

# Applicazioni della fotocatalisi in campo ambientale

**Prof. Claudio Minero**  
**Università di Torino**

1

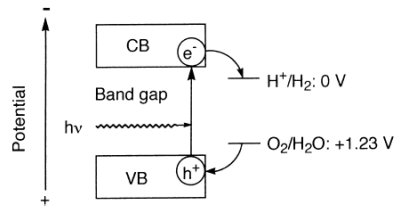
## Sostenibilità ambientale

- **La transizione dall'attuale approccio "take-make-waste" (economia lineare) a una economia circolare (CE) si basa**
  - **comprensione dei limiti fisici (cioè termodinamici e di risorse) della Terra**
  - **sviluppo di tecnologie innovative in grado di minimizzare il nostro impatto ambientale**
    - **Aumento della sostenibilità delle produzioni**
      - Manutenzione, riutilizzo, ricondizionamento dei prodotti
      - Rigenerazione, riciclo delle materie prime
      - Nuove fonti energetiche neutre
    - **Riduzione di inquinanti e formazione di rifiuti**
      - Fotocatalisi?

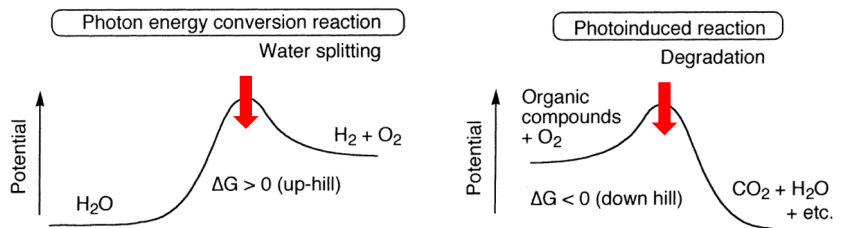
2

## La fotocatalisi

ogni reazione fotocatalitica segue un percorso con energia di attivazione inferiore rispetto al processo termico (non catalizzato)



un processo fotocatalitico riduce il fabbisogno energetico e non produce sprechi diretti, poiché il catalizzatore si rigenera alla fine del ciclo catalitico.



3

## applicazioni

- outline
  - Con luce solare
- (1) Fotocatalisi solare su aria e acque
  - Con luce artificiale
- (2) rimozione di inquinanti acquosi
- (3) rimozione degli inquinanti gassosi
- (4) sanificazione dell'aria
  - con luce solare e artificiale
- (5) autopulizia

4

# una review di 30 anni fa

Chem. Rev. 1995, 95, 69–96

## Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis

Michael R. Hoffmann,\* Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann†

□ in soluzione acquosa

■ dimostrata la mineralizzazione

**Table 1. Semiconductor Photodegradation of Chlorinated Aromatics**

substrate	refs
2-chlorophenol	53,54,225,302,307–313
3-chlorophenol	54,306,309,313
4-chlorophenol	8,53,76,79,90,107,112,180,186,192,198,306,308,309,311,313–325
2,4-dichlorophenol	102,306,313,320,321
3,4-dichlorophenol	53
2,6-dichlorophenol	53
2,4,5-trichlorophenol	53,81,306,313,322
pentachlorophenol	49,313,320,323–325
chlorobenzene	65,226,311,325–327
1,2,4-trichlorobenzene	328
1,3-dichlorobenzene	328
1,2-dichlorobenzene	328
1,4-dichlorobenzene	149,175,238,264
2,3,4-trichlorobiphenyl	215,329–331
2,7-dichlorodibenzo-p-dioxin	302,307,330,331
2-chlorodibenzo-p-dioxin	330,331
2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid	322
2,4-dichlorophenoxyacetic acid	237
hexachlorobenzene	325
PCEs	215,331,332
DDT	325,333
chlorinated surfactants	55,334

