

FOTOCATALISI E VIRUS

Gian Luca Guerrini

gl.guerrini@outlook.com

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 consecrezioni 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. 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.

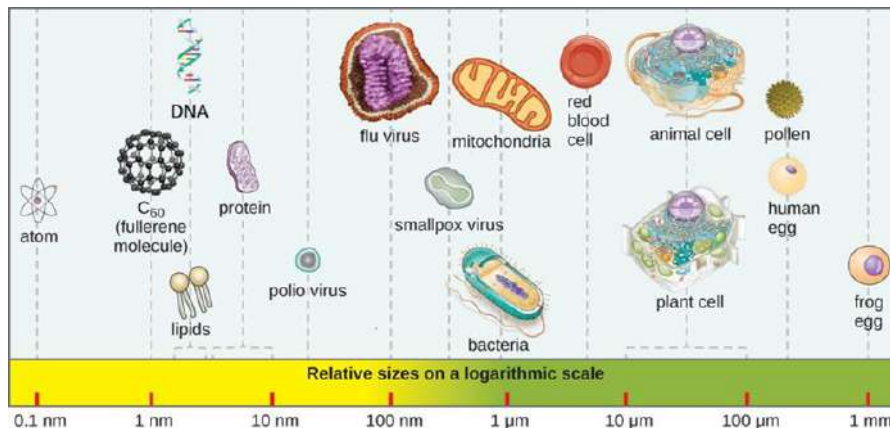


Figura 1 – Dimensioni di microorganismi e cellule in scala nano, micro e millimetrica

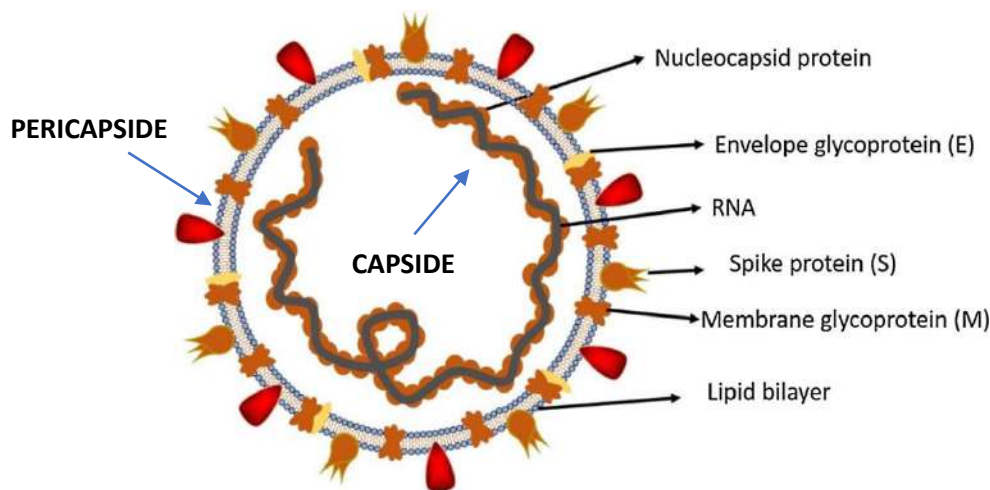


Figura 2. Struttura semplificata di coronavirus[6]

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 essiccano 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 risollelabile 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 metereologiche 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.

