

STABILIZZAZIONE DI PRODOTTI VERNICIANTI FOTOCATALITICI

Luigi Campanella*¹, Raffaele Loggia² and Fabrizio Zuffranieri²

¹ L. Campanella, Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma.

² R. Loggia, F. Zuffranieri, Loggia Industria Vernici, Sabaudia (LT)

(E-mail: luigi.campanella@uniroma1.it , raffaele@loggia.it , f.zuffranieri@loggia.it)

Keywords: Fotocatalisi, Pitture fotocatalitiche, Antiossidanti, TiO₂

INTRODUZIONE

Lo sviluppo e la diffusione di fotocatalizzatori a base di Biossido di Titanio, hanno avuto nell'ultimo decennio, una significativa e crescente applicazione nei materiali da costruzione e nei prodotti decorativi utilizzati in edilizia, allo scopo di contrastare l'inquinamento ambientale esterno e migliorare la qualità dell'aria degli ambienti indoor.

Numerose ricerche, hanno dimostrato e documentato che il TiO₂ in forma nanometrica, fotostimolato opportunamente, è in grado di promuovere reazioni di decomposizione e ridurre significativamente la presenza di sostanze e microrganismi inquinanti. [1,2,3].

OBIETTIVI

Se da una parte i prodotti vernicianti fotocatalitici, hanno il vantaggio di essere più versatili, economici e di facile applicazione rispetto ai cementi ed alle malte cementizie, presentano di contro, il limite di essere poco stabili all'azione di fotodegradazione che il TiO₂ esercita all'interno del film nel quale è contenuto.

Il prematuro degrado dei prodotti vernicianti fotocatalitici, ed il conseguente distacco del film e successiva dispersione nell'ambiente di particelle di TiO₂, oltre a rappresentare un costo economico, pone alla comunità scientifica il problema di approfondire l'impatto che i materiali nanodimensionati, possono avere sull'uomo e sull'ambiente.

Scopo del presente studio, è stato formulare un innovativo prodotto verniciante fotoattivo, con elevata stabilità alla fotodegradazione indotta dal TiO₂.

Range di scansione	500 -5 000 cm
Picchi caratteristici	1 369 caratteristico del legante
	1 229 caratteristico legante
	1 733 caratteristico legante stretching C=O
	1 413 CaCO ₃

FIGURA 1

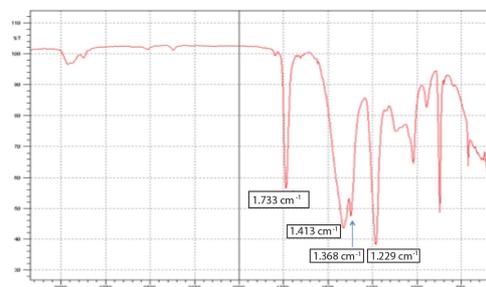


FIGURA 2

MATERIALI E METODI

Per la nostra ricerca è stato selezionato un legante a base di resine vinil-versatiche, ottenute dalla copolimerizzazione di monomeri di vinilacetato e vinil-versatato (Veo VA).

Le pitture viniliche sono per lo più emulsioni acquose, per cui il processo di asciugatura che porta alla formazione dei film pittorici a seguito della stesura del prodotto sul supporto si basa sull'evaporazione dell'acqua che porta all'avvicinamento delle particelle di polimero, le quali iniziano a deformarsi e durante il processo di coalescenza si compattano. Alla fine di questo processo si ottiene la formazione di un film pittorico solido, nel quale sono incluse anche le particelle di pigmento [].

Per contrastare la fotodegradazione indotta dal TiO₂, è stato utilizzato un sistema antiossidante costituito da una miscela di Tocoferoli incapsulati in Liposomi a diametro variabile.

Per ottimizzare la concentrazione disponibile degli agenti antiossidanti, i Liposomi sono stati trattati con Glicoli Polietilenici a diverso peso molecolare. Abbiamo quindi ottenuto un sistema antiossidante a rilascio controllato [].

RISULTATI E CONCLUSIONI

I prototipi formulati in laboratorio, sono stati applicati su supporti cementizi ed esposti all'esterno per 12 mesi e successivamente analizzati spettrofotometria FTIR-ATR secondo la norma tecnica ASTM D 3168-85[Fig.1,2]. Gli standards di riferimento utilizzati per verificare l'efficienza del sistema, erano costituiti dai formulati in esame, privi del sistema antiossidante.