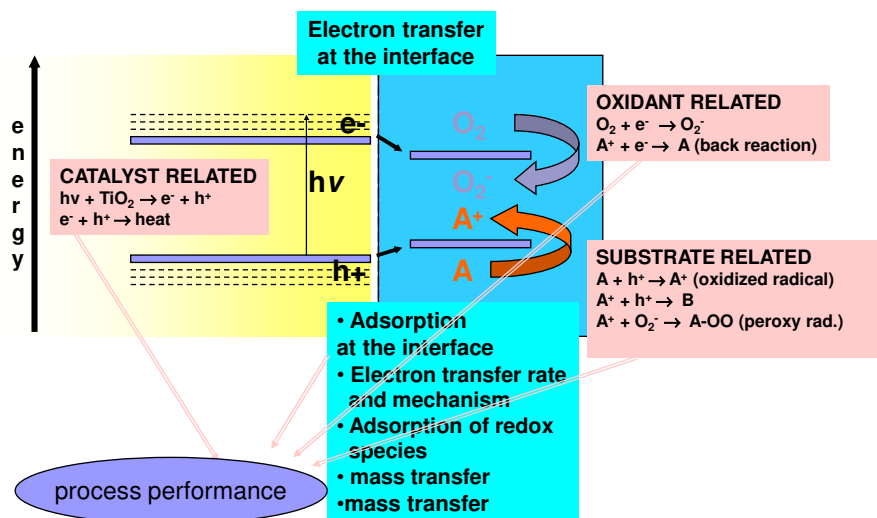
nostri lavori 1985 e anni seguenti

**Table 4. Semiconductor Photodegradation of Hydrocarbons, Carboxylic Acids, Alcohols, Halocarbons, and Heteroatom Compounds**

substrate	refs
1,3-butadiene	378
1,2-dibromethane	179
2,2,5-trimethylpentane	225
2-cyclohexanol	350
2-methoxyethanol	225
acetophenone	351
acetone	217,228,254,311
benzene	66,223,325,382,383
ethylbenzene	110
benzoic acid	75,76,77,210,309,311,312,326,335,384,385
bromoform	323
cresol	64,204,386
cresol	97,113,387
cyclohexane	365
diethyl phthalate	360
di-n-butyl phthalate	389
ethylene	378,390
formaldehyde	217
hexane	153
2-propanol	75,83,226,230,243,272,311,391–399
malethion	303
methanol	75,86,210,225,285,309,311,397–399
methyl vinyl ketone	168
naphthalene	312
naphthalene	64,74,76,82,91,98,99,130,135,204,233,242,251,284,318,383,400–411
polyaromatics	412
propene	375,413,414
tert-butyl alcohol	75,415
toluene	98,225,321,337,382,416
styrene	217
1,3-diphenylisobenzofuran	417
bromocyclohexane	418
bromododecane	418
dodecane	418
1-propanol	311,388,419
fluorophenol	364
n-hexylamine	420
4-hydroxybenzyl alcohol	53
acetic acid	51,52,84,210,227,235,309,311,421–426
acetylacetone	382,394
adipic acid	385
acrylonitrile	427
1-butanol	217,398,425
butadiene	378
butyric acid	422,429
cyclohexane	388,430
cyclohexanedicarboxylic acid	431
dibromomethane	379
diphenyl sulfide	432
dodecane	418
dodecyl sulfate	418,433
dodecylbenzene sulfonate	55,434
ethane	435,438
ethanol	75,210,301,309,311,328,386,398,419,482,493,497,498
ethyl acetate	311
formic acid	147,148,210,251,264,308,311,325,434–436
isobutane	297–299
isobutene	297,298,300,378,415
lactic acid	221
malic acid	294,428,429
propionic acid	51,254,422
pyridine	358,376,449
stylic acid	76,210,251,301,309,311,320,389,441
sucrose	210,311
tetrafluoroethylene	390