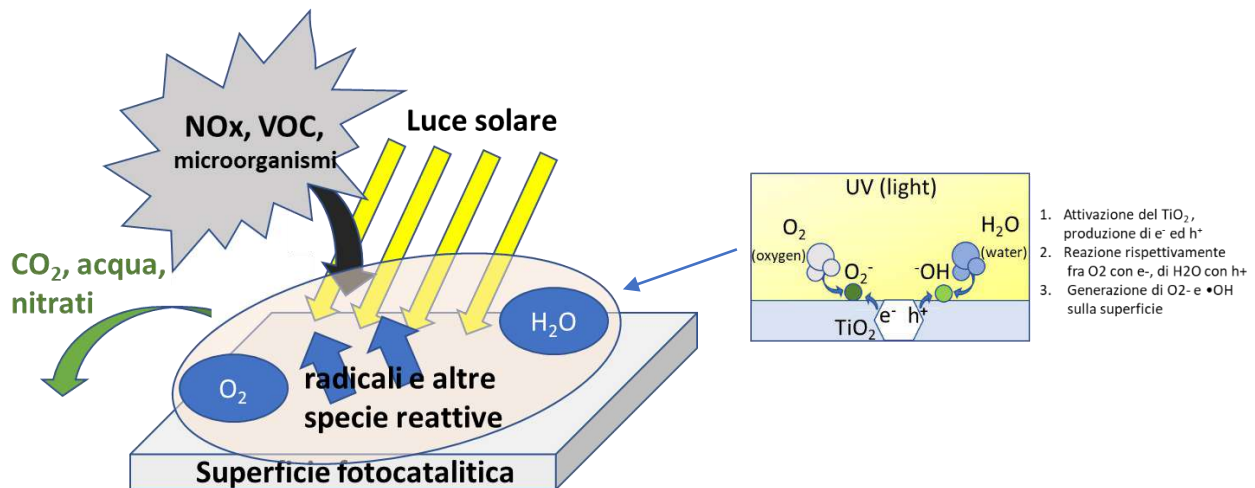


Figura 3 – Schema di meccanismo della fotocatalisi

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), carbonio (C), 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 nitrato di carbonio grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) [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.

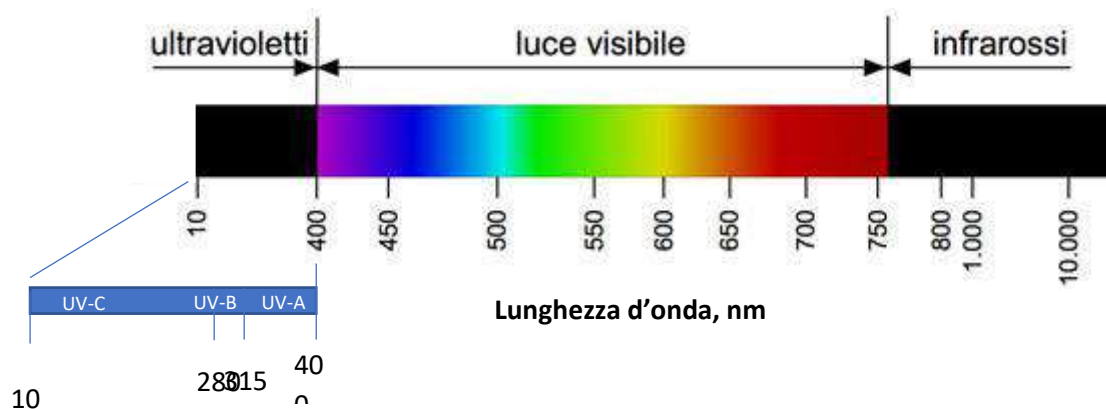


Figura 4 – Spettro luce solare

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].



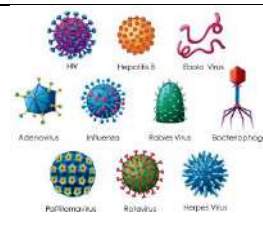
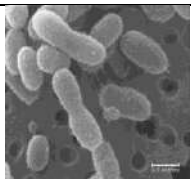

Obiettivo	 Composto organico a basso peso molecolare	 Macromolecole (proteine, DNA)	 Virus	 Batteri	 Cellule
Effetto della fotocatalisi con TiO2	Degradazione	Degradazione	Degradazione	Effetto batteriostatico ed antibatterico	Effetto anti-cancerogeno

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. FOTONATTIVAZIONE 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 microrganismi 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 $\bullet\text{O}_2^-$ e $\text{OH}\bullet$ o anche (ed in aggiunta) da Specie Reattive dell'Ossigeno (ROS) come $\bullet\text{O}_2^-$, $\text{OH}\bullet$, H_2O_2 , $\text{HO}_2\bullet$ 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.

