

FOTOCATALISI E VIRUS: si può combattere il CORONAVIRUS con la tecnologia e il sole ?

Cosa è la fotocatalisi? Come può essere sfruttata per fini igienizzanti? E' attiva nei confronti dei virus? Facciamo il punto aggiornandolo alla situazione di pandemia creata con il sopravvento del COVID-19. Una breve trattazione di come si possono funzionalizzare superfici e prodotti da costruzione per ottenere risultati efficaci per migliorare le condizioni ambientali in cui ci troviamo.

LA FOTOCATALISI PER L'AMBIENTE

La fotocatalisi stata proposta storicamente per soluzioni di "self-cleaning" nell'edilizia (mantenimento della pulizia delle superfici), ma soprattutto 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, piastrelle ceramiche) [1-5]. E' stata anche ampiamente studiata la fotocatalisi in sistemi acquosi, contenenti inquinanti o altre sostanze chimiche, oltre a microorganismi. In misura minore, è stata data una valenza più commerciale ed applicativa alle caratteristiche fotocatalitiche degli stessi materiali e delle superfici che, in condizioni ottimali di utilizzo, possono dare un contributo in certi casi significativo anche in termini di abbattimento di microorganismi biologici più o meno complessi. Molti studi di disinfezione fotocatalitica con TiO_2 hanno riguardato batteri e funghi, pochi i virus.

Il biossido di titanio (TiO_2) in presenza di luce ultravioletta (UV) produce un forte effetto ossidativo e può quindi essere usato come disinfettante fotocatalitico. Sebbene siano stati riportati molti studi sull'inattivazione fotocatalitica di batteri, pochi studi hanno affrontato l'inattivazione di virus.

Le infezioni virali sono malattie contagiose diffuse del tratto respiratorio acuto che causano mortalità significative, in particolare nei pazienti anziani e immunocompromessi. Il mondo si trova attualmente ad affrontare una minaccia significativa causata da un nuovo tipo di coronavirus denominato COVID-19 dalla Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) [6-7]. Molti centri di ricerca stanno studiando le modalità di contagio del virus fra umani, che riguardano anche le possibilità che il virus si trasmetta con contatto virale diretto/indiretto con secrezioni respiratorie o attraverso il contatto di superfici di materiali contaminati con gocce cariche di virus. Come tutti i virus finora studiati, è stato già dimostrato che il COVID-19 sopravvive su diverse superfici ambientali per diverse ore e forse per giorni, per cui può essere trasferito dalle mani alle superfici e viceversa. Pertanto, per prevenire l'infezione è necessario pulire e disinfettare accuratamente le superfici dei materiali.

Con questo documento si intende fare il punto sugli effetti derivanti dall'utilizzo di soluzioni fotocatalitiche nei confronti dei virus e proporre alcune soluzioni tecnologiche attuabili.

I VIRUS: MICROORGANISMI SEMPLICI, INVISIBILI, PERICOLOSI

Le strutture biologiche o microorganismi esistenti hanno una complessità cellulare che sostanzialmente varia in funzione della loro dimensione, Figura 1.

