

**DIPARTIMENTO DI CHIMICA**



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI  
DI FERRARA**

**RELAZIONE TECNICA SULL'ATTIVITA' FOTOCATALITICA  
DI MATERIALI PER PAVIMENTAZIONI PRODOTTI DA  
PAVER S.p.A.**

**ABBATTIMENTO DI NO<sub>x</sub>**

Ferrara, 05/06/12

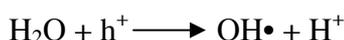
**Premessa:**

Questa relazione contiene i risultati di una sperimentazione rivolta alla valutazione dell'efficienza fotocatalitica nell'abbattimento di NO<sub>x</sub> di campioni di materiale per pavimentazioni forniti da Paver S.p.A..

## **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<sup>-</sup>) nella banda di conduzione ed una lacuna di elettroni (h<sup>+</sup>) 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 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 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 solfati<sup>1-6</sup>. 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<sup>7,8</sup>.

## Riferimenti Bibliografici

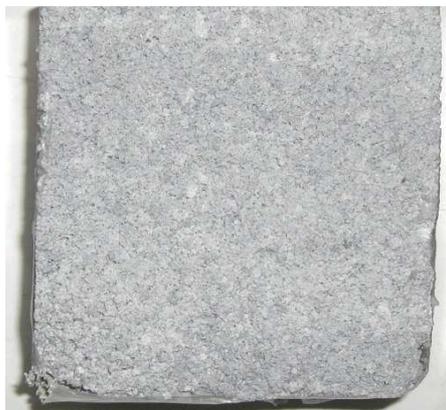
- 1) Ollis, D.; F. Pelizetti E; Serpone N. Environ Sci. Technol. 1991, 25, 1523.
- 2) Uccida, H.; Itoh, S.; Yoneyama, H. Chem. Lett. 1993, 1995.
- 3) Heller, A. Acc. Chem. Res. 1995, 28, 503.
- 4) Sitkiewitz, S.; Heller, A. New J. Chem 1996, 20 233.
- 5) Watanabe, T.; Kitamura, A.; Kojima, E.; Nakayama, 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

Di seguito sono riassunti in tabella i campioni ricevuti con le relative sigle con cui saranno identificati nel resto della relazione.

<b>Sigla Campioni Esaminati</b>	
<b>0</b>	<b>Pureti</b>
<b>1</b>	<b>Pureti</b>
<b>3</b>	<b>Pureti</b>
<b>10</b>	<b>Pureti</b>
<b>0</b>	<b>Prodotto I<sup>a</sup> Generazione ad impasto</b>
<b>10</b>	<b>Prodotto I<sup>a</sup> Generazione ad impasto</b>

I campioni ricevuti si presentano come mostrato in Figura 1 ad esclusione di 3 Pureti e 10 Pureti che presentano una colorazione rossa.



**Figura 1** Foto rappresentativa dei campioni ricevuti e sottoposti ai tests di abbattimento di NO<sub>x</sub>

## **RISULTATI SPERIMENTALI**

### **Metodologia sperimentale per la misura dell'abbattimento degli Ossidi di Azoto**

Le misure di abbattimento degli NO<sub>x</sub> sono state eseguite utilizzando la modalità del ricircolo come di seguito specificato.

Un volume di 23 litri di aria con umidità nell'intervallo 45-60% e contenente una miscela di NO<sub>x</sub> con concentrazione circa 0.6 ppm (50% NO<sub>2</sub> e 50% NO), veniva fatto ricircolare (5 litri/min) per mezzo di una pompa a membrana attraverso una camera di reazione dove era posizionato il campione avente area geometrica di 25 cm<sup>2</sup>. La temperatura all'interno del reattore era mantenuta tra 26 e 27 °C. Ad eccezione della superficie da illuminare, tutte le altre superfici sono state accuratamente isolate per risultare inerti dal punto di vista dell'azione fotocatalitica.

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/m<sup>2</sup>. Le misure della concentrazione iniziale degli ossidi di azoto ed a diversi tempi di irradiazione sono state eseguite seguendo una metodologia analitica basata sulla chemiluminescenza, impiegando la seguente strumentazione: Nitrogen Oxides Analyzer, Model AC32M della Environnement S.A..

## Attività fotocatalitica

In accordo con quanto più volte riportato nella letteratura scientifica, dei due ossidi che costituiscono gli  $\text{NO}_x$ , cioè  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , 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,  $\text{NO}$  è un probe molto più affidabile di  $\text{NO}_2$  in quanto il suo abbattimento è essenzialmente dovuto all'effetto fotocatalitico.

