

Maurizio Podico
Biologo

Il Biossido di Titanio, una sostanza utile e insostituibile in numerosi impieghi.

Introduzione

Negli ultimi decenni una sostanza chimica derivante dal Titanio ha mostrato di essere utile, per le sue attività e caratteristiche in numerosi campi con impiego in ambito cosmetico, alimentare e chimico e nella trattazione attuale in campo ambientale: il biossido di titanio.

Nella presente trattazione infatti, tra le numerose caratteristiche e proprietà del Biossido di Titanio (TiO_2) si esaminerà quella riferita alle capacità del prodotto REAIR, a base di biossido di titanio in sospensione acquosa, di sviluppare una efficace **Catalisi ambientale**¹ in grado di ridurre sia le componenti inquinanti che per effetto dei dati sperimentali della presenza di microrganismi.

Se da una parte tali positive caratteristiche sono oggetto di valutazione e dimostrazione separatamente, come aspetto di precauzione generale, diviene importante effettuare una valutazione degli eventuali effetti collaterali e, più in generale, il suo impatto ambientale e sulla salute umana in primis.

Caratteristiche chimico-fisiche

Il composto nasce da un metallo, il Titanio, (elemento chimico di transizione, simbolo Ti, peso atomico 47,88, numero atomico 22, appartenente al gruppo IV A del sistema periodico), le cui eccellenti caratteristiche meccaniche e la discreta resistenza a corrosione, unitamente

Maurizio Podico
Biologo

al suo basso peso specifico, hanno aperto numerosi campi di applicazione, in cui si è già rivelato pressoché insostituibile.²

Dal metallo, per reazione con l'ossigeno si genera un ossido, il biossido di titanio, che ha trovato, a fianco di applicazioni in ambito chimico (pigmento bianco in gomme e vernici) cosmetico, (colorante e , specialmente filtro solare), alimentare e farmaceutico (colorante alimentare e supporto per principi attivi farmacologici) e ambientale (ecorivestimento³).

In quest'ultimo ambito sono note le applicazioni come componente in vernici, malte e asfalti per le sue caratteristiche di degrado catalitico delle sostanze chimiche indesiderate che le attività umane immettono nell'ambiente.

È nota anche la sua attività di contrasto alla presenza e proliferazione di organismi microbici, aspetto su cui si concentra l'analisi degli impieghi e l'efficacia del prodotto REAIR.

Se l'efficacia in tale attività è delegata alla sperimentazione microbiologica, un aspetto da privilegiare sono i possibili impatti sulla salute umana dato che l'ambito di utilizzo del prodotto in oggetto sono i luoghi di vita e di lavoro in cui potrebbe trovare una proficua e sicura applicazione nell'aumentarne la sicurezza e salubrità.

Per tale motivo si analizza le caratteristiche del biossido di titanio nella formulazione REAIR (concentrazione di biossido di titanio anatasio in soluzione acquosa bidistillata >0,7% e <0,9%) attingendo alle indicazioni di

¹ **Catalisi ambientale** Con l'espressione catalisi ambientale si indica l'insieme dei processi e delle tecnologie che adoperano catalizzatori in grado di ridurre l'impatto sull'ambiente dei processi produttivi e delle tecnologie inquinanti.

² <http://www.treccani.it/enciclopedia/titanio>

Bibl.: J. Barksdale, *Titanium*, New York 1966; *The science, technology and application of titanium* (a cura di R. I. Jaffee, N. E. Promisel), Oxford 1970.

³ **ecorivestimento** s. m. Rivestimento ecologico, pellicola protettiva i cui componenti reagiscono con gli elementi inquinanti presenti nell'aria, neutralizzandoli.

http://www.treccani.it/vocabolario/ecorivestimento_%28Neologismi%29/

Maurizio Podico
Biologo

fonti autorevoli per quanto attiene alla sua pericolosità nel contatto, per ingestione e inalazione⁴.