5

## Photocatalysis principles



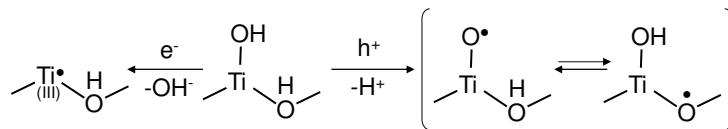
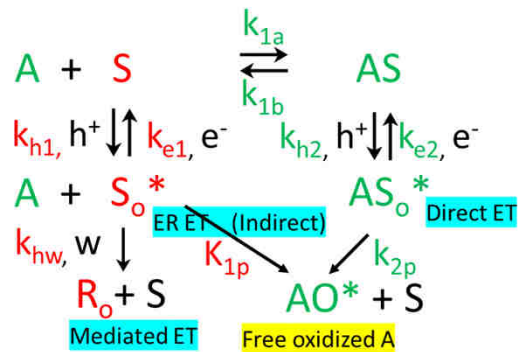
6

## Specie reattive generate

- From old literature: OH radicals

□ dismissed vision

- more recent mechanistic view

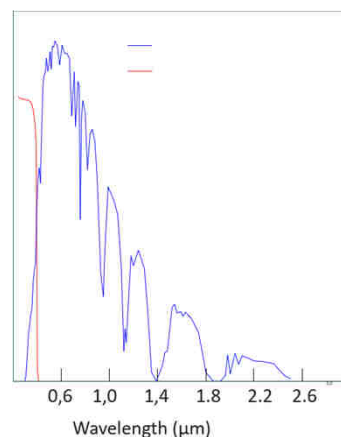


7

## La fotocatalisi rientra in CE ?

- dipende dall'energia del fotone e dal modo in cui viene generato

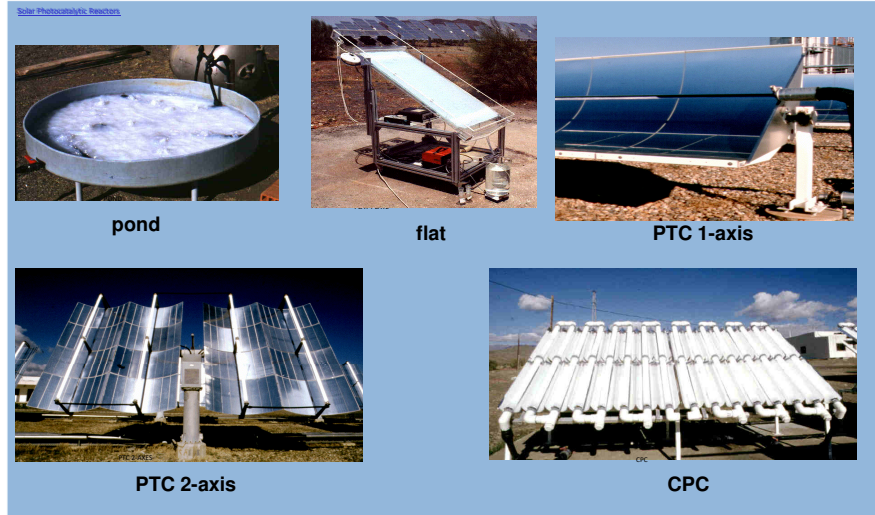
- la fotocatalisi solare è una tecnologia completamente **passiva**
  - non richiede alcun apporto di energia artificiale
  - la luce solare è la fonte di energia ideale perché è ampiamente distribuita sulla superficie terrestre ed è senza costi (in UVA e visibile)
- rimozione di inquinanti all'aperto (ad esempio, tramite l'uso di materiali fotovoltaici solari per il settore edilizio)



