sup>17,18</sup> tuttavia, il  $\text{TiO}_2$  può funzionare solo in presenza di luce UV, difficilmente contenuta in un normale apparecchio per illuminazione. Poiché le infezioni virali si verificano principalmente in ambienti chiusi dove si riuniscono molte persone, è necessario utilizzare un fotocatalizzatore antivirale sensibile alla luce visibile. Si noti anche che l'illuminazione viene solitamente spenta durante la notte; pertanto, la proprietà antivirale prolungata dei fotocatalizzatori in condizioni di oscurità è un requisito importante per il loro utilizzo pratico.

<sup>1</sup>Department of Microbiology and Infectious Diseases, Nara Medical University, Kashihara, Nara 634-8521, Giappone. <sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8552, Giappone. <sup>3</sup>Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC), Kawasaki, Kanagawa 210-0821, Giappone. ✉email: rnakano@naramed-u.ac.jp; pg-ishiguro@newkast.or.jp; mmiyauchi@ceram.titech.ac.jp



**Figura 1.** Caratterizzazione di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . **(a)** Immagine TEM di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  e **(b)** spettri UV-Vis di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (linea rossa) e  $\text{TiO}_2$  originario (linea nera). Come asse verticale degli spettri di assorbimento è stata utilizzata la funzione Kubelka-Munk, basata sui dati grezzi degli spettri di riflettanza diffusa.

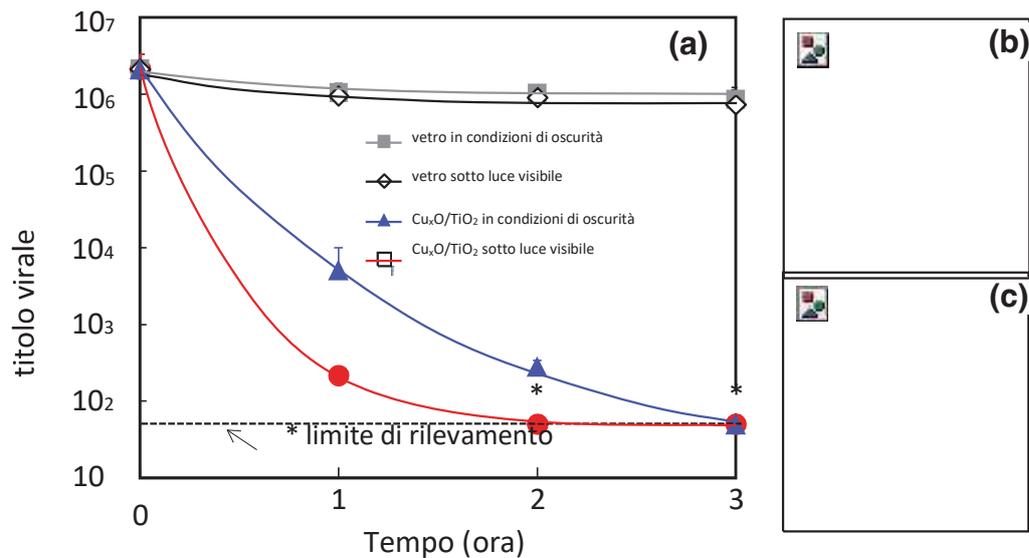
Nel presente studio, ci siamo concentrati sulla combinazione di  $\text{TiO}_2$  e ossido di rame come composto antivirale, anche se entrambi non sono cataliticamente attivi sotto l'irradiazione oscura o della luce visibile<sup>19-21</sup>. Secondo i precedenti studi sperimentali, sia il  $\text{TiO}_2$  che il  $\text{CuO}$  non inattivano bene i batteri in condizioni di oscurità<sup>19,20</sup>. Sotto l'irradiazione di luce UV, il  $\text{TiO}_2$  può inattivare virus e/o batteri<sup>20</sup> mentre il  $\text{CuO}$  non è fotocataliticamente attivo a causa della sua banda di valenza poco profonda<sup>21</sup>. In altre parole, né il  $\text{TiO}_2$  né il  $\text{CuO}$  funzionano bene sotto l'irradiazione oscura e/o visibile. Nel presente studio, tuttavia, ci sono due punti chiave per lo sviluppo di un materiale antivirale attivo in ambienti chiusi. In primo luogo, combiniamo il  $\text{TiO}_2$  con il  $\text{CuO}$  per ottenere una sensibilità alla luce visibile grazie al meccanismo di trasferimento di carica interfacciale<sup>22,23</sup>. In secondo luogo, abbiamo introdotto specie  $\text{Cu(I)}$  nei nanocluster  $\text{CuO}$  risultanti in  $\text{Cu}_x\text{O}$  per ottenere un'efficace proprietà antivirale anche in condizioni di oscurità, poiché le specie  $\text{Cu(I)}$  funzionano come siti attivi per le funzioni antibatteriche e antivirali<sup>20,24,25</sup>. Recentemente, il nostro gruppo ha sviluppato un fotocatalizzatore antivirale/antibatterico sensibile alla luce visibile basato su  $\text{TiO}_2$  innestato su nanocluster di ossido di rame ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $1 < x < 2$ )<sup>25-27</sup>. I nanocluster  $\text{Cu}_x\text{O}$  sono composti da un ossido a valenza mista, in cui sono presenti specie  $\text{Cu(I)}$  e  $\text{Cu(II)}$ . La specie  $\text{Cu(II)}$  nel  $\text{Cu}_x\text{O}$  contribuisce alla reazione di fotocatalisi guidata dalla luce visibile, mentre la specie  $\text{Cu(I)}$  svolge un ruolo cruciale nella denaturazione delle proteine del virus, causando l'inattivazione in condizioni di oscurità. Tuttavia, questi studi precedenti hanno esaminato le loro proprietà antivirali utilizzando il batteriofago  $\text{Q}\beta$  senza involucro, che è una struttura diversa da quella del SARS-CoV-2 (con involucro). Vale la pena di studiare la proprietà fotocatalitica antivirale non solo contro il ceppo wild-type ma anche contro diversi tipi di varianti del SARS-CoV-2 con uno studio approfondito del meccanismo antivirale. Ad esempio, la variante Delta del SARS-CoV-2 si diffonde più velocemente rispetto al ceppo wild-type<sup>28</sup> e la variante mutata Omicron è emersa di recente con una maggiore trasmissibilità<sup>29,30</sup>.

Qui riportiamo l'inattivazione del virus SARS-CoV-2 da parte del fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  anche in condizioni di oscurità; inoltre, le sue efficienti prestazioni anti-SARS-CoV-2 sono state raggiunte sotto una lampadina fluorescente bianca filtrata con un filtro UV. Il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha inattivato non solo il ceppo wild-type ma anche le varianti Alpha, Beta, Gamma e Delta. Poiché le proteine spike svolgono un ruolo importante nell'infezione da SARS-CoV-2, il presente studio esamina attentamente la denaturazione delle proteine spike nel virus SARS-CoV-2 mediante elettroforesi su gel di poliacrilammide in presenza di sodio dodecil-solfato (SDS-PAGE) e saggio di immunoassorbimento enzimatico (ELISA)<sup>31</sup>. Il virus SARS-CoV-2 ha un involucro esterno, che comprende proteine spike disposte in modo disordinato che sono fondamentali per la fusione con le cellule umane<sup>32</sup>. Oltre alle proteine, gli acidi ribonucleici (RNA) dei virus sono essenziali per generare loro copie nelle cellule umane<sup>33</sup>. Pertanto, il presente studio analizza anche la deframmentazione degli RNA del SARS-CoV-2 da parte del fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  utilizzando una tecnica di reazione a catena della polimerasi quantitativa di trascrizione inversa in tempo reale (RT-qPCR). Discutiamo attentamente il meccanismo di inattivazione del SARS-CoV-2 da parte del fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  in condizioni di luce e oscurità.

## Risultati

**Caratterizzazione e attività fotocatalitica di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ .** I nanocluster di  $\text{Cu}_x\text{O}$  sono stati facilmente innestati sulla polvere di  $\text{TiO}_2$  con un semplice metodo di impregnazione basato su una precedente relazione<sup>25</sup>. In breve, la polvere di  $\text{TiO}_2$  di rutilo è stata dispersa in una soluzione acquosa di cloruro di rame ( $\text{CuCl}_2$ ) sotto agitazione a  $90^\circ\text{C}$ , quindi sono stati aggiunti idrossido di sodio e glucosio per ridurre le specie  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$ . Dopo il lavaggio, la filtrazione e l'essiccazione, si è ottenuta una polvere di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . Per la valutazione antivirale, la polvere di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è stata rivestita su un substrato di vetro.

La figura 1a mostra un'immagine di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . La dimensione della polvere di  $\text{TiO}_2$  variava da circa 100 a 200 nm, e su questa sono stati innestati piccoli nanocluster di  $\text{Cu}_x\text{O}$  di pochi nanometri.



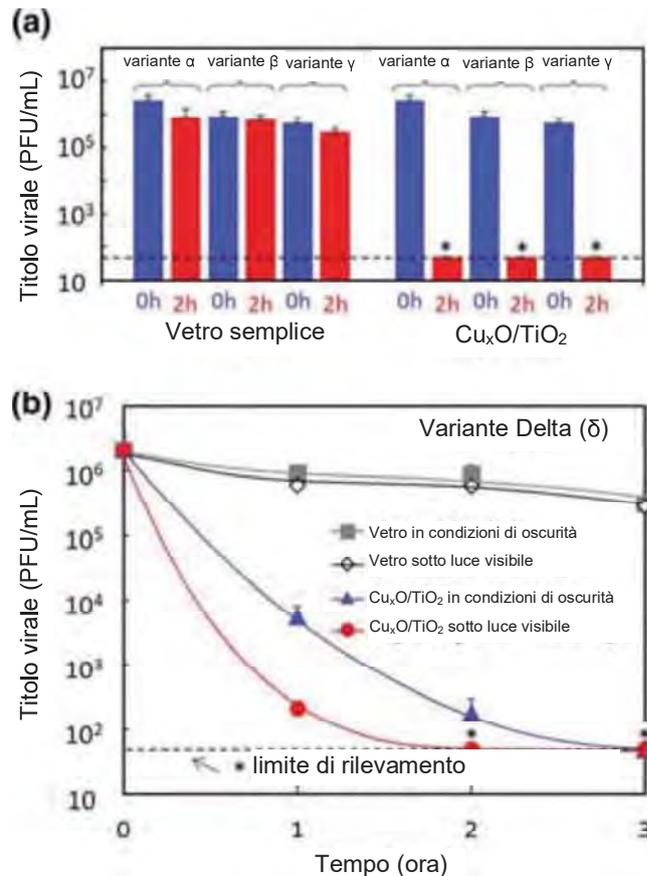
**Figura 2.** Inattivazione del ceppo wild-type di SARS-CoV-2 mediante fotocatalizzatore. **(a)** variazioni del titolo virale di SARS-CoV-2 (ceppo wild-type, 2019-nCoV JPN/TY/WK-521) per ogni condizione, **(b)** fotografia delle placche virali infettate da SARS-CoV-2 su un substrato di vetro semplice sotto irradiazione di luce visibile e **(c)** fotografia delle placche virali infettate da SARS-CoV-2 su fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sotto irradiazione di luce visibile. Le macchie bianche nelle foto indicano il virus SARS-CoV-2 attivo. L'irradiazione con luce visibile è stata effettuata utilizzando una lampada a fluorescenza bianca la cui luce è stata fatta passare attraverso un filtro UV con un'intensità luminosa di 1000 lx. I segni di asterisco (\*) e la linea tratteggiata nel pannello **(a)** indicano il limite di rilevamento del virus.

Il nostro spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDS) dotato di un'apparecchiatura TEM, l'immagine da un microscopio elettronico a scansione (SEM) con la relativa mappatura EDS e il modello di diffrazione a raggi X (XRD) hanno indicato che i piccoli nanocluster innestati erano composti da ossido di rame amorfo (vedi Fig. 1-3 supplementare).

La figura 1b mostra gli spettri di assorbimento ultravioletto-visibile (UV-Vis) di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  semplice. Il  $\text{TiO}_2$  semplice assorbe la luce UV al di sotto dei 400 nm, il che è attribuito alla transizione da banda a banda del  $\text{TiO}_2$ . D'altra parte, il  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  presenta un'ampia banda di luce visibile. La banda di assorbimento nell'intervallo 400-500 nm è assegnata al trasferimento di carica interfacciale (IFCT) dalla banda di valenza del  $\text{TiO}_2$  all'orbitale non occupato della specie  $\text{Cu}(\text{II})^{22,23}$ , il che è stato confermato dalla nostra analisi di risonanza di spin elettronico (ESR) in situ sotto irradiazione luminosa (vedi Fig. 4 aggiuntiva). Inoltre, l'assorbimento nell'intervallo 500-600 nm deriva dalla transizione da banda a banda nel  $\text{Cu}_x\text{O}$ , mentre l'assorbimento oltre i 650 nm è assegnato alla transizione d-d della specie  $\text{Cu}(\text{II})^{34}$ . Secondo una precedente relazione, la transizione IFCT indotta dall'irradiazione con luce blu (circa 400-500 nm) ha contribuito solo all'attività di ossidazione fotocatalitica tra le bande di assorbimento della luce visibile osservate<sup>25</sup>. Infatti, l'attuale  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha mostrato un'attività fotocatalitica alla luce blu, mentre il  $\text{TiO}_2$  incontaminato non ha mostrato alcuna attività alla stessa luce blu (vedi Fig. 5a supplementare). Il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è stato in grado di ossidare completamente le molecole gassose di 2-propanolo in anidride carbonica sotto l'irradiazione con luce visibile (Fig. 5b supplementare). Grazie al suo forte potere ossidante, il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  dovrebbe avere un'elevata funzione antivirale. Inoltre, la sua attività antivirale in condizioni di oscurità è stata esaminata e discussa di seguito.

**Inattivazione del SARS-CoV-2.** L'attività fotocatalitica antivirale di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  contro il virus SARS-CoV-2 è stata valutata con il metodo riportato nel nostro precedente studio<sup>15</sup>. La figura 2a mostra le proprietà di inattivazione del virus SARS-CoV-2 del ceppo wild-type in condizioni di irradiazione al buio e con luce visibile. L'irradiazione con luce visibile è stata effettuata utilizzando una lampadina a fluorescenza bianca commerciale (vedere lo spettro nella Fig. 6 supplementare), solitamente utilizzata come apparecchio di illuminazione per interni. Per l'irradiazione luminosa, la regione UV è stata filtrata con un filtro ottico e l'intensità della luce è stata impostata a 1000 lx. Abbiamo analizzato le proprietà antivirali del substrato di vetro senza fotocatalizzatore come gruppo di controllo e abbiamo scoperto che il titolo virale sul vetro non diminuiva in condizioni di irradiazione al buio e alla luce visibile. Al contrario, il titolo virale sul fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è diminuito drasticamente anche in condizioni di oscurità. Dopo 3 ore di esposizione a  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  in condizioni di oscurità, il titolo virale è diminuito fino al limite di rilevamento. Inoltre, la proprietà antivirale del fotocatalizzatore è stata migliorata sotto irradiazione di luce visibile e il titolo virale è sceso al limite di rilevamento dopo sole 2 ore. In altre parole, quattro ordini di grandezza del virus sono stati inattivati dal fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  anche dopo 2 ore di normale illuminazione interna. Le figure 2b e c mostrano le fotografie delle placche di SARS-CoV-2 per il substrato di vetro e il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sotto irradiazione di luce visibile, dove i punti bianchi indicano i virus SARS-CoV-2 attivi. Queste foto dimostrano anche le efficienti proprietà fotocatalitiche antivirali del nostro fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ .

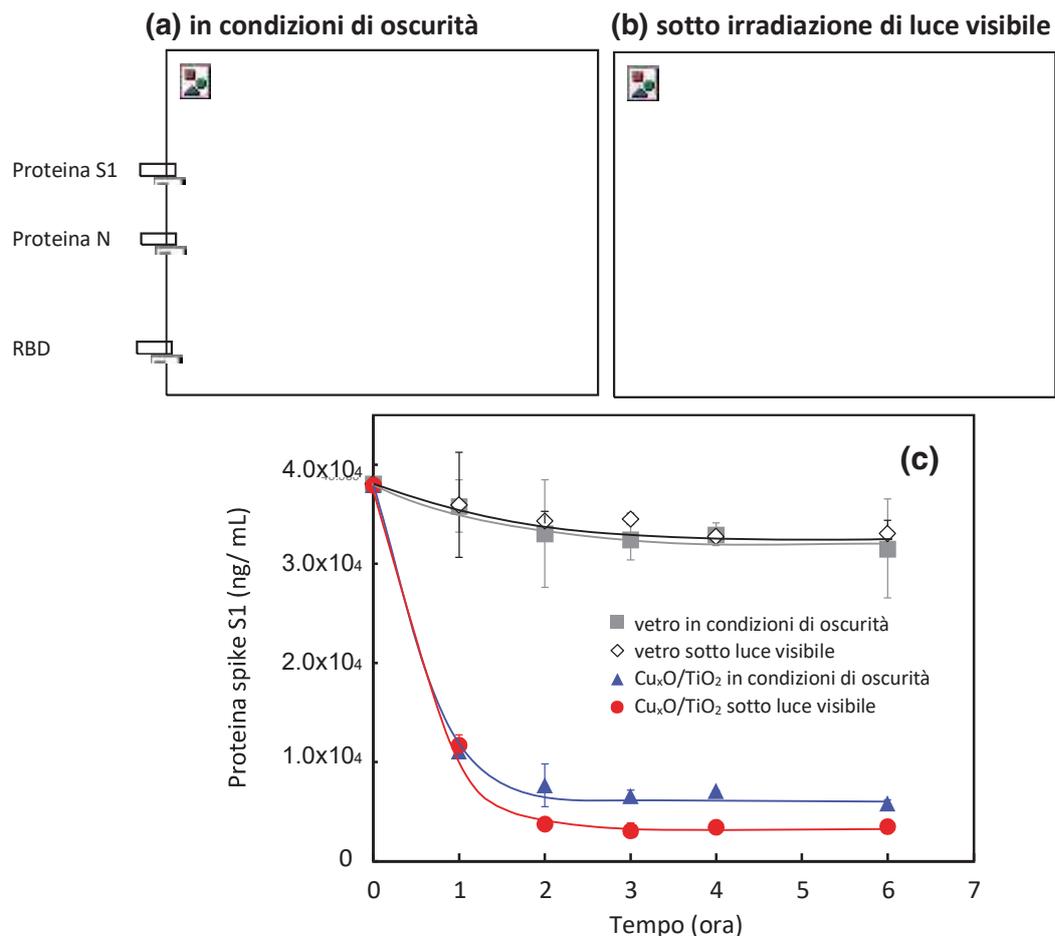
Oltre al ceppo wild-type di SARS-CoV-2, abbiamo studiato le proprietà di inattivazione di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  rispetto alle varianti Alfa ( $\alpha$ ), Beta ( $\beta$ ), Gamma ( $\gamma$ ) e Delta ( $\delta$ ). La figura 3a mostra il titolo virale delle varianti Alfa, Beta e Gamma su vetro semplice e su campione rivestito di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . Il titolo virale è stato esaminato prima dell'irradiazione luminosa (in condizioni di oscurità) e dopo l'irradiazione con luce visibile per 2 ore.



**Figura 3.** Inattivazione di vari tipi di varianti. **(a)** variazioni del titolo virale delle varianti Alfa ( $\alpha$ ), Beta ( $\beta$ ) e Gamma ( $\gamma$ ) in caso di irradiazione con luce visibile per 0 e 2 ore e **(b)** variazioni del titolo virale della variante Delta ( $\delta$ ). L'irradiazione con luce visibile è stata effettuata utilizzando una lampada a fluorescenza bianca la cui luce è stata fatta passare attraverso un filtro UV con un'intensità luminosa di 1000 lx. I segni di asterisco (\*) e le linee tratteggiate nei pannelli indicano il limite di rilevamento dei virus.

Analogamente al ceppo wild-type di SARS-CoV-2 mostrato nella Fig 2, il  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha disinfettato quattro ordini di diverse varianti sotto irradiazione di luce visibile. La figura 3b mostra la disinfezione della variante Delta, che di recente sta causando picchi critici in vari paesi<sup>28</sup>. È da notare che il titolo virale della variante Delta è diminuito fino al limite di rilevazione solo dopo 2 ore di esposizione al fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sotto irradiazione di luce visibile e dopo 3 ore di esposizione in condizioni di oscurità. In precedenza, Uema et al. hanno riportato le proprietà anti-SARS-CoV-2 di un fotocatalizzatore a base di triossido di tungsteno ( $\text{WO}_3$ )<sup>35</sup>, che però non ha funzionato bene in condizioni di oscurità. In questa relazione, il titolo virale si è ridotto di soli due ordini di grandezza dopo 3 ore di irradiazione con luce bianca a 3000 lx, molto più forte delle attuali condizioni di illuminazione. Il fotocatalizzatore a base di  $\text{TiO}_2$  utilizzato in questo studio presenta un vantaggio rispetto a questi studi precedenti grazie alle sue proprietà anti-SARS-CoV-2 più efficienti sotto irradiazione di luce visibile. Inoltre, il nostro materiale a base di  $\text{TiO}_2$  è chimicamente più stabile in condizioni alcaline e acide ed è più economico dei fotocatalizzatori a base di  $\text{WO}_3$ . Inoltre, il presente  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  mostra un'efficiente attività antivirale anche in condizioni di oscurità, mentre la maggior parte dei fotocatalizzatori riportati non funziona in condizioni di oscurità. In precedenza abbiamo studiato il meccanismo antivirale di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  utilizzando come virus il batteriofago Q $\beta$  senza involucro. È noto che le sostanze organiche contenute nel batteriofago Q $\beta$  vengono ossidate in anidride carbonica, causando l'inattivazione dei virus sotto irradiazione di luce visibile. Inoltre, le specie di  $\text{Cu}(\text{I})$  nei nanocluster di  $\text{Cu}_x\text{O}$  causano la denaturazione delle proteine anche in condizioni di oscurità, grazie al forte adsorbimento tra le proteine e il  $\text{Cu}_x\text{O}$ <sup>27</sup>. Sunada et al.<sup>20,24</sup> hanno studiato il meccanismo antivirale degli ossidi di rame e hanno scoperto che la proprietà di inattivazione delle specie  $\text{Cu}(\text{I})$  è dovuta alla loro proprietà allo stato solido di adsorbire fortemente le proteine, piuttosto che alla generazione di specie reattive dell'ossigeno o di ioni di rame lisciviati. Questi studi precedenti hanno utilizzato il batteriofago Q $\beta$  senza involucro per i loro studi sul meccanismo; pertanto, abbiamo analizzato attentamente la denaturazione sia delle proteine spike che degli acidi ribonucleici (RNA) nel SARS-CoV-2 utilizzando analisi SDS-PAGE, ELISA e RT-qPCR, come presentato nella prossima sezione.

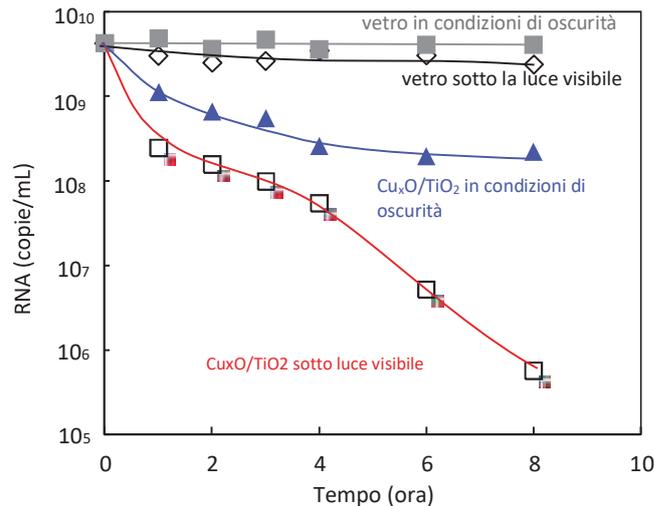
**Danno delle proteine spike e degli RNA nei virus SARS-CoV-2.** Studi precedenti hanno riportato che le glicoproteine S (Spike) del coronavirus promuovono l'ingresso nelle cellule e sono il principale bersaglio degli anticorpi<sup>31</sup>. Le Figure 4a e b mostrano i risultati dell'analisi SDS-PAGE per il  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  e il vetro semplice in condizioni di oscurità (a) e sotto irradiazione di luce visibile (b).



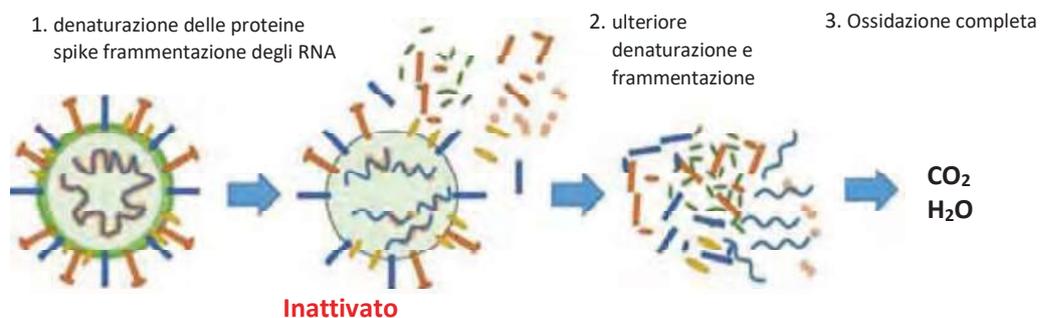
**Figura 4.** Analisi delle proteine del SARS-CoV-2 mediante SDS-PAGE ed ELISA. Le proteine del SARS-CoV-2 (a) in condizioni di oscurità e (b) irradiazione di luce visibile per il substrato di vetro e il fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> sono state separate mediante SDS-PAGE. Le corsie 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h e 8 h corrispondevano rispettivamente al tempo successivo alla reazione. Risultati del test ELISA (c) sulla concentrazione della proteina SARS-CoV-2 spike S1 in condizioni di oscurità e di irradiazione di luce visibile per il substrato di vetro e il fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>. L'irradiazione con luce visibile è stata effettuata utilizzando una lampada a fluorescenza bianca la cui luce è stata fatta passare attraverso un filtro UV con un'intensità luminosa di 1000 lx.

È da notare che il segnale di banda delle proteine S1 e il dominio di legame del recettore (RBD) delle proteine S1 sono diminuiti in modo evidente dopo l'esposizione al catalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> sia in condizioni di oscurità che sotto irradiazione di luce visibile. Poiché l'RBD riconosce l'ACE2, un recettore sulla superficie delle cellule ospiti<sup>36,37</sup>, la scomparsa del segnale di RBD suggerisce una diminuzione dell'infettività del virus. Abbiamo anche valutato quantitativamente la denaturazione delle proteine spike S1 con il metodo ELISA e i risultati sono mostrati nella Fig 4c. Le proteine spike non sono state denaturate su un substrato di vetro di controllo in condizioni di luce e buio. D'altra parte, le proteine spike sono state denaturate sul fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> anche in condizioni di oscurità e la sua proprietà di denaturazione è stata ulteriormente potenziata dall'irradiazione sotto luce visibile. Questi risultati indicano che il fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> denaturalizza le proteine spike S1, che svolgono un ruolo essenziale nell'ingresso nelle cellule polmonari, anche in condizioni di oscurità e sotto irradiazione di luce visibile. In precedenza, proprietà di denaturazione simili a quelle dell'albumina, dell'emoagglutinina e della neuraminidasi sono state osservate dalle specie di Cu(I) negli ossidi di rame<sup>20,24</sup>. Secondo questi studi precedenti, la forte capacità antivirale della specie Cu(I) è dovuta alla sua forte capacità di adsorbimento verso le proteine, piuttosto che agli effetti delle specie reattive dell'ossigeno o degli ioni di rame lisciviati. Pertanto, l'efficiente attività antivirale del fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> anche in condizioni di oscurità è attribuita alla sua forte proprietà di adsorbimento che produce la denaturazione delle proteine. Le molecole di proteine sono state ulteriormente ossidate dal fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> sotto l'illuminazione della luce visibile, poiché i fori fotogenerati nella banda di valenza del TiO<sub>2</sub>, generati attraverso il trasferimento di carica interfacciale, hanno un forte potere ossidativo per la completa decomposizione in molecole di anidride carbonica, come mostrato nelle Informazioni supplementari (Fig 5).

Oltre alla denaturazione delle proteine spike, abbiamo anche analizzato la frammentazione dell'RNA del virus SARS-CoV-2 in seguito all'esposizione al nostro catalizzatore. La figura 5 mostra i cambiamenti nelle copie di RNA del SARS-CoV-2. Analogamente all'andamento del titolo virale e delle proteine spike mostrato in precedenza, anche le copie di RNA sono diminuite con l'esposizione al catalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>, anche in condizioni di oscurità. Inoltre, l'irradiazione con luce visibile del fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> ha migliorato la frammentazione degli RNA nel SARS-CoV-2. Sulla base di questi risultati, la frammentazione dell'RNA da parte del presente fotocatalizzatore contribuisce anche alla sua efficiente attività antivirale.



**Figura 5.** Analisi RT-qPCR per il gene N della SARS-CoV-2. Cambiamenti nelle copie di RNA su vetro e fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> sotto irradiazione di luce visibile o in condizioni di oscurità. L'irradiazione con luce visibile è stata effettuata utilizzando una lampada a fluorescenza bianca la cui luce è stata fatta passare attraverso un filtro UV con un'intensità luminosa di 1000 lx.



**Figura 6.** Meccanismo antivirale ipotizzato di Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>.

Il presente fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> danneggia sia le proteine spike che gli RNA della SARS-CoV-2, producendo un'efficiente inattivazione sia in condizioni di oscurità che di illuminazione interna. La variazione del numero di copie di RNA sul fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> sotto irradiazione di luce visibile ha mostrato un andamento di riduzione in due fasi (Fig. 5). La fase iniziale di riduzione (0-4 ore) procederebbe con una frammentazione simile degli RNA in condizioni di oscurità. In precedenza, Qiu et al. hanno studiato la degradazione del DNA plasmidico pBR322 superavvolto dalle specie Cu(I) presenti in Cu<sub>x</sub>O e hanno scoperto che il passaggio del DNA plasmidico dalla forma superavvolta a quella circolare aperta è stato chiaramente osservato dall'esposizione alle specie Cu(I) in Cu<sub>x</sub>O anche in condizioni di oscurità<sup>25</sup>. Pertanto, ipotizziamo che la forte capacità di adsorbimento delle specie di Cu(I) provochi la frammentazione degli RNA anche in condizioni di oscurità. D'altra parte, la seconda fase di riduzione (4-8 ore) sarebbe ulteriormente guidata dal processo di ossidazione fotocatalitica, che è in grado di ossidare le molecole organiche in molecole di acqua e anidride carbonica. Tuttavia, vorremmo sottolineare che l'ossidazione completa non è necessaria per inattivare il virus SARS-CoV-2 fino al limite di rilevamento. Come mostrato nelle Fig. 2 e 3, un tempo di esposizione di 3 ore è stato sufficiente a Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> per inattivare il SARS-CoV-2 al di sotto del limite di rilevazione, anche in condizioni di oscurità. Questi risultati indicano che l'esposizione di 3 ore a Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> denaturalizza le proteine spike e causa anche la frammentazione dell'RNA, come dimostrato dalle nostre analisi SDS-PAGE, ELISA e RT-qPCR.

La figura 6 mostra il meccanismo antivirale del fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>. La specie Cu(I) in Cu<sub>x</sub>O denaturalizza le proteine spike e provoca anche la frammentazione dell'RNA del SARS-CoV-2, anche in condizioni di oscurità, producendo un'inattivazione al di sotto del limite di rilevazione dopo sole 3 ore. Inoltre, l'irradiazione della luce causa l'ossidazione fotocatalitica delle molecole organiche del SARS-CoV-2. Sulla base di questo meccanismo antivirale, che prevede la denaturazione delle proteine, la frammentazione degli RNA e l'ossidazione delle sostanze organiche tramite fotocatalisi, il fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> non è limitato a una specifica variante del virus. Sarà efficace inattivare altri tipi di ceppi mutanti di SARS-CoV-2, come il ceppo Omicron<sup>29</sup>. Si noti che nel caso di vaccini e/o farmaci orali, esiste la possibilità che in futuro emergano mutanti resistenti. A differenza dei vaccini o dei farmaci, il fotocatalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> è molto utile perché ha una potenziale efficacia contro vari mutanti in senso lato.

Il presente studio si è concentrato principalmente sull'inattivazione del SARS-CoV-2, che consiste in una membrana dell'involucro.

Abbiamo anche studiato le proprietà antivirali del calicivirus felino (FCV), che non ha un involucro esterno, a differenza del SARS-CoV-2 (vedi Fig. 7 supplementare). In particolare, il presente catalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha inattivato gli FCV anche in condizioni di oscurità e le sue prestazioni sono state ulteriormente migliorate con l'irradiazione sotto luce visibile. I nostri studi precedenti hanno anche rivelato che il batteriofago  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha inattivato il batteriofago Q $\beta$ , che non ha una membrana dell'involucro<sup>25,27</sup>. Questi risultati indicano fortemente che il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è efficace per l'inattivazione di vari tipi di virus grazie alla sua capacità di denaturazione e/o forte ossidazione. Inoltre, il  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha mostrato un significativo effetto antibatterico su *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, nonché sui virus<sup>25</sup>. Pertanto, il  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sarà uno dei preziosi materiali anti-microrganismi ad ampio spettro.

È importante discutere la tossicità dell'attuale  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  per il suo utilizzo pratico. È stato riportato il rischio citotossico delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  nei confronti delle cellule di pesce zebra e del colon<sup>38-40</sup>. D'altra parte, gli studi precedenti hanno esaminato direttamente l'influenza delle particelle di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  sulla pelle umana<sup>41,42</sup>. Questi documenti hanno concluso che il  $\text{TiO}_2$  e il  $\text{CuO}$  presentano un rischio estremamente basso per la pelle umana. Nel presente studio, abbiamo condotto il test di Ames<sup>43</sup> sul  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  per valutare il suo rischio genotossico (Materiale supplementare, Tabelle 1 e 2). I risultati del test indicano un rischio estremamente basso. Supponiamo che le attuali particelle antivirali vengano applicate principalmente come materiale di rivestimento allo stato solido su un substrato. In queste applicazioni, le particelle concentrate non sono esposte all'uomo a lungo termine. Pertanto, riteniamo che il nostro materiale antivirale possa essere utilizzato in modo sicuro per diverse applicazioni di rivestimento.

## Conclusioni

Il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  ha inattivato il SARS-CoV-2 anche in condizioni di oscurità e le sue prestazioni antivirali sono state migliorate con l'illuminazione a luce bianca, che di solito viene utilizzata come illuminazione interna. In questo modo, la funzione antivirale del fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  può essere mantenuta in un ambiente interno, dove l'illuminazione viene accesa durante il giorno e spenta durante la notte, senza alcuna manutenzione, come la spruzzatura di un liquido antivirale o le procedure di pulizia. Il presente fotocatalizzatore denaturalizza le proteine spike e provoca anche la frammentazione degli RNA del virus SARS-CoV-2, come dimostrato dalle analisi SDS-PAGES, ELISA e RT-qPCR. Il fotocatalizzatore  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è già stato commercializzato (NAKA CORPORATION, Tokyo Giappone) e si prevede che verrà applicato a vari articoli industriali antivirali in ambienti chiusi, come ospedali, aeroporti, stazioni della metropolitana e scuole, come materiale di rivestimento per filtri dell'aria, maschere respiratorie e tessuti antimicrobici per prevenire la diffusione del COVID-19.

## Metodi

**Sintesi di polvere e pellicola di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$**  I nanocluster di  $\text{Cu}_x\text{O}$  sono stati innestati sulla polvere di  $\text{TiO}_2$  rutilo utilizzando una tecnica di impregnazione. In una preparazione tipica, un grammo di  $\text{TiO}_2$  è stato disperso in 10 mL di soluzione acquosa di  $\text{CuCl}_2$  in un reattore a fiala. La frazione di peso del Cu rispetto al  $\text{TiO}_2$  era dello 0,25%. Durante l'agitazione, la temperatura della soluzione acquosa è stata mantenuta a 90 °C per 1 h. Poi, alla soluzione sono stati aggiunti idrossido di sodio (NaOH) e glucosio (rapporto molare NaOH/glucosio/ $\text{CuCl}_2$  = 8/4/1) alla stessa temperatura per innestare i nanocluster di  $\text{Cu}_x\text{O}$  sulle particelle di  $\text{TiO}_2$ <sup>25</sup>.

La polvere di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  è stata sospesa in etanolo al 99% a una concentrazione di 1 mg/mL. Quindi, 0,6 mL di sospensione sono stati caricati in modo uniforme su un substrato di vetro soda-calce (50 mm × 50 mm) ed essiccati a 100 °C per 15 minuti. Ripetendo questa operazione due volte, il substrato di vetro è stato rivestito con polvere di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (1,2 mg).

**Caratterizzazione del fotocatalizzatore.** Le immagini di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) sono state ottenute con un TEM/STEM JEM-2100F (JEOL, Giappone) funzionante con una tensione di accelerazione del fascio elettronico di 200 kV. Le immagini di microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM) e l'analisi a raggi X a dispersione di energia (EDS) sono state eseguite con un S4700 (Hitachi High-Tech, Giappone). I modelli di diffrazione dei raggi X (XRD) sono stati registrati con un diffrattometro SmartLab (Rigaku, Giappone) con radiazione  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Come substrato è stata utilizzata una lastra di Si non riflettente. Gli spettri di riflettanza diffusa UV-visibile (UV-Vis) sono stati registrati con uno spettrofotometro (V-670, JASCO, Giappone) dotato di un'unità di sfera di integrazione. Gli spettri di assorbimento ottico sono stati ottenuti utilizzando la funzione Kubelka-Munk<sup>44</sup> calcolati dai dati di riflessione grezzi, in cui una lastra di  $\text{BaSO}_4$  bianco è stata utilizzata come standard di riflettanza. Gli spettri di risonanza di spin elettronico (ESR) sono stati registrati con un sistema ESR in situ sotto irradiazione luminosa (EMX Nano, Bruker). Per le misurazioni ESR, la polvere di fotocatalizzatore è stata posta in un tubo di quarzo riempito di azoto gassoso a 90 K con una frequenza di microonde (banda X) compresa tra 9,629 GHz e 9,633 GHz.

**Test dell'attività di ossidazione fotocatalitica.** L'attività di ossidazione fotocatalitica è stata valutata monitorando l'ossidazione del 2-propanolo gassoso in acetone e anidride carbonica sotto irradiazione di luce visibile, in quanto il percorso di ossidazione è stato ben studiato in un precedente articolo<sup>45</sup>. Un campione di  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  di 100 mg è stato distribuito uniformemente su una piastra di vetro (5,5 cm<sup>2</sup>). Prima di ogni test di fotocatalisi, è stata eseguita una pre-irradiazione durante la notte in un recipiente di reazione da 500 mL riempito con aria sintetica fresca per eliminare i contaminanti organici sulla superficie del campione. Successivamente, il gas all'interno del reattore è stato sostituito con aria sintetica fresca e sono stati iniettati 4,1  $\mu\text{mol}$  di 2-propanolo gassoso nel reattore. Prima dell'irradiazione della luce, il sistema è stato tenuto in condizioni di oscurità per 1 ora per consentire al gas 2-propanolo di raggiungere l'equilibrio di assorbimento. L'irradiazione di luce visibile è stata effettuata con un diodo a emissione di luce blu (LED) con un'intensità di 20 mW/cm<sup>2</sup> misurata con uno spettroradiometro (USR-40D, Ushio, Giappone), in grado di guidare il trasferimento di carica interfacciale (IFCT) in  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . Inoltre, è stata utilizzata una fonte di luce visibile di intensità relativamente più elevata (85 mW/cm<sup>2</sup> da una lampada Xe da 150 W con un filtro UV cutoff inferiore a 420 nm) per verificare se il nostro fotocatalizzatore è in grado di ossidare completamente le molecole di 2-propanolo in anidride carbonica. Le concentrazioni di 2-propanolo e dei gas prodotti di acetone e anidride carbonica sono state misurate con un monitor fotoacustico multigas (1412i, INNOVA).

**Ceppo virale.** I ceppi di riferimento del virus SARS-CoV-2 utilizzati in questo studio sono stati il ceppo wild-type 2019-nCoV JPN/TY/WK-521 e le varianti di interesse (VOC), tra cui la variante Alpha (B.1.1.7) del ceppo hCoV-19/Japan/QHN001/2020, la variante Beta (B.1.351) del ceppo hCoV-19/Japan/TY8-612/2021, la variante Gamma (B.1.617.2) del ceppo hCoV-19/Japan/TY7-501/2021 e della variante Delta (P.1) del ceppo hCoV-19/Japan/TY11-927-P1/2021, isolati e forniti dal National Institute of Infectious Disease di Tokyo, Giappone, per valutare l'attività antivirale della fotocatalisi. Queste varianti sono state propagate in cellule epiteliali di rene di scimmia verde africana (Vero E6/TMPRSS2, acquistate dalla Japanese Collection of Research Biosources Cell Bank, National Institute of Biomedical Innovation) che sono state coltivate in terreno Eagle modificato di Dulbecco (DMEM, Gibco, USA) integrato con il 10% di siero bovino fetale (FBS) a 37 °C. Il titolo virale è stato determinato con la tecnica del saggio delle placche su strati confluenti di colture cellulari Vero E6/TMPRSS2 cresciute in piastre di coltura a 12 pozzetti, come descritto in precedenza<sup>46,47</sup>. Le placche sono state quantificate e registrate come unità formanti placche (PFU)/mL. Tutti gli esperimenti sono stati ripetuti tre volte e il titolo medio è stato determinato; il test delle placche è stato duplicato in ogni prova. Tutti gli esperimenti di infezione sono stati eseguiti in un laboratorio con livello di biosicurezza 3 (BLS-3).

