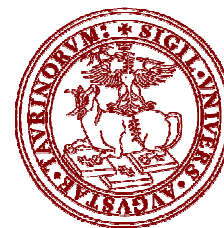


**Dipartimento di CHIMICA**  
**Laboratorio CEA**  
**- Chimica Energia Ambiente-**

**UNIVERSITÀ**  
**DEGLI STUDI**  
**DI TORINO**  
**ALMA UNIVERSITAS**  
**TAURINENSIS**



Prof. Claudio Minero  
Via Pietro Giuria 5  
Tel. 011- 670-8449/5293  
Fax 011 – 6705242  
e-mail: claudio.minero@unito.it

## **Rapporto di Prova**

*Determinazione dell'attività fotocatalitica con metodo a flusso tangenziale –  
abbattimento di ossido nitrico*

**(UNI 11484 metodo semplificato, in accordo con CEN/TS 16980-1:2016)**

*su materiali Italcera Group - Rondine ceramica, serie Advance Rondine Collezioni 3D*

*per*

**Italcera S.p.A**  
**Via Emilia Ovest 53/A**  
**42048 Rubiera (Re)**  
**P.Iva: 00142060359**

Torino, 8 giugno 2020

## Indice

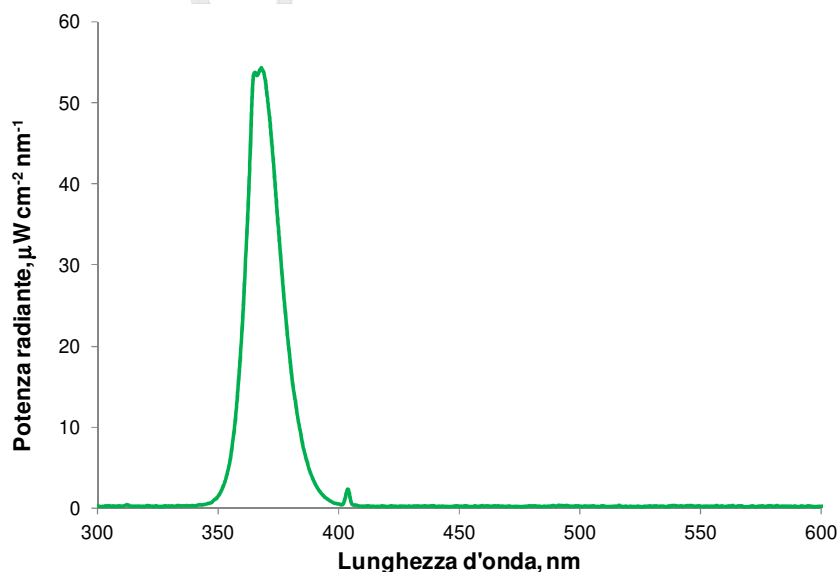
<b>1. CONDIZIONI GENERALI DI PROVA .....</b>	<b>3</b>
<b>2. CAMPIONI.....</b>	<b>5</b>
<b>3. RISULTATI SPERIMENTALI E CONDIZIONI DI MISURA .....</b>	<b>6</b>
3.1. CAMPIONE "AR" (UNI 11484, UV).....	6
3.2. CAMPIONE "BR" (UNI 11484, UV).....	7
3.3. CAMPIONE "CR" (UNI 11484, UV).....	8
3.4. CAMPIONE "AR" (UNI 11484, VISIBILE).....	9
3.5. CAMPIONE "BR" (UNI 11484, VISIBILE).....	10
3.6. CAMPIONE "CR" (UNI 11484, VISIBILE).....	11
<b>RIASSUNTO RISULTATI .....</b>	<b>12</b>