Solar Spectrum vs. Absorption by  $\text{TiO}_2$

8

## Fotocatalisi solare su acque



9

## Applicazioni con solare



10

## (1) Fotocatalisi solare su aria

### ■ Applicazioni edilizie

- cementi e malte
- Tegole
- Pannelli autostradali
- pavimentazioni
- vernici

11

## La fotocatalisi rientra in CE ?

- un'attivazione più energetica o applicazioni indoor richiedono
- **sorgenti di luce artificiale**
  - efficienze variabili a seconda della loro tecnologia
  - sorgenti LED** efficienti stanno diminuendo l'importanza dello sviluppo di fotocatalizzatori a luce visibile capaci di catturare la luce solare) oppure l'applicazione di bias elettrochimici per migliorare il processo
- **il modo in cui viene prodotta l'energia necessaria per attivare/sostenere il processo è essenziale per determinare se il processo fotocatalitico possa essere considerato sostenibile**
  - Competizione con altre tecnologie
- **La produzione di energia attraverso tecnologie sostenibili (ad esempio, fotovoltaico, energia eolica, energia geotermica, ecc.) permette che processi fotocatalitici attivati da fonti artificiali siano classificati come tecnologie verdi**
  - recenti progressi nella fotoelettrocatalisi (PEC) per la purificazione dell'acqua

12

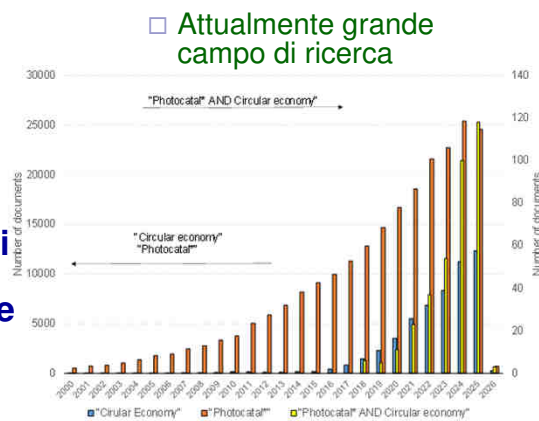
## (2) rimozione di inquinanti acquosi

- **Riutilizzo industriale**
    - rimozione di coloranti, solventi e metalli pesanti per la ricircolazione dell'acqua di processo
      - Le applicazioni tipiche includono tessile e electroplating
  - **Riutilizzo agricolo**
    - uso per l'irrigazione
    - acquacoltura
      - la degradazione di pesticidi e farmaci è obbligatoria per proteggere suoli e colture preservando al contempo i nutrienti
  - **Riutilizzo municipale/domestico**
    - trattamento di acque grigie o effluenti terziari per riutilizzo non potabile o indiretto paesaggistico.
      - inquinanti chiave da rimuovere comprendono farmaci, disruptori endocrini e metalli pesanti.
- Luce a basso costo (solare)
  - Fotocatalizzatori a basso costo ottenuti da prodotti di scarto, come biomasse da rifiuti agricoli e biochar offrono buone prestazioni grazie agli effetti sinergici di adsorbimento e fotocatalisi

13

## Contributo della fotocatalisi a CE

- la rimozione di inquinanti acquosi recalcitranti
- la rimozione di inquinanti gassosi interni ed esterni
- la valorizzazione di composti di basso valore per produrre molecole di alto valore
- la possibilità di produrre fotocatalizzatori da prodotti di scarto



F. Sordello, P. Calza, C. Minero, S. Malato, M. Minella, Più di un secolo di fotocatalisi, da prospettive passate, presente e futuro, Catalysis, 2022, 12(12), 1572, <https://doi.org/10.3390/catal12121572>

14

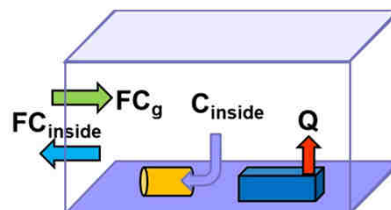
### (3) Rimozione degli inquinanti gassosi