Ingestione accidentale⁵

Il biossido di titanio viene impiegato comunemente come colorante “bianco” in molti alimenti (caramelle, dolci, ecc.) da moltissimo tempo senza che ci siano evidenze di alcuna pericolosità per la salute umana.

Infatti tutti i dati tossicologici disponibili sul biossido di titanio⁶, che viene inquadrato come colorante alimentare, individuato dal codice E 171, non indicano effetti nocivi collegati alla sua assunzione per via orale. Se da un lato gli esperti del gruppo ANS non sono stati in grado di stabilire una Dose Giornaliera Accettabile (DGA) per il biossido di titanio a causa dei dati limitati, avvalendosi dell’approccio basato sul “margine di sicurezza” hanno tuttavia concluso che **l'esposizione alla sostanza tramite la dieta non rappresenta un problema per la salute**. Gli esperti hanno tuttavia sottolineato la necessità di nuove ricerche per colmare le lacune nei dati sui potenziali effetti del biossido di titanio sul sistema riproduttivo.

Infatti

L'EFSA ha completato il riesame di tutti i coloranti alimentari autorizzati nell'Unione europea prima del 2009. Nella valutazione gli esperti dell'EFSA hanno concluso che i dati disponibili sul biossido di titanio (E 171) negli alimenti non indicano preoccupazioni per la salute dei consumatori. Tuttavia raccomandano di eseguire nuovi studi per colmare le lacune nei

⁴ Vedere Scheda Di Sicurezza – SDS del prodotto.

⁵ <https://www.efsa.europa.eu/it/press/news/160914>

⁶ Regolamento (UE) n. 1129/2011 della Commissione dell’11 novembre 2011 che modifica l'allegato II del regolamento (CE) n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio istituendo un elenco dell'Unione di additivi alimentari

Allegato II Part B 1. Coloranti. Prima di essere aggiunti agli alimenti gli additivi devono rispettare determinati requisiti di purezza fissati nel Regolamento (UE) n. 231/2012.

Maurizio Podico
Biologo

dati sui possibili effetti sul sistema riproduttivo, dati sui quali poter stabilire una dose giornaliera accettabile (DGA).

Nel corso degli ultimi sette anni il gruppo di esperti scientifici dell'EFSA sugli additivi⁷ e le fonti di sostanze nutritive aggiunte agli alimenti (ANS) ha riesaminato la sicurezza di 41 coloranti alimentari, per tenere conto di tutti gli studi scientifici e dati emersi nel frattempo. Ove possibile, il gruppo di esperti ha stabilito o aggiornato la DGA di ogni sostanza.

Una volta ingerito, la maggior parte del biossido di titanio transita nell'apparato digerente senza subire modifiche, ma una piccola quantità (al massimo lo 0,1%) può essere assorbita dall'intestino e distribuita ai vari organi.

Il biossido di titanio per uso alimentare non è considerato un nanomateriale dalla vigente "raccomandazione della Commissione europea per la definizione di nanomateriale", ma può contenere fino al 3,2% del suo peso in nanoparticelle (di dimensioni inferiori a 100 nanometri).

Gli esperti dell'EFSA hanno pertanto valutato studi sul biossido di titanio usato per scopi alimentari e non (compreso quello a nanodimensione).

Un ristretto numero di studi eseguiti sul biossido di titanio per usi non alimentari indicherebbe possibili effetti nocivi sul sistema riproduttivo.

Il biossido di titanio per uso alimentare non è considerato un nanomateriale dalla vigente "raccomandazione della Commissione europea per la definizione di nanomateriale", ma può contenere fino al 3,2% del suo peso in nanoparticelle (di dimensioni inferiori a 100 nanometri).

⁷ Regolamento (CE) n. 1333/2008 relativo agli additivi alimentari definisce additivo alimentare "qualsiasi sostanza abitualmente non consumata come alimento in sé e non utilizzata come ingrediente caratteristico di alimenti, con o senza valore nutritivo, la cui aggiunta intenzionale ad alimenti per uno scopo tecnologico nella fabbricazione, nella trasformazione, nella preparazione, nel trattamento, nell'imballaggio, nel trasporto o nel magazzinaggio degli stessi, abbia o possa presumibilmente avere per effetto che la sostanza o i suoi sottoprodotti diventino, direttamente o indirettamente, componenti di tali alimenti".

