

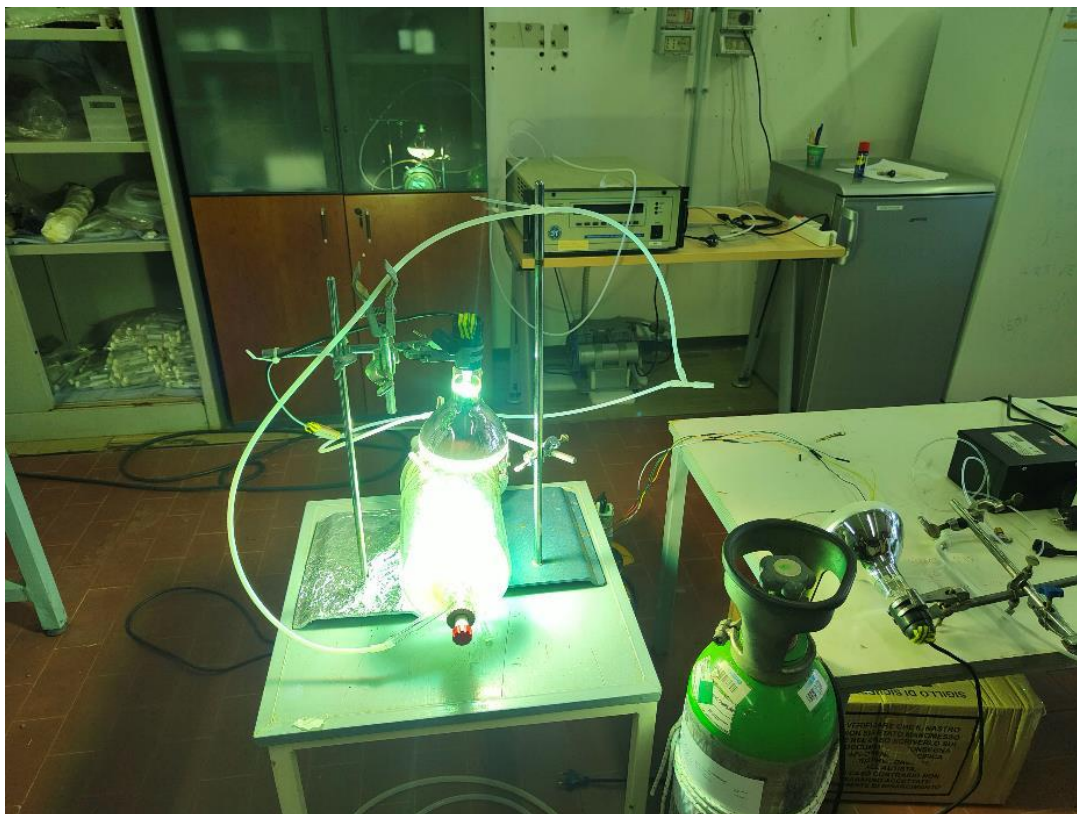


Studio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici a favore della tutela della qualità dell'aria in ambito autostradale e generalizzazione dei risultati sui vari contesti geografici del territorio nazionale.

## **Attività 2**

### **Attività di laboratorio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici.**

*In aggiornamento allo studio svolto dall'Università delle Marche "Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013" fornito dal Committente.*



#### **Autori:**

Patrizio Tratzi, Marco Torre, Simone Serrecchia, Laura Tomassetti, Giulio Esposito, Mauro Montagnoli, Valerio Paolini, Alessandra Gallo, Simone Berti

**Indice**

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE E PREMESSE</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>VERNICI FOTOCATALITICHE/MATERIALI FOTOCATALITICI</b> .....	<b>8</b>
2.1	RICHIAMI SUL PROCESSO DI FOTOCATALISI .....	8
2.2	APPLICAZIONI DEL PROCESSO DI FOTOCATALISI .....	12
<b>3</b>	<b>ANALISI SPERIMENTALE</b> .....	<b>14</b>
3.1	PREPARAZIONE DEL SETUP SPERIMENTALE .....	14
3.1.1	<i>Materiale utilizzato e preparazione del campione</i> .....	17
3.1.2	<i>Realizzazione del setup sperimentale</i> .....	22
	Generazione del flusso di alimentazione .....	22
	Schema generale del reattore .....	23
	Sistema di irradiazione dei campioni .....	25
	Sistema di misura delle concentrazioni .....	28
3.2	ANALISI DEI RISULTATI SPERIMENTALI .....	30
3.2.1	<i>Parametri di controllo e processo</i> .....	30
3.2.2	<i>Calcolo del coefficiente di abbattimento</i> .....	35
3.2.3	<i>Intervalli di accettabilità dei parametri di prova</i> .....	36
3.2.4	<i>Incertezza di misura dell'indice di abbattimento fotocatalitico</i> .....	36
3.2.5	<i>Discussione degli andamenti</i> .....	38
<b>4</b>	<b>ANALISI DELLA LETTERATURA SCIENTIFICA</b> .....	<b>48</b>
4.1	ANALISI DEI PRINCIPALI PARAMETRI OPERATIVI .....	48
4.2	ANALISI DELL'INVECCHIAMENTO .....	51
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>60</b>



**Indice delle figure**

*Figura 1. Meccanismo della fotocatalisi tramite TiO<sub>2</sub>; reazioni principali.....8*

*Figura 2. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in TiO<sub>2</sub>.....9*

*Figura 3. Effetti del processo di fotocatalizzazione ..... 10*

*Figura 4. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub>..... 11*

*Figura 5. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub>..... 11*

*Figura 6. Applicazioni commerciali con filtri catalizzatori in TiO<sub>2</sub>..... 13*

*Figura 7. Layout sperimentale..... 15*

*Figura 8. Provini utilizzati per la prova con indicazione dell'area della superficie..... 19*

*Figura 9. Provini dopo l'applicazione della vernice secondo le istruzioni di posa del costruttore .....21*

*Figura 10. Schema del flusso di generazione.....22*

*Figura 11. Dettaglio della camera di reazione con all'interno il provino da testare.....23*

*Figura 12. Reattore incamiciato in vetro Pyrex e relativo coperchio di chiusura.....24*

*Figura 13. Schema generale della camera di reazione utilizzata nelle prove sperimentali.....25*

*Figura 14. Schema del sistema di irradiazione con dettaglio sulla lampada utilizzata.....26*

*Figura 15. Schema generale del sistema di irradiazione utilizzato durante le prove sperimentali.....27*

*Figura 16. Analizzatore a chemiluminescenza e pompa supplementare per la regolazione del flusso di aspirazione .....28*

*Figura 17. Schema di processo dell'attività sperimentale.....30*

*Figura 18. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-3 (bypass del reattore) .....31*

*Figura 19. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV spente (transitorio) .....31*

*Figura 20. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV spente (stabilizzazione).....32*

*Figura 21. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV accese.....32*

*Figura 22. Schema complessivo del layout sperimentale con indicati i percorsi possibili del flusso di gas.....33*

*Figura 23. Protocollo di misura adottato durante le prove sperimentali.....34*

*Figura 24. Verifica dell'assenza dell'effetto di riduzione delle concentrazioni senza materiale fotocatalizzatore.....38*

*Figura 25. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 1 - conc. 700 ppb.....39*

*Figura 26. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 1 - conc. 600 ppb.....40*

*Figura 27. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 2 - conc. 700 ppb.....41*

*Figura 28. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 2 - conc. 600 ppb.....42*

*Figura 29. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 3 - conc. 700 ppb.....43*



*Figura 30 Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 3 - conc. 600 ppb.....*44

*Figura 31 Riepilogo dei coefficienti  $A_c$  durante l'esecuzione dei test e andamento nel tempo.....*45

*Figura 33. Andamento delle concentrazioni sotto irraggiamento UV - prova da 120 minuti.....*46

*Figura 34. Grafico dell'andamento degli NOx nel lavoro di Ballari et al. (2010).....*48

*Figura 35. Risultati tipici delle prove eseguite secondo lo standard JIS TR Z 0018.....*52

*Figura 36. Fasi di invecchiamento accelerato dei campioni.....*53

*Figura 37. Risultati del lavoro di Enea et al. (2013).....*53

**Indice delle tabelle**

<i>Tabella 1. Dati tecnici della vernice fotocatalitica utilizzata durante le prove.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabella 2. Parametri di accettabilità delle prove.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabella 3. Incertezze di misura sui parametri principali.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabella 4. Prova 1 - conc. 700 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabella 5. Prova 1 - conc. 700 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabella 6. Prova 1 - conc. 600 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabella 7. Prova 1 - conc. 600 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabella 8. Prova 2 - conc. 700 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabella 9. Prova 2 - conc. 700 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabella 10. Prova 2 - conc. 600 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabella 11. Prova 2 - conc. 600 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabella 12. Prova 3 - conc. 700 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabella 13. Prova 3 - conc. 700 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabella 14. Prova 3 - conc. 600 ppb. Valore di <math>A_C</math> calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabella 15. Prova 3 - conc. 600 ppb. Incertezze di <math>A_C</math> calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela <math>NO_x</math>.....</i>	<i>45</i>



## 1 Introduzione e premesse

Questa relazione si pone all'interno della consulenza dal titolo "Studio dell'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici a favore della tutela della qualità dell'aria in ambito autostradale". L'obiettivo generale dello studio è valutare la potenziale efficacia sul territorio nazionale dei materiali fotocatalitici sulla qualità dell'aria in ambito autostradale, in aggiornamento allo studio svolto dall'Università delle Marche "Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013" fornito dal Committente.

Questa attività consiste nella valutazione in laboratorio dell'efficacia di abbattimento degli ossidi di azoto da parte delle vernici catalitiche da testare successivamente in condizioni reali (*vedi Attività 3*). Le prove hanno seguito le indicazioni della normativa vigente, a partire dalla preparazione e verniciatura del provino, e sono state replicate per assicurare la robustezza del risultato. A valle del reattore gli ossidi di azoto (differenziati in NO e NO<sub>2</sub>) sono stati misurati con un analizzatore in tempo reale.

L'obiettivo dell'Attività 2, oltre a misurare l'efficienza di abbattimento delle vernici fotocatalitiche in condizioni controllate di laboratorio, mira anche a valutare, mediante un'analisi della letteratura scientifica già esistente, l'effetto dell'invecchiamento sulla efficacia di adsorbimento degli inquinanti. I materiali con caratteristiche fotocatalitiche sono stati cioè testati in ambienti di laboratorio a concentrazione controllata di inquinanti, con valutazione dell'efficacia di abbattimento nelle condizioni indicate dalla normativa esistente.

Ulteriore obiettivo è l'analisi della letteratura scientifica che mira a valutare l'efficienza dei diversi parametri (ad esempio: irraggiamento, temperatura, umidità relativa, concentrazione degli inquinanti, stato del flusso sulla superficie del campione) in condizioni sperimentali di laboratorio e quindi controllabili.

Per la valutazione dell'efficacia di abbattimento del materiale fotocatalitico è stato realizzato un opportuno reattore in vetro borosilicato con apertura rimovibile per inserire i campioni di catalizzatore, e fori per ingresso e uscita gas. Il sistema è stato utilizzato in condizioni di illuminazione controllata (con sorgente artificiale e controllo radiometrico dell'irraggiamento), seguendo le condizioni operative descritte nella metodica UNI 11247-2010 presa come riferimento principale per l'attività sperimentale di laboratorio.

Il presente documento nel capitolo 1 richiama i risultati dell'Attività 1 relativa all'analisi dello stato dell'arte relativamente a pubblicazioni scientifiche, rapporti tecnici e casi studio sull'applicazione dei materiali fotocatalitici in vari contesti di studio. Nel capitolo 2 sono quindi richiamati i principi alla base dell'uso delle vernici fotocatalitiche come sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto.



Il capitolo 3 fornisce le indicazioni basate sulla metodologia di analisi sperimentale delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> e NO ritenuta idonea al contesto dello studio in atto, fornendo tutte le informazioni relative alla tipologia del layout implementato e riportando l'analisi vera e propria dei diversi test di monitoraggio effettuati sul layout sperimentale di laboratorio. Infine il capitolo 4 riporta le conclusioni dello studio della sperimentazione in laboratorio, oggetto della presente relazione, richiamando anche le considerazioni conclusive già espresse durante l'Attività 1 e aggiornando alcune delle conclusioni del precedente lavoro dell'Università delle Marche.

Infine il capitolo 4 descrive, mediante un'analisi della lettura scientifica già esistente e relativa ai diversi setup sperimentali di laboratorio, l'effetto dell'invecchiamento dei materiali fotocatalitici sulla efficacia di adsorbimento degli inquinanti e la valutazione dei diversi parametri operativi.

## 2 Vernici fotocatalitiche/materiali fotocatalitici

### 2.1 Richiami sul processo di fotocatalisi

Akira Fujishima dell'università di Tokio nel 1990, è stato il primo ad osservare che una pellicola di biossido di titanio sotto l'azione della luce del sole azionava un processo di **fotocatalisi**. La fotosintesi clorofilliana delle piante è un tipico esempio di fotocatalisi. A differenza della fotosintesi, in cui la clorofilla cattura la luce solare per trasformare acqua e anidride carbonica in ossigeno e glucosio, la fotocatalisi (in presenza di un catalizzatore e di luce) genera un agente ossidante in grado di trasformare le sostanze organiche presenti nell'aria in anidride carbonica e sali (nitrati di sodio e di calcio).

Il fotocatalizzatore ideale deve avere le seguenti caratteristiche: elevato tasso di reattività quando irradiato da energia di gap (o superiori), foto-stabilità, inattività rispetto a sostanze chimiche e biologiche, bassi costi e facile reperibilità. Molti semiconduttori come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , sia allo stato puro che drogati, sono stati esaminati e sperimentati come fotocatalizzatori per la decomposizione degli inquinanti nell'aria e nell'acqua, ma il  $\text{TiO}_2$  è stato così largamente sviluppato perché economico e perché presenta una fotostabilità davvero molto elevata.

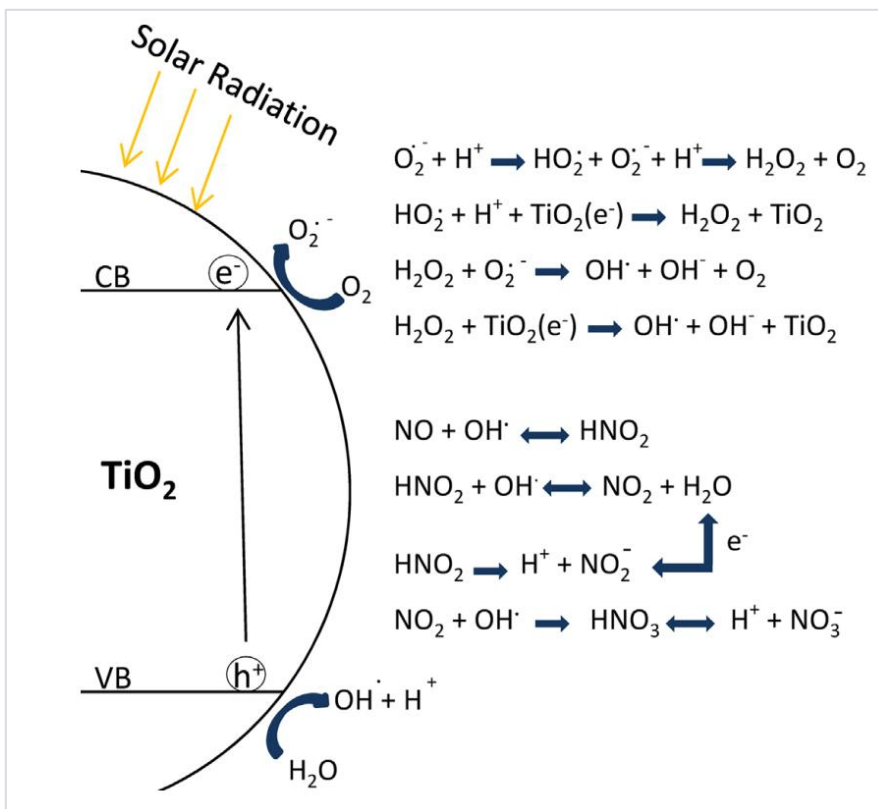


Figura 1. Meccanismo della fotocatalisi tramite  $\text{TiO}_2$ : reazioni principali





Il fotocatalizzatore, in questo caso, quindi il **biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ )** che, irraggiato dalla luce solare o da una lampada a raggi UV sulla lunghezza d'onda 315-400 nm, assorbe l'energia portata da un fotone e scatena la reazione che decompone le sostanze inquinanti organiche ed inorganiche presenti nell'aria sottoposta al processo.

Il meccanismo con cui i materiali, come il biossido di titanio, trasferiscono l'energia assorbita dalla luce ad altre sostanze poste nelle loro immediate vicinanze, consiste nella donazione di elettroni. Il titanio non interviene nella reazione fotocatalitica, la favorisce soltanto, prestando i suoi elettroni che successivamente riacquista dall'ambiente, quindi non si consuma. Il biossido di titanio si comporta solo come accettore di elettroni.

Quando si parla di vernici fotocatalitiche, ci si riferisce a particolari pitture in grado di ripulire determinati inquinanti dall'aria atmosferica. Il processo attraverso cui si realizza questo fenomeno è la fotocatalisi a base di particelle di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) che agiscono principalmente sugli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) presenti nell'aria e su altri inquinanti. Infatti, il  $\text{TiO}_2$ , tra i fotocatalizzatori maggiormente in uso, è stato ampiamente utilizzato nella fotocatalisi eterogenea, grazie alla sua stabilità chimica, non tossicità e basso costo. Negli ultimi due decenni, questa particolare fotocatalisi eterogenea si è diffusa molto rapidamente, trovando applicazioni legate a problemi energetici e problemi ambientali, come la scissione solare diretta dell'acqua in idrogeno o ossigeno e la decomposizione di inquinanti nell'aria e nell'acqua a basse concentrazioni. Generalmente, una tipica reazione fotocatalitica con  $\text{TiO}_2$  può essere suddivisa in molti processi fondamentali, tra cui formazione di portatori di carica, separazione, rilassamento, intrappolamento, trasferimento, ricombinazione e trasporto e rottura/formazione del legame (vedi Figura 1).

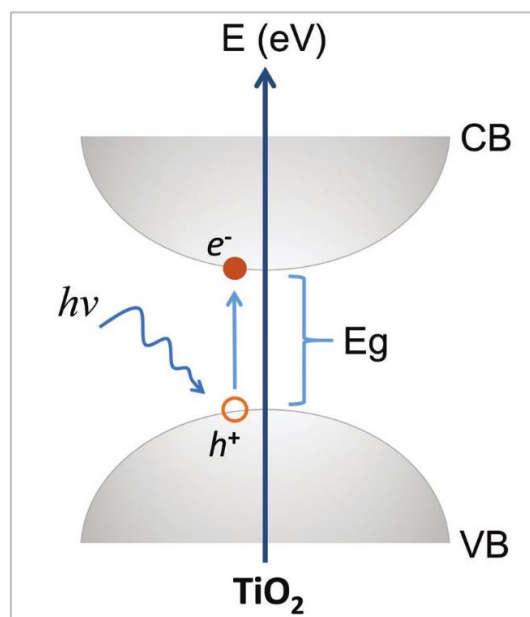


Figura 2. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in  $\text{TiO}_2$



Il  $\text{TiO}_2$  si trova principalmente in natura sotto forma di uno dei seguenti minerali: rutilo, anatasio e brookite. Tutti e tre i tipi sono, in generale, composti da ottaedri di  $\text{TiO}_6$  con diverse distorsioni. Le caratteristiche dei legami  $\text{Ti} - \text{O}$  giocano un ruolo molto importante nelle proprietà delle diverse fasi di  $\text{TiO}_2$  (come le proprietà strutturali ed elettroniche). Tra queste tre fasi, la fase rutilica è quella più stabile, mentre le altre due fasi sono quelle metastabili. In base alle diverse caratteristiche delle tre fasi di  $\text{TiO}_2$ , queste sono state ampiamente utilizzate in diversi campi. Attualmente, il grande interesse per la fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è ancora concentrato sulle applicazioni di conversione attraverso energia solare, che si svolgono principalmente con fasi a base di rutilo e anatasio.

Uno svantaggio del  $\text{TiO}_2$  come fotocatalizzatore è il suo caratteristico gap di banda, tra 3,20 e 3,02 eV (corrispondenti a 384 e 410 nm); ciò vale a dire che il  $\text{TiO}_2$  può adsorbire solo circa il 5% dello spettro solare.

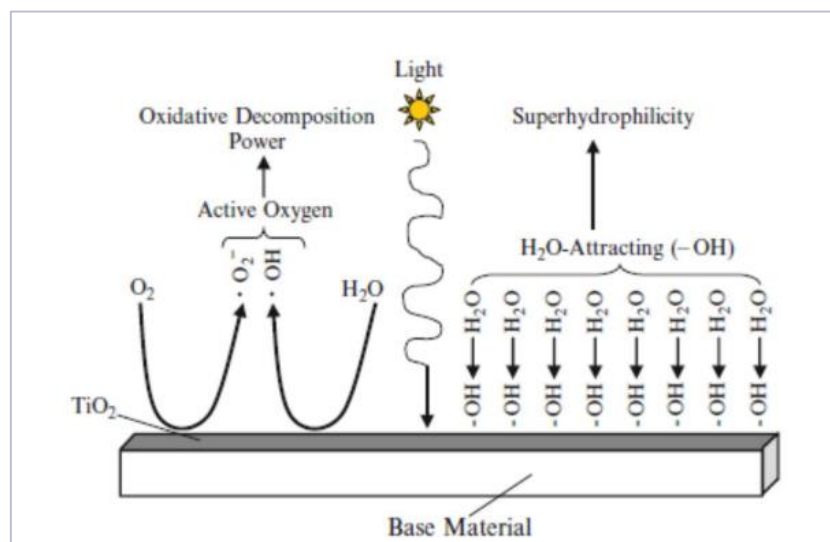


Figura 3. Effetti del processo di fotocatalizzazione<sup>1</sup>

La fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è un processo di reazione guidato da fotoni con più passaggi elementari, a partire da un evento di fotoadsorbimento in superficie o nella massa di  $\text{TiO}_2$ . Quando il  $\text{TiO}_2$  adsorbe fotoni con un'energia maggiore o uguale al suo gap di banda ( $E_g$ ), gli elettroni nella banda di valenza riempita saranno eccitati fino alla banda di conduzione vuota, lasciando buchi nella banda di valenza. Il valore di  $E_g$  e le posizioni dei limiti di banda determinano la proprietà di assorbimento della luce e la capacità redox del fotocatalizzatore.

Le reazioni fotocatalitiche possono essere classificate nelle seguenti due categorie: reazioni "in discesa" e reazioni "in salita". Nelle reazioni "in discesa", l'energia del fotone assorbita dal fotocatalizzatore viene utilizzata per indurre

<sup>1</sup> [https://www.italcementi.it/it/system/files\\_force/assets/document/68/ba/photocatalysis\\_communication\\_kit.pdf?download=1](https://www.italcementi.it/it/system/files_force/assets/document/68/ba/photocatalysis_communication_kit.pdf?download=1)



reazioni termodinamicamente favorite (come la decomposizione di composti organici). Nelle reazioni "in salita", l'energia del fotone viene convertita in energia chimica.