**Analisi dell'inattivazione di Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> del virus SARS-CoV-2.** L'attività fotocatalitica antivirale di Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> contro il virus SARS-CoV-2 è stata determinata in base alla norma ISO 18071:2016 (Fine Ceramics [Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics]-Determinazione dell'attività antivirale dei materiali fotocatalitici semiconduttori in ambiente di illuminazione interna - Metodo di prova usando batteriofago Q beta) e alla norma JIS R 1756 con lievi modifiche rispetto al nostro studio precedente<sup>15</sup>. Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in una scatola a tenuta di luce per evitare l'influenza della luce interna e della luce solare. La sospensione virale (100 µL) è stata lasciata cadere su una lastra di vetro rivestita di Cu<sub>x</sub>O/ TiO<sub>2</sub> (50 mm × 50 mm) o su un vetro non rivestito come controllo ed è stata distribuita coprendo con una pellicola adesiva (40 mm × 40 mm). Il campione è stato poi illuminato con irradiazione di luce visibile o in condizioni di oscurità. L'illuminazione dall'alto con luce visibile è stata fornita da una lampada fluorescente tubolare bianca (FL20SSW/18; Toshiba, Giappone) con un filtro UV di cutoff inferiore a 400 nm. L'intensità della luce che raggiungeva la superficie al centro del recipiente di reazione in vetro è stata regolata a 1000 lx modificando la distanza orizzontale tra i campioni e la lampada con un illuminometro digitale IM-5 (TOPCON, Giappone). Dopo il tempo di reazione, il virus è stato raccolto con 5 mL di tampone fosfato salino (PBS; Sigma-Aldrich Corp., USA) e il titolo virale è stato determinato mediante il test delle placche.

**Analisi della proteina SARS-CoV-2 sul catalizzatore Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> (SDS-PAGE ed ELISA).** Dopo essere stati illuminati con il vetro rivestito di Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> o con il vetro di controllo per un certo periodo (0-8 h), tutti i campioni sono stati raccolti e le alterazioni quantitative delle proteine sono state analizzate mediante elettroforesi su gel di poliacrilammide in presenza di sodio dodecil-solfato (SDS-PAGE) e saggio di immunoassorbimento enzimatico (ELISA). Per l'analisi SDS-PAGE, i campioni raccolti sono stati estratti con EzApply (ATTO, Giappone) e la proteina del virus SARS-CoV-2 è stata separata con gel di SDS-poliacrilammide al 10% come precedentemente descritto<sup>48</sup>. Le bande proteiche sono state colorate con SYPRO Ruby (Thermo Fisher Scientific, USA) e visualizzate con un sistema di imaging Chemidoc (BioRad, Francia).

La quantificazione della proteina spike S1 SARS-CoV-2 del campione raccolto è stata determinata utilizzando un kit ELISA per la proteina SARS-CoV-2 spike S1 (RK04154; ABclonal, USA), secondo le istruzioni fornite dal produttore. Gli standard di calibrazione sono stati analizzati contemporaneamente ai campioni e hanno permesso all'operatore di produrre una curva standard della densità ottica rispetto alla concentrazione delle proteine spike S1 SARS-CoV-2. La concentrazione dei campioni è stata poi determinata confrontando la D.O. dei campioni con la curva standard. L'assorbimento è stato misurato a 450 nm con uno spettrofotometro. I campioni sono stati analizzati in duplice copia.

**Rilevamento del gene N della SARS-CoV-2 mediante RT-qPCR.** La quantità di RNA virale è stata analizzata mediante RT-qPCR. In breve, l'RNA è stato estratto dai campioni utilizzando il QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN, Hilden, Germania), secondo le istruzioni fornite dal produttore. La RT-qPCR è stata eseguita utilizzando il QuantiTect Probe RT-PCR Kit (QIAGEN) sul QuantStudio 5 Real-Time PCR System (ThermoFisher, USA) e la seguente serie di primer/sonde specifici per il gene N virale: il primer anteriore, 5'-AAATTTTGGGGACCAGGAAC-3'; il primer inverso, 5'-TGGCAGCTGTGTAGGTCAAC-3'; e la sonda, 5'-(FAM) ATGTCGCGCATTGGC ATGGA (BHQ)-3'<sup>49</sup>. I valori di soglia del ciclo (Ct) della RT-qPCR sono stati convertiti in numeri di copie di RNA virale sulla base di una curva standard preparata da diluizioni seriali decuplicate di numeri di copie note di RNA di SARS-CoV-2.

## Disponibilità dei dati

I dati che supportano i risultati di questo studio sono disponibili nei file dell'articolo e delle Informazioni supplementari o presso gli autori corrispondenti su richiesta ragionevole.

Ricevuto: 6 gennaio 2022; Accettato: 23 marzo 2022

Published online: 14 April 2022

## Bibliografia

- Zhu, N. *et al.* A novel coronavirus from patients with pneumonia in China, 2019. *N. Engl. J. Med.* **382**, 727–733. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2001017> (2020).
- Zhou, P. *et al.* A pneumonia outbreak associated with a new coronavirus of probable bat origin. *Nature* **579**, 270–273. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2012-7> (2020).
- Prather, K. A., Wang, C. C. & Schooley, R. T. Reducing transmission of SARS-CoV-2. *Science* **368**, 1422–1424. <https://doi.org/10.1126/science.abc6197> (2020).
- Feng, B. *et al.* Multi-route transmission potential of SARS-CoV-2 in healthcare facilities. *J. Hazard. Mater.* **402**, 123771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123771> (2021).

5. Kampf, G., Grotheer, D. & Steinmann, J. Efficacy of three ethanol-based hand rubs against feline calicivirus, a surrogate virus for norovirus. *J. Hospit. Infect.* **60**, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2004.12.005> (2005).
6. Tuladhar, E., Terpstra, P., Koopmans, M. & Duizer, E. Virucidal efficacy of hydrogen peroxide vapour disinfection. *J. Hospit. Infect.* **80**, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2011.10.012> (2012).
7. Barclay, L. et al. Infection control for norovirus. *Clin. Microbiol. Infect.* **20**, 731–740. <https://doi.org/10.1111/1469-0691.12674> (2014).
8. Anson, M. L. in *Advances in Protein Chemistry* Vol. 2 (eds M. L. Anson & John T. Edsall) 361–386 (Academic Press, 1945).
9. van Doremalen, N. et al. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. *N. Engl. J. Med.* **382**, 1564–1567. <https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973> (2020).
10. Ito, T. et al. Preparation of cerium molybdates and their antiviral activity against bacteriophage  $\Phi 6$  and SARS-CoV-2. *Mater. Lett.* **290**, 129510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129510> (2021).
11. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **1**, 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2) (2000).
12. Mills, A. & Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4) (1997).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004> (1995).
14. Ishiguro, H. et al. Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO<sub>2</sub>-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation. *Photochem. Photobiol. Sci.* **10**, 1825–1829. <https://doi.org/10.1039/C1PP05192J> (2011).
15. Nakano, R. et al. Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film. *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 1293–1298. <https://doi.org/10.1039/C2PP05414K> (2012).
16. Nakano, R. et al. Broad spectrum microbicidal activity of photocatalysis by TiO<sub>2</sub>. *Catalysts* **3**, 310–323 (2013).
17. Matsuura, R. et al. SARS-CoV-2 disinfection of air and surface contamination by TiO<sub>2</sub> photocatalyst-mediated damage to viral morphology, RNA, and protein. *Viruses* **13**, 942 (2021).
18. Khaiboullina, S., Uppal, T., Dhabarde, N., Subramanian, V. R. & Verma, S. C. Inactivation of human coronavirus by titania nano-particle coatings and UVC radiation: throwing light on SARS-CoV-2. *Viruses* **13**, 19 (2021).
19. Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. & Fujishima, A. Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 726–728. <https://doi.org/10.1021/es970860o> (1998).
20. Sunada, K., Minoshima, M. & Hashimoto, K. Highly efficient antiviral and antibacterial activities of solid-state cuprous compounds. *J. Hazard. Mater.* **235–236**, 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.052> (2012).
21. Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem. Mater.* **14**, 2812–2816. <https://doi.org/10.1021/cm020076p> (2002).
22. Irie, H., Miura, S., Kamiya, K. & Hashimoto, K. Efficient visible light-sensitive photocatalysts: grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 202–205. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.006> (2008).
23. Irie, H. et al. Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: activities and X-ray absorption fine structure analyses. *J. Phys. Chem. C* **113**, 10761–10766. <https://doi.org/10.1021/jp903063z> (2009).
24. Minoshima, M. et al. Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds. *J. Hazard. Mater.* **312**, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.023> (2016).
25. Qiu, X. et al. Hybrid Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites As risk-reduction materials in indoor environments. *ACS Nano* **6**, 1609–1618. <https://doi.org/10.1021/nn2045888> (2012).
26. Miyauchi, M. et al. Visible-light-sensitive photocatalysts: nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 75–84. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.5b02041> (2016).
27. Miyauchi, M., Sunada, K. & Hashimoto, K. Antiviral effect of visible light-sensitive Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysts* **10**, 1093 (2020).
28. Kupferschmidt, K. & Wadman, M. Delta variant triggers new phase in the pandemic. *Science* **372**, 1375–1376. <https://doi.org/10.1126/science.372.6549.1375> (2021).
29. Torjesen, I. Covid-19: omicron may be more transmissible than other variants and partly resistant to existing vaccines, scientists fear. *BMJ* **375**, n2943. <https://doi.org/10.1136/bmj.n2943> (2021).
30. Dehury, B., Raina, V., Misra, N. & Suar, M. Effect of mutation on structure, function and dynamics of receptor binding domain of human SARS-CoV-2 with host cell receptor ACE2: a molecular dynamics simulations study. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **39**, 7231–7245. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1802348> (2021).
31. Walls, A. C. et al. Structure, function, and antigenicity of the SARS-CoV-2 spike glycoprotein. *Cell* **181**, 281–292.e286. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.02.058> (2020).
32. Ke, Z. et al. Structures and distributions of SARS-CoV-2 spike proteins on intact virions. *Nature* **588**, 498–502. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2665-2> (2020).
33. Kim, J.-M. et al. Identification of coronavirus isolated from a patient in Korea with COVID-19. *Osong. Public Health Res. Perspect.* **11**, 3–7. <https://doi.org/10.24171/j.phrp.2020.11.1.02> (2020).
34. Choudhury, B., Dey, M. & Choudhury, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Int. Nano Lett.* **3**, 25. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25> (2013).
35. Uema, M. et al. Effect of the photocatalyst under visible light irradiation in SARS-CoV-2 stability on an abiotic surface. *Biocontrol Sci.* **26**, 119–125. <https://doi.org/10.4265/bio.26.119> (2021).
36. Hoffmann, M., Kleine-Weber, H. & Pöhlmann, S. A multibasic cleavage site in the spike protein of SARS-CoV-2 is essential for infection of human lung cells. *Mol. Cell* **78**, 779–784.e775. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2020.04.022> (2020).
37. Mori, T. et al. Elucidation of interactions regulating conformational stability and dynamics of SARS-CoV-2 S-protein. *Biophys. J.* **120**, 1060–1071. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.01.012> (2021).
38. Verma, S. K. et al. Mechanistic insight into size-dependent enhanced cytotoxicity of industrial antibacterial titanium oxide nano-particles on colon cells because of reactive oxygen species quenching and neutral lipid alteration. *ACS Omega* **3**, 1244–1262. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01522> (2018).
39. Verma, S. K. et al. Mechanistic insight into ROS and neutral lipid alteration induced toxicity in the human model with fins (Danio rerio) by industrially synthesized titanium dioxide nanoparticles. *Toxicol. Res.* **7**, 244–257. <https://doi.org/10.1039/C7TX00300E> (2018).
40. Kumari, P. et al. Mechanistic insight to ROS and apoptosis regulated cytotoxicity inferred by green synthesized CuO nanoparticles from *Calotropis gigantea* to embryonic zebrafish. *Sci. Rep.* **7**, 16284. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16581-1> (2017).
41. Rashid, M. M., Forte Tavčer, P. & Tomšič, B. Influence of titanium dioxide nanoparticles on human health and the environment. *Nanomaterials* **11**, 2354 (2021).
42. Borkow, G. Safety of using copper oxide in medical devices and consumer products. *Curr. Chem. Biol.* **6**, 86–92. <https://doi.org/10.2174/2212796811206010086> (2012).
43. Maron, D. M. & Ames, B. N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat. Res. Environ. Mutagen. Relat. Subj.* **113**, 173–215. [https://doi.org/10.1016/0165-1161\(83\)90010-9](https://doi.org/10.1016/0165-1161(83)90010-9) (1983).

44. Kim, Y. I., Atherton, S. J., Brigham, E. S. & Mallouk, T. E. Sensitized layered metal oxide semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron donors. *J. Phys. Chem.* **97**, 11802–11810. <https://doi.org/10.1021/j100147a038> (1993).
45. Ohko, Y., Hashimoto, K. & Fujishima, A. Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films. *J. Phys. Chem. A* **101**, 8057–8062. <https://doi.org/10.1021/jp972002k> (1997).
46. Jureka, A. S., Silvas, J. A. & Basler, C. F. Propagation, inactivation, and safety testing of SARS-CoV-2. *Viruses* <https://doi.org/10.3390/v12060622> (2020).
47. Yano, H. *et al.* Inactivation of severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) by gaseous ozone treatment. *J. Hospit. Infect.* **106**, 837–838. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2020.10.004> (2020).
48. Wu, X. D. *et al.* The spike protein of severe acute respiratory syndrome (SARS) is cleaved in virus infected Vero-E6 cells. *Cell Res.* **14**, 400–406. <https://doi.org/10.1038/sj.cr.7290240> (2004).
49. Shirato, K. *et al.* Development of genetic diagnostic methods for novel coronavirus 2019 (nCoV-2019) in Japan. *Jpn. J. Infect. Dis.* <https://doi.org/10.7883/yoken.JIID.2020.061> (2020).

## Acknowledgements

This work was funded by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) in Japan (project name: Project to Create Photocatalyst Industry for Recycling-Oriented Society). This NEDO project was directed by Prof. K. Hashimoto at the University of Tokyo, Japan (now president of the National Institute for Materials Science [NIMS], Japan). We are also thankful to the project members of NEDO, including Prof. H. Irie at Yamanashi University, Japan; Dr. M. Minoshima at Osaka University, Japan; Dr. Y. Kuroda at Showa Denko K.K., Japan; Prof. H. Yu at Wuhan University of Technology, China; Prof. X. Qiu and Prof. M. Liu at Central South University, China; and other collaborators for their great help in the development of the present photocatalyst. We also thank Mr. A. Genseki at Open Facility Center, Tokyo Institute of Technology for the TEM observation. This research was also financially supported by the NAKA Corporation (Tokyo) and JSPS Kakenhi (18H02055). Finally, we would like to thank Editage ([www.editage.com](http://www.editage.com)) for English language editing.

## Author contributions

R.N., A.N., Y.S., and H.Y. carried out experimental studies on the inactivation of SARS-CoV-2 and RNA/protein denaturation. K.S., T.N., and H.I. conducted experimental studies on the anti-viral properties of photocatalysts. A.Y. and M.M. developed the photocatalyst materials and characterised their structures. R.N., H.I., and M.M. conceived the project. M.M. wrote the first draft of this paper, and all authors discussed the results and organisation of the manuscript.

## Competing interests

The authors declare no competing interests.

## Additional information

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09402-7>.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to R.N., H.I. or M.M.

**Reprints and permissions information** is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints).

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2022

## Article

# Evaluation of TiO<sub>2</sub> Based Photocatalytic Treatment of Odor and Gaseous Emissions from Swine Manure with UV-A and UV-C

Myeongseong Lee <sup>1</sup>, Jacek A. Koziel <sup>1,\*</sup>, Wyatt Murphy <sup>1</sup>, William S. Jenks <sup>2</sup>, Baitong Chen <sup>1</sup>, Peiyang Li <sup>1</sup>  
and Chumki Banik <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University, Ames, IA 50011, USA; leefame@iastate.edu (M.L.); wyatt.murphy@jetinc.net (W.M.); baitongc@iastate.edu (B.C.); peiyangl@iastate.edu (P.L.); cbanik@iastate.edu (C.B.)

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011, USA; wsjenks@iastate.edu

\* Correspondence: koziel@iastate.edu; Tel.: +1-515-294-4206

**Simple Summary:** Poor indoor air quality and gaseous emissions are undesirable side effects of livestock and poultry production. Gaseous emissions of odor, odorous volatile organic compounds (VOCs), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and greenhouse gases (GHGs) have detrimental effects on the quality of life in rural communities, the environment, and climate. Proven mitigation technologies are needed to increase the sustainability of animal agriculture. This study's objective was to evaluate the ultraviolet (UV) light treatment of odor and common air pollutant emissions from stored swine manure on a pilot-scale. To our knowledge, this is the first study of this scope that was needed for scaling up technologies treating gaseous emissions of odor, odorous VOCs, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ozone, and GHGs. The study bridged the knowledge gap between lab-scales and simplified treatment of model gases to the treatment of complex gaseous mixtures emitted from swine manure in fast-moving air. The manure emissions were treated in fast-moving air using a mobile lab equipped with UV-A and UV-C lights and photocatalytic surface coating. The percent reduction of targeted gases depended on the UV dose and wavelength. While generally mitigating targeted gases, some UV treatments resulted in CO<sub>2</sub> and ozone (O<sub>3</sub>). The results proved that the UV technology was sufficiently effective in treating odorous gases, and the mobile lab was ready for farm-scale trials. The UV technology can be considered for the scaled-up treatment of emissions and air quality improvement inside livestock barns.



**Citation:** Lee, M.; Koziel, J.A.; Murphy, W.; Jenks, W.S.; Chen, B.; Li, P.; Banik, C. Evaluation of TiO<sub>2</sub> Based Photocatalytic Treatment of Odor and Gaseous Emissions from Swine Manure with UV-A and UV-C. *Animals* **2021**, *11*, 1289. <https://doi.org/10.3390/ani11051289>

Academic Editors: Lilong Chai and Yang Zhao

Received: 24 February 2021

Accepted: 28 April 2021

Published: 30 April 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** It is essential to mitigate gaseous emissions that result from poultry and livestock production to increase industry sustainability. Odorous volatile organic compounds (VOCs), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and greenhouse gases (GHGs) have detrimental effects on the quality of life in rural communities, the environment, and climate. This study's objective was to evaluate the photocatalytic UV treatment of gaseous emissions of odor, odorous VOCs, NH<sub>3</sub>, and other gases (GHGs, O<sub>3</sub>—sometimes considered as by-products of UV treatment) from stored swine manure on a pilot-scale. The manure emissions were treated in fast-moving air using a mobile lab equipped with UV-A and UV-C lights and TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst. Treated gas airflow (0.25–0.76 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>) simulates output from a small ventilation fan in a barn. Through controlling the light intensity and airflow, UV dose was tested for techno-economic analyses. The treatment effectiveness depended on the UV dose and wavelength. Under UV-A (367 nm) photocatalysis, the percent reduction of targeted gases was up to (i) 63% of odor, (ii) 51%, 51%, 53%, 67%, and 32% of acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, *p*-cresol, and indole, respectively, (iii) 14% of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), (iv) 100% of O<sub>3</sub>, and 26% generation of CO<sub>2</sub>. Under UV-C (185 + 254 nm) photocatalysis, the percent reductions of target gases were up to (i) 54% and 47% for *p*-cresol and indole, respectively, (ii) 25% of N<sub>2</sub>O, (iii) 71% of CH<sub>4</sub>, and 46% and 139% generation of CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, respectively. The results proved that the UV technology was sufficiently effective in treating odorous gases, and the mobile lab was ready for farm-scale trials. The UV technology can be considered for the scaled-up treatment of emissions and air quality improvement inside livestock barns. Results from this study are needed to inform the experimental design for future on-farm research with UV-A and UV-C.

**Keywords:** air pollution control; air quality; volatile organic compounds; odor; environmental technology; advanced oxidation; UV

## 1. Introduction

Poor indoor air quality and gaseous emissions are undesirable side effects of livestock and poultry production. Gaseous emissions of odor, odorous volatile organic compounds (VOCs), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and greenhouse gases (GHGs) have detrimental effects on the quality of life in rural communities, the environment, and climate. Proven mitigation technologies are needed to increase the sustainability of animal agriculture. The farm-scale readiness and the effectiveness of technologies for mitigation of gaseous emissions from livestock agriculture are summarized by Maurer et al. [1]. The user-friendly description of technologies and the scientific literature database is provided by the Iowa State University Extension and Outreach website [2].

Photocatalysis with UV (ultraviolet) light has received considerable attention for special applications in indoor air quality. However, the research of UV photocatalysis in livestock agriculture applications is still limited. Costa et al. [3] and Guarino et al. [4] pioneered UV-A photocatalysis in swine weaning and farrowing units reporting mitigation of NH<sub>3</sub>, GHGs, particulate matter (PM), and increased feed conversion efficiency. However, the previous research's technical design information, such as light dose and photocatalyst coating thickness required for application to actual farms, was not provided. Our team has been motivated by these early examples of farm-scale applications in Europe to conduct lab-to-farm-scale research to scale up and adapt UV photocatalysis to the swine farming systems prevailing in the American swine industry.

Several lessons were learned from the lab-scale to the pilot-scale progression of research. Zhu et al. [5] showed that a TiO<sub>2</sub> based photocatalytic coating (PureTi, Cincinnati, OH, USA) is sufficient to effectively mitigate odorous VOCs. Research showing the reduction of NH<sub>3</sub> and odorous VOCs with UV-C followed [6–8]. Recently, the application of UV-A photocatalysis for NH<sub>3</sub>, odorous VOCs, ozone, and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) was shown [9,10]. Testing UV-A photocatalysis (a safer bandwidth for direct human and animal exposure) showed a mitigation effect on a pilot-scale in the actual livestock farm environment [9,11].

Thus, earlier tests show practical percent reduction efficiencies for several targeted odorous air pollutants using marketed spray-on coatings for indoor building materials. Still, practical research questions must be addressed before the UV-A (or UV-C) technology can be adopted for farm-scale application to barn interiors to improve air quality inside livestock barns. Additionally, there is an interest in scaling up the UV treatment to mitigate emissions from the barn exhaust air. There is also an interest in UV-C applications to mitigate the risk of airborne pathogens from the ambient air, feed, supplies, personnel threatening farm biosecurity, and using UV to lower the pathogen load inside barns [12]. Thus, this research addresses the gap in knowledge to scale up UV-A and UV-C technology from proven performance mitigating two standard gases (NH<sub>3</sub>, butan-1-ol) at a mobile lab-scale to the treatment of a much more complex mixture of gases released from swine manure. Comprehensive assessment of the mitigation effects for a wide range of gases is needed for scaling up technologies treating gaseous emissions of odor, odorous VOCs, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ozone, and GHGs. This research aimed to scale up TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis treatment with UV-A and UV-C light to pilot-scale conditions. Specifically, the objective was to evaluate the percent reduction of gaseous emissions and investigate the required UV dose to mitigate the targeted odorous gases generated from swine manure, where the realistic mix of gases and aerosols was treated at fast-moving air and airflows consistent with those on production-scale farms. This study used a mobile UV laboratory designed and commissioned for testing with large (~1 m<sup>3</sup>/s) airflows [13]. This study data obtained under simulated swine conditions with fast-moving airflows, like a real swine farm, is

considered helpful in evaluating UV photocatalysis performance. Results from this study are needed to inform the experimental design for future on-farm research with UV-A and UV-C. Box 1 provides definitions of key acronyms used in this paper.

**Box 1.** Definitions of key acronyms used in this paper.

<b>CH<sub>4</sub></b> : methane
<b>CO<sub>2</sub></b> : carbon dioxide
<b>DMDS</b> : dimethyl disulfide
<b>DMTS</b> : dimethyl trisulfide
<b>ECD</b> : electron capture detector
<b>FID</b> : flame ionization detector
<b>GC-MS</b> : gas chromatograph-mass spectrometer
<b>GHGs</b> : greenhouse gases
<b>H<sub>2</sub>S</b> : hydrogen sulfide
<b>J</b> : Joule (unit of energy)
<b>LED</b> : light-emitting diode
<b>NIST</b> : National Institute of Standards and Technology
<b>NH<sub>3</sub></b> : ammonia
<b>N<sub>2</sub>O</b> : nitrous oxide
<b>OU<sub>E</sub></b> : odor unit
<b>O<sub>3</sub></b> : ozone
<b>ppb</b> : part per billion
<b>ppm</b> : part per million
<b>SPME</b> : solid-phase microextraction
<b>TiO<sub>2</sub></b> : titanium dioxide
<b>UV-A</b> : ultraviolet light (315–400 nm range)
<b>UV-C</b> : ultraviolet light (100–280 nm range)
<b>VOCs</b> : volatile organic compounds
<b>W</b> : watt (unit of power)

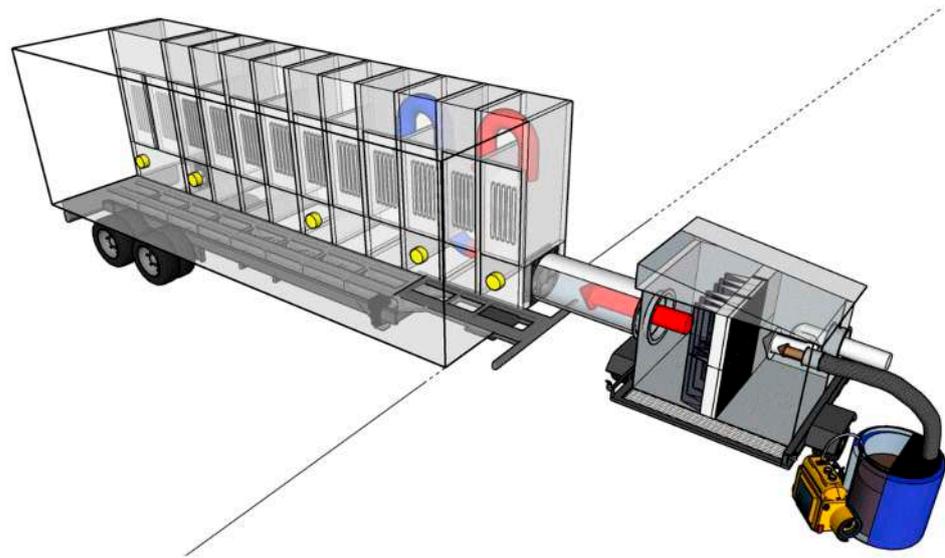
## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials and Methods

The mobile laboratory (7.2 × 2.4 × 2.4 m) designed and verified in the previous study [13] was used in this study. The mobile laboratory consisted of 12 chambers (7.2 × 0.9 × 2.4 m), and each chamber (0.53 × 0.9 × 2.4 m) was divided into vertical baffles. Chambers #11 and #12 were connected without a vertical baffle. Each chamber was equipped with 11 panels coated with TiO<sub>2</sub> (nanostructured TiO<sub>2</sub> anatase at 10 µg/cm<sup>2</sup> from PureTi, Cincinnati, OH, USA) on all sides. Two fans (I-Fan Type 40, Fancom, Panningen, the Netherlands) were installed on the mobile laboratory to control the airflow inside. The air velocity was measured with the anemometer fan (ATM, Fancom, Panningen, the Netherlands) installed in chamber #10, and the internal airflow can be controlled in real-time using the fan monitoring system (Lumina 20/21, Fancom, Panningen, the Netherlands) by controlling the two fans and the anemometer fan.

### 2.2. Generation of Odorous Gas Emissions from Swine Manure

A plastic drum (55 gal, ~200 L) filled with 35–40 gal of swine manure was used to generate a realistic mixture of odorous gases and aerosols and investigate UV photocatalysis performance (Figures 1 and A1). Compressed air was continuously supplied to the bottom of the manure (Figure S1), and the headspace gas was blended with ambient air. A filtration unit prevented the inflow of flies and dust into the UV mobile lab. Detailed information about the mobile laboratory and filter house has been reported in the previous study [13].

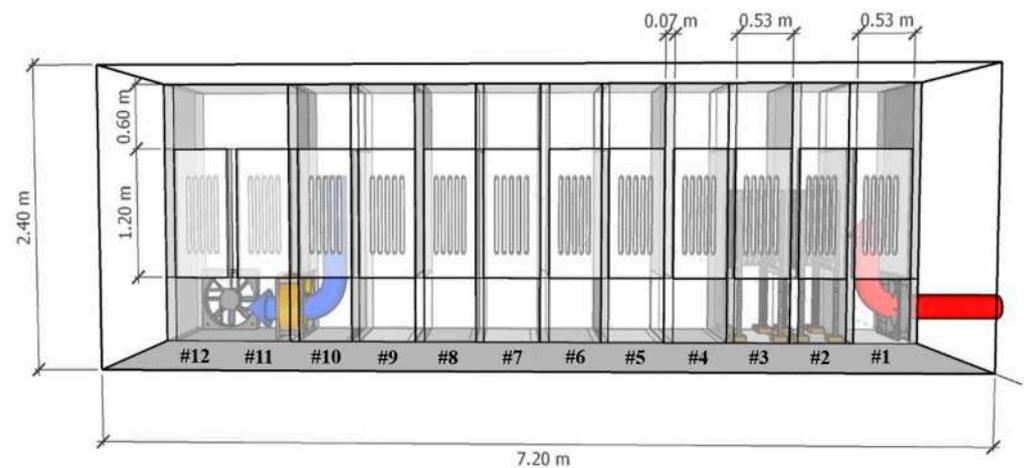


**Figure 1.** Schematic of mobile laboratory for UV treatment of gaseous emissions. UV dose is controlled by either adjusting treatment time (by controlled airflow rate) or adjusting irradiation (by turning lamps on/off). Brown arrow: untreated gas from the manure drum (blue barrel); white arrow: ambient air for diluting the untreated gas; red arrow: inlet air to UV treatment with reduced particle matter load (due to the filtration unit; pictured on the right); blue arrow: UV-treated air. Yellow: gas sampling ports.

### 2.3. Tested UV Sources

In this study, the mitigation of target gases was investigated using four different light sources (UV-A: 367 nm and UV-C: 254, 222, 185 + 254 nm, Figure A2). Two different low-pressure mercury sources were used, both of which emit strongly at 254 nm, but one additionally contains a small 185 nm component because the bulb is made from special materials that allow transmission of that line. The emission spectrum of low-pressure mercury lamps is well known, and these sources both also contained small emissions at 365 nm and other wavelengths common to all of these bulbs. Nonetheless, we refer to these as 254 nm or (185 + 254) nm light sources. An excimer source emitting at 222 nm was the third source; these three sources constitute variations on wavelengths between 222 and 365 nm. The fourth source was an LED with emission centered at 367 nm, quite near the 365 nm range that mercury lamps commonly were used for, but without many of the disadvantages of a mercury-based lamp. This is considered within the UV-A region.

Each chamber inside the mobile laboratory was equipped with 5 UV-A LED lamps (T8 LED, Eildon Technology, Shenzhen, China). An additional 100 UV-A lamps (effectively adding 20 times the light intensity, Table S1) were installed on a removable rack in each of the two chambers (#2–#3) to investigate the reduction of targeted gases according to the UV dose (Figure 2). Detailed information on UV-A lamps used in this study was reported previously [13].



**Figure 2.** Detailed schematic (side view) of UV treatment inside a flow-through mobile laboratory with UV lamps. The untreated airflow is irradiated while passing through a series of chambers (#1–#12) equipped with TiO<sub>2</sub> photocatalytic surfaces and 5 UV-A lamps per chamber. The two chambers (#2 and #3) were equipped with additional 100 portable lamp holders to increase light intensity. Treated air moves in a serpentine pattern from the inlet (right, red) to the outlet (left, blue). UV dose is controlled by either adjusting treatment time (by controlled airflow rate) or adjusting irradiation (by turning lamps on/off).

All UV-C sources were tested inside chamber #2 while all the UV-A lights in other chambers were turned off. For UV-C (254 nm and 185 + 254 nm, American Ultraviolet Co, Lebanon, IN, USA), four lamps of each different wavelength were installed on the door in one chamber (#2). In the case of the 222 nm excimer UV-C (Ushio America Inc., Cypress, CA, USA), one lamp (Care222 Series) and power supply were installed on the door in chamber #2 (Figure A2). The effects of UV wavelength were measured locally in chamber #2 for all lamp types. The targeted gas concentrations in the untreated gas (control) were measured in the #1 chamber's sampling port. The treated gas concentration after the UV treatment was measured in the #3 chamber's sampling port (Figures 1 and 2).

#### 2.4. The Light Intensity of Different UV Wavelength Lamps

The light intensity is needed to estimate the UV irradiation (and therefore, the dose when integrated over time). The light intensity was measured by ILT-1700 radiometer (International Light Technologies, Peabody, MA, USA) with wavelength-specific sensors and filters. The UV-C 254 nm, 222 nm, 185 nm, and UV-A 365 nm was measured by the SED240 sensor (w/NS254 filter; 254 ± 5 nm); SED240 sensor (w/NS220 filter, 220 ± 5 nm); SED185 sensor (w/NS185 filter, 185 ± 5 nm); SED033 sensor (w/NS365 filter, 365 ± 5 nm), respectively. The 222 nm sensor only imperfectly excludes light from its intended window, and non-zero artifactual measurements were seen with the two Hg sources. All UV lamps were turned on for 5 min before each measurement or experimental run to ensure stable and consistent UV irradiation. For techno-economic analysis, the electric power consumption was measured using a wattage meter (P3, Lexington, NY, USA). The summary of measured light intensity inside the mobile lab under different UV wavelengths and doses is shown in Tables S1–S7.

#### 2.5. Measurement of Odor

Gas samples for odor analyses were collected from the inlet and outlet gas sampling ports inside the UV mobile lab into 10 L Tedlar bags using a Vac-U-Chamber and sampling pump (both from SKC Inc., Eighty-Four, PA, USA). Tedlar bags were precleaned by flushing with clean air three times before use. Gas samples were analyzed for odor using a dynamic triangular forced-choice olfactometer (St. Croix Sensory Inc., Stillwater, MN, USA). Four

trained panelists at two repetitions each were used to analyze each sample, presented from low to increasingly lower dilutions to the point of consistent odor detection.

#### 2.6. Measurement of Odorous Volatile Organic Compounds

Odorous VOCs, such as sulfur-containing VOCs, volatile fatty acids (VFAs), and phenolic compounds, are significant contributors to livestock odor [14]. VOC analysis was conducted in the same way as described in detail in the previous study [15]. Briefly, VOC samples were collected in 1 L gas sampling glass bulbs. An internal standard (hexane) was used to minimize variability in sampling and sample preparation. A 2 cm DVB/Carboxen/PDMS solid-phase microextraction (SPME) fiber (Supelco, Bellefonte, PA, USA) was used to extract VOCs from the glass bulbs for 50 min, then analyzed with a GC-MS within 12 h of sample collection. The NIST mass spectral library (with at least 80% spectral match) was used to confirm the compounds' identity. A set of 15 standards for targeted odorous VOC were used (acetic acid, propionic acid, isobutyric acid, butyric acid, isovaleric acid, valeric acid, hexanoic acid, dimethyl disulfide, diethyl disulfide, dimethyl trisulfide, guaiacol, phenol, *p*-cresol, 4-ethyl phenol, indole, and skatole) and calibrated to verify the GC retention time and MS spectral signal.

#### 2.7. Measurement of Ozone Concentrations

Ozone is generated during UV-C irradiation of air, and thus, it was a targeted gas. On the other hand, the generated O<sub>3</sub> can react and mitigate odorous VOCs. In this research, the O<sub>3</sub> detector was connected to the monitoring system (Series 500 monitor, Aeroqual, New Zealand) and installed at the gas sampling ports when in use. The detector was factory-calibrated (Gas Sensing, Inwood, IA, USA) and certified before use. The detection range was 0–50 ppb.

#### 2.8. Measurement of Greenhouse Gas Concentrations

UV treatment of odorous VOCs and NH<sub>3</sub> can result in the generation of GHGs that should be tracked. Methane (CH<sub>4</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) were measured. GHGs samples were collected using syringes and 5.9 mL Exetainer vials (Labco Limited, UK) and were analyzed for concentrations on a GC equipped with FID and ECD detectors (SRI Instruments, Torrance, CA, USA). Samples were analyzed on the day of collection. Standard calibrations were constructed daily using 10.3 and 20.5 ppm CH<sub>4</sub>, 1005 and 4010 ppm CO<sub>2</sub>, and 0.101 and 1.01 ppm N<sub>2</sub>O. Pure helium was used to calibrate the baseline of 0 ppm (Air Liquide America, Plumsteadville, PA, USA).

#### 2.9. Measurement of Ammonia and Hydrogen Sulfide Concentrations

Ammonia (NH<sub>3</sub>) is a major contributor to air pollution from livestock operations. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) is a toxic air pollutant and a significant contributor to odor. NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S concentrations were measured with a real-time analyzer (OMS-300, Smart Control & Sensing, Daejeon, Korea) calibrated with high precision standard gases (5-point dilution, R<sup>2</sup> = 0.99). The analyzer was equipped with NH<sub>3</sub>/CR-200 and H<sub>2</sub>S/C-50 electrochemical gas sensors (Membrapor, Wallisellen, Switzerland), NH<sub>3</sub>/CR-200 (0 to 100 ppm), and H<sub>2</sub>S/C-50 (0 to 50 ppm), respectively.

#### 2.10. Evaluation of Treatment Effectiveness and Data Analysis

The overall mean percent reduction for each measured targeted gas was estimated using:

$$\% R = (C_{\text{con}} - C_{\text{Treat}}) / C_{\text{con}} \times 100 \quad (1)$$

where C<sub>Con</sub> and C<sub>Treat</sub> are the mean measured concentrations in control and treated air, respectively. For odor and odorous VOCs, odor units (OUE·m<sup>-3</sup>) and MS detector responses (peak area counts, PAC) were used.

Emissions were calculated as a product of measured gas concentrations and the total airflow rate through the UV mobile lab, adjusted for standard conditions and dry air

using collected environmental data. The overall mean emission of each measured gas was estimated as:

$$\text{Emission (g}\cdot\text{min}^{-1}) = C \times V \times (273.15 \text{ K} \times MW)/(273.15 \text{ K} + T) \times (2.24 \times 10^4) \quad (2)$$

where  $C$  = the mean measured target gas concentration in control and treated air ( $\text{mL}/\text{m}^3$ ,  $\text{OU}_E/\text{m}^3$ ).  $V$  = the treated airflow rate ( $\text{m}^3/\text{min}$ ).  $MW$  = the molecular weight of the targeted gas ( $\text{g}/\text{mol}$ ).  $T$  = the temperature in the control and treated air. The  $2.24 \times 10^4$  is an ideal gas conversion factor for L to moles at 273.15 K [13].

The electric energy consumption during UV treatment was estimated using the measured power consumption by lamps:

$$\text{EEC} = P \times t_s / (3600 \times 1000) \quad (3)$$

where  $\text{EEC}$  = electric energy consumption (kWh).  $P$  = measured electric power consumption for the UV lamps turned 'on' during treatment (W).  $t_s$  = treatment time for air irradiated with the UV lamps that were turned 'on' inside the mobile lab (s).

The mass of mitigated gas pollutant ( $M$ ) with UV during given treatment time ( $t_s$ ) was estimated by comparing gas emission rate ( $E$ ) in treatment and control:

$$M = (E_{\text{con}} - E_{\text{treat}}) \times t_s / 60 \quad (4)$$

where  $M$  = mass of mitigated gas pollutant (g).  $E_{\text{con}}$  = emission rate at the 'control' sampling location.  $E_{\text{treat}}$  = emission rate at the 'treatment' sampling location.

The electric energy of UV treatment ( $EE$ , kWh/g) was estimated as using electric energy consumption ( $\text{EEC}$ ) needed to mitigate a gas pollutant mass ( $M$ ):

$$EE = \text{EEC} / M \quad (5)$$

Finally, the estimated cost of electric energy ( $\text{Cost}$ ) needed for UV treatment was estimated using the mean cost of rural energy in Iowa (USD 0.13/kWh):

$$\text{Cost} = EE \times \text{USD } 0.13/\text{kWh} \quad (6)$$

where  $\text{Cost}$  = estimated cost of electric energy needed for UV treatment to mitigate a unit mass of pollutants in the air (USD/g).

UV dose was estimated using measured light intensity ( $I$ ) at a specific UV wavelength ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) and treatment time ( $t_s$ ). Since the photocatalysis reaction was assumed to be the primary mechanism for the target gas mitigation, the light intensity irradiated on the  $\text{TiO}_2$  surface was used. For lamps emitting light at multiple UV wavelengths, the UV dose was calculated using the light intensity of the primary wavelength suggested by the lamp manufacturer.

$$\text{UV dose} = I \times t_s \quad (7)$$

where UV Dose = energy of the UV light on the surface of photocatalyst ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ).

### 2.11. Statistical Analysis

The overall mean percent reduction for each measured targeted gas was estimated using the following: R studio (version 3.6.2; Boston, MA, USA) was used to analyze the target standard gases' mitigation under UV photocatalysis treatment. The UV dose and treatment time parameters between control concentration and treatment concentration were statistically analyzed using one-way ANOVA. The statistical difference was confirmed by obtaining the  $p$ -value through the Tukey test. A significant difference was defined for a  $p$ -value  $< 0.05$  in this study.

### 3. Results

#### 3.1. Mitigation of Targeted Gases as a Function of UV-A Dose Controlled by Light Intensity and Airflow Rate

##### 3.1.1. Odor—Effects of UV-A Dose

The UV-A photocatalysis showed a significant percent odor reduction. The UV dose of 2.5 mJ/cm<sup>2</sup> was required for statistically significant odor reduction (Table 1). As the UV dose was increased, the odor reduction increased up to 63%.