Maurizio Podico
Biologo

Gli esperti dell'EFSA hanno pertanto valutato gli studi sul biossido di titanio usato per scopi alimentari e non (compreso quello a nanodimensione).

Nel campo degli additivi alimentari, quando i dati siano insufficienti per stabilire una DGA, i valutatori del rischio calcolano un margine di sicurezza per determinare se l'esposizione corrente possa essere potenzialmente preoccupante.

In genere un margine di sicurezza di 100 o più non è considerato un rischio per la salute pubblica.

Nella più realistica delle ipotesi riguardanti il biossido di titanio per usi alimentari, il margine di sicurezza per i bambini cosiddetti forti consumatori (la fascia di popolazione più esposta e potenzialmente più sensibile) sarebbe 150, ma per la maggior parte degli altri casi i margini sono di molte volte più elevati.

Contatto ed effetti dermatologici

Il biossido di titanio viene utilizzato a stretto contatto con l'epidermide in quanto viene impiegato sia come filtro fisico solare che come opacizzante Il biossido di titanio è poi utilizzato nella cosmesi in coerenza con il dettato del Regolamento (CE) n.1223/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 30 novembre 2009 sui prodotti cosmetici.

Viene individuato sia come colorante, identificato dal Color Index: CI77891, che come filtro solare identificato dall'INCI: TITANIUM DIOXIDE..

Delle tre forme più comuni (il rutilo, l'anatasio, la brookite), l'anatasio, la stessa struttura scelta per il prodotto REAIR, è quello più impiegato in quanto la sua natura cristallina è la meno abrasiva, quindi più indicata per il

Maurizio Podico
Biologo

make-up o i prodotti solari, con una percentuale massima del 25% nei prodotti solari, assicurando una buona protezione a tutti i livelli di esposizione con un fattore di protezione SPF 10-15 (SPF - Sun Protection Factor)⁸.

In quest'ultima applicazione viene utilizzato anche in forma **nano**, cioè con particelle o aggregati di particelle con almeno una dimensione inferiore a 100 nm.

Le particelle nanometriche di biossido di titanio hanno la proprietà di filtrare la luce solare, assorbendo prevalentemente la componente UV della radiazione proveniente dal sole e risultando trasparenti alla luce visibile.

Tuttora sono in corso ricerche e dibattiti circa la possibilità che le polveri del biossido di titanio possano penetrare anche attraverso la cute sana, entrando nel circolo sanguigno.

Questo genere di ricerche sono state sviluppate soprattutto di recente, a seguito dell'approfondimento scientifico sulle cosiddette nanopatologie, cioè le malattie che vengono causate dall'esposizione e successiva persistenza nell'organismo animale (quindi anche umano) di particelle inorganiche piccolissime tanto da non poter essere eliminate, e potenzialmente in grado di provocare processi infiammatori tali da poter degenerare, talvolta, in neoplasie.

⁸ Il **fattore di protezione solare** è un numero indicato sui cosmetici che contengono filtri solari e che definisce la capacità di difendere la pelle dall'insulto attinico, in particolare da radiazioni UVB. Questo numero è definito comunemente **SPF**, che corrisponde all'inglese **Sun Protection Factor**. Il significato di tale numerazione è identificato come una dose di esposizione, durata x potenza radiante x area, multipla della dose che produce eritema. Un SPF 50 dovrebbe portare cioè all'eritema solare con una dose di esposizione 50 volte più alta rispetto a quella previsto in assenza di protezione. Per definizione l'SPF utilizza un marcatore biologico, l'eritema, variabile individualmente, ma funzione della irradianza ultravioletta che raggiunge effettivamente la pelle. Con buona approssimazione, nei primi minuti dopo l'applicazione, l'SPF può indicare la quantità di radiazione filtrata dal prodotto. Un SPF 50 lascerebbe passare non più di un 1/50 della radiazione solare ovvero il 2%, fermandone il 98%. Un SPF 30 lascerebbe passare non più di un 1/30, fermandone il 97%^[1]. La misurazione della quantità di radiazione filtrata dal prodotto consente di stimare *in vitro* l'SPF con la tecnica di Diffrey-Robson