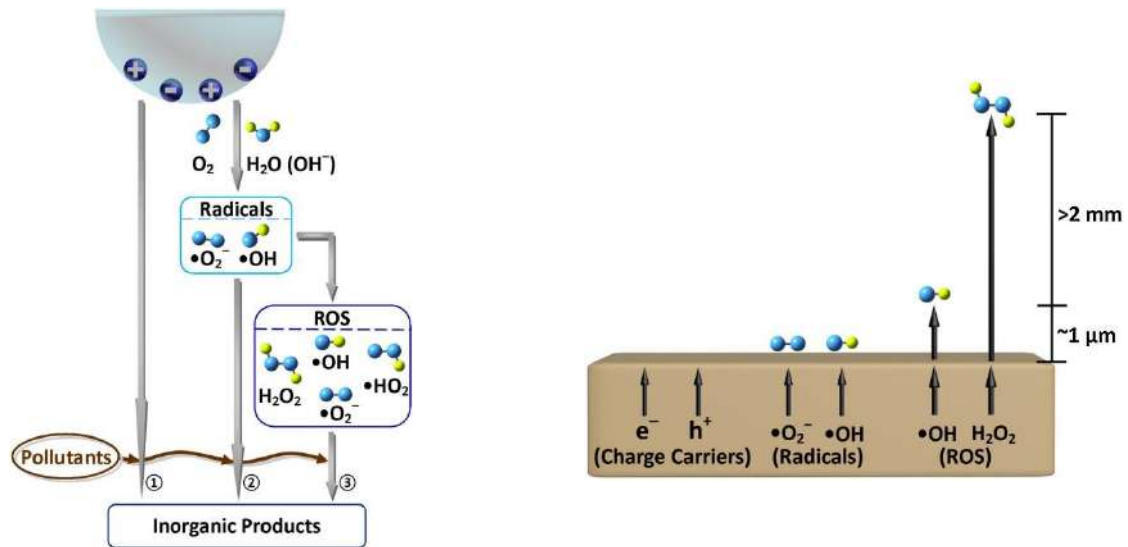


Figura 6 – Meccanismo di produzione e azione delle specie reattive dell'ossigeno (ROS) [1]

Pur dovendo tener conto delle condizioni ambientali all'interfaccia, le specie reattive hanno un raggio di azione che può arrivare a 2 mm dalla superficie attiva, Figura 6 [1].

Sfruttando questa opportunità, è quindi possibile adottare soluzioni con effetto disinfettante all'interno di locali pubblici molto frequentati ed in particolar modo negli ospedali dove, come si può vedere nella Figura 7, si riscontrano presenze di numerosi patogeni aerodispersi, soprattutto virus di dimensioni particellari molto ridotte [24-25].

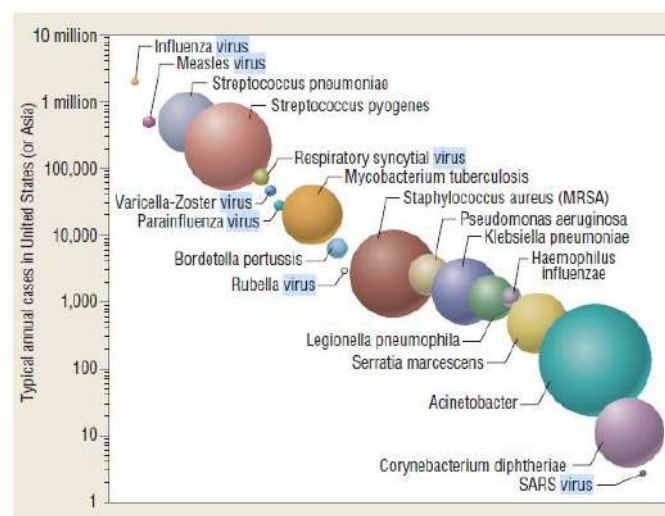


Figura 7. Principali agenti patogeni nosocomiali presenti nell'aria. Le sfere rappresentano la dimensione relative dei microbi [24]

L'IMPORTANZA DI AVERE UNA SUPERFICIE ATTIVA ED "AGGRESSIVA"

La superficie fotocatalitica che si sfrutta per la reazione è quindi costituita da una matrice o substrato che contiene particelle del fotocatalizzatore omogeneamente disperse, oppure da un film sottile di rivestimento che ricopre completamente il substrato (es. con tecnologia sol-gel). La superficie di materiali può essere ulteriormente modificata, per incrementare l'effetto degradativo. Ad esempio, è stato dimostrato che l'attività di uccisione di microrganismi può essere ulteriormente potenziata dalla presenza contemporanea di altri agenti antimicrobici, ad esempio silici e sostanze vetrose contenenti ioni rame (Cu^+ e Cu^{2+}) e argento (Ag^+), oppure prodotti che contengono argento metallico complessato (argento colloidale), che agiscono come ulteriore serbatoio di sostanze attive in grado di attaccare i microrganismi [20, 26-27]. Non tutti i materiali sono idonei per questa applicazione, perché entra in gioco la stabilità chimica degli agenti a contatto con la superficie o la matrice ove sono inseriti. Essi hanno stabilità chimica su materie plastiche, fibre e tessuti e metalli (valori di pH pressoché neutro), ma non nel caso dei materiali cementizi (che hanno una alta basicità) [28]. Si deve anche tenere presente che la loro durata e la loro efficacia nel tempo sono limitate, trattandosi fisicamente di composti a lento rilascio di ioni reattivi.