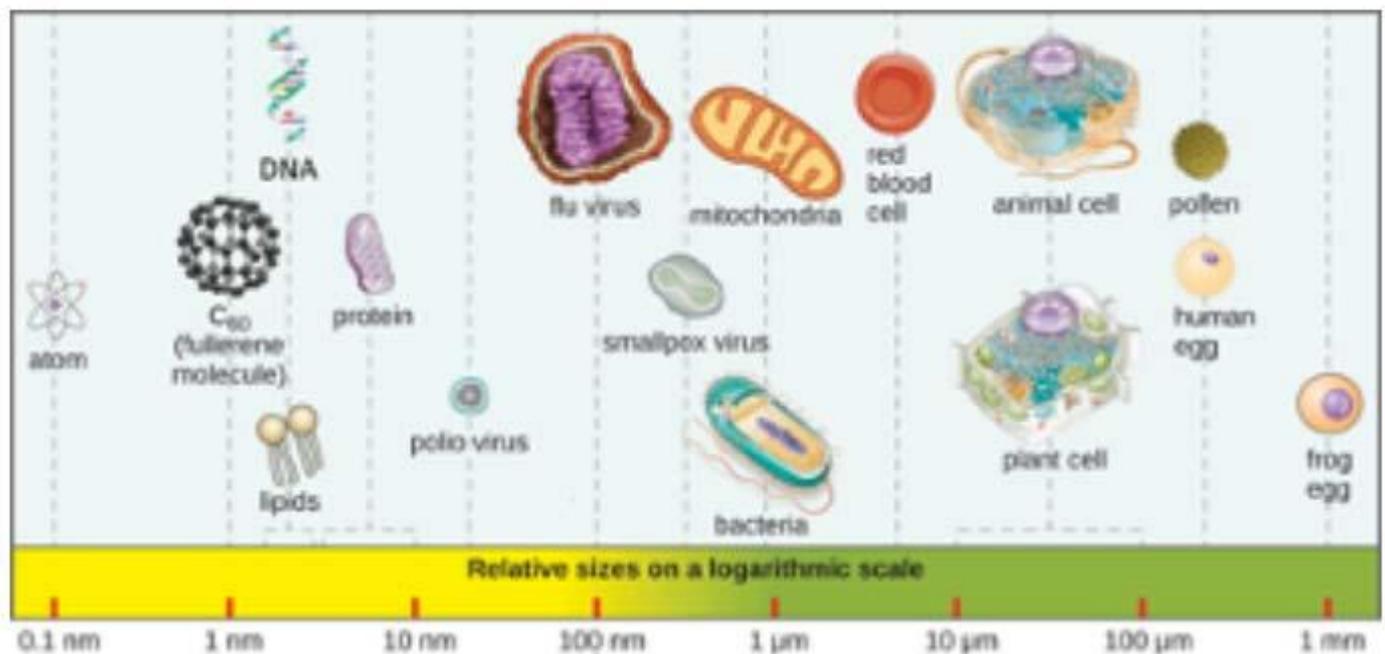


Figura 1 – Dimensioni di microorganismi e cellule in scala nano, micro e millimetrica

Ad esempio, i virus sono estremamente piccoli, di dimensioni submicroniche, visibili solo al microscopio elettronico, costituiti da materiale genetico (DNA o RNA) racchiuso in un involucro di proteine (capside) e, spesso, anche in una membrana più esterna costituita da fosfolipidi (un tipo di grassi) e proteine, detta pericapside, Figura 2 [6-7]. I virus non sono in grado di riprodursi (replicarsi) autonomamente e possono farlo esclusivamente all'interno delle cellule dei tessuti bersaglio dell'organismo, causandone la distruzione o, per alcuni virus particolari, la trasformazione in cellule tumorali. La resistenza dei virus nell'ambiente è relativamente bassa, anche se alcuni virus (ad esempio alcuni virus

respiratori proprio come i coronavirus) possono sopravvivere più a lungo, in funzione delle condizioni ambientali locali e del tipo di substrato su cui vanno a depositarsi.