**Table 1.** Mitigation of odor with the different UV-A doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance.

UV-A Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	Treatment Time (s)	Control (OU <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> )	Treatment (OU <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> )	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
UV dose control with light intensity					
1.3	0.14	9.5	378 ± 13	229 ± 75	39.4 (0.12)
2.5	0.26	9.5	352 ± 8.0	239 ± 24	<b>32.2 (0.04)</b>
3.9	0.41	9.5	653 ± 32	277 ± 22	<b>57.5 (0.01)</b>
UV dose control with treatment time					
1.3	0.41	3.2	198 ± 59	234 ± 60	−18.6 (0.61)
2.0	0.41	4.8	212 ± 31	206 ± 75	2.9 (0.93)
UV dose control with light intensity and treatment time					
5.8 *	0.41 and 0.04	9.5 and 47.6	653 ± 9.2	243 ± 64	<b>62.7 (&lt;0.01)</b>

Note: \* Irradiation with 5 UV-A lamps per each chamber (#1–#12, a total of 60 lamps turned on) with additional 100 portable UV-A lamps turned on in chambers #2 and #3, 160 lamps turned on total. Inlet and outlet air temperature = 19 ± 2 °C and 22 ± 5 °C.

##### 3.1.2. Volatile Organic Compounds—Effects of UV-A Dose

UV-A photocatalysis significantly mitigated selected targeted odorous VOCs while also generating a small subset of other VOCs. This is an important observation as the complex and compound-specific photocatalytic reactions can affect the overall percent reduction of odor. UV-A dose ≥ 2.5 mJ/cm<sup>2</sup> was required to mitigate phenolic compounds (Table 2), similarly to the findings for odor where the same UV dose resulted in significant mitigation (Table 1). As the UV dose increased up to ~3.9 mJ/cm<sup>2</sup>, the percent reduction of VOCs and the number of mitigated (targeted) VOCs increased. The highest percent reductions were measured for acetic acid (49%), butanoic acid (53%), *p*-cresol (67%), and indole (32%). The highest dose (5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) did not improve the mitigation effect, suggesting that there is merit to optimizing the UV dose, especially from the techno-economic standpoint.

##### 3.1.3. Ozone—Effects of UV-A Dose

Compared with a baseline (ambient air) amount of O<sub>3</sub> detected without UV irradiation, the concentration of O<sub>3</sub> was effectively mitigated (up to 100%) by UV-A irradiation (Table 3). This observation was consistent with our earlier UV-A research in lab-scale and pilot-scale (poultry farm) conditions [9,10]. Therefore, the treatment of the lowest UV dose (1.3 mJ·cm<sup>−2</sup>) is the most economical condition if O<sub>3</sub> is the targeted gas. It is also important to mention that the mean O<sub>3</sub> concentration in the UV mobile lab outlet was 4.7 ppb. This concentration is relatively low and likely of low concern for scaling up to farm environments, where abundant VOCs are present to react with O<sub>3</sub> and further reduce the risk of its release to the atmosphere outside the barn.

**Table 2.** Mitigation of odorous VOCs with the different doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance.

Targeted VOCs	Percent Reduction ( <i>p</i> -Value)					
	UV-A Dose (mJ/cm <sup>2</sup> ) (UV Light Intensity, mW/cm <sup>2</sup> and Treatment Time, s)					
	1.3 (0.14 and 9.5)	1.3 (0.41 and 3.2)	2.0 (0.41 and 4.8)	2.5 (0.26 and 9.5)	3.9 (0.41 and 9.5)	5.8* (0.41 + 0.04 & 9.5 + 47.6)
DMDS	29.3 (0.36)	54.3 (0.12)	41.9 (0.46)	59.2 (0.07)	−21.8 (0.51)	8.3 (0.92)
DMTS	−5.8 (0.96)	−5.6 (0.84)	−0.9 (0.99)	11.5 (0.35)	42.9 (0.07)	49.4 (0.22)
Acetic acid	−1.3 (0.97)	−10.8 (0.85)	23.9 (0.69)	−4.0 (0.91)	<b>48.6 (0.04)</b>	<b>50.5 (0.04)</b>
Propanoic acid	12.7 (0.36)	21.1 (0.07)	72.9 (0.30)	<b>50.7 (0.01)</b>	76.7 (0.40)	66.8 (0.45)
Isopentanoic acid	29.4 (0.39)	49.4 (0.27)	54.2 (0.23)	24.2 (0.70)	41.9 (0.10)	37.7 (0.27)
Butanoic acid	1.5 (0.95)	<b>36.3 (0.04)</b>	<b>35.8 (0.01)</b>	<b>44.8 (&lt;0.01)</b>	<b>52.6 (0.04)</b>	<b>47.9 (0.04)</b>
Phenol	39.1 (0.15)	34.0 (0.07)	63.1 (0.26)	−7.9 (0.86)	−28.1 (0.13)	−32.1 (0.44)
<i>p</i> -Cresol	−3.2 (0.96)	36.1 (0.05)	−15.9 (0.84)	<b>41.3 (0.03)</b>	<b>66.5 (0.03)</b>	58.6 (0.05)
Indole	0.2 (0.99)	4.0 (0.89)	23.3 (0.61)	21.5 (0.58)	<b>32.3 (0.02)</b>	<b>20.0 (0.03)</b>
Skatole	−9.2 (0.89)	17.6 (0.06)	6.4 (0.93)	6.4 (0.93)	70.0 (0.37)	64.6 (0.45)

Note: DMDS = dimethyl disulfide, DMTS = dimethyl trisulfide; values in table report percent reduction (*p*-values).  
\* Irradiation with 5 UV-A lamps per each chamber (#1–#12, a total of 60 lamps turned on) with additional 100 portable UV-A lamps turned on in chambers #2 and #3, 160 lamps turned on total. Inlet and outlet air temperature = 19 ± 2 °C and 22 ± 5 °C.

**Table 3.** Mitigation of O<sub>3</sub> with the different UV doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance.

UV-A Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	Treatment Time (s)	Control (ppb)	Treatment (ppb)	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
UV dose control with UV light intensity					
1.3	0.14	9.5	2.9 ± 0.3	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
2.5	0.26	9.5	3.8 ± 0.1	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
3.9	0.41	9.5	9.5 ± 1.2	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
UV dose control with treatment time					
1.3	0.41	3.2	5.8 ± 2.0	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
2.0	0.41	4.8	2.3 ± 0.2	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
UV dose control with UV light intensity and treatment time					
5.8*	0.41 and 0.04	9.5 and 47.6	3.0 ± 0.2	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>

Note: \* Irradiation with 5 UV-A lamps per each chamber (#1–#12, a total of 60 lamps turned on) with additional 100 portable UV-A lamps in chambers #2 and #3 turned on, 160 lamps total (installed and portable). Inlet and outlet air temperature = 19 ± 2 °C and 22 ± 5 °C.

### 3.1.4. Greenhouse Gases—Effects of UV-A Dose

The N<sub>2</sub>O concentrations were significantly reduced (by 4–14%) with UV-A photocatalysis for 2.5 mJ/cm<sup>2</sup> or higher doses (Table 4). However, there was no statistically significant change in CH<sub>4</sub> concentrations (Table S8), and there was a significant generation of CO<sub>2</sub> (up to −26%) (Table S9) that increased with the UV dose.

**Table 4.** Mitigation of N<sub>2</sub>O with the different UV doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance.

UV-A Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	Treatment Time (s)	Control (ppm)	Treatment (ppm)	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
UV dose control with UV light intensity					
1.3	0.14	9.5	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0	3.5 (0.22)
2.5	0.26	9.5	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0	<b>9.0 (&lt;0.01)</b>
3.9	0.41	9.5	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	<b>4.3 (0.02)</b>
UV dose control with treatment time					
1.3	0.41	3.2	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.4 (0.85)
2.0	0.41	4.8	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0	17.1 (0.09)
UV dose control with UV light intensity and treatment time					
5.8 *	0.41 and 0.04	9.5 and 47.6	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0	<b>14.2 (0.03)</b>

Note: \* Irradiation with 5 UV-A lamps per each chamber (#1–#12, a total of 60 lamps turned on) with additional 100 portable UV-A lamps in chambers #2 and #3 turned on, 160 lamps total (installed and portable). Inlet and outlet air temperature = 19 ± 2 °C and 22 ± 5 °C.

### 3.1.5. Ammonia and Hydrogen Sulfide—Effects of UV-A Dose

Significant percent reduction of NH<sub>3</sub> concentrations was measured only for the maximum UV-A dose (5.8 mJ/cm<sup>2</sup>; Table 5). The treatment efficiency was low (6%), similar to the previous reports [4,9,10,13]. The mean NH<sub>3</sub> concentration in control was 5.4 ppm. No steady concentration of H<sub>2</sub>S was measured in control (likely due to the limited supply of it in manure). The H<sub>2</sub>S was typically detectable at the start of the experiment, but its concentration in control was rapidly diminishing, preventing reproducible measurements after UV-A treatment. This limitation will be addressed in farm-scale trials, where H<sub>2</sub>S in barn air or barn exhaust is continuously present, the mitigation of H<sub>2</sub>S can be objectively tested.

**Table 5.** Mitigation of NH<sub>3</sub> with the different UV doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance.

UV-A Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	Treatment Time (s)	Control (ppm)	Treatment (ppm)	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
UV dose control with UV light intensity					
1.3	0.14	9.5	4.6 ± 0.1	4.5 ± 0.1	1.0 (0.33)
2.5	0.26	9.5	5.8 ± 0.1	5.7 ± 0.1	1.3 (0.21)
3.9	0.41	9.5	5.5 ± 0.2	5.3 ± 0.2	2.1 (0.38)
UV dose control with treatment time					
1.3	0.41	3.2	4.3 ± 0.4	4.2 ± 0.4	4.3 (0.41)
2.0	0.41	4.8	6.3 ± 0.1	6.2 ± 0.1	2.9 (0.93)
UV dose control with UV light intensity and treatment time					
5.8 *	0.41 and 0.04	9.5 and 47.6	6.0 ± 0.3	5.6 ± 0.3	<b>6.1 (0.04)</b>

Note: \* Irradiation with 5 UV-A lamps per each chamber (#1–#12, a total of 60 lamps turned on) with additional 100 portable UV-A lamps in chambers #2 and #3 turned on, 160 lamps total (installed and portable). Inlet and outlet air temperature = 19 ± 2 °C and 22 ± 5 °C.

### 3.2. Comparison of the Mitigation of Targeted Gases as a Function of UV Wavelength

The comparison of UV-A and UV-C photocatalysis treatment was conducted in only one chamber (#2) due to the limited number of available UV-C lamps that are more costly than UV-A. The results are summarized below. Testing conditions were the same for all lamps to enable a fair side-by-side comparison.

#### 3.2.1. Odor—Effects of UV Wavelength

The short UV-C wavelength (185 + 254 nm) resulted in a 44% reduction of overall detected odor. This was a remarkable mitigation effect, considering that the UV dose was the lowest among all tested (Table 6). However, odor reduction was not significant

for all treatments ( $0.09 < p\text{-value} < 0.94$ ). This was likely due to the variability of control used for just one treatment chamber tested (Table 6). Odor measurements via dilution olfactometry and human panelists are inherently more variable than chemical analyses. This limitation could be addressed by refurbishing the entire UV mobile laboratory with one type of lamp, effectively allowing a more extensive range of doses to be tested (e.g., lower variability reported for UV treatment using an entire mobile lab with 12 chambers facilitating treatment, Table 1).

**Table 6.** Mitigation of odor with different UV wavelengths irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber.

UV Wavelengths (nm)	UV Dose ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Light Intensity ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	Control ( $\text{OU}_E/\text{m}^3$ )	Treatment ( $\text{OU}_E/\text{m}^3$ )	% Reduction ( $p\text{-Value}$ )
185 + 254	0.03	0.01		$182 \pm 73$	43.9 (0.09)
222	2.83	0.59		$262 \pm 22$	19.5 (0.30)
254	1.78	0.37	$325 \pm 78$	$290 \pm 55$	10.6 (0.19)
	192	40		$332 \pm 58$	-2.2 (0.94)
367	1968	410		$270 \pm 38$	17.0 (0.11)

Note: Treatment time = 4.8 s (airflow =  $0.25 \text{ m}^3/\text{s}$ ), inlet and outlet air temp. =  $16 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $19 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2. Volatile Organic Compounds—Effects of UV Wavelength

The phenolic compounds of *p*-cresol and indole were effectively treated with UV-C (185 + 254 nm) with a statistically significant percent reduction at 47 and 54%, respectively (Table 7). *p*-Cresol and indole are often referred to as the ‘signature’ barnyard odors and potent odorants; thus, their mitigation is consistent with the results for overall odor reduction (Table 6). The UV-C (185 + 254 nm) dose was the lowest tested, yet the percent reductions for other targeted VOCs were notable and ranged from 10 to 59%. The 185 + 254 nm light source is essentially identical to the 254 nm light source, save that the ‘glass’ of the lamp itself additionally transmits a small amount of very high energy 185 nm photons. The additional 185 nm irradiation (when part of 185 + 254 nm treatment) results in effective reduction of targeted VOCs. The UV-C (254 and 222 nm) sources also effectively mitigated much targeted VOCs (from 15 to 70%), although there is no significant statistical mitigation. The use of longer-wavelength UV-A (367 nm) and the highest dose resulted in a statistically significant reduction for acetic acid (57%) and butanoic acid (33%).

### 3.2.3. Ozone—Effects of UV Wavelength

$\text{O}_3$  was reduced at all wavelengths except for 185 + 254 nm. Specifically, complete mitigation (below detection limits) was measured for 222 and 254 nm treatments. The percent reduction increased from 30 to 97% as the UV dose increased for the 367 nm wavelength.  $\text{O}_3$  increased by ~140% (Table 8) for the 185 + 254 nm treatment. This is due to the direct photolysis of  $\text{O}_2$  in the air, which leads to  $\text{O}_3$  formation.

**Table 7.** Mitigation of odorous VOCs with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber. Bold signifies statistical significance.

Targeted VOCs	Percent Reduction ( <i>p</i> -Value)				
	UV-C Dose, $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (Light Intensity, $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )			UV-A Dose (Light Intensity, $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	
	185 + 254 nm 0.03 (0.01)	222 nm 2.83 (0.59)	254 nm 1.78 (0.37)	367 nm 192 (40)	367 nm 1968 (410)
DMDS	59.3 (0.14)	59.8 (0.27)	14.8 (0.70)	−14.7 (0.87)	−4.1 (0.93)
DMTS	56.4 (0.15)	67.1 (0.12)	21.7 (0.50)	−6.2 (0.63)	5.8 (0.86)
Acetic acid	10.0 (0.68)	−12.2 (0.72)	−12.1 (0.70)	0.4 (0.99)	<b>57.2 (0.04)</b>
Propanoic acid	13.3 (0.83)	37.4 (0.47)	23.1 (0.64)	−32.6 (0.54)	36.2 (0.49)
Isopentanoic acid	24.9 (0.72)	60.5 (0.39)	70.0 (0.33)	−13.6 (0.85)	18.1 (0.80)
Butanoic acid	10.3 (0.66)	27.8 (0.08)	−15.5 (0.79)	21.8 (0.39)	<b>33.4 (0.03)</b>
Phenol	43.4 (0.08)	32.4 (0.26)	7.8 (0.79)	23.2 (0.53)	24.7 (0.52)
<i>p</i> -Cresol	<b>47.1 (0.04)</b>	46.9 (0.09)	29.2 (0.32)	8.9 (0.75)	46.8 (0.05)
Indole	<b>54.2 (0.01)</b>	19.2 (0.48)	16.9 (0.51)	−14.5 (0.64)	46.6 (0.17)
Skatole	35.1 (0.35)	55.8 (0.14)	64.6 (0.11)	3.7 (0.83)	56.5 (0.09)

Note: DMDS = dimethyl disulfide, DMTS = dimethyl trisulfide. Treatment time = 4.8 s (airflow = 0.25 m<sup>3</sup>/s), inlet and outlet air temperature = 16 ± 1 °C and 19 ± 2 °C.

**Table 8.** Mitigation of O<sub>3</sub> concentration with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber. Bold signifies statistical significance.

UV Wavelength (nm)	UV Dose ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Light Intensity ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	Control (ppb)	UV Treatment (ppb)	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
185 + 254	0.03	0.01	14.6 ± 4.2	34.8 ± 5.7	−139 (<0.01)
222	2.83	0.59	18.6 ± 2.2	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
254	1.78	0.37	16.8 ± 2.9	0.0 ± 0.0	<b>100 (&lt;0.01)</b>
367	192	40	10.9 ± 2.1	7.7 ± 2.4	<b>30 (0.02)</b>
	1968	410	6.4 ± 1.6	0.2 ± 0.7	<b>97 (&lt;0.01)</b>

Note: Treatment time = 4.8 s (airflow = 0.25 m<sup>3</sup>/s), inlet and outlet air temp. = 16 ± 1 °C and 19 ± 2 °C.

### 3.2.4. Greenhouse Gases—Effects of UV Wavelength

Significant mitigation was measured for CH<sub>4</sub>, with the (185 + 254) nm lamps. However, other wavelength lamps did not show statistically significant reduction (Table 9). CO<sub>2</sub> concentrations increased for all UV wavelengths tested (Table S10) and were statistically significant for 185 + 254 nm and 367 nm (high UV dose). N<sub>2</sub>O was mitigated at statistically significant levels (from 8 to 25%) for all treatments except for the low 367 nm dose (Table 10). The highest percent reduction for CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O resulted from the 185 + 254 nm treatment.

**Table 9.** Mitigation of CH<sub>4</sub> concentration with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber. Bold signifies statistical significance.

UV Wavelength (nm)	UV Dose ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Light Intensity ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	Control (ppm)	Treatment (ppm)	% Reduction ( <i>p</i> -Value)
185 + 254	0.03	0.01		1.1 ± 0.0	<b>70.9 (0.04)</b>
222	2.83	0.59		1.7 ± 0.0	55.7 (0.06)
254	1.78	0.37	3.7 ± 0.9	1.4 ± 0.2	63.6 (0.06)
367	192	40		3.9 ± 0.5	−3.7 (0.77)
	1968	410		3.2 ± 1.3	15.9 (0.59)

Note: Treatment time = 4.8 s (airflow = 0.25 m<sup>3</sup>/s), inlet and outlet air temp. = 16 ± 1 °C and 19 ± 2 °C.

**Table 10.** Mitigation of N<sub>2</sub>O concentration with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber. Bold signifies statistical significance.

UV Wavelength (nm)	UV Dose (μJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (μW/cm <sup>2</sup> )	Control (ppm)	Treatment (ppm)	% Reduction (p-Value)
185 + 254	0.03	0.01		0.18 ± 0.00	<b>25.4 (&lt;0.01)</b>
222	2.83	0.59		0.22 ± 0.00	<b>8.1 (0.01)</b>
254	1.78	0.37	0.24 ± 0.01	0.21 ± 0.01	<b>13.6 (0.01)</b>
	192	40		0.23 ± 0.01	5.9 (0.17)
367	1968	410		0.21 ± 0.00	<b>13.5 (0.02)</b>

Note: Treatment time = 4.8 s (airflow = 0.25 m<sup>3</sup>/s), inlet and outlet air temp. = 16 ± 1 °C and 19 ± 2 °C.

### 3.2.5. Ammonia and Hydrogen Sulfide—Effects of UV Wavelength

There was no statistically significant reduction for all UV wavelengths tested, and the percent reduction ranged from 0.3 to 2.1% (Table 11). The average concentration of the control group was 3.1 ppm (Table 11). H<sub>2</sub>S concentrations in control were not stable enough to warrant reporting the effect.

**Table 11.** Mitigation of NH<sub>3</sub> concentration with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber.

UV Wavelength (nm)	UV Dose (μJ/cm <sup>2</sup> )	Light Intensity (μW/cm <sup>2</sup> )	Control (ppm)	Treatment (ppm)	% Reduction (p-Value)
185 + 254	0.03	0.01	3.3 ± 0.1	3.3 ± 0.0	0.5 (0.55)
222	2.83	0.59	3.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	1.3 (0.35)
254	1.78	0.37	3.1 ± 0.1	3.0 ± 0.1	1.4 (0.22)
	192	40	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	0.3 (0.71)
367	1968	410	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.1 (0.16)

Note: Treatment time = 4.8 s (airflow = 0.25 m<sup>3</sup>/s), inlet and outlet air temp. = 16 ± 1 °C and 19 ± 2 °C.

## 4. Discussion

### 4.1. Summary of the UV-A Photocatalysis—Comparison with Previous Research

UV photocatalysis can be considered a potential technology to reduce odorous gases and improve air quality. This research provides mitigation data for a more extensive set of odorants and air pollutants compared with the state-of-the-art. UV-A photocatalysis reduced several of the targeted odorous gases (Table 12) with statistical significance. The reproducibility of mitigation with UV-A photocatalysis warrants further scaling up into larger volumetric flowrates common for farm applications.

This research provided data that can be considered for early assessment and extrapolating the techno-economic analysis of the UV-A treatment to practical scales (Table 13).

Caution needs to be exercised when extrapolating pilot-scale data. However, several major recommendations can be made. The UV-A treatment does not appear to be effective for farm-scale mitigation of NH<sub>3</sub>, considering that the mitigation effect was rather small (Tables 5 and 11). Thus, effective reduction of kg/day quantities of NH<sub>3</sub> from typical swine farms with UV-A appears to be too costly.

**Table 12.** Summary and comparison of the % reduction of targeted gases with UV-A photocatalysis. Bold signifies statistical significance.

Reference	Targeted Gas	UV Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Target Gas Concentration (ppm, O <sub>3</sub> = ppb, Odor = OU <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> )		% Reduction
			Control	UV Treatment	
[13] (pilot-scale treating standard gases)	NH <sub>3</sub>	3.9	67.4 ± 0.36	61.1 ± 0.30	<b>9</b>
		5.8	68.9 ± 0.68	61.1 ± 0.70	<b>11</b>
	Butan-1-ol	2.5	0.66 ± 0.02	0.53 ± 0.06	<b>19</b>
		3.9	0.65 ± 0.03	0.43 ± 0.04	<b>34</b>
		5.8	0.69 ± 0.02	0.41 ± 0.07	<b>41</b>
This study (pilot-scale with swine manure)	NH <sub>3</sub>	5.8	5.98 ± 0.28	5.62 ± 0.34	<b>6</b>
	N <sub>2</sub> O	3.9	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.00	<b>4</b>
	N <sub>2</sub> O	5.8	0.29 ± 0.00	0.25 ± 0.01	<b>14</b>
	O <sub>3</sub>	1.3	0.34 ± 0.03	0	<b>100</b>
	O <sub>3</sub>	5.8	0.31 ± 0.02	0	<b>100</b>
This study (pilot-scale with swine manure)	VOCs	2.5	N/A	N/A	<b>PA(51), BA(45), p-Cresol(41), AA(49), BA(53), p-Cresol (67), Indole(32)</b>
		3.9	N/A	N/A	<b>AA(51), BA(48), Indole(20)</b>
		5.8	N/A	N/A	
	Odor	2.5	352 ± 7.98	239 ± 24.4	<b>32</b>
		3.9	653 ± 32.1	277 ± 21.7	<b>58</b>
		5.8	653 ± 9.25	243 ± 64.4	<b>63</b>

Note: DMDS = dimethyl disulfide, acetic acid = AA, propanoic acid = PA, isobutyric acid = IA, and butanoic acid = BA, N/A = not available.

**Table 13.** Techno-economic analysis of mitigating target gases with UV-A photocatalysis.

Reference	Targeted Gas	UV Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Target Gas Emission (E, mg/min, Odor, OU <sub>E</sub> /min)		Cost <sup>1</sup> (USD/kg for NH <sub>3</sub> , USD/g for butan-1-ol, N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> USD/ton of OU <sub>E</sub> for Odor)
			Control	UV Treatment	
[13] (pilot-scale treating standard gases)	NH <sub>3</sub>	3.9	746	676	53.4
	NH <sub>3</sub>	5.8	763	676	62.5
	Butan-1-ol	2.5	31.5	25.3	442
		3.9	30.9	20.3	352
		5.8	32.9	19.4	403
This study (pilot-scale treating emissions from swine manure)	NH <sub>3</sub>	5.8	64.2	60.2	1260
	N <sub>2</sub> O	3.9	8.14	7.79	10.6
	N <sub>2</sub> O	5.8	8.06	6.92	4.72
	O <sub>3</sub>	1.3	0.01	0.00	18.9
	O <sub>3</sub>	5.8	0.01	0.00	60.0
	Odor	3.9	9200	3910	0.71
5.8		9200	3430	0.94	

Note: <sup>1</sup> electric energy needed for UV treatment to mitigate a unit mass of pollutants in the air (USD/g).

On the other hand, mitigation of several targeted air pollutants is worth considering. For example, mitigation of N<sub>2</sub>O (the most potent GHG, Tables 4 and 10) might be further exploited for farm income generation that uses subsidies and programs focused on reducing GHGs emissions and mitigating climate change. Direct emissions of O<sub>3</sub> from farms have not been a concern, as opposed to the secondary pollutant generation of O<sub>3</sub> as a by-product of emitted VOCs and their atmospheric chemistry. Thus, the incentivization and credit taking for the at-source mitigation of O<sub>3</sub> might be considered (Tables 3 and 8). Finally, the significant reduction of odor and odorous VOCs is encouraging at this scale (Tables 1, 2, 6 and 7). Of course, planned farm-scale trials can provide a more realistic

techno-economic assessment of UV-A cost. Farm-scale trials with the UV-A photocatalysis installed inside barns to mitigate indoor air quality and the pathogen load are warranted.

#### 4.2. Summary of the UV-C Photocatalysis

The effects of UV wavelength were only tested in one chamber inside the UV mobile lab due to increasing UV-C dose limitation. Thus, the comparison is somewhat limited (Table 14). Therefore, the results show the UV-C's future potential that still needs to be tested on a larger scale. The UV-C can efficiently reduce odorous VOCs with a lower dose (compared to UV-A). One caveat to UV-C use is risks associated with direct skin and eye tissue exposure and O<sub>3</sub> generation.

**Table 14.** Summary of the % reduction of targeted gases with UV-C photocatalysis. Bold signifies statistical significance.

UV Wavelength, nm (UV dose, $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Targeted Gas	Target Gas Concentration (ppm; O <sub>3</sub> = ppb)		% Reduction
		b	UV Treatment	
185 + 254 (0.03)	VOCs	N/A	N/A	<b><i>p</i>-Cresol (47); Indole (54)</b>
	CH <sub>4</sub>	3.7 ± 0.9	1.1 ± 0.0	<b>71</b>
	N <sub>2</sub> O	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	<b>25</b>
222 (2.80)	N <sub>2</sub> O	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	<b>8</b>
	O <sub>3</sub>	18.6 ± 2.2	0.0 ± 0.0	<b>100</b>
254 (1.76)	N <sub>2</sub> O	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	<b>14</b>
	O <sub>3</sub>	16.8 ± 2.9	0.0 ± 0.0	<b>100</b>

Note: N/A = not available.

#### 4.3. Evaluation of UV Photocatalysis Based on TiO<sub>2</sub> in the Livestock Environment

We summarized the percent mitigation of targeted gases in the previous studies and this mobile lab research series to show the UV photocatalysis performance (Lee et al., 2021; Table 14) [16]. The mitigation of selected target gases via photocatalysis with UV-A and UV-C in livestock-relevant environmental conditions can be considered as an effective method to mitigate the odorous gases.

The TiO<sub>2</sub> based photocatalysis with UV-A yields significant reductions of NH<sub>3</sub> (~31%), H<sub>2</sub>S (~40%), CH<sub>4</sub> (~27%), N<sub>2</sub>O (~14%), O<sub>3</sub> (~100%), Odorous VOCs (~100%), and odor (~63%) [16]. In the case of CO<sub>2</sub>, generation has been reported after UV-A photocatalysis in previous studies. CO<sub>2</sub> is the oxidative endpoint for photocatalytic oxidation of virtually all carbon-containing compounds, and thus its mitigation would not derive from its chemical removal. The percent reduction for the targeted gas showed a difference depending on the coating thickness and UV dose.

The UV-C photocatalyst showed a higher mitigation effect at a lower dose than UV-A photocatalysis. In particular, it showed a significant reduction in H<sub>2</sub>S (~100%), CH<sub>4</sub> (~40%) and VOCs (~100%) even after irradiation for a relatively short time (1 s) [6,17,18]. Additionally, it is encouraging that it can effectively reduce H<sub>2</sub>S, which is harmful to farms, among the compounds generated in swine barns. In previous research results, it was reported that UV photocatalysis showed high efficiency compared to other mitigation technologies in economic analysis (estimated average electricity cost of UV treatment per pig was USD 0.15–0.23) [6,18].

## 5. Conclusions

This study evaluated the photocatalytic UV-A and UV-C treatment of gaseous emissions of odor, odorous VOCs, NH<sub>3</sub>, and other gases (GHGs, O<sub>3</sub>) from stored swine manure on a pilot-scale. To our knowledge, this is the first study of this scope that was needed for scaling up technologies treating gaseous emissions of odor, odorous VOCs, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,

ozone, and GHGs. The study bridged the knowledge gap between lab-scales and simplified treatment of model gases to the treatment of complex gaseous mixtures emitted from swine manure in fast-moving air. The results showed that the proposed UV technology is ready for the next stage of testing and mitigation of emissions from swine farms. The treatment effectiveness depended on the UV dose and wavelength. Specific findings are summarized below.

Under UV-A (367 nm) photocatalysis, the percent reduction of targeted gases was up to:

- 63% of odor,
- 51%, 51%, 53%, 67%, and 32% of acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, *p*-cresol, and indole, respectively,
- 14% of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O),
- 100% of O<sub>3</sub>, 6% of NH<sub>3</sub>, and
- 26% generation of CO<sub>2</sub>.

Under UV-C (185 + 254 nm) photocatalysis, the percent reduction of target gases was up to:

- 54% and 47% for *p*-cresol and indole, respectively,
- 25% of N<sub>2</sub>O,
- 71% of CH<sub>4</sub>, and
- 46% and 139% generation of CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, respectively.

UV-C (222 nm) photocatalysis showed a reduction of 8% for N<sub>2</sub>O, 100% for O<sub>3</sub>. Lastly, UV-C (254 nm) photocatalysis showed a reduction of 14% for N<sub>2</sub>O, 100% for O<sub>3</sub>. The UV-A photocatalysis (367 nm) was not economical to reduce NH<sub>3</sub>; while it appeared to be economical and effective in mitigating odor and VOC. The 2.5 mJ/cm<sup>2</sup> dose is required to significantly reduce odor. UV-C photocatalysis (185 + 254 nm) was shown to be more efficient than UV-A photocatalysis by significantly reducing several target gases with a low dose, but additional research is needed because there was a limit to the dose control of UV-C in this study. The results proved that the UV technology was sufficiently effective in treating odorous gases in a simulated swine emissions environment, and the mobile lab was ready for farm-scale trials. The UV technology can be considered for the scaled-up treatment of emissions and air quality improvement inside livestock barns.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ani11051289/s1>, Figure S1: Generation of gaseous emissions from swine manure. Compressed air is fed into the bottom of the swine manure storage vessel. Gaseous emissions from the vessel's headspace are then blended with clean air, Table S1: Measurement of UV-A light intensity according to the number of lamps in the chamber of the mobile laboratory, Table S2: The measured light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) with 254 nm lamp irradiation in chamber #2, Table S3: The measured light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) of photolysis with UV-C excimer (222 nm) irradiation in chamber #2, Table S4: The measured light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) with UV-C fluorescent (185+254 nm) irradiation in chamber #2, Table S5: UV-C fluorescent (254 nm) light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) at 11 panels in #2 chamber (Top, Bottom, Front Top, Front Bottom, Left Top, Left Bottom, Right Top, Right Bottom, Back Top, Back Middle, and Back Bottom), Table S6: UV-C excimer (222 nm) light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) at 11 panels in #2 chamber (Top, Bottom, Front Top, Front Bottom, Left Top, Left Bottom, Right Top, Right Bottom, Back Top, Back Middle, and Back Bottom), Table S7: UV-C fluorescent (185 + 254 nm) light intensity (μW/cm<sup>2</sup>) at 11 panels in #2 chamber (Top, Bottom, Front Top, Front Bottom, Left Top, Left Bottom, Right Top, Right Bottom, Back Top, Back Middle, and Back Bottom), Table S8: Mitigation of CH<sub>4</sub> with the different UV doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure, Table S9: Mitigation of CO<sub>2</sub> with the different UV doses (1.3, 2.0, 2.5, 3.9, and 5.8 mJ/cm<sup>2</sup>) irradiating gaseous emissions from swine manure. Bold signifies statistical significance, Table S10: Mitigation of CO<sub>2</sub> concentration with different UV wavelength irradiating gaseous emissions inside the #2 chamber. Bold signifies statistical significance.

**Author Contributions:** Conceptualization, J.A.K., W.S.J.; methodology, J.A.K.; validation, M.L., W.M., and J.A.K.; formal analysis, M.L.; investigation, M.L., W.M., B.C., P.L. and C.B.; resources, M.L., W.M., B.C., P.L., C.B. and J.A.K.; data curation, M.L., W.M. and J.A.K.; writing—original draft preparation, M.L.; writing—review and editing, M.L., J.A.K. and W.S.J.; visualization, M.L.; supervision, J.A.K.; project administration, J.A.K., W.S.J.; funding acquisition, J.A.K., W.S.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was supported by Iowa Pork Producers Association Project #18-089 “Employing environmental mitigation technology and/or practices: Treating swine odor and improving air quality with black light.” In addition, this research was partially supported by the Iowa Agriculture and Home Economics Experiment Station, Ames, Iowa. Project no. IOW05556 (Future Challenges in Animal Production Systems: Seeking Solutions through Focused Facilitation) sponsored by Hatch Act and State of Iowa funds.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The original contributions presented in the study are included in the article/Supplementary Materials; further inquiries can be directed to the corresponding author.

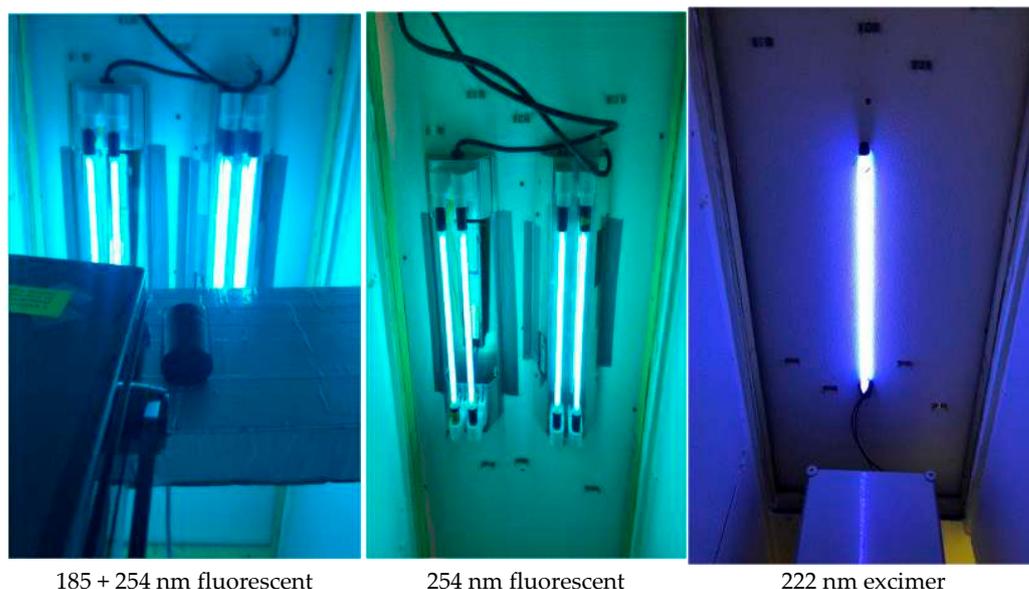
**Acknowledgments:** The authors gratefully acknowledge Woosang Lee (Smart Control & Sensing Inc.) for his help with the NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S monitoring system.

**Conflicts of Interest:** The author does not declare a conflict of interest. The funders did not play any role in the study design, data collection, analysis, interpretation, and decision to write a manuscript or present results.

## Appendix A



**Figure A1.** Picture of UV mobile laboratory (back) and filter house mounted on a trailer (front) with manure drum and gaseous emission generation system.



**Figure A2.** Picture of UV-C lamps installed inside Chamber #2. Caution—colors should be interpreted as actual UV output.

## References

- Maurer, D.L.; Koziel, J.A.; Harmon, J.D.; Hoff, S.J.; Rieck-Hinz, A.M.; Andersen, D.S. Summary of performance data for technologies to control gaseous, odor, and particulate emissions from livestock operations: Air management practices assessment tool (AMPAT). *Data Brief* **2016**, *7*, 1413–1429. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Air Management Practices Assessment Tool. Available online: <https://www.extension.iastate.edu/ampat/animal-housing> (accessed on 24 February 2021).
- Costa, A.; Chiarello, G.L.; Selli, E.; Guarino, M. Effects of TiO<sub>2</sub> based photocatalytic paint on concentrations and emissions of pollutants and on animal performance in a swine weaning unit. *J. Environ. Manag.* **2012**, *96*, 86–90. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Guarino, M.; Costa, A.; Porro, M. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> coating—To reduce ammonia and greenhouse gases concentration and emission from animal husbandries. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 2650–2658. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Zhu, W.; Koziel, J.A.; Maurer, D.L. Mitigation of livestock odors using black light and a new titanium dioxide-based catalyst: Proof-of-concept. *Atmosphere* **2017**, *8*, 103. [[CrossRef](#)]
- Koziel, J.A.; Yang, X.; Cutler, T.; Zhang, S.; Zimmerman, J.J.; Hoff, S.J.; Jenks, W.S.; Laor, Y.; Ravid, U.; Armon, R. Mitigation of odor and pathogens from CAFOs with UV/TiO<sub>2</sub>: Exploring the cost effectiveness. In Proceedings of the Mitigating Air Emissions from Animal Feeding Operations Conference, Des Moines, IA, USA, 19–21 May 2008; pp. 169–173.
- Rockafellow, E.M.; Koziel, J.A.; Jenks, W.S. Laboratory-Scale Investigation of UV Treatment of Ammonia for Livestock and Poultry Barn Exhaust Applications. *J. Environ. Qual.* **2012**, *41*, 281–288. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Yang, X.; Koziel, J.A.; Laor, Y.; Zhu, W.; van Leeuwen, J.H.; Jenks, W.S.; Hoff, S.J.; Zimmerman, J.; Zhang, S.; Ravid, U. VOC Removal from Manure Gaseous Emissions with UV Photolysis and UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Catalysts* **2020**, *10*, 607. [[CrossRef](#)]
- Lee, M.; Li, P.; Koziel, J.A.; Ahn, H.; Wi, J.; Chen, B.; Meirkhanuly, Z.; Banik, C.; Jenks, W.S. Pilot-scale testing of UV-A light treatment for mitigation of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, GHGs, VOCs, odor, and O<sub>3</sub> inside the poultry barn. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 613. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Lee, M.; Wi, J.; Koziel, J.A.; Ahn, H.; Li, P.; Chen, B.; Meirkhanuly, Z.; Banik, C.; Jenks, W. Effects of UV-A Light Treatment on Ammonia, Hydrogen Sulfide, Greenhouse Gases, and Ozone in Simulated Poultry Barn Conditions. *Atmosphere* **2020**, *11*, 283. [[CrossRef](#)]
- Maurer, D.L.; Koziel, J.A. On-farm pilot-scale testing of black ultraviolet light and photocatalytic coating for mitigation of odor, odorous VOCs, and greenhouse gases. *Chemosphere* **2019**, *221*, 778–784. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Li, P.; Koziel, J.A.; Zimmerman, J.J.; Zhang, J.; Cheng, T.Y.; Yim-Im, W.; Hoff, S.J. Mitigation of Airborne PRRSV Transmission with UV Light Treatment: Proof-of-Concept. *Agriculture* **2021**, *11*, 259. [[CrossRef](#)]
- Lee, M.; Koziel, J.A.; Murphy, W.; Jenks, W.S.; Fonken, B.; Storzjohann, R.; Chen, B.; Li, P.; Banik, C.; Wahe, L. Design and testing of mobile laboratory for mitigation of gaseous emissions from livestock agriculture with photocatalysis. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1523. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Lo, Y.C.M.; Koziel, J.A.; Cai, L.; Hoff, S.J.; Jenks, W.S.; Xin, H. Simultaneous Chemical and Sensory Characterization of Volatile Organic Compounds and Semi-Volatile Organic Compounds Emitted from Swine Manure using Solid Phase Microextraction and Multidimensional Gas Chromatography–Mass Spectrometry–Olfactometry. *J. Environ. Qual.* **2008**, *37*, 521–534. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

15. Chen, B.; Koziel, J.A.; Banik, C.; Ma, H.; Lee, M.; Wi, J.; Meirkhanuly, Z.; Andersen, D.S.; Białowiec, A.; Parker, D.B. Emissions from swine manure treated with current products for mitigation of odors and reduction of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, VOC, and GHG emissions. *Data* **2020**, *5*, 54. [[CrossRef](#)]
16. Lee, M.; Koziel, J.A.; Murphy, W.; Jenks, W.S.; Chen, B.; Li, P.; Banik, C. Mitigation of Odor and Gaseous Emissions from Swine Barn with UV-A and UV-C Photocatalysis. *Preprints* **2021**, 2021030629. [[CrossRef](#)]
17. Yao, H.; Feilberg, A. Characterisation of photocatalytic degradation of odorous compounds associated with livestock facilities by means of PTR-MS. *Chem. Eng. J.* **2015**, *277*, 341–351. [[CrossRef](#)]
18. Liu, Z.; Murphy, P.; Maghirang, R.; DeRouchey, J. Mitigation of air emissions from swine buildings through the photocatalytic technology using UV/TiO<sub>2</sub>. In Proceedings of the 2015 ASABE Annual International Meeting, New Orleans, LA, USA, 26–29 July 2015. [[CrossRef](#)]

Spett.le  
**WIWELL S.R.L.**  
Piazza Plebiscito n.6/1  
33070 Polcenigo (PN)

**Rev.0 - Prot.nr.01/Proc.Sanif./WiWell/2023 del 06/06/2023**

Ponzano Veneto, 06 giugno 2023

**Oggetto:** Ricerca sull'uso della fotocatalisi per l'abbattimento degli odori, lo scarico dei metalli pesanti in idrobacini, la degradazione degli idrocarburi - Relazione sul monitoraggio ambientale presso luoghi predisposti per l'allevamento, con assemblamento animale - Esecuzione test/campionamenti ed elaborati tecnici a seguito trattamento con applicazione pellicole fotocatalitiche WiGlass.