D'altra parte, l'acidità o basicità della superficie possono essere determinanti per favorire o meno la disattivazione di un virus [29-31]. In particolare, è stato osservato [29] che il virus della SARS-CoV è rapidamente disattivato dopo 1 ora, per elevati valori di pH (>12) del sistema. Risultati analoghi sono stati pubblicati da altri ricercatori [30-31], anche se viene dichiarato che la velocità di disattivazione (sempre abbastanza elevata) dipende dal tipo di virus che si considera [31]. La proprietà di inibizione da parte dei materiali cementizi è stata anche dimostrata nei confronti di microrganismi di complessità molecolare maggiore (batteri) [28].

QUALE TIPO DI LUCE?

Come è stato già ribadito, il fotocatalizzatore si attiva in presenza di luce normalmente di tipo UV (TiO_2 , ZnO). Vi sono numerose apparecchiature proposte su mercato, che sfruttano il principio dell'irraggiamento con lampade per la disattivazione e la sterilizzazione (che funzionano però con UV-C lunghezza d'onda 254 nm). [32-33]. Nel caso particolare dei coronavirus, l'effetto disattivante può essere ottenuto con valori di potenza di sola luce UV-C (nella lunghezza d'onda 100-280 nm) irradiata espressa con D_{90} Dose (dosaggio per avere il 90% di disattivazione) fra 7 e 241 J/m^2 , Tabella 2 [33].

Non sembra che sia altrettanto efficace la sola luce di tipo UV-A, perché ad esempio in [29] è stato osservato che per tempi di irraggiamento sull'ordine dei 15 minuti, si ha solo effetto utilizzando luce UV-C e non UV-A (motivando il risultato con il fatto che la radiazione UV-A viene solo debolmente assorbita dal DNA e RNA). Ed è per questo che in presenza di un fotocatalizzatore la reazione può essere decisamente accelerata o, come alternativa, si potrebbe sfruttare una potenza di luce UV-A inferiore.

Tabella 2 – Riepilogo di studi sugli effetti di radiazione UV sui coronavirus [33]

microbe	D90 Dose $\text{J/m}^2(\text{Watt/m}^2.\text{sec})$
Coronavirus	7
Berne Virus (Coronaviridae)	7
Murine Coronavirus (MHV)	15
Canine Coronavirus (CCV)	29
Murine Coronavirus I (MHV)	29
SARS Coronavirus COV-P9	40
Murine Coronavirus II (MHV)	103
SARS Coronavirus (Hanoi)	134
SARS Coronavirus (Urbani)	241
AVERAGE	67

In condizioni di adeguato irraggiamento UV, si può quindi avere un effetto fotocatalitico disinfettante nel giro di poco tempo (variabile da qualche decina di minuti a qualche ora) [14], e questo è molto più rapido all'esterno ove si sfrutta la radiazione solare. All'interno l'effetto dipende da diversi fattori, quali il tipo di sorgente illuminante installata, l'intensità luminosa della stessa, la lunghezza d'onda di luce che si utilizza. Una simulazione illuminotecnica delle soluzioni che si potrebbero adottare diventa un elemento altrettanto determinante e indispensabile da eseguire (tenendo conto delle condizioni di sicurezza da rispettare nei riguardi di persone esposte a illuminazione con componente UVA). I risultati in ambienti interni possono essere molto significativi se si utilizzano fotocatalizzatori attivi in luce visibile, e fra questi citiamo il g-C₃N₄ [23].

SOLUZIONI COMMERCIALI

Nella Tabella 3 sono riassunte le soluzioni tecniche disponibili sul mercato, che possono essere adottate allo scopo di ottenere degli ambienti con migliore qualità dell'aria circostante. L'utilizzo di superfici con effetto fotocatalitico in presenza di luce ultravioletta (UVA) può così favorire la decontaminazione di ambienti ospedalieri e di altri edifici pubblici e diventare uno strumento estremamente importante, in aggiunta ad altri sistemi chimici di sanificazione (lavaggi con sostanze disinfettanti, trattamenti con ozono) o meccanici (purificatori d'aria).