- Le concentrazioni **indoor** di inquinanti chimici possono superare di un ordine di grandezza i livelli esterni, in particolare negli edifici a basso consumo energetico e ermetici
  - contribuiscono alla Sindrome da Edificio Malato (SBS).
  - provengono da materiali o sono prodotti all'interno degli edifici (ad esempio, adesivi, tappeti, compositi in legno, agenti detergenti, fumi di cucina)
  - si infiltrano dall'aria esterna
  - una ventilazione adeguata con aria esterna pulita generalmente mantiene le concentrazioni di composti organici volatili (COV) e bioaerosol entro limiti accettabili
  - questa strategia è limitata dalla qualità dell'aria esterna, dai costi energetici e dalla presenza di forti fonti di emissione interne
- le tecnologie di rimozione passiva e attiva — in particolare i sistemi fotocatalitici — sono alternative sostenibili

15

### Rimozione degli inquinanti gassosi

- La purificazione fotocatalitica dell'aria **NON** si basa su un meccanismo di abbattimento a singolo passaggio
- avviene tramite il funzionamento continuo
  - l'efficienza di rimozione a singolo passaggio è tipicamente ben al di sotto del 100%
    - la completa riduzione in un solo passaggio è fisicamente ed economicamente irrealizzabile, poiché la cinetica delle reazioni richiede tempi di contatto finiti che richiederebbero flussi d'aria impraticabilmente bassi o reattori sovradimensionati
  - la ricircolazione continua porta a una riduzione cumulativa sostanziale
    - sotto operazione in stato stazionario segue un modello di decadimento esponenziale
- non decompone particelle come la fuliggine, che può essere rimossa efficacemente solo tramite filtrazione meccanica (filtri), che invece NON abbattano COV, se non per adsorbimento
- degrada composti organici — inclusi batteri, virus e composti organici volatili (COV) — senza la necessità di filtri



16

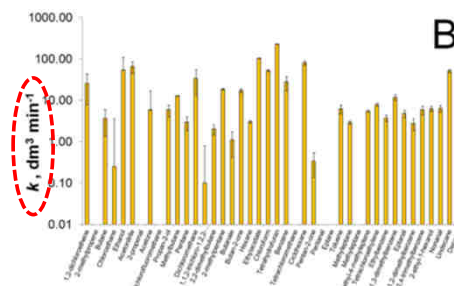
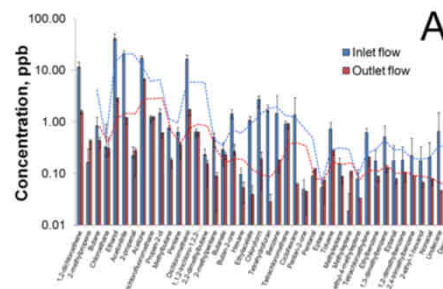
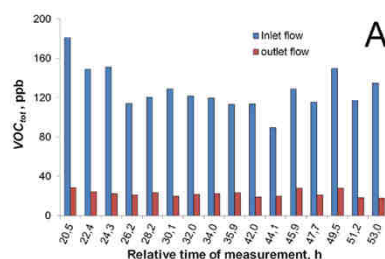
## Rimozione degli inquinanti gassosi

- **parametri che regolano le prestazioni fotocatalitiche sono:**
  - l'attività del catalizzatore, l'intensità e la lunghezza d'onda dell'irradiazione, e la geometria del campo di flusso che favorisce il trasferimento di massa alla superficie reattiva nei purificatori d'aria
    - Zhong L., Haghighat F., Building and Environment, 91 (2015), 191-203
    - Alcuni studi criticano la cinetica lenta del trattamento dei purificatori d'aria fotocatalitici, senza considerare che nelle applicazioni l'efficienza a singolo passaggio non è il parametro chiave.
  - Il parametro chiave è la CADR
    - spesso non è disponibile a causa dell'assenza di protocolli di misurazione standardizzati
- **solo gli standard CEN e UNI definiscono una metrica CADR**
- **sul mercato sono presenti dispositivi con performance diverse**
  - Costarramone, N., Kartheuser, B., Pecheyran, C., Pigot, T., Lacombe, S., (2015) Efficiency and harmfulness of air-purifying photocatalytic commercial devices: From standardized chamber tests to nanoparticles release, Catalysis Today, 252, 35-40
  - (i) sistemi efficienti, che mostrano alto CADR, mineralizzazione estesa e rilascio di sottoprodotti trascurabile
  - (ii) sistemi inefficienti o non sicuri, caratterizzati da basso CADR, degrado incompleto e persino generazione spontanea di sottoprodotti.
    - Le carenze di prestazioni sono tipicamente legate a una selezione inadeguata del catalizzatore, a un assemblaggio lampada-catalizzatore subottimale o a una gestione del flusso d'aria mal progettata.
- **Pertanto, un rigoroso test standardizzato è essenziale per convalidare le affermazioni commerciali sulle prestazioni**