Al termine del periodo di osservazione, i campioni formulati con il sistema antiossidante, mantenevano un aspetto pressoché inalterato mentre i campioni che ne erano privi, mostravano ingiallimento e macroscopiche aree di distacco e le concentrazioni di legante residuo, mostravano valori medi di 45% superiori rispetto a quelli presi come riferimento

1. BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004;
2. WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.
3. CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007.
4. THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.
5. ZUFFRANIERI F, *Idropittura battericida stabilizzata mediante utilizzo di antiossidanti a rilascio controllato*, I1120060009, 01.03.2008.

Stato dell'arte Fotocatalisi Loggia.

Attualmente sono disponibili in Italia prodotti nazionali ed internazionali fotocatalitici monovalenti, cioè tecnologie che utilizzano un solo fotocatalizzatore, e sistemi bivalenti che accoppiano al fotocatalizzatore principale, il Titanio Biossido, ioni metallici, prevalentemente di Ag;

la pittura foto catalitica Umana, così come la pittura Loggia a base silicati, soddisfa i requisiti prescritti dalle norme DIN 18 363, DIN EN 13 300, e DIN 4101, la pittura foto catalitica Umana;

Dalle ricerche condotte da Loggia Industria vernici, è stato rilevato che che man mano che veniva enfatizzata l'attività foto catalitica, il film di pittura che conteneva l'elemento foto attivo si degradava rapidamente, perché veniva foto degradata dal catalizzatore stesso.

Abbiamo quindi messo a punto un sistema originale chiamato SARC che impedisce la degradazione della pittura e ne lascia intatte le capacità foto attive.

Questo studio è stato brevettato nel 2008.

Alla fine del 2013 è stata stipulata una convenzione di ricerca tra Loggia Industria Vernici, Centro Interdipartimentale per le Scienze Applicate alla Protezione dell'Ambiente e dei Beni Culturali dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza" e parco scientifico tecnologico lazio meridionale. per un Progetto di Ricerca e Sviluppo

Dal titolo "Caratterizzazione ed applicazione industriale di catalizzatori minerali, non fotosensibili, in prodotti vernicianti fotocatalitici"

Questo progetto di ricerca è finalizzato al potenziamento della proprietà fotocatalitica del biossido di titanio, in sistemi vernicianti, per ridurre la contaminazione chimica e microbiologica ambientale, accoppiandolo a sostanze complesse di natura minerale che siano in grado di garantire l'attività catalitica ed antibatterica anche in condizioni di scarsa luminosità.

Il limite dei sistemi illustrati è rappresentato dalla scarsa attività di principi attivi in assenza di fotostimolazione.

Il sistema adottato da Loggia Industria Vernici, ha la capacità di essere attivo anche in assenza di fotoni, accoppiando al principio attivo tradizionale, delle sostanze a base di ciclosilicati attivi anche in assenza di luce.

La ricerca condotta nasce dalle necessità della Loggia Industria Vernici di verificare le prestazioni nel tempo di un prodotto verniciante a base di biossido di titanio e le funzionalità che ne derivano dal suo impiego. Numerosi studi dimostrano che parametri ambientali, quali la temperatura, l'umidità, la quantità di ozono nell'aria e la luce, giocano un ruolo molto importante nel processo di invecchiamento e di degrado di un prodotto verniciante. È noto che, nel caso di pitture, i fattori ambientali interagiscono con il legante e con i pigmenti di cui sono composte.

Questo progetto di ricerca è finalizzato al potenziamento della proprietà fotocatalitica del biossido di titanio, in sistemi vernicianti, per ridurre la contaminazione chimica e microbiologica ambientale, accoppiandolo a sostanze di natura silicea che siano in grado di garantire l'attività catalitica ed antibatterica anche in condizioni di scarsa luminosità.

Al fine da garantire la stabilità del legante il prodotto verniciante viene addizionato con un composto antiossidante che frena l'azione di decomposizione che il TiO_2 , o un altro catalizzatore, avrebbe sul legante. Tuttavia una concentrazione eccessiva di antiossidante frenerebbe l'azione del TiO_2 limitandone le prestazioni sotto i diversi aspetti sopra citati.

Al fine da ottimizzare la concentrazione di antiossidante, le diverse prove sono state condotte utilizzando diversi dosaggi di antiossidante a parità di contenuto di catalizzatore (TiO_2 o minerale ionizzante) e contenuto di legante.

E' stato verificato l'evolversi delle suddette prestazioni nel tempo, mediante un processo di invecchiamento accelerato simulato all'interno di una camera a raggi UV. L'obiettivo finale è quello di realizzare una vernice fotocatalitica che esplichi azione antibatterica nei punti nascosti, non irraggiati da luce, i quali sono al momento non coperti da protezione poiché l'azione del TiO_2 è limitata se non assente.