Rapporto di Prova

## 1. CONDIZIONI GENERALI DI PROVA

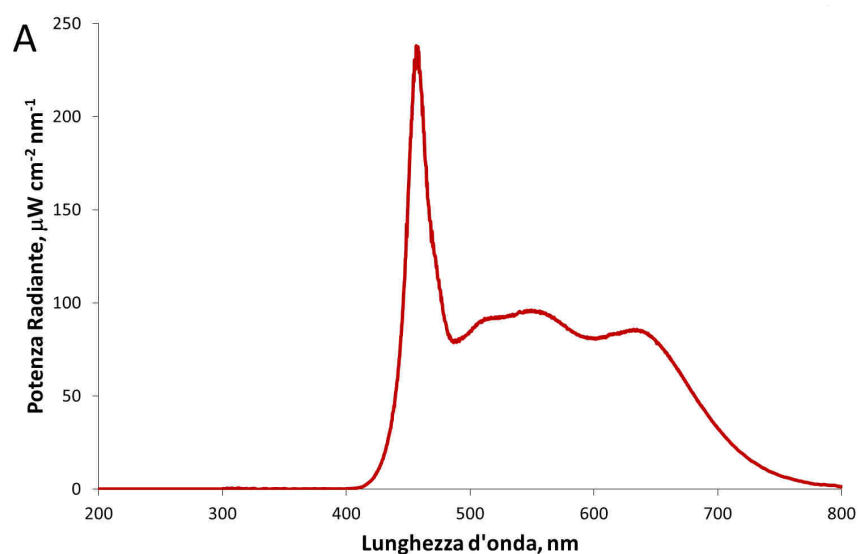
Le prove di abbattimento di NO sono state eseguite con metodo a flusso tangenziale mediante il metodo descritto nella **norma UNI 11484** (*Determinazione dell'attività fotocatalitica con metodo a flusso continuo tangenziale – Abbattimento di ossido nitrico – Marzo 2013*). La norma tiene conto di tutte le specifiche riportate nella specifica tecnica **CEN/TS 16980-1:2016** (*Photocatalysis - Continuous flow test methods - Part 1: Determination of the degradation of nitric oxide (NO) in the air by photocatalytic materials*). Si è proceduto all'esecuzione delle prove con procedura semplificata, ovvero raggiunta la condizione di stabilità delle concentrazioni misurate sotto irraggiamento o raggiunto il tempo massimo di irraggiamento (secondo la norma UNI 11484 180 minuti) non si è proceduto alla variazione della velocità di flusso all'interno del reattore, terminando quindi la prova in queste condizioni. I campioni oggetto del presente rapporto sono stati studiati sia sotto irraggiamento UV, in identiche condizioni rispetto a quelle previste dalla norma **CEN/TS 16980-1:2016** (irradianza  $10 \text{ W m}^{-2}$  tra 290 e 400 nm), e in deroga sotto irraggiamento visibile.

La determinazione del contenuto di NO/NO<sub>2</sub> nei flussi di misura è avvenuta mediante un misuratore a chemiluminescenza APNA 370 (n° di serie WWSBNNW6). Il reattore di misura aveva un volume interno di 3,6 dm<sup>3</sup>. La miscelazione all'interno del reattore è stata garantita da un ventilatore assiale compatto EBMPAPST 612 JH (dimensioni 60×60×32 mm) che fornisce un flusso nominale pari a  $70 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 1** Spettro di emissione della lampada **Philips PL-S 9W/2P BLB** (la potenza radiante è stata misurata nella stessa posizione in cui è alloggiato il campione fra ponendo fra la lampada ed il campione il coperchio in vetro Pyrex di chiusura del reattore di misura).

L'irraggiamento UV è avvenuto mediante un *set* di due lampade a fluorescenza Philips PL-S 9W/2P BLB aventi una significativa emissione nell'UV il cui spettro di emissione è riportato in Figura 1. L'intensità della radiazione incidente sul campione era di  $10 \text{ W m}^{-2}$  tra 290 e 400 nm. Nel caso di **irraggiamento visibile**, in deroga alla norma UNI 11484, si è utilizzato un illuminatore a LED (6500 K), assemblato presso i laboratori del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino, privo di emissione nell'UV. Lo spettro di tale sorgente (Figura 2) è stato caratterizzato come riportato qui sopra. L'irradianza sulla superficie del campione era di  **$250 \text{ W m}^{-2}$  tra 400 e 800 nm.**



**Figura 2** Spettro di emissione del sistema di illuminazione a **LED 6500 K** (la potenza radiante è stata misurata nella stessa posizione in cui è alloggiato il campione fra ponendo fra la lampada ed il campione il coperchio in vetro Pyrex di chiusura del reattore di misura).