### **Premessa.**

Per ridurre l'inquinamento indoor ed abbattere gli odori (prodotti dalle molecole organiche presenti in aria) viene proposta una sperimentazione attraverso l'applicazione di pellicole adesive microforate, trattate con un fotocatalizzatore chiamato WiWell, in grado di scatenare un processo di disinfezione fotocatalitica, innocuo per la salute degli animali e dell'essere umano, efficace nel migliorare significativamente la qualità dell'aria interna dei locali e la salubrità, migliorando le condizioni di vita nei luoghi dove si sperimenta. Per verificarne l'efficacia si propone un monitoraggio degli agenti inquinanti e batterici indoor, mediante tecniche che ne consentano il rilevamento nell'aria e sulle superfici dettagliatamente sotto descritte.

Il sottoscritto Luca Berto, in qualità di perito chimico industriale iscritto al **Collegio periti industriali e periti industriali laureati della provincia di Treviso (al nr.661 dal 16/12/1989)**, a seguito dell'incarico ricevuto dalla ditta **WiWell Srl**, ha pianificato le attività di verifica e monitoraggio ambientale all'interno dei luoghi descritti in oggetto; scopo delle attività di monitoraggio ambientale è verificare il processo di self-cleaning a mezzo fotocatalisi, introducendo in alcuni locali le pellicole WiGlass e confrontando i risultati ottenuti in altri locali analoghi sia nella costruzione sia nella gestione oppure relazionando e monitorando l'andamento delle cariche batteriche presenti prima dell'installazione e successivamente; i successivi test effettuati con tamponi e/o aspirazioni aria tramite metodologie e strumentazioni certificati (inviati su richiesta ed archiviati presso l'azienda), intendono relazionare come si possono funzionalizzare superfici ed ottenere risultati efficaci nel miglioramento delle condizioni ambientali di luoghi abitativi e/o lavorativi a mezzo fotocatalisi.

### **La fotocatalisi in sintesi.**

Si descrive una breve trattazione di come si possono funzionalizzare superfici per ottenere risultati efficaci nel miglioramento delle condizioni ambientali, a mezzo fotocatalisi.

La fotocatalisi è stata proposta storicamente per soluzioni di "self-cleaning" (mantenimento della pulizia delle superfici), ma soprattutto anche per applicazioni disinfettanti (abbattimento di composti inorganici ed organici presenti in ambienti particolarmente inquinati), sfruttando composti specifici inseriti all'interno di materiali e prodotti da costruzione o applicati sulle superfici tramite composti nanotecnologici (es. materiali cementizi, pitture, pannelli, superfici plastiche, ecc.). E' stata data una valenza applicativa alle caratteristiche fotocatalitiche degli stessi materiali e delle superfici che, in condizioni ottimali di utilizzo, possono dare un contributo significativo anche in termini di abbattimento di microorganismi biologici più o meno complessi,

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### **Perito chimico industriale LUCA BERTO**

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)



Servizi sicurezza ed ambiente  
nei luoghi di lavoro

quali batteri, funghi, virus. Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è il materiale utilizzato come fotocatalizzatore o fotopromotore per la degradazione di composti organici o inorganici in soluzione o fase gas sotto irraggiamento UV, dalla WiWell Srl. Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è un ottimo fotocatalizzatore capace di degradare gli inquinanti organici ed inorganici (SOV, composti organici volatili ed NO<sub>x</sub>, ossidi d'azoto) prodotti dall'attività umana. La fotocatalisi trasforma le sostanze inquinanti in sali (nitrati di sodio e di calcio) e micro-particelle volatili. I sali si depositano al suolo e vengono rimossi per la semplice azione del vento e della pioggia, mentre le particelle volatili si disperdono naturalmente nell'atmosfera.

Uno studio condotto da CNR (Centro Nazionale Ricerca), Università di Modena e Reggio Emilia, Università di Bologna e Electra Sincrotrone Trieste ha chiarito i meccanismi ultraveloci di trasferimento di energia all'interno di materiali per la fotocatalisi, sopra descritti; nel comunicato "Luce e nanoparticelle per una catalisi verde" del 22 marzo 2021, il CNR e gli Enti sopra menzionati ci riferiscono "cit...abbiamo dimostrato che le nanoparticelle metalliche trasferiscono elettroni all'ossido tramite un processo ultraveloce e molto efficiente, che avviene entro un tempo brevissimo, inferiore a 200 femtosecondi (1 femtosecondo è uguale a un milionesimo di miliardesimo di secondo), dal momento in cui la luce viene assorbita...trattasi di processi fisici che usano la luce per stimolare reazioni chimiche...".

La natura del TiO<sub>2</sub> di ossido conduttore, elevata esponenzialmente nella forma nanometrica, dotato di una elevata reattività se attivato chimicamente dalla luce solare, crea una "energy gap" con il risultato di uno stato di eccitazione degli elettroni, che a sua volta inducono processi di ossidazione reagendo con molecole d'acqua (presenti nell'aria) e ioni idrossido (OH<sup>-</sup>), formando molecole di perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e radicali idrossilici (OH<sup>•</sup>), si ha quindi la formazione di diverse specie reattive dell'ossigeno che possono diffondersi dalla superficie ossidando completamente molecole organiche e agenti patogeni.

L'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nel Rapporto ISS COVID-19 n.12/2021 (cap.6.3), con titolazione "Raccomandazioni ad interim sulla sanificazione di strutture non sanitarie nell'attuale emergenza COVID-19: ambienti/superfici" del 20 maggio 2021, procede con valutazione tecnico-scientifica nel trattamento mediante perossido di idrogeno, riportando i seguenti estratti "cit....il perossido d'idrogeno... è un principio attivo biocida/disinfettante approvato ai sensi del Regolamento Biocidi (BPR)... il principio attivo è efficace contro numerosi microorganismi (batteri, lieviti, funghi e virus)... il meccanismo d'azione del perossido d'idrogeno è legato alle sue proprietà ossidanti ed alla denaturazione dei componenti essenziali di microorganismi ... l'attività antimicrobica scaturisce infatti dalla formazione di potenti ossidanti quali i radicali idrossilici e i singlet dell'ossigeno...per la disinfezione delle superfici/ambienti, il perossido di idrogeno può essere applicato mediante aerosol o vapore... l'applicazione di perossido d'idrogeno ... si è dimostrata efficace oltre che su un gran numero di microorganismi anche per il trattamento di ambienti ospedalieri che avevano ospitato pazienti effetti da virus...", confermando l'attività antimicrobica della fotocatalisi indotta sopra descritta, in quanto produce perossido d'idrogeno e radicali idrossilici. La fotoconversione degli agenti inquinanti in sostanze non pericolose è tanto più efficace, quanto minore sono le dimensioni delle particelle di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>).

L'importanza di un'adeguata sanificazione delle superfici, per un'ottimizzazione della salubrità ambientale, viene evidenziata in diverse pubblicazioni scientifiche ed in particolare nella relazione dell'Istituto di ricerche farmacologiche Mario Negri IRCCS del 04 dicembre 2022, dove si esprime in merito all'efficacia della

#### Note legali

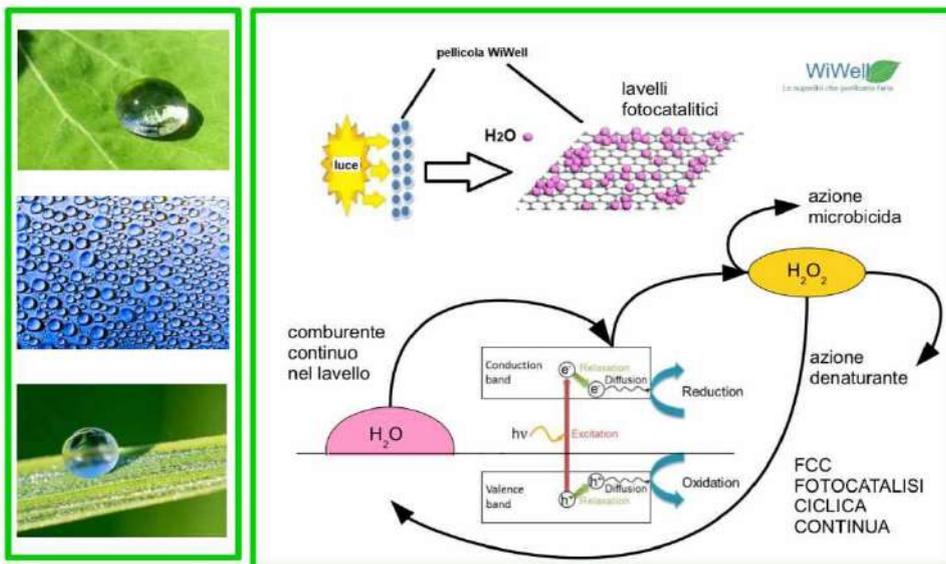
Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

fotocatalisi indotta con il biossido di titanio, “cit. ...le superfici hanno grande importanza nei contagi: la nostra pelle ha proprietà idrofobiche simili a quelle della membrana fosfolipidica del pericapside di molti virus. Il coronavirus (aggiungo: comportamento analogo in molti virus/batteri) si attacca alla nostra pelle meglio che sulle superfici e se si tocca una superficie contaminata, aderisce alle mani, contaminandoci”.

Sempre l'IRCCS, nella sopra citata relazione pubblicata inoltre precisa “cit. ...l'attività antimicrobica del TiO<sub>2</sub> attivato dai raggi UV, usato in sospensione nei liquidi o immobilizzato su superfici, è stata studiata sui batteri, funghi, alche, protozoi e virus, nonché tossine microbiche e sembra dovuta a un meccanismo aspecifico consistente nella rottura delle molecole biologiche fondamentali. La maggior parte degli studi che hanno valutato questo effetto antimicrobico è stato effettuato su batteri ma vi sono diversi studi anche sui virus”.



La fotocatalisi, attraverso il moto convettivo dell'aria, è quindi in grado di purificare la stessa aria e la totalità dell'ambiente dove attivata, in un modo continuo ed in tempo reale, anche con presenza umana negli stessi ambienti trattati, in quanto il processo non rilascia scorie inquinanti o sostanze nocive, il materiale utilizzato non ha tossicità per l'uso qui descritto.

I composti ottenuti dalla degradazione sono sali solubili già presenti in atmosfera, prodotti in quantità irrilevanti e soprattutto assolutamente innocui per l'ambiente e per la salute dell'uomo.

### Attività di verifica condizioni igieniche ambientali.

Al fine di valutare le condizioni igieniche, si procede con alcuni test per certificare l'efficacia di WiWell e l'attivazione della fotocatalisi sulle superfici trattate; viene avviata una valutazione microbiologica a mezzo analisi in diverse superfici in punti casuali (ma preventivamente definiti ed identificati) con **bioluminometro della Biotecnology Srl**, procedendo con rilievo sugli stessi punti in tempistiche, orari e giornate diversificate, il confronto e raffronto dei dati potranno comunicarci riflessioni e considerazioni sullo stato delle superfici, dei luoghi testati e dell'effettiva attivazione della fotocatalisi nelle pellicole trattate ed applicate negli ambienti oggetto di test. Per aumentare le possibilità di confronto e di considerazioni possibili, si procede inoltre a rilievi ambientali in aria a mezzo specifico strumento aspirante, **Microflow della Acquaria Srl**, il quale procede ad adagiare in piastre eventuali cariche batteriche, muffe e lieviti, successivamente trasportate in laboratorio per una coltura e refertazione da laboratorio accreditato nelle specifiche analisi richieste, **ALS Italia Srl**. Il Microflow è stato sviluppato appositamente per il campionamento di biocontaminanti

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto. È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679. Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)



Servizi sicurezza ed ambiente  
nei luoghi di lavoro

aerodispersi (es. spore fungine, cellule batteriche, ecc.); lo scopo di tale campionamento è essenzialmente quello di verificare e quantificare la presenza di microorganismi al fine di poter effettuare una valutazione dell'esposizione o una identificazione della loro sorgente e poter così attuare appropriate valutazioni.

### **Prelevamento campioni mediante utilizzo di bioluminometro**

Allo scopo di verificare le condizioni igieniche delle superfici, si utilizza il bioluminometro "EnSURE Instrument" di ultima generazione nel settore, sfruttando l'utilizzo di tamponi dedicati e brevettati allo scopo, modello "Ultrasnap". Il sistema di rilievo garantisce sensibilità elevata (rileva fino a 0,1 femtomoli di ATP) e risultati in soli 15 secondi di attesa; Ultrasnap è un test di campionamento ATP (proteina adenosin-tri-fosfato) che utilizza un reagente unico e stabile, l'ATP è direttamente proporzionale al numero di batteri o cellule organiche presenti. L'ATP è la molecola di energia presente in tutti gli esseri viventi, che la rende un indicatore perfetto quando si cerca di determinare se una superficie è pulita o meno; l'ATP raccolto viene messo in contatto con il reagente stabile ed inserito nel bioluminometro; la luce misurata dallo strumento, viene quindi messa in proporzione diretta dalla quantità di ATP presente nel test, fornendo informazioni sul livello di contaminazione presente. I valori e le risultanze parametriche ottimali per ambienti altamente inquinati non sono definiti da specifiche norme, ma seguendo la proposta di progetto in corso, con l'esecuzione di test analoghi, sia nelle modalità sia nelle posizioni di campionamento, tra ambienti indoor con trattamento fotocatalitico attivo ed analoghi ambienti indoor senza trattamento fotocatalitico e procedendo poi nel confronto delle risultanze, si evidenzia l'eventuale miglioramento qualitativo ambientale ed in correlazione, si certifica l'efficacia dell'attività fotocatalitica.

Allegati:

- 01 CE Ensure Touch
- 02 Certificato di calibrazione periodica (annuale)
- 03 Certificato Acquisto tamponi Ultrasnap
- 04 Depliant Ensure Touch

### **Prelevamento campioni mediante campionamento in aspirazione aria tramite sas e piastre**

Allo scopo di verificare le condizioni ambientali di biocontaminanti aerodispersi, verranno effettuati campionamenti d'aria a mezzo strumento specifico campionatore portatile per il controllo microbiologico (Microflow della Acquaria Srl). Lo specifico strumento consente un controllo di calibrazione preventiva all'inizio attività di campionamento, il sistema di calibrazione automatica è stato sviluppato dal Politecnico di Milano (relazione n.377/2003) e certificato dall'INRIM di Torino (Certificato n.10-0114-01/2010); Volume campionato e tarato nella strumentazione in litri 200, considerato necessario e consueto in utilizzo in ambienti civili/abitativi similari; all'interno dello strumento verranno inserite ed adagate nell'inserito specifiche piastre per CMT (conta microorganismi totali) che, consegnate in laboratorio accreditato (ALS Italia Srl), a mezzo rilievo "Carica microbica mesofila a 36°C" otterranno un rilievo quantitativo per successive valutazioni e considerazioni. La carica batterica totale mesofila è un indicatore della contaminazione di origine umana e animale; la flora mesofila ha una temperatura ottimale di accrescimento intorno ai 36°C (range 25°-40°C) e include molti dei patogeni convenzionali.

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.

È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.

Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989

Via Talponera n.136

31050 Ponzano Veneto (TV) Italy

C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267

T +39 3357617396

PEC: luca.berto@pec.eppi.it

[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Seguendo la proposta di progetto in corso, vengono effettuati test analoghi sia nelle modalità sia nelle posizioni di campionamento tra ambienti indoor con trattamento fotocatalitico attivo ed analoghi ambienti indoor senza trattamento fotocatalitico; l'eventuale differenza dei risultati ed un loro confronto produce un'evidenza nei risultati dell'efficacia.

Allegati:

05 Depliant campionatore aria SAS

Certificati INRIM reperibili sul sito internet dell'Ente

### **Attività e modalità operative di campionamento**

Per l'elaborazione della relazione conclusiva, viene stabilito dall'inizio, oltre alle condizioni pre-analitiche dei luoghi e alle metodologie idonee, anche l'"end point" primario, su cui basare il campionamento statistico. Il numero di campioni minimo deve essere stabilito secondo calcoli statistici e probabilistici, dopo aver definito inoltre come obiettivo finale, il confronto tra ambiente indoor trattato (con presenza di pellicole WiGlass) ed analogo ambiente indoor NON trattato (senza applicazione pellicole WiGlass), identificando come "end point" (obiettivo) primario la differenza quantitativa delle cariche batteriche presenti (certificando un eventuale miglioramento dell'ambiente con applicazione). L'"end point" viene quindi definito nell'ottenimento in riduzione di RLU e di CFU/m<sup>3</sup> tra ambienti trattati e non trattati. Stabilito l'"end point", determiniamo quanti punti di campionamento dovranno essere definiti per avere un peso statistico rigoroso. Importante per l'ottimale risultato l'effettuazione e la necessità di un punto "zero" (rilievi preventivi all'esecuzione della sperimentazione) relativo e di sapere l'effetto della pulizia con i sistemi tradizionali in corso d'opera.

Per ridurre al massimo i confondenti statistici, è necessario lavorare in condizioni rigorose di standardizzazione. Il prelievo deve essere effettuato in ambienti indoor volumetricamente confrontabili, con ventilazione, luminosità, frequenze d'uso, procedure di trattamento/pulizia analoghe tra "con pellicole WiGlass" e "senza pellicole WiGlass", evitando variazioni/diversità significative di temperatura, CO<sub>2</sub>, umidità, luminosità, ecc. , le aree indoor di studio devono essere rese omogenee per uso. Devono essere standardizzate e indicate le zone esatte di prelievo (definendo i punti e la presenza dell'eventuale pellicola fotocatalitica oltre a segnalarne la distanza); consideriamo infine che un numero di campionamenti/test elevato presenta un risultato statisticamente più realistico.

### **Verifica attività fotocatalitica presso Società Agricola – sale svezzamento nr.13-14 / nr.15-16**

Si esegue un monitoraggio ambientale preliminare e preventivo all'applicazione delle pellicole fotocatalitiche in data 13.01.2023 (Punto zero) all'interno della sala svezzamento 13-14 che si presenta vuota, lavata e preparata nelle condizioni ottimali per favorire l'ingresso dei suini provenienti dalle sale partorienti; l'applicazione di pannelli "Dibond" con pellicole applicate microforate e pellicole da muro microforate trattate superficialmente, in esecuzione il 16 gennaio 2023.

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.

È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.

Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989

Via Talponera n.136

31050 Ponzano Veneto (TV) Italy

C.F. BRTL70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267

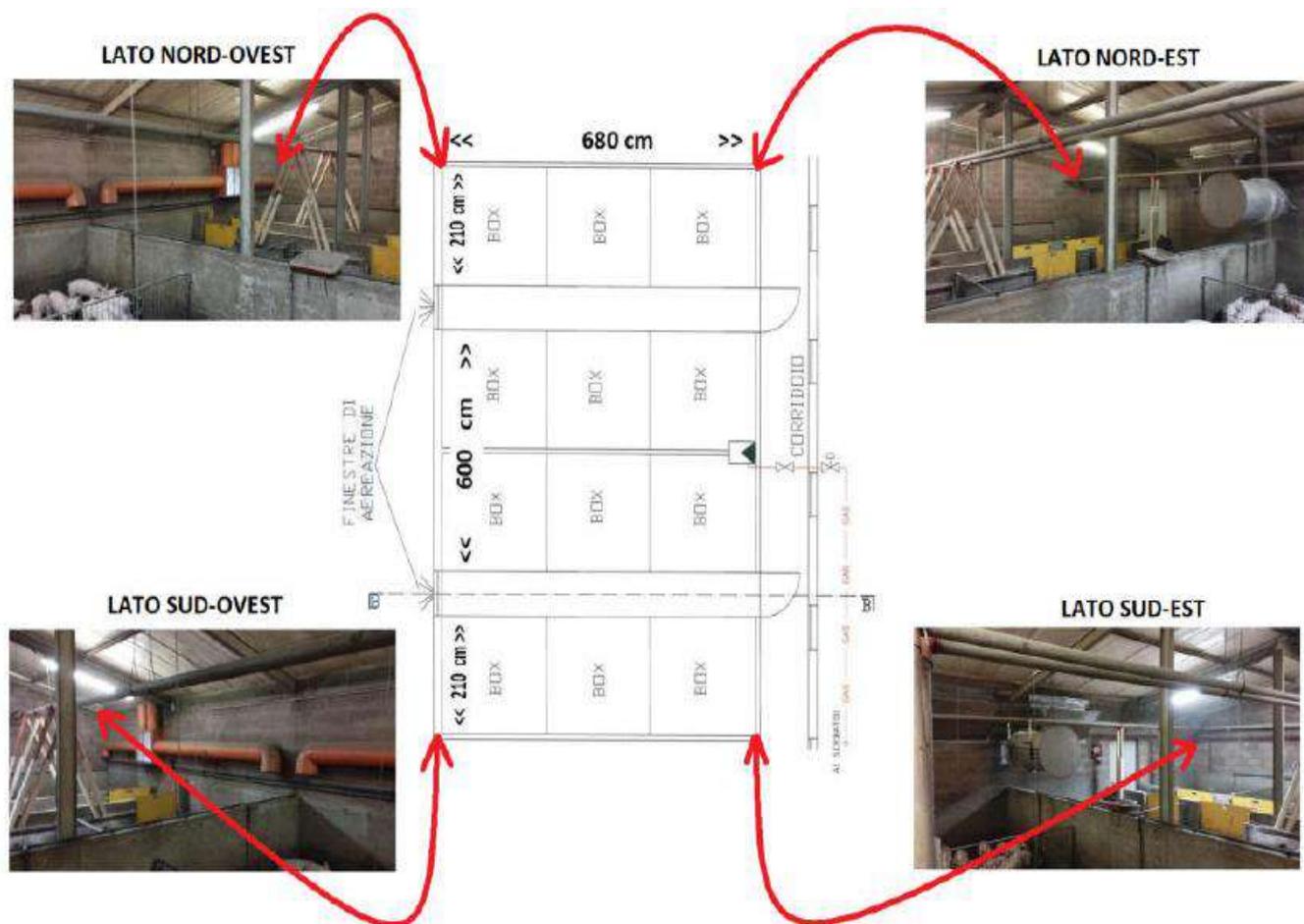
T +39 3357617396

PEC: luca.berto@pec.eppi.it

[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Condizioni ambientali di mantenimento sale svezzamento soggette al test:

- Luce artificiale diurna h.16
- Spegnimento luci periodo notturno h.8
- Temperatura costante tra 15 e 16 C° (rilievo con strumento portatile ed installato nella struttura)
- Umidità costante e controllata al 48% (rilievo con strumento portatile)
- Ventilazione forzata, controllata e costante a mezzo ventilatori posti al centro delle sale
- Volume sale circa 100 Mq., con presenza di circa nr.240 animali
- Peso post svezzamento suinetti preseti, dai Kg.7 ai Kg.25
- Inizialmente vengono applicate pellicole per 6 Mq. , successivamente vengono aggiunti Mq.5 di pellicola da muro
- Sanificazione con nebulizzazione periodica eseguita nelle stesse modalità e tempistiche per tutte le sale svezzamento presenti nell'allevamento (protocollo sanitario imposto dalle norme di riferimento).



#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albunicoperind.it](http://www.albunicoperind.it)

Si prosegue in verifica con ulteriori campagne di test ambientali, nelle seguenti date:

- 23 gennaio 2023
- 06 febbraio 2023
- 14 febbraio 2023
- 22 febbraio 2023
- 07 marzo 2023

raggiungendo una distanza temporale di giorni 53.

All'interno della sala svezzamento nr.13-14 vengono applicate nelle pareti le pellicole trattate, ulteriormente rafforzati con applicazione ulteriore di pellicole trattate in data 08 febbraio 2023. La sala 15-16 viene presa di confronto (in quanto priva di applicazione fotocatalitica e gestita nelle medesime metodologie operative) rilevando, permettendo una verifica funzionale e temporale dell'attivazione del processo fotocatalitico.



*Foto identificative luoghi di campionamenti*

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.

È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.

Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989

Via Talponera n.136

31050 Ponzano Veneto (TV) Italy

C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267

T +39 3357617396

PEC: luca.berto@pec.eppi.it

[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albunicoperind.it](http://www.albunicoperind.it)

TAVOLA RIEPILOGATIVA RILEVANZE:

Posizionamento luogo di campionamento	Risultanze sala 13/14 con pannello giorno 23/01/2023 valore medio: vm		Risultanze sala 15/16 SENZA pellicola giorno 23/01/2023 valore medio: vm	Risultanze sala 13/14 con pellicola giorno 06/02/2023 valore medio: vm		Risultanze sala 15/16 SENZA pellicola giorno 06/02/2023 valore medio: vm
	Uguale su tutte le sale le sale 13/14 15/16	Dentro pannello		Fuori pannello Ad oltre 50 cm	Dentro pellicola	
1 – entrata porta sala 1° pannello da dx vs sx	Rlu 475/391/567 vm: 477,67	Rlu 62/42/262 vm: 122,00	Rlu 360/353/121 vm: 278	Rlu 368/372/262 vm: 280,67	Rlu 340/326/334 vm: 333,33	Rlu 575/1753/367 vm: 898,33
2 – entrata porta sala 2° pannello da dx vs sx	Rlu 558/1124/976 vm: 886,00	Rlu 53/38/40 vm: 43,67	Rlu 701/288/346 vm: 445	Rlu 1057/917/840 vm: 938,00	Rlu 44/68/30 vm: 47,33	Rlu 1043/682/870 vm: 865,00
3- entrata porta sala 4° pannello da dx vs sx	Rlu 342/193/311 vm: 282,00	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 256/202/106 vm: 188,00	Rlu 399/219/466 vm: 361,33	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 95/39/103 vm: 79,00
4 – entrata porta sala 6° pannello da dx vs sx	Rlu 704/987/830 vm: 840,33	Non sono presenti superfici lisce	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 1788/1332/1196 vm: 1438,67	Non sono presenti superfici lisce	Non sono presenti superfici lisce
5 – entrata porta sala 8° pannello da dx vs sx	Rlu 166/587/201 vm: 318,00	Rlu 48/93/134 vm: 91,67	Rlu 124/574/162 vm: 286,67	Rlu 354/473/369 vm: 398,67	Rlu 107/243/60 vm: 104,33	Rlu 159/496/155 vm: 270,00
6 – entrata porta sala 9° pannello da dx vs sx	Rlu 67/41/137 vm: 81,67	Rlu 126/131/1422 vm: 559,67	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 572/804/539 vm: 638,33	Rlu 477/254/240 vm: 323,67	Non sono presenti superfici lisce
7 - entrata porta sala 11° pannello da dx vs sx	Rlu 154/100/57 vm: 103,67	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 251/44/312 vm: 202,33	Rlu 115/127/172 vm: 138,00	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 1447/589/535 vm: 857,00
8 - entrata porta sala 13° pannello da dx vs sx	Rlu 319/107/77 vm: 167,67	Rlu 68/117/36 vm: 73,67	Rlu 65/59/241 vm: 121,67	Rlu 47/35/79 vm: 53,67	Rlu 278/67/67 vm: 137,33	Rlu 47/170/212 vm: 143,00
Valori medi giornalieri rilevati	Vm: 394,63	Vm: 178,14	Vm: 253,61	Vm: 530,92	Vm: 189,20	Vm: 149,00

Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Aspirazione aria con Microflow	Non rilevato	Non rilevato	Non rilevato	Non rilevato	UFC/m <sup>3</sup> 220	UFC/m <sup>3</sup> 440
Carica microbica mesofila a 36°C						

Posizionamento luogo di campionamento	Risultanze sala 13/14 con pannello giorno 14/02/2023 valore medio: vm		Risultanze sala 15/16 SENZA pellicola giorno 14/02/2023 valore medio: vm	Risultanze sala 13/14 con pellicola giorno 22/02/2023 valore medio: vm		Risultanze sala 15/16 SENZA pellicola giorno 22/02/2023 valore medio: vm
	Dentro pannello	Fuori pannello Ad oltre 50 cm		Dentro pellicola	Fuori pellicola Ad oltre 50 cm	
1 – entrata porta sala 1° pannello da dx vs sx	Rlu 1060/736/1183 vm: 993,00	Rlu 28/557/56 vm: 213,67	Rlu 240/165 vm: 202,50	non rilevato	non rilevato	non rilevato
2 – entrata porta sala 2° pannello da dx vs sx	Rlu 1924/1664/2240 vm: 1942,67	Rlu 71/329/95 vm: 165,00	Rlu 667/290 vm: 478,50	non rilevato	non rilevato	non rilevato
3- entrata porta sala 4° pannello da dx vs sx	Rlu 1640/949/1367 vm: 1318,67	Non sono presenti superfici lisce	Rlu 98/390 vm: 244,00	non rilevato	non rilevato	non rilevato
4 – entrata porta sala 6° pannello da dx vs sx	Rlu 1679/1077/1967 vm: 1071,00	Non sono presenti superfici lisce	Non sono presenti superfici lisce	non rilevato	non rilevato	non rilevato
5 – entrata porta sala 8° pannello da dx vs sx	Rlu 2485/1741 vm: 2113,00	Rlu 267/119 vm: 193,00	Rlu 628/706 vm: 667,00	non rilevato	non rilevato	non rilevato
6 – entrata porta sala 9° pannello da dx vs sx	Rlu 1925/1818/1115 vm: 1619,33	Rlu 153/174/197 vm: 174,67	Non sono presenti superfici lisce	non rilevato	non rilevato	non rilevato
7 - entrata porta sala 11° pannello da dx vs sx	Rlu 1721/1046/1160 vm: 1309,00 SU PELLICOLA	Rlu 1923/1059/357 vm: 1113,00 SU PANNELLO	Rlu 378/119 vm: 248,50	non rilevato	non rilevato	non rilevato
8 - entrata porta sala 13° pannello da dx vs sx	Rlu 443/460/465 vm: 456,00 SU PELLICOLA	Rlu 446/467/414 vm:442,33 SU PANNELLO	Rlu 36/64 vm: 50,00	non rilevato	non rilevato	non rilevato

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Valori medi giornalieri rilevati	Vm: 1352,83	Vm: 383,61	Vm: 315,08			
Aspirazione aria con Microflow	non rilevato	non rilevato	non rilevato	non rilevato	UFC/m <sup>3</sup> 2600	UFC/m <sup>3</sup> 3600
Carica microbica mesofila a 36°C						

Punto zero; test eseguito il 13.01.2023 prima della sperimentazione e con sale vuote e sanificate (elenco rilievi: 354-336-529-583-28-4-83-25-76-99-68-106-42-16-38-650)			Vm: 189,81	NOTE (ingresso suini gg. 20.01.2023)
Riepilogo valori medi giornalieri in progressione temporale	Risultanze sala 13/14 con pellicola – rilievi dentro pellicola	Risultanze sala 13/14 con pellicola - rilievi fuori pellicola ad oltre 50 cm	Risultanze sala 15/16 senza pellicola	
gg 23/01/2023	Vm: 394,63	Vm: 178,14	Vm: 253,61	Solo pannelli non pellicole Crescita gg.3
gg 06/02/2023	Vm: 530,92	Vm: 189,20 UFC/m <sup>3</sup> 220	Vm: 149,00 UFC/m <sup>3</sup> 440	Solo pannelli non pellicole Crescita gg.17
gg 14/02/2023	Vm: 1352,83	Vm: 383,61	Vm: 315,08	Aggiunte pellicole Crescita gg.25
gg 22/02/2023		UFC/m <sup>3</sup> 2600	UFC/m <sup>3</sup> 3600	Aggiunte pellicole Crescita gg.33

### Riflessioni sulle risultanze esposte:

- Le risultanze sono in aumento con la crescita degli animali (come risulta evidente vista l'aumento della proliferazione batterica proporzionalmente con la crescita dell'animale).
- Con l'accrescimento dell'animale, i test effettuati sulle superfici non evidenziano differenze rilevanti mentre rimangono invariati nella percentuale di abbattimento i test effettuati in aria (a mezzo sistema Microflow).
- Nel locale attrezzato con le pellicole Wiwell si è notato un abbassamento degli odori ed un miglioramento della qualità dell'aria, rispetto ai locali non interessati dall'installazione; l'attivazione della fotocatalisi è garantita dagli stimoli olfattivi del personale operativo all'interno dei luoghi oltre che dai campionamenti ambientali (specifici su microorganismi effettuati) con sistema microflow.

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

### Verifica attività fotocatalitica presso Allevamento avicolo

L'applicazione delle pellicole è stata eseguita il giorno successivo ad una prima campagna di test (prove in bianco) e campionamenti ambientali eseguiti il 12 ottobre 2022, lo stabile si trova in una condizione iniziale di preparazione, completamente vuoto e pulito, sanificato con sistemi tradizionali; Si prosegue ad una verifica di attivazione fotocatalisi con una seconda campagna test in data 14 ottobre 2022, lo stabile si presenta sempre vuoto e pulito con l'applicazione delle pellicole fotocatalitiche e non viene eseguita alcuna procedura di sanificazione tradizionale; in seguito l'allevamento procede con l'introduzione di pulcini nella normale procedura di allevamento. Per tutta la durata del periodo di allevamento si procede ad una verifica di attivazione ed efficacia delle pellicole con campagne di test periodiche. Alla fine del periodo di allevamento, alla vendita ed uscita dei pulcini, allo svuoto e lavaggio dello stabile, procedo ad una campagna test conclusiva permettendo una valutazione globale dell'intero periodo di allevamento.

### Rapporto fotografico luogo di campionamento ambientale – edificio nr.2



Nelle seguenti tabelle vengono esposti i valori rilevati:  
(ininfluente l'orario di rilievo in quanto lo stabile è fornito di luce artificiale e non viene a contatto diretto con la luce solare – temperatura interna controllata a circa 29/30 C° - Tamponi eseguiti sempre su superfici trattate da prodotto fotocatalitico - WeGlass).

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Posizione - Pannelli o finestre su muro - Da ingresso Vs fondo	Stabile vuoto e pulito privo di pellicole – inizio attività Risultanze del 12/10/2022	Stabile con pavimento ricoperto di segatura – pellicole applicare il 14/10/22 - Risultanza del 21/10/2022	Stabile con ingresso pulcini in data 24/10/2022 - Risultanza del 02/11/2022	Risultanza del 14/11/2022	Inserimento luci su singolo pannello - Risultanza del 21/11/2022	Inserimento luci su singolo pannello – pulizia pellicole con panno - Risultanza del 24/11/2022	Inserimento luci su singolo pannello – pulizia pellicole con panno - Risultanza del 06/12/2022	Verifica dati con allevamento similare – Soc.Agricola Rizzo SaS – Risultanza del 06/12/2022
1 – camp. su superficie Pannello2	Rlu 2/8/19 Valore medio: 9,6	Rlu 21/09/04 Valore medio: 11,3	Rlu 17/27/18 Valore medio: 20,7	Rlu 896/652/805 Valore medio: 784,3	Rlu 130/102/105 Valore medio: 112,3	Rlu 333/159/852 Valore medio: 448,0	Rlu 50/76 Valore medio: 63,0	Rlu 3195/1364 Valore medio: 2279,5
2 – camp. Su superficie Pannello4	Rlu 0/0/0 Valore medio: 0,0	Rlu 4/18/20 Valore medio: 14,0	Rlu 14/29/33 Valore medio: 25,3	Rlu 1494/1067/ 1972 Valore medio: 1511,0	Rlu 595/501 Valore medio: 548,0	Rlu 334/307/804 Valore medio: 481,7	Rlu 323/1168/ 404 Valore medio: 631,7	Rlu 1606/1158 Valore medio: 1382,0
3 – Camp. Su superficie Pannello6	Rlu 4/3/2 Valore medio: 3,0	Rlu 27/5/38 Valore medio: 23,3	Rlu 439/46/21 Valore medio: 168,7	Rlu 1378/1297/ 1053 Valore medio: 1242,7	Rlu 1987/2640/ 2851 Valore medio: 2492,7	Rlu 1327/702/ 2092 Valore medio: 1373,7	Rlu 1200/1526 Valore medio: 1363,0	Rlu 1522/1266 Valore medio: 1394,0
4 – camp. su superficie Pannello8	Rlu 4/3/6 Valore medio: 4,3	Rlu 10/11/52 Valore medio: 24,3	Rlu 35/21/88 Valore medio: 48,0	Rlu 1689/1025 Valore medio: 1357,0	Rlu 1126/1109/ 1262 Valore medio: 1165,7	Rlu 2991/3229/ 2056 Valore medio: 2758,7	Rlu 2743/664 Valore medio: 1703,5	Rlu 1778/1045 Valore medio: 1411,5
5 – camp. su superficie Pannello10	Rlu 0/0/0 Valore medio: 0,0	Rlu 5/19/31 Valore medio: 18,3	Rlu 22/42/18 Valore medio: 27,3	Rlu 2583/192 Valore medio: 1387,5	Rlu 265/305/248 Valore medio: 272,7	Rlu 501/1444/ 193 Valore medio: 712,7	Rlu 1233/124 Valore medio: 678,5	
6 – camp. su superficie Finestra 2	Rlu 5/2/5 Valore medio: 4,0	Rlu 10/18/11 Valore medio: 13,0	Rlu 143/38/84 Valore medio: 88,3	Rlu 689/831/327 Valore medio: 615,7	Rlu 711/891/303 Valore medio: 544,67	Rlu 1093/592/ 438 Valore medio: 707,7	Rlu 737/449 Valore medio: 593,0	
7 – camp. su superficie Finestra 6	Rlu Valore medio: 13,3	Rlu 8/4/28 Valore medio: 13,3	Rlu 118/111/78 Valore medio: 102,3	Rlu 334/243/488 Valore medio: 355,0	Rlu 595/275/911 Valore medio: 593,7	Rlu 262/2001/ 189 Valore medio: 817,3	Rlu 662/1638 Valore medio: 1150,0	

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berito@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

Consi dera zioni	Situazione di massima pulizia e sanificazione	Poca luce interna, bisogna aumentare; valori quasi costanti su tutti i punti; aumento dovuto dal solo personale lavorativo entrante;	Poca luce interna; aumento notevole su pannello e finestra vicino al ventilatore; peggiori risultati su finestre oscurate che su pannelli	Poca luce interna; necessario spolverare e umidificare per migliorare la fotocatalisi; la dimensione e lo sporco dei pulcini è notevolmente aumentato	Alcune superfici precedente mente lavate e pulite (24h prima) (non tutte-valori elevati dove non eseguito); applicate luci artificiali su singolo pannello; pannello6 vicino al ventilatore	La proprietà ci comunica che sente pochi odori rispetto alle attività di allevamento precedenti; mantenimento luci e pulizia su tutti i pannelli circa 24h prima	Tutto invariato alle precedenti	
		Valore medio rilevato 3,5	valore medio rilevato 16,8	Valore medio rilevato 68,7	Valore medio rilevato 1036,2	Valore medio rilevato 818,5	Valore medio rilevato 1042,8	Valore medio rilevato 883,2

#### Riflessioni sulle risultanze esposte:

- Le risultanze sono in aumento con la crescita del volatile (come risulta evidente vista l'aumento della proliferazione batterica proporzionalmente con la crescita dell'animale) fino al 14.11.2022;
- Le risultanze nelle superfici mostrano valori genericamente stazionari dal 14.11.2022 fino alla fine della sperimentazione nonostante la continua crescita dell'animale; unica differenza nella procedura di allevamento risulta essere il miglioramento nelle condizioni di attivazione delle fotocatalisi (aumento della luce interna – pulizia con acqua delle superfici trattate).
- Il confronto con allevamento simile (sia nelle dimensioni dei luoghi, sia nella crescita degli animali, sia nelle procedure di allevamento) in esecuzione il giorno 06.12.2022, mostra un abbassamento di valori rilevati nei test/tamponi del **48%** nei luoghi trattati con il prodotto fotocatalitico.
- Si notano, dai rilievi eseguiti, e viene confermato, dalle testimonianze dirette degli allevatori ed operatori attivi nei luoghi sopra descritti, notevole diminuzione degli odori persistenti; nelle sale oggetto di test (con l'applicazione delle pellicole fotocatalitiche) a confronto con altre sale sprovviste di pellicole viene rilevato un abbattimento degli odori, gli effetti positivi in riduzione sono scesi con l'accrescimento degli animali e di conseguenza con l'aumento dell'inquinamento ambientale.

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

**Relazione sull'efficacia dell'attività fotocatalitica in merito alla degradazione ossidativa fotocatalitica degli inquinanti idrocarburici e lo scarico dei metalli pesanti**  
**Sintesi di pubblicazioni scientifiche**

Alleghiamo alla presente due pubblicazioni scientifiche principali nelle indicazioni di seguito riportate.

E' possibile confermare l'esistenza di diverse pubblicazioni scientifiche indipendenti (circa 200) che certificano l'efficacia della fotocatalisi, anche come strumento valido per contrastare l'inquinamento e i pericoli derivanti dai **metalli pesanti** dispersi, riducendone la pericolosità, quali ad esempio mercurio, cadmio, rame, arsenico, nichel, piombo che possono provocare malattie molto gravi per l'essere umano e all'avvelenamento di animali e piante; sempre seguendo le dinamiche e reazioni fotocatalitiche descritte nel capitolo precedente.