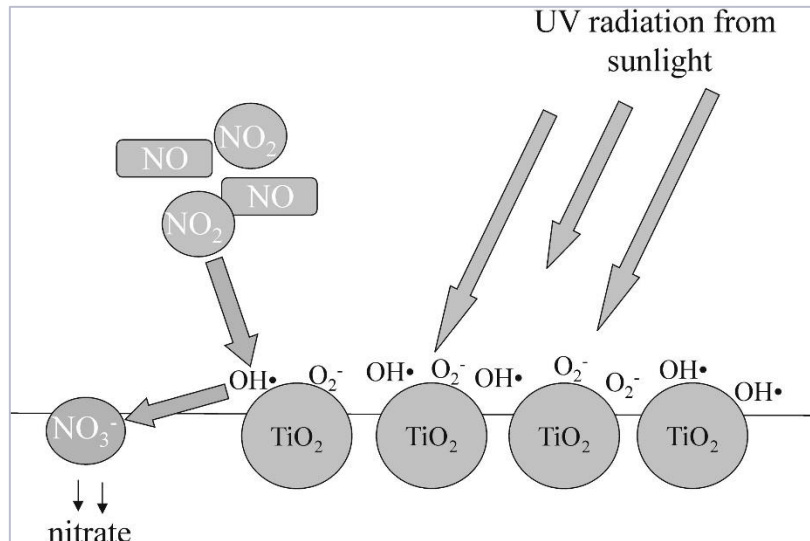


Figura 4. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub>

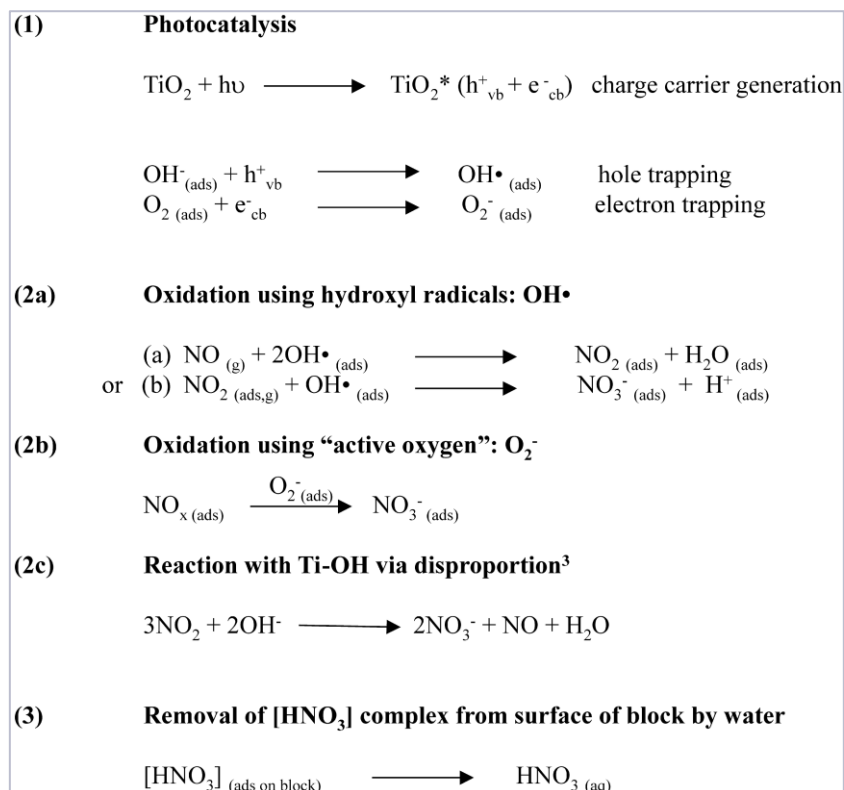


Figura 5. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub>



Le reazioni fotocatalitiche possono verificarsi solo sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ , il che significa che i portatori di carica prodotti dall'eccitazione dei fotoni devono migrare sulla superficie e trasferirsi ai reagenti per guidare le reazioni. Le figure seguenti riassumono il processo di rimozione fotocatalitica specifico per gli  $\text{NO}_x$ .

## 2.2 Applicazioni del processo di fotocatalisi

Un'applicazione possibile di questo processo per l'abbattimento degli inquinanti atmosferici, soprattutto  $\text{NO}_x$ , in ambito autostradale è quella di rivestire i materiali da costruzione con materiali fotocatalizzatori. Questo metodo può essere chiamato *passive air purification*.

Sono, quindi, materiali fotocatalitici: malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti sostanze fotocatalitiche con biossido di titanio, per la riduzione di ossidi di azoto, VOC, batteri e di altri inquinanti atmosferici. I materiali cementizi possono essere modificati tramite l'aggiunta di  $\text{TiO}_2$  semplicemente aggiungendo a secco una certa quantità del semiconduttore. La percentuale in peso del  $\text{TiO}_2$  varia dal 0.1% al 50% rispetto al legante. Il materiale che ne deriva viene generalmente applicato solo come strato esterno superficiale del calcestruzzo, con uno spessore di circa 1 cm. Per quanto riguarda invece un intonaco fotocatalitico, esso è a base di calce e cemento contenente in massa un fotocatalizzatore in grado di ossidare, in presenza di luce e aria, le sostanze inquinanti presenti nell'ambiente. Viene applicato come rivestimento superficiale ed è pronto all'uso, da mescolare solo con circa 19% di acqua. Si applica come un normale intonaco e secondo la granulometria dell'inerte può essere fino o grosso, e a seconda dell'applicazione può essere utilizzato come rasante.

Il costo di calcestruzzi fotocatalitici per componenti edilizie si attesta in media dal 10% al 20% in più di quello per calcestruzzi convenzionali, escludendo però i costi successivi di manutenzione, sicuramente maggiori per un calcestruzzo tradizionale. Inoltre, avendo necessità di esporre tale componente all'irraggiamento solare diretto, è sempre opportuno impiegarlo per superfici esterne (sono sufficienti pochi millimetri di spessore di calcestruzzo fotocatalitico), mentre tutta la porzione di costruzioni interne o non direttamente irradiate, come gli elementi strutturali, può rimanere in calcestruzzo tradizionale. L'utilizzo di cementi fotocatalitici non richiede particolari cautele: la malta e/o il calcestruzzo devono essere confezionati con il giusto rapporto acqua/cemento per massimizzare la resistenza e evitare un eccessivo ritiro; il corretto contenuto di legante e un adeguato mescolamento dei componenti per garantire un colore uniforme; una corretta curva granulometrica; utilizzo di aggregati puliti poiché le particelle di polvere che aderiscono ad essi possono causare il loro distacco dal legante; corretto tempo di mescolamento e di presa-indurimento.

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, come riportato nella figura seguente.

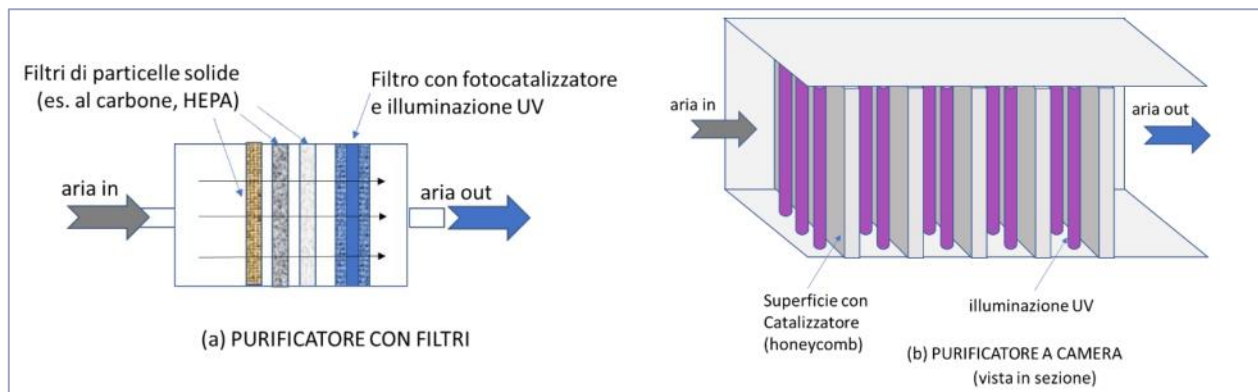


Figura 6. Applicazioni commerciali con filtri catalizzatori in  $\text{TiO}_2$

L'efficacia della reazione fotocatalitica dipende ovviamente dal contributo dei raggi UV, nella banda di valenza compresa tra i 300 e i 400 nanometri: risulta perciò massima durante le ore di maggior irradiazione solare, minima nelle ore di oscurità, tranne nel caso di adozione di lampade contenenti raggi UV che garantiscono quindi una medesima efficacia della reazione anche in assenza di luce solare.

In Italia la ricerca sulla fotocatalisi risulta essere molto attiva. Nel corso di questi ultimi anni, infatti, l'interesse scientifico ed ingegneristico sull'applicazione della fotocatalisi allo studio dei materiali semiconduttori è risultato cresciuto altrettanto esponenzialmente, rispetto al resto del mondo, cercando di trovare la soluzione per le esigenze più pratiche.

I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico sono rientrati nelle *"Linee Guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale"* indicate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio con decreto ministeriale del 1° aprile 2004 in attuazione della legge 16 gennaio 2004 nr. 045. L'elenco dei Sistemi e delle Tecnologie innovative, redatto dal Ministero dell'Ambiente, riporta infatti con il Codice ST001, i materiali fotocatalitici: *"malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti sostanze fotocatalitiche con biossido di titanio per la riduzione di ossidi di azoto, VOC, batteri e di altri inquinanti atmosferici"*.



### 3 Analisi sperimentale

#### 3.1 Preparazione del setup sperimentale

L'apparecchiatura di misura, appositamente messa a punto, in base alle principali normative UNI in merito descritte successivamente, si compone di una camera di reazione in vetro borosilicato, del volume di circa 3 litri, all'interno della quale viene posto il provino opportunamente tratto con il materiale fotocatalizzatore.

In ingresso alla camera di reazione si ha un flusso di 1,5 litri/min, costante, di una miscela di aria e NO<sub>x</sub>, ad umidità controllata [50% ± 10%], un analizzatore a chemiluminescenza preleva un flusso costante di fluido dalla camera di reazione misurandone la concentrazione di NO<sub>x</sub>. Il campione viene posto all'interno della camera di reazione e viene misurata la concentrazione di ossidi di azoto in condizioni di buio.

Il reattore viene quindi irradiato con una lampada di potenza nominale pari a 300 W ed emissione di luce a 365 nm, posta ad una distanza tale da far sì che il flusso radiante integrato tra 300 e 400 nm, misurato da un radiometro posto all'interno del reattore, sia pari a 20 W/m<sup>2</sup>, corrispondente a circa 100.000 Lux (il valore medio che raggiunge la luce solare a mezzogiorno di un giorno medio di luglio).

Tramite l'analizzatore a chemiluminescenza viene determinata la concentrazione di NO<sub>x</sub> all'interno del reattore, nel tempo. La prova viene protratta fintantoché la concentrazione di inquinanti nel reattore, in condizione di luce accesa, assume un valore costante.

L'apparecchiatura di prova è quindi costituita dai componenti principali seguenti:

- S<sub>1</sub> - sorgente di ossido di azoto NO (in gas inerte)
- S<sub>2</sub> - sorgente di biossido di azoto NO<sub>2</sub> (in gas inerte)
- S<sub>3</sub> - sorgente di aria (bombola di aria per gas-cromatografia)
- F - Regolatori di flusso
- P - Polmone di miscelazione (eventuale)
- R - Camera di reazione
- A - Analizzatore di NO/NO<sub>2</sub>
- E - Elaboratore/Registratore
- L - Lampada

Come sorgente di ossidi di azoto, è possibile utilizzare anche un'unica bombola con miscela di NO + NO<sub>2</sub> in gas inerte. Per il trasferimento del gas devono essere utilizzati tubi di politetrafluoroetilene o altro materiale idoneo con caratteristiche che non alterino la concentrazione degli ossidi di azoto. Tutti gli altri materiali che costituiscono l'intera apparecchiatura e che sono a contatto con le miscele di ossidi di azoto, devono avere le medesime caratteristiche di inerzia chimica.

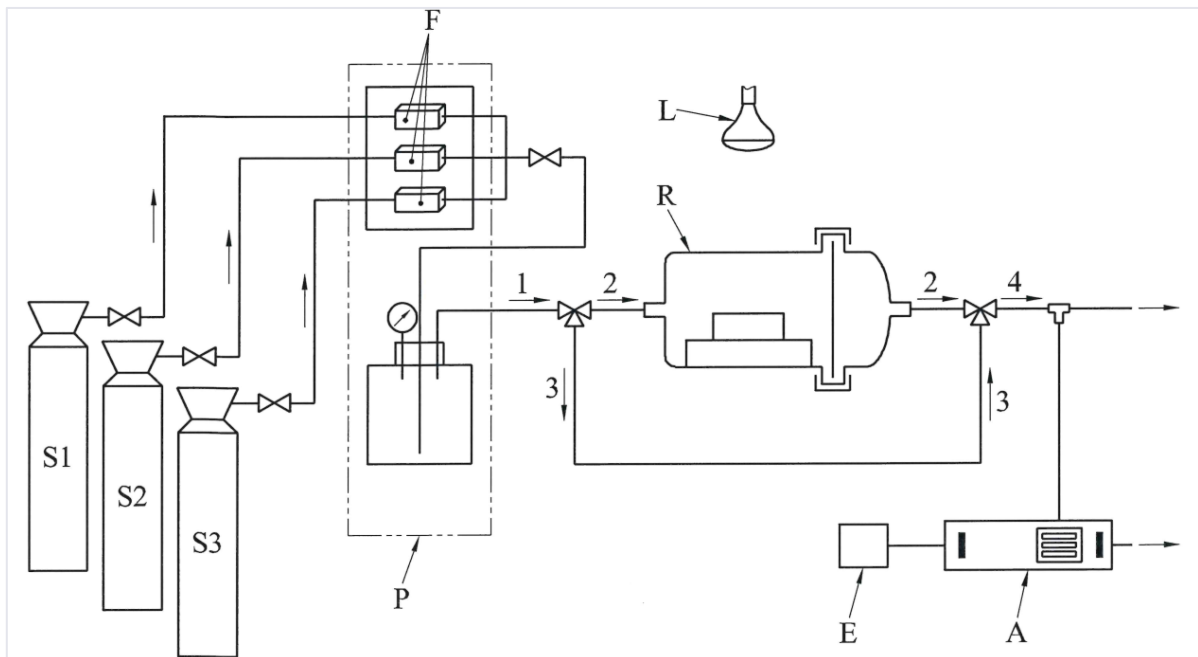


Figura 7. Layout sperimentale<sup>2</sup>

All'interno dell'UNI (l'Ente Nazionale Italiano di Unificazione) tre norme sono state pubblicate sui materiali cementizi fotocatalitici:

- UNI 11238-1. Determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici presenti nell'aria. Parte 1: materiali fotocatalitici cementizi.
- UNI 11247. Determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto da parte di materiali inorganici fotocatalitici.
- UNI 11259. Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici. Metodo di prova della rodaminina.

Nella valutazione dell'attività fotocatalitica il riferimento principale nell'attività di ricerca sperimentale oggetto del seguente report è quindi stata la norma UNI 11247-2010. La norma descrive un metodo che consente di valutare

<sup>2</sup> 1 - 2 - 3 - 4: Percorso flusso gas



l'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) presenti nel gas sorgente, dovuta all'azione di materiali inorganici dispersi in matrici a base di cemento e/o calce o ceramiche.

L'indice adimensionale di abbattimento fotocatalitico che si ottiene applicando la metodologia successivamente descritta, si riferisce unicamente alle condizioni di prova riportate nella presente norma con lo scopo di effettuare confronti tra le attività di diversi prodotti e non costituisce una misura fisica dell'attività fotocatalitica utilizzabile per prevedere o stimare l'effetto assoluto di abbattimento degli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  del prodotto in opera.





### 3.1.1 Materiale utilizzato e preparazione del campione

Di seguito vengono riportate le caratteristiche del prodotto utilizzato durante la sperimentazione, in particolar modo sono riportati il nome del prodotto, le caratteristiche tecniche e le modalità d'impiego del prodotto stesso. Le informazioni sono tratte "tal quale" dalla scheda tecnica del produttore<sup>3</sup>.

<b>PRODOTTO</b>	Pittura fotocatalitica in polvere, a base minerale, con principio TX Active® di Italcementi <sup>4</sup> .
<b>CARATTERISTICHE</b>	Subito attiva con la semplice presenza di luce naturale o artificiale (UV), possiede elevate proprietà disinquinanti (NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , etc), batteriostatiche (virus e batteri), sanificanti (muffe e funghi), disodorizzanti (fumo e cattivi odori). Estremamente durevole, versatile e semplice da utilizzare, migliora il mantenimento estetico delle superfici trattate impedendo allo sporco di attaccarsi (effetto autopulente) ed aumentando la resistenza all'invecchiamento. Ecologica e sicura, grazie alla sua particolare natura e formulazione, è esente da solventi e praticamente priva di Composti Organici Volatili (COV).
<b>CAMPI D'IMPIEGO</b>	Finitura protettiva e decorativa di intonaci cementizi e fibrocemento. Per esterni ed interni, civili abitazioni, edifici pubblici, industriali, tunnel. Raccomandata per il mantenimento estetico delle superfici, è ideale per miglioramento della qualità dell'aria e la sanificazione degli ambienti interni.

<sup>3</sup> Reperibile al seguente indirizzo: <https://www.edilcol.com/wp-content/uploads/2017/01/ST-PF-10-ITA.pdf>

<sup>4</sup> <https://www.italcementi.it/it/txactive-principio-attivo>


<p><b>RAPPORTO TECNICO</b></p> <p>Attività di laboratorio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici</p>	
--	---

Tabella 1. Dati tecnici della vernice fotocatalitica utilizzata durante le prove

Aspetto	Premiscelato fine in polvere	
Colore	Bianco o colorato	
Finezza	≈ 50 μm - classe S1	UNI 1062-1
Temperatura di applicazione	+ 5 °C/+ 30 °C	
Acqua di impasto	≈ 60% - 70% in funzione della modalità di applicazione (rullo, pennello o airless)	
Tempo di vita dell'impasto (pot life)	≈ 1 h a 20 °C	
Applicazione	a rullo, pennello, airless	
Tempo di attesa per seconda mano	≈ 2-4 h	
Massimo spessore da applicare	≈ 0,5 mm	
Indurimento finale	28 giorni	
Potere coprente	≈ 0,98	ISO 6504-1
Contenuto di Composto Organici Volatili e Semivolatili (VOC e SVOC)	< 0,1%	UNI-EN ISO 11890-2
Permeabilità all'acqua liquida	< 0,5 kg/m <sup>2</sup> ·h <sup>0,5</sup>	UNI-EN 1062-3
Permeabilità al vapore - coefficiente di trasmissione	700 g/m <sup>2</sup> ·giorno	UNI-EN ISO 7783
Resistenza agli alcali per applicazione su supporti cementizi	ottima	UNI 10795 appendice A
Resistenza all'invecchiamento	ottima	UNI-EN ISO 4628-1
Attività fotocatalitica (determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici) - metodo di prova a ricircolo	> 90%	Progetto di norma UNI 04-2010
Attività fotocatalitica (determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici) - metodo di prova a flusso continuo	> 30%	UNI 11247-2010

Il campione da analizzare deve avere un'area geometrica di (64 ± 6) cm<sup>2</sup> e deve essere rappresentativo del prodotto in opera. L'area geometrica esposta al flusso di gas può essere di forma quadrata, rettangolare o circolare. Nel caso di superficie maggiore del campione, si deve limitare la superficie stessa dal contatto con il gas di prova mediante

silicone, paraffina o film polimerico inerte, al fine di ridurre l'area geometrica a  $(64 \pm 6) \text{ cm}^2$ . Allo scopo di posizionarlo correttamente all'interno della camera di reazione, il campione deve essere supportato da una base chimicamente inerte (per esempio di vetro borosilicato, ceramica, politetrafluoroetilene - vedere figura 3).

La somma delle altezze "campione + base" deve essere tale per cui la superficie trattata risulti tra 0,8 cm e 1,5 cm al di sotto del punto di entrata del gas nella camera di reazione (vedere figura 3). Il volume totale occupato dal campione e dalla base deve comunque risultare al massimo pari al 20% del volume del reattore. Qualora il campione sia a base di cemento e/o calce, deve essere confezionato secondo le istruzioni del produttore e deve essere maturato per 28 d alla temperatura di  $(23 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  e U.R.  $>95\%$ , seguito da un condizionamento di 3 d in ambiente controllato, con temperatura pari a  $(23 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  e con un'umidità relativa di  $(60 \pm 10)\%$ . I campioni di origine esterna sono sottoposti unicamente al solo condizionamento. Le superfici del campione non sottoposte ad irradiazione (bordi laterali) devono essere isolate dal contatto con il gas di prova mediante silicone, paraffina o film polimerico inerte. La prova può essere eseguita solo dopo completa asciugatura del materiale di protezione.



Figura 8. Provini utilizzati per la prova con indicazione dell'area della superficie



Il materiale è stato preparato e quindi applicato seguendo scrupolosamente le prescrizioni riportate dal produttore, mentre la superficie di supporto costituente il provino è stata realizzata con materiale a base cementizia e corrispondente quanto più possibile al muro di sostegno delle barriere fonoassorbenti (in calcestruzzo) su cui verrà applicata la vernice durante la prova sperimentale oggetto dell'Attività 3 (vedi Figura 8).

La superficie di supporto è stata preparata mediante la stesa di un primo strato di fissativo o primer (come riportato nelle istruzioni del produttore/costruttore) e come di seguito riportato:

<p><b>PREPARAZIONE</b></p>	<p>La superficie di applicazione deve essere complanare, uniforme, pulita, senza polvere, grasso o sali che possono impedire al prodotto di aderire perfettamente al substrato. Su calcestruzzo, fibrocemento o intonaci cementizi non omogenei, applicare il <i>fissativo RM 50<sup>5</sup></i> ed attendere la relativa asciugatura prima di procedere all'applicazione (entro 1 ora circa). Impastare il contenuto del secchio con circa il 60%-70% di acqua pulita e miscelare in maniera intensiva, con idoneo strumento, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e privo di grumi. Lasciare riposare per 5 minuti circa e rimescolare nuovamente prima dell'applicazione.</p>
<p><b>APPLICAZIONE</b></p>	<p>Applicare il prodotto a mano con rullo o pennello, sul substrato opportunamente preparato, in due mani, per uno spessore finale massimo di circa 0,5 mm. Dopo l'applicazione della prima mano attendere circa 2-4 ore fino a quando la pittura appare asciutta al tatto, quindi procedere con la seconda mano. Il prodotto può essere anche applicato a spruzzo, mediante idonea apparecchiatura airless o similare. Il prodotto, una volta impastato, va utilizzato entro 1-2 ore.</p>

Nella figura seguente è possibile vedere infine i provini preparati dopo l'applicazione della vernice fotocatalitica, il

<sup>5</sup> Fissativo: <https://www.edilcol.com/it/prodotti/rm-50/>

campione quindi preparato secondo le istruzioni del produttore è stato sottoposto a ciclo di condizionamento di 3 giorni in ambiente controllato, con temperatura pari a  $(23 \pm 5)$  °C e con un'umidità relativa di  $(60 \pm 10)\%$ .



Figura 9. Provini dopo l'applicazione della vernice secondo le istruzioni di posa del costruttore



### 3.1.2 Realizzazione del setup sperimentale

Con riferimento allo schema generale sopra riportato, Figura 7, viene quindi riportato un commento specifico per i principali componenti esplicitandone le caratteristiche principali di setup e funzionamento.

#### Generazione del flusso di alimentazione

Prendendo come riferimento quanto riportato all'interno della norma di UNI 11247-2010, per la generazione della miscela di alimentazione devono essere utilizzati gas di grado cromatografico o superiore. Per l'alimentazione, si possono utilizzare flussi di gas secchi o umidificati. In questo secondo caso, è necessario misurare il grado di umidità relativa (u.r.) del flusso di alimentazione al reattore fotochimico. Tale valore deve risultare costante entro  $\pm 5\%$  per almeno 10 minuti prima dell'inizio della prova e deve essere riportato nel rapporto di prova.

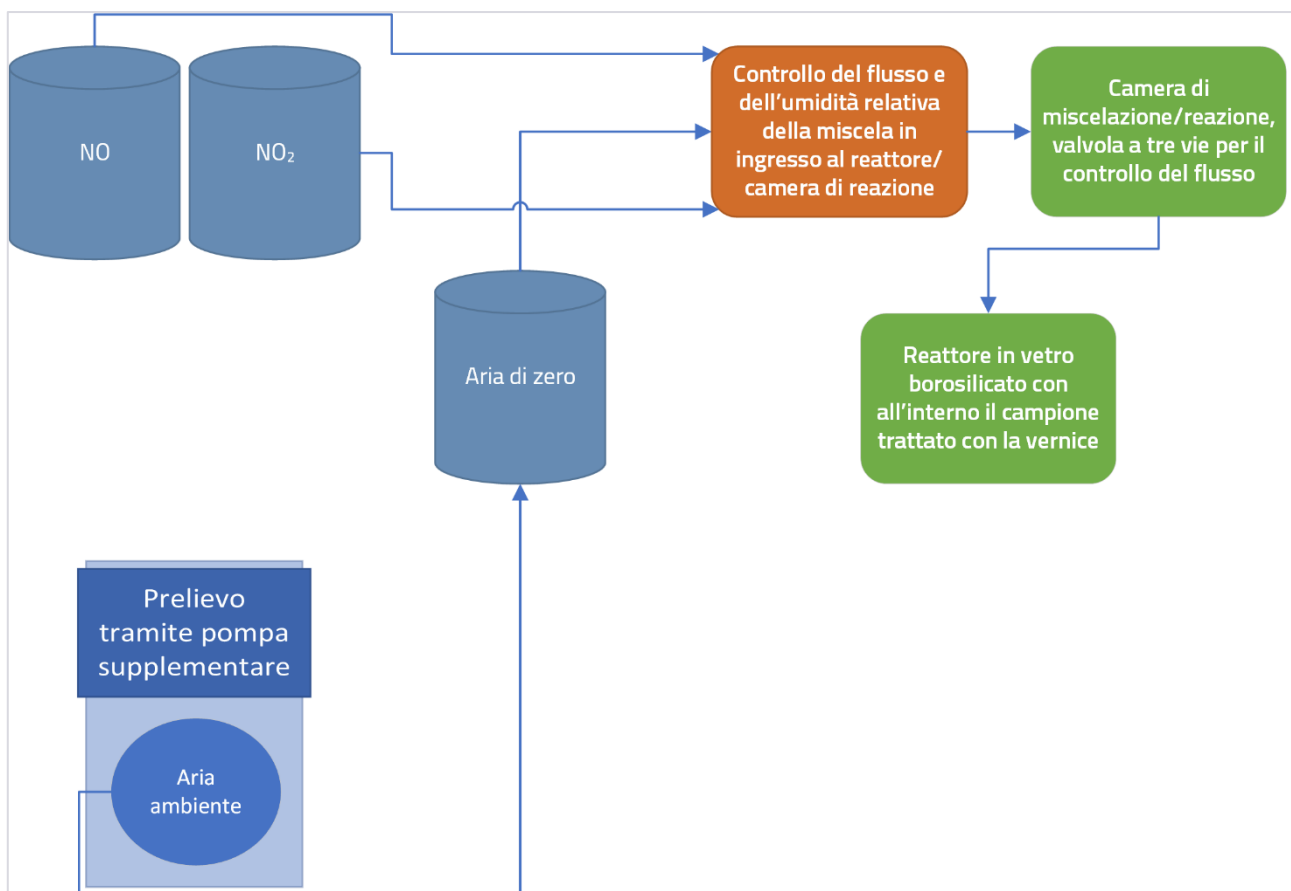


Figura 10. Schema del flusso di generazione

Nel caso della seguente sperimentazione la sorgente di ossidi d'azoto è costituita da una bombola in pressione contenente NO in azoto in concentrazione pari 20 ppmvol e una bombola in pressione contenente NO<sub>2</sub> in azoto in concentrazione pari a 10 ppmvol, con tolleranze imposte dai metodi di confezionamento e dalla stabilità propria delle miscele stesse.

La sorgente di aria a differenza di quanto indicato nella norma non è rappresentata da aria di zero proveniente da opportuna bombola ma tramite un compressore (pompa di prelievo) viene prelevata dall'ambiente di prova e, dopo averne regolato il flusso e l'umidità, viene inserita all'interno della camera. I flussi di aria e ossidi di azoto così definiti sono regolati, secondo la normativa, attraverso l'impiego di flussimetri ad aria variabile. L'umidità influenza considerevolmente l'attività fotocatalitica. Risulta necessario, quindi, che il grado di umidità del flusso gassoso sia fissato al valore ottimale del  $50\% \pm 10\%$ . Questo viene ottenuto facendo passare aria (prelevata dall'ambiente) in una camera di controllo contenente acqua e misurando il grado di umidità con un igrometro di laboratorio.

#### Schema generale del reattore

Il reattore di vetro borosilicato deve avere un volume complessivo di  $3 \text{ L} \pm 20\%$  ed il flusso di alimentazione deve essere pari a  $1,5 \text{ L/min}$ , costante durante la prova, con uno scostamento possibile  $<5\%$  rispetto al valore iniziale impostato. I regolatori di flusso, tarati e riferibili, devono avere una portata massima compatibile con il flusso da generare ed un'accuratezza minore del  $5\%$  su fondo scala. La temperatura dell'aria all'interno del reattore durante la prova deve essere compresa tra  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

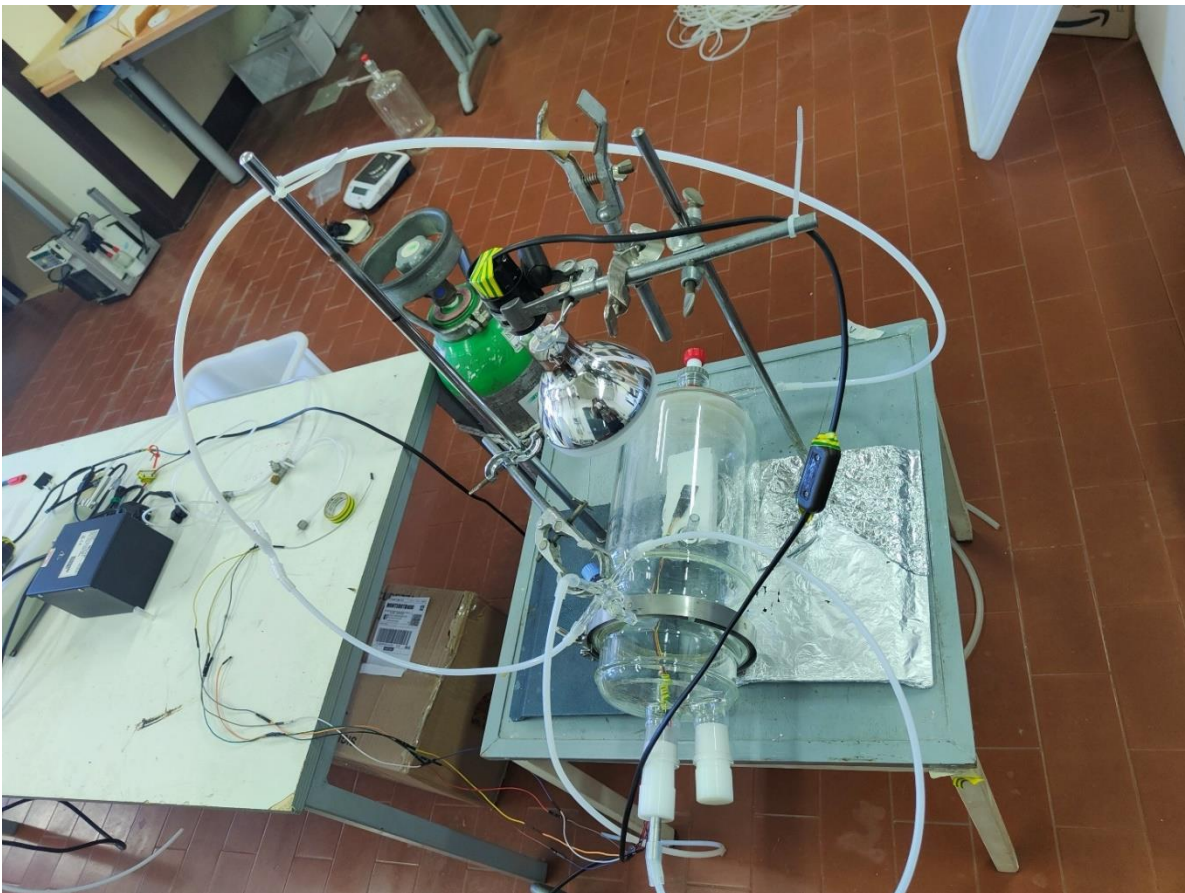


Figura 11. Dettaglio della camera di reazione con all'interno il provino da testare

La Figura 11 mostra in dettaglio la camera di reazione: questa è caratterizzata da un reattore incamiciato in vetro Pyrex (borosilicato, come richiesto da normativa), forma cilindrica, rubinetto di scarico Torion, con un volume complessivo pari a ml 3000, dotato di una flangia scanalata DN 150, attacchi laterali a portagomma fatto salvo per la base di supporto dei campioni all'interno del reattore stesso realizzata in materiale inerte (in particolare: teflon). Su due lati opposti ci sono i fori che consentono l'ingresso e l'uscita dei flussi che dovranno essere costanti per tutta la prova e l'ingresso delle eventuali sonde di misura (delle grandezze: temperatura, u.r. e irradianza sulla superficie del campione) mediante il rubinetto di scarico e i colli presenti sul coperchio del reattore (realizzato sempre in vetro Pyrex) che viene assicurato tramite opportuna flangia di chiusura. Nella figura seguenti sono riportati un esempio di reattore e coperchio di chiusura a 4 colli:



Figura 12. Reattore incamiciato in vetro Pyrex e relativo coperchio di chiusura

Allo scopo di controllare le condizioni di umidità, temperatura e radianza all'interno della camera sono posti un igrometro, un termometro e un radiometro. Il grado di umidità del flusso gassoso, come detto precedentemente, deve essere mantenuto pari al valore ottimale del  $50\% \pm 10\%$ .

Così come il controllo dell'umidità relativa anche la temperatura all'interno della camera di reazione viene mantenuta all'interno del range di validità della prova mediante interposizione di un filtro d'acqua (camera di controllo) tra la camera di reazione e l'apparato di illuminazione, la temperatura risulta quindi compresa tra  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Il flusso radiante invece deve risultare di  $20 \text{ W/m}^2 \pm 1$ . In realtà essendo l'apparecchiatura di prova a regolazione manuale la temperatura e l'umidità u.r. vengono registrate ad inizio prova e si assumono come riferimento durante tutto lo svolgimento della prova stessa. Lo schema generale della camera di reazione, con riferimento alla Figura 12, è quindi di seguito riportato:

1. **Campione - provino;**
2. **Supporto per il campione, di vetro borosilicato, ceramica o politetrafluoroetilene: le dimensioni e la posizione all'interno della camera di reazione sono rigidamente controllate dal protocollo di misura e servono a garantire che il flusso all'interno del reattore fotochimico sia quanto più possibile laminare;**
3. **Guarnizione in politetrafluoroetilene: necessaria per garantire l'opportuna tenuta del reattore;**
4. **Reattore + flangia: reattore fotochimico o camera di reazione vera e propria;**
5. **a - Flusso di entrata della miscela aria + NO<sub>x</sub>;**
6. **b - Flusso di uscita della miscela aria + NO<sub>x</sub>.**

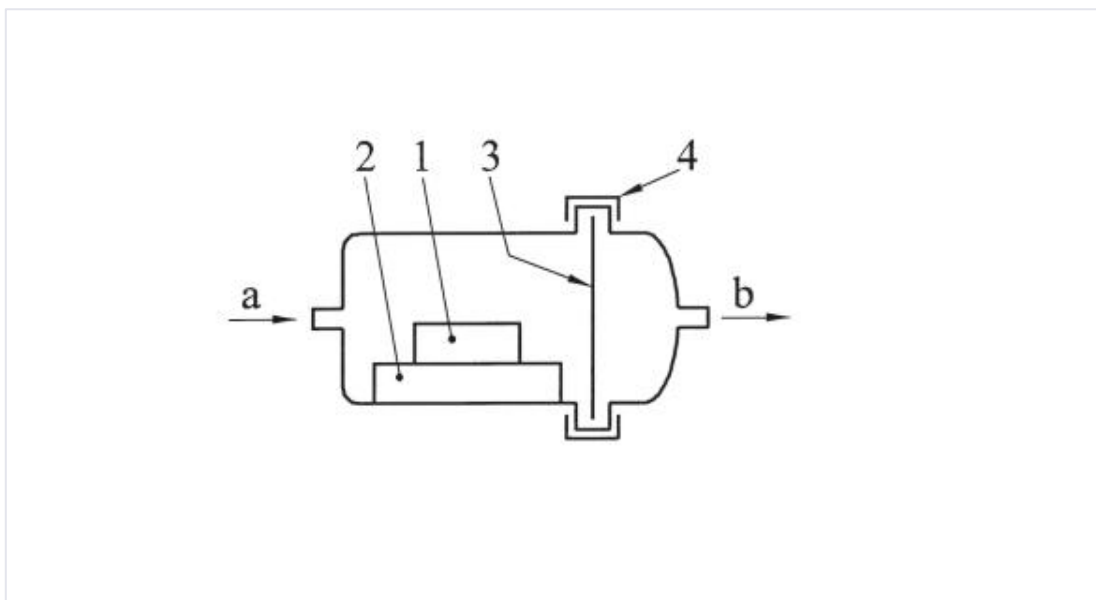


Figura 13. Schema generale della camera di reazione utilizzata nelle prove sperimentali

#### Sistema di irradiazione dei campioni

Come riportato nella norma di riferimento, la sorgente è costituita da una lampada al quarzo a vapori di mercurio. È anche possibile l'utilizzo di lampade miste costituite da un elemento al quarzo abbinato ad un elemento ad incandescenza al tungsteno. La lampada deve essere tale da avere, al livello del campione, uno spettro di irradianza

in banda UV ( $\lambda < 400$  nm) costituito principalmente dalla riga a 365 nm del mercurio (l'irradianza integrata a  $\lambda < 350$  nm deve essere minore del 10% dell'irradianza integrata tra 350 nm e 400 nm).

Il sistema di irradiazione, schematizzato in Figura 15, deve consentire sul campione, durante la prova, un'irradianza media (in banda UV-A) pari a  $(20 \pm 1) \text{ W/m}^2$ .

L'apparecchiatura per l'irradiazione è schematizzata in figura. Caratteristiche ottimali della lampada impiegata per l'irradiazione sono: una potenza di 300 W e l'emissione di luce a 365 nm. La distanza della lampada dalla superficie del reattore è regolata in modo tale che il flusso radiante risulti essere di  $20 \text{ W/m}^2 \pm 1$ : la misura viene realizzata ponendo all'interno della camera di reazione un radiometro sensibile ad un campo spettrale compreso tra 315 e 400 nm con un picco a 360 nm.

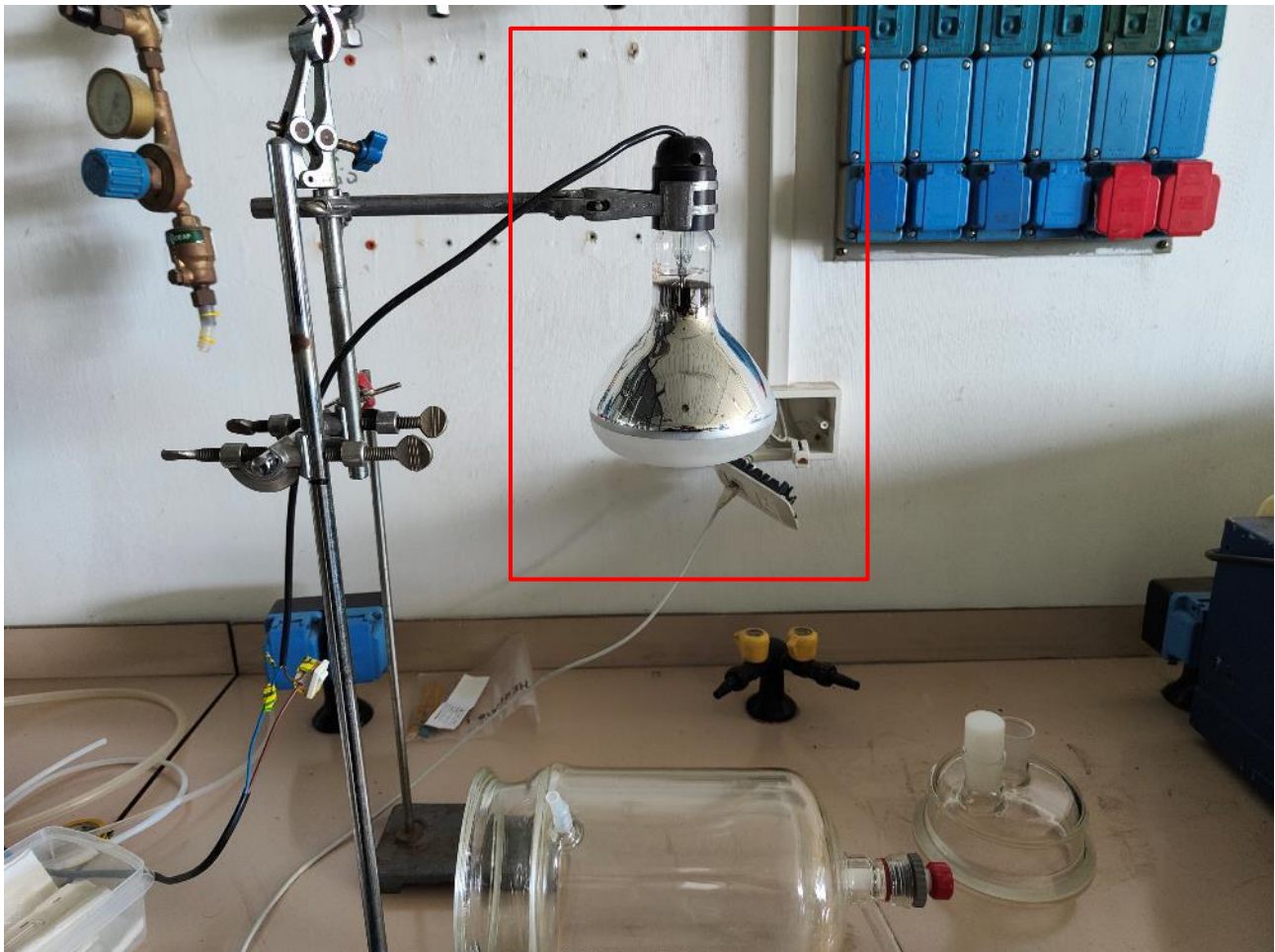


Figura 14. Schema del sistema di irradiazione con dettaglio sulla lampada utilizzata

L'irradianza deve essere misurata con un sistema radiometrico regolato alla lunghezza d'onda di 365 nm per la rilevazione in banda UV-A con un'accuratezza  $< 5\%$ . La geometria del sistema di irradiazione deve consentire

un'irradiazione uniforme alla superficie del campione. L'irradiazione è considerata uniforme se cinque rilevazioni a croce effettuate al livello del campione (una centrale e quattro ortogonali in corrispondenza degli estremi della superficie occupata dal campione stesso) dimostrano uno scostamento di ogni singolo valore minore del 25% dalla media dei valori stessi. È necessario ripetere la verifica di uniformità ogni volta che è modificata la geometria del sistema (posizionamento della lampada e di eventuali filtri e riflettori, posizionamento del provino, ecc.). Durante la rilevazione, il sensore del radiometro deve essere posto all'interno del reattore in prossimità del campione in modo da registrare l'effettiva irradianza sul campione stesso. Lo schema generale del sistema di irradiazione, con riferimento alla Figura 15, è di seguito riportato:

1. Lampada
2. Reattore
3. Campione

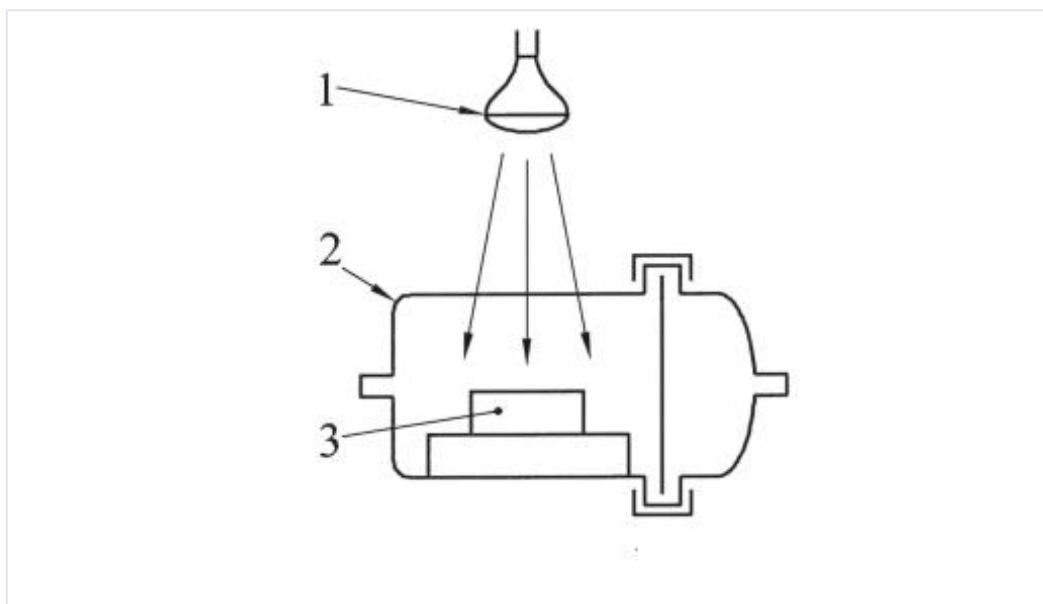


Figura 15. Schema generale del sistema di irradiazione utilizzato durante le prove sperimentali

Il posizionamento del sensore radiometrico deve essere tale da rilevare l'irradianza con uno scostamento minore del 5% rispetto alla media delle cinque rilevazioni a croce utilizzate per la verifica dell'uniformità di irradianza media. In caso di scostamento maggiore, è necessario correggere il valore rilevato con un opportuno *fattore moltiplicativo*  $f$ , definito come:  $f = \frac{I_{media}}{I_{misurata}}$ . Nella determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico deve essere utilizzato il valore di irradianza corretto. È necessario ripetere la verifica della risposta del sensore in dipendenza del suo posizionamento ogni volta che è modificata la geometria del sistema.

Sistema di misura delle concentrazioni

La misurazione si basa sulla reazione del monossido di azoto (NO) con ozono all'interno di una camera di reazione, con la produzione di molecole di NO<sub>2</sub> allo stato eccitato, tali da emettere luce di lunghezza d'onda tra 590 nm e 3000 nm, con un massimo di 1100 nm. Dalla misura della luce emessa si ricava la concentrazione di NO. Tramite un sistema di conversione degli NO<sub>2</sub> in NO si ricava la concentrazione degli NO<sub>x</sub> e quella degli NO<sub>2</sub> per differenza.

La regolazione dell'analizzatore deve avvenire secondo le procedure previste dal costruttore dello strumento e secondo le esigenze dell'utilizzatore. La regolazione deve avvenire tramite utilizzo di miscele di gas di NO e NO<sub>2</sub> a concentrazioni note e certificate, e gas di zero costituito da azoto o aria esente da ossidi di azoto. Dal confronto tra la misura effettuata con l'analizzatore su tali miscele e il loro valore certificato si regola l'analizzatore secondo quanto previsto dal costruttore.



Figura 16. Analizzatore a chemiluminescenza e pompa supplementare per la regolazione del flusso di aspirazione

Per la taratura dell'analizzatore si deve fare riferimento alla norma UNI EN ISO 9169. Per ogni campo di misura sono necessarie almeno 4 miscele di gas forniti di certificato di taratura con differenti concentrazioni note di NO in N<sub>2</sub> (o



in altro gas inerte), ai livelli intorno a 20%; 40%; 60% e 80% del corrispondente fondo scala. In alternativa è possibile, a partire da una singola concentrazione di gas certificata e con l'ausilio di regolatori di flusso tarati e muniti di certificato di taratura, generare le concentrazioni desiderate per un controllo di taratura dello strumento. Le operazioni di regolazione e di taratura devono essere effettuate quando il dispositivo di misurazione è a regime. Per ogni campo di misura, dal confronto tra il valore misurato e il corrispondente valore certificato del gas utilizzato, si ottiene lo stato di taratura dall'analizzatore, che può essere espresso tramite prospetto, curva o fattore di taratura. Se dalla taratura dell'analizzatore si evince una sua risposta lineare, per ciascun campo di misura, può essere utilizzata una sola miscela di regolazione. La frequenza di tali operazioni dipende dal livello di accuratezza della misura che si vuole ottenere, in funzione delle prestazioni specifiche di deriva dello stato di taratura nel tempo.

### 3.2 Analisi dei risultati sperimentali

#### 3.2.1 Parametri di controllo e processo

Con riferimento allo schema della Figura 17 e in particolare in riferimento allo schema complessivo del layout sperimentale della Figura 22 sono condotte, in sequenza, le misurazioni seguenti:

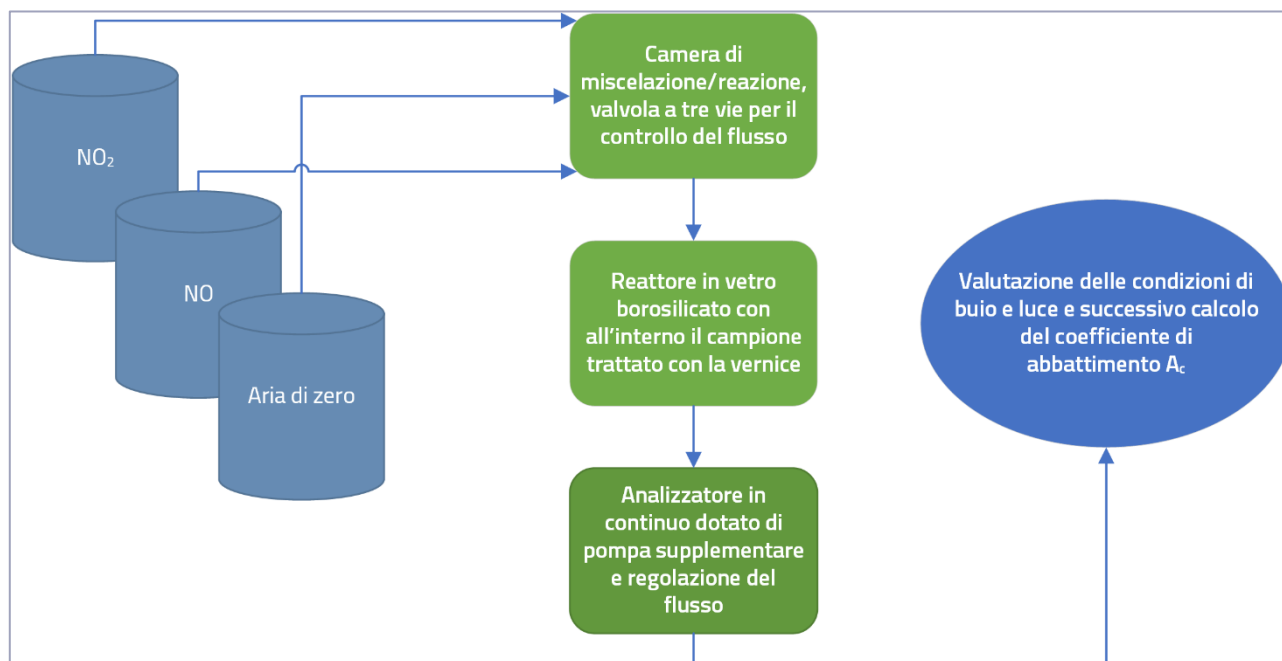


Figura 17. Schema di processo dell'attività sperimentale

- **Misura della concentrazione iniziale degli ossidi di azoto prima di entrare nel reattore fotochimico ( $C_A$ )**

Il gas di alimentazione, a flusso costante totale, regolato in uscita dalle bombole  $S_1$ ,  $S_2$  ed  $S_3$  a 1,5 L/min, è convogliato all'analizzatore attraverso il percorso 1-2-3, che esclude il reattore. Deve essere registrato il valore della concentrazione quando esso è costante (con scostamento minore del 5%) per almeno 10 min. Il risultato deve essere riportato nel rapporto di prova.

A tal proposito prima di procedere alle successive misurazioni sono state ripetute e verificare le seguenti prove preliminari: valutazione delle concentrazioni misurate dall'analizzatore bypassando il reattore fotochimico per verificare l'intera linea di prelievo, per escludere quindi eventuali perdite e/o infiltrazioni, dalle bombole contenenti le miscele di inquinanti, dalla linea di prelievo dell'aria ambiente e dall'analizzatore. Successivamente a tale prova è stata eseguita la verifica di tali concentrazioni nel passaggio (switch del flusso) del flusso al reattore con lampade UV spente (senza campione all'interno) e con lampade UV accese (senza campione all'interno). I dati relativi alle prove precedenti sono riportati nei grafici seguenti:

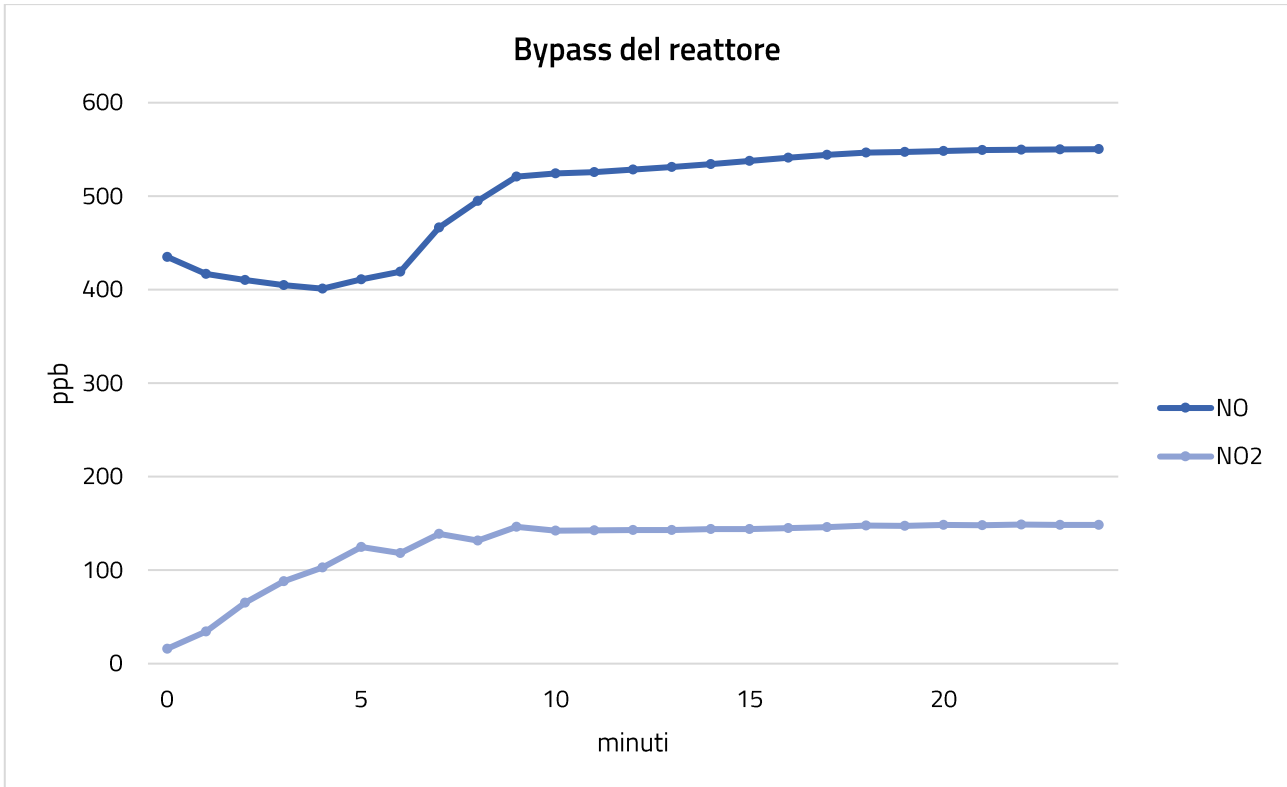


Figura 18. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-3 (bypass del reattore)

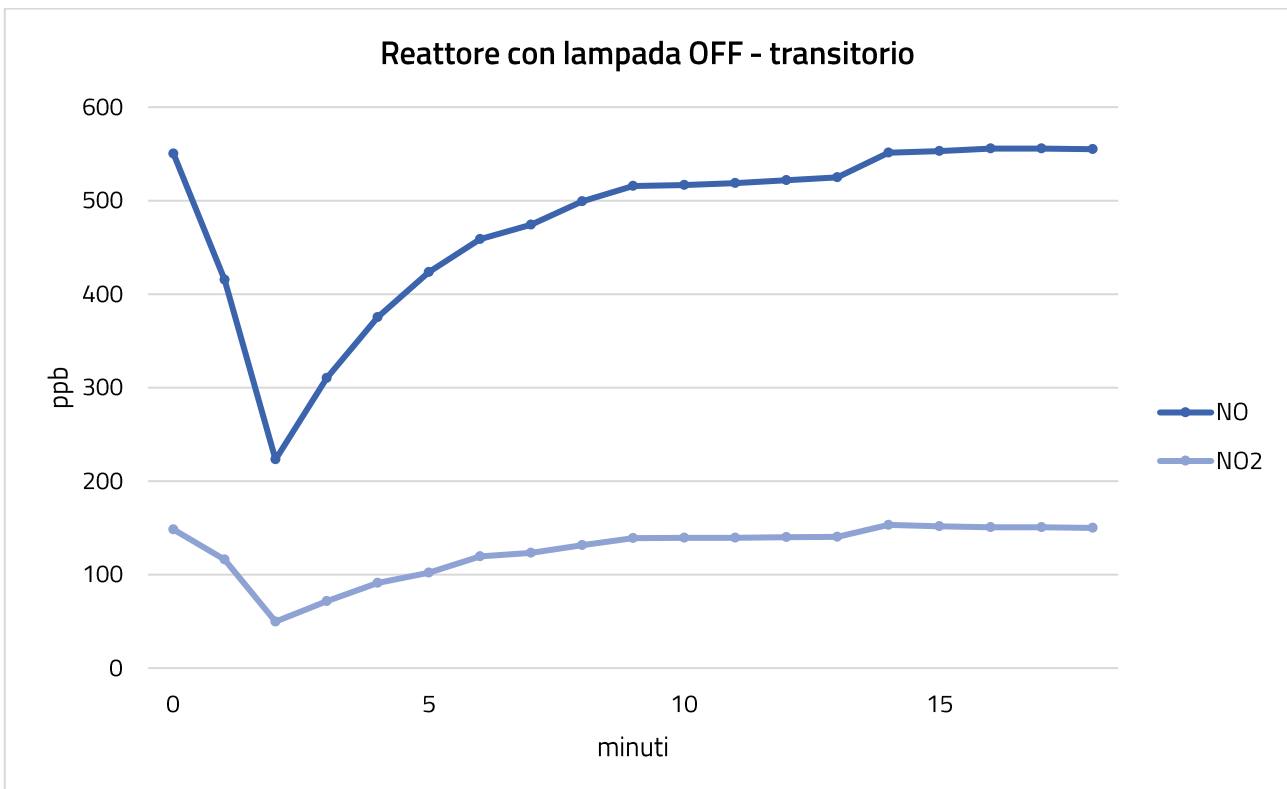


Figura 19. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV spente (transitorio)

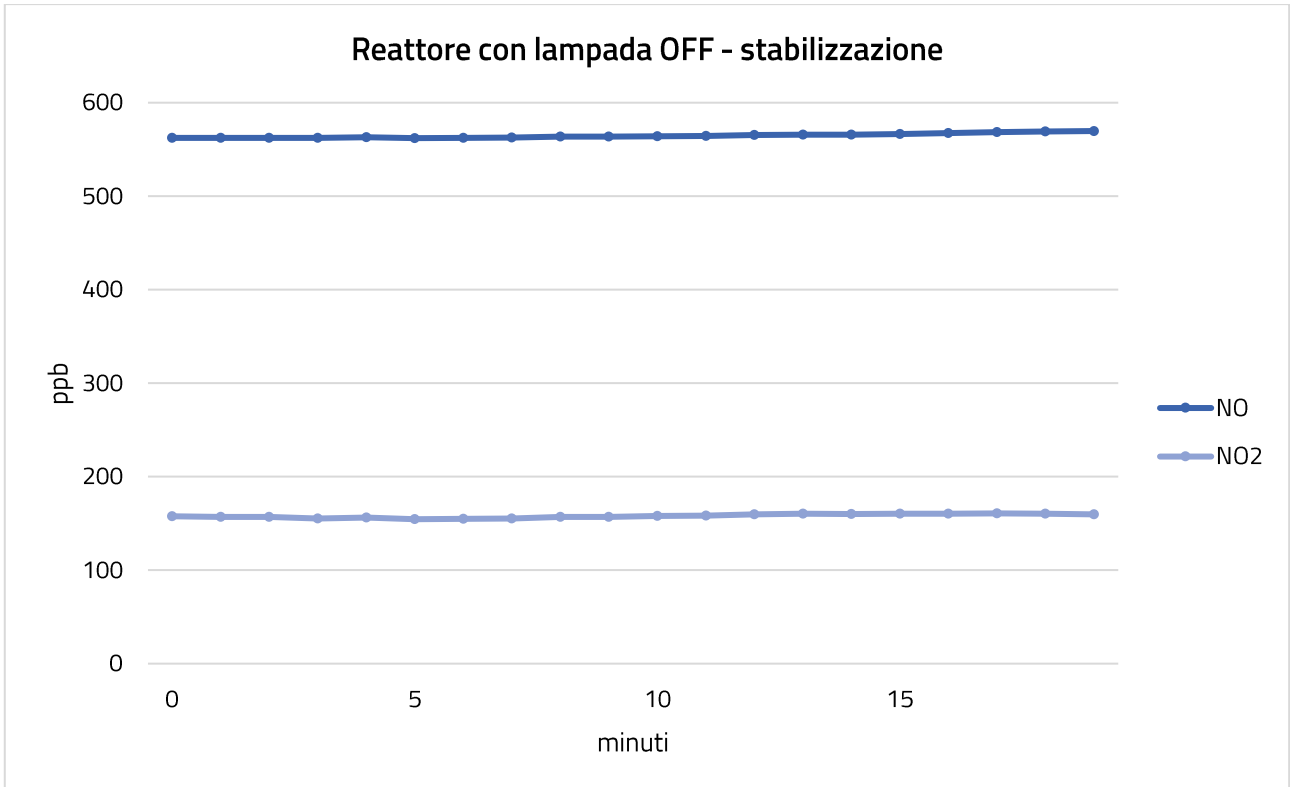


Figura 20. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV spente (stabilizzazione)

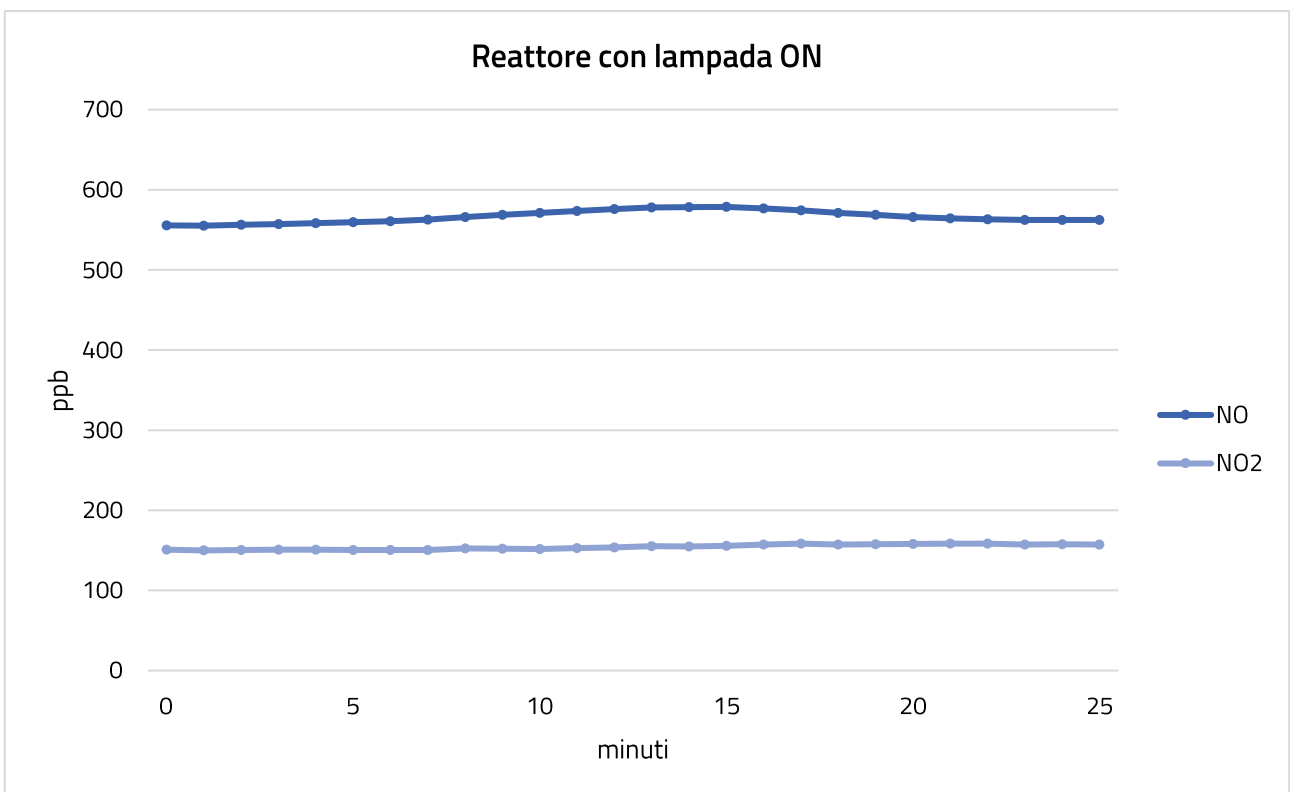


Figura 21. Concentrazioni in ppb misurate dall'analizzatore secondo il percorso 1-2-4 con lampade UV accese





- **Misura della concentrazione in uscita dal reattore fotochimico al buio ( $C_B$ )**

La misura è effettuata convogliando il gas, a flusso costante e controllato, attraverso il **percorso 1-2-4**, escludendo la linea 3. Il valore di  $C_B$  corrisponde al valore di concentrazione costante (con scostamento minore del 5%, per almeno 10 min).

- **Misura della concentrazione in uscita dal reattore fotochimico sotto illuminazione ( $C_L$ )**

Si determina convogliando il gas, a flusso costante e controllato, attraverso il **percorso 1-2-4**, escludendo la linea 3. La prova si considera conclusa dopo il raggiungimento della stabilizzazione dei valori di  $NO_x$  (con scostamento minore del 5%, per almeno 10 min), e comunque dopo almeno 30 min dall'accensione della lampada. Il valore di  $C_L$  corrisponde a quello di fine prova.

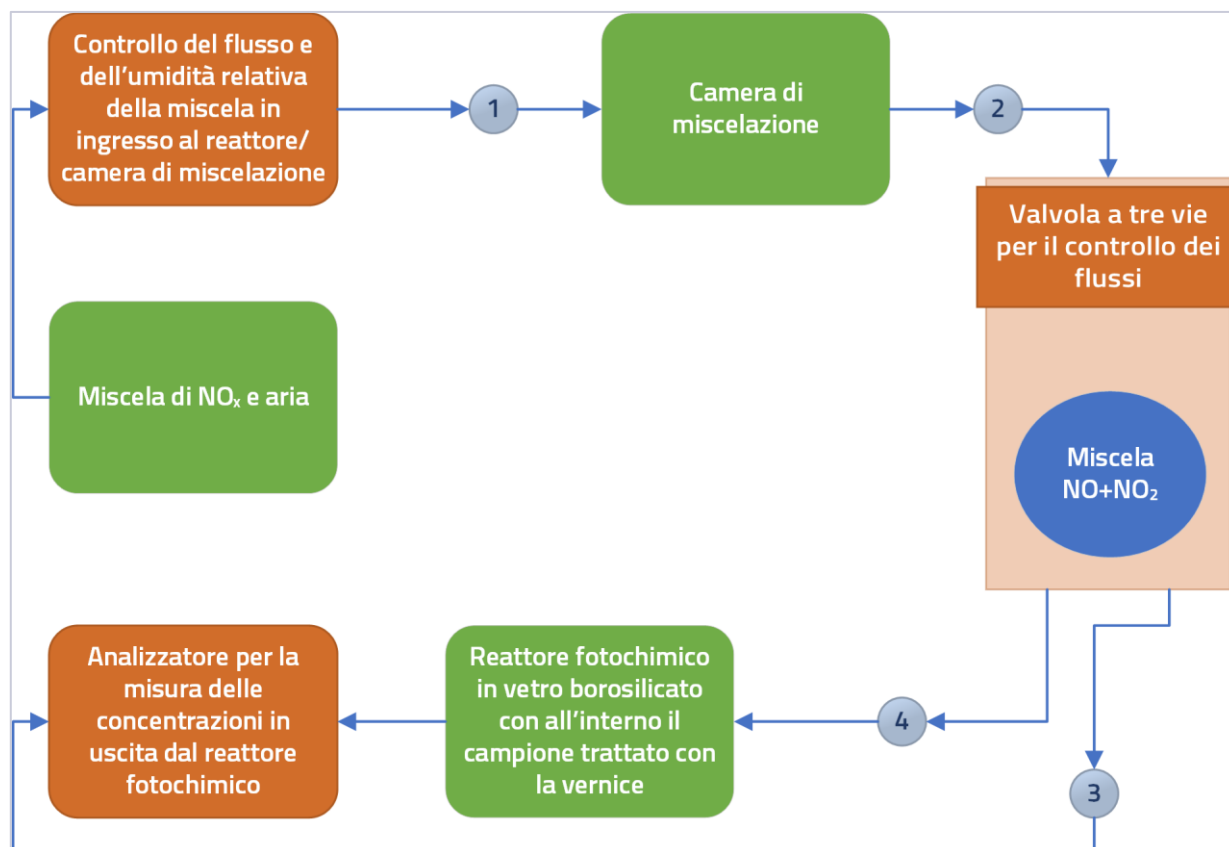


Figura 22. Schema complessivo del layout sperimentale con indicati i percorsi possibili del flusso di gas

Nel dettaglio, durante la sperimentazione il protocollo di misura adottato è quindi costituito dalla procedura di misura seguente:



- **Apertura e regolazione del flusso** delle bombole contenenti la miscela di NO/NO<sub>2</sub> e della pompa ausiliaria per il prelievo dell'aria ambiente e miscelazione all'interno della camera di controllo posta prima del reattore fotochimico per la verifica della temperatura e dell'u.r. del flusso in ingresso.
- **Stabilizzazione:** il campione viene posto all'interno della camera di reazione con il flusso d'aria inquinata (1, 1,5 o 3 L/min a seconda dei flussi impostati) e la lampada UV spenta. Questa fase è necessaria per uniformare i processi di assorbimento e adsorbimento sulla superficie del materiale fotocatalizzatore e garantire una concentrazione costante di NO<sub>x</sub> nel flusso di alimentazione del gas. Questo valore iniziale viene annotato come valore C<sub>B</sub>.
- **Irraggiamento del campione** all'interno del reattore: la lampada UV viene accesa e il sistema tende a uniformarsi in un certo periodo di tempo (almeno 10 minuti secondo la normativa e comunque non prima di 30 minuti dall'accensione della lampada UV stessa). La concentrazione di equilibrio irradiata viene annotata come valore C<sub>L</sub>.
- **Ritorno alle condizioni iniziali:** la lampada UV viene spenta e la concentrazione di NO<sub>x</sub> tende a tornare al valore iniziale.

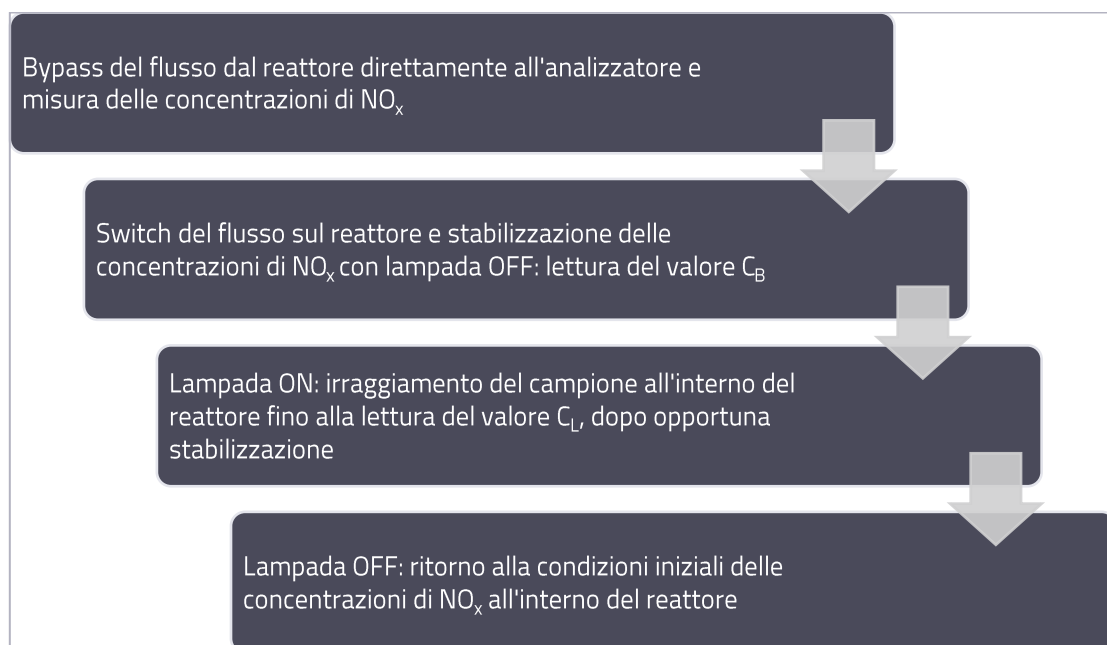


Figura 23. Protocollo di misura adottato durante le prove sperimentali



### 3.2.2 Calcolo del coefficiente di abbattimento

L'attività fotocatalitica di abbattimento degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) è espressa come indice adimensionale di abbattimento fotocatalitico A<sub>C</sub>, riportato come valore percentuale. L'indice si riferisce unicamente alle particolari condizioni di prova sperimentali (con particolare riferimento agli intervalli di accettabilità per l'irradianza media I e l'area del campione S definiti nel paragrafo seguente).

Definito dall'Equazione 1, l'indice A<sub>C</sub> comprende le correzioni per l'irradianza media I misurata sulla superficie del campione durante la prova e l'area del campione S rispetto ai valori nominali proposti dalla procedura di calcolo della normativa e pari rispettivamente a 20 W/m<sup>2</sup> e a 64 cm<sup>2</sup>:

$A_C = 100 \cdot \frac{C_B - C_L}{C_B} \cdot \frac{I_N}{I} \cdot \frac{S_N}{S}$	Equazione 1
---	-------------

dove:

A <sub>C</sub>	indice adimensionale di abbattimento nelle condizioni di prova (in %)
C <sub>B</sub>	concentrazione di NO <sub>x</sub> in uscita dal reattore al <b>buio</b> (in parti per bilione volume - ppbv <sub>ol</sub> )
C <sub>L</sub>	concentrazione di NO <sub>x</sub> in uscita dal reattore irradiato (in parti per bilione volume - ppbv <sub>ol</sub> )
I	irradianza media misurata ed eventualmente corretta (in W/m <sup>2</sup> )
I <sub>N</sub>	irradianza nominale (20 W/m <sup>2</sup> )
S	area del campione misurata (in cm <sup>2</sup> )
S <sub>N</sub>	area nominale del campione (64 cm <sup>2</sup> )

Secondo il protocollo di misura indicato nella norma la prova per considerarsi significativa deve essere effettuata su due differenti campioni dello stesso materiale ed è quindi considerata valida se i valori di A<sub>C</sub> ottenuti nelle due prove non differiscono dal loro valore medio per più del 10%. Il risultato della prova è costituito dal valore medio dell'indice di abbattimento A<sub>C</sub> calcolato dai singoli valori di A<sub>C</sub> ottenuti dalle due prove.



### 3.2.3 Intervalli di accettabilità dei parametri di prova

La determinazione dell'indice di abbattimento  $A_c$  può essere effettuata con la formula riportata nel paragrafo precedente (Equazione 1) a condizione che i valori dell'irradianza media  $I$  e dell'area del campione  $S$  siano interni agli intervalli riportati nella tabella seguente, Tabella 2.

Tabella 2. Parametri di accettabilità delle prove

Parametro	Simbolo	Unità di misura	Valore minimo	Valore nominale	Valore massimo	Variazione ammissibile in %
Irradianza media	$I$	W/m <sup>2</sup>	19	20	21	5
Area del campione	$S$	cm <sup>2</sup>	58	64	70	10

### 3.2.4 Incertezza di misura dell'indice di abbattimento fotocatalitico

Considerando la relazione riportata in precedenza (Equazione 1) e riportata anche successivamente, l'indice di abbattimento fotocatalitico può essere espresso come funzione delle seguenti grandezze misurate durante la prova sperimentale:


$A_c = f(C_B, C_L, S, I) = F(X_1, X_2, X_3, X_4)$ $A_c = 100 \cdot \frac{C_B - C_L}{C_B} \cdot \frac{I_N}{I} \cdot \frac{S_N}{S}$	Equazione 2
---	-------------

In riferimento a quanto specificato nella *UNI CEI ENV 13005* se  $(x_1, x_2, x_3, x_4)$  è una stima di  $(X_1, X_2, X_3, X_4)$  e supponendo le variabili  $X_i$  non correlate (statisticamente indipendenti) tra loro, la varianza risulta essere:

$u^2(A_c) = \sum_i^4 \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2$ <p>dove <math>u(x_i)^2</math> sono le varianze associate ai parametri di ingresso <math>(x_1, x_2, x_3, x_4)</math> cioè con <math>x_i</math> dove <math>i=1...4</math></p>	Equazione 3
---	-------------

Gli scarti tipo  $u(x_i)$ , che rappresentano le incertezze composte dei parametri  $(C_B, C_L, S, I)$ , sono dedotti dai certificati di taratura degli strumenti utilizzati. Una buona stima delle derivate parziali, chiamate anche coefficienti di sensibilità è:

$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i}$	Equazione 4
---	-------------

<b>RAPPORTO TECNICO</b>  Attività di laboratorio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici	
---	---

dove  $X_i = (x_1, x_2, x_3, x_4)$

Quindi i coefficienti di sensibilità risultano essere espressi tramite le seguenti relazioni:

$\frac{\partial A_C}{\partial C_B} = 100 \cdot \frac{C_L}{C_B^2} \cdot \frac{I_N}{I} \cdot \frac{S_N}{S}$ $\frac{\partial A_C}{\partial C_L} = -100 \cdot \frac{1}{C_L} \cdot \frac{I_N}{I} \cdot \frac{S_N}{S}$ $\frac{\partial A_C}{\partial S} = -100 \cdot \frac{(C_B - C_L)}{C_B} \cdot \frac{I_N}{I} \cdot \frac{S_N}{S^2}$ $\frac{\partial A_C}{\partial I} = -100 \cdot \frac{(C_B - C_L)}{C_B} \cdot \frac{I_N}{I^2} \cdot \frac{S_N}{S}$	Equazione 5
--	-------------

Applicando la relazione si ottiene l'incertezza composta dell'indice di abbattimento fotocatalitico. L'incertezza estesa, associata alla determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico risulta essere:

$U(A_C) = k \cdot u(A_C)$	Equazione 6
---------------------------	-------------

dove k rappresenta il fattore di copertura corrispondente ad un livello di fiducia di circa il 95%. In genere tale fattore k vale 2.

Per quanto riguarda i parametri operativi della seguente sperimentazione, si riportano le incertezze tipo delle grandezze necessarie al calcolo dell'indice di abbattimento fotocatalitico. Le incertezze tipo sono quelle associate agli errori strumentali (analizzatore per il calcolo delle concentrazioni di NO<sub>x</sub> e quindi delle grandezze C<sub>B</sub> e C<sub>L</sub> e radiometro per la verifica dell'irradianza media sulla superficie del campione) e riportate nei rispettivi certificati di taratura degli strumenti utilizzati. Per quanto riguarda la superficie del campione si è considerato un'incertezza del 10%, che è quella indicata come incertezza limite per la validità della prova nonostante il campione preparato sia uniforme e presenti un errore strumentale pari a 0,1 cm, si è quindi preferito lavorare in sicurezza considerando un errore maggiore. Gli errori riportati nella tabella successiva si riferiscono alle incertezze delle singole grandezze che definiscono il coefficiente di abbattimento. Nei paragrafi successivi, per ogni prova effettuata, viene invece indicata l'incertezza complessiva relativa al coefficiente di abbattimento.

Tabella 3. Incertezze di misura sui parametri principali

Grandezza	Incertezza tipo $u(x_i)$
C <sub>B</sub>	5%
C <sub>L</sub>	5%
S	10%
I	5%



### 3.2.5 Discussione degli andamenti

Per quanto riguarda i provini trattati con il rivestimento fotocatalizzatore le concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> misurate all'interno del reattore fotochimico all'accensione della lampada UV presentano una differenza marcata (nel valore del coefficiente A<sub>c</sub>) ed un andamento tipico che verrà meglio chiarito e approfondito di seguito (come mostrato nei grafici, da Figura 25 a Figura 32) anche considerando il confronto con studi scientifici e quindi mediante analisi di letteratura (come riportato nel Capitolo 4).

Ulteriore risultato rimarcabile è la assoluta indifferenza del sistema all'accensione della lampada a raggi UV stante l'assenza del materiale fotocatalitico. Tale verifica è eseguita sullo stesso setup sperimentale ma utilizzando un provino realizzato con lo stesso supporto di base, con lampada UV accesa ma senza applicazione sulla sua superficie del rivestimento fotocatalizzatore. I risultati sono riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, il percorso del flusso di gas corrisponde al percorso 1-2-3. Dopo un breve transitorio iniziale dovuto alla stabilizzazione dei flussi in entrata al reattore le concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> non subiscono variazioni significative fino alla chiusura delle bombole e quindi all'azzeramento del flusso in ingresso.

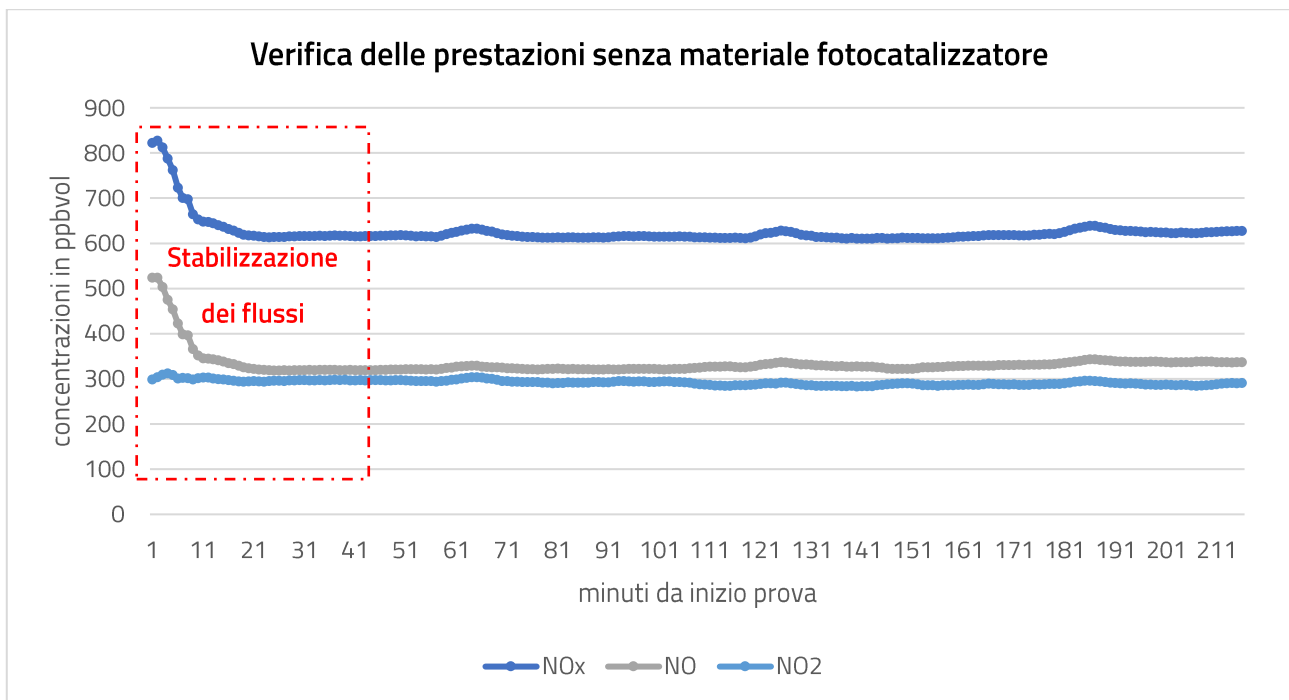


Figura 24. Verifica dell'assenza dell'effetto di riduzione delle concentrazioni senza materiale fotocatalizzatore

Per ogni prova sul campione trattato sono invece state realizzate due diverse rampe di accensione-spegnimento della lampada UV a parità di concentrazione della miscela NO+NO<sub>2</sub>+aria, del flusso di gas in ingresso, temperatura e

umidità relativa. I risultati sono riportati nelle figure seguenti (dalla Figura 25 alla **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono mostrati gli andamenti mentre dalla Tabella 4 alla

Tabella 15. Prova 3 - conc. 600 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	55%	16%	[46-64]
NO <sub>2</sub>	14%	6%	[13-15]
<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>46%</b>	<b>14%</b>	<b>[40-53]</b>

Come riportato nei grafici precedenti l'effetto di riduzione delle concentrazioni e quindi di abbattimento risulta maggiormente marcato per gli ossidi di azoto - NO rispetto al biossido di azoto - NO<sub>2</sub>, in media difatti l'efficienza di abbattimento delle concentrazioni di NO risulta maggiore di quella di abbattimento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub>. **Difatti La variazione espressa come differenza tra le efficienze di abbattimento rispettivamente tra NO e NO<sub>2</sub> va da un minimo del 23% ad un massimo del 32%.**

i valori del coefficiente  $A_c$ ). **Le due rampe di accensione-spegnimento sono state eseguite rispettivamente ad una concentrazione di 700 ppb e 600 ppb** (concentrazione totale degli NO<sub>x</sub> misurate durante la prova prima dell'accensione della lampada UV). Dalla analisi delle prove condotte sul medesimo materiale, è stato osservato che l'abbattimento di NO<sub>2</sub> così come quello di NO si riduce notevolmente per i fenomeni di accumulo e saturazione dei siti attivi che verranno meglio descritti successivamente.

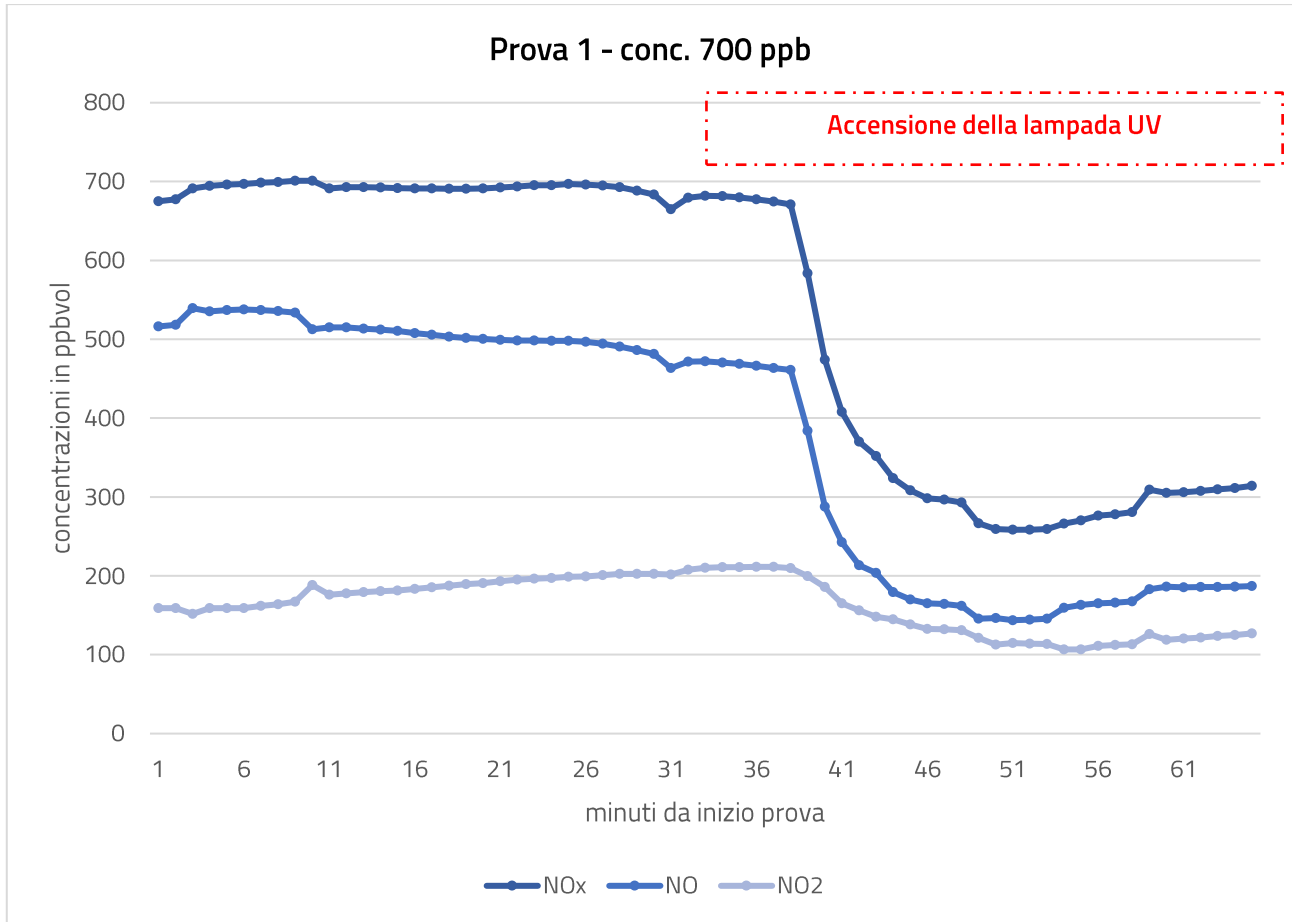


Figura 25. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 1 - conc. 700 ppb

Tabella 4. Prova 1 - conc. 700 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	498,7	196,1	61%
NO2	182,3	120,2	34%
<b>NOx</b>	<b>672,3</b>	<b>287,3</b>	<b>57%</b>

Tabella 5. Prova 1 - conc. 700 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	61%	19%	[51-74]
NO2	34%	8%	[22-27]
<b>NOx</b>	<b>57%</b>	<b>16%</b>	<b>[45-62]</b>



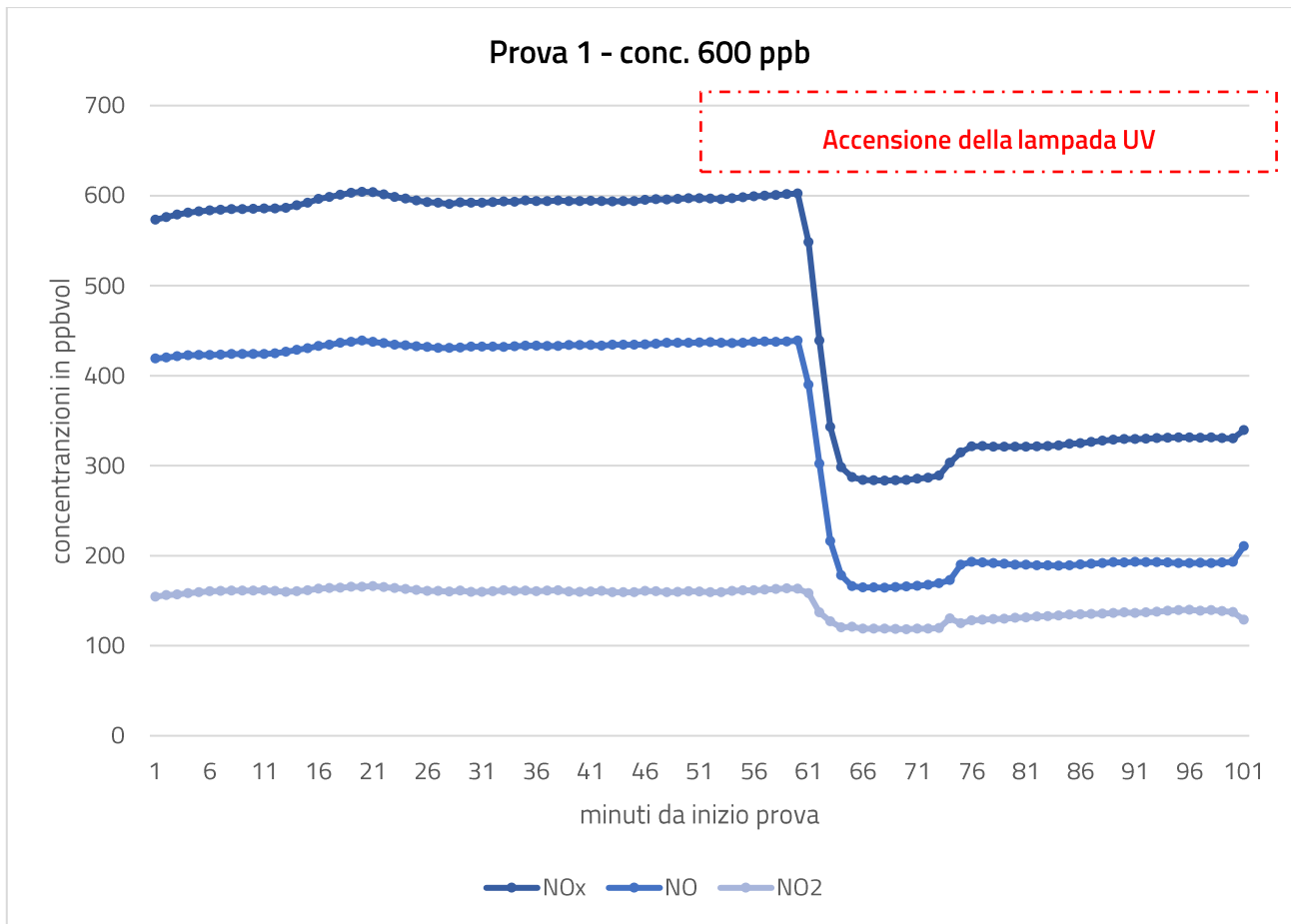


Figura 26. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 1 - conc. 600 ppb

Tabella 6. Prova 1 - conc. 600 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	434,8	185,3	57%
NO2	161,4	130,6	19%
<b>NOx</b>	<b>596,2</b>	<b>315,9</b>	<b>47%</b>

Tabella 7. Prova 1 - conc. 600 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	57%	14%	[48-67]
NO2	19%	7%	[18-20]
<b>NOx</b>	<b>47%</b>	<b>17%</b>	<b>[40-54]</b>

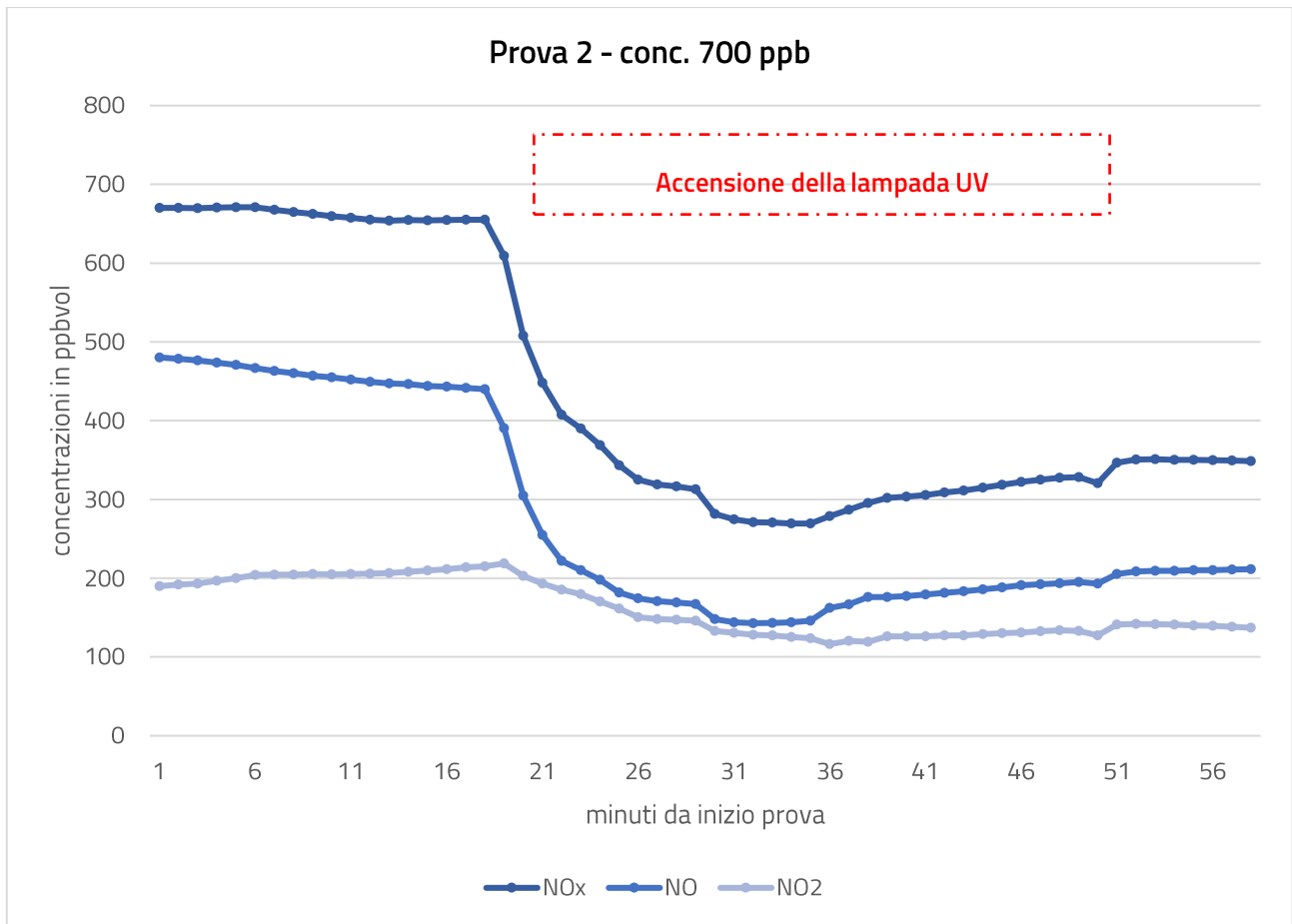


Figura 27. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 2 - conc. 700 ppb

Tabella 8. Prova 2 - conc. 700 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	471,3	199,3	58%
NO2	192,8	144,3	25%
<b>NOx</b>	<b>664,1</b>	<b>343,6</b>	<b>48%</b>

Tabella 9. Prova 2 - conc. 700 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	58%	17%	[48-68]
NO2	25%	8%	[23-27]
<b>NOx</b>	<b>48%</b>	<b>14%</b>	<b>[41-55]</b>

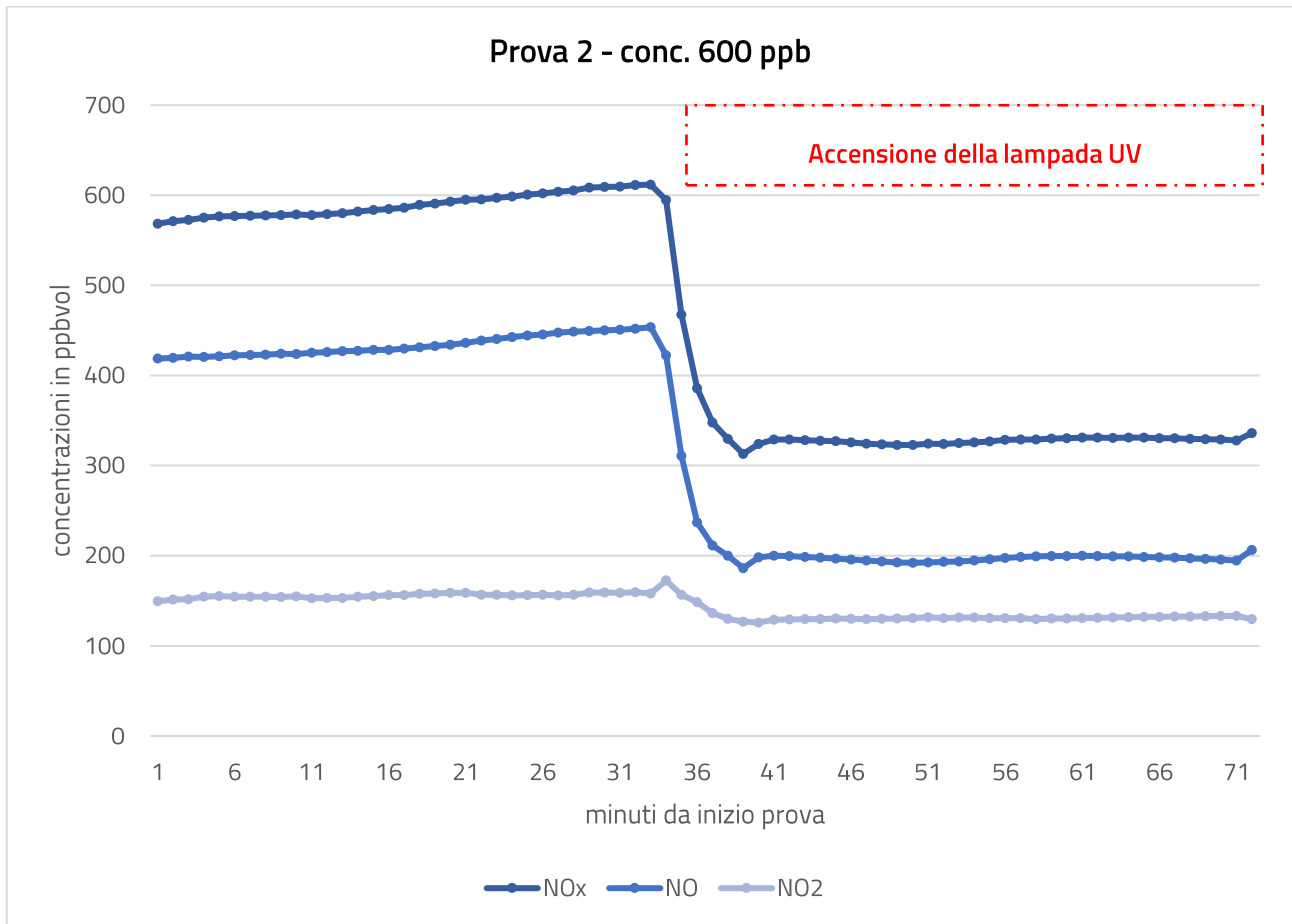


Figura 28. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 2 - conc. 600 ppb

Tabella 10. Prova 2 - conc. 600 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	434,5	196,6	55%
NO2	156,8	130,7	17%
<b>NOx</b>	<b>591,2</b>	<b>327,3</b>	<b>45%</b>

Tabella 11. Prova 2 - conc. 600 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	55%	16%	[46-64]
NO2	17%	6%	[16-18]
<b>NOx</b>	<b>45%</b>	<b>13%</b>	<b>[39-51]</b>

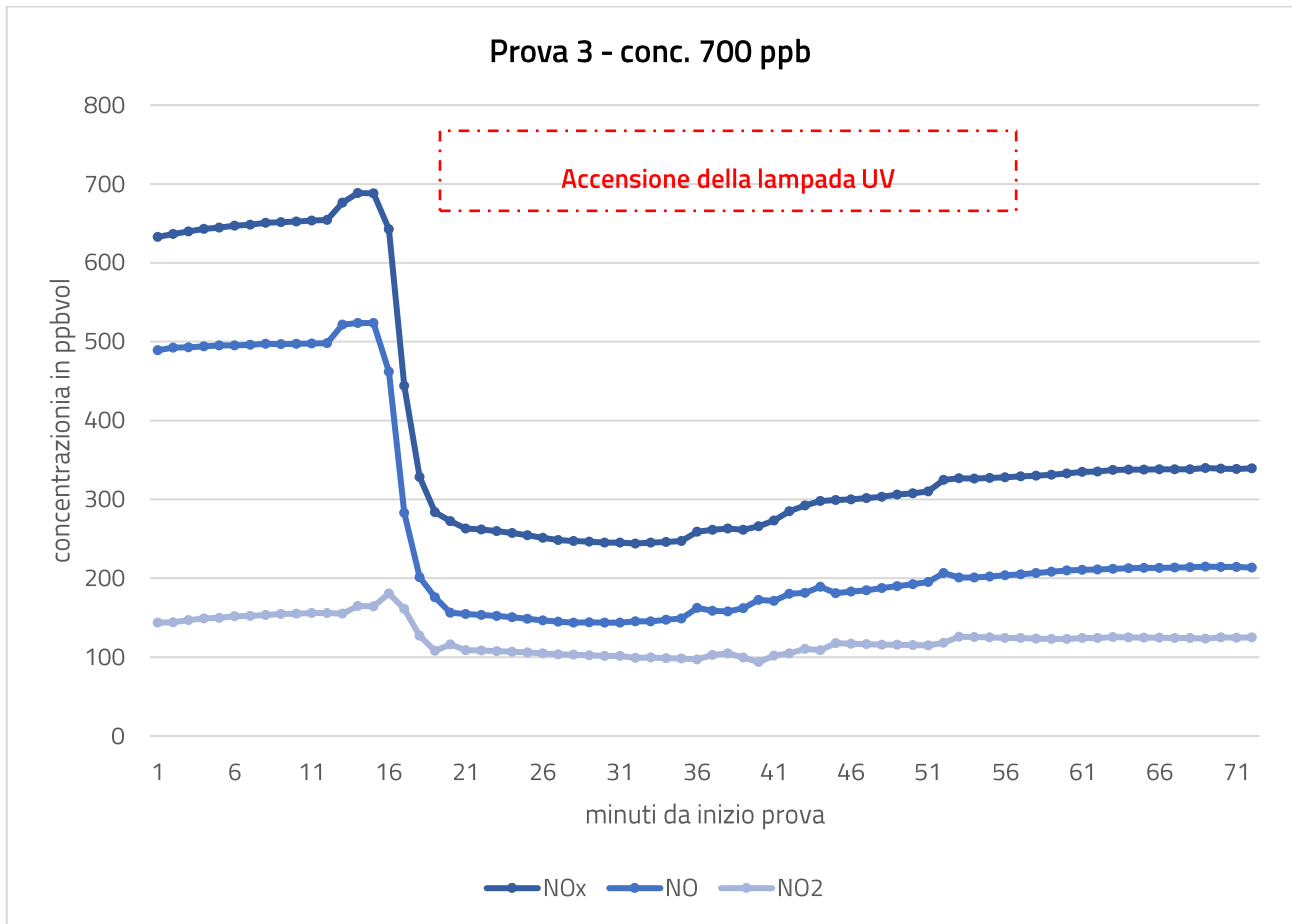


Figura 29. Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 3 - conc. 700 ppb

Tabella 12. Prova 3 - conc. 700 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	497,8	185,3	63%
NO2	151,0	114,0	25%
<b>NOx</b>	<b>648,8</b>	<b>299,2</b>	<b>54%</b>

Tabella 13. Prova 3 - conc. 700 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	63%	19%	[51-74]
NO2	25%	8%	[22-27]
<b>NOx</b>	<b>54%</b>	<b>16%</b>	<b>[45-62]</b>

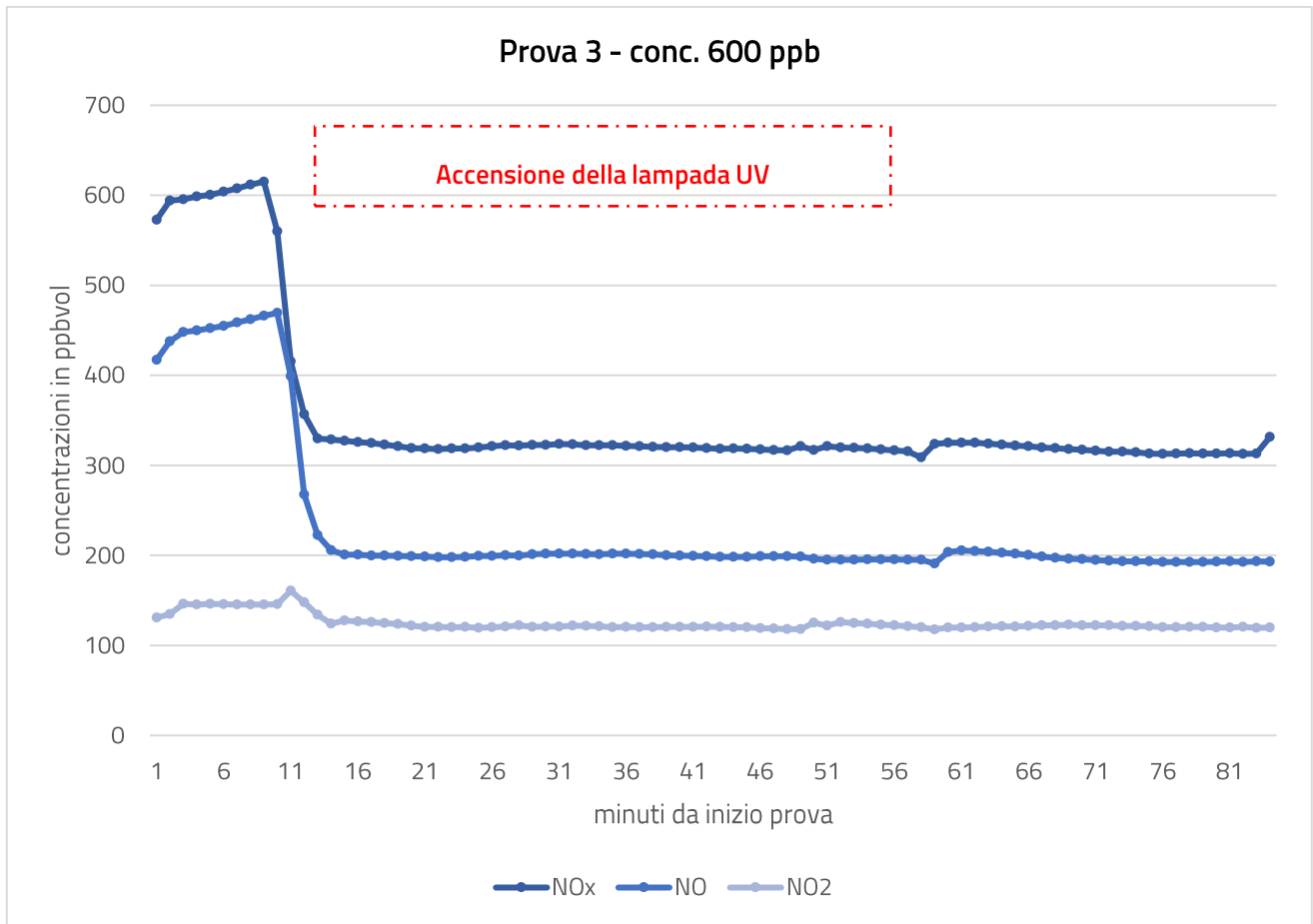


Figura 30 Andamento delle concentrazioni espressa in ppbv per ognuno degli inquinanti: Prova 3 - conc. 600 ppb

Tabella 14. Prova 3 - conc. 600 ppb. Valore di  $A_c$  calcolato per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$C_B$	$C_L$	$A_c$ in %
NO	442,6	198,5	55%
NO2	141,5	121,6	14%
<b>NOx</b>	<b>594,8</b>	<b>319,7</b>	<b>46%</b>

Tabella 15. Prova 3 - conc. 600 ppb. Incertezze di  $A_c$  calcolate per ognuno degli inquinanti e per la miscela  $NO_x$

Composto	$A_c$ in %	$U(A_c)$ in %	Intervallo in %
NO	55%	16%	[46-64]
NO2	14%	6%	[13-15]
<b>NOx</b>	<b>46%</b>	<b>14%</b>	<b>[40-53]</b>



Come riportato nei grafici precedenti l'effetto di riduzione delle concentrazioni e quindi di abbattimento risulta maggiormente marcato per gli ossidi di azoto - NO rispetto al biossido di azoto - NO<sub>2</sub>, in media difatti l'efficienza di abbattimento delle concentrazioni di NO risulta maggiore di quella di abbattimento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub>. Difatti La variazione espressa come differenza tra le efficienze di abbattimento rispettivamente tra NO e NO<sub>2</sub> va da un minimo del 23% ad un massimo del 32%.

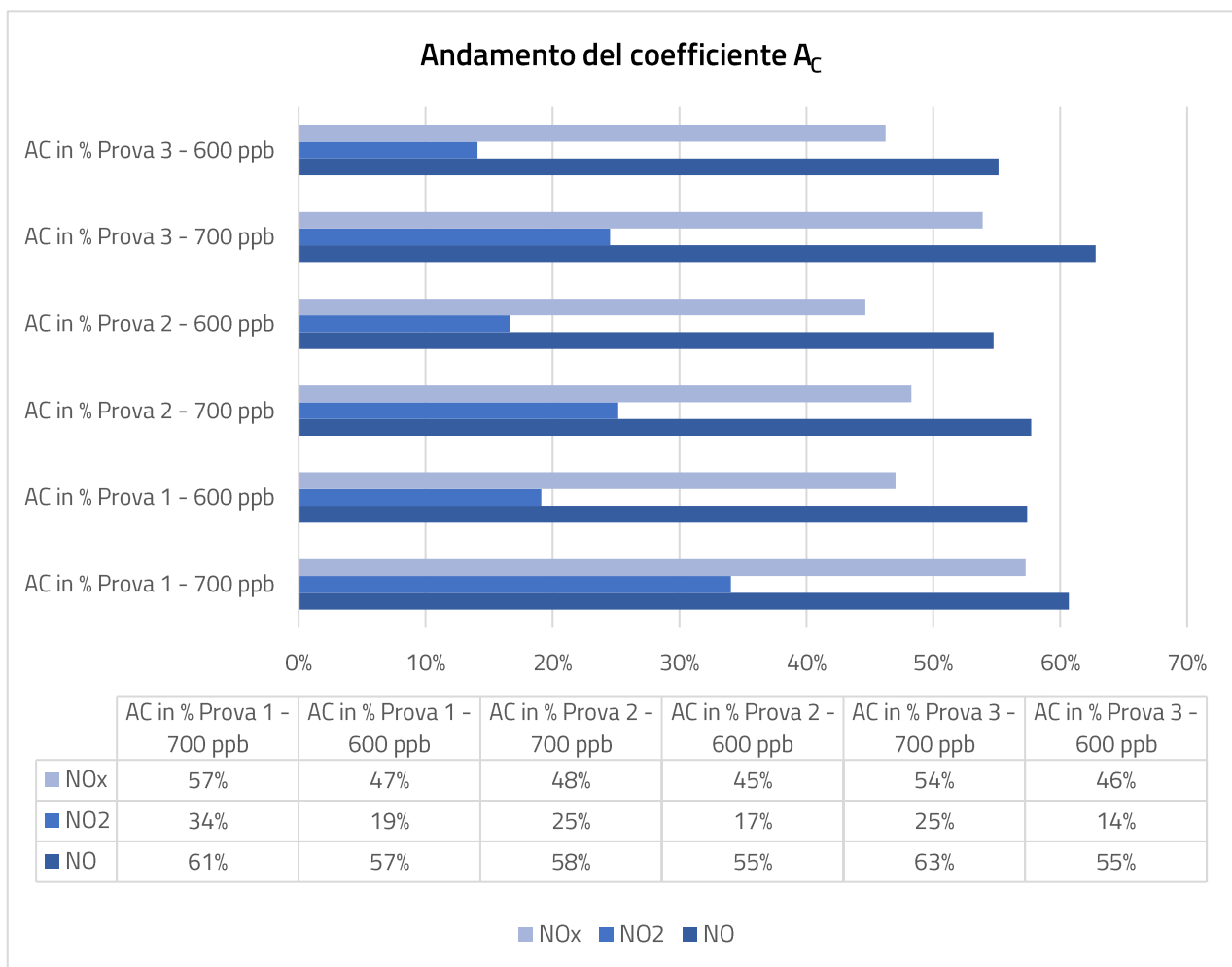


Figura 31 Riepilogo dei coefficienti  $A_c$  durante l'esecuzione dei test e andamento nel tempo

**Il coefficiente di abbattimento medio,  $A_c$  calcolato per le concentrazioni di NO<sub>2</sub> è difatti pari al 22% mentre il coefficiente di abbattimento medio  $A_c$  calcolato per le concentrazioni di NO è risultato del 58%.**

Tuttavia, è opportuno evidenziare come, nel momento di accensione della sorgente UV all'interno del reattore fotochimico dopo un transitorio iniziale costituito da una prima riduzione sia delle concentrazioni di NO che delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> mentre la concentrazione del biossido di azoto NO<sub>2</sub> si mantiene costante per tutto il resto della



prova, per il monossido di azoto NO si riscontra un innalzamento delle concentrazioni (come riportato in Figura 32, dove viene riportato l'andamento delle concentrazioni per una prova superiore a 120 minuti).

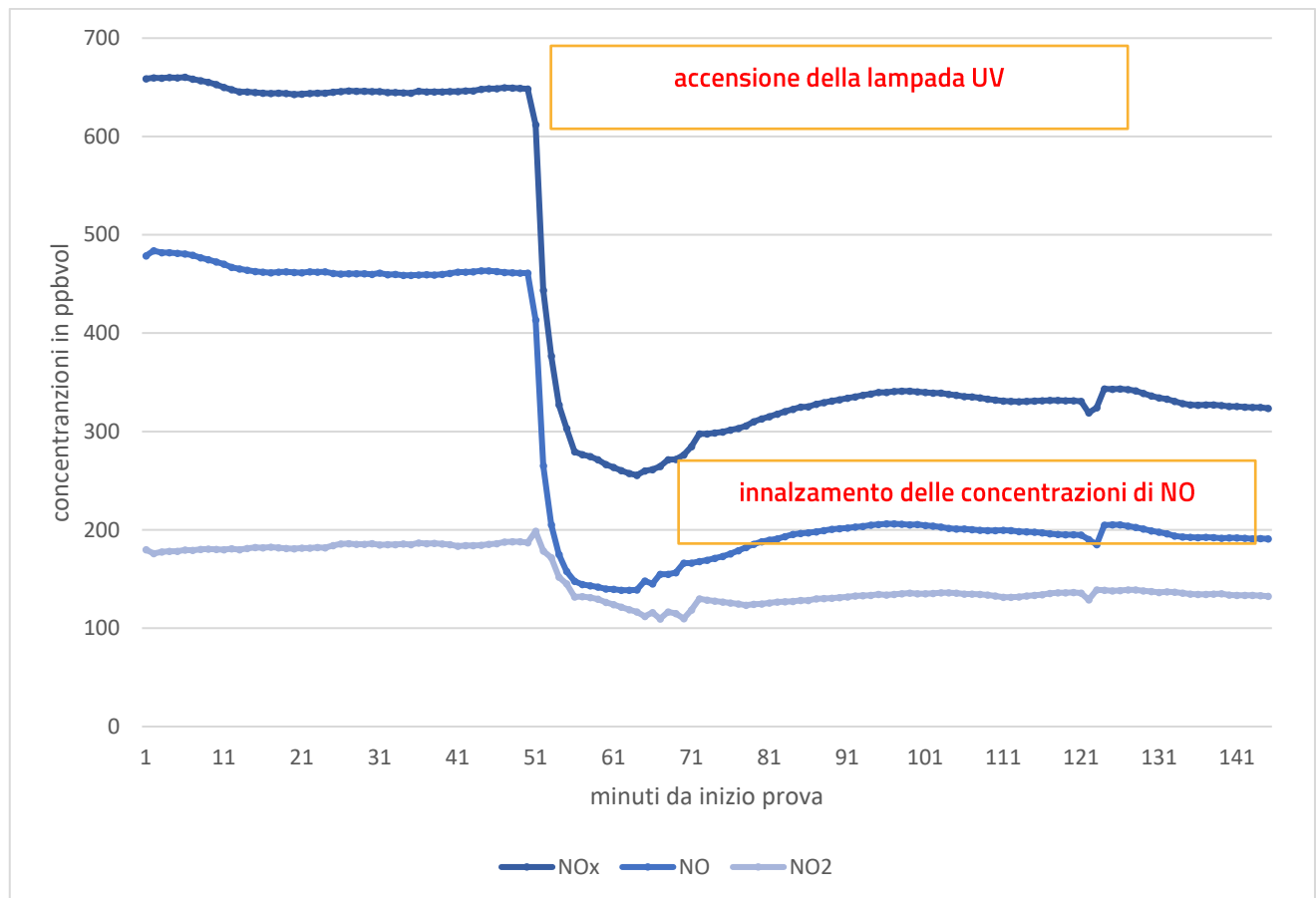


Figura 32. Andamento delle concentrazioni sotto irraggiamento UV - prova da 120 minuti

Questo può essere spiegato dalla contemporanea produzione di sostanze come l'acido nitroso e l'acido nitrico:  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ . L'ossidazione fotocatalitica dell' $\text{NO}_x$  è accompagnata difatti dalla formazione di sottoprodotti sia in aria che sulla superficie del materiale fotocatalitico che riducono quindi l'attività di fotocatalisi. Se si verifica un'**ossidazione completa**, il prodotto finale è acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ), adsorbito direttamente sulla superficie del materiale. Per vari tipi di superfici fotocatalitiche, è stato rilevato che, in caso di **ossidazione incompleta**, gli intermedi del processo di ossidazione includono nitrato ( $\text{NO}_3$ ),  $\text{NO}_2$ , pentossido di dinitrogeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e possono essere trovati in superficie o nell'aria sopra la superficie.

Tali sostanze di ossidazione, sia completa che incompleta, una volta cessata la sorgente di irradiazione UV, si riconvertono immediatamente in  $\text{NO}_2$  il quale ritorna ai livelli precedenti. Questo comportamento farebbe pensare

## RAPPORTO TECNICO

Attività di laboratorio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici



che nel computo totale degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) la presenza di materiale fotocatalitico sottoposto a raggi UV apporti comunque un beneficio limitato nel tempo dovuto principalmente alla fase di irraggiamento diretto sulla superficie fotocatalitica.





## 4 Analisi della letteratura scientifica

### 4.1 Analisi dei principali parametri operativi

Nel seguente paragrafo sono analizzati e confrontati con i risultati riportati in letteratura scientifica i parametri principali che caratterizzano il processo di fotocatalisi così come individuati durante l'Attività 1.

Ballari et al. (2010), ad esempio, hanno svolto esperimenti di laboratorio con un setup parzialmente diverso da quello utilizzato nelle prove sperimentali oggetto del seguente report, prendendo come riferimento quindi la norma ISO 22197-1, "**Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide**". In questo caso, il focus è stato posto principalmente sull'identificare i parametri che maggiormente influenzano la capacità di abbattimento. Per eseguire gli esperimenti sono state selezionate diverse condizioni operative (concentrazione in ingresso di NO variabile, altezza del reattore, portata, umidità relativa e irraggiamento). Utilizzando questi dati sperimentali e le espressioni della velocità di reazione, sono stati determinati i parametri cinetici per NO e NO<sub>2</sub> e le principali influenze sulla reazione. In tutti i casi è stata ottenuta un'ottima correlazione tra i dati sperimentali e le simulazioni al computer con i parametri cinetici stimati, consentendo di spiegare la degradazione di NO e la comparsa di NO<sub>2</sub> in questo tipo di sistemi. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** si riporta un grafico dell'andamento degli NO<sub>x</sub> nel lavoro di Ballari et al., per evidenziare che, anche in condizioni sperimentali diverse, l'andamento è sostanzialmente sovrapponibile a quello già visto in Figura 34 e nelle prove sperimentali fatte durante le attività oggetto della presente consulenza.

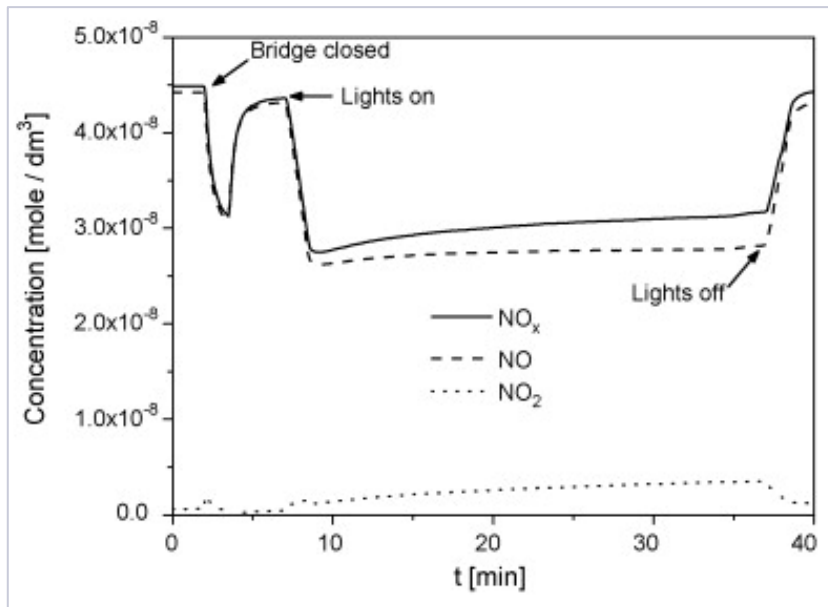


Figura 33. Grafico dell'andamento degli NO<sub>x</sub> nel lavoro di Ballari et al. (2010)

Di seguito sono quindi riportati ed analizzati nel dettaglio i principali parametri operativi: per ognuno di essi viene fornita una breve descrizione e richiamati i principali risultati dei relativi setup sperimentali presenti nella letteratura scientifica analizzata.

#### *Effetto irraggiamento*

In considerazione del fatto che il presente studio ha analizzato l'irraggiamento come fattore principale, come parametro operativo sperimentale, si fa notare che un'analisi approfondita della letteratura scientifica confrontabile ha mostrato, in congruenza con le considerazioni precedenti, che sia l'intensità della luce che la natura della luce hanno un effetto sull'attività fotocatalitica di TiO<sub>2</sub>. Date le grandi variazioni nelle condizioni sperimentali utilizzate per testare i materiali fotocatalitici e la variazione nei materiali testati stessi, è difficile confrontare quantitativamente i risultati di diversi studi.

Dall'analisi della letteratura scientifica e dei risultati ottenuti dai diversi setup sperimentali è possibile dedurre che l'attività fotocatalitica dei materiali contenenti TiO<sub>2</sub> aumenta linearmente con l'intensità della luce a basse intensità della luce, fino a quando l'intensità della luce raggiunge circa un equivalente solare (1 mW/cm<sup>2</sup>). Al di sopra di tale soglia, l'attività fotocatalitica aumenta proporzionalmente alla radice quadrata dell'intensità della luce.

#### *Effetto temperatura*

C'è invece poca letteratura pubblicata sull'effetto della temperatura sulla conversione di NO<sub>x</sub> sulle superfici fotocatalitiche sia al livello di applicazioni reali che al livello di applicazione sperimentale (in setup sperimentali simili



a quello utilizzato per le prove di laboratorio descritte nella seguente relazione). In un intervallo di temperatura esterna realistico (21–30°C), Bengtsson e Castellote (2010) hanno riscontrato che la conversione di NO diminuisce leggermente con l'aumento della temperatura. Tuttavia, per temperature molto più elevate (37–227°C), Lim et al. (2000) hanno riscontrato un aumento della conversione di NO all'aumentare della temperatura.

#### *Effetto umidità*

Numerosi studi hanno esaminato l'effetto delle variazioni dell'umidità relativa (u.r.) sull'attività fotocatalitica di materiali contenenti TiO<sub>2</sub> per la rimozione di NO<sub>x</sub>. I ricercatori concordano sul fatto che un'elevata u.r. riduce l'attività fotocatalitica e si presume che l'adsorbimento competitivo sia responsabile di questo effetto. Tuttavia, diversi studi hanno trovato livelli variabili di u.r. da cui l'attività inizia a diminuire, ma in generale si tratta di valori tra il 20 e il 40%, con un decremento poi lineare a livelli più alti di umidità. È anche interessante notare come sia probabile che la risposta dei livelli di abbattimento di NO e NO<sub>2</sub> non sia uguale rispetto ai valori di umidità: risultati relativamente recenti, svolti a concentrazioni però molto alte di inquinanti, suggeriscono che l'abbattimento dell'NO sia favorito da condizioni molto secche, mentre in altre condizioni l'abbattimento dell'NO sembrava favorito da livelli di umidità tra il 50 e il 75%.

#### *Effetto concentrazione NO<sub>x</sub>*

Diversi studi hanno rilevato che nell'intervallo di concentrazione compreso tra 25 e 1000 ppb, il tasso di conversione di NO e NO<sub>2</sub> non dipende dalla concentrazione iniziale iniettata nella camera di prova, confermando che la reazione in questo intervallo di concentrazione è di primo ordine. Inoltre, quando si introducono sia NO che NO<sub>2</sub> nella camera, le velocità di reazione individuali di ciascuna specie non sono influenzate, suggerendo che non vi è alcuna inibizione della decomposizione di un composto da parte dell'altro.

#### *Effetto tempo di esposizione*

Il periodo di tempo in cui l'inquinante si trova in prossimità della superficie fotocatalitica è un fattore importante nel determinare l'efficienza di rimozione raggiunta dal materiale. La maggior parte dei ricercatori ha riportato che un tempo di contatto più lungo aumenta la conversione di NO<sub>x</sub>, fino al raggiungimento di un plateau dove un aumento del tempo di contatto non conduce ad un incremento dell'efficienza di abbattimento. Anche la meccanica dei fluidi attorno alla superficie del materiale fotocatalitico influenza la rimozione di NO<sub>x</sub>. Se il flusso d'aria diventa turbolento su una sezione più ampia del materiale, il trasporto dell'inquinante in superficie aumenta, rendendo più efficiente la rimozione di NO<sub>x</sub>. In tal caso, il tempo di contatto non è il fattore determinante quanto il movimento dell'aria sulla superficie.



### *Effetto ossidazione e sottoprodotto relativo*

L'ossidazione fotocatalitica dell' $\text{NO}_x$  è accompagnata dalla formazione di sottoprodotti sia in aria che sulla superficie del materiale fotocatalitico. Se si verifica un'ossidazione completa, il prodotto finale è acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ), adsorbito sulla superficie del materiale. L' $\text{HNO}_3$  può essere rimosso con acqua per rigenerare la superficie fotocatalitica. Non c'è accordo in letteratura, invece, su altri sottoprodotti che possono essere creati durante l'ossidazione fotocatalitica di  $\text{NO}_x$ . Per vari tipi di superfici fotocatalitiche, è stato rilevato che, in caso di ossidazione incompleta, gli intermedi del processo di ossidazione possono essere trovati in superficie o nell'aria sopra la superficie; i prodotti intermedi riportati includono nitrato ( $\text{NO}_3$ ),  $\text{NO}_2$ , pentossido di dinitrogeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ).

### *Effetto rugosità*

La rugosità superficiale del substrato è risultata essere un parametro importante che regola l'efficienza fotocatalitica. Husken et al. (2009) hanno esaminato l'applicazione di due prodotti commerciali a base di  $\text{TiO}_2$  incorporati in blocchi di pavimentazione in calcestruzzo. È stato riscontrato che un'elevata rugosità superficiale contribuisce a una maggiore attività fotocatalitica a causa della maggiore disponibilità della superficie attiva. Ramirez et al. (2010) hanno riportato che una maggiore rugosità superficiale contribuisce a una buona adesione del materiale fotocatalitico durante il processo di rivestimento per immersione. Ad esempio, un substrato di gesso ha mantenuto la maggior parte del  $\text{TiO}_2$  dopo il rivestimento per immersione, che presumibilmente è un'indicazione di una capacità di mantenere l'attività fotocatalitica. In questo studio sono stati valutati anche i comportamenti agli agenti atmosferici ed è stato determinato che i substrati in calcestruzzo erano meno abrasivi rispetto agli intonaci. In questo caso è stato dimostrato che la rugosità superficiale gioca un ruolo nella durabilità e nell'adesione del materiale fotocatalitico.

## 4.2 Analisi dell'invecchiamento

Nel seguente paragrafo vengono infine analizzati i risultati riportati in letteratura scientifica circa gli effetti dell'invecchiamento sull'efficacia del processo di fotocatalisi (in particolare vengono analizzati i principali parametri che determinano tale processo).

Cassar et al. (2007) riportano i risultati di studi almeno parzialmente svolti in laboratorio sull'efficienza di abbattimento di una vernice fotocatalitica. Lo studio sperimentale segue lo standard giapponese **JIS TR Z 0018**, 2002 Edition, 2002 - *Photocatalytic materials - Air purification test procedure*<sup>6</sup>. L'attrezzatura di prova è costituita da un

<sup>6</sup> Attualmente sostituito dal seguente standard: **JIS R 1701-1**, 16th Edition, October 20, 2021 - *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air purification performance of photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide*



contenitore metallico, in cui è posizionato un blocco di pavimentazione, con un vetro trasparente UV nella parte superiore. Aria con una concentrazione di NO di 1 ppmvol viene soffiata sulla superficie con una portata di 3 L/min, in condizioni controllate di umidità e temperatura. L'altezza dello spazio libero sopra al campione è di 3 mm. L'intensità luminosa è pari a 10 W/m<sup>2</sup> nell'intervallo compreso tra 300 e 460 nm, con un massimo a 365 nm. Il test viene eseguito su campioni di 100x200 mm<sup>2</sup>, dimensione tipica per i blocchi di pavimentazione. L'efficienza del materiale fotocatalitico è derivata dalla concentrazione misurata all'uscita del campione e dalla concentrazione di NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nell'acqua in cui il campione è poi immerso. Il lavoro ha previsto tre diversi passaggi:

- 30 minuti senza luce e con una concentrazione di NO pari a 1 ppmvol per testare l'eventuale adsorbimento;
- 5 ore con luce UV accesa e concentrazione di NO pari a 1 ppmvol in entrata;
- 30 minuti con luce UV accesa e aria ambiente immessa per verificare eventuali processi di desorbimento.

In Figura 34 sono mostrati i risultati tipici per queste prove che risultano ancora una volta del tutto sovrapponibili con i risultati ottenuti dal seguente studio sperimentale sia in termini di andamento delle curve di abbattimento che in termini di valore del coefficiente A<sub>c</sub>.