L'intensità luminosa è stata valutata per via spettroradiometrica mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro Ocean Optics USB2000+UV-VIS dotato di una fibra ottica avente diametro pari a 400  $\mu\text{m}$  e lunghezza uguale a 30 cm dotata di un correttore al coseno (Ocean Optics CC-3-UV-T, diffusore ottico in PTFE, intervallo spettrale 200-2500 nm, diametro esterno 6.35 mm, campo di visione 180°). Lo spettroradiometro è stato calibrato con una lampada Ocean Optics DH-2000-CAL Deuterium-Halogen Light Sources per misurazioni UV-Vis-NIR calibrata a sua volta in irradianza assoluta dal venditore (*Radiometric Calibration Standard UV-NIR*, certificato di calibrazione #2162).

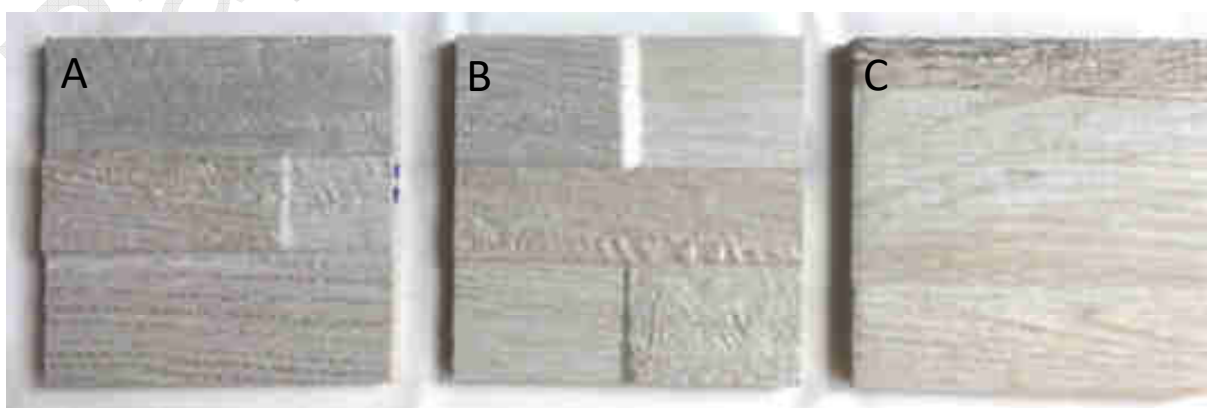
## 2. CAMPIONI

I campioni (inviati direttamente dal committente ad UNITO in data 21/05/2020) sono tre piastrelle ceramiche (rispettivamente denominate AR, BR, CR, di dimensioni 9.9 cm × 9.9 cm × 10 mm. In tutti i casi le piastrelle ceramiche avevano deposto su una delle due basi maggiori uno strato potenzialmente fotoattivo le cui proprietà fotocatalitiche sono oggetto del presente documento. L'esecuzione della prova in accordo con la norma **UNI 11484** con irraggiamento UV è avvenuta sui campioni **senza alcun pretrattamento**. Le prove in accordo con la norma UNI 11484, ma con irraggiamento Visibile sono avvenute sui campioni utilizzati per l'analogo test sotto irraggiamento UV, ma dopo lavaggio con acqua demineralizzazione e asciugatura a 90 °C.

L'elenco dei campioni analizzati con le rispettive aree irraggiate è riportato in Tabella 1. Una fotografia dei campioni in esame è riportata in Figura 3.

**Tabella 1** Campioni oggetto di analisi

Campione	Descrizione campione	Irraggiamento	Test abbattimento	Area, cm <sup>2</sup>	Pre-trattamento
AR(UV)	Piastrelle ceramiche	UV	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013	98.0	NO
BR(UV)	Piastrella ceramica	UV	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013	98.0	NO
CR(UV)	Piastrella ceramica	UV	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013	98.0	NO
AR(Vis)	Piastrelle ceramiche	Visibile	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013 (Visibile)	98.0	Lavaggio con H <sub>2</sub> O dopo test con irraggiamento UV
BR(Vis)	Piastrelle ceramiche	Visibile	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013 (Visibile)	98.0	Lavaggio con H <sub>2</sub> O dopo test con irraggiamento UV
CR(Vis)	Piastrelle ceramiche	Visibile	NO/NO <sub>x</sub> , UNI 11484:2013 (Visibile)	98.0	Lavaggio con H <sub>2</sub> O dopo test con irraggiamento UV