In Tabella 1 sono mostrati, in funzione del tempo, i risultati riguardanti l'abbattimento percentuale di  $\text{NO}_x$  riscontrato quando i campioni sono sottoposti ad irradiazione. In Tabella 2 e 3, vengono riportati separatamente il contributo di  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ . I risultati sono riportati anche graficamente nelle Figure 2, 3 e 4.

### Parametri sperimentali:

Volume complessivo sistema: 23 litri

Velocità di ricircolo del gas: 5 litri/min

Area geometrica campione:  $0.0025 \text{ m}^2$

Intensità flusso luminoso:  $20 \text{ W/m}^2$

Tabella 1 Abbattimento percentuale di  $\text{NO}_x$  in funzione del tempo

Campione Tempo (min)	<b>0 Pureti</b>	<b>1 Pureti</b>	<b>3 Pureti</b>	<b>10 Pureti</b>	<b>0 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>	<b>10 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>
<b>10</b>	-3.6	-3.5	-5.4	7.9	0.1	4.5
<b>30</b>	20.4	7.4	11.5	15.4	3.4	10.7
<b>60</b>	46.8	26.6	27.5	22.7	16.7	14.8
<b>90</b>	64.2	38.0	45.5	26.8	23.5	16.1
<b>120</b>	73.1	53.7	55.8	27.5	30.5	19.0

Tabella 2 Abbattimento percentuale di NO<sub>2</sub> in funzione del tempo

Campione Tempo (min)	<b>0 Pureti</b>	<b>1 Pureti</b>	<b>3 Pureti</b>	<b>10 Pureti</b>	<b>0 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>	<b>10 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>
<b>10</b>	-44.9	-21.9	-30.9	14.9	-6.0	8.1
<b>30</b>	-19.3	-14.7	-16.2	29.8	-5.7	20.3
<b>60</b>	14.7	-2.27	-7.4	43.3	11.4	27.0
<b>90</b>	39.4	10.8	11.8	49.2	12.8	27.0
<b>120</b>	54.9	31.8	23.5	46.3	15.7	28.4

Tabella 3 Abbattimento percentuale di NO in funzione del tempo

Campione Tempo (min)	<b>0 Pureti</b>	<b>1 Pureti</b>	<b>3 Pureti</b>	<b>10 Pureti</b>	<b>0 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>	<b>10 Pr. I<sup>a</sup> generaz.</b>
<b>10</b>	37.8	14.8	20.1	1.0	6.1	0.9
<b>30</b>	60.1	29.4	39.2	1.0	12.5	1.2
<b>60</b>	79.0	55.6	62.4	2.2	22.0	2.6
<b>90</b>	89.1	65.2	79.3	4.4	34.1	5.2
<b>120</b>	94.9	75.6	88.0	8.7	45.3	9.6

**NOTA :** Va sottolineato che i valori negativi di attività fotocatalitica relativa a NO<sub>2</sub> stanno ad indicare una conversione di NO ad NO<sub>2</sub>. Quest'ultima specie si accumula in fase gassosa invece di essere ulteriormente ossidata sulla superficie a nitrati adsorbiti. Questo può derivare ad esempio dalla presenza di qualche additivo nella matrice che riduce la capacità di NO<sub>2</sub> di interagire con la superficie. In altre parole, la superficie ha una scarsa capacità di adsorbimento nei riguardi di NO<sub>2</sub> la cui conversione è tipicamente un fenomeno che avviene sulla superficie. Il fenomeno, peraltro, è già stato osservato in precedenza nel caso di diversi materiali fotocatalitici.