Per il raggiungimento di tali obiettivi si intende caratterizzare il prodotto verniciante a base di TiO_2 in termini attività catalitica, antibatterica e capacità di rimozione di inquinanti, senza compromettere la stabilità del legante nel prodotto.

Unitamente verrà verificata la prestazione di un additivo diverso dal TiO_2 a base di ionizzanti minerali che, aggiunti al prodotto, garantiscono prestazioni maggiori, di quelle acquisite sul prodotto a base di TiO_2 in termini di attività catalitica, stabilità del legante e capacità antibatterica anche in condizioni di scarsa luminosità.

- Loggia Industria Vernici si è occupata di preparare e fornire il prodotto base TiO_2 tal quale e addizionato ai 2 livelli di antiossidante definiti a CIABC steso su provini in vetro e a Pa.L.Mer sia in forma liquida che steso su provini in vetro
- CIABC ha provveduto alla misura dell'attività catalitica del prodotto base TiO_2 (tal quale e addizionato a 2 livelli di antiossidante) e alla selezione di 2 cicli di invecchiamento distinti (i risultati di tale sperimentazione sono documentati nella relazione trasmessa dal Prof. Campanella alla Loggia Industria.

- Pa.L.Mer si è occupato dell'ottimizzazione e della messa a punto dei metodi relativi alla stabilità del legante, le prove microbiologiche e l'abbattimento delle sostanze organiche.

Di seguito vengono discusse le tecniche analitiche ed i risultati derivanti dalle attività svolte in Pa.L.Mer legate alla prima fase.

PARTE SPERIMENTALE

DOSAGGIO DEL LEGANTE

Al fine di poter verificare la stabilità del legante presente nel prodotto al variare del contenuto di antiossidante a seguito dell'invecchiamento, si è resa necessaria la messa a punto di una metodica analitica che fosse in grado di dosare il legante contenuto nel prodotto rende necessario mettere a e di poter

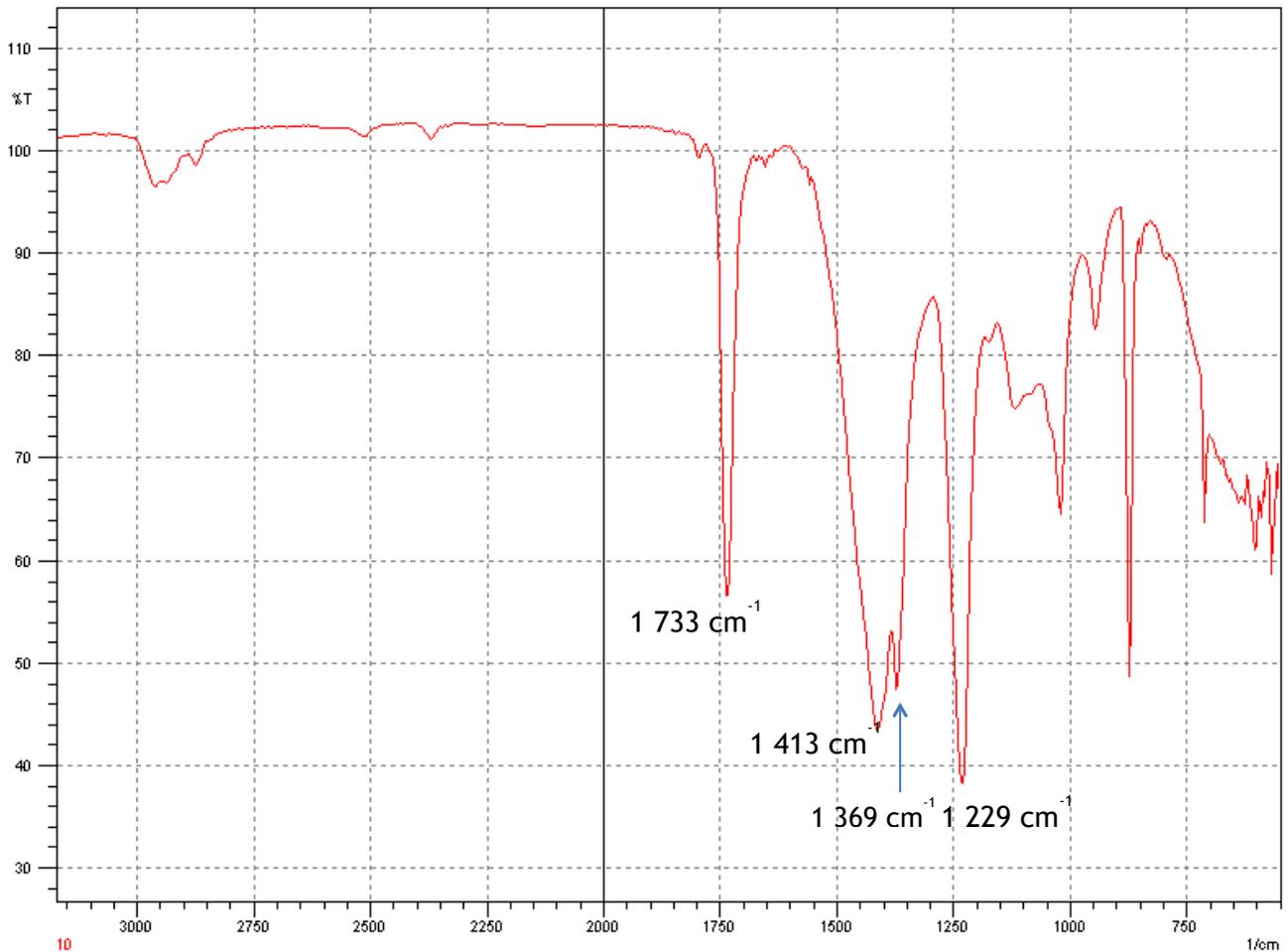
Dopo attenta ricerca bibliografica¹ il miglior compromesso tra opportuna sensibilità e disponibilità strumentale la scelta è ricaduta sull'analisi in spettrofotometria FTIR-ATR secondo la norma tecnica ASTM D 3168-85.