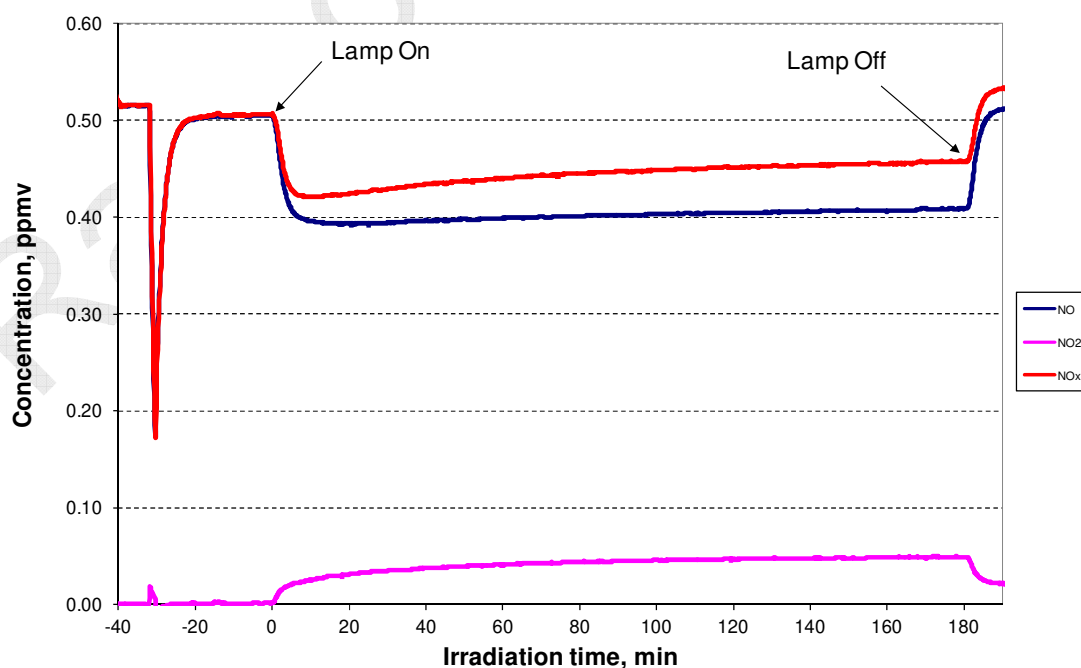
**Figura 3** Fotografie dei campioni testati in accordo con il metodo UNI 11484:2013 (irraggiamento UV e irraggiamento Visibile): A = AR, B = BR, C = CR . La faccia del campione fotografata è quella irraggiata durante i test di abbattimento fotocatalitico.

### 3. RISULTATI SPERIMENTALI E CONDIZIONI DI MISURA

#### 3.1. Campione "AR" (UNI 11484, UV)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.515 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{IN} = 0.000 \text{ ppmv}$
Flusso di gas	$F = 1.608 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura all'interno del reattore	$T = 29.2 \text{ }^\circ\text{C}$
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 45.1$
Irradianza della lampada alla superficie del campione (290-400 nm)	$I = 10 \text{ W m}^{-2}$
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	31.5 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016 \text{ ppmv}$ $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972 \text{ ppmv}$ $\eta_{NO, lamp}^{foto} = 1.3 \%$
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = 2.0 \%$ $\eta_{NO_2}^{buio} = -0.2 \%$
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 4</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
Note	