I prodotti trattati con WiWell (<https://www.wiwell.eu/caratteristiche-come-funziona-wiwell/>) hanno dimostrato (attraverso diverse sperimentazioni scientifiche e test pratici applicativi, eseguiti sia in ambienti lavorativi che abitativi) di avere un'alta efficacia fotocatalitica nel migliorare la qualità dell'aria da sostanza organiche e nanoparticelle quali PM10 e PM2,5; grazie alla particolare conformità delle superfici microforate, dove si procede nell'applicazione del prodotto, si ottiene un risultato potenziale di altissima efficacia in quanto agisce da moltiplicatore del processo fotocatalitico; la risultanza delle relazioni scientifiche, oltre che dei test sperimentali eseguiti dimostrano, la capacità di diminuire drasticamente gli inquinanti atmosferici e rendendo la pellicola "WeGlass" un presidio in materia di sicurezza utilizzabile nella riduzione da **rischio biologico e chimico negli ambienti di qualsiasi tipo**. Altra importante caratteristica dell'ossidazione molecolare fotocatalitica è il **non produrre intermedi inquinanti, caratteristica rispettosa dell'ambiente**; le fotoreazioni possono essere adottate per depositare metalli pesanti riducibili sulla superficie del catalizzatore sotto forma di solidi per poi cadere o essere rimossi.

Ulteriori studi riportano la degradazione ossidativa fotocatalitica degli inquinanti idrocarburici presenti nelle acque reflue di raffineria sotto luce UV utilizzando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZnO come catalizzatori. Tra i catalizzatori, il TiO<sub>2</sub> ha mostrato la più alta attività di degradazione fotocatalitica, ovvero conversione del 92, 98,8, 91,5 e 93% per benzene, toluene, fenolo e naftalene, rispettivamente, nel modello di acque reflue di raffineria nelle condizioni di reazione ottimali di pH3, 30°C, tempo di reazione di 90 minuti e dose di catalizzatore di 100 mg/L. La degradazione fotocatalitica di un campione di acque reflue di raffineria contenente il 69,23% di alifatici, il 25,36% di aromatici, il 3,2% di ossigenati e il 2,21% di idrocarburi naftenici in condizioni ottimali ha rivelato una netta diminuzione della domanda chimica di ossigeno (93,2%), cioè da 970 mg /La 65 mg/L. L'analisi GC-MS dei prodotti di reazione ha confermato che, utilizzando il sistema UV/TiO<sub>2</sub>, si è verificata la fotodegradazione completa degli idrocarburi originari, ma sono stati osservati anche alcuni sottoprodotti ossigenati. Questo studio fornisce utili informazioni di riferimento per il trattamento delle acque reflue delle raffinerie di petrolio per far fronte alle crescenti problematiche ambientali. Analoghe considerazioni possono essere eseguite nella degradazione degli inquinanti idrocarburici "aereiformi" presenti nell'ambiente, potenzialmente nocivi per inalazione nell'essere umano o negli animali.

Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

**Perito chimico industriale LUCA BERTO**

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

I composti organici volatili (VOC) sono inoltre i principali responsabili dei cattivi odori, le sostanze più comuni che appartengono a questa categoria sono:

- Tricloroetilene
- Acetone
- 1-Butanolo
- Butanale
- M-xilene
- 1,3 Butadiene
- Toluene
- Formaldeide

#### Riflessioni sulle risultanze esposte:

- Si ritiene che l'esperienza si possa replicare sia in spazi aperti che in ambienti indoor;
- Si allega relazione **"Photocatalytic oxidative degradation of hydrocarbon pollutants in refinery wastewater using TiO<sub>2</sub> as catalyst"** a conferma di quanto sopra esposto.
- Si allega relazione **"Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review"** a conferma di quanto sopra esposto.
- L'azione fotocatalitica (**attivata nelle pellicole WeGlass ed ottimizzata grazie ai micro-fori presenti**) permette di decomporre i COV in sostanze innocue come CO<sub>2</sub> ed acqua; buona parte della CO<sub>2</sub> prodotta durante la decomposizione reagisce all'interno dei pori del materiale usato formando semplice calcare inerte (CaCO<sub>3</sub>).

#### **Interazione della fotocatalisi in funzione dell'abbattimento dell'anidride carbonica dei PM<sub>10</sub> dei PM<sub>2,5</sub> negli allevamenti – Sintesi rilievi sperimentali**

Produrre e consumare carne bovina sta diventando sempre più insostenibile, in ugual misura il problema si propone in tutte le forme di allevamento. I governi Europei ora pensano ad introdurre un sistema di tassazione per disincentivare i produttori di CO<sub>2</sub>. Il 55% delle emissioni nel settore alimentare sono causate dal consumo e dalla produzione di carne. Molta della carne consumata nei locali e nei ristoranti è importata, ma non è solo il trasporto per migliaia di chilometri dal luogo di origine dell'animale a rendere questo prodotto così insostenibile. Secondo l'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura (Fao), il bestiame è da solo responsabile del 15% delle emissioni globali di gas serra (principalmente anidride carbonica e metano), una quota che da sola è quasi pari alle emissioni causate dal settore dei trasporti.

Le pellicole fotocatalitiche proposte dalla WiWell perfezionando il processo ossidativo delle micro-molecole organiche sono particolarmente attive nell'abbattimento delle emissioni in atmosfera, quando applicate negli allevamenti intensivi. Una verifica sperimentale è stata attivata nel settore degli autotrasporti dalla Società di Trasporto Pubblico di Pordenone – ATAP Spa . Grafici con dati di rilievo (per tutti i parametri più interessanti PM 10, PM 2,5 CO<sub>2</sub>) sulla qualità dell'aria forniti da ATAP (l'azienda ha sviluppato oltre 4 milioni di dati raccolti in un lasso temporale di circa 1 anno) comunicano valori sotto i rispettivi limiti di legge in tutti i luoghi dove applicata la pellicola WeGlass.

#### Note legali

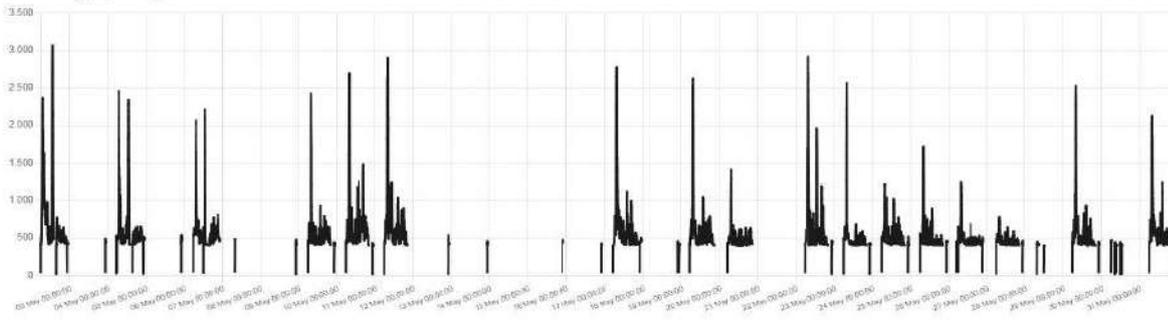
Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

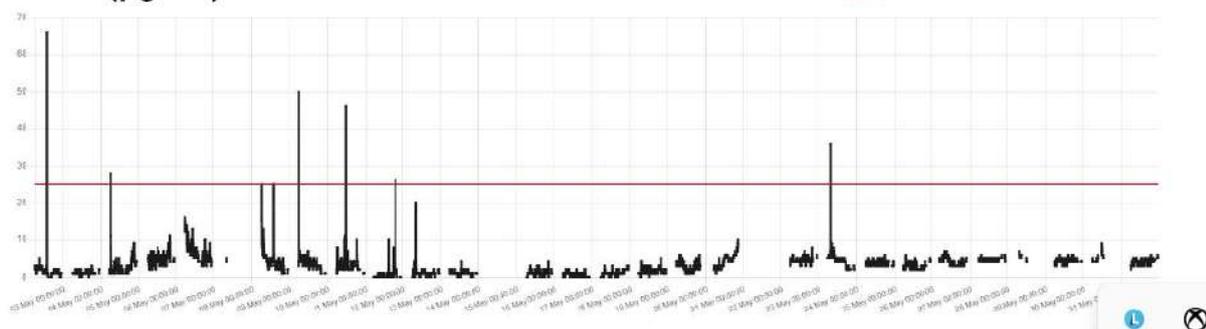
Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

**Esempi di tracciati in rilievo (i dati completi sono conservati da ATAP Spa):**

### CO2(ppm)



### PM2.5( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )



La sperimentazione effettuata nel trasporto pubblico mostra alti picchi di rilevamento in corrispondenza delle fermate, quando vengono aperte le porte del veicolo, gli stessi picchi si riabbassano nel giro di qualche minuto a seguito chiusura delle porte; i fatti dimostrando un alto valore di efficacia ed efficienza della fotocatalisi negli ambienti specifici. Si ritiene importante ed opportuno procedere con analoga sperimentazione anche negli allevamenti.

### **I prodotti WiWell sono dei DPC - DISPOSITIVI DI PROTEZIONE COLLETTIVA**

Il prodotto (sintetizzati in una semplice, economica e a lunga durata pellicola adesiva fotocatalitica), non contiene biocidi e “lavora” attraverso un principio fisico, quindi “green” e, nelle condizioni ideali di utilizzo, inducono una fotocatalisi in grado di **migliorare sostanzialmente la qualità dell’aria** in ambito indoor; sono una misura di sicurezza efficace per la prevenzione da **rischi biologici conseguenti l’inquinamento indoor** in genere (sia da microorganismi quali batteri e virus, che da VOC in genere, formaldeide, PM10, PM2,5... e limitare considerevolmente i cattivi odori) per la tutela della salute dei lavoratori e comunque di più persone insieme, questi dispositivi sono regolati dal D.lgs 81/08 (art 15, 75 e 111), che sancisce anche l’uso dei dispositivi di protezione collettiva è necessariamente prioritario rispetto all’utilizzo di dispositivi di protezione individuale. I prodotti sono pensati, testati e certificati per eliminare/ridurre le concentrazioni inquinanti in ambienti chiusi in conformità agli standard minimi di qualità dell’aria e possono essere coadiuvati (**ma non sostituiti**) da altri sistemi di purificazione dell’aria quali ad esempio la ventilazione

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.  
È fatto espresso divieto d’uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell’art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.  
Informativa Privacy

#### Perito chimico industriale LUCA BERTO

Iscritto all’Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989  
Via Talponera n.136  
31050 Ponzano Veneto (TV) Italy  
C.F. BRTLCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267  
T +39 3357617396  
PEC: luca.berto@pec.eppi.it  
[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)



Servizi sicurezza ed ambiente  
nei luoghi di lavoro

meccanica controllata, VMC (come da indicazioni della Gazzetta Ufficiale del 03/08/2022 all'art. 6.2).

### **Evidenze conclusive**

In tutti gli ambienti lavorativi menzionati viene notata dai frequentatori/lavoratori quotidiani dei luoghi una notevole diminuzione degli odori; I composti organici volatili (VOC) sono i principali responsabili dei cattivi odori; la fotocatalisi, attraverso la creazione di perossidi, attiva un processo di ossidazione in grado di eliminare i VOC e microorganismi organici.

Possiamo considerare gli allevamenti menzionati nella presente relazione, vista la vastità dei locali e le metrature di pellicola introdotte, come "Stress-test" dove si cerca di rendere difficoltosa la soluzione di sanificazione con le pellicole fotocatalitiche; si possono ottenere risultati migliorativi aumentando le metrature applicate di pellicola in relazione all'accrescimento batterico presente negli ambienti.

Il confronto tra allevamenti con applicazione di pellicola ed allevamenti privi di applicazione, riconosce una notevole differenza nell'abbattimento dei valori rilevati, a favore degli ambienti con applicazione.

L'utilizzo di materiali che posseggono le proprietà fotocatalitiche sopra evidenziate, porta ad un aumento della qualità sanitaria dei luoghi indoor oppure aperti, aumentando anche il livello di igienizzazione delle superfici interne, concausa importante nella diffusione di virus e batteri nell'ambiente circostante.

Sugli ambienti dove presente la pellicola fotocatalitica si ottengono buoni risultati di pulizia e bassa carica batterica; aumentando la superficie fotocatalitica si aumenta proporzionalmente l'efficacia nell'abbattimento.

La fotocatalisi attivata può essere proposta per soluzioni di "self-cleaning" dei locali, degli ambienti e delle superfici con attività di abbattimento costante della carica batterica e/o virale.

Per un corretto uso delle pellicole e del processo di fotocatalisi si deve porre attenzione alle condizioni climatiche, per quanto sopra esposto si rileva la variabilità di efficienza in base alla variazione delle condizioni climatiche ambientali.

Per ottimizzare l'attivazione fotocatalitica si consiglia un lavaggio delle superfici trattate, a mezzo panno umidificato con solamente acqua potabile; la pulizia toglie le particelle polverose inerti che si depositano, limitando il contatto con i raggi solari; inoltre la presenza di umidità ottimizza il processo fotocatalitico.

La verifica viene eseguita anche in presenza di luce artificiale, dimostrando un'attivazione ed una funzionalità anche in assenza di luce solare diretta.

Infine si consigliano ulteriori monitoraggi anche periodici, per la verifica ed il confronto delle conclusioni riportate, oltre che per un controllo della durata dell'attività fotocatalitica nel tempo del prodotto.

### **Il Tecnico per.ch.ind. Luca Berto**

#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.

È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.

Informativa Privacy

#### **Perito chimico industriale LUCA BERTO**

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989

Via Talponera n.136

31050 Ponzano Veneto (TV) Italy

C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267

T +39 3357617396

PEC: luca.berto@pec.eppi.it

[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)



Servizi sicurezza ed ambiente  
nei luoghi di lavoro



#### Note legali

Il presente documento, e relativi allegati, sono di natura confidenziale e di proprietà di Luca Berto.

È fatto espresso divieto d'uso, diffusione e riproduzione, anche parziale, da parte di qualsiasi soggetto diverso dal destinatario, proibito ai sensi dell'art. 616 del Codice Penale e ai sensi del Reg. Europeo UE/2016/679.

Informativa Privacy

#### **Perito chimico industriale LUCA BERTO**

Iscritto all'Ordine dei Periti industriali e Periti Industriali Laureati di Treviso al nr.661 dal 16/12/1989

Via Talponera n.136

31050 Ponzano Veneto (TV) Italy

C.F. BRTLUCU70E06L407P / P.I.V.A. 04370690267

T +39 3357617396

PEC: luca.berto@pec.eppi.it

[studio@lucaberto.it](mailto:studio@lucaberto.it) [www.albounicoperind.it](http://www.albounicoperind.it)

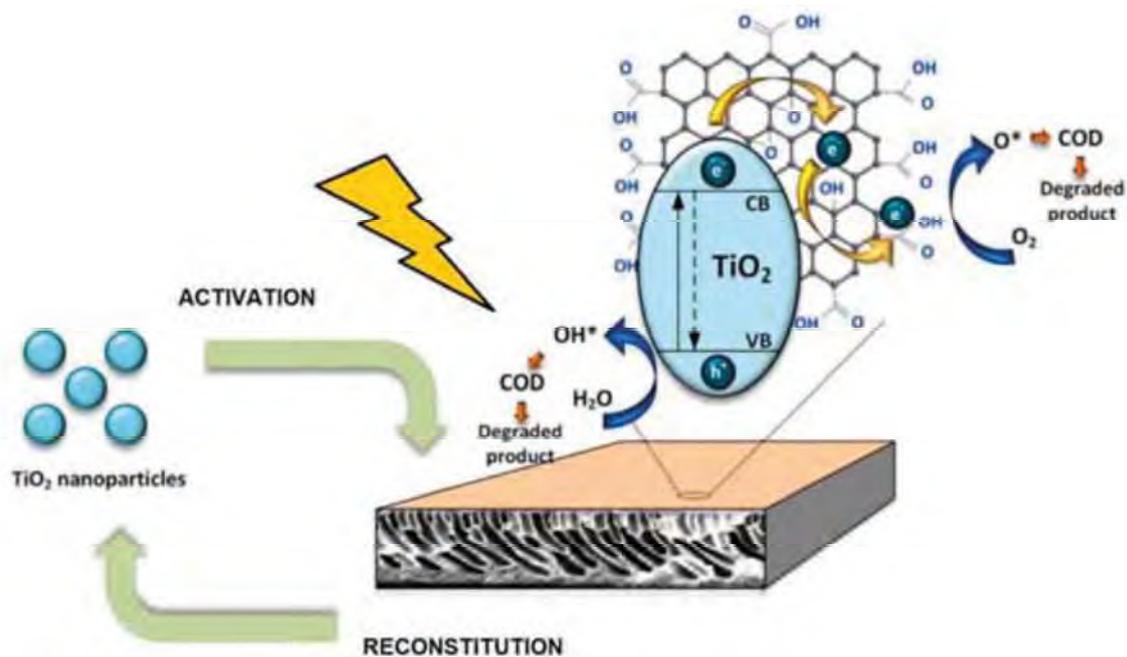


# Attività fotocatalitica di membrane adesive con $\text{TiO}_2$ WiGlass™

## Relazione scientifica

**Dr Salvatore Chirumbolo**

Università degli studi di Verona





## Introduzione

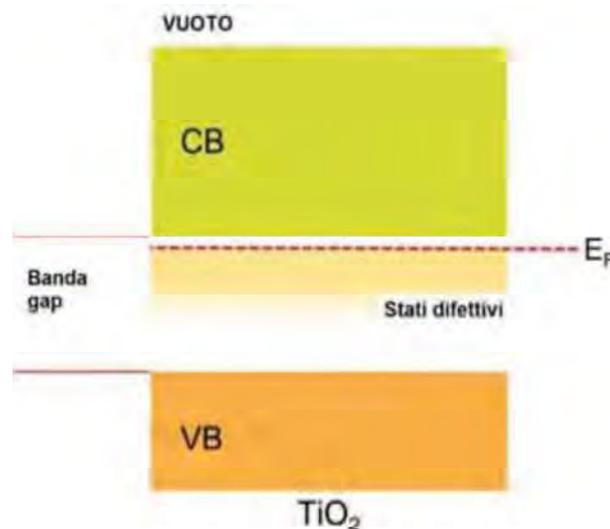
La fotocatalisi con ossido di titanio è un processo eminentemente fisico che ha ricadute chimiche pratiche, come ad esempio la riduzione chimica di inquinanti (inquinanti ambientali) e l'attività microbica ma che non produce foto-derivati chimici dannosi per la salute da sé<sup>1,2</sup>. La fotocatalisi 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).

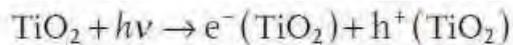


Guardando un attimo lo schema di sopra, notiamo che nella banda gap c'è un'area chiamata stati difettivi. Effettivamente, la qualità (e purezza) del foto-catalizzatore deriva anche dalla presenza e/o assenza in questa fascia di impurezze di ossigeno atomico o di titanio trivalente, che modifica l'estensione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

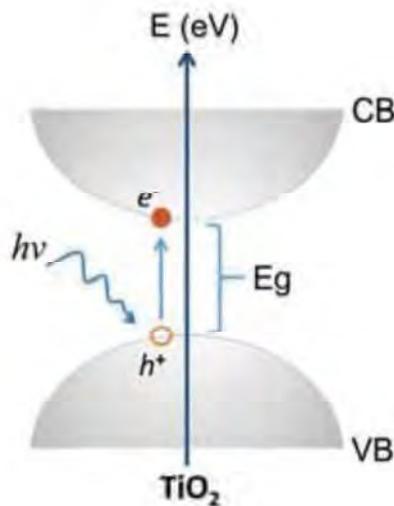
Da questo punto di vista, dunque, il processo fotocatalitico, è un processo eminentemente fisico. La fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è un processo di reazione guidato dai fotoni della luce con più passaggi elementari, ampiamente spiegati altrove<sup>4</sup> a partire da un evento di adsorbimento foto-luminoso 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.



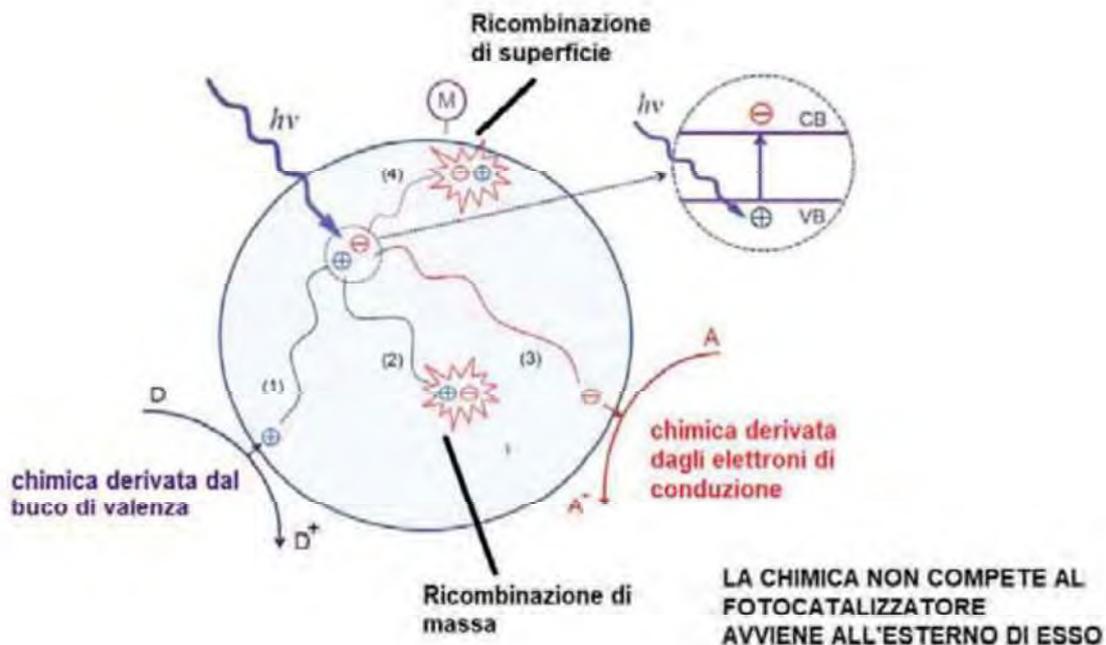
L'acqua può essere adsorbita nella massa del foto-catalizzatore, come mostrano alcune microfotografie in scansione, probabilmente come impurezze transienti, ma di certo l'acqua è un substrato per la formazione, nella matrice o adsorbito, di radicali  $\bullet\text{OH}^-$  che saranno alla base della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

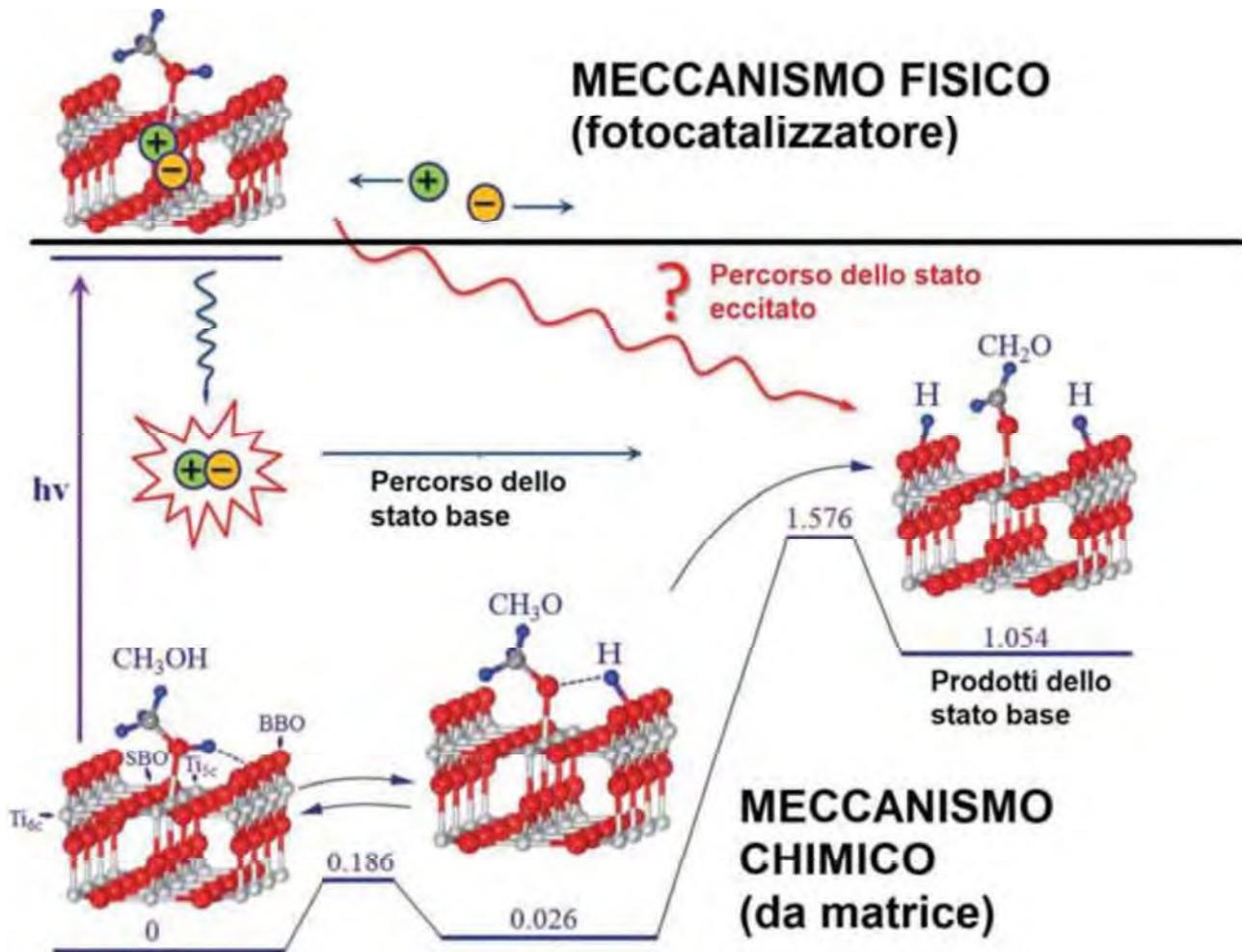
Questa "separazione" fondamentale tra il foto-catalizzatore (la struttura tecnologica con il  $TiO_2$ ) e la matrice biologica, illustrata nella Figura che segue a questa pagina, è data proprio dal fatto che gli elementi che faranno "scattare" un cambiamento chimico nella matrice biologica in contatto 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  $TiO_2$ , 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 (CH<sub>3</sub>OH) trasformato in un gruppo chetonico (ossidazione)) è totalmente separata da quella fisica.

### Attività microbica della membrana fotocatalitica TiO<sub>2</sub> 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 adesa 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 PM<sub>2.5</sub> in contesti indoor, studiando la qualità dell'aria in questi ambienti, usando l'idrolisi del di-acetato di fluoresceina per misurare l'attività dei microorganismi nelle PM<sub>2.5</sub> e valutare la salubrità generale<sup>9</sup>. Altri colleghi hanno valutato la velocità di spostamento di queste particelle nano-disperse PM<sub>2.5</sub> 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 PM<sub>2.5</sub> in ambienti chiusi (indoor). E la distribuzione di PM<sub>2.5</sub> 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  $PM_{2,5}$  in pollici all'interno. Da questo studio si possono trarre le seguenti conclusioni.

1) La distribuzione di  $PM_{2,5}$  in ambienti chiusi in condizioni di ventilazione condizionata è simile a quella in condizioni di ventilazione naturale. La concentrazione di  $PM_{2,5}$  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  $PM_{2,5}$  in ambienti indoor. L'influenza della velocità dell'aria è lieve. La concentrazione totale di  $PM_{2,5}$  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 $TiO_2$ 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  $TiO_2$  non hanno causato effetti significativi di danno cellulare a intervalli di dose di 10-50  $\mu g/ml$  (gli effetti compaiono a 100-250  $\mu g/ml$ ), mentre le NP Ag sono tossiche a 5-50  $\mu g/ml$ <sup>15</sup>. Inoltre, studi *in vitro* hanno mostrato che l' $IC_{50}$  di  $TiO_2$  NPs a 24 ore di esposizione era 211,3  $\mu g/ml \pm 15,2$  SD e 5408,8  $\mu g/ml \pm 45,9$  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  $TiO_2$  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  $TiO_2$ , esiste una mancanza di correlazione statistica tra esposizione prolungata e patologie polmonari croniche cancerose o non cancerose<sup>18</sup>. Il  $TiO_2$  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  $TiO_2$  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  $TiO_2$  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  $TiO_2$  NP vicino all'esposizione subcronica in grado di indurre seri danni alla salute, la membrana  $TiO_2$ -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 l), 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



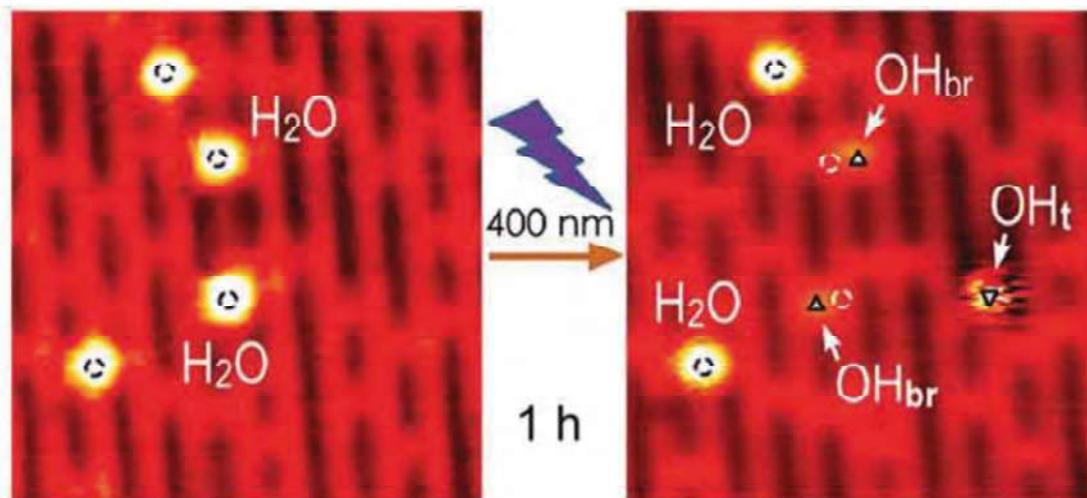
fotocatalitiche al diossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) non sono biocide *per se*, cioè in base al principio chimico che dovrebbe essere esclusivo appannaggio del componente  $\text{TiO}_2$ , che a buone ragioni potrebbe essere considerato il principio attivo (chimico) del sistema biocida ma sono biocide 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  $\text{Ob}$  e  $\text{Ti5c}$  e  $\text{Ovs}$  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

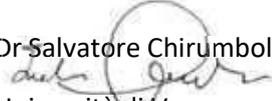
## Bibliografia

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, Fraze 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, Heikkila 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. Agricult 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).

WIWELL ► GRAZIE AI PRODOTTI FOTOCATALITICI IDEATI E SVILUPPATI, L'AZIENDA PROPONE LE MIGLIORI SOLUZIONI PER LA PURIFICAZIONE DELL'ARIA E DELLE SUPERFICI DI OGNI TIPOLOGIA

# L'opzione ideale per l'igiene degli ambienti

**F**rutto di numerose ricerche, WiWell si candida oggi come la soluzione più efficace per purificare aria e superfici. Grazie a un lavoro di attenta analisi è stato infatti realizzato un sistema del tutto innovativo che è in grado di eliminare fino al 95% di batteri, virus e cattivi odori. Un risultato reso possibile grazie all'azione di fotocatalisi, la soluzione ideale per igienizzare gli ambienti indoor, esito di migliaia di test e esperimenti in tutto il globo a cui sono seguite centinaia di pubblicazioni scientifiche. I prodotti fotocatalitici WiWell, in particolare, sono in grado di rendere efficace la fotocatalisi in pochi minuti. Essi presentano i vantaggi di non avere costi di gestione, durare anni, non avere controindicazioni, non inquinare e non produrre rifiuti. Tutte queste creazioni rappresentano l'esito di studi e test di

laboratori indipendenti in Italia e nel mondo e oggetto, anch'essi, di pubblicazioni scientifiche che ne certificano l'efficacia nei confronti di microrganismi dannosi per la salute e inquinanti come Vocs, formaldeide, derivati da idrocarburi e tanti altri.

## EFFICIENZA NEL FUNZIONAMENTO

Ma come funzionano, nel dettaglio, i prodotti proposti? L'elemento principale di tutte le soluzioni è proprio WiWell, un additivo fotocatalitico ideato e sviluppato internamente, in grado di purificare l'aria circostante e le superfici sulle quali viene applicato. Tutto ciò in modo semplice, naturale, ecosostenibile e non impattante dal punto di vista estetico. Attraverso poi un processo fisico e meccanico di ossidazione fotocatalitica indotto dall'additivo, tutti i prodotti sono in grado di migliorare la



CONTROLLI D'EFFICACIA DELLE PELLICOLE NEI BUS A TREVISO



APPLICAZIONE ALL'HOTEL CRISTALLO DI CORTINA D'AMPEZZO



A VENEZIA UNA DELLE TANTE INSTALLAZIONI EFFETTUATE DA WIWELL

VISION ► LA DITTA OGGI PUNTA A METTERE IN PIENA SICUREZZA OGNI TIPO DI LUOGO INDOOR E OUTDOOR

## Un'ambizione di sanificazione per combattere l'inquinamento

WiWell è guidata oggi da un'ambizione: l'idea di mettere in sicurezza dal punto di vista sanitario qualunque ambiente, aperto o chiuso, di qualsiasi dimensione in modo efficace, per ridurre al minimo l'inquinamento indoor e outdoor. "Specie in ambito indoor i nostri prodotti possono aiutare tantissimo a ridurre l'inquinamento ambientale - spiega Lucio Tomasella, responsabile R&D -. Per funzionare WiWell ha bisogno di tre componenti fondamentali: una buona sorgente luminosa, un minimo di umidità e lo spostamento d'aria. Senza questi elementi non c'è fotocatalisi, e quindi non può verificarsi l'abbattimento del batterio. Oltretutto questo prodotto elimina anche gli odori e riduce in modo importante anche i più sgradevoli: ci sono clienti che si sono convinti a sceglierci proprio per questo".

### PREVENZIONE A 360 GRADI

Nel corso del 2022 appena concluso, lo sguardo di WiWell è andato oltre l'applicazione immediata nella vita quotidiana, inoltrandosi nella prevenzione a 360 gradi, visitando serre, coltivazioni e allevamenti per portare il proprio apporto anche nel settore agroalimentare. Per merito dello sviluppo di WiFarm, una rete mesh trattata con l'additivo fotocatalitico destinata alle coltivazioni in serra, è stato reso possibile prevenire contaminazioni da muffe e abbattere la ca-



RETI MESH WIFARM INSERITE NELLE STALLE E NELL'ARIA DI VARIE AZIENDE AGRICOLE

**Nel corso degli ultimi anni l'attività dell'impresa ha spostato il proprio raggio anche nell'agroalimentare**

rica batterica, garantendosi coltivazioni sane e limitare gli scarti. La sua applicazione negli allevamenti aiuta a prevenire le malattie dei capi di bestiame, permettendo di somministrare loro meno antibiotici, con evidenti benefici anche per l'organismo umano.

qualità dell'aria e ridurre i cattivi odori. Questo si ottiene attraverso la degradazione delle sostanze organiche e inorganiche presenti nell'ambiente dove vengono posti i prodotti, apportando i benefici del sole.

Il processo di ossidazione fotocatalitica indotto dall'additivo trasforma le sostanze inquinanti in sali innocui e anidride carbonica. L'azione che si delinea è quindi anti-microbica, virucida, anti-batterica, anti-muffa e deodorante dovuta alla forte ossidazione provocata dalla nanotecnologia e dalla sorgente luminosa. Le soluzioni possono facilmente essere integrate all'interno di tutti gli ambienti, migliorando sostanzialmente la qualità dell'aria e quindi della vita. La luce solare o la sempli-

**Con l'azione di fotocatalisi si arriva a eliminare la quasi totalità di batteri, virus e cattivi odori**

ce accensione di una sorgente luminosa, che andrà posizionata vicino al prodotto trattato, attivano il processo di fotocatalisi, permettendo ai prodotti di sfruttare la propria caratteristica fotocatalitica e generando dei Ros (Reactive Oxygen Species), elementi in grado di trasformare le sostanze organiche dannose in molecole inorganiche innocue (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>).

### ATTENZIONE ALL'INNOVAZIONE

WiWell, in conclusione, è alla costante ricerca di soluzioni semplici e al contempo altamente performanti ed efficaci. Il punto focale della ditta è creare prodotti e soluzioni utili, innovativi, esteticamente inseribili in qualsiasi ambiente, a zero impatto ambientale e durevoli nel tempo in tema di igienizzazione e lotta all'inquinamento. La disinfezione fotocatalitica tramite i prodotti WiWell è ideale per mezzi di trasporto pubblico, scuole, ospedali, uffici, hotel e palestre, ma anche in ambito agroalimentare e zootecnico, per serre e allevamenti intensivi.

### LA RIVISTA

## L'efficacia delle pellicole diventa una pubblicazione



Grande soddisfazione nel team WiWell: la prestigiosa rivista "Journal of Photochemistry and Photobiology", leader nel settore, ha infatti valutato positivamente e accettato lo studio sull'efficacia fotocatalitica delle pellicole WiGlass nel settore del trasporto pubblico. La pubblicazione scientifica è il frutto di mesi di ricerca e analisi ad opera del professor Umberto Tirelli, di Luca Berto e dello scienziato Salvatore Chirumbolo. Le analisi e i test sono stati effettuati sul campo, recandosi presso i diversi clienti per analisi ambientali e tamponi nei mezzi pubblici durante la loro operatività, e in laboratorio. Sono poi seguite settimane di analisi documentale e di valutazioni scientifiche. Lo studio è stato in seguito sottoposto

e accettato dalla commissione di valutazione e pubblicato. Oltre a tutta la documentazione, case-history e letteratura fornita, la commissione di valutazione ha esaminato anche eventuali controindicazioni (assenti) e ha conseguentemente approvato la ricerca. Tutti i dati sono ora ufficialmente a disposizione della comunità scientifica internazionale. Anni di continua e instancabile ricerca da parte di WiWell hanno quindi ottenuto una grande conquista e un riconoscimento di valore dell'eccellenza dell'azienda, che vanta una produzione e R&D completamente made in Italy. Questa, tuttavia, sarà solo la prima pubblicazione scientifica che vedrà protagonista la realtà: seguiranno infatti presto altre ricerche.

## **RIEPILOGO PROCEDURE DI MONITORAGGIO E CONTROLLO IGIENICO AMBIENTALE**

**DEL 26.11.2022**

**Prot.nr. 20/Proc.Sanif./WiWell/2022 del 26/11/2022**

### **Premessa.**

Per ridurre il rischio biologico è stata proposta l'applicazione, a diverse aziende specialistiche di settore, su veicoli adibiti al trasporto pubblico specifico prodotto attivo nell'igienizzazione degli ambienti interni, che sfrutta un processo fotocatalitico, denominato WiWell; Ideato brevettato e distribuito da WiWell Srl, il principio attivo contenuto è una miscela con percentuali di biossido di titanio, argento colloidale ed altro in forma nanometrica, con lo scopo di procedere ad un self-cleaning sfruttando e stimolando un processo fotocatalitico innocuo per la salute umana. Più precisamente si è proceduto nell'applicazione di pellicole adesive trattate superficialmente con WiWell, affisse nelle superfici interne ed esposte a luce solare; le pellicole trattate sopra descritte vengono identificate con il nome di WiGlass.

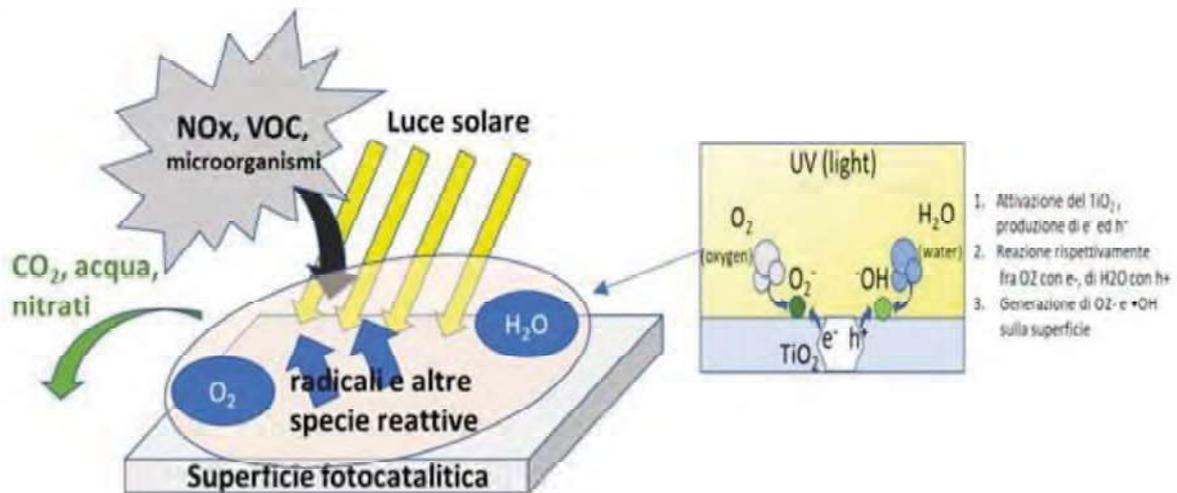
**Nel seguente riepilogo vengono messi a confronto i rilievi eseguiti negli stessi ambienti in tempistiche molto distanti tra loro, permettendo di elaborare considerazioni e valutazioni sullo stato dell'ambiente interno, dell'efficacia delle pellicole in continuità nel tempo ed eventuale mantenimento delle condizioni igienico ambientali interne dei veicoli. In linea di principio la consegna alla campagna di test dei veicoli avviene nelle medesime condizioni di utilizzo (tutti i veicoli sono rientrati dal servizio nelle ore del mattino, il trattamento di pulizia ordinaria è stato eseguito prima a fine corsa e NON viene eseguito alcun trattamento di sanificazione alternativo alla fotocatalisi prima dei campionamenti, in modo tale da rilevare un'ambiente sporcato a seguito frequenza di pubblico elevata).**

### **La fotocatalisi in sintesi.**

Si descrive una breve trattazione di come si possono funzionalizzare superfici per ottenere risultati efficaci nel miglioramento delle condizioni ambientali, a mezzo fotocatalisi.