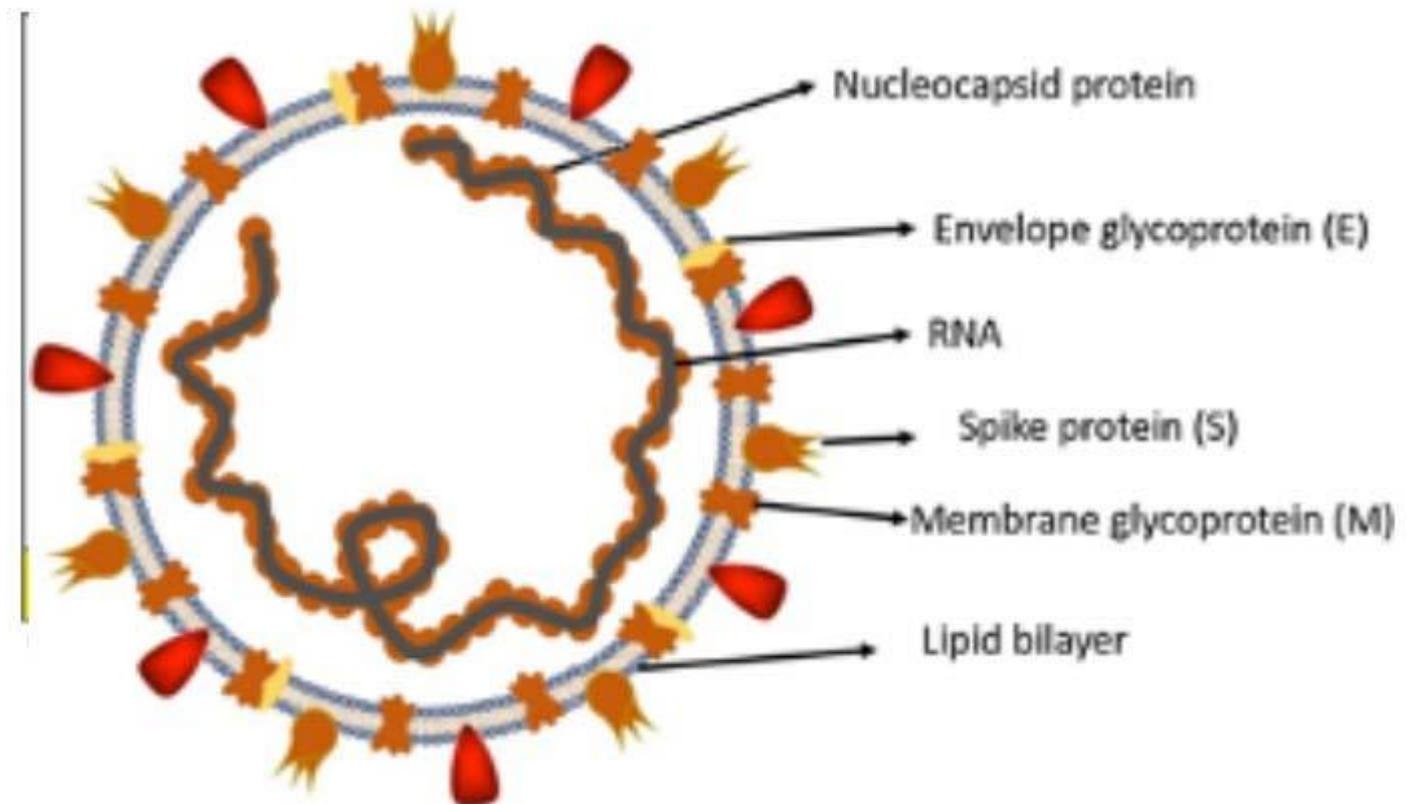


Figura 2. Struttura semplificata di coronavirus [6]

Nel caso particolare del coronavirus COVID-19, le dimensioni sono state individuate attorno ai 0,06-0,15 μm , simili a quelle della SARS COV-2 [6-7].

Le particelle virali possono restare nell'ambiente come aerosol secondario, ma per lo più si depositano sotto forma di goccioline [8]: se più grandi di 100 micron, da una altezza di 2 metri si depositano sulle superfici piane in 3-6 secondi e giungono orizzontalmente a circa 1 metro e mezzo di distanza, poi evaporano rapidamente, si essicano e diventano materiale solido. Questo materiale raggiunge la dimensione di 2-3 micron ed è stato dimostrato che si tratta di un aerosol biologico secondario risolleavabile ed inalabile. [8].

Non è chiaro come si sviluppi il meccanismo di formazione dell'aerosol in presenza di particelle solide (PM) di differente composizione chimica ed origine, certo è che si ha a che fare con una situazione di particelle contenenti virus sospese in aria e di particelle che si depositano sulle superfici sia all'esterno che all'interno di edifici. Le condizioni meteorologiche locali (temperatura, umidità e velocità dell'aria) rendono la situazione molto complessa da comprendere e quindi gestire [8]. Nello studio citato si definiscono

anche dei tempi di sopravvivenza delle particelle di virus sulle superfici di alcuni materiali (rame, plastica e cartone), ma nel lavoro non sono compresi altri materiali da costruzione che sono presenti negli edifici, anche in grandi proporzioni (es. calcestruzzo, vetro, ceramica). Uno studio analogo era stato eseguito ad esempio anche per il coronavirus 229E (HuCoV-229E) [9].

LA FOTOCATALISI, IN SINTESI

La tecnologia della fotocatalisi [1, 2, 3] si basa sull'attivazione in superficie, in presenza di luce, di un composto detto appunto fotocatalizzatore, in grado di generare dei radicali e dei composti reattivi che vanno ad interagire con organismi o sostanze chimiche presenti nell'ambiente, che possono venire a contatto con la superficie fotocatalitica in modo diretto (per deposizione) o per vicinanza (nello strato laminare di aria vicino alla superficie, che possiamo definire come zona di interfaccia), Figura 3.