Tabella 3 – Soluzioni fotocatalitiche

TECNOLOGIA	SOLUZIONE
Soluzioni attive (circolazione di aria forzata, che passa sopra o attraverso superfici attive (filtri))	Purificatori di aria con luce UV[34-36]: <ul style="list-style-type: none"> - a sistema di filtri: tipo PCO (PhotocatalyticOxydation) e tipo PECO (PhotocatalyticElectrolyticOxydation) - a camera, UV sotto vuoto, con ozono (VUV reactor)
Soluzioni passive: Superfici per applicazioni outdoor/indoor	Pitture cementizie, rasanti, intonaci [3, 4, 37] manufatti in calcestruzzo (piastrelle, lastre, pannelli) [38] pitture ai silicati di potassio Pitture e vernici di tipo organico Tessuti e tende [39] Pannelli di rivestimento metallici (alluminio o acciaio) Pannelli di altri materiali inorganici (es. gesso) Ceramiche industriali (piastrelle) Vetrate Coatings superficiali trasparenti (applicati su vari prodotti)

Per il trattamento di volumi di aria in ambienti confinati soprattutto del tipo biologico e medico ospedaliero, si può prevedere l'utilizzo di apparecchiature elettroniche che aspirano aria, la depurano facendola passare attraverso una serie di filtri o di camere di reazione (nel caso del filtro/reattore fotocatalitico si ha sempre la presenza del fotocatalizzatore e della sorgente luminosa UV che lo attiva, con una potenza specifica normalmente molto elevata) e che permettono la trasformazione delle sostanze presenti nell'aria con cinetiche variabili in funzione della complessità molecolare e organica delle sostanze stesse, Figura 8 [34-36].

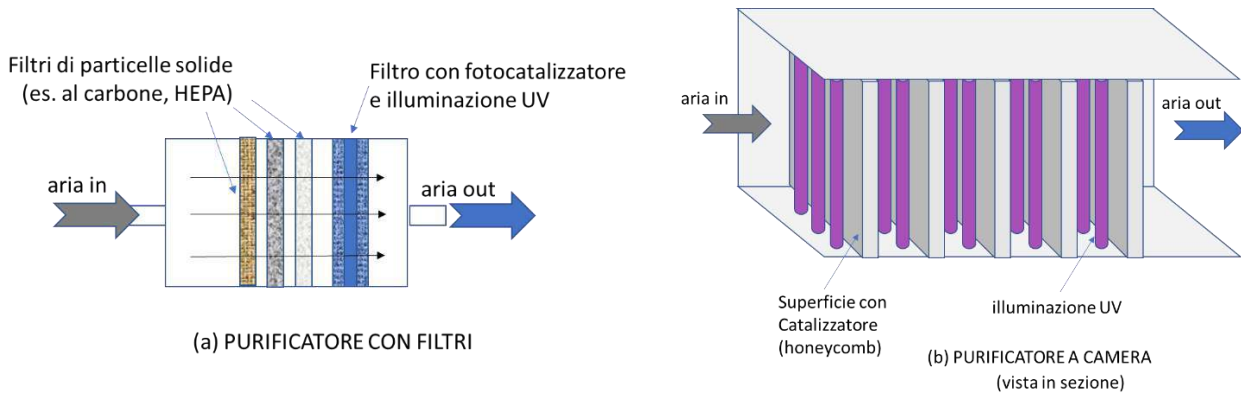


Figura 8 – Schema di funzionamento di apparecchiature con effetto fotocatalitico

Queste SOLUZIONI ATTIVE richiedono ENERGIA per il loro funzionamento e MANUTENZIONE periodica dei filtri (pulizia) e delle lampade (sostituzione), perché siano sempre sufficientemente efficienti ed efficaci. Inoltre, esse sono sotto osservazione, in quanto danno luogo alla formazione di ozono e, nel caso di purificazione di composti organici volatili, alla generazione di quantità minime di intermedi indesiderati (fra i quali, formaldeide, acetaldeide).