La fotocatalisi è stata proposta storicamente per soluzioni di "self-cleaning" (mantenimento della pulizia delle superfici), ma soprattutto anche per applicazioni disinquinanti (abbattimento di composti inorganici ed organici presenti in ambienti particolarmente inquinati), sfruttando composti specifici inseriti all'interno di materiali e prodotti da costruzione o applicati sulle superfici tramite composti nanotecnologici (es. materiali cementizi, pitture, pannelli, superfici plastiche, ecc.). E' stata data una valenza applicativa alle caratteristiche fotocatalitiche degli stessi materiali e delle superfici che, in condizioni ottimali di utilizzo, possono dare un contributo significativo anche in termini di abbattimento di microorganismi biologici più o meno complessi, quali batteri, funghi, virus. Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è il materiale utilizzato come fotocatalizzatore o fotopromotore per la degradazione di composti organici o inorganici in soluzione o fase gas sotto irraggiamento UV, dalla WiWell Srl. Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è un ottimo fotocatalizzatore capace di degradare gli inquinanti organici ed inorganici (SOV, composti organici volatili ed NO<sub>x</sub>, ossidi d'azoto) prodotti dall'attività umana. La fotocatalisi trasforma le sostanze inquinanti in sali (nitrati di sodio e di calcio) ed anidride carbonica (CO<sub>2</sub>). I sali si depositano al suolo e vengono rimossi per la semplice azione del vento e della pioggia, mentre l'anidride carbonica si disperde naturalmente nell'atmosfera.

Uno studio condotto da CNR (Centro Nazionale Ricerca), Università di Modena e Reggio Emilia, Università di Bologna e Electra Sincrotrone Trieste ha chiarito i meccanismi ultraveloci di trasferimento di energia all'interno di materiali per la fotocatalisi, sopra descritti; nel comunicato "Luce e nanoparticelle per una catalisi verde" del 22 marzo 2021, il CNR e gli Enti sopra menzionati ci riferiscono "cit...abbiamo dimostrato che le nanoparticelle metalliche trasferiscono elettroni all'ossido tramite un processo ultraveloce e molto efficiente, che avviene entro un tempo brevissimo, inferiore a 200 femtosecondi (1 femtosecondo è uguale a un milionesimo di miliardesimo di secondo), dal momento in cui la luce viene assorbita...trattasi di processi fisici che usano la luce per stimolare reazioni chimiche...".



La natura del  $\text{TiO}_2$  di ossido conduttore, elevata esponenzialmente nella forma nanometrica, dotato di una elevata reattività se attivato fisicamente dalla luce solare, crea una “energy gap” con il risultato di uno stato di eccitazione degli elettroni, che a sua volta inducono processi di ossidazione reagendo con molecole d’acqua (presenti nell’aria) e ioni idrossido ( $\text{OH}^-$ ), formando molecole di perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radicali idrossilici ( $\text{OH}^\bullet$ ), si ha quindi la formazione di diverse specie reattive dell’ossigeno che possono diffondersi dalla superficie ossidando completamente molecole organiche e agenti patogeni.

L’Istituto Superiore di Sanità (ISS) nel Rapporto ISS COVID-19 n.12/2021 (cap.6.3), con titolazione “Raccomandazioni ad interim sulla sanificazione di strutture non sanitarie nell’attuale emergenza COVID-19: ambienti/superfici” del 20 maggio 2021, procede con valutazione tecnico-scientifica nel trattamento mediante perossido di idrogeno, riportando i seguenti estratti “cit....il perossido d’idrogeno... è un principio attivo biocida/disinfettante approvato ai sensi del Regolamento Biocidi (BPR)... il principio attivo è efficace contro numerosi microorganismi (batteri, lieviti, funghi e virus)... il meccanismo d’azione del perossido d’idrogeno è legato alle sue proprietà ossidanti ed alla denaturazione dei componenti essenziali di microorganismi ... l’attività antimicrobica scaturisce infatti dalla formazione di potenti ossidanti quali i radicali idrossilici e i singlet dell’ossigeno...per la disinfezione delle superfici/ambienti, il perossido di idrogeno può essere applicato mediante aerosol o vapore... l’applicazione di perossido d’idrogeno ... si è dimostrata efficace oltre che su un gran numero di microorganismi anche per il trattamento di ambienti ospedalieri che avevano ospitato pazienti effetti da virus...”, confermando l’attività antimicrobica della fotocatalisi indotta sopra descritta, in quanto produce perossido d’idrogeno e radicali idrossilici. La fotoconversione degli agenti inquinanti in sostanze non pericolose è tanto più efficace, quanto minore sono le dimensioni delle particelle di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

L’importanza di un’adeguata sanificazione delle superfici, per un’ottimizzazione della salubrità ambientale, viene evidenziata in diverse pubblicazioni scientifiche ed in particolare nella relazione dell’Istituto di ricerche farmacologiche Mario Negri IRCCS del 04 dicembre 2022, dove si esprime in merito all’efficacia della fotocatalisi indotta con il biossido di titanio, “cit. ...le superfici hanno grande importanza nei contagi: la nostra pelle ha proprietà idrofobiche simili a quelle della membrana fosfolipidica del pericapside di molti virus. Il coronavirus (aggiungo: comportamento analogo in molti virus/batteri) si attacca alla nostra pelle meglio che sulle superfici e se si tocca una superficie contaminata, aderisce alle mani, contaminandoci”.

Sempre l’IRCCS, nella sopra citata relazione pubblicata inoltre precisa “cit. ...l’attività antimicrobica del  $\text{TiO}_2$  attivato dai raggi UV, usato in sospensione nei liquidi o immobilizzato su superfici, è stata studiata sui batteri, funghi, alche, protozoi e virus, nonché tossine microbiche e sembra dovuta a un meccanismo aspecifico consistente nella rottura delle molecole biologiche fondamentali. La maggior parte degli studi che hanno valutato questo effetto antimicrobico è stato effettuato su batteri ma vi sono diversi studi anche sui virus”.

La fotocatalisi, attraverso il moto convettivo dell'aria, è quindi in grado di purificare la stessa aria e la totalità dell'ambiente dove attivata, in un modo continuo ed in tempo reale, anche con presenza umana negli stessi ambienti trattati, in quanto il processo non rilascia scorie inquinanti o sostanze nocive, il materiale utilizzato non ha tossicità per l'uso qui descritto. I composti ottenuti dalla degradazione sono sali solubili già presenti in atmosfera, prodotti in quantità irrilevanti e soprattutto assolutamente innocui per l'ambiente e per la salute dell'uomo.

### **Attività di verifica condizioni igieniche ambientali.**

Al fine di valutare le condizioni igieniche, si procede con alcuni test per certificare l'efficacia di WiWell e l'attivazione della fotocatalisi sulle superfici trattate; viene avviata una valutazione microbiologica a mezzo analisi in diverse superfici in punti casuali con **bioluminometro della Biotecology Srl**, il confronto e raffronto dei dati potranno comunicarci riflessioni e considerazioni sullo stato delle superfici, dei luoghi testati e dell'effettiva attivazione della fotocatalisi nelle pellicole trattate ed applicate negli ambienti oggetto di test. Lo scopo di tale campionamento è essenzialmente quello di verificare e quantificare la presenza di microrganismi, al fine di poter effettuare una valutazione dell'esposizione o una identificazione della loro sorgente e poter così attuare appropriate valutazioni.

### **Prelevamento campioni mediante utilizzo di bioluminometro**

Allo scopo di verificare le condizioni igieniche delle superfici, si utilizza il bioluminometro "EnSURE Instrument" di ultima generazione nel settore, sfruttando l'utilizzo di tamponi dedicati e specifici, modello "Ultrasnap". Il sistema di rilievo garantisce sensibilità elevata (rileva fino a 0,1 femtomoli di ATP) e risultati in soli 15 secondi di attesa; Ultrasnap è un test di campionamento ATP (proteina adenosin-tri-fosfato) che utilizza un reagente unico e stabile, l'ATP è direttamente proporzionale al numero di batteri o cellule organiche presenti. L'ATP è la molecola di energia presente in tutti gli esseri viventi, che la rende un indicatore perfetto quando si cerca di determinare se una superficie è pulita o meno; l'ATP raccolto viene messo in contatto con il reagente stabile ed inserito nel bioluminometro; la luce misurata dallo strumento, viene quindi messa in proporzione diretta dalla quantità di ATP presente nel test, fornendo informazioni sul livello di contaminazione presente.

Allegati:

- Depliant Ensure Touch
- CE Ensure Touch
- Certificato di calibrazione periodica (annuale)
- Limiti qualitativi Metodo Hygiene, identificazione
- Estratto modalità operative Ultrasnap
- Certificato Acquisto tamponi Ultrasnap.

**Valori limite indicativi:** Gli studi effettuati forniscono dei limiti quantitativi per una verifica e monitoraggio ambientale; nel caso vengono utilizzati dati della società Hygenia (inventore del Bioluminometro) per le superfici mentre per il campionamento aria vengono utilizzati dati forniti dall'Istituto Nazionale INAIL.

Valori di carica batterica e valutazione della qualità delle superfici (Hygiene monitoring Guide):

	Pass (RLU)	Caution (RLU)	Fail (RLU)
EnSURE Touch	<20	21-59	>60

RLU inferiore 20 pulita -  
Rlu tra 20 1 59 valore di  
attenzione – Rlu  
superiore 60 sporca

## Riepilogo attività in esecuzione

### Mobilità di Marca Spa (Trasporto pubblico locale in Treviso) Via Polveriera n.1 Treviso

- Inizio l'8 giugno 2020 con una prova in "bianco" prima dell'applicazione delle pellicole fotocatalitiche – il mezzo viene comunque sanificato con metodo manuale;
- Primo test di confronto 12 giugno 2020
- Secondo test di confronto 19 giugno 2020
- Terzo test di confronto 23 novembre 2022

Risultanze del 08.06.2020 veicolo senza pellicole	Risultanze del 12.06.2020 veicolo con pellicole applicate		Risultanze del 19.06.2020 veicolo con pellicole applicate		Risultanze del 23.11.2022 veicolo con pellicole applicate		Risultanze del 23.11.2022 pellicole NON applicate
	Dentro pellicola	Fuori pellicola	Dentro pellicola	Fuori pellicola	Dentro pellicola	Fuori pellicola	
Rlu 82/53		Rlu 32/30	Rlu 09/10	Rlu 13/50	Rlu 0/6	Rlu 2/33	Rlu 29 / 19
Rlu 164/1164		Rlu 198/81		Rlu 71/74	Rlu 0/0	Rlu 2/2	Rlu 175 / 17
Rlu 25	Rlu 25		Rlu 12/09		Rlu 11/4	Rlu 38/3	Rlu 91 / 62
Rlu 237/73		Rlu 118/218	Rlu 0/14	Rlu 297/594	Rlu 0/4	Rlu 13/0	Rlu 1097 / 1403
Rlu 166/566		Rlu 344/294	Rlu 0/3	Rlu 182	Rlu 8/2	Rlu 0/13	Rlu 308 / 157
Rlu 369/117	Rlu 99/81		Rlu 30/54		Rlu 0/2	Rlu 39/21	Rlu 161 / 151
Rlu 249/1213			Rlu 10/7				

### Conclusioni:

- Possiamo confermare che il prodotto applicato (pellicole WiGlass) ha mantenuto l'efficienza e l'efficacia anche dopo 29 mesi dall'applicazione (06.2020 – 11.2022)
- Possiamo dichiarare e confermare l'attivazione del processo fotocatalitico sulle superfici trattate
- Nei veicoli privi di applicazione di pellicole le risultanze sono molto più elevate rispetto ai veicoli con applicazione di pellicole
- Nei veicoli con pellicole applicate, i risultati avuti dopo 29 mesi di applicazione, sono migliorativi rispetto ai risultati avuti, nelle due campagne di test eseguite dopo solo qualche giorno dall'applicazione; risulta evidente un costante e continuo miglioramento delle condizioni ambientali nel tempo.
- Nei veicoli con applicazione di pellicola, solo in alcuni punti (volante autista – pulsantiera) si rileva un'alta carica batterica ma possiamo considerare che vi sia stato un contatto diretto con mani avvenuto nelle ore precedenti. In generale la carica batterica nell'interno dei veicoli si abbassa.

## ATAP Spa (Trasporto pubblico locale in Pordenone) Via Candiani n.26 Pordenone (PN)

- Inizio l'8 giugno 2020 con una prova in "bianco" prima dell'applicazione delle pellicole fotocatalitiche
- Primo Test di confronto 19 giugno 2020
- Secondo Test di confronto 07 aprile 2021
- Terzo Test di confronto 07 settembre 2021
- Quarto Test di confronto 19 maggio 2022
- Quinto Test di confronto 16 giugno 2022

Risultanze del 08.06.2020 veicolo senza pellicole	Risultanze del 19.06.2020 veicolo con pellicole applicate		Risultanze del 07.04.2021 veicolo con pellicole applicate	Risultanze del 07.09.2021 veicolo con pellicole applicate	Risultanze 19.05.22 veicolo con pellicole	Risultanze 19.05.22 veicolo senza pellicole  Sanificato con sistema a ventilazione forzata	Risultanze 16.06.22 veicolo con pellicole	Risultanze 16.06.22 veicolo senza pellicole  Sanificato con sistema a ventilazione forzata
	Dentro pellicola	Fuori pellicola						
Rlu 82/53	Rlu 9/10	Rlu 13/50	Rlu 2/10/0	Rlu 8/20/2	Rlu 14	Rlu 7489	Rlu 0	Rlu 1236
Rlu 164/1164	Rlu 10/54	Rlu 71/74	Rlu 65/6/5	Rlu 19/3/0	Rlu 4	Rlu 433	Rlu 9	Rlu 561
Rlu 25	Rlu 12/7	Rlu 594	Rlu 0/17/4	Rlu 3/12/4	Rlu 4	Rlu 314	Rlu 0/53	Rlu 352
Rlu 237/73	Rlu 9/0	Rlu 297	Rlu 5/13/0	Rlu 7/7/4/10				
Rlu 166/566	Rlu 3/0	Rlu 182	Rlu 6/5	Rlu 6/18/2				
Rlu 369/117	Rlu 30/14		Rlu 6/0	Rlu 18/16/8				
Rlu 249/1213			Rlu 5/2	Rlu 3/5/3/20				

### Conclusioni:

- Possiamo confermare che il prodotto applicato (pellicole WiGlass) ha mantenuto l'efficienza e l'efficacia anche dopo 24 mesi dall'applicazione (06.2020 – 06.2022)
- Possiamo dichiarare e confermare l'attivazione del processo fotocatalitico sulle superfici trattate
- Nei veicoli privi di applicazione di pellicole le risultanze sono molto più elevate rispetto ai veicoli con applicazione di pellicole
- Nei veicoli con pellicole applicate, i risultati avuti dopo 24 mesi di applicazione, sono migliorativi rispetto ai risultati avuti, nelle due campagne di test eseguite dopo solo qualche giorno dall'applicazione; risulta evidente un costante e continuo miglioramento delle condizioni ambientali nel tempo.
- Confrontando i rilievi, effettuati con distanza temporale, si può notare come il processo fotocatalitico aumenta di efficacia con il passare del tempo.

**ACTV Spa (Trasporto pubblico Venezia) - Isola nuova del tronchetto Venezia (VE) Deposito ACTV**

**Test di efficacia su Battello in acqua**

- Test iniziale "bianco" 06 aprile 2021 prima dell'applicazione delle pellicole
- Primo test di confronto 08 aprile 2021
- Secondo test di confronto 14 aprile 2021
- Terzo Test di confronto 20 luglio 2022

<i>Risultanze del 06.04.2021 veicolo senza pellicole</i>	<i>Risultanze del 08.04.2021 veicolo con applicazione pellicole</i>	<i>Risultanze del 14.04.2021 veicolo con applicazione pellicole</i>	<i>Risultanze del 20.07.2022 veicolo con applicazione pellicole</i>
<i>Rlu</i> 60	<i>Rlu</i> 4	<i>Rlu</i> 2	<i>Rlu</i> 5/3
<i>Rlu</i> 104	<i>Rlu</i> 3	<i>Rlu</i> 0	<i>Rlu</i> 4/2
<i>Rlu</i> 572	<i>Rlu</i> 20	<i>Rlu</i> 20	<i>Rlu</i> 0/5
<i>Rlu</i> 158	<i>Rlu</i> 43	<i>Rlu</i> 10	<i>Rlu</i> 9/30
<i>Rlu</i> 44	<i>Rlu</i> 20/24	<i>Rlu</i> 24/20	<i>Rlu</i> 13/2
<i>Rlu</i> 361	<i>Rlu</i> 326	<i>Rlu</i> 171	<i>Rlu</i> 0/7
<i>Rlu</i> 278	<i>Rlu</i> 59	<i>Rlu</i> 97	<i>Rlu</i> 11/7
<i>Rlu</i> 30	<i>Rlu</i> 2	<i>Rlu</i> 0	<i>Rlu</i> 9/7
<i>Rlu</i> 20	<i>Rlu</i> 2	<i>Rlu</i> 2	<i>Rlu</i> 21/11
<i>Rlu</i> 17	<i>Rlu</i> 23	<i>Rlu</i> 20	<i>Rlu</i> 22/11
<i>Rlu</i> 170	<i>Rlu</i> 279	<i>Rlu</i> 21/13	<i>Rlu</i> 20/11
			<i>Rlu</i> 6/9

**Conclusioni:**

- Possiamo confermare che il prodotto applicato (pellicole WiGlass) ha mantenuto l'efficienza e l'efficacia anche dopo 16 mesi dall'applicazione (04.2021 – 07.2022)
- Possiamo dichiarare e confermare l'attivazione del processo fotocatalitico sulle superfici trattate
- Confrontando i rilievi, effettuati con distanza temporale, si può notare come il processo fotocatalitico aumenta di efficacia con il passare del tempo; risulta evidente un costante e continuo miglioramento delle condizioni ambientali nel tempo.

### Azienda Trasporti Trieste Spa (Trasporto pubblico locale in Trieste)

- Applicazione pellicole fotocatalitiche 11 marzo 2022
- Primo Test di confronto 15 marzo 2022
- Secondo Test di confronto 20 luglio 2022

Risultanze del 15.03.2022 veicolo con pellicole applicate	Risultanze del 20.07.2022 veicolo con pellicole applicate		Risultanze del 20.07.2022 veicolo privo di applicazione pellicole
	Dentro pellicola	Fuori pellicola	
Rlu 0/10	Rlu 21/16	Rlu 15	Rlu 731/89/329
Rlu 18/20	Rlu 34/3	Rlu 39/54	Rlu 3/311
Rlu 10/5	Rlu 0/0	Rlu 7/67	Rlu 222/150/74
Rlu 20/12	Rlu 28/52/6	Rlu 15/17	Rlu 214/26
Rlu 12/7	Rlu 2/0	Rlu 2/7	Rlu 581/217
Rlu 7/10	Rlu 12/8	Rlu 27/12	Rlu 64/30/491
Rlu 5/18		Rlu 10/10	Rlu 24/18
Rlu 0/11			Rlu 1011/326/354
Rlu 42/33			Rlu 182/61
Rlu 0/19			Rlu 7/24
Rlu 58/44			

- Nei veicoli trattati con pellicola, quasi tutti i rilievi nelle superfici risultano pulite ed entro il limite di gradazione in 20 Rlu, solamente n.3 test risultano nel limite di attenzione, nessun test risulta superare il limite di superficie sporca; contrariamente nei veicoli dove NON applicata la pellicola fotocatalitica, le superfici risultano con cariche batteriche molto elevate, quasi tutti i test risultano superiori al limite di 60 Rlu (identificazione di superficie sporca), un solo test risultante sotto i 20 Rlu di superficie pulita e nr.2 test nel limite di attenzione.
- I veicoli testati sono tutti posti all'interno del magazzino/deposito, senza luce solare diretta; essendo rientrati nel breve periodo dalla corsa di servizio, non hanno avuto le tempistiche e le modalità per ottimizzare la fotocatalisi.

- Il confronto tra autoveicoli trattati con pellicola ed autoveicoli non trattati con pellicola è nettamente favorevole ai veicoli trattati con pellicola; i valori in miglioramento d'igienizzazione risultano evidenti.
- Possiamo confermare che il prodotto applicato (pellicole WiGlass) ha mantenuto l'efficienza e l'efficacia anche dopo 127 giorni dall'applicazione.
- Possiamo dichiarare e confermare l'attivazione del processo fotocatalitico sulle superfici trattate.

### Osservazioni conclusive e riepilogative

Nel complesso delle campagne rilievi sopra esposti, sono stati eseguiti un totale di nr.295 test/tamponi su superfici, monitorando le condizioni ambientali interne di nr.35 autobus e nr.8 Battelli.

L'utilizzo di materiali che posseggono le proprietà fotocatalitiche sopra evidenziate, porta ad un aumento della qualità sanitaria degli ambienti, aumentando il livello di igienizzazione delle superfici interne, concausa importante nella diffusione di virus e batteri nell'ambiente circostante.

Sugli ambienti dove presente la pellicola fotocatalitica si ottengono buoni risultati di pulizia e bassa carica batterica.

La fotocatalisi attivata può essere proposta per soluzioni di "self-cleaning" dei locali, degli ambienti e delle superfici con attività di abbattimento costante della carica batterica e/o virale.

Per un corretto uso delle pellicole e del processo di fotocatalisi si deve porre attenzione alle condizioni climatiche, per quanto sopra esposto si rileva la variabilità di efficienza in base alla variazione delle condizioni climatiche ambientali.

Per ottimizzare l'attivazione fotocatalitica si consiglia un lavaggio delle superfici trattate, a mezzo panno umidificato con solamente acqua potabile; la pulizia toglie le particelle polverose inerti che si depositano, limitando il contatto con i raggi solari; inoltre la presenza di umidità ottimizza il processo fotocatalitico.

**L'attivazione fotocatalitica viene dimostrata fino ad una distanza temporale di mesi 29 in seguito all'applicazione.**

**Alcune verifiche vengono eseguite nelle prime ore serali, quindi senza luce solare diretta, dimostrando una continuità anche dopo il tramonto ed in assenza di luce.**

Il Tecnico per.ch.ind. Luca Berto





FIS Alpine World  
Ski Championships

Cortina d'Ampezzo  
7-21 February 2021

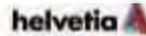
PRESENTING SPONSOR



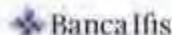
OFFICIAL TIMEKEEPER



OFFICIAL RACE SPONSOR



NATIONAL PARTNER



OFFICIAL PARTNER



## MONDIALI IN SICUREZZA: LE MISURE ANTI-COVID ADOTTATE PER I CAMPIONATI DEL MONDO DI SCI

Cortina d'Ampezzo (BL), 2 febbraio 2021 – I **Campionati del mondo di sci alpino Cortina 2021**, in programma nella Regina delle Dolomiti **dal 7 al 21 febbraio**, saranno un grande appuntamento internazionale all'insegna della **sicurezza** e della **tutela della salute** di tutti, anche in epoca di Covid-19.

Sono imponenti le misure adottate per gestire in maniera ottimale gli ospiti previsti per la manifestazione – atleti, allenatori, dirigenti, tecnici, operatori dei media, skimen – e per tutelare la comunità locale, secondo il **Protocollo di Prevenzione e Igiene** stilato da Fondazione Cortina 2021 in collaborazione con il **Dipartimento per lo sport della Presidenza del Consiglio dei Ministri** e dal **Comitato Tecnico-Scientifico** della Presidenza del Consiglio dei Ministri. Il Protocollo, stilato in conformità alle vigenti normative anti-Covid varate dal Governo a livello nazionale e dalla Regione Veneto a livello locale, tiene conto anche delle linee guida fornite da FIS, FISJ e CONI.

### 1. MISURE DI PREVENZIONE

Per assicurare la sicurezza di tutti, durante i Mondiali saranno adottate le seguenti **misure di prevenzione**:

- Utilizzo della mascherina chirurgica in ogni momento della manifestazione
- Costante sanificazione delle mani, con posizionamento di dispenser gel in ogni punto strategico
- Misurazione della temperatura corporea ad ogni primo accesso alle location e divieto di accedere a qualsiasi area dell'evento in caso di febbre pari o superiore a 37,5° o in presenza di sintomi comuni di infezione da Covid-19. A misurazione della temperatura pari a 37°, inoltre, faranno seguito una seconda misurazione e un eventuale triage medico
- Mantenimento del distanziamento sociale in tutti gli spazi indoor e outdoor, nei mezzi di trasporto e sugli impianti di risalita; a questo fine, sono stati rivisti tutti i layout delle location in cui si svolge l'evento, per favorire la corretta gestione dei flussi ed evitare assembramenti e con diversificazione dei percorsi sia in entrata che in uscita dalle piste e da ogni area riservata
- Installazione di barriere fisiche (es. plexiglass) dove non è possibile mantenere il distanziamento interpersonale
- Pulizia e sanificazione costante di tutte le location dell'evento
- **Utilizzo in ogni area di speciali pellicole fotocatalitiche per l'abbattimento di virus e agenti microbici (sistema certificato WiWell)**
- Limitazione dei contatti al di fuori del proprio gruppo di lavoro (sistema delle "bolle")
- Continua informazione ai partecipanti, incentrata su tutte le misure in atto e sui corretti comportamenti personali da adottare.

Come da indicazioni della FIS, inoltre, è stata istituita una **Covid-19 Task Force** composta da un rappresentante della FIS stessa, dai Covid-19 Manager di Fondazione Cortina 2021 e della FISJ e dal coordinatore dei servizi medici dell'evento. Anche le entità organizzate che partecipano ai Mondiali (team,



FIS Alpine World  
Ski Championships

Cortina d'Ampezzo  
7-21 February 2021

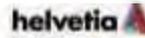
PRESENTING SPONSOR



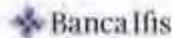
OFFICIAL TIMEKEEPER



OFFICIAL RACE SPONSOR



NATIONAL PARTNER



OFFICIAL PARTNER



broadcaster, SRS, fornitori) sono tenute a nominare un proprio **Covid-19 Hygiene Manager**, col ruolo di coordinare e verificare l'attuazione delle misure di prevenzione e controllo per il proprio gruppo.

## 2. SISTEMA DELLE "BOLLE"

Per favorire il distanziamento sociale, i Mondiali adotteranno il **principio delle "bolle"** proposto da FIS: si tratta di un ecosistema di gruppi di lavoro omogenei, che dovranno limitare al minimo i contatti con l'esterno e la condivisione di spazi fisici durante l'evento. In questo modo, sarà possibile preservare il principio di isolamento dei vari gruppi, evitando le intersezioni fra gli stessi durante tutto il periodo di permanenza a Cortina. Le bolle sono individuate da colori diversi:

- **Bolla rossa**: team (atleti, allenatori, medici delle squadre, fisioterapisti, skimen, accompagnatori), personale della FIS, della giuria, del personale addetto al cronometraggio, SRS, personale addetto all'antidoping, personale medico e sanitario del soccorso
- **Bolla gialla**: media, quali giornalisti, fotografi, operatori dell'host broadcaster, operatori dei broadcaster esteri
- **Bolla blu**: staff dell'organizzazione, volontari, personale di supporto, Forze dell'Ordine, fornitori
- **Bolla verde**: guest, ospiti, autorità.

Oltre alle indicazioni contenute nel Protocollo di Prevenzione e Igiene, ciascuna bolla sarà tenuta a seguire scrupolosamente ulteriori specifiche indicazioni.

## 3. TAMPONI

Uno dei pilastri del piano di contenimento del rischio durante i Mondiali è costituito da un'estesa attività di **test Covid-19 (tamponi)**, da effettuare prima e durante la manifestazione. L'azione continua di screening permetterà di individuare precocemente gli eventuali positivi e allontanarli il prima possibile dalle rispettive bolle di appartenenza, procedendo quindi a un'immediata azione di tracciamento.

Data la mole di persone da sottoporre a test, il processo si distingue in 2 fasi:

- Una serie di **tamponi pre-evento**:
  - a cura e spese dell'accreditato, di tipo PCR (oro-nasofaringeo), per team e media; un tampone deve essere eseguito 8/10 giorni prima dell'accesso a Cortina, un secondo entro le 72 ore precedenti il ritiro dell'accredito;
  - predisposto dall'organizzazione, di tipo antigenico rapido, per staff, volontari, fornitori;
- Una serie di **tamponi durante l'evento**, di tipo antigenico rapido, da ripetere **ogni 3 giorni**, con tolleranza massima di 4 giorni solo in caso di forza maggiore o particolari difficoltà organizzative. In caso di positività, viene immediatamente effettuato un tampone RT-PCR di verifica e il soggetto è posto in quarantena.

Durante le due settimane di gare iridate, i tamponi verranno effettuati a **Fiames, Piè Tofana, Ronzuòs** e allo **Stadio Apollonio**, cercando di rendere fluido ed efficiente il flusso dei veicoli e delle persone che dovranno recarsi ai vari punti.



FIS Alpine World  
Ski Championships

Cortina d'Ampezzo  
7-21 February 2021

PRESENTING SPONSOR



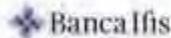
OFFICIAL TIMEKEEPER



OFFICIAL RACE SPONSOR



NATIONAL PARTNER



OFFICIAL PARTNER



Con almeno 24 ore di anticipo, l'utente riceverà notifica del luogo e dell'orario a cui presentarsi per effettuare il test. Dopo il tampone, **l'esito dell'esame sarà comunicato all'interessato da parte di personale sanitario in presenza o da remoto**, con inserimento immediato del risultato del test nella piattaforma di accreditamento dell'evento. **In caso di esito positivo, si procederà a effettuare un test molecolare.**

In caso di **esito positivo del test antigenico rapido e successivo tampone RT-PCR di conferma**, saranno immediatamente adottate le misure relative all'allontanamento dell'interessato dalla relativa bolla di appartenenza, all'**isolamento** e alla **quarantena** dello stesso, con attivazione del **contact tracing**.

Al fine di gravare il meno possibile sul SSN, Fondazione Cortina 2021 ha proposto una collaborazione pubblico-privato per gestire operativamente l'effettuazione dei test antigenici: unico referente del progetto, con responsabilità nel validare il Protocollo ed emanare le linee guida per l'effettuazione dei test PCR e antigenici in loco, è l'**Azienda Sanitaria AULSS 1 Dolomiti**, mentre l'operatore privato è stato identificato nella **Croce Bianca di Bolzano**, realtà fortemente radicata nel tessuto sociale ampezzano.

#### Contacts:

##### **Valentina Comoretto**

Chief of Media

Broadcast & Media Operations Manager

Fondazione Cortina 2021

M. +39 339 1298509

media@cortina2021.com

##### **Nello Bologna**

Corporate Press Office

Community Group

M. +39 345 9375248

press@cortina2021.com

INSTITUTIONAL PARTNER



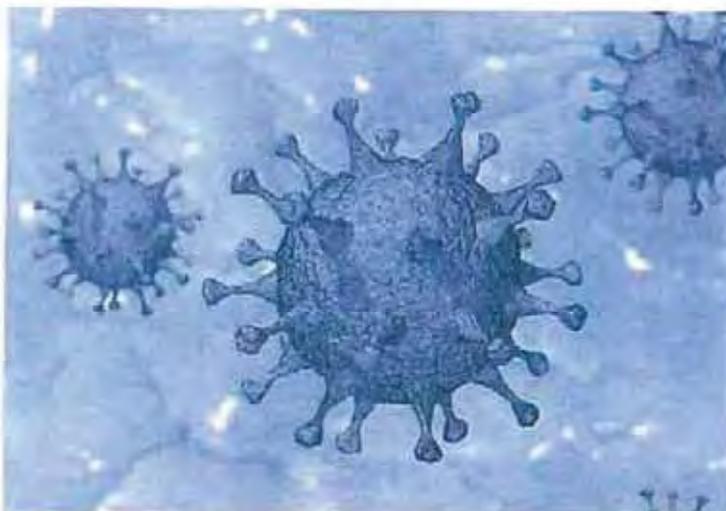


ATAP S.p.A.

Via Candiani, 26  
33170 PORDENONE

D.LGS. 81/2008 – VALUTAZIONE DEI RISCHI  
**RELAZIONE TECNICA**  
**SISTEMA WiWell®**

7 settembre 2020



**DOCUMENTO ELABORATO DA**

Datore di Lavoro  
**GASPARDO NARCISO**  
Responsabile del Servizio di Prevenzione e Protezione  
**QUERINI PAOLO**  
ASPP (con procura del 11/07/2018)  
**BERGAMASCHI STEFANIA**  
Punto Sicurezza srl  
**TONELLI ALESSANDRA**

**DATA**

22/9/2020  
12/9/2020  
27/09/2020  
18/9/2020

**FIRMA**

*Querini Paolo*  
*Bergamaschi Stefania*  
*Tonelli Alessandra*

Punto Sicurezza S.r.l.

© Punto Sicurezza Srl - Udine - IT 1997 - Punto Sicurezza è un marchio registrato.  
Nel documento sono contenute informazioni riservate coperte da copyright.  
Nessuna parte può essere fotocopiata o riprodotta senza preliminare consenso scritto di Punto Sicurezza Srl.  
020 - viale A.M. 19 - 33044 - PORDENONE - tel. 0432/931111 - fax 0432/931112 - www.punto-sicurezza.it

**REVISIONI ED INTEGRAZIONI**

<b>Revisione</b>	<b>Data</b>	<b>Descrizione</b>
0	07/09/2020	Prima emissione

**INDICE**

1.	SCOPO DEL DOCUMENTO.....	3
2.	RIFERIMENTI NORMATIVI E REGOLAMENTARI .....	3
3.	DESCRIZIONE DEL SISTEMA .....	3
4.	SPERIMENTAZIONI CONDOTTE.....	4
5.	CONSIDERAZIONI TECNICHE .....	5
6.	CONCLUSIONI .....	6
7.	ELENCO ALLEGATI .....	8

## 1. SCOPO DEL DOCUMENTO

Il presente documento è redatto su richiesta di ATAP Spa per effettuare un'analisi preliminare su base documentale di un additivo fotocatalitico dal nome commerciale WiWell® sviluppato da WiWell® di Polcenigo (PN) da applicarsi sugli automezzi con la finalità di sanificare l'aria interna dei mezzi anche per l'abbattimento del Sars Covid-19.

La presente analisi si basa sulla valutazione di documentazione tecnica, analisi di laboratorio e schede commerciali fornite da WiWell® ad ATAP SPA che si allegano alla presente per più rapido riscontro.

## 2. RIFERIMENTI NORMATIVI E REGOLAMENTARI

Non vi sono norme tecniche di riferimento per il prodotto in parola.

## 3. DESCRIZIONE DEL SISTEMA

Il sistema WiWell® nasce come applicazione nel settore edile. Si tratta di un additivo da applicare ad una pellicola in PVC del quale è in corso la sperimentazione – attraverso l'utilizzo test in mezzi di trasporto urbani della Provincia di Treviso (vedere allegato 1) – per l'applicazione nel settore della sanificazione dei mezzi di trasporto, in particolare come mezzo di contrasto della diffusione della pandemia Sars - Covid-19.

In sostanza il sistema consta di una pellicola in PVC polimerico miscelato (che può essere bianca opaca o trasparente) (vedere allegato 2) additivata con un prodotto, WiWell® appunto, a base di biossido di titanio sottoforma di nanoparticelle.

I pannelli adesivi, pressoché trasparenti, vengono applicati ai vetri del veicolo per una superficie di 3-4 mq. Il biossido di titanio, presente in forma nanometrica sulla pellicola permette la degradazione tramite fotocatalisi di composti organici ed inorganici (in acqua, CO2 e nitrati). L'abbattimento, che si produce in tempo reale, include micro-organismi biologici come virus, batteri e funghi e riguarda sia l'aria che le superfici all'interno dei mezzi.

Il sistema è utilizzabile in continuo, in presenza di personale viaggiante e viaggiatori.

Il produttore dichiara (vedere allegato 5) che 25 mq di pellicola sono in grado di trattare 2000 mc d'aria in un'ora.

Lo stesso produttore segnala (vedere allegato 5) che il prodotto in parola assolve alle funzioni di prevenzione della diffusione del Sars - Covid 19 "unitamente alle normali procedure di pulizia e di detergenza".

## 4. SPERIMENTAZIONI CONDOTTE

Nel recente passato e nei mesi scorsi sono state condotte diverse sperimentazioni per valutare l'efficacia del sistema qui descritto.

### 4.1 TEST GIUGNO 2020

Una prima sperimentazione (descritta nell'allegato 7), priva di data ma si riferisce a prove sperimentate realizzate nel mese di giugno 2020, riporta dettagliatamente a cura del p.i. Luca Berto una serie di test con bioluminimetro. Tale documento porta le seguenti conclusioni:

*"Si nota, all'interno dei veicoli, un abbassamento della carica batterica, nonostante l'uso degli stessi in linea, confermando quindi la presenza di persone per diverse ore di utilizzo. Solo in alcuni punti, volante autista - pulsantiera, si rileva un'alta carica batterica ma possiamo considerare che vi sia stato un contatto diretto con mani avvenuto nelle ore precedenti. In generale la carica batterica nell'interno dei veicoli si abbassa. Sulle pellicole con il prodotto applicato si rileva una superficie sanificata in quanto numericamente zero o inferiore a 10 RLU. Le prove effettuate fuori dai veicoli dimostrano come l'efficacia sia maggiore in presenza di luce e ricambio d'aria. Tutte le risultanze riepilogate possono concludere che la fotocatalisi con il prodotto WiWell si è reso efficace; è necessaria un'attenta verifica del posizionamento corretto per avere la massima efficacia, verificando la corretta esposizione alla luce e la ventilazione d'aria".*

### 4.2. TEST MAGGIO – GIUGNO 2020

Una seconda sperimentazione è stata condotta a giugno 2020 a cura del laboratorio Euro Chem 2000 srl (vedere allegato 8) utilizzando *"uno standard di controllo positivo costituito da un RNA sintetico simil Covid-19 utilizzato anche come marcatore di confronto senza subire alcun trattamento"*.

Si tale sperimentazione non vengono forniti ulteriori dettagli. I certificati di prova evidenziano assenza di virus Sars Covid-19 nei tre campioni analizzati.

### 4.3 TEST FEBBRAIO 2019

Nel passato (febbraio 2019) l'Azienda produttrice ha effettuato una serie di test su virus e batteri su pannelli additivati con WiWell® a distanza di alcuni minuti.

### 4.4 TEST AGOSTO 2020 (?)

Sono a disposizione della nostra valutazione test eseguiti presso il laboratorio BioKim di Modena il cui report, privo di data, *"Prove efficienza trattamento superfici mediante prodotto fotosensibile WiWell in sistema a luce UV"* (vedere allegato 10).

Tali test, condotti su virus a RNA FCV (Feline Calicivirus), sono volti a capire la capacità antivirale di superfici trattate con WiWell®. Non è dichiarato il supporto delle piastre valutate. Le conclusioni del laboratorio sono *"Il Sistema UV+WiWell ha presentato una evidente capacità denaturante dell'RNA virale. Come infatti si può notare dai valori ottenuti in termini di Cq e visivamente dalle curve di*

*amplificazione riportate nell'immagine sovrastante, ad un aumentare del tempo di esposizione del virus all'interno del sistema si è rilevato un progressivo abbassamento del segnale strumentale (indice di una diminuzione del titolo delle particelle virali contenenti genoma non denaturato).*

*Facendo una valutazione semi-quantitativa, sebbene i test siano qualitativi, si può dedurre un abbattimento nell'arco delle 24 ore pari a circa due ordini di grandezza ( $\Delta Cq=6-7$ ) e quindi a circa il 99% delle particelle virali".*

## 5. CONSIDERAZIONI TECNICHE

La documentazione tecnica fornita non fornisce indicazioni sull'applicazione della pellicola in PVC (con relativo additivo WiWell®) su vetro. Le analisi che riguardano la stabilità dimensionale ed il comportamento antincendio sono condotte su superfici di acciaio. Anche la termostabilità (valutata nel range -40°C +80°C) è valutata su superficie di alluminio.

Non si hanno quindi informazioni sul comportamento su superficie vetrata e ciò al fine di individuare eventuali rischi a cui è esposto il personale viaggiante e l'utenza che venisse eventualmente in contatto con prodotto deteriorato ed al fine di individuare le condizioni ed i tempi di deterioramento della pellicola.

*È significativa la resistenza allo strappo (19Mpa) individuandolo come prodotto difficilmente asportabile a seguito di vandalismi da parte dei passeggeri.*

La scheda di sicurezza del prodotto WiWell® (vedere allegato 3) non fornisce per l'additivo alcuna indicazione di pericolo.

Il biossido di titanio (contenuto nella miscela) è citato come ingrediente della miscela WiWell® al punto 3 della Scheda di sicurezza (vedere allegato 3). Inoltre le proprietà del biossido di titanio sono illustrate in apposita relazione (vedere allegato 9) nella quale non sono citati rischi derivanti dall'uso della pellicola additivata con WiWell®.

*A proposito della formulazione di WiWell®, WippyIdea dichiara (vedere allegato 4) che "il prodotto WiWell utilizzato per rendere fotocatalitiche le pellicole sanificanti a Voi già fornite per i test sugli autobus è stato ideato e prodotto da primaria azienda chimica, sviluppato su ns indicazione; con la predetta azienda chimica è stato definito in data 29/10/2018 un contratto di partnership esclusiva a nostro favore della durata di 60 mesi. Tale contratto è rinnovabile tacitamente alla scadenza. La formula di WiWell è secretata; alleghiamo scheda di sicurezza e copia contratto citato (oscurato nelle parti che riteniamo soggette a segreto industriale)".*

Infatti dalla Scheda di sicurezza è possibile desumere che:

- Il prodotto in fase liquida ha pH 4.2
- Non risulta tra i materiali incompatibili il vetro.