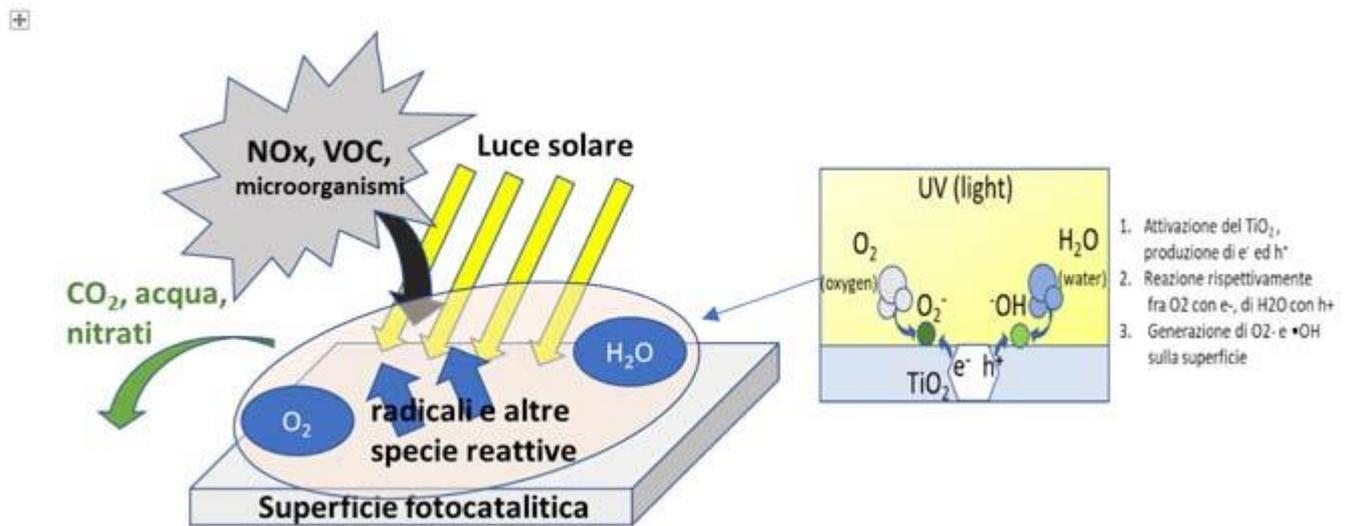


Figura 3 – Schema di meccanismo della fotocatalisi

Occorre quindi mettere subito in evidenza i quattro elementi indispensabili perché si attivi la reazione: (foto)catalizzatore, luce (solare), ossigeno ed umidità. Ognuno di questi elementi deve essere messo nelle condizioni tali da poter fare la sua parte, cioè ad esempio quantità e tipo di fotocatalizzatore, quantità e tipo di luce irradiante la superficie, percentuali di umidità relativa sulla superficie fotocatalitica.

La reazione di fotocatalisi sarà tanto più efficace quanto maggiore il tempo di contatto fra superficie attiva e sostanza da aggredire, e quindi essa sarà più efficace quando si ha la sostanza depositata sulla superficie, piuttosto che quando la sostanza stessa circola nell'atmosfera circostante sotto forma di gas, particella sospesa o aerosol (reazione solido-gas).

I fotocatalizzatori classici sono rappresentati da composti metallici quali il biossido di titanio (TiO_2 , il più attivo e più utilizzato, in forma anatasio e rutilo), ossidi di metallo o solfuri come ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 e SnO_2 . Tutti questi composti sono attivi nella banda di luce UV, normalmente attorno ai 370 nm. Vi sono anche dei fotocatalizzatori a base di TiO_2 anatasio, ma dopati con elementi chimici o ossidi [1, 10-11], quali ad esempio carbonio (C), azoto (N), tungsteno (W), ferro (Fe), Argento (Ag), rame (Cu), Manganese (Mn), che sono attivi in luce visibile (banda di assorbimento superiore ai 400 nm). Più recentemente, sono stati proposti anche il nitruro di carbonio grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) [12-13] ed il TiO_2 modificato con grafene [14].

L'attivazione del fotocatalizzatore avviene con luce solare o meglio, come nel caso più comune del biossido di titanio (TiO_2), con la componente UV dello spettro solare che corrisponde al 10-15% dello spettro totale, del quale solo un 5-8% arriva sulla superficie terrestre sotto forma di radiazione UV-A (95%) e UV-B (5%), Figura 4.