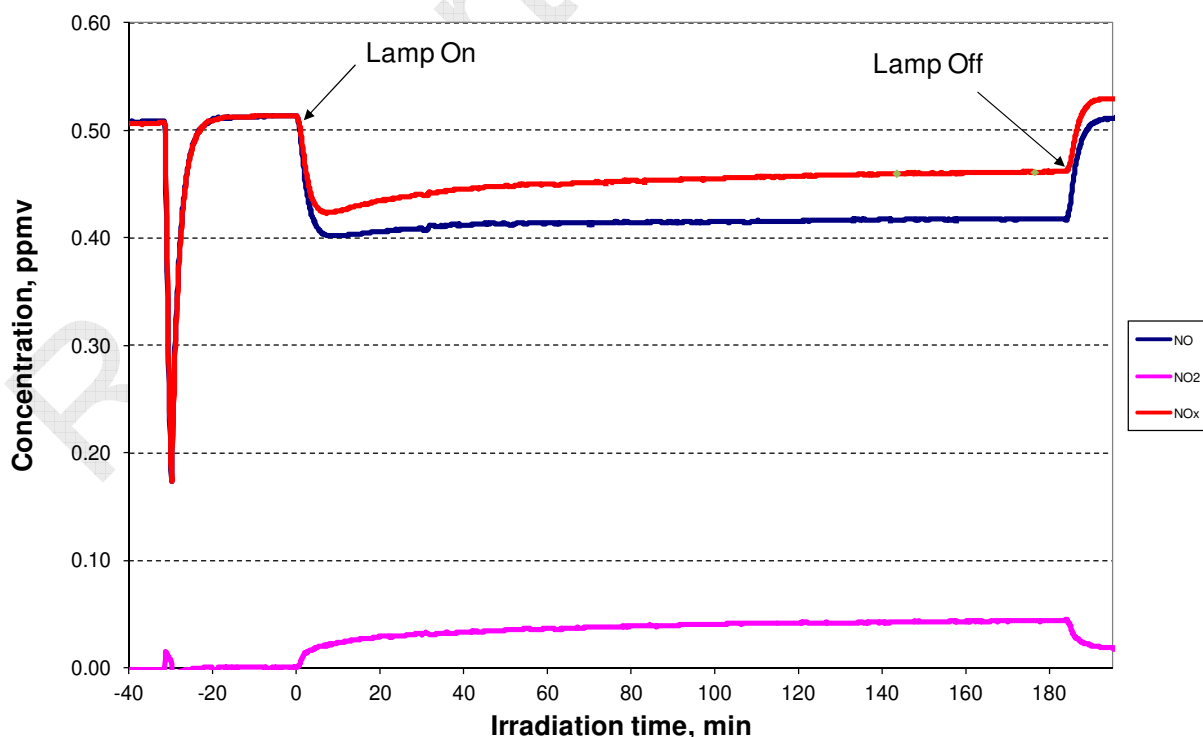


**Figura 4** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione AR(UV), prova del 29-5-2020. Test eseguito con irraggiamento UV e in accordo con la **norma UNI 11484**.

### 3.2. Campione “BR” (UNI 11484, UV)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.509 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{IN} = -0.002 \text{ ppmv}$
Flusso di gas	$F = 1.608 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura all'interno del reattore	$T = 28.4 \text{ }^\circ\text{C}$
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 44.1$
Irradianza della lampada alla superficie del campione (290-400 nm)	$I = 10 \text{ W m}^{-2}$
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	31.5 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016 \text{ ppmv}$ $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972 \text{ ppmv}$ $\eta_{NO, lamp}^{foto} = 1.3 \%$
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = -1.0 \%$ $\eta_{NO_2}^{buio} = 0.1 \%$
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 5</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
Note	