La strumentazione utilizzata per lo studio di questo aspetto è uno spettrofotometro Shimadzu Modello IR-Affinity-1, l'acquisizione dello spettro viene eseguita in modalità ATR sottoponendo ad analisi il prodotto steso su provino in vetro 26x76 mm. Il range di scansione utilizzato in fase di sperimentazione va da 5 000 a 500 cm⁻¹, ma è prevista una riduzione di tale range nelle successive fasi dello studio.

A titolo di esempio si riporta lo spettro di assorbimento FTIR-ATR ottenuto dal prodotto verniciante scelto come prodotto base, contenente il 10% di legante (vinil versatato), il 1% di antiossidante e lo 0,5 % di TiO₂.

¹ KLAUSMEYER P.A., ALBERTSON R.P. ET ALII, Analysis and treatment of painting by Kees Van Dongen: FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials, 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG), Vienna, 26-29 Marzo 2008, pp.151-162.

Figura 1 - Spettro FTIR-ATR del prodotto contenente un'aggiunta di legante pari al 10 % di legante:



In tabella vengono riassunte le condizioni strumentali e analitiche comprensive dei picchi di assorbimento riconosciuti come caratteristici del composto in esame

Range di scansione	$500 - 5\,000 \text{ cm}^{-1}$
Picchi caratteristici	$1\,369$ caratteristico del legante
	$1\,229$ caratteristico legante
	$1\,733$ caratteristico legante stretching C=O
	$1\,413$ CaCO_3

Tale tecnica si è rivelata ottimale per diversi aspetti:

- 1) il campione steso su provino non necessita di pretrattamento questo rende l'analisi più riproducibile poiché le operazioni di pretrattamento sono pressoché nulle;

- 2) La tecnica consente una veloce scansione e questo si traduce in una notevole riduzione dei tempi analitici

MONITORAGGIO ABBATTIMENTO SOSTANZE INQUINANTI

Successivamente si è passati alla messa a punto del metodo di monitoraggio necessaria per la verifica della capacità del prodotto nell'abbattimento di eventuali inquinanti nel tempo.

Per questo studio sono state scelte 3 specie inquinanti persistenti non volatili con le quali è stato drogato il prodotto a 2 livelli di concentrazione (5 e 25 mg/kg).

L'estrazione dei 3 inquinanti dalla matrice è stata condotta con una miscela 1:1 (v:v) di acetone:esano in ragione di 25 mL ogni 10 g di prodotto. L'estrazione è stata condotta in un estrattore con solvente Marca CEM, modello MARS 240/50. Una volta raccolto l'estratto è stato portato a secco in rotavapor della Buchi Modello R 200 e ripreso con 1 mL di miscela estraente.

Una volta filtrato l'analisi dei 3 composti è stata condotta in GC-MS

I parametri analitici sono di seguito descritti:

Strumento: Agilent technologies Mod.7890A.

Volume iniezione= 1 μ L;

Splitless 1 min (50mL/min);

Temp=250°C;

Flusso costante= 0,9 mL/min;

Colonna GC: Utilizzare HP-5 MS da 30m ID 0,25 mm 0,25 μ m.