17

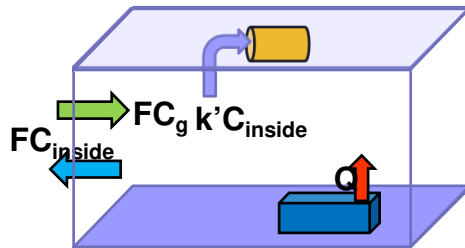
## funzionano...

- **A photocatalytic fan on indoor air**



18

## Dimensionamento di un device fotocatal.



### ■ given $k'$ for VOCs for a specific device

- $n_{ph} = k'/V_r$ 
  - number of volume exchanges due to the device (defined by law)

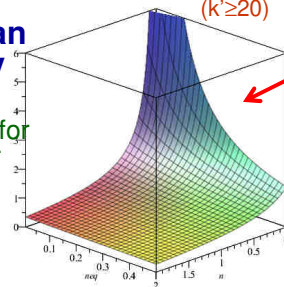
### □ $n_{ph}$ range

- 0.1 for a small room (10 m<sup>3</sup>) with high VOC conc. ( $k'=1$ )
- 0.5-1 for larger room (50-20 m<sup>3</sup>) and low VOC conc. ( $k' \geq 20$ )

### ■ the CSTR equation can be solved analytically $f(t)$

- simple example: model for ventilation with clean air AND photocat. purifier

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{n + n_{ph}}$$



example:  
no external  
ventilation, 2-3 h  
to reduce to half  
the internal  
concentration

19

## (4) sanificazione dell'aria

### ■ virus, batteri, funghi sono entità chimiche e biologiche complesse che vengono frequentemente trasportate nell'aria come componenti degli aerosol

- la loro rimozione avviene tipicamente tramite **processi di filtrazione**

#### ■ Abbattimento a singolo stadio

- Gli standard internazionali esistenti classificano i filtri in base alle loro efficienze di raccolta e penetrazione, come ad alta efficienza e a penetrazione ultra-bassa (EPA, HEPA e ULPA). Possono trattenere >99% ... 99,99% degli aerosol in un solo passaggio.
- L'uso di filtri diventa obbligatorio solo quando è richiesta una riduzione a singolo passaggio delle particelle sospese nell'aria (mascherine facciali...)

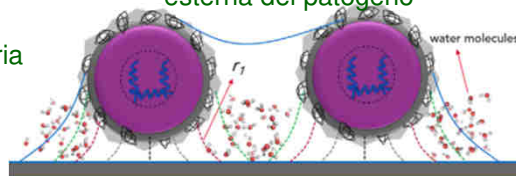
20

## sanificazione fotocatalitica dell'aria

- Riduzione continua della concentrazione in stato stazionario di contaminanti biologici (virus, batteri, funghi) negli ambienti interni — come per i composti organici volatili (COV) — **a livelli inferiori alla soglia critica pericolosa** per la salute
- **I purificatori d'aria fotocatalitici sono efficaci quando la superficie del catalizzatore mostra**
  - geometria del flusso d'aria interno del dispositivo adeguatamente ottimizzata.