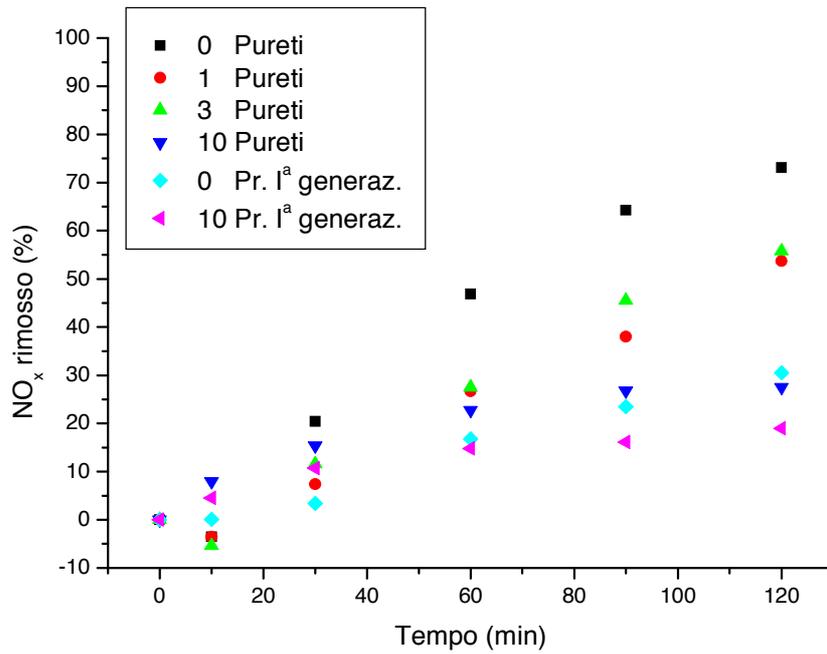


Figura 2 Confronto dell'abbattimento percentuale di NO<sub>x</sub> sui campioni esaminati

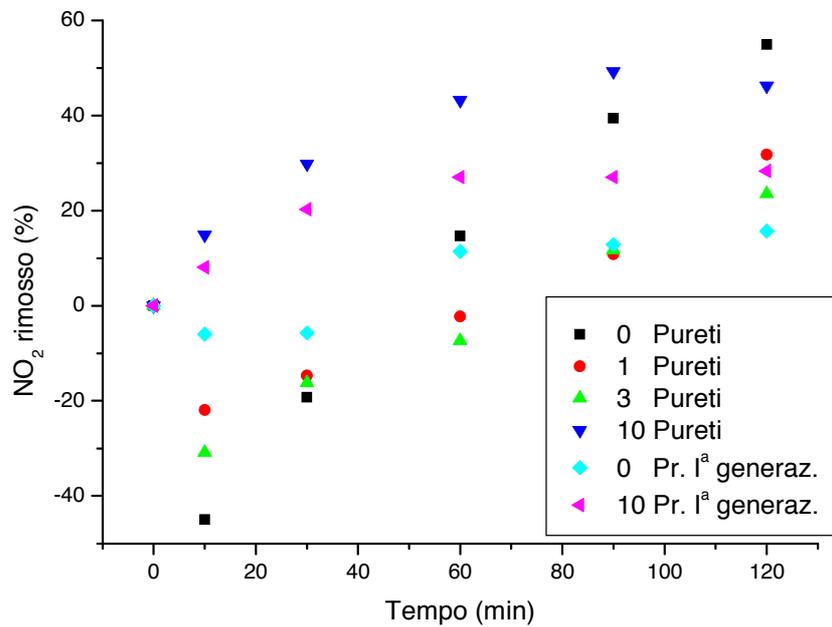


Figura 3 Confronto dell'abbattimento percentuale di NO<sub>2</sub> sui campioni esaminati

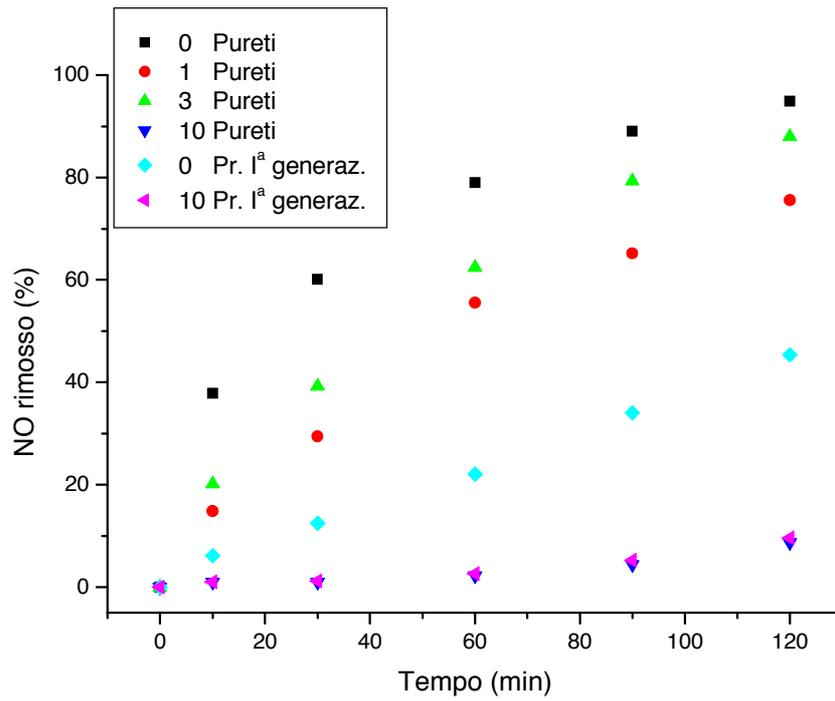


Figura 4 Confronto dell'abbattimento percentuale di NO sui campioni esaminati

Dr. Luca Samiolo

Ferrara, 05/06/12