Maurizio Podico
Biologo

Il Comitato scientifico per la sicurezza dei consumatori ha valutato questi rischi, considerando sicuro l'utilizzo del biossido di titanio in forma nano come filtro solare introducendo però restrizioni sulla forma anatasio in nanodimensioni che non dovrà superare il 5%

Tale impiego non ha dato alcuna evidenza di effetti collaterali indesiderati né acuti né cronici e solo una blanda preoccupazione per l'effetto che potrebbe avere sull'ambiente.

Viene utilizzato solitamente in sinergia con ossido di Zinco

Il biossido di titanio se puro, senza nanoparticelle (0,40 micron), non rivestito e praticamente esente da contaminazione microbiologica (<100 cfu/g) è anche conforme ai requisiti specificati dalla Farmacopea Ufficiale (FU).

Valutazioni sul prodotto REAIR.

Il prodotto risulta essere una sospensione a base acquosa di anatasio in percentuale molto limitata.

Tale sospensione viene nebulizzata con sistemi a bassa diluizione di aria sulle superfici per cui si ritiene di dover aumentare la sicurezza microbiologica e su cui si lega per adesione non mediata da colle e/o solventi.

Tale approccio risolve uno dei principali problemi che i prodotti utilizzati per l'ossidazione catalitica di prodotti inquinanti a base di biossido di titanio presentano: il contatto delle sostanze inquinanti con il biossido.

A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum
B. L. Diffey, J. Robson. *Society of Cosmetic Chemists - Journal of the Society of Cosmetic Chemists,*

Docente a contratto presso l'Università degli Studi di Parma
Direttore Tecnico di TiFQ

Corso Italia 16, 20123 Milano Mob. 0335 - 6868567
partita IVA 12181690152 - C. F. PDCMRZ58M30H037X

Maurizio Podico
Biologo

Infatti, in quelle applicazioni non è agevole il contatto con le particelle di biossido di titanio stante la loro inclusione in matrici che lo isolano dall'ambiente e dalle sostanze con cui potrebbe o meglio dovrebbe reagire.

Inoltre, tale situazione, stante l'opacità della maggior parte delle matrici utilizzate consente una attivazione relativamente modesta delle molecole di biossido di titanio in quanto solo la porzione a stretto contatto con la superficie viene raggiunta dalla luce.

Tale attivazione abbinata al contatto con le sostanze inquinanti è un requisito *sine qua non* per poter ottenere un qualsivoglia risultato.

Per ottenere una attività fotocatalitica⁹ vengono utilizzati sostanze che possiedano, come il biossido di titanio, una attività come semiconduttori per via della loro particolare struttura a bande: infatti, in un semiconduttore le bande di valenza e di conduzione sono separate da una banda proibita, o band gap, in cui gli elettroni non possono trovarsi.

La sostanza più utilizzata, per il suo costo e la sua facile reperibilità in natura, è il biossido di titanio (TiO₂) che possiede un band gap intorno ai 3,2 eV, corrispondente a lunghezze d'onda dell'ultravioletto, che comunque, nonostante costituisca una piccola porzione della radiazione solare, fornisce una quantità di fotoni sufficiente per la reazione di fotocatalisi.

Quando il cristallo di semiconduttore viene irradiato con della luce a energia sufficientemente alta, cioè pari o superiore all'entità del band gap, un elettrone della banda di valenza può assorbire l'energia del fotone e passare alla banda di conduzione, lasciando una lacuna nella banda di valenza.