Oltre alle apparecchiature di purificazione, si possono sfruttare le superfici disponibili in ambienti outdoor che in ambienti indoor. Nel caso di materiali da costruzione contenenti un principio attivo superficiale, si parla generalmente di SOLUZIONI PASSIVE (senza consumo di energia elettrica e con sfruttamento della luce UV naturalmente o artificialmente disponibile), che permettono la trasformazione di sostanze inquinanti, di organismi viventi anche molto semplici presenti nell'aerosol (es. virus e batteri) o che si depositano su varie superfici orizzontali o verticali. L'interazione di superfici attive sarà più lenta e meno efficace nell'immediato se abbiamo una scarsa circolazione di aria ed i microorganismi tendono a rimanere sospesi oppure se si ha scarsa illuminazione attivante. A meno che non si utilizzino soluzioni con materiali che contengono un fotocatalizzatore attivo in luce visibile (che spostano quindi l'attivazione verso bande con lunghezza d'onda superiore ai 400 nm). In questo caso, è importante ribadire il fatto che la loro stabilità chimica varia molto in funzione della superficie nella quale vengono introdotti ed inoltre che la loro efficacia dipende molto dal sistema di illuminazione artificiale che viene utilizzato (soprattutto questo vale ora che si utilizzano in modo sempre di più lampade LED che hanno generalmente uno spettro di emissione molto stretto, talvolta monobanda).

A proposito di quanto è stato detto in relazione all'effetto sinergico con il pH superficiale, fra i materiali fotocatalitici più consigliabili, vi sono sicuramente quelli cementizi (sotto forma di pitture, rasanti ed intonaci, piastrelle e lastre in calcestruzzo) [4, 5, 37, 38], ma possono essere utilizzati efficacemente i materiali ceramici (piastrelle) ed altre superfici rivestite con film sottili fotocatalitici.

Nel caso dei materiali cementizi colorati occorre fare attenzione all'interferenza fra il fotocatalizzatore ed i pigmenti minerali utilizzati (ad esempio elevate percentuali di ossidi di ferro) perché quest'ultimi possono ridurre l'efficacia in modo talvolta significativo [37]. Sono pertanto consigliabili prodotti di colore bianco o chiari, oppure si suggerisce di eseguire delle prove di laboratorio di attività fotocatalitica, che dimostrino l'idoneità per l'applicazione individuata.

PRODOTTI CERTIFICATI E GARANTITI

Per lo scopo di utilizzo qui descritto, il progettista o il prescrittore dovrebbe richiedere una certificazione o almeno una attestazione delle prestazioni (con rapporti di prove svolte da laboratori specializzati).

Nel campo della fotocatalisi, sono state pubblicate recentemente numerose normative internazionali (ISO, CEN) riguardanti le proprietà disinfettanti ed autopulenti, fra queste la CEN/TS 16980-1 e la ISO 22197-1 (abbattimento ossidi di azoto), e la EN 16845-1 (self-cleaning) [40-41].

Ve ne sono altre che si riferiscono alla valutazione dell'efficacia nei confronti di microorganismi. Nel caso dei virus, sono disponibili due norme sviluppate originariamente in Giappone: la norma ISO 18061-2014 (luce UV) e la norma ISO 18071-2016 (condizioni indoor in luce visibile) che si riferiscono a prove da eseguire su superfici lisce non porose (plastica, vetro o ceramica), per cui esso non è utilizzabile per substrati cementizi o polveri [42-43]. Il metodo di prova ISO 27447:2019 [44] riguarda un test per determinare l'attività antibatterica non è consigliato per valutare l'attività antivirale.

UNA SOLUZIONE PER IL FUTURO

L'efficacia della tecnologia della fotocatalisi nei confronti dei virus è stata ampiamente dimostrata con numerosi studi di laboratorio.