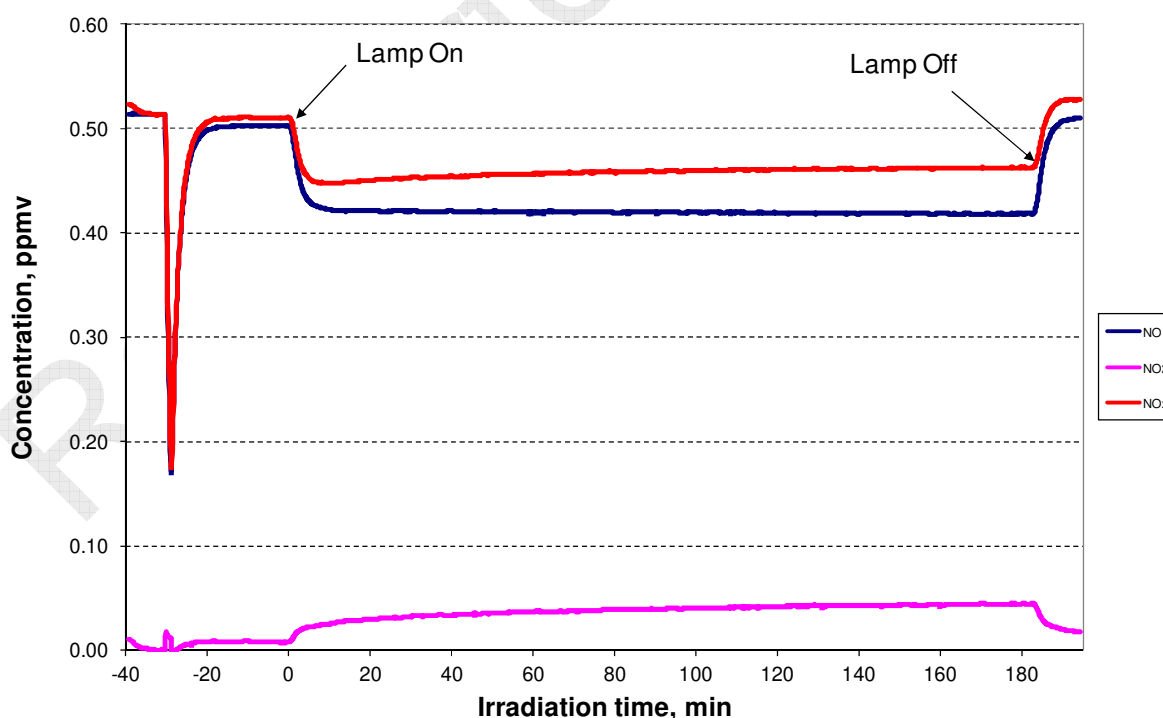


**Figura 5** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione BR (UV), prova del 1/6/2020. Test eseguito con irraggiamento UV e in accordo con la **norma UNI 11484**.

### 3.3. Campione “CR” (UNI 11484, UV)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.513$ ppmv $C_{NO_2}^{IN} = 0.000$ ppmv
Flusso di gas	$F = 1.608$ dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Temperatura all'interno del reattore	$T = 28.7$ °C
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 43.4$
Irradianza della lampada alla superficie del campione (290-400 nm)	$I = 10$ W m <sup>-2</sup>
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	30.5 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036$ ppmv $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016$ ppmv $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972$ ppmv $\eta_{NO,lamp}^{foto} = 1.3$ %
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = 2.1$ % $\eta_{NO_2}^{buio} = 1.5$ %
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 6</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
<b>Note</b>	



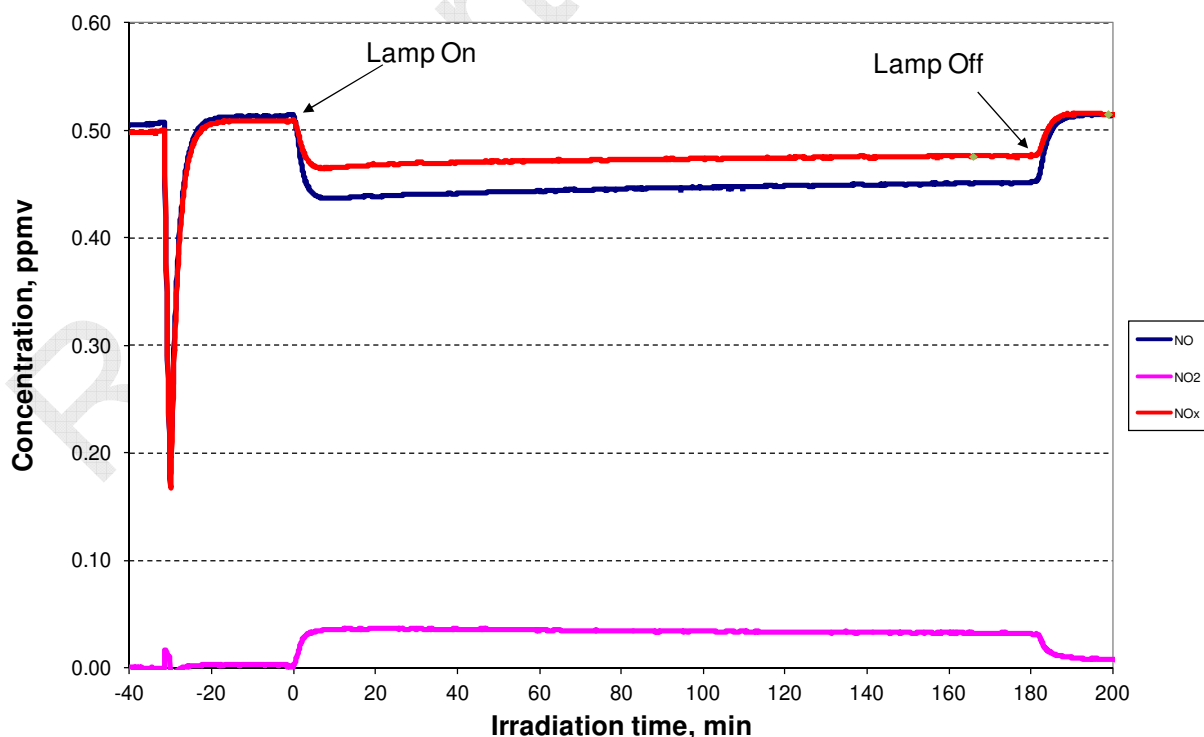
**Figura 6** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione CR (UV), prova del 1-6-2020. Test eseguito con irraggiamento UV e in accordo con la **norma UNI 11484**.