Non sono fornite informazioni sugli ingredienti, né informazioni tossicologiche del prodotto.

Per quanto riguarda le sperimentazioni di laboratorio condotte è impossibile valutare le sperimentazioni del 2019 (in quanto la documentazione fornita non consente di inquadrare l'oggetto, l'obiettivo e le condizioni di sperimentazione).

Analoghe considerazioni si possono fare per le sperimentazioni condotte tra maggio e giugno 2020 da parte di Euro Chem 2000 srl (vedere allegato 8). La nota del laboratorio infatti fa riferimento a *“su due sistemi di trattamento (Sistema A e Sistema B) da voi predisposti costituiti da una applicazione dell'additivo WiWell applicato su una superficie non assorbente unitamente ad una sorgente luminosa. Come descritto nei certificati allegati, sono state eseguite tre prove a tempi diversi di contatto (30 secondi, 30 minuti e sessanta minuti) per ognuno dei due sistemi di trattamento, costituiti da un involucro interamente in legno”*.

**Non avendo a disposizione ulteriori dettagli dei “sistemi A e sistemi B” né sulla sorgente luminosa né “sull’involucro interamente in legno” non è possibile fare considerazioni sui test condotti.**

La sperimentazione condotta sui mezzi di trasporto a giugno 2020 (vedere allegato 7) è invece più dettagliata nelle metodiche utilizzate e più esplicita nelle conclusioni: *“In generale la carica batterica nell'interno dei veicoli si abbassa.[...] Tutte le risultanze riepilogate possono concludere che la fotocatalisi con il prodotto WiWell si è resa efficace; è necessaria un'attenta verifica del posizionamento corretto per avere la massima efficacia, verificando la corretta esposizione alla luce e la ventilazione d'aria.”*

La sperimentazione condotta dal Laboratorio Biokim di Modena (vedere allegato 10) indica che il sistema è capace di denaturare l'RNA virale, tenendo presente che i test sono stati condotti su Feline Calicivirus.

Per quanto riguarda la garanzia offerta sul prodotto (vedere allegato 11), essa è subordinata a pulizia regolare con sola acqua e panni morbidi. Questo aspetto va valutato nel momento in cui si opera la scelta di collocazione della pellicola all'interno del veicolo, in quanto devono essere evitate interferenze coi prodotti e coi metodi di pulizia adottati (ad esempio sanificazione a vapore saturo secco a 100°C). Inoltre la scelta della collocazione deve essere tale da non avere rischio di aggressioni meccaniche della pellicola.

## 6. CONCLUSIONI

### Considerato

- il processo chimico fisico della fotocatalisi di efficacia nota

### Visti

- i certificati di prova acquisiti ed allegati che attestano un abbattimento della carica batterica ed un miglioramento della carica microbica sulle superfici
- le prove su RNA FCV che attestano capacità di denaturare la carica virale.

#### Viste

- le definizioni contenute nel Rapporto Istituto Superiore di Sanità Covid 19 n. 25 del 15/05/2020 dal titolo "Raccomandazioni ad interim sulla sanificazione di strutture non sanitarie nell'attuale emergenza COVID 19: superfici, ambienti interni e abbigliamento".
  - *Igienizzazione: detersione e pulizia allo scopo di rendere igienico il mezzo mediante l'uso di prodotti autorizzati dal Ministero della Salute*
  - *Disinfezione: trattamento per abbattere la carica microbica effettuato con prodotti biocidi o presidi medico chirurgici autorizzati dal Ministero della Salute*
  - *Sanificazione: complesso di procedimenti e operazioni di pulizia e/o disinfezione, comprendente il mantenimento della buona qualità dell'aria.*

#### si rileva

- che la pellicola in PVC polimerico miscelato additivata con WiWell® migliora significativamente la qualità dell'aria negli ambienti in cui è installata, con effetto continuativo durante le ore di luce.

Pertanto l'adozione di questo prodotto riveste carattere qualitativo in termini di qualità del servizio offerto di benessere dei passeggeri e del personale di guida. L'indubbio valore aggiunto è rappresentato dal fatto che il sistema opera continuamente nelle ore di luce, anche in presenza di persone a bordo del mezzo.

Allo stato attuale delle conoscenze scientifiche ed anche alla luce dei test qui analizzati, il processo di fotocatalisi (e quindi l'utilizzo della pellicola con WiWell®) non è sostitutivo del protocollo di cui all'Allegato 16 del DPCM 07/08/2020 ("è necessario procedere all'igienizzazione, sanificazione e disinfezione del mezzo di trasporto una volta al giorno"). Pertanto le pratiche adottate per igienizzare, sanificare e disinfettare i mezzi devono essere mantenute invariate, secondo le prassi in uso.

Per quanto riguarda la pulizia con acqua e panni morbidi della pellicola la frequenza minima suggerita dal costruttore (vedere allegato 13) è settimanale. Frequenze maggiori sono subordinate alla valutazione dell'acquirente / utilizzatore.

Per quanto attiene alle garanzie offerte, si ritiene che la garanzia debba essere esplicitamente estesa al mantenimento dell'efficacia per cinque anni.

Milano, 4 dicembre 2020

## **La sanificazione degli ambienti nel settore del trasporto pubblico funiviario nell'ambito della pandemia da SARS-CoV-2.**

### **Valutazione riguardo la potenzialità di igienizzazione dei mezzi utilizzando nanotecnologie fotocatalitiche a base di diossido di titanio**

Considerando le principali vie di trasmissione del virus, quali le goccioline respiratorie, i biofluidi, le superfici sia delle strutture sanitarie che pubbliche con accesso generale, un approccio per il controllo della diffusione del virus è sicuramente la prevenzione della sua disseminazione attraverso la disinfezione dell'aria, della pelle e delle superfici che ci circondano.

In quest'ottica, infatti, anche l'Allegato 15 del nuovo DPCM 3 novembre 2020, riprende questi concetti per quanto riguarda il contenimento della diffusione del covid-19 in<sup>3</sup> materia di trasporto pubblico (compreso il trasporto funicolare).

Nel decreto si legge infatti che *“la sanificazione e l'igienizzazione dei locali, dei mezzi di trasporto e dei mezzi di lavoro deve essere appropriata e frequente”. Ed è qui ben descritto che “l'azienda procede all'igienizzazione, sanificazione e disinfezione dei treni e dei mezzi pubblici, effettuando l'igienizzazione e la disinfezione”,* che può arrivare a dover essere effettuata una volta al giorno, o più.

Nello specifico, negli Allegati 15 per il -SETTORE DEL TRASPORTO PUBBLICO FUNIVIARIO (FUNIVIE, FUNICOLARI E SEGGIOVIE)- pur riconoscendo che la responsabilità individuale degli utenti è elemento essenziale per l'efficacia delle misure minime di sicurezza, si richiede espressamente al gestore di predisporre una areazione continua tramite apertura dei finestrini e delle bocche (per una sanificazione dell'aria) e la disinfezione sistematica dei mezzi, per il problema delle superfici di cui accennato sopra.

Riguardo l'ultimo punto, la disinfezione sistematica e le superfici, sono disponibili sul mercato soluzioni che vantano effetti specifici sul virus SARS-CoV-2, anche nell'aria. I dati scientifici disponibili sono però frammentati e poco omogenei. Per questo motivo sono stati analizzati i

prodotti principali presenti sul mercato, si è valutata la disponibilità di dati scientifici riguardo il meccanismo di funzionamento dei prodotti disponibili e si è cercato di valutare l'efficacia del prodotto rispetto a quanto dichiarato dal produttore/distributore.

**Tecnologie per i trattamenti delle superfici.** Abbiamo visionato la documentazione che ci è stata inviata riguardo la sanificazione degli ambienti con le pellicole del "Sistema WiWell".

Le principali caratteristiche sono riportate nella tabella comparativa in Allegato 1.

Ci sono evidenze in letteratura che mostrano diverse nanotecnologie<sup>4</sup> come soluzioni efficaci per la disinfezione da SARS-CoV-2, e citano espressamente anche le nano-particelle di diossido di titanio per la loro attività fotocatalitica, attraverso il meccanismo di azione descritto nell'allegato 2.

**Tecnologie per la disinfezione dell'aria.** Esistono applicazioni specifiche per il trattamento dell'aria in ambienti chiusi. Sono diffuse in Italia e all'estero e sono quasi esclusivamente basate sull'approccio fotocatalitico, in filtri a ricircolo per interni. Ad esempio DTO Utilizza la tecnologia Advanced Hydrated Photocatalytic Oxidation (AHPKO), drogando la superficie di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> con oro, argento, rame, rodio, nichel ed irraggiando con UV a 254 nm; altra tecnologia è offerta per esempio da NANO-HUB, (tungsteno triossido, WO<sub>3</sub>, sempre sistema ibrido comprendente luce UV, oltre a rame ed argento).

**La fotocatalisi.** Le tecnologie disponibili hanno come base comune la fotocatalisi, la formazione di specie reattive, catalizzate da nanomateriali metallici attivati, in modo più o meno efficiente, dalla luce. In allegato si riporta una breve review narrativa sul meccanismo della fotocatalisi del biossido di titanio con particolare riguardo alla sanificazione da virus.

## Conclusioni

- Mancano dati specifici SARS-CoV-2
- E' necessario ribadire che l'attività di questi nano-materiali è legata a processi di fotocatalisi, cioè ad una attivazione del processo di catalisi attraverso le radiazioni UV, che devono provenire dall'esterno del materiale, e che il materiale deve essere in uno stato tale da permettergli di assorbire l'energia necessaria per la fotocatalisi. Le modifiche che si fanno alle nano-strutture metalliche reagenti, quali la saldatura, l'incollatura, la ricopertura con vernici ecc., potenzialmente potrebbero alterarne le caratteristiche<sup>5</sup> come pure l'esposizione a luce filtrata (indoor).
- E' importante osservare che le prove effettuate, riguardano solo le superfici, mentre mancano prove sperimentali sull'aria e sul bioaerosol. Per queste sembrano essere necessari impianti a ricircolo, basati sulle tecnologie qui descritte, in cui l'attivazione della fotocatalisi avviene grazie a lampade UV. I tempi di efficacia sono, comunque, nell'ordine dei 10 minuti, dipende dalle dimensioni dell'ambiente.
- Le superfici hanno grande importanza nei contagi<sup>6,7</sup>: la nostra pelle ha proprietà idrofobiche simili a quelle della membrana fosfolipidica del pericapside di molti virus. Il

coronavirus si attacca alla nostra pelle meglio che sulle superfici e se si tocca una superficie contaminata, aderisce alle mani, contaminandoci

- Il meccanismo di funzionamento è aspecifico dovuto a un processo avanzato di ossidazione
- Il materiale a base di ossidi di titanio non ha tossicità per l'uso qui descritto.

Nonostante non vi siano studi specifici sull'attività di questi materiali sul virus SARS-CoV-2, dato il meccanismo di azione aspecifico che questi materiali hanno per l'abbattimento della carica virale, date le evidenze di efficacia dei sistemi a ricircolo di aria che utilizzano queste tecnologie e visti i DPCM relativi al trasporto funicolare, l'utilizzo di materiali che posseggano le attività fotocatalitiche qui descritte porta ad un aumento della qualità sanitaria degli ambienti all'interno delle cabine, aumentando il livello di igienizzazione delle superfici interne, concausa importante nella diffusione del virus.

Per questi motivi, sulle superfici trattate, le operazioni periodiche di sanificazione raccomandate ad oggi potranno essere programmate con minore intensità soprattutto per quanto riguarda la frequenza. A questo riguardo mancano ancora dati quantitativi sugli effetti di questi materiali ma una continua sanificazione delle superfici, che questi materiali portano, migliorerà l'ambiente interno delle cabine nel tempo che intercorrerà tra i trattamenti programmati.



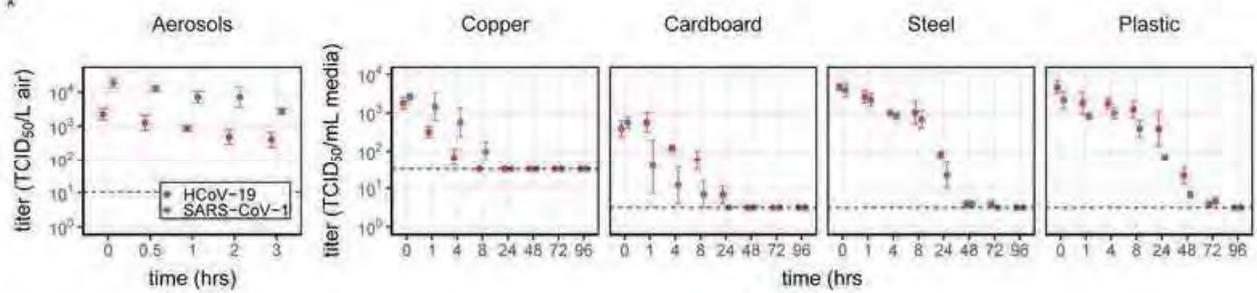
Dott. Enrico Davoli  
Responsabile,  
Centro di Ricerca Spettrometria di Massa per la Salute e l'Ambiente

Dott.ssa Elena Fattore  
Capo Unità, Valutazione di Rischio Ambientale e Nutrizionale

Dipartimento Ambiente e Salute  
Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri IRCCS

## Allegato 1

### Persistenza di SARS-CoV-2 in aria e in superfici.



Tipologia di superficie	Azzeramento capacità infettiva di HCoV-19
Rame	4 ore
Cartone	24 ore
Acciaio inossidabile	48 ore
Plastica	72 ore

Tabella 1: Persistenza di SARC\_CoV-2 su superfici. Adattato da: [10.1056/NEJMc2004973](https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973) <sup>8</sup>

## Allegato 2

### **Meccanismo della fotocatalisi del biossido di titanio**

Le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) sono state segnalate per la prima volta negli anni '70<sup>9</sup> e confermate successivamente in una serie di esperimenti<sup>10</sup>. Tuttavia è solo nell'ultimo decennio che questo materiale (e altri ossidi di metallo) nella forma di nanoparticelle (NP –  $1 < \varnothing \leq 100$  nm) ha richiamato un interesse sempre maggiore, soprattutto per lo sviluppo di formulazioni ad attività antimicrobica che possono essere utilizzate sia per la disinfezione dell'aria dell'acqua e delle superfici, che per aumentare l'efficacia dei dispositivi di protezione personale. Il principio alla base di queste proprietà è il verificarsi di un processo avanzato di ossidazione, una volta che questo materiale viene colpito dalla luce ultravioletta. Tale processo determina la formazione di specie altamente reattive che, in una serie di reazioni a catena vanno ad ossidare completamente, fino alla formazione di anidride carbonica e acqua, le molecole organiche presenti nell'ambiente circostante, e quindi a disattivare anche sostanze patogene quali virus, batteri, funghi e prioni.

Queste proprietà del TiO<sub>2</sub> sono conseguenza della sua natura di ossido conduttore dotato di una elevata reattività, che implica che può essere attivato chimicamente dalla luce solare. La sua struttura elettronica è caratterizzata da una banda a bassa energia di valenza (VB) riempita di elettroni e da una banda ad alta energia di conduzione (CB) vuota di elettroni. La differenza di energia tra queste due bande, definita come "energy gap", equivale alla quantità di energia necessaria per eccitare un elettrone da VB a CB. Quando il TiO<sub>2</sub> è colpito dalla radiazione ultravioletta (UV-A,  $\lambda = 315\text{--}400$  nm), il risultato è uno stato di eccitazione in cui gli elettroni passano da VB a CB creando dei buchi di elettroni in cui sono presenti cariche positive. I buchi di elettroni inducono processi di ossidazione reagendo con molecole d'acqua e ioni idrossido (OH<sup>-</sup>) formando molecole di perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e radicali idrossilici (·OH), mentre gli elettroni reagiscono con l'ossigeno molecolare formando radicali anionici superossido (·O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>)<sup>11</sup>. Si ha quindi la formazione di diverse specie reattive dell'ossigeno (ROS) che possono diffondere dalla superficie ossidando completamente molecole organiche e agenti patogeni.

L'attività antimicrobica del TiO<sub>2</sub> attivato dai raggi UV, usato in sospensione nei liquidi o immobilizzato su superfici, è stata studiata sui batteri, funghi, alghe, protozoi e virus, nonché tossine microbiche<sup>12</sup> e sembra dovuta a un meccanismo aspecifico consistente nella rottura delle molecole biologiche fondamentali. La maggior parte degli studi che hanno valutato questo effetto antimicrobico è stato effettuato sui batteri ma vi sono diversi studi anche sui virus<sup>13</sup> (Tabella 2)

Il meccanismo con cui i virus vengono disattivati non è ancora completamente chiarito, tuttavia le evidenze sperimentali mostrano che la disattivazione avviene a causa del danno subito dal capsido (struttura proteica che racchiude l'acido nucleico virale) in seguito all'attacco dei radicali idrossilici e dei radicali anionici superossido<sup>11</sup>. Al danno del capsido seguirebbe poi la fuoriuscita e la frammentazione dell'acido nucleico virale<sup>14</sup>. Un meccanismo simile sembra riguardare anche i virus circondati dal pericapside (involucro esterno al capsido costituito da un doppio strato lipidico intervallato da glicoproteine), nei quali i prodotti di perossidazione dello strato lipidico del pericapside promuovono il danno ossidativo del capsido e di conseguenza il danno all'acido nucleico virale. Non è chiaro se questi virus presentino una resistenza diversa alla disattivazione se comparati a quelli che presentano il solo capsido. Tuttavia, uno studio che ha comparato la

suscettibilità alla disattivazione dovuta al TiO<sub>2</sub>/UV del virus dell'Influenza (IVF), rappresentativo dei virus che presentano il pericapside, e il calicivirus felino (FCV) rappresentativo dei virus che presentano solo il capsido, ha mostrato una disattivazione tempo-dipendente per entrambi i virus, con un tempo necessario per la disattivazione più breve per l'IVF <sup>15</sup>.

Tabella 2. Studi che hanno utilizzato la fotocatalisi per la disattivazione di virus nell'aria

Fotocatalizzatore	Virus	Concentrazione del virus (PFU*/mL)	Luce solare	Efficienza della disinfezione	Riferimento bibliografico
TiO <sub>2</sub>	Virus dell'influenza		UV-A (0.01 mW cm <sup>-2</sup> )	4-log in breve tempo di irradiazione	<sup>16</sup>
TiO <sub>2</sub>	Virus dell'influenza	4 × 10 <sup>8</sup>	Lampada di Wood	Eliminato in 5 min	<sup>17</sup>
TiO <sub>2</sub>	H1N1	9.8 × 10 <sup>9</sup>	Lampada UV-LED	Eliminato in 5 min	<sup>18</sup>
Pd-TiO <sub>2</sub>	MS2	2.3 × 10 <sup>8</sup>	Vacuum UV	90 % in 0.009 s	<sup>19</sup>
Fe-, Mg- and Mn-TiO <sub>2</sub>	H1N1	100 µl	Lampada fluorescente	99% in 30 min	<sup>20</sup>
TiO <sub>2</sub> /b-Sic	Virus Escherichia T4	6 × 10 <sup>6</sup>	56 LED	3-log in 60 min	<sup>21</sup>

\*Unità formanti placche

In conclusione, Il carattere non specifico del processo avanzato di ossidazione fa supporre che il processo TiO<sub>2</sub>/UV possa ridurre in modo efficiente la diffusione di molti virus. I Radicali idrossilici particolarmente instabili reagiscono rapidamente con la maggior parte delle molecole biologiche. Possono penetrare la parete cellulare, ossidano gli acidi grassi di membrana, inducono perossidazione lipidica, ossidazione delle proteine e danni e DNA. Le proteine subiscono l'idrossilazione della tirosina, l'ossidazione della metionina o della cisteina, nonché la formazione di gruppi carbonilici sulle catene laterali degli aminoacidi. Effetti simili sono indotti dalle molecole di perossido di idrogeno <sup>11</sup>.

## Numero di pubblicazioni sull'argomento

Utilizzando la seguente strategia di ricerca nella banca dati di PubMed abbiamo individuato 594 articoli pubblicati sull'argomento partire dal 1979, dei quali 414 articoli pubblicati negli ultimi 10 anni, di cui 19 revisioni.

Search: (("titanium dioxide"[All Fields]) OR (TiO2)) AND (disinfection) Sort by: Most Recent  
("titanium dioxide"[All Fields] OR "TiO2"[All Fields]) AND ("disinfect"[All Fields] OR "disinfectable"[All Fields] OR "disinfectants"[Pharmacological Action] OR "disinfectants"[MeSH Terms] OR "disinfectants"[All Fields] OR "disinfectant"[All Fields] OR "disinfected"[All Fields] OR "disinfecting"[All Fields] OR "disinfection"[MeSH Terms] OR "disinfection"[All Fields] OR "disinfections"[All Fields] OR "disinfective"[All Fields] OR "disinfects"[All Fields])

## Riferimenti bibliografici citati nel testo

- (1) Bala, A.; Sengupta, A.; Matsabisa, M. G.; Chabalala, H. P. COVID-19: Pathophysiology; Mechanism of Transmission and Possible Molecular Drug Target for Management. *CMP* **2020**, *13*. <https://doi.org/10.2174/1874467213999200831104324>.
- (2) Sharafi, S. M.; Ebrahimpour, K.; Nafez, A. Environmental Disinfection against COVID-19 in Different Areas of Health Care Facilities: A Review. *Reviews on Environmental Health* **2020**, *0* (0). <https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0075>.
- (3) Fathizadeh, H.; Maroufi, P.; Momen-Heravi, M.; Dao, S.; Köse, Ş.; Ganbarov, K.; Pagliano, P.; Esposito, S.; Kafil, H. S. Protection and Disinfection Policies against SARS-CoV-2 (COVID-19). *Infez Med* **2020**, *28* (2), 185–191.
- (4) Talebian, S.; Wallace, G. G.; Schroeder, A.; Stellacci, F.; Conde, J. Nanotechnology-Based Disinfectants and Sensors for SARS-CoV-2. *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15* (8), 618–621. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0751-0>.
- (5) Mostoni, S.; Pifferi, V.; Falciola, L.; Meroni, D.; Pargoletti, E.; Davoli, E.; Cappelletti, G. Tailored Routes for Home-Made Bi-Doped ZnO Nanoparticles. Photocatalytic Performances towards o-Toluidine, a Toxic Water Pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2017**, *332*, 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.003>.
- (6) Santarpia, J. L.; Rivera, D. N.; Herrera, V. L.; Morwitzer, M. J.; Creager, H. M.; Santarpia, G. W.; Crown, K. K.; Brett-Major, D. M.; Schnaubelt, E. R.; Broadhurst, M. J.; Lawler, J. V.; Reid, St. P.; Lowe, J. J. Aerosol and Surface Contamination of SARS-CoV-2 Observed in Quarantine and Isolation Care. *Sci Rep* **2020**, *10* (1), 12732. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69286-3>.
- (7) Ong, S. W. X.; Tan, Y. K.; Chia, P. Y.; Lee, T. H.; Ng, O. T.; Wong, M. S. Y.; Marimuthu, K. Air, Surface Environmental, and Personal Protective Equipment Contamination by Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) From a Symptomatic Patient. *JAMA* **2020**, *323* (16), 1610. <https://doi.org/10.1001/jama.2020.3227>.
- (8) van Doremalen, N.; Bushmaker, T.; Morris, D. H.; Holbrook, M. G.; Gamble, A.; Williamson, B. N.; Tamin, A.; Harcourt, J. L.; Thornburg, N. J.; Gerber, S. I.; Lloyd-Smith, J. O.; de Wit, E.; Munster, V. J. Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. *N Engl J Med* **2020**, *382* (16), 1564–1567. <https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973>.
- (9) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.

*Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

(10) Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders. *FEMS Microbiology Letters* **1985**, 29 (1–2), 211–214. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>.

(11) Bogdan, J.; Zarzyńska, J.; Pławińska-Czarnak, J. Comparison of Infectious Agents Susceptibility to Photocatalytic Effects of Nanosized Titanium and Zinc Oxides: A Practical Approach. *Nanoscale Res Lett* **2015**, 10 (1), 1023. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1023-z>.

(12) Howard, B. V.; Manson, J. E.; Stefanick, M. L.; Beresford, S. A.; Frank, G.; Jones, B.; Rodabough, R. J.; Snetselaar, L.; Thomson, C.; Tinker, L.; Vitolins, M.; Prentice, R. Low-Fat Dietary Pattern and Weight Change over 7 Years: The Women's Health Initiative Dietary Modification Trial. *JAMA* **2006**, 295 (1), 39–49. <https://doi.org/10.1001/jama.295.1.39>.

(13) Habibi-Yangjeh, A.; Asadzadeh-Khaneghah, S.; Feizpoor, S.; Rouhi, A. Review on Heterogeneous Photocatalytic Disinfection of Waterborne, Airborne, and Foodborne Viruses: Can We Win against Pathogenic Viruses? *J Colloid Interface Sci* **2020**, 580, 503–514. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.047>.

(14) Kashige, N.; Kakita, Y.; Nakashima, Y.; Miake, F.; Watanabe, K. Mechanism of the Photocatalytic Inactivation of Lactobacillus Casei Phage PL-1 by Titania Thin Film. *Curr Microbiol* **2001**, 42 (3), 184–189. <https://doi.org/10.1007/s002840010201>.

(15) Nakano, R.; Hara, M.; Ishiguro, H.; Yao, Y.; Ochiai, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Kajioka, J.; Sunada, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Kubota, Y. Broad Spectrum Microbicidal Activity of Photocatalysis by TiO<sub>2</sub>. *Catalysts* **2013**, 3 (1), 310–323. <https://doi.org/10.3390/catal3010310>.

(16) Nakano, R.; Ishiguro, H.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. Photocatalytic Inactivation of Influenza Virus by Titanium Dioxide Thin Film. *Photochem Photobiol Sci* **2012**, 11 (8), 1293–1298. <https://doi.org/10.1039/c2pp05414k>.

(17) Daikoku, T.; Takemoto, M.; Yoshida, Y.; Okuda, T.; Takahashi, Y.; Ota, K.; Tokuoka, F.; Kawaguchi, A. T.; Shiraki, K. Decomposition of Organic Chemicals in the Air and Inactivation of Aerosol-Associated Influenza Infectivity by Photocatalysis. *Aerosol Air Qual. Res.* **2015**, 15 (4), 1469–1484. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.10.0256>.

(18) Shiraki, K.; Yamada, H.; Yoshida, Y.; Ohno, A.; Watanabe, T.; Watanabe, T.; Watanabe, H.; Watanabe, H.; Yamaguchi, M.; Tokuoka, F.; Hashimoto, S.; Kawamura, M.; Adachi, N. Improved Photocatalytic Air Cleaner with Decomposition of Aldehyde and Aerosol-Associated Influenza Virus Infectivity in Indoor Air. *Aerosol Air Qual. Res.* **2017**, 17 (11), 2901–2912. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.06.0220>.

(19) Kim, J.; Jang, J. Inactivation of Airborne Viruses Using Vacuum Ultraviolet Photocatalysis for a Flow-through Indoor Air Purifier with Short Irradiation Time. *Aerosol Science and Technology* **2018**, 52 (5), 557–566. <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1431386>.

(20) Choi, S.-Y.; Cho, B. Extermination of Influenza Virus H1N1 by a New Visible-Light-Induced Photocatalyst under Fluorescent Light. *Virus Research* **2018**, 248, 71–73. <https://doi.org/10.1016/j.virusres.2018.02.011>.

(21) Doss, N.; Carré, G.; Keller, V.; André, P.; Keller, N. Photocatalytic Decontamination of Airborne T2 Bacteriophage Viruses in a Small-Size TiO<sub>2</sub>/β-SiC Alveolar Foam LED Reactor. *Water Air Soil Pollut* **2018**, 229 (2), 29. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3676-y>.



## Modulo dei risultati sperimentali

Data del campionamento: 02/07/2021

Data d'inizio: 05/07/2021

Data di completamento: 12/07/2021

Società: VADEX S.A. GRAL. SAVIO 2431. SAN MARTÍN. Pcia BUENOS AIRES

Prodotto: Pellicola fotocatalitica Wiglass trattata con Wiwell

Protocollo: S-374-21

Analisi richiesta:

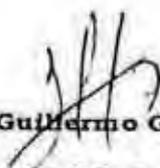
### 1) Test di efficacia DISINFETTANTE PER AMBIENTI E SUPERFICI.

#### **Riferimenti / Metodologie:**

**Disposizione. ANMAT: 3366-2007:** Disinfettanti per usi generici, per l'industria alimentare e ospedaliera per superfici fisse e articoli non critici. Punti 3.1, 3.2 e 3.3 secondo la Disposizione ANMAT: 3366-2007. Microrganismi per la valutazione dell'attività antimicrobica: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella enterica (choleraesuis)*.

**Norma UNE-EN 13697:** Antisettici e disinfettanti chimici: Prova quantitativa su superficie non porosa per la valutazione dell'attività battericida e/o fungicida di disinfettanti chimici utilizzati in ambito alimentare, industriale in generale, domestico e istituzionale. Metodo di prova senza azione meccanica e requisiti (fase 2/stadio 2).

**Obiettivi e criteri adottati:** Varie tecniche combinate sono state utilizzate per valutare l'efficacia della pellicola, poiché è destinata a essere testata come disinfettante per superfici, ma mediante un'applicazione ad aria.

  
**Lic. Guillermo Guirín**  
**M.C.P.Q. 8896**

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

- A. **Challenge test per determinare l'efficacia disinfettante sulla superficie utilizzando l'aria come veicolo.** È stato utilizzato un protocollo di lavoro su misura sviluppato presso il Laboratorio AGGA, che si basa sulla norma di efficacia battericida UNE-EN 13697, utilizzando i microrganismi menzionati. È stata usata una cabina acrilica da 1 m<sup>3</sup> con spigoli di alluminio (Fig. 1) e sono stati valutati i materiali, le procedure, i rapporti e le altre variabili per rappresentare al meglio il test della forma di utilizzo, quindi sono stati definiti i criteri di accettazione corrispondenti.



Figura 1. Cabina acrilica da 1 m<sup>3</sup>

  
Lic. Guillermo Guirin  
M.C.P.Q. 8896

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

**Sviluppo della prova**

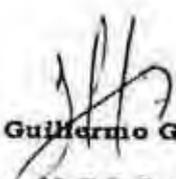
Prima di montare la cabina, le pellicole da 132 cm<sup>2</sup> fornite dall'interessato sono state incollate e attivate per 60 minuti con una luce da 60 watt a cabina chiusa, secondo le istruzioni del produttore. Fig. 2.



**Fig. 2.** Attivazione della pellicola

In seguito sono state inserite delle piastre di Petri precedentemente seminate come segue:

- a. Piastre con EMB e una concentrazione finale sulla piastra pari a  $10^4$  di *E. coli*
- b. Piastre con AC e una concentrazione finale sulla piastra pari a  $4 \times 10^3$  di *P. aeruginosa*
- c. Piastre con BP e una concentrazione finale sulla piastra pari a  $5 \times 10^5$  di *S. aureus*

  
**Lic. Guillermo Guirin**  
**M.C.P.Q. 8896**

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

All'interno della cabina sono state disposte 30 piastre seminate con ciascun microorganismo e 10 piastre di controllo per ognuno di essi, per un totale di 120 piastre.

Sono stati utilizzati 3 periodi di esposizione: 1 minuto, 30 minuti e 60 minuti. Per ogni periodo sono state rimosse 10 piastre, che sono state messe a incubare secondo i requisiti di tempo e temperatura di ogni microorganismo.

La Fig. 4 illustra l'esposizione di ciascuno di essi



**Fig. 4** Piastre di EMB, AC e BP seminate già disposte all'interno della cabina ed esposte alla pellicola.

Lic. **Guillermo Guirín**

**M.C.P.Q. 8896**

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione.



# AGGA

CONTROL DE ALIMENTOS

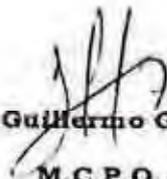
Le seguenti variabili sono state prese in considerazione per i calcoli:

La superficie di ogni piastra è di 56,75 cm<sup>2</sup>. Quindi, per ogni periodo e per ogni microorganismo, è stata coperta una superficie di 560,75 cm<sup>2</sup> su una possibile di 1 m<sup>2</sup>. I calcoli sono fatti per m<sup>2</sup>, ma il disinfettante è distribuito per m<sup>3</sup>.

MICROORGANISMO	TOTALE INOCULATO PER M <sup>2</sup> (per ogni periodo)
<i>Staphylococcus aureus</i>	5 x 10 <sup>6</sup> cfu
<i>Escherichia coli</i>	10 <sup>5</sup> cfu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4 x 10 <sup>4</sup> cfu

Tabella 1. Quantità di microrganismi per m<sup>2</sup> durante ciascun periodo di prova.

Per ogni periodo (1, 30 e 60 minuti) la cabina è stata sollevata e sono state rimosse le 10 piastre di ciascuna coltura; quindi è stata richiusa e lasciata stabilizzare per 3 minuti, per poi far ripartire il tempo.

  
**Lic. Guillermo Guirín**  
**M.C.P.Q. 8896**



I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

**Risultati**

La Tabella 2 mostra i risultati.

**Risultati sperimentali**

MICROORGANISMO	TOTALE INOCULATO PER M <sup>2</sup>	CONTEGGIO TOTALE DELLE 10 PIASTRE
<i>Staphylococcus aureus</i> 1 minuto	5 x 10 <sup>6</sup> cfu	4,8 x 10 <sup>6</sup> cfu
<i>Staphylococcus aureus</i> 30 minuti	5 x 10 <sup>6</sup> cfu	2,1 x 10 <sup>6</sup> cfu
<i>Staphylococcus aureus</i> 60 minuti	5 x 10 <sup>6</sup> cfu	3,9 x 10 <sup>3</sup> cfu
<i>Escherichia coli</i> 1 minuto	10 <sup>5</sup> cfu	4,9 x 10 <sup>5</sup> cfu
<i>Escherichia coli</i> 30 minuti	10 <sup>5</sup> cfu	4,3 x 10 <sup>4</sup> cfu
<i>Escherichia coli</i> 60 minuti	10 <sup>5</sup> cfu	6,6 x 10 <sup>2</sup> cfu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 1 minuto	4 x 10 <sup>4</sup> cfu	1,5 x 10 <sup>4</sup> cfu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 30 minuti	4 x 10 <sup>4</sup> cfu	2,7 x 10 <sup>3</sup> cfu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 60 minuti	4 x 10 <sup>4</sup> cfu	3,6 x 10 <sup>2</sup> cfu

**Tabella 2. Risultati**

  
**Lic. Guillermo Guirin**  
**M.C.P.Q. 8896**

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

LAB S.N.C.

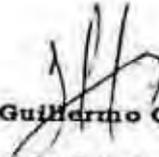
# AGGA

CONTROL DE ALIMENTOS

La riduzione R è espressa in unità logaritmiche e viene calcolata secondo la seguente espressione:  $R = N_i - N_f$  (R: riduzione logaritmica/ $N_i$ : concentrazione iniziale di microrganismi/ $N_f$ : concentrazione finale di microrganismi).

**Criteri di approvazione:** Riduzione della vitalità batterica  $\geq 10^2$  (riduzione di 2 log) alle condizioni richieste dalla prova. Tempo di contatto con l'ambiente di 60 min  $\pm$  2 minuti a una temperatura di 21 °C  $\pm$  1 °C.

**CONCLUSIONI:** Sebbene sia improbabile incontrare un inquinamento atmosferico come quello realizzato in questo challenge test, il prodotto ha mostrato un potere IGIENIZZANTE per tutti i microrganismi testati, superando il criterio di approvazione con una riduzione superiore a 2 log secondo la metodologia della norma. Questo indica un'efficacia del 99% per i microrganismi testati. UNE-EN 13697:2002 fase 2/stadio 2.

  
Lic. Guillermo Guirin  
M.C.P.Q. 8896

I risultati sono rappresentativi soltanto del campione analizzato

Av. Lope de Vega 2687 CABA [www.agga.com.ar](http://www.agga.com.ar) [g.guirin@agga.com.ar](mailto:g.guirin@agga.com.ar) Tel: 2114-1420 Cel: 11 5525-4545

LAB S.N.C.

n. 308490 di rep.

VERBALE DI ASSEVERAZIONE  
REPUBBLICA ITALIANA

Addi' 3 (tre) agosto 2021 (duemilaventuno).

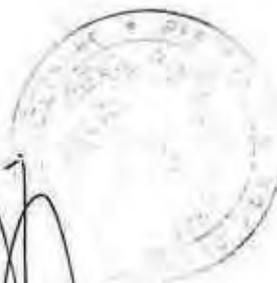
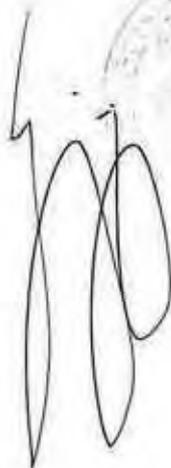
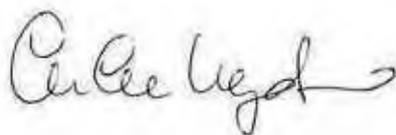
In Pordenone, nel mio studio in Piazza E. Ellero del Mille n. 2.

Davanti a me dr. GIORGIO PERTEGATO, notaio in Pordenone, collegio di Pordenone, e' comparsa la signora:

- VEGNADUZZO MILENA, nata a San Vito al Tagliamento il 29 giugno 1973, codice fiscale: VGN MLN 73869 1403X, domiciliata presso l'Agenzia di Traduzioni "LEXILAB s.n.c." sita in Pordenone, vicolo del Lavatoio n.23/D, della cui identita' personale sono certo, la quale mi ha presentato la traduzione che precede, chiedendo di asseverarla con giuramento.

Aderendo alla richiesta ammonisco ai sensi di legge la comparente la quale presta il giuramento di rito ripetendo la formula "Giuro di aver bene e fedelmente adempiuto alle funzioni affidatemi al solo scopo di far conoscere la verita'".

Questo atto, scritto da persona di mia fiducia da me diretta su di un mezzo foglio per una facciata, viene da me letto alla comparente, che l'approva e conferma e con me lo sottoscrive.





Università di Buenos Aires  
Facoltà di Scienze Esatte e Naturali



Istituto di Chimica Biologica Scienze  
Esatte e Naturali  
Padiglione II - 4° piano, Città  
universitaria

## RAPPORTO DEL SERVIZIO DI VALUTAZIONE QUANTITATIVA DELL'ATTIVITÀ VIRUCIDA DELLE PELLICOLE DISINFETTANTI

Il Laboratorio di Virologia del Dipartimento di Chimica Biologica-IQUIBICEN (CONICET-UBA) della Facoltà di Scienze Esatte e Naturali della UBA ha ricevuto dalla società VADEX S.A. un campione del suo prodotto WIGLASS FOTOCATALITICO trattato con WIWELL per testarne l'attività virucida contro il coronavirus canino (CCV) ATCC® VR-2068.

### Descrizione del virus

Il CCV appartiene alla famiglia dei *Coronaviridae* come il SARS-CoV-2. La moltiplicazione di questi virus è spesso limitata ai macrofagi e alle cellule epiteliali del tratto respiratorio e digestivo. Il CCV è un virus con un genoma a singolo filamento di RNA e polarità positiva. La morfologia delle particelle di virus visualizzate al microscopio elettronico è arrotondata, anche se può essere presente un certo grado di pleomorfismo. Il loro diametro varia da 50 a 180 nm. Sulla superficie del virione, una serie di proiezioni con una lunghezza di circa 20 nm sono solitamente visualizzate e non sono solitamente presenti sulle particelle intracellulari.

## VALUTAZIONE QUANTITATIVA DELL'ATTIVITÀ VIRUCIDA DELLE PELLICOLE DISINFETTANTI

Dopo 1 ora dall'esposizione del campione alla luce ad ampio spettro (5000 K 50 W), la capacità virucida è stata misurata tramite contatto diretto per 55 secondi con il virus.

A questo scopo, la quantità di virus infettivo sopravvissuto è stata determinata rispetto a un controllo del virus mantenuto nelle stesse condizioni a contatto con un campione non esposto alla luce e anche con una superficie non porosa

### Preparazione della prova

Una pellicola di 2 x 2 cm viene posta in una capsula Petri sterile ed esposta sotto una luce ad ampio spettro (5000 K 50 W) per 1 ora.





Università di Buenos Aires  
Facoltà di Scienze Esatte e Naturali

INSTITUTO



CONICET

U B A

Istituto di Chimica Biologica Scienze  
Esatte e Naturali  
Padiglione II - 4° piano, Città  
universitaria



### Test di attività virucida

La capacità virucida è misurata dal contatto diretto di 400  $\mu$ l di stock di virus ( $1 \times 10^7$  TCID<sub>50</sub>/ml) per 55 secondi con la pellicola precedentemente esposta alla luce. Viene quindi determinata la quantità di virus infettivo che sopravvive sulla superficie, rispetto a un controllo effettuato nelle stesse condizioni con una pellicola non esposta alla luce, e anche per contatto con una superficie non porosa.

A questo scopo, l'inoculo viene recuperato da ogni condizione con soluzione fisiologica e un'aliquota di 0,1 ml viene prelevata da ogni campione recuperato e le diluizioni decimali vengono immediatamente fatte nel terreno di coltura. Tutte le diluizioni sono tenute a temperatura ambiente fino all'inoculazione delle cellule.

L'infettività residua è quantificata in ogni caso con il metodo Reed-Muench, calcolando la dose infettiva in coltura di tessuto 50 (TCID<sub>50</sub>) in cellule CRFK di rene felino (ATCC® CCL-94™).

A questo scopo, le colture cellulari coltivate in micropiastre da 96 pozzetti sono state inoculate con le diluizioni decimali dei campioni sottoposti a ciascun trattamento, 25  $\mu$ l per pozzetto, in quadruplicato. Dopo 1 ora di assorbimento a 37°C, gli inoculi sono stati rimossi e si è aggiunto il terreno di coltura DMEM. Le colture sono state incubate a 37°C in un forno a CO<sub>2</sub>.