RAMPA:

T (°C)	Hold (min)	Gradiente di T (°C/min)
40	1	10
100	0	15
210	1	5
310	8	--

Condizioni Detector

MSD: Agilent 5975C; Sorgente T=230°C; Quad T=150°C; Trasferline T=280°C; Solvent delay= 3min; Full scan = 50-360 amu; Sorgente ad impatto elettronico EI.

In queste condizioni si sono osservate % di recupero, per tutti gli analiti, ad entrambe le concentrazioni sperimentate, tra il 80 ed il 110 %.

MONITORAGGIO CAPACITÀ ANTIMUFFA

La tecnica scelta per tale verifica è molto simile ai challenge test, ossia ai test microbiologici che vengono impiegati per la verifica nel tempo della stabilità microbiologica di un prodotto cosmetico (stoccaggio e uso).

Il test prevede la contaminazione del prodotto con microrganismi di diversa specie e la successiva valutazione della variazione di carica microbica mediante il conteggio in piastra del numero dei germi vivi ad intervalli di tempo regolari per un periodo di tempo fissato.

Come in un prodotto cosmetico, la capacità di difesa del prodotto dall'aggressione microbica verrà verificata in base all'osservazione della riduzione di carica microbica nel tempo.

Tale verifiche verranno condotte sul prodotto a base di TiO₂ contenente diverse concentrazioni antiossidante e sottoposto ad invecchiamento; ciò con lo scopo di stimare l'influenza dell'antiossidante e del tempo sulle prestazioni antimuffa dello stesso.

Le fasi procedurali consistono in:

- Preparazione dei microrganismi per l'inoculo
- Conta microbica preliminare sui campioni da esaminare
- Inoculo dei campioni
- Controlli ad intervalli prestabiliti della sopravvivenza dei microrganismi
- Valutazione dei risultati

Dovendo testare le capacità antimuffa è stato scelto, come microorganismo per l'esecuzione del test, l'*Aspergillus niger* per la sua tendenza ad attecchire sui muri umidi.

Come terreni colturali verranno utilizzati i seguenti o simili:

- Tryptone Soya Broth (TSB) per la preparazione delle sospensioni microbiche dei ceppi standard utilizzati;
- Tryptone Soya Agar (TSA) per il metodo di semina in inclusione in piastra Petri.

Il prodotto inoculato viene conservato a temperatura ambiente e al buio per tutta la durata del test.

La determinazione dell'UFC/gr viene eseguita al momento dell'inoculazione del microorganismo (tempo 0) e dopo ad intervalli di tempo regolari.

RILEVAZIONE DELL'ATTIVITA' FOTOCATALITICA DI CATALIZZATORI MINERALI, NON FOTONSENSIBILI, IN PRODOTTI VERNICIANTI FOTOCATALITICI ANTE E POST INVECCHIAMENTO.

Nell'ambito del progetto: "Caratterizzazione ed applicazione industriale di catalizzatori minerali, non fotosensibili, in prodotti vernicianti fotocatalitici", ci proponiamo di constatare l'attività fotocatalitica di alcuni campioni di prodotti vernicianti fotocatalitici e di verificare la persistenza o l'eventuale perdita di attività fotocatalitica, a seguito di invecchiamento. L'invecchiamento in due modi diversi:

- attraverso irraggiamento prolungato con radiazione UVA al fine di simulare l'azione esercitata nel tempo, dai raggi solari;
- attraverso immersione in una soluzione di NaCl 0,05 M allo scopo di simulare l'azione delle piogge a contenuto ionico;

Il metodo utilizzato per monitorare l'attività catalitica dei campioni, ripreso da un brevetto del prof. Campanella e altri, consiste in misure di forza elettromotrice attuate tra una porzione di superficie irradiata e quindi fotoattiva e una porzione di superficie, schermata contro la radiazione, dello stesso campione.

In effetti viene misurata la variazione di forza elettromotrice prodotta dall'irraggiamento della parte esposta fino al raggiungimento di un plateau.

I valori relativi alle misure saranno dunque riportati come variazione di forza elettromotrice. Tale variazione si produce in un certo tempo e con un andamento del tipo riportato in seguito:

$$\Delta V = \Delta V_f - \Delta V_i$$

Le fasi e le conclusioni della ricerca, contenute nella relazione allegata, evidenziano le capacità antibatteriche ed antinquinanti dei prodotti foto catalitici Loggia anche in assenza di luce e nel contempo ne verificano la stabilità e durata più elevata rispetto a prodotti della medesima classe.

Questo studio è stato presentato I° Congresso della Chimica Innovativa, Verde e Sostenibile PLANET GREEN CHEM nel Maggio 2015.