### ■ Superidrofilicità

- La superficie del fotocatalizzatore si bagna in strato sottile
- **Cattura fisica**
  - **Intrappola efficacemente e «allarga» le gocce d'acqua, aumenta la velocità di evaporazione**
- **Inattivazione chimica**
  - **degradazione ossidativa dei costituenti organici e l'inattivazione di patogeni,, tramite specie (ROS) generate sotto illuminazione**
- **disidratazione della parte esterna del patogeno**



21

## Sporcamento di superfici

- **Le facciate degli edifici e le superfici esposte in ambienti altamente inquinati — come aree urbane dense o tunnel stradali — sono particolarmente soggette a contaminazioni da depositi untici o viscosi**
  - Le sostanze simili agli umici (HULIS) sono componenti principali del carbonio marrone che assorbe luce. Questi aderiscono fortemente ai substrati minerali ( $\text{Ca}^{2+}$  presenti nel calcestruzzo e in altri materiali cementizi) con i gruppi funzionali carbossilici ( $-\text{COOH}$ )
  - le parti idrofobiche di VOC interagiscono con altri composti non polari, favorendo l'intrappolamento di ulteriori particelle e polvere sospese nell'aria
- **Questi strati migliorano l'adesione della polvere ambientale e della fuliggine, riducendo progressivamente la qualità visiva ed estetica della struttura**
- **Ripristinare l'aspetto originale delle superfici contaminate è tecnicamente impegnativo e spesso richiede una manutenzione frequente e ad alta uso di risorse.**
  - Le procedure di pulizia convenzionali sono associate a notevoli svantaggi economici e ambientali, tra cui costi operativi elevati, consumo eccessivo d'acqua, notevoli esigenze di manodopera e potenziali rischi per la sicurezza, in particolare per edifici alti e grattacieli.

22

## (5) autopulizia

- **L'autopulizia è una proprietà intrinseca di alcuni materiali fotocatalitici, che consente la fotodegradazione di contaminanti organici depositati su superfici illuminate**
  - questa funzionalità preserva l'aspetto estetico degli elementi architettonici riducendo sostanzialmente
    - i requisiti di manutenzione
    - il consumo idrico associati alle operazioni di pulizia convenzionali
- **Meccanismo idrofilo = superidrofilicità**
  - Opposto al meccanismo superidrofobo—comunemente noto come effetto loto—in cui le superfici mostrano un'estrema repellenza all'acqua (angoli di contatto superiori a 150°) facendo sì che le gocce d'acqua mantengano una forma quasi sferica e «rotolino» via
  - l'auto-pulizia avviene tramite la degradazione ossidativa delle molecole organiche complesse, con conseguente decomposizione in specie più semplici e polari che possono essere **facilmente lavate via dall'acqua**

23

## autopulizia

- I materiali da costruzione dotati di funzionalità intrinseca di autopulizia offrono una soluzione altamente promettente e sostenibile nell'ambito dell'economia circolare
  - Minori costi operativi e domanda d'acqua
  - Preservazione dell'integrità estetica e funzionale a lungo termine delle superfici architettoniche
  - Mantenimento dell'elevata riflettanza solare iniziale di facciate e tetti
    - Isola calore urbano
- **disponibili in varie forme di materiali da costruzione, tra cui vetro antiappannamento, piastrelle ceramiche, cemento, vernici e rivestimenti**

24



## UNI and CEN norms

- **I dispositivi e materiali devono essere certificati secondo un metodo standard**
  - **Basati su CST reactor che fornisce CADR**
    - UNI EN 16980-1:2021 (*Fotocatalisi - Metodo di prova in flusso continuo - Parte 1: Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto (NO) in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici*)
    - UNI 11986 *Fotocatalisi - Metodi di prova a flusso continuo - Determinazione della capacità di abbattimento di materiali fotocatalitici e filtri per il toluene in aria*
    - UNI 11987 *Fotocatalisi - Metodi di prova a flusso continuo - Determinazione della capacità di abbattimento delle apparecchiature di purificazione fotocatalitica per i COV in aria*
  - *seguire presentazione seguente: Fotocatalisi e normazione: ultimi sviluppi C. Miramonti - UNI*

25