Vi sono numerose soluzioni tecniche che possono essere scelte sia all'aperto che in ambienti indoor, sia in termini di apparecchiature depuranti che come rivestimento fotocatalitico di superfici orizzontali e verticali. È importante che i materiali utilizzati siano garantiti in termini di efficacia e di durata, con certificazioni e/o rapporti di prova che quantifichino l'abbattimento dei microorganismi, secondo norme standardizzate o metodologie che rappresentino il più possibile le condizioni reali di utilizzo. Per questo, occorre svolgere ulteriore sperimentazione mirata. I materiali funzionano anche in applicazioni indoor, ma è fondamentale svolgere studi illuminotecnici specifici per valutare quali siano le migliori condizioni per utilizzare sorgenti luminose dedicate ed ottenere l'effetto disinfettante e sterilizzante atteso.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Ren H., Koshy P., Chen W., Qi S., Sorrell C.C., "Photocatalytic materials and technologies for air purification" *Journal of Hazardous Materials* 325 (2017) 340–366, <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.072>
- [2] Serpone N., "Heterogeneous Photocatalysis and Prospects of TiO₂-Based Photocatalytic DeNO_xing the Atmospheric Environment", *Catalysts* 8(11):553, November 2018. <https://doi:10.3390/catal8110553>
- [3] Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T.B.; De Marco, T.; Macphee, D.E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cem. Concr. Res.* 2012, 42, 539–548. <https://doi:10.1016/j.cemconres.2011.12.001>
- [4] Guerrini G.L., De Marco T., Mathew J., "Use of Photocatalytic Cements for Architectural Purposes", in book: "Proceedings of the 4th Asian Conference on Ecstasy in Concrete ICI-ACECON 2015", October 2015, pp.105-113, <https://doi:10.13140/RG.2.1.3137.4162>
- [5] Guerrini G.L., "Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome". *J. Construction and Building Materials*, vol. 27, issue 1, February 2012. pp. 165-175, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.065>
- [6] Shereen M.A., Khan S., Kazmi A., Bashir N., Siddique R., "COVID-19 infection: Origin, transmission, and characteristics of human coronaviruses" *Journal of Advanced Research* Volume 24, July 2020, Pages 91-98, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.03.005>
- [7] Cascella M, Rajnik M, Cuomo A, et al. Features, Evaluation and Treatment Coronavirus (COVID-19) [Updated 2020 Mar 20]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2020 Jan-. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554776/>
- [8] van Doremalen N, Bushmaker T, Morris DH, Holbrook MG, Gamble A, Williamson BN, Tamin A, Harcourt JL, Thornburg NJ, Gerber SI, Lloyd-Smith JO, de Wit E, Munster VJ, "Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1", in *The New England Journal of Medicine*, March 2020, <https://doi:10.1056/NEJMc2004973>
- [9] Warnes S.L., Little Z.R., Keevil C.W., "Human Coronavirus 229E Remains Infectious on Common Touch Surface Materials", *mBio* Nov 2015, 6 (6) e01697-15; <https://doi:10.1128/mBio.01697-15>
- [10] Yadav S. Jaiswar G. "Review on Undoped/Doped TiO₂ Nanomaterial; Synthesis and Photocatalytic and Antimicrobial Activity", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Volume 64, Issue 1, January 2017, Pages 103-116, <https://doi.org/10.1002/jccs.201600735>
- [11] Binas V. Venieri D., Kotzias D., Kiriakidis G., "Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality" *J Materiomics* 3 (2017) 3-16, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002>