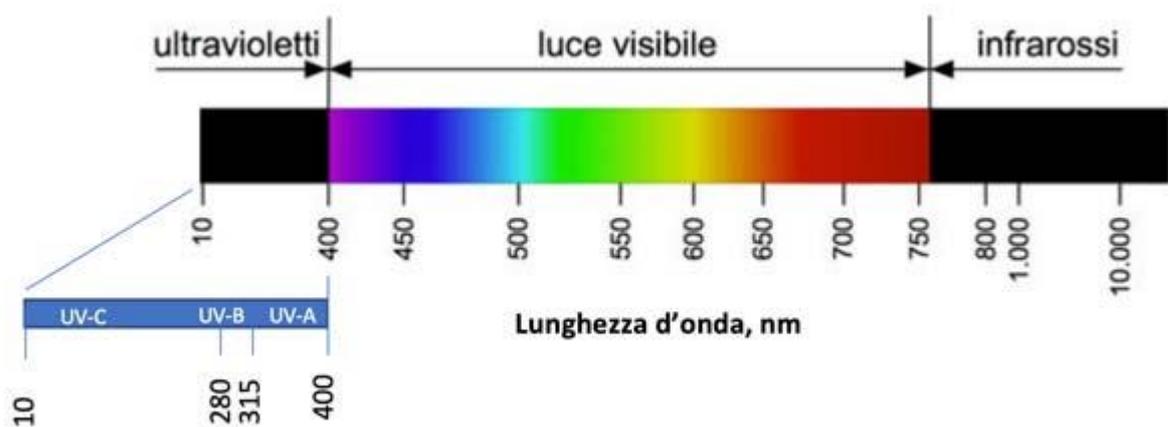


Figura 4 – Spettro luce solare

Proprio la componente UV-A che raggiunge la superficie terrestre può essere sfruttata per la tecnologia della fotocatalisi.

Nel caso di ambienti indoor, è invece importante che sia disponibile una quantità adeguata di luce UV proveniente dall'esterno – a meno che non si utilizzino differenti fotocatalizzatori attivi in luce visibile – oppure elementi illuminanti che integrano e rafforzano la radiazione luminosa proveniente dall'esterno.

FOTOCATALISI E MICROORGANISMI

E' stato provato che la fotocatalisi può indurre una degradazione nel caso di composti semplici (proteine e DNA), un effetto inibitore nel caso dei virus e dei batteri, un effetto anti-cancerogeno nel caso di cellule più complesse, Figura 5, addirittura nei riguardi dei pollini e delle spore che provocano allergie [15].

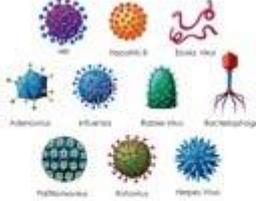
Obiettivo	 Composto organico a basso peso molecolare	 Macromolecole (proteine, DNA)	 Virus	 Batteri	 Cellule
Effetto della fotocatalisi con TiO2	Degradazione	Degradazione	Degradazione	Effetto batteriostatico ed antibatterico	Effetto anti-cancerogeno

Figura 5 – Effetti della fotocatalisi su organismi molto semplici

Gli studi relativi alla trasformazione di virus tramite fotocatalisi sono stati eseguiti in ambiente acquoso o comunque liquido [16-19] oppure con metodo di contatto diretto organismo/superficie [1, 20-23] e si può parlare di due livelli di attacco fotocatalitico:

1. FOTOINATTIVAZIONE o FOTODISATTIVAZIONE con effetto risultante DISINFETTANTE
2. DECOMPOSIZIONE/UCCISIONE delle cellule virali con effetto risultante STERILIZZANTE

Il meccanismo di inattivazione dei virus mediante fotocatalisi è ancora da chiarire in modo definitivo, pur essendo già stata dimostrata l'efficacia del sistema con prove di laboratorio, utilizzando numerosi tipi di microorganismi ed avendo anche quantificato il risultato pressoché completo dell'attacco [16-18, 20-22].

Questo sembra venga avviato sulle particelle di virus attraverso il loro adsorbimento sulle superfici del catalizzatore seguita dall'attacco al capsido proteico e ai siti di legame dei virus (attacco diretto di tipo Redox). Secondo altre fonti, il comportamento di inattivazione dei virus è mediato da radicali ossidrilici $\cdot\text{O}_2^-$ e $\text{OH}\cdot$ o anche (ed in aggiunta) da Specie Reattive dell'Ossigeno (ROS) come $\cdot\text{O}_2^-$, OH^- , H_2O_2 , $\cdot\text{HO}_2$ e libere nella fase massa e non da quelle legate alla superficie del catalizzatore, Figura 6 [1]. Il meccanismo di successiva decomposizione comporta il degrado della parete cellulare e della membrana citoplasmatica, sempre a causa della produzione di specie reattive dell'ossigeno (ROS). Questo inizialmente porta alla fuoriuscita del contenuto cellulare, quindi alla lisi cellulare e fino ad una completa mineralizzazione dell'organismo.

L'uccisione è tanto più efficace quanto vi è il più stretto contatto tra il virus e il catalizzatore.