### 3.4. Campione “AR” (UNI 11484, Visibile)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.506 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{IN} = 0.001 \text{ ppmv}$
Flusso di gas	$F = 1.608 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura all'interno del reattore	$T = 33.3 \text{ }^\circ\text{C}$
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 37.3$
Irradianza della sorgente alla superficie del campione nel VISIBILE (400-800 nm)	$I = 250 \text{ W m}^{-2}$
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	32 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016 \text{ ppmv}$ $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972 \text{ ppmv}$ $\eta_{NO,lamp}^{foto} = 1.3 \%$
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = -1.5 \%$ $\eta_{NO_2}^{buio} = 0.4 \%$
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 7</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
Note	

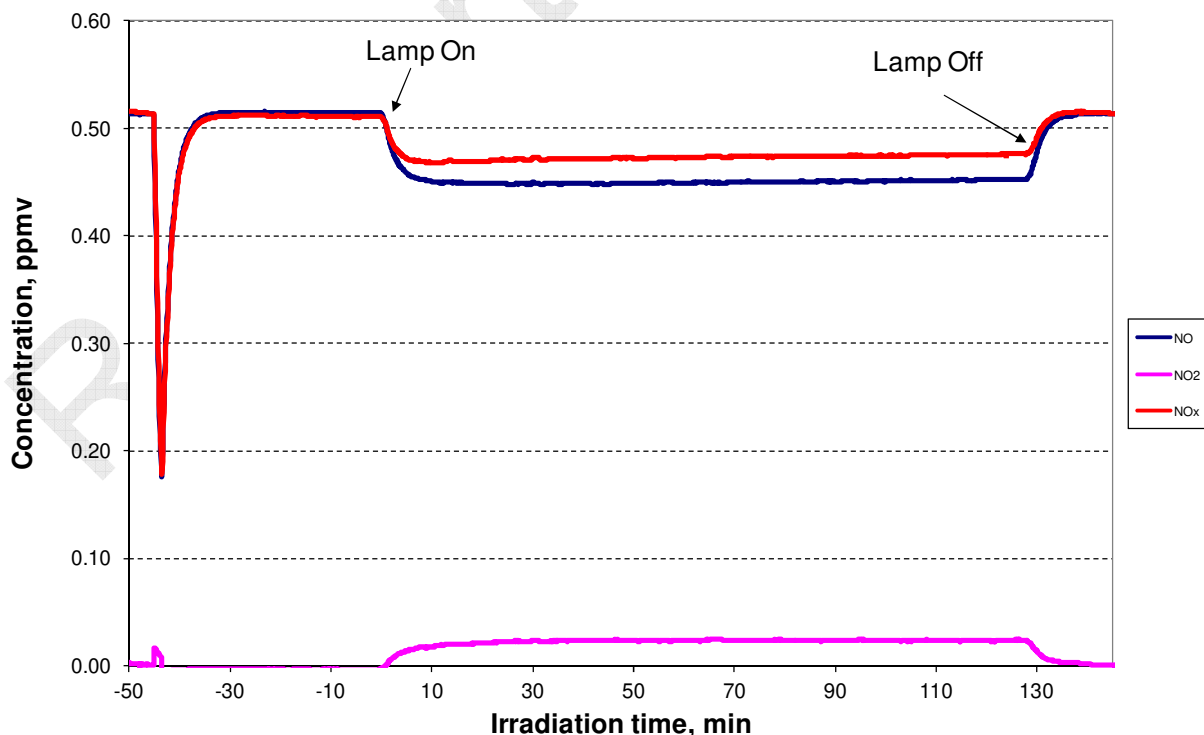


**Figura 7** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione AR (Vis), prova del 3-6-2020. Test eseguito con irraggiamento **Visibile** in deroga alla **norma UNI 11484**.