- [12] Capilli G., Costamagna M. Sordello F., Minero C., “Synthesis, characterization and photocatalytic performances of p-type Carbon Nitride”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 242, March 2019, Pages 121-131, <https://doi:10.1016/j.apcatb.2018.09.057>
- [13] Wen J., Xie J., Chen X. Lia X., “A review on g-C₃N₄-based photocatalysts”, *Applied Surface Science*, Volume 391, Part B, 1 January 2017, Pages 72-123 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
- [14] Tang B, Chen H, Peng H, Wang Z, Huang W. GrapheneModifiedTiO₂ Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective. *Nanomaterials (Basel)*. 2018;8(2):105. <https://doi:10.3390/nano8020105>
- [15] Sapiña, M., Jimenez-Relinque, E., Nevshupa, R., Roman, E. and Castellote, M. (2017), Degradation of pollen on nanofunctionalized photocatalytic materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 92: 210-216. <https://doi:10.1002/jctb.4932>
- [16] Zhang C., Li Y., Shuai D., Shen Y., Wang D., “Progress and challenges in photocatalytic disinfection of waterborne Viruses: A review to fill current knowledge gaps”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 355, 1 January 2019, Pages 399-415 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.158>
- [17] Gomes J., Matos A., Gmurek M., Quinta-Ferreira R. and Martins R., “Ozone and Photocatalytic Processes for Pathogens Removal from Water: A Review”, *Catalysts* 2019, 9, 46; <https://doi:10.3390/catal9010046>
- [18] Gerrity D., Ryu H., Crittenden J., Abbaszadegan M. (2008) Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43:11, 1261-1270, <https://doi:10.1080/10934520802177813>
- [19] Zhang C., Li Y., Shua D., Shen Y., Xiong W., Wang L. “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review”, *Chemosphere* 214 (2019), 462-479, <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.137>
- [20] Foster H.A., Ditta I.B., Varghese S, Steele A., “Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity”, *A. Appl Microbiol Biotechnol.* 2011 Jun;90(6):1847-68. <https://doi:10.1007/s00253-011-3213-7>
- [21] Nakano R., Ishiguro H., Yao Y., Kajioaka J., Fujishima A. Sunada K., Minoshima M. Hashimoto K. Kubota Y., “Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film”, May 2012, *Photochemical and Photobiological Sciences* 11(8):1293-8, <https://doi:10.1039/c2pp05414k>
- [22] 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* 10, 309 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1023-z>
- [23] Murugesan P., Moses J.A., and Anandharamakrishnan C., “Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review”, *J Mater Sci* (2019) 54:12206–12235, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03695-2>
- [24] Kowalski W.J., “Air-Treatment Systems for Controlling Hospital-Acquired Infections”, *HPAC Engineering*, 79(1) January 2007, pp. 2-22
- [25] Gamage J. and Zhang Z., “Applications of Photocatalytic Disinfection”, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2010, Article ID 764870, 11 pages, <https://doi:10.1155/2010/764870>
- [26] Galdiero S., Falanga A., Vitiello M., Cantisani M., Marra V. and Galdiero M, “Silver Nanoparticles as Potential Antiviral Agents”, *Molecules* 2011, 16, 8894-8918; <https://doi:10.3390/molecules16108894>
- [27] Pollini M. Paladini F. Licciulli A., Maffezzoli A., Sannino A. “Engineering Nanostructured Silver Coatings for Antimicrobial Applications”, April 2012, in book: *Nanoantimicrobials Progress and Prospects* Publisher: Springer Editors: Cioffi N, Rai M, https://doi.org/10.1007/978-3-642-24428-5_11
- [28] Guerrini G.L., “Proprietà batteriostatiche dei materiali cementizi fotocatalitici” *Rapporto Heidelberg Cement GPI/115.1* (2017), 19 pag.
- [29] Darnell M.E.D., Subbarao K., Feinstone S.M., Taylor D.R., “Inactivation of the coronavirus that induces severe acute respiratory syndrome, SARS-CoV”, *Journal of Virological Methods* 121 (2004) 85–91, <https://doi:10.1016/j.jviromet.2004.06.006>
- [30] Cameron R. and Smith K, “Virus clearance methods applied in bioprocessing operations: an overview of selected inactivation and removal methods”, *Pharm. Bioprocess.* (2014) 2(1), 75–83, doi:10.4155/pbp.13.61
- [31] Nims R, Zhou SS, Plavsic M. Identification of worst-case model viruses for low and high pH inactivation. *BioProcess J*, 2017; 16(1): 7–14. <https://doi.org/10.12665/J161.Nims>.
- [32] <http://www.iuva.org/COVID-19>, accessed on 09/April/2020

- [33] Kowalsky W., “2020 COVID-19 Coronavirus UltravioletSusceptibility”, March 2020, <https://doi:10.13140/RG.2.2.22803.22566>
- [34] US Patent 6,761,859 “Air cleaner” by Yasuhiro Oda, Daikin Industries, 2004
- [35] Boyjoo Y., Sun H., Liu J., Pareek V.K., Wang S., “A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design”, Chemical Engineering Journal 310 (2017) 537–559, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- [36] Kim J. and 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, VOL. 52, NO. 5, 557–566, <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1431386>
- [37] Enea D., Guerrini G.L., “Photocatalytic Properties of Cement-Based Plasters and Paints Containing Mineral Pigments”, Journal of the Transportation Research Board, Dec 2010, 10 pages
- [38] Guerrini G.L., “Some observations regarding in-service performances. Photocatalytic paving block surfaces”, BFT (BetonwerkFertigteilTechnik), 05/2009, pp. 16-25
- [39] Wang J., Zhao J., Sun L. and Wang X., “A review on the application of photocatalytic materials on textiles”, Textile Research Journal Volume: 85 issue: 10, page(s): 1104-1118, <https://doi:10.1177/0040517514559583>
- [40] CEN-TS 16980-1 “Photocatalysis - Continuous flow test methods - Part 1: Determination of the degradation of nitric oxide (NO) in the air by photocatalytic materials”
- [41] EN 16845-1:2017 “Photocatalysis - Anti-Soiling Chemical Activity Using Adsorbed Organics Under Solid/Solid Conditions - Part 1: Dyes On Porous Surfaces”
- [42] ISO 18061:2014 “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of antiviral activity of semiconducting photocatalytic materials — test method using bacteriophage Q-beta”
- [43] ISO 18071:2016 “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of antiviral activity of semiconducting photocatalytic materials under indoor lighting environment — Test method using bacteriophage Q-beta”
- [44] ISO 27447:2019 “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials”