

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

**CONSIGLIO NAZIONALE
DELLE RICERCHE**



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI
DI FERRARA**

**ISTITUTO PER LA SINTESI ORGANICA
E LA FOTOREATTIVITA'**

Sezione di Ferrara

**RELAZIONE TECNICA SULL'ATTIVITA' FOTOCATALITICA
DI MATERIALI VETROSI PRODOTTI DA
SICIS - THE ART FACTORY S.r.l.**

ABBATTIMENTO DI NO_x

Ferrara, 19/04/11

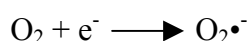
Premessa:

Questa relazione contiene i risultati di una sperimentazione rivolta alla valutazione dell'efficienza fotocatalitica nell'abbattimento di NO_x di campioni di materiale vetroso in forma di mosaico prodotti da SICIS - The Art Factory S.r.l..

Introduzione

E' noto che il Biossido di Titanio è un materiale semiconduttore che assorbe la radiazione elettromagnetica, in particolare la radiazione solare o quella emessa da una lampada luminosa a raggi ultravioletti (UV). In generale, quando l'energia è maggiore della differenza energetica tra la banda di valenza, a contenuto energetico inferiore, e la banda di conduzione, un elettrone viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando un eccesso di carica elettronica (e⁻) nella banda di conduzione ed una lacuna di elettroni (h⁺) nella banda di valenza.

Le lacune elettroniche possono reagire con una molecola di acqua generando un radicale ossidrilico altamente reattivo, mentre gli elettroni hanno un potere riducente molto elevato e possono reagire con la molecola dell'ossigeno per formare l'anione superossido (O₂⁻), come indicato nelle reazioni sotto riportate



Tali radicali concorrono all'efficace ossidazione e mineralizzazione di composti organici ad anidride carbonica e acqua, e sono in grado di trasformare gli ossidi di azoto in nitrati e gli ossidi di zolfo in solfati¹⁻⁶. Materiali contenenti biossido di titanio dovrebbero quindi consentire la decomposizione di sostanze organiche inquinanti e maleodoranti, trasformando al contempo ossidi inorganici tossici, quali gli ossidi di azoto, in nitrati innocui e solubili in acqua. Un altro aspetto di interesse è legato all'azione antimicrobica, antibatterica e antimuffa, documentata in letteratura per film di Biossido di Titanio^{7,8}.

Riferimenti Bibliografici

- 1) Ollis, D.; F. Pelizzetti E; Serpone N. Environ Sci. Technol. 1991, 25, 1523.
- 2) Uccida, H.; Itoh, S.; Yoneyama, H. Chem. Lett. 1993, 1995.
- 3) Heller, A. Acc. Chem. Res. 1995, 28, 503.
- 4) Sitkiewitz, S.; Heller, A. New J. Chem 1996, 20 233.
- 5) Watanabe, T.; Kitamura, A.; Kojima, E.; Nakayama, C.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Ollis D. E., Al-Ekabi, H.; Eds; Elsevier: New York, 1993, 747.
- 6) Matsubara, H.; Takada, M.; Koyama, S.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Chem Lett. 1995, 767.
- 7) Negishi, N.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Chem Lett. 1995, 841.
- 8) Sunada, K.; Kikuki, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Environ Sci Technol, 1998, 32, 726.

DESCRIZIONE CAMPIONI RICEVUTI

| Campioni Esaminati | Aspetto |
|---------------------------|--|
| 1 | Vetro bianco |
| 3 | Vetro bianco |
| 4 | Vetro bianco |
| 5 | Vetro bianco iridescente |
| 7 | Vetro bianco iridescente |
| 8 | Vetro bianco iridescente |
| 9 | Vetro bianco con posa |
| 11 | Vetro bianco con posa |
| 12 | Vetro bianco con posa |
| 13 | Vetro bianco iridescente con posa |
| 15 | Vetro bianco iridescente con posa |
| 16 | Vetro bianco iridescente con posa |
| 17 | Vetro rosso con posa |
| 18 | Vetro rosso iridescente con posa |
| 19 | Vetro rosso |
| 20 | Vetro rosso iridescente |
| 21 | Vetro rosso |
| 22 | Vetro rosso iridescente |

I campioni, si presentano in forma di mosaico con tasselli di dimensione approssimativa 1.3 cm x 1.3 cm (dal 1 al 16) e 2.2 cm x 2.2 cm (dal 17 al 22). In particolare, quelli con strato fotocatalitico sono caratterizzati da una iridescenza che li contraddistingue dai rispettivi riferimenti senza TiO₂. Ove specificato i tasselli sono posati con dello stucco. Per i campioni dal 17 al 22 i tasselli sono alternativamente di vetro e di materiale ceramico.

In Figura 1 è riportata la foto dei campioni con strato fotocatalitico sottoposti all'analisi di abbattimento degli NO_x. In Figura non sono mostrati i corrispondenti campioni di riferimento senza strato fotocatalitico.

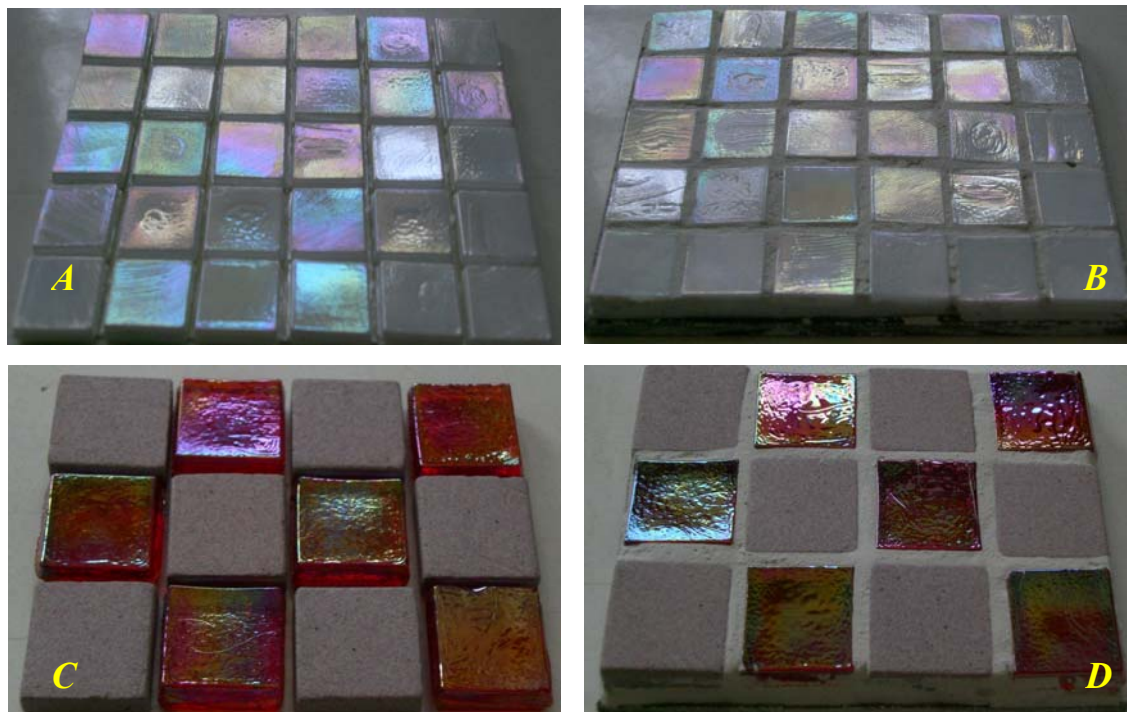


Figura 1 Foto rappresentativa dei campioni con strato fotocatalitico analizzati. (A) vetro bianco senza posa; (B) vetro bianco con posa; (C) vetro rosso senza posa; (D) vetro rosso con posa.

RISULTATI SPERIMENTALI

Metodologie sperimentali per la misura dell'abbattimento degli Ossidi di Azoto

Le misure di abbattimento degli NO_x sono state eseguite secondo la metodologia con flusso in continuo seguendo quanto riportato nella norma UNI-11247-2007.

In particolare, un flusso di 1 litro/min di aria contenente 0.55 ppm di NO_x (0.15 ppm NO₂ + 0.4 ppm NO) con umidità nell'intervallo 45-60% viene fatto passare attraverso un reattore del volume di 3 litri dove è posizionato il campione con area geometrica di 64 cm². La temperatura all'interno del reattore era mantenuta tra 26 e 27 °C.

Dopo aver atteso che la misura si stabilizzi (C_B), il campione viene illuminato utilizzando come sorgente una lampada Vitalux della Osram con potenza di 300 W posizionata ad una distanza tale dal campione in modo che la densità di potenza radiante media della luce tra 300 e 400 nm

misurata con un radiometro Macam UV203 risulti pari a 20 W/m². L'irradiazione prosegue fino al raggiungimento di un valore stabile (C_L) di concentrazione di NO_x. Le misure di concentrazione degli ossidi di azoto sono state eseguite seguendo una metodologia analitica basata sulla chemiluminescenza, impiegando la seguente strumentazione: Nitrogen Oxides Analyzer, Model AC32M della Environnement S.A.. L'attività fotocatalitica (A_F) espressa in m/h viene calcolata mediante la seguente formula:

$$A_F = \frac{C_B - C_L}{C_B} \times \frac{F}{S} \times I$$

dove

C_B e C_L sono le concentrazioni dopo aver raggiunto un valore stabile rispettivamente al buio e sotto illuminazione

S è l'area geometrica del campione in m²

F è il flusso del gas in m³/h

I è l'intensità adimensionale del flusso luminoso, ottenuto rapportando l'intensità misurata sperimentalmente I' (espressa in W/m²) a 1000 W/m², corrispondenti a circa 100000 Lux, ovvero al valore medio che la luce solare raggiunge a mezzogiorno di una giornata di luglio ($I = 1000/I'$).

Attività fotocatalitica

In accordo con quanto più volte riportato nella letteratura scientifica, dei due ossidi che costituiscono gli NO_x, cioè NO e NO₂, il primo non dà adsorbimento apprezzabile su solido. Il secondo invece dà adsorbimento al buio e l'entità di questo adsorbimento dipende dalla natura acido-basica della superficie del solido e dall'umidità. Risulta pertanto che, per misure di attività fotocatalitica, NO è un probe molto più affidabile di NO₂ in quanto il suo abbattimento è essenzialmente dovuto all'effetto fotocatalitico.

In Tabella 1 sono riportati i risultati dell'attività fotocatalitica (A_F) dei campioni esaminati nei confronti della rimozione degli NO_x (NO₂+NO). Nella stessa tabella, sono anche riportati separatamente i valori di attività fotocatalitica nei confronti di NO₂ ed NO.

Come riportato sopra NO è un indicatore migliore di NO₂ per stimare l'entità dell'effetto fotocatalitico in quanto il secondo scompare anche per adsorbimento al buio.

Parametri sperimentali:

Volume reattore: 3 litri

Flusso del gas: 0.06 m³/h

Area geometrica campione: 0.0064 m²

Intensità flusso luminoso: 20 W/m²

Tabella 1 Attività fotocatalitica (A_F) secondo norma UNI-11247

| Campione | A _F (m/h) | NO _x | NO ₂ | NO |
|----------|----------------------|-----------------|-----------------|------|
| 1 | | 19.9 | -13.1 | 32.3 |
| 3 | | 17.4 | 0 | 23.9 |
| 4 | | 17.3 | 30.9 | 12.2 |
| 5 | | 49.8 | 0 | 68.4 |
| 7 | | 5.9 | -34.7 | 21.1 |
| 8 | | 12.1 | 18.3 | 9.8 |
| 9 | | 25.5 | 36.1 | 21.6 |
| 11 | | 19.7 | 32.3 | 14.9 |
| 12 | | 15.9 | 7.0 | 19.2 |
| 13 | | 29.3 | 48.7 | 22.0 |
| 15 | | 31.7 | 65.1 | 19.2 |
| 16 | | 17.2 | 20.6 | 15.9 |
| 17 | | 23.1 | 38.4 | 17.3 |
| 18 | | 20.4 | -14.9 | 33.7 |
| 19 | | 12.6 | -18.7 | 24.4 |
| 20 | | 12.9 | -53.9 | 38.0 |
| 21 | | 15.0 | -31.4 | 32.3 |
| 22 | | 14.1 | -38.4 | 33.7 |

I valori negativi relativi ad NO₂ indicano che si ha un accumulo della specie. Tale fenomeno, può essere spiegato ipotizzando che il campione ossidi NO ad NO₂ il quale viene poi rilasciato in fase gas prima di essere ulteriormente ossidato a nitrato.

Nella valutazione dei risultati ottenuti si tenga presente che, nelle condizioni sperimentali adottate, la rimozione completa di ciascuna specie corrisponde ad un valore di **468.7 m/h**.

In Tabella 2 vengono riportati i risultati espressi come abbattimento percentuale degli NO_x.

Tabella 2 Attività fotocatalitica espressa come abbattimento percentuale

| Campione | A _F (%) | NO _x | NO ₂ | NO |
|-----------|--------------------|-----------------|-----------------|------|
| 1 | | 4.2 | -2.8 | 6.9 |
| 3 | | 3.7 | 0 | 5.1 |
| 4 | | 3.7 | 6.6 | 2.6 |
| 5 | | 10.6 | 0 | 14.6 |
| 7 | | 1.2 | -7.4 | 4.5 |
| 8 | | 2.6 | 3.9 | 2.1 |
| 9 | | 5.4 | 7.7 | 4.6 |
| 11 | | 4.2 | 6.9 | 3.2 |
| 12 | | 3.4 | 1.5 | 4.1 |
| 13 | | 6.2 | 10.4 | 4.7 |
| 15 | | 6.8 | 13.9 | 4.1 |
| 16 | | 3.7 | 4.4 | 3.4 |
| 17 | | 4.9 | 8.2 | 3.7 |
| 18 | | 4.3 | -3.2 | 7.2 |
| 19 | | 2.7 | -4.0 | 5.2 |
| 20 | | 2.8 | -11.5 | 8.1 |
| 21 | | 3.2 | -6.7 | 6.9 |
| 22 | | 3.0 | -8.2 | 7.2 |

Conclusioni:

I risultati delle sperimentazioni eseguite secondo la metodologia con flusso d'aria in continuo seguendo quanto riportato nella norma UNI-11247-2007, evidenziano che mediamente i campioni con vetro rosso presentano una maggiore attività nella rimozione di NO. Tale valore è però poi compensato da un accumulo di NO₂ in fase gas per cui complessivamente l'attività di abbattimento degli NO_x da parte di questi campioni risulta essere paragonabile o inferiore rispetto agli altri provini analizzati.

I Responsabili della Ricerca

Dr. Rossano Amadelli



Dr. Luca Samiolo



Ferrara, 19/04/11