I pozzetti sono stati osservati quotidianamente per 3-4 giorni post-infezione (p.i.) per registrare la progressione dell'effetto citopatico in ogni pozzetto.

I titoli di infettività rimanenti sono stati calcolati, espressi come TCID<sub>50</sub>, e sulla base dei risultati, l'attività virucida del campione è stata determinata come % di riduzione dell'infettività rispetto al controllo.

Per ogni test, sono state effettuate tre determinazioni indipendenti.





Università di Buenos Aires  
Facoltà di Scienze Esatte e Naturali

IQUIRICEX  
  
CONICET  
U B A

Istituto di Chimica Biologica Scienze  
Esatte e Naturali  
Padiglione II - 4° piano, Città  
universitaria

Percentuale di inattivazione:

100 - (titolo del virus recuperato dalla pellicola esposta alla luce ad ampio spettro / titolo del virus recuperato dalla pellicola non esposto alla luce ad ampio spettro) x 100.

100 - (titolo del virus recuperato dalla pellicola esposta alla luce ad ampio spettro / titolo del virus recuperato dalla superficie non porosa) x 100.

**Risultati dei test sull'attività virucida**

Dopo 1 ora di esposizione alla luce ad ampio spettro, la pellicola fotocatalitica WIGLASS trattata con WIWELL (prodotto fornito da VADEX S:A) è stata efficace nell'inattivare il 90% (1 unità log) del titolo infettivo del coronavirus canino (CCV) dopo 55 secondi di contatto con lo stock virale.

Il presente Rapporto è emesso nella Città Autonoma di Buenos Aires, il ventiduesimo giorno di maggio 2021.

**Dott.ssa Cybele Garcia**  
**Responsabile tecnico STAN 5015**  
**Ricercatore indipendente**  
**UBA-CONICET**

LAB S.N.C.  
oni e  
riato  
NE  
38

**TRIBUNALE DI PORDENONE**  
**VERBALE DI ASSEVERAMENTO DI TRADUZIONE**

N. 4053 /2021 V.G.

L'anno duemilaventuno, il giorno *ventisette* del mese di **SETTEMBRE** nella cancelleria civile del Tribunale intestato, avanti al funzionario sottoscritto, è personalmente comparsa:

**MILENA VEGNADUZZO**

Nata a **SAN VITO AL TAGLIAMENTO** il 29/06/1973

e residente in via **ANDROMEDA 7, PORCIA, PN**

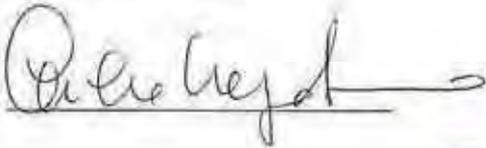
identificato mediante idoneo documento d'identità, il quale chiede di asseverare con giuramento la traduzione che precede.

Ammonito ai sensi di legge, il richiedente presta giuramento di rito ripetendo la formula seguente:

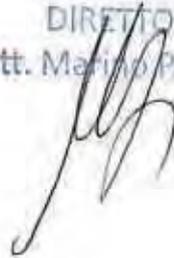
**"Giuro di aver bene e fedelmente adempiuto le funzioni affidatemi al solo scopo di far conoscere al giudice la verità"**

Letto, confermato e sottoscritto.

Il Traduttore



DIRETTORE  
Dott. Marino PAGOTTO





C.F.- P.IVA 03051890832

**U.O.S.D. IGIENE OSPEDALIERA**

(Il Direttore: Prof. R. Squeri)

Tel. 0902213352

Fax 0902213351

Spett.le WiWell S.R.L.  
Piazza Plebiscito n. 6/1  
33070 Polcenigo (PN)

Messina, 02/12/2021

**OGGETTO:** Relazione di verifica e monitoraggio ambientale su superfici ed ambienti a seguito di trattamento ed applicazione prodotto fotocatalitico WiWell; eseguiti presso AOU Universitaria "Gaetano Martino" nel reparto di Igiene Ospedaliera all'interno di una stanza all'uopo costituita.

L'attività di verifica e monitoraggio ambientale su superfici ed ambienti, a seguito di trattamento ed applicazione della pellicola fotocatalitica WiWell, è stata eseguita all'interno di una stanza opportunamente preparata nel reparto di Igiene Ospedaliera del Policlinico G.Martino con lo scopo di monitorare e verificare efficacia e efficienza del processo di self-cleaning a mezzo fotocatalisi.

In data 24/11/2021 si sono eseguite le operazioni di rilievo, utilizzando per la sperimentazione Germi Alert di provenienza ospedaliera (principali responsabili delle I.C.A.) alle concentrazioni di 2000 e 1000 UFC/100cm<sup>2</sup>. I germi Alert utilizzati sono stati: *Stafilococco Aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Acinetobacter baumannii* e *Klebsiella pneumoniae*. I rilievi sono stati eseguiti al tempo zero, dopo due ore, quattro ore, sei ore, e nelle successive ventiquattro, trentasei e quarantotto ore.

Per il campionamento sulle superfici sono state utilizzate delle slides da contatto con differenti specifici terreni selettivi; nello specifico per *klebsiella* e *Acinetobacter baumannii* abbiamo utilizzato V.R.B.G. agar +neutralizing, per lo *Stafilococco Aureus* voagel Johnson Agar, per *Pseudomonas* Cetrimide Agar + Neutralizing.

Le superfici di lavoro contaminate e campionate sono state di due materiali diversi (quelli più frequentemente presenti in ospedale): scrivanie in legno e pareti di tipo modulare, adatte ad un ambiente ospedaliero, ad elevata prestazione antibatterica.

## RISULTATI

Di seguito si analizzano i risultati relativi alla contaminazione microbiologica (da noi effettuata in via sperimentale ad hoc, Tempo 0) espressi in UFC/100cm<sup>2</sup>, per singolo microrganismo e, per quest'ultimo, per ogni singolo campionamento (presenza/sopravvivenza del microrganismo dopo ORE dall'inoculo). (Tabelle A e B).

Si evidenzia un andamento simile come sopravvivenza microbica sia alle concentrazioni di 2000 UFC/100cm<sup>2</sup> che alla 1000 UFC/100cm<sup>2</sup> infatti abbiamo rilevato un'iniziale riduzione alle quattro ore dall'inoculo, riduzione che in maniera costante e proporzionale si rilevava nelle successive ore fino ad un abbattimento per quanto riguarda *Acinetobacter baumannii* dopo 24h effetto che si ha dopo 48 h dall'inoculo per il germe *Klebsiella pneumoniae*.

Invece per lo *Stafilococco Aureus* e per lo *Pseudomonas Aeruginosa* si ha una forte diminuzione dopo 48 dall'inoculo ma non un totale abbattimento come si evince dalle due tabelle.

Fra le due Superfici contaminate son emerse lievi differenze; nello specifico nella scrivania di legno la riduzione della carica microbica è lievemente più efficace.

### ● TABELLA A:

GERME	Tempo 0 UFC/100cm <sup>2</sup>	2 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		4 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		6 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		24 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		48 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>	
		Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete
	2000	2000	2000	1600	1760	800	1000	640	640	8	32
	2000	2000	2000	1600	1600	800	800	640	640	32	48
	2000	2000	2000	1600	1600	600	600	0	0	0	0
	2000	2000	2000	1600	1760	600	800	320	400	0	0

### ● TABELLA B:

GERME	Tempo 0 UFC/100cm <sup>2</sup>	2 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		4 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		24 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		36 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>		48 ORE UFC/100cm <sup>2</sup>	
		Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete	Scrivania	Parete
	1000	1000	1000	800	1000	496	600	16	64	8	32
	1000	1000	1000	800	800	496	496	96	180	48	80
	1000	800	1000	600	600	0	0	0	0	0	0
	1000	800	1000	600	800	200	400	0	0	0	0

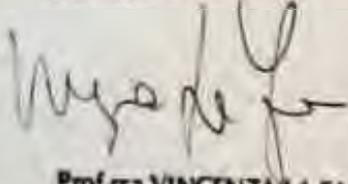
## CONCLUSIONI

Trovandoci in ambito ospedaliero la pellicola non è utilizzabile nelle degenze in quanto i pazienti ricontaminano frequentemente ambiente e permangono per un periodo tale da non far emergere l'efficacia della pellicola e che si ha solo a partire dalle 24/48 h ore successive all'applicazione per germi come Acinetobacter e Klebsiella, mentre solo nelle 48 h successive per Stafilococco Aureus e Pseudomonas Aeruginosa e inoltre ricontaminano frequentemente ambiente.

Si consiglia pertanto l'applicazione di detta pellicola in ambulatorio, ambienti C.U.P., sale d'attesa, luoghi in cui la permanenza dei pazienti avviene per tempi brevi e la colonizzazione dei germi Alert è quindi ridotta.

Il Responsabile Analisi

Prof.ssa V. La Fauci

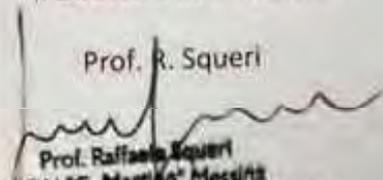


**Prof.ssa VINCENZA LA FAUCI**  
**AOU "G. MARTINO"**

**Dir. Biologo U O C IGIENE OSPEDALIERA**  
**ISCRIZ. ORDINE N. EA 008997**  
**C.F. LFCVNS5142L561K**

Il Direttore dell' U.O.S.D.

Prof. R. Squeri



**Prof. Raffaello Squeri**  
**AOU "G. Martino" Messina**  
**Direttore U.O.S.D. Igiene Ospedaliere**  
**iscriz. Ordine n. ME 4361**  
**C.F. SQRRFL34H20F158N**



Modena li 01/09/2020

Spett.le WiWell s.r.l.  
P.zza Plebiscito 6/1  
33070 Polcenigo (PN)

## PROVE EFFICIENZA TRATTAMENTO SUPERFICI mediante prodotto fotosensibile WiWell in SISTEMA a LUCE UV.

Oggetto: prove di capacità antivirale (su virus a RNA FCV simile per caratteristiche a Sars-Cov-2) per valutare l'efficienza igienizzante (denaturazione genoma virale) in un sistema con sorgente luminosa UV in mediante inoculo su piastra Petri trattata con prodotto fotosensibile WiWell con 100 µl di sospensione virus FCV a  $10^5$  pfu/ml.

Al fine di verificare efficienza denaturante (inattivante) del sistema in oggetto sono state inoculate alcune piastre Petri da 90 mm precedentemente trattate con prodotto *WiWell* mediante 100 µl di sospensione del virus FCV a  $10^5$  pfu/ml ( $10^4$  pfu/piastra) seguendo il seguente schema:

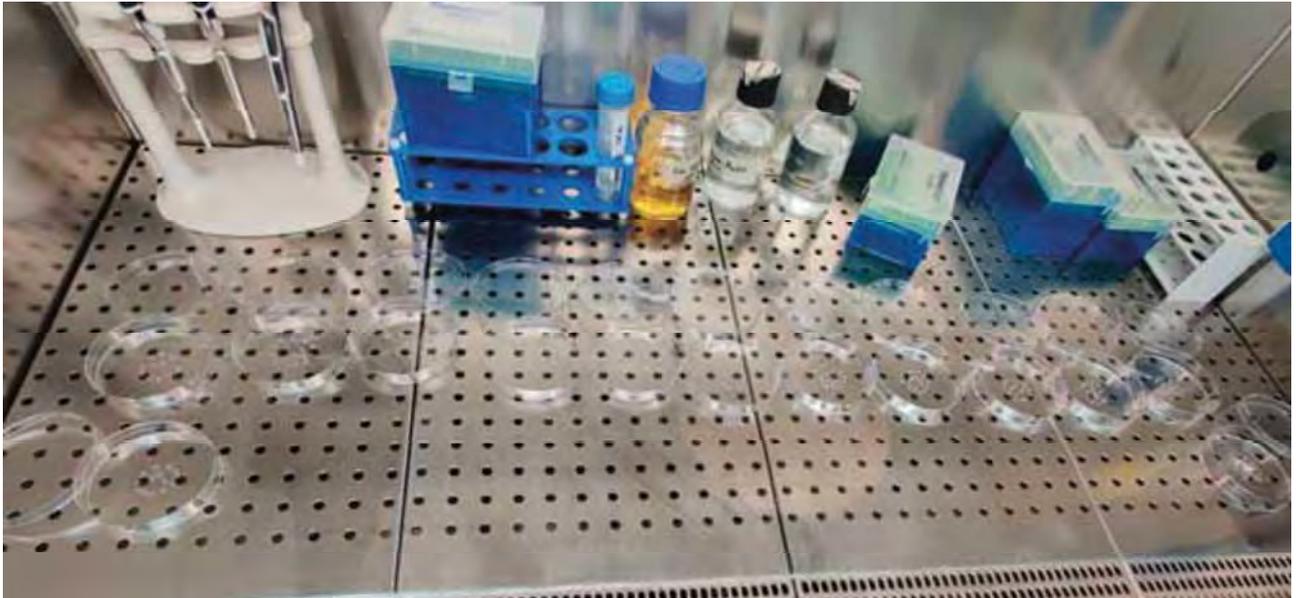
1. Piastra 1 ( $10^4$  pfu/piastra) → **tempo esposizione 20 secondi**
2. Piastra 2 ( $10^4$  pfu/piastra) → **tempo esposizione 10 minuti**
3. Piastra 3 ( $10^4$  pfu/piastra) → **tempo esposizione 60 minuti**
4. Piastra 4 ( $10^4$  pfu/piastra) → **tempo esposizione 24 ore**
5. Piastra **TESTIMONE** ( $10^4$  pfu/piastra) → **nessuna esposizione**

Sospensione madre per inoculo di *virus FCV* →  $1.04 \times 10^7$  pfu/ml

## METODO DI PROVA

### CONDIZIONI DI INOCULO

Una volta preparata la sospensione virale alla concentrazione finale di  $10^5$  pfu/ml sono stati inoculati in ogni singola piastra Petri (precedentemente trattata con prodotto *W/Wel*) 100  $\mu$ l di tale sospensione per un totale di  $10^4$  pfu/piastra di virus FCV.



## PROCEDURA ESTRATTIVA

Una volta inoculate le piastre Petri e sottoposte a trattamento UV secondo lo schema precedentemente descritto, si è provveduto a recuperare l'eventuale materiale virale non degradato dalla loro superficie mediante campionamento superficiale (*NRS II Transwab di MWE*).

Successivamente si è proceduto ad estrarre l'RNA virale mediante *KIT IndiSpin Pathogen Kit di INDICAL BIOSCIENCE* secondo i seguenti passaggi:

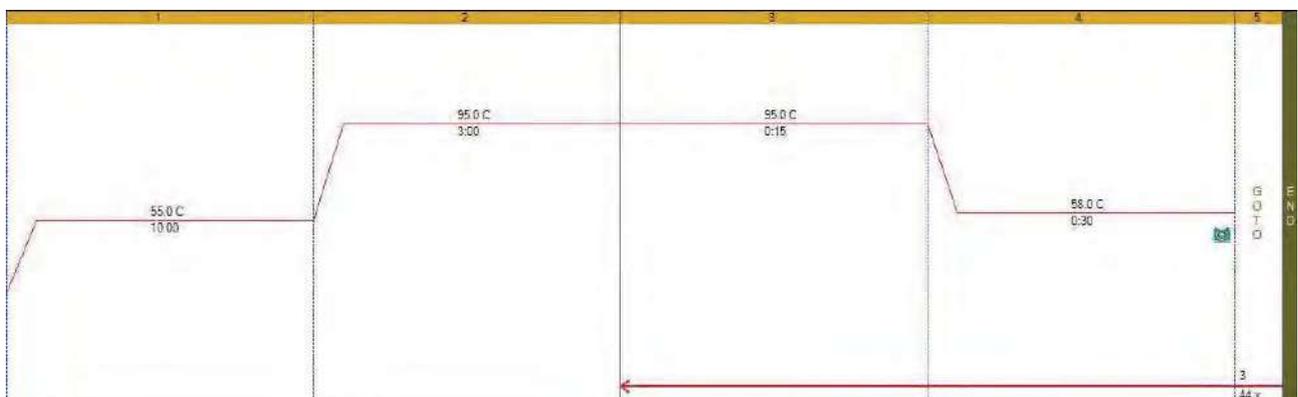
1. Aliquotare 20 µl di Proteinasi K in un tubo da 2,0 ml.
2. Aggiungere la testa del tampone all'interno del tubo.
3. Aggiungere 100 µl di buffer VXL, 1 µl di Carrier RNA e miscelare energicamente mediante agitatore Vortex.
4. Incubare per 15 min. a 20-25°C.
5. Centrifugare leggermente per recuperare eventuali gocce sulle pareti del tubo.
6. Aggiungere 350 µl di Buffer ACB al campione e miscelare leggermente al Vortex.
7. Trasferire il lisato in una colonnina di purificazione inserita in tubo pulito da 2,0 ml quindi centrifugare a 6.000 g per 1 minuto. Traferire quindi la colonnina in un nuovo tubo ed eliminare il filtrato.
8. Aggiungere 600 µl di buffer AW1 e quindi centrifugare a 8.000 rpm per 1 minuto. Traferire la colonnina in un nuovo tubo ed eliminare il filtrato.
9. Aggiungere 600 µl di buffer AW2 e quindi centrifugare a 8.000 rpm per 1 minuto. Traferire la colonnina in un nuovo tubo ed eliminare il filtrato.
10. Centrifugare a 14.000 rpm per 2 minuti al fine di eliminare eventuali residui di Buffer AW.
11. Trasferire la colonnina di purificazione in un tubo pulito da 1,5 ml ed aggiungere 100 µl di Buffer AVE al centro della membrana. Chiudere il tabbo ed incubare 1 mun. a temperatura ambiente.
12. Centrifugare a 14.000 rpm per 1 minuto.
13. L'eluato sarà così pronto per essere analizzato mediante RT PCR.

## PROCEDURA ANALITICA (RT-PCR)

Una volta ottenuto l'estratto di RNA si procede con la detection in RT PCR mediante il kit commerciale *VETfinder kit Real-Time PCR per la validazione dei protocolli di raccolta di virus da tamponi di superficie ed acque (FCV) (PMB19A-50)*.

- TARGET virus FCV (FAM dye):  
12,5 µl ReGENERase One-step Mastermix + 7,5 µl VERYfinder Oligo Mix + 5 µl RNA

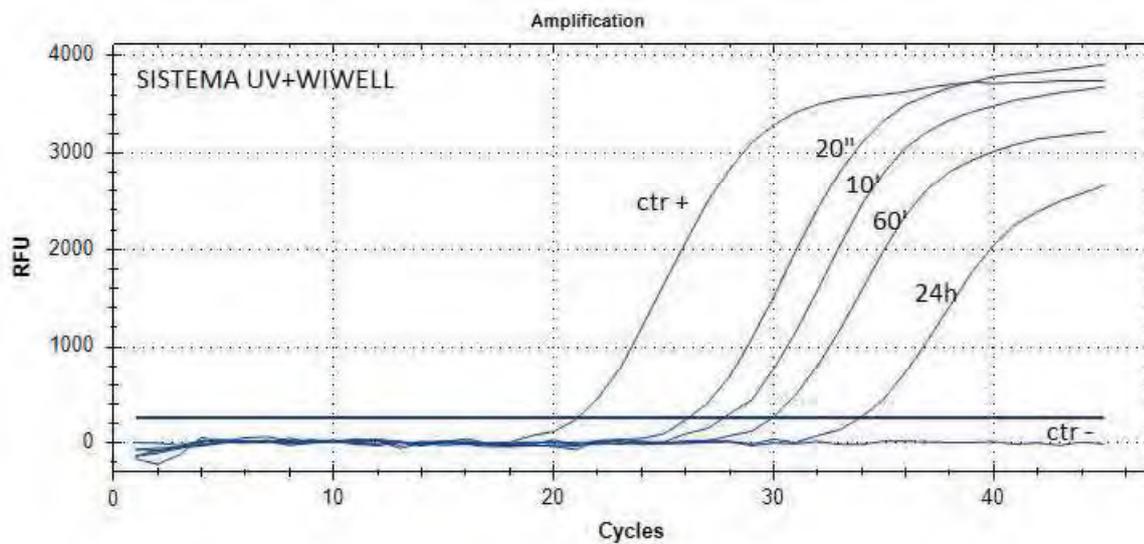
Protocollo di termociclazione:



## RISULTATI

I dati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

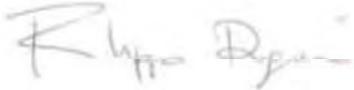
CAMPIONI			FCV (Cq)
CODICE	TEMPO DI ESPOSIZIONE	SISTEMA	
1	20 secondi	UV + WWell	26,2
2	10 minuti	UV + WWell	27,8
3	60 minuti	UV + WWell	30,0
4	24 ore	UV + WWell	34,0
T	-	TESTIMONE	27,3
PC	-	CONTROLLO +	21,2
NC	-	CONTROLLO -	>45



Il Sistema UV+WiWell ha presentato una evidente capacità denaturante dell'RNA virale. Come infatti si può notare dai valori ottenuti in termini di Cq e visivamente dalle curve di amplificazione riportate nell'immagine sovrastante, ad un aumentare del tempo di esposizione del virus all'interno del sistema si è rilevato un progressivo abbassamento del segnale strumentale (indice di una diminuzione del titolo delle particelle virali contenenti genoma non denaturato).

Facendo una valutazione semi-quantitativa, sebbene i test siano qualitativi, si può dedurre un abbattimento nell'arco delle 24 ore pari a circa due ordini di grandezza ( $\Delta Cq=6-7$ ) e quindi a circa il 99% delle particelle virali.

In fede





VIAGGIA SICURO SUL TRASPORTO PUBBLICO

## INNOVAZIONE ANTI-VIRUS: DAI FINESTRINI DEI BUS ARIA E SUPERFICI PURIFICATE IN TEMPO REALE

**MOM PRIMA IN ITALIA AD AVVIARE LA SPERIMENTAZIONE, TEST POSITIVI: ABBATTIMENTO DI CARICHE BATTERICHE E VIRALI GRAZIE A NANOPARTICELLE DI BISSIDO DI TITANIO CHE SI ATTIVANO CON LA LUCE SOLARE. EFFICACIA CONTRO COVID-19.**

Treviso, 2 Luglio 2020 – Nasce dalla collaborazione tra Mobilità di Marca Spa, azienda del trasporto pubblico locale di Treviso e l'azienda Wippy Idea di Polcenigo (PN), la sperimentazione che punta a rivoluzionare i livelli di sicurezza ambientale all'interno dei mezzi del servizio pubblico di linea. MOM Spa ha presentato oggi il progetto "Viaggia Sicuro" e gli incoraggianti risultati dei test effettuati su alcuni mezzi dove è stato installato il prodotto brevettato e certificato denominato WiWell. La tecnologia, nata per materiali da costruzione, trova la sua prima applicazione nel campo della mobilità per le persone.

### COME FUNZIONA

All'interno dei mezzi coinvolti dalla sperimentazione è stata applicata una pellicola adesiva trasparente trattata superficialmente con nanoparticelle di biossido di titanio. I pannelli adesivi, quasi invisibili ai passeggeri, occupano complessivamente una superficie di circa 3 metri quadri all'interno del veicolo. Il biossido di titanio, presente in forma nanometrica, sulla pellicola consente il processo di self-cleaning tramite fotocatalisi: tramite l'attivazione della luce solare i composti organici e inorganici vengono naturalmente degradati (in acqua, CO<sub>2</sub> e nitrati completamente innocui). L'abbattimento, che si produce in tempo reale, include micro-organismi biologici come virus, batteri e funghi e riguarda sia l'aria che le superfici all'interno dei mezzi.

### I RISULTATI POSITIVI DEI TEST

La sperimentazione MOM è in corso da alcune settimane, è stata avviata inizialmente su mezzi nelle officine di Treviso e, nelle ultime settimane, sta coinvolgendo anche autobus utilizzati in linea sul servizio urbano di Treviso. E' stato infatti importante testare la tecnologia sia a mezzo scarico che in presenza di passeggeri. I test a campionamento sono stati condotti da laboratorio certificato, Euro Chem 2000 di Porcia. La tecnologia, che aveva già ottenuto certificazione del CNR per le applicazioni in edilizia, sta dimostrando la sua efficacia anche all'interno delle vetture del servizio pubblico. L'aria risulta purificata così come le superfici. **E' stata condotta una ricerca specifica per COVID-19 con più test ripetuti: tutti hanno dato il medesimo esito, il nuovo virus viene completamente degradato dalla tecnologia fotocatalitica.**

### L'IMPEGNO DI MOM

Stefano Marcon, Presidente Provincia Treviso: *"Siamo al fianco di MOM, azienda partecipata dalla Provincia di Treviso e dagli Enti locali del territorio, nell'impegno di garantire la massima sicurezza in vista dell'avvio dell'anno scolastico a settembre. Sicurezza per alunni e famiglie, negli edifici come nei trasporti, rappresenta una missione comune. Nei nostri autobus non solo rispettiamo le normative con le sanificazioni costanti, ma oggi andiamo oltre, con una innovazione importante che può essere estesa ai trasporti scolastici tutti, scuolabus inclusi".*

Giacomo Colladon, Presidente MOM Spa: *"Mobilità di Marca è impegnata nel mettere in atto tutte le soluzioni possibili per garantire il massimo della sicurezza ai propri passeggeri. Ora che in Veneto non sono più in vigore limitazioni della capienza - e di questo ringraziamo il Presidente Luca Zaia - non dobbiamo abbassare la guardia, ma anzi, in considerazione del venir meno del distanziamento sui mezzi, innalzare al massimo le tutele. Da tempo ci siamo espressi chiaramente: "i nostri bus più sicuri di casa tua". Le sanificazioni dei mezzi sono quotidiane e realizzate tramite irrorazione con soluzioni alcoliche. Ora, con questa tecnologia innovativa, possiamo dare un valore aggiunto e certificato a garanzia dei viaggiatori*

# WiGlass® by

# WiWell

# CE

dichiarazione di conformità / *declaration of conformity*

La ditta / *The company:*

**WiWell** 

PIAZZA PLEBISCITO 6/1, 33070 POLCENIGO (PN)

Dichiara sotto la propria responsabilità  
che il PRODOTTO nuovo:

*Declares, under its own responsibility,  
that the new PRODUCT:*

Modello / *Model:*

Pellicola microforata adesiva fotocatalitica

Tipo / *Type:*

WiGlass®

Anno di fabbricazione /  
*Year of manufacture:*

2020

Descritto in appresso / *Described  
below:*

**Pellicola microforata adesiva fotocatalitica con trattamento WiWell®**

**Formati:**

- Bobine h 1.37 m lunghezze 50, 10, 5 m
- Fogli 1 x 1 m
- Fogli personalizzati su specifica cliente

È conforme alle seguenti Direttive  
Comunitarie:

*is compliant with the following  
Community Directives:*

**DIRETTIVA 2001/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 3 dicembre 2001  
relativa alla sicurezza generale dei prodotti**

**DIRETTIVA DEL CONSIGLIO del 25 luglio 1985 relativa al ravvicinamento delle disposizioni  
legislative, regolamentari ed amministrative degli stati membri in materia di responsabilità  
per danno da prodotti difettosi (85/374/CEE)**

Soddisfa, ove pertinenti, i requisiti  
delle seguenti Norme Armonizzate:

*Satisfies, when pertinent, the  
requisites set by the following  
harmonized rules:*

- IEC/IEEE 82079-1:2019 Preparation of information for use (instructions for use) of products Principles and general requirements.

Nome / *Name:*

**Federico Zat**

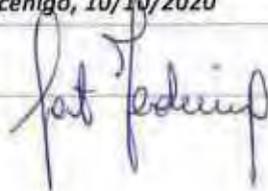
Posizione / *Position:*

**Legale rappresentante**

Luogo e data / *Place & date:*

**Polcenigo, 10/10/2020**

Firma / *Signature:*



## Condizioni utilizzo

WiGlass è una pellicola adesiva trattata in superficie con un prodotto fotocatalitico denominato WiWell, pensata testata e certificata per provocare un effetto (nelle condizioni ideali di utilizzo) di sanificazione continuativa dell'aria e degli oggetti negli ambienti in cui viene applicata. Il trattamento applicato è un minerale naturale inerte sotto forma di nanoparticelle, non pericoloso o tossico, che si attiva in presenza di una sorgente luminosa, umidità e spostamento d'aria. L'effetto provoca azione antimicrobica, antimuffa, deodorante, virucida, depurativa dovuta alla forte ossidazione provocata dalla nanotecnologia in combinazione con la sorgente luminosa (naturale o artificiale) le sostanze inquinanti vengono trasformate per ossidazione in acqua e sali innocui. La fotocatalisi provocata dal trattamento WiWell è in grado di abbattere microrganismi dannosi per la salute, CPV e particolato. La pellicola trattata con WiWell apporta una prevenzione costante e continua contro la proliferazione di virus e batteri, come meccanismo complementare alle procedure igieniche vigenti. Il processo fotocatalitico attivato nella pellicola risulta efficace inoltre nell'abbassamento dei valori in presenza negli ambienti dei maggiori inquinanti atmosferici CO<sub>2</sub>, PM<sub>2,5</sub> PM<sub>10</sub> CH<sub>2</sub>O(formaldeide), VOC.

### Caratteristiche e metodologia di utilizzo corretto:

- Adesivo removibile
- Film microforato spessore 60µ
- Garanzia di efficacia per 5 anni, non subisce variazioni visive e tattili della superficie trattata
- La pellicola è prodotta interamente in PET riciclabile nella raccolta differenziata della plastica, secondo i criteri del servizio pubblico a servizio del cittadino
- Se toccata più volte non crea problemi di alcun genere alla cute
- L'efficacia è confermata se la superficie della pellicola viene pulita periodicamente con acqua distillata e un panno morbido, con una frequenza variabile in base al grado di sporcizia che si deposita sulla superficie
- Non vanno utilizzati detersivi o solventi aggressivi per la pulizia delle superfici che possono deteriorare la pellicola producendo ingiallimento, crepatura, distacco e delaminazione.
- Non vanno utilizzati panni abrasivi o altri materiali che possono produrre graffiature, crepe, tagli o delaminazione
- Resiste fino a 10 bar con pulitore ad alta pressione (con riserva di substrato).

### Condizioni essenziali per l'attivazione della fotocatalisi:

- luce, si "attiva" semplicemente grazie ad una fonte luminosa, sia naturale (sole) che artificiale
- umidità ambientale; l'acqua fornita dall'umidità relativa presente come substrato chimico, risulta essere sufficiente
- minimo spostamento d'aria, la disinfezione fotocatalitica per essere efficace deve sfruttare il moto convettivo dell'aria.

**Corretta applicazione della pellicola sulle superfici:**

- Su tutte le superfici regolari
- La superficie da trattare deve essere ben pulita e asciutta; sporco, macchie, alghe e muschi devono essere rimossi
- Eventuale acqua assorbita durante la pulizia della superficie dove applicata, deve essere lasciata evaporare in modo che la superficie stessa sia completamente asciutta prima di iniziare l'applicazione
- Le imperfezioni quali crepe, interstizi non colmi e giunti difettosi, devono essere riparati con metodi idonei fino a rendere la superficie regolare
- L'eventuale malta di riparazione applicata fresca deve essere completamente indurita ed asciutta prima dell'applicazione

**Limiti d'uso:**

- WiGlass non può essere considerata comunque responsabile per eventuali contagi avvenuti negli ambienti in cui è stata applicata. Solo a titolo di esempio, non impedisce il contagio diretto tra persone presenti nello stesso ambiente.
- Anche se le informazioni fornite sono rese in buona fede e sono ritenute corrette, ogni uso di WiGlass è soggetto a valutazioni e decisioni che il committente deve assumere a proprio rischio in relazione agli usi che intenderà farne.
- A nessun titolo WiWell o il Distributore ufficiale potranno essere ritenuti responsabili per eventuali contagi o trasmissione di virus o altri danni collaterali.
- Non applicare adesivi sulla superficie della pellicola.
- Non apporre tende o altre forme di limitazione alla circolazione di aria di fronte alle superfici trattate con pellicola WiGlass, per non limitarne la funzionalità.

# WiGlass® by

# WiWell

# CE

dichiarazione di conformità / *declaration of conformity*

La ditta / *The company:*

WiWell 

PIAZZA PLEBISCITO 6/1, 33070 POLCENIGO (PN)

Dichiara sotto la propria responsabilità che il PRODOTTO nuovo:

*Declares, under its own responsibility, that the new PRODUCT:*

Modello / *Model:*

Pellicola microforata adesiva fotocatalitica

Tipo / *Type:*

WiGlass®

Anno di fabbricazione /

2020

*Year of manufacture:*

Descritto in appresso / *Described below:*

*Pellicola microforata adesiva fotocatalitica con trattamento WiWell®*

*Formati:*

- Bobine h 1.37 m lunghezze 50, 10, 5 m
- Fogli 1 x 1 m
- Fogli personalizzati su specifica cliente

È conforme alle seguenti Direttive Comunitarie:

*Is compliant with the following Community Directives:*

DIRETTIVA 2001/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 3 dicembre 2001 relativa alla sicurezza generale dei prodotti

DIRETTIVA DEL CONSIGLIO del 25 luglio 1985 relativa al ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli stati membri in materia di responsabilità per danno da prodotti difettosi (85/374/CEE)

Soddisfa, ove pertinenti, i requisiti delle seguenti Norme Armonizzate:

*Satisfies, when pertinent, the requisites set by the following harmonized rules:*

- IEC/IEEE 82079-1:2019 Preparation of information for use (instructions for use) of products Principles and general requirements.

Nome / *Name:*

Federico Zat

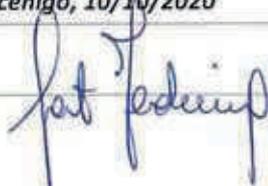
Posizione / *Position:*

Legale rappresentante

Luogo e data / *Place & date:*

Polcenigo, 10/10/2020

Firma / *Signature:*





## PANNELLI FOTOCATALITICI-FONOASSORBENTI Wi4

La nostra rielaborazione dei pannelli fotocatalitici/fonoassorbenti nasce dalla sempre più frequente necessità di fondere design, utilità ed ecosostenibilità.

La versione 2024 dei nostri pannelli si compone di due strati esterni di linoleum e un pannello centrale in fibra di poliestere. Oltre alle capacità di assorbimento del rumore, entrambe le componenti sono completamente ecosostenibili e riciclabili.

### Pannello centrale in POLIESTERE

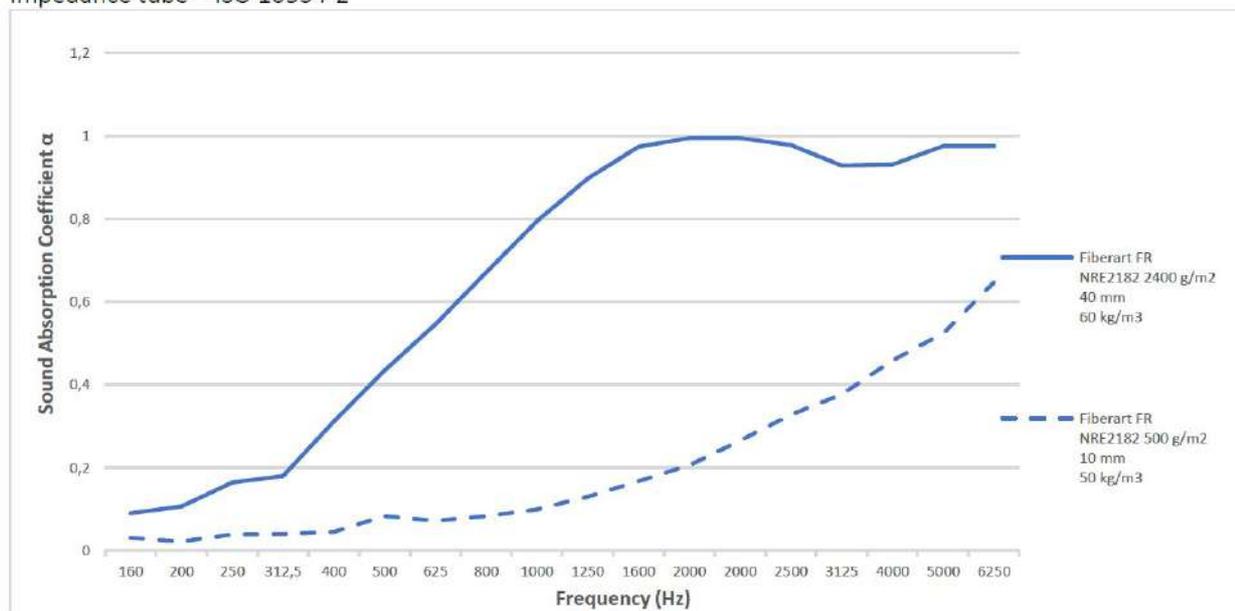
Un pannello di poliestere realizzato con fibra di origine riciclata e riciclabile al 100% costituisce il cuore dei nostri pannelli fonoassorbenti.

Si tratta di un materiale sviluppato per ridurre il rumore in ambienti commerciali, industriali e domestici e che presenta una particolare resistenza al fuoco.

CARATTERISTICHE TECNICHE	
COMPOSIZIONE	100% Fibre Poliestere
COLORE	Nero
GRAMMATURE ( g/m <sup>2</sup> )	800 ÷ 4000
SPESSORE (mm)	20 ÷ 60
REAZIONE AL FUOCO	EN ISO 11925 EN 13823 EN13501
SPESSORE 40mm DENSITA' 60 kg/m <sup>3</sup>	B s2 d0

### PROPRIETA' ACUSTICHE ACOUSTIC PROPERTIES

Impedance tube – ISO 10534-2



## Pannelli laterali in LINOLEUM

I rivestimenti esterni sono realizzati con linoleum prodotto con materie prime naturali e rinnovabili. Gli ingredienti di base includono olio di lino, colofonia, farina di legno e pigmenti naturali. Per questo motivo è biologicamente degradabile e non danneggia l'ambiente in nessuna fase della sua vita.

SPECIFICHE TECNICHE		
THICKNESS	EN-ISO 24346	2.0 mm
WEIGHT	EN-ISO 23997	2.1 kg/m <sup>2</sup>
INDENTATION-RESIDUAL	EN-ISO 24341-1	< 0.20 mm
LIGHT FASTNESS	EN-ISO 105-B02	Method 3: blue scale minimum 6.
GLOSS LEVEL	ISO 2813	< 5
FLEXIBILITY	EN-ISO 24344	Ø 50 mm
RESISTANCE TO CHEMICALS	EN-ISO 26987	Resistant to diluted acids, oils, fats and to conventional solvents. Not resistant to prolonged exposure to alkalis.
HEAT RESISTANCE		70° C
BODY VOLTAGE	EN 1815	< 2 kV
Life cycle assessment		LCA is the foundation for securing the lowest environmental impact.

La superficie di Wi4 è trattata con catalizzatore TiO<sub>2</sub> in forma di anatasio – numero CAS 13463-67-7.

Un pannello Wi4 della superficie di circa un terzo di mq è in grado di sanificare costantemente (nelle corrette condizioni di utilizzo) circa 30mc di aria ogni ora.

Il miglioramento della qualità dell'aria avviene attraverso "ossidazione fotocatalitica".

**DICHIARAZIONE DI NON INCLUSIONE DI SOSTANZE PERICOLOSE NEI PRODOTTI**  
**WARRANTY FOR NON-INCLUSION OF HAZARDOUS SUBSTANCES IN PRODUCTS**

Dichiarazione valida dal 01/09/2020 fino a nuovo aggiornamento  
Declaration valid from 01/09/2020 until new updating

Gentile Cliente, *Dear Customer,*

Con la presente garantiamo che il prodotto "WiWell", utilizzato per il trattamento dei nostri prodotti, forniti da "WiWell" alla vostra azienda, rispetta attualmente e rispetterà in futuro i requisiti dei seguenti regolamenti e delle loro modifiche ed integrazioni

*We hereby guarantee that the product "Wiwell", used for the treatment of our products, supplied by "Wiwell" to your company, comply and will comply with the requirements of the following regulations and their future changes and integrations:*

- Regolamento (CE) n. 1907/2006 inerente la Registrazione, Valutazione, Autorizzazione e Restrizione dei Prodotti Chimici (**REACH**) (**aggiornamento 16/1/2020**) - *CE Regulation n. 1907/2006 concerning Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemical products (REACH), (updating 16/1/2020).*
- Direttiva 2011/65/CE e 2015/863 sulla restrizione dell'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche (**RoHS**) (**aggiornamento 22/7/2019**) - *CE directive 2011/65/CE and Commission Delegated Directive 2015/863 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), (updating 22/7/2019).*

#### Dichiarazione RoHS – *RoHS declaration*

I prodotti da noi forniti - *the products we supply*

- ✓ **NON SUPERANO I LIMITI FISSATI DAI REGOLAMENTI** – *do not exceed the limit defined in the EC regulations*
- **SUPERANO I LIMITI FISSATI DAI REGOLAMENTI COME INDICATO NELLA TABELLA SOTTOSTANTE**  
*do not exceed the limits defined in the regulations, as listed in the following table*

#### Dichiarazione Reach – *Reach declaration*

I prodotti da noi forniti - *the products we supply*

- ✓ **NON CONTENGONO ALCUNA SOSTANZA SVHC** presente nella lista delle sostanze candidate (<https://echa.europa.eu/candidate-list-table>) né nella lista delle sostanze proposte come SVHC (<https://echa.europa.eu/it/registry-of-svhc-intentions>) né tali sostanze vengono intenzionalmente aggiunte – *do NOT contain any SVHC substance of the candidate list* (<https://echa.europa.eu/candidate-list-table>) *neither contain any SVHC substance of the intention list* (<https://echa.europa.eu/it/registry-of-svhc-intentions>) *nor these substances are intentionally added.*
- **CONTENGONO LE SOSTANZE INDICATE NELLA TABELLA SOTTOSTANTE** *contain the substances listed in the following table*

Cordiali saluti *Best regards*