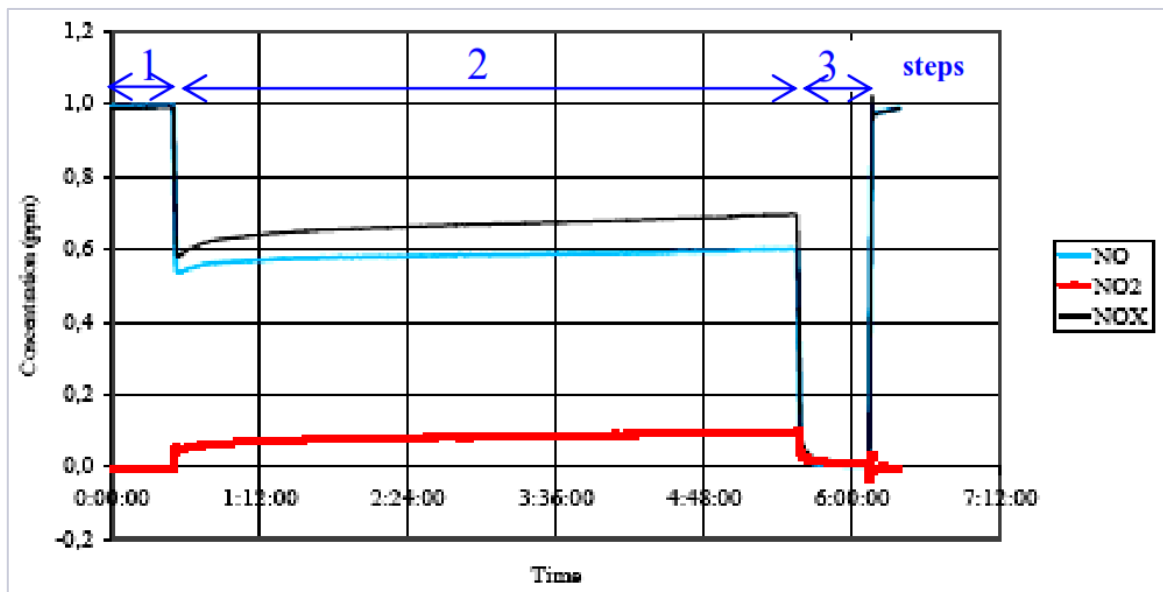


Figura 34. Risultati tipici delle prove eseguite secondo lo standard JIS TR Z 0018

In un altro, simile lavoro, Enea et al. (2013) hanno utilizzato un analogo setup, affine a quanto previsto dalla norma UNI 11156-2:2006, "Valutazione della durabilità dei componenti edilizi - Parte 2: Metodo per la valutazione della propensione all'affidabilità", per testare l'impatto dell'invecchiamento sull'efficienza di abbattimento della vernice fotocatalitica TX Active. Il ciclo di invecchiamento per le prove in camera climatica è stato sviluppato tenendo conto



del clima della città di Palermo, tipico dell'area mediterranea, nonché degli studi condotti dal Durability Group<sup>7</sup>, attivo in Italia da oltre 15 anni, come riassunto nella seguente figura:

PHASE 1	Real cycle (Minutes)	T (C°)	RH (%)	Theoretical cycle (Minutes)	Percentage (%)
Rain (Autumn season)	75	20	95	75	30
Transition	8				
Cold (Winter season)	32	2	-	40	10
Transition	8				
Humid hot (Spring season)	107	35	87	115	40
Transition	6				
Dry hot (Summer season)	64	70	56	70	20
<b>Total</b>	<b>300</b>			<b>300</b>	<b>100</b>
<b>PHASE 2</b>					
UV light (Spring season)	120	35	87	120	

Figura 35. Fasi di invecchiamento accelerato dei campioni

Ogni fase di invecchiamento consiste nella ripetizione di 48 Fasi 1+2, in alternanza, per un totale di 336 ore (14 giorni). Per ogni passaggio e per metà dei campioni, due cicli della Fase 1 sono stati sostituiti con due cicli in cabina di prova di corrosione a secco, a T=35°C e UR=87%. Questo è il ciclo di invecchiamento artificiale A+B. L'invecchiamento accelerato, prodotto in camera climatica, si è concluso con il 6° passaggio, per un totale di 2.016 ore (84 giorni). Per ogni fase della ricerca sono stati prelevati una coppia di campioni di 8x8 cm per la valutazione dell'attività fotocatalitica. Questi cicli di invecchiamento artificiale sono stati progettati per valutare le prestazioni della vernice alle condizioni meteorologiche esterne.

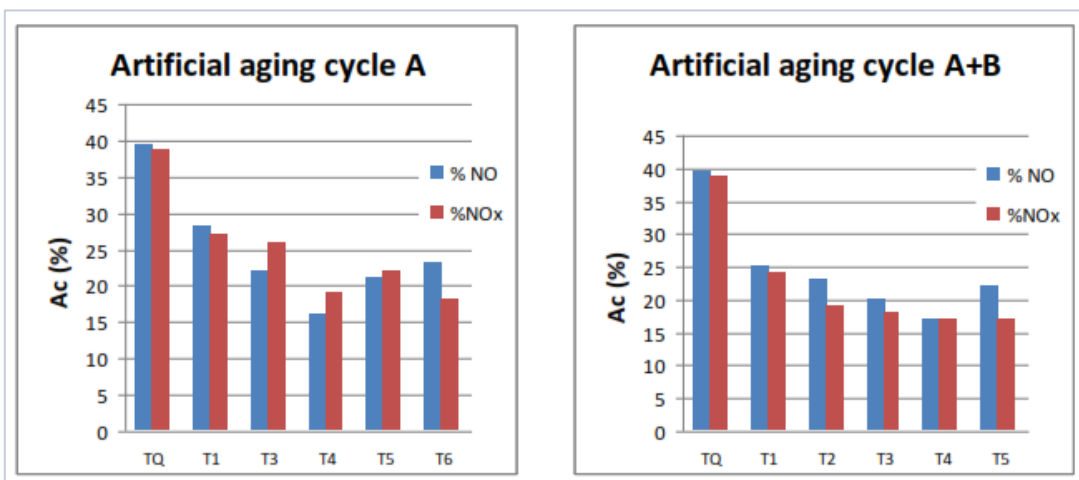


Figura 36. Risultati del lavoro di Enea et al. (2013)

<sup>7</sup> Disponibile al seguente link: <https://www.cmic.polimi.it/en/ricerca/elenco-gruppi-di-ricerca/mcd/>



In Figura 36 sono riportati i risultati, che indicano un **abbattimento pari al 40% per il campione tal quale, e una discesa significativa delle proprietà fotocatalitiche dei campioni soggette ad invecchiamento, fino ad un minimo intorno al 16-17%**, confermando l'effetto delle condizioni esterne sul mantenimento, da parte della vernice, delle capacità di abbattimento degli NO<sub>x</sub> nel tempo.

Un altro test, sviluppato nell'ambito del progetto europeo PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment)<sup>8</sup>, consiste in una grande camera di prova (sala Indoortron - 35 m<sup>3</sup>) con una certa superficie di materiali fotocatalitici applicati alle pareti di questa camera. La foto-conversione di NO<sub>x</sub> viene monitorata nel tempo. La percentuale di abbattimento è riferita alla concentrazione iniziale, che viene considerata pari al 100%. Nel caso dei materiali cementizi si osserva una diminuzione della concentrazione anche in assenza di illuminazione, molto probabilmente dovuta all'adsorbimento degli idrossidi presenti nella matrice cementizia. Inoltre, la rimozione di NO<sub>x</sub> per mezzo del composito fotocatalizzatore/matrice cementizia è chiaramente molto superiore alla rimozione ottenuta con il solo fotocatalizzatore o con qualsiasi altra combinazione, al buio o alla luce. Si ottiene così, ancora una volta, un effetto sinergico.

Enea e Guerrini (2010), in collaborazione con i laboratori di CTG-Italcementi, hanno usato un setup con ricircolo di gas e sviluppato da CTG-Italcementi diverso quindi dal setup sperimentale indicato dalla normativa UNI. Le prove di fotocatalisi sono state effettuate introducendo nella camera di reazione una miscela di aria e gas inquinanti (0,55 ± 0,05 ppm di NO e 0,15 ± 0,05 ppm di NO<sub>2</sub>). Il flusso di gas era di 4,5 L/min durante la fase di ricircolo. In una prima fase, le concentrazioni di ossidi di azoto sono state misurate in condizioni di oscurità. Quindi, dopo un periodo di ricircolo del gas di 60 minuti sotto irraggiamento ultravioletto (intensità luminosa di 20 ± 1 W/m<sup>2</sup>), le misure sono state eseguite dopo 30 e 60 minuti. La concentrazione di NO<sub>x</sub> all'interno della camera del reattore è stata misurata utilizzando un misuratore a chemiluminescenza.

L'attività fotocatalitica della degradazione di NO<sub>x</sub> per i diversi tempi di reazione (30 e 60 min) può essere calcolata come riduzione percentuale assoluta degli ossidi di azoto considerando la differenza tra le concentrazioni misurate di NO, NO<sub>x</sub> e NO<sub>2</sub> in condizioni di buio e di luce. Lo studio ha anche considerato l'influenza di pigmenti sulla vernice. Il risultato migliore è stato quello del campione di malta bianca, priva quindi di pigmenti aggiunti, che ha raggiunto valori di abbattimento vicini al 99%, con risultati più contenuti (fino ad un minimo del 60%) per le soluzioni addizionate con pigmenti.

Come riportato nel capitolo precedente, Enea et al. (2013) hanno utilizzato un analogo setup, affine a quanto previsto dalla norma UNI 11156, per testare l'impatto dell'invecchiamento sull'efficienza di abbattimento della vernice

<sup>8</sup> <https://cordis.europa.eu/project/id/G1RD-CT-2001-00669/it>



fotocatalitica TX Active. L'invecchiamento accelerato è stato prodotto in camera climatica, per un totale di 2.016 ore (84 giorni). Per ogni fase della ricerca sono stati prelevati una coppia di campioni di 8x8 cm per la valutazione dell'attività fotocatalitica. Questi cicli di invecchiamento artificiale sono stati progettati per valutare le prestazioni della vernice alle condizioni meteorologiche esterne.

I risultati ottenuti in ambito sperimentale (setup di laboratorio e camera climatica) indicano un abbattimento pari al 40% per il campione tal quale, e una discesa significativa delle proprietà fotocatalitiche dei campioni soggette ad invecchiamento, fino ad un minimo intorno al 16-17%, confermando l'effetto delle condizioni esterne sul mantenimento, da parte della vernice, delle capacità di abbattimento degli NO<sub>x</sub> nel tempo.

A supporto delle considerazioni precedenti si riportano anche i risultati delle prove sperimentali di invecchiamento accelerato condotte presso il laboratorio durabilità del dipartimento BEST – Politecnico di Milano i quali mostrano che **i materiali fotocatalitici sottoposti ad azioni climatiche sollecitanti, quali cicli di gelo-disgelo, caldo umido, caldo secco con esposizione ai raggi UV sono soggetti ad un progressivo decadimento prestazionale dell'attività fotocatalitica.** Nei casi presi in considerazione nel presente contributo (pitture fotocatalitiche applicate su malte e su GRC (Glass fibre Reinforced Concrete) sono, infatti, emersi interessanti spunti di approfondimento per capire meglio il comportamento nel tempo di questi materiali e migliorarne l'affidabilità:

- i provini rivestiti con pittura fotocatalitica, siano essi in malta o in GRC, tendono nel tempo ad un progressivo, seppur lieve, ingiallimento e ad un decadimento dell'attività fotocatalitica;
- dall'analisi del degrado emerge che un miglior comportamento nel tempo è da attribuirsi ai provini in cui la pittura è applicata su uno strato di primer;
- dall'analisi dell'attività fotocatalitica emerge, al contrario, che un miglior comportamento nel tempo è da attribuirsi ai provini in cui la pittura non è preceduta dallo strato di primer. Ciò significa che se da un lato il primer consente una miglior adesione della pittura, aumentandone la resistenza agli agenti atmosferici, dall'altro comporta una diminuzione dell'attività fotocatalitica stessa (probabilmente, anche a causa della migrazione superficiale del primer che va ad interagire con il fotocatalizzatore.





## 5 Conclusioni

L'applicazione in laboratorio del materiale fotocatalitico ha consentito di accertare che il materiale è effettivamente in grado di attivarsi fotocataliticamente: le analisi su campioni preparati in laboratorio hanno restituito valori di efficienza riportati in precedenza in base alle determinazioni dell'indice di abbattimento riferito alle concentrazioni di  $\text{NO}_x$  come previsto dalla norma UNI 11247:2010 - "Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo" **compresi nell'intervallo 46%-57% (con un valore medio di  $A_c$  pari a:  $50\% \pm 4\%$ ).**

Come discusso nei precedenti paragrafi si nota come però l'effetto di riduzione delle concentrazioni e quindi di abbattimento risulta maggiormente marcato per gli ossidi di azoto - NO rispetto al biossido di azoto -  $\text{NO}_2$ , in media difatti l'efficienza di abbattimento delle concentrazioni di NO risulta maggiore di quella di abbattimento delle concentrazioni di  $\text{NO}_2$ , una variazione espressa come differenza tra le efficienze di abbattimento rispettivamente tra NO e  $\text{NO}_2$  che va da un minimo del 23% ad un massimo del 32%.

**Il coefficiente di abbattimento medio,  $A_c$  calcolato per le concentrazioni di  $\text{NO}_2$  è difatti pari al 22% mentre il coefficiente di abbattimento medio  $A_c$  calcolato per le concentrazioni di NO è risultato del 58%.**

Il presente studio aggiorna e conferma quindi le conclusioni di seguito riportate:

- i materiali sperimentati (applicazione della vernice catalitica su substrati in calcestruzzo e/o su supporti a base cementizia) sono effettivamente in grado di attivare il processo di fotocatalisi attraverso l'utilizzo di  $\text{TiO}_2$  e quindi procedere ad una rimozione degli ossidi di azoto -  $\text{NO}_x$ . **Tale processo di abbattimento è però fortemente limitato alle condizioni sperimentali riprodotte in laboratorio (vedi il layout sperimentale introdotto dalla norma e riprodotto nel seguente studio sperimentale in laboratorio).**

L'insieme dei risultati ottenuti, integrando le analisi effettuate durante l'Attività 1 mostra difatti come i valori delle concentrazioni degli inquinanti ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) siano influenzati da molti e complessi fattori che riducono la resa ossidativa effettiva ossia la resa dell'attività fotocatalitica del materiale, quali ad esempio:

- Flussi di traffico, fattori meteorologici, processi di dispersione degli inquinanti gassosi in generale, formazione e distribuzione granulometrica di materiale particolato che si deposita sulla superficie del campione;
- Dosaggio del fotocatalizzatore: la resa delle reazioni chimiche connesse al processo di fotocatalisi si può considerare proporzionale alla concentrazione di fotocatalizzatore depositato sulla superficie stessa del materiale utilizzato come supporto/legante;



- Tipologia del Biossido di Titanio -  $\text{TiO}_2$ : attualmente, il grande interesse per la fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è ancora concentrato sulle applicazioni di conversione attraverso energia solare, che si svolgono principalmente con fasi a base di rutilo e anatasio;
- Concentrazione iniziale dell'elemento inquinante considerato: il rendimento della degradazione delle sostanze presenta un comportamento del tipo "a saturazione", cioè il rendimento decresce in modo costante all'aumentare della concentrazione iniziale di inquinante;
- Intensità radiazioni UV: si è riscontrata l'indipendenza del risultato dalle variazioni del flusso radiante all'interno del range tra  $10 \text{ W/m}^2$  e  $20 \text{ W/m}^2$ ;
- Temperatura: è stato rilevato che variazioni del parametro all'interno di un range di valori tra  $20^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C}$  non risultano essere correlate a variazioni significative della resa delle reazioni della fotocatalisi;
- Flusso d'aria circolante: la portata del flusso in ingresso influenza fortemente l'attività, così come lo stato di moto in prossimità della superficie rivestita con il materiale fotocatalizzatore (regime laminare o turbolento cioè incidono sul tempo di contatto tra fase gassosa e fotocatalizzatore influenzando notevolmente la resa di fotocatalisi);
- Umidità dell'aria circostante e/o grado di precipitazione sulla superficie: quando l'umidità relativa dell'aria che circonda la superficie fotocatalitica aumenta, le molecole d'acqua si adsorbono in superficie in quantità maggiore, lasciando un minor numero di siti superficiali disponibili per l'adsorbimento e l'ossidazione delle molecole di NO e  $\text{NO}_2$ .

**Non tutti questi fattori possono essere simulati in condizioni sperimentali come quelle riprodotte in laboratorio nel presente studio (e nelle diverse normative di settore) e quindi non rientrano nel calcolo e nella valutazione dell'efficienza reale di tali vernici. Difatti tutte le prove condotte in ambiente sperimentale e oggetto quindi del seguente report sono state caratterizzate dai seguenti parametri:**

- flusso in ingresso alla camera di reazione costante e pari a 1,5 litri/min costituito da una miscela di aria e  $\text{NO}_x$ , ad umidità controllata [ $50\% \pm 10\%$ ];
- reattore irradiato con una lampada di potenza nominale pari a 300 W ed emissione di luce a 365 nm, posta ad una distanza tale da far sì che il flusso radiante integrato tra 300 e 400 nm, misurato da un radiometro posto all'interno del reattore, sia pari a  $20 \text{ W/m}^2$ , corrispondente a circa 100.000 Lux (il valore medio che raggiunge la luce solare a mezzogiorno di un giorno medio di luglio).
- il flusso d'inquinanti sulla superficie del materiale fotocatalizzatore è stato mantenuto costante: la quantità di  $\text{NO}_x$  è fissata al valore ( $0,55 \pm 0,10$ ) ppm, di cui ( $0,40 \pm 0,05$ ) ppm di NO e ( $0,15 \pm 0,05$ ) ppm di  $\text{NO}_2$ .



Saranno quindi necessarie le analisi condotte con le differenti strategie di campionamento (campionatori passivi Radiello) previste per l'**Attività 3** (oggetto della successiva relazione) che prevede cioè di svolgere l'attività sperimentale direttamente in campo e che, a differenza della seguente attività (**Attività 2**), può determinare e quindi stimare l'effetto reale di tali parametri.

Si fa difatti presente che nelle condizioni reali le variabili da considerare sono più complesse e non tutte indipendenti l'una dall'altra ed è quindi possibile che la resa dell'attività fotocatalitica sia ancora più bassa rispetto all'indice di attività fotocatalitica calcolato durante l'attività sperimentale, (vedi i risultati e le considerazioni finali contenute all'interno della relazione dell'Attività 1 che di seguito si riportano sinteticamente) difatti:

- Nelle condizioni reali l'umidità varia continuamente in funzione della temperatura, della velocità e direzione del vento mentre, nelle analisi di laboratorio l'umidità del gas viene controllata e mantenuta costante intorno al 50% nelle condizioni di lampada accesa;
- All'interno della camera di reazione non vi sono correnti d'aria che possano ridurre o aumentare la resa del fotocatalizzatore, il flusso è stato difatti mantenuto costante come indicato dalla norma di riferimento e pari a 1,5 L/min.;
- Mentre in laboratorio il flusso radiante nello spettro UV sulla superficie del campione è sempre costante ed è quindi controllato, all'aperto l'intensità della radiazione solare non rimane costante durante il giorno e varia molto nei diversi periodi dell'anno. Inoltre il flusso radiante in laboratorio è perfettamente perpendicolare al campione e perfettamente bilanciato sui picchi di assorbimento del materiale fotocatalizzatore (banda dello spettro UV-A e in minor quantità dello spettro UV-B) mentre nelle applicazioni reali quest'ultimo dipende dall'inclinazione delle superfici di supporto e non è sempre controllabile direttamente in fase di progettazione e ovviamente dalle condizioni meteorologiche;
- Sulle pavimentazioni reali si deposita spesso dello sporco che non permette il completo irraggiamento del fotocatalizzatore poiché lo scherma dai raggi solari. Quindi la realizzazione di pavimentazioni fotocatalitiche dovrebbe essere sempre accompagnata da una pulizia costante della relativa superficie di supporto che però riattiva solo parzialmente le prestazioni fotocatalitiche della superficie stessa (come verrà ampiamente discusso all'interno delle conclusioni dell'Attività 3);
- Infine a differenza delle condizioni reali, il flusso d'inquinanti sulla superficie del materiale fotocatalizzatore è stato mantenuto costante e pari ai valori indicati dalla normativa: la quantità di  $\text{NO}_x$  è fissata al valore  $(0,55 \pm 0,10)$  ppm, di cui  $(0,40 \pm 0,05)$  ppm di NO e  $(0,15 \pm 0,05)$  ppm di  $\text{NO}_2$ . Inoltre il flusso di gas in ingresso al reattore fotochimico non presenta all'interno inquinanti diversi che potrebbero rappresentare possibili



interferenti nel processo di fotocatalisi ma solamente aria addizionata con la miscela di  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) in modo tale da simulare un plausibile grado di inquinamento atmosferico.

Inoltre a supporto delle considerazioni precedenti sono stati riportati nel Capitolo 4 i principali risultati presenti in letteratura scientifica, in particolare i risultati delle prove sperimentali di invecchiamento accelerato i quali mostrano che i materiali fotocatalitici sottoposti ad azioni climatiche sollecitanti, quali cicli di gelo-disgelo, caldo umido, caldo secco con esposizione ai raggi UV sono soggetti ad un progressivo decadimento prestazionale dell'attività fotocatalitica. I risultati ottenuti in ambito sperimentale (setup di laboratorio e camera climatica) indicano un abbattimento pari al 40% per il campione tal quale, e una discesa significativa delle proprietà fotocatalitiche dei campioni soggette ad invecchiamento, fino ad un minimo intorno al 16-17%, confermando l'effetto delle condizioni esterne sul mantenimento, da parte della vernice, delle capacità di abbattimento degli  $\text{NO}_x$  nel tempo.



## 6 Bibliografia

- A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium Dioxide Photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21 (2000);
- Maggos, T., Plassais, A., Bartzis, J.G., Vasilakos, C., Moussiopoulos, N., Bonafous, L., 2007. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub>-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* 136, 35–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>;
- **UNI 11247:2010.** Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo;
- R. Amadelli, L Samiolo, Concrete containing TiO<sub>2</sub>: an overview of photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement, in: P. Baglioni, L. Cassar (Eds.), *Proceedings International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials-TDP*, RILEM Publications, Bagnoux, 2007, pp. 155- 162;
- M.M. Ballari, M. Hunger, G. Husken, H.J.H. Brouwers, Modelling and experimental study of the NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide, *Catai. Today* 151 (2010) 71- 76;
- M.M. Ballari, Q.L Yu, H.J.H. Brouwers, Experimental study of the NO and NO<sub>2</sub> degradation by photocatalytically active concrete, *Catai. Today* 161 (2011) 175- 180;
- J.V. Staub de Melo, G. Triches, Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), *Build. Environ.* 49 (2012) 117- 123;
- Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- J.. Dalton, P.. Janes, N.. Jones, J.. Nicholson, K.. Hallam, G.. Allen, Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach, *Environ. Pollut.* 120 (2002) 415–422. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00107-0).



- N. Bengtsson, M. Castellote, Photocatalytic Activity for NO Degradation by Construction Materials: Parametric Study and Multivariable Correlations, *J. Adv. Oxid. Technol.* 13 (2010). <https://doi.org/10.1515/jaots-2010-0311>.
- T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis, Photocatalytic decomposition of NO by TiO<sub>2</sub> particles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 134 (2000) 209–217. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00265-3).
- S. Devahasdin, C. Fan, K. Li, D.H. Chen, TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156 (2003) 161–170. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00005-4).
- S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, P. Wiesen, J. Kleffmann, Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2341–2349. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.038>.
- Y. Ohko, Y. Nakamura, N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO<sub>2</sub> thin films under continuous UV light illumination, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 205 (2009) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.005>.
- J.M. Langridge, R.J. Gustafsson, P.T. Griffiths, R.A. Cox, R.M. Lambert, R.L. Jones, Solar driven nitrous acid formation on building material surfaces containing titanium dioxide: A concern for air quality in urban areas?, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 5128–5131. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.046>.
- G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Build. Environ.* 44 (2009) 2463–2474. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.04.010>.
- A.M. Ramirez, K. Demeestere, N. De Belie, T. Mäntylä, E. Levänen, Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential, *Build. Environ.* 45 (2010) 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.09.003>.



- L. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, G.L. Guerrini, S.D. Milanese, Photocatalysis of cementitious materials, Int. RILEM Symp. Photocatal. Environ. Constr. Mater. (2007) 131–145. [http://www.rilem.org/gene/main.php?base=500218&id\\_publication=60&id\\_papier=7495](http://www.rilem.org/gene/main.php?base=500218&id_publication=60&id_papier=7495).
- D. Enea, G.L. Guerrini, Photocatalytic Properties of Cement-Based Plasters and Paints Containing Mineral Pigments, Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board. 2141 (2010) 52–60. <https://doi.org/10.3141/2141-10>.
- D. Enea, G. Alaimo, L. Bottalico, T. de Marco, Service Life of Cementitious Photocatalytic Paints Newly Formulated, Adv. Mater. Res. 818 (2013) 98–103. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.818.98>.