Vol. 40, No. 3, 127-133

⁹ Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto; Toshiya Watanabe, *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*, BKC, 1999, [ISBN 4-939051-03-X](#).

Docente a contratto presso l'Università degli Studi di Parma
Direttore Tecnico di TiFQ

Corso Italia 16, 20123 Milano Mob. 0335 - 6868567
partita IVA 12181690152 - C. F. PDCMRZ58M30H037X

Maurizio Podico
Biologo

Gli elettroni e le lacune così generate migrano poi alla superficie del cristallo, dove reagiscono con le specie chimiche adsorbite ai cristalli: accettori o donatori di elettroni (sostanze che verranno degradate).

I prodotti che si formano a seguito di questa reazione sono tipicamente dei radicali liberi, fortemente reattivi, che in genere vanno poi ad attaccare altri componenti del sistema, quali agenti gli inquinanti o le proteine di superfici e dei microrganismi.

Alla scala nanometrica la forma id biossido di titanio più stabile è l'anatasio, che tra le diverse forme è anche la più efficiente nei processi fotocatalitici ed è quindi quella più utilizzata in questo settore e quella scelta per il prodotto della REAIR.

Inoltre, mentre per altre sostanze occorre una radiazione molto energetica e con una frequenza abbastanza ristretta per il biossido di titanio il processo fotocatalitico è possibile con energie relativamente contenute ($h\nu \geq 3,2$ eV) i che corrispondono ad una lunghezza d'onda (λ) pari a circa 385 nm corrispondente alla banda dei raggi UVA, presente nella luce solare.

Nel caso dell'anatasio l'attivazione ha un carattere meno labile di quella presente in altre sostanze e l'elettrone generato migra verso la superficie del cristallo generando dei radicali liberi che esplicano la loro attività ossidativa sulle sostanze con cui il cristallo stesso viene a contatto.

La reazione ossida, denaturandole, le sostanze inorganiche o organiche generando l'effetto biocida ricercato¹⁰.

Conclusioni

¹⁰ Zheng Huang, Pin-Ching Maness e Daniel M. Blake, *Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis*, in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 130, 2-3, 20 gennaio 2000, pp. 163-170, DOI:[10.1016/S1010-6030\(99\)00205-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00205-1)

Maurizio Podico
Biologo

L'assenza di sostanze di supporto elimina la possibilità che le stesse siano fonte di pericolo per il loro rilascio in ambiente, sia tal quali che come prodotti derivati dalla loro ossidazione dopo il trattamento delle superfici trattate.

La loro assenza aumenta la superficie di contatto (utile) sia per agevolare la reazione con le sostanze da degradare che per poter far sì che le radiazioni luminose raggiungano una quantità maggiore di biossido di titanio senza alcun effetto barriera.

L'innocuità, o meglio, la modestissima pericolosità del prodotto viene evidenziata sia dai dati scientifici disponibili che dagli impieghi citati nel testo che ne definiscono sia l'innocuità per ingestione (è un additivo alimentare) che per contatto (è un filtro solare ed un pigmento con effetto barriera approvato).

Il pericolo da valutare nel caso di una esposizione, anche molto estesa, per inalazione è estremamente modesto perché il composto non è volatile, ha una tensione di vapore inesistente e presenta una buona aderenza sulle superfici porose.

Ciononostante, a carattere solo precauzionale, si raccomanda di utilizzare dei Dispositivi di Protezione Individuale specifici di protezione delle vie aeree durante le fasi di nebulizzazione delle superfici abbinata ad una protezione anche degli occhi.

Per puro meccanismo logico di funzionamento, si sottolinea come l'eventuale ingestione o inalazione del biossido di titanio ne impedisce l'attività catalitica stante l'assenza di radiazioni capaci di attivarlo nei distretti respiratori o nell'apparato gastro-digerente.

Maurizio Podico
Biologo

Per l'efficacia si rinvia alla sperimentazione effettuata durante i test di efficacia realizzati a completamento della valutazione del prodotto.

Milano, 13 maggio 2018



Prof. Maurizio Podico