### 3.5. Campione “BR” (UNI 11484, Visibile)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.513 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{IN} = 0.001 \text{ ppmv}$
Flusso di gas	$F = 1.608 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura all'interno del reattore	$T = 33.4 \text{ }^\circ\text{C}$
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 36.6$
Irradianza della sorgente alla superficie del campione nel VISIBILE (400-800 nm)	$I = 250 \text{ W m}^{-2}$
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	45 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016 \text{ ppmv}$ $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972 \text{ ppmv}$ $\eta_{NO,lamp}^{foto} = 1.3 \%$
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = -0.3 \%$ $\eta_{NO_2}^{buio} = -0.7 \%$
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 8</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
Note	

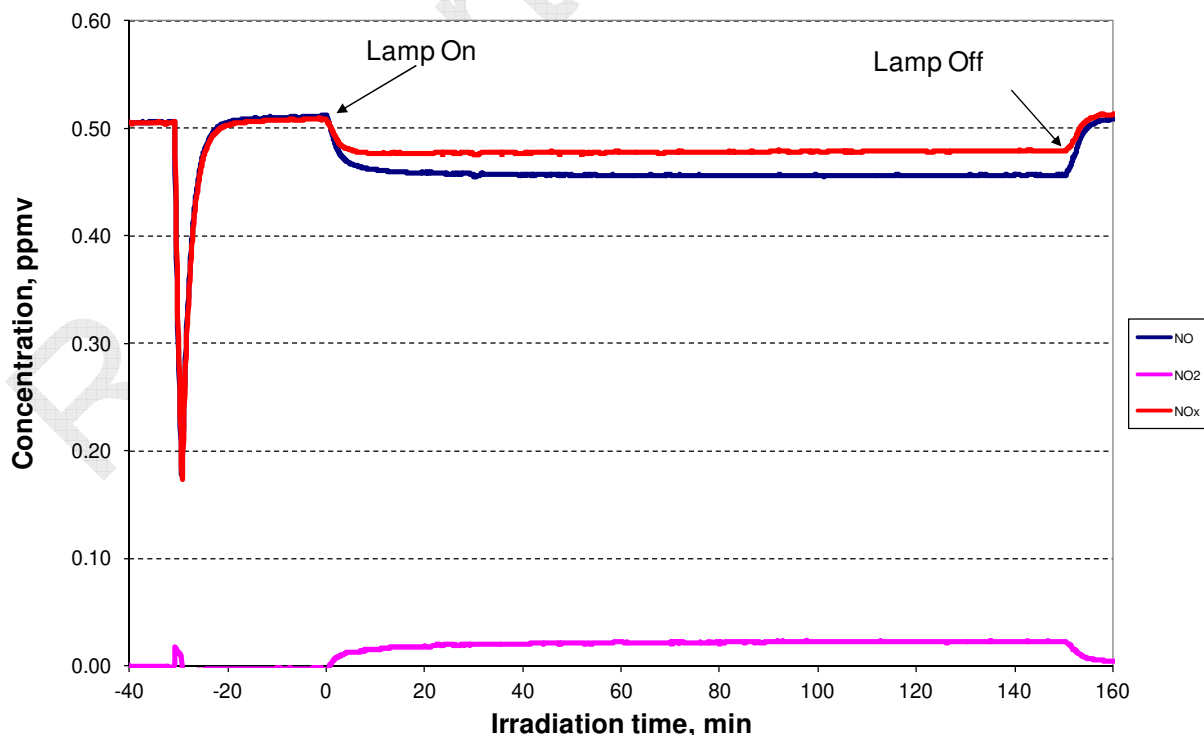


**Figura 8** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione BR (Visibile), prova del 3-6-2020. Test eseguito con irraggiamento **Visibile** in deroga alla **norma UNI 11484**.

### 3.6. Campione “CR” (UNI 11484, Visibile)

Nella seguente tabella sono riportate le condizioni operative utilizzate nel test e i risultati dello stesso.

Concentrazione iniziale di ossidi di azoto prima dell'ingresso nel reattore	$C_{NO}^{IN} = 0.506 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{IN} = -0.001 \text{ ppmv}$
Flusso di gas	$F = 1.608 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura all'interno del reattore	$T = 32.5 \text{ }^\circ\text{C}$
Umidità relativa all'interno del reattore	$HR\% = 37.1$
Irradianza della sorgente alla superficie del campione nel VISIBILE (400-800 nm)	$I = 250 \text{ W m}^{-2}$
Tempo intercorso fra il momento di accensione della lampada UV e l'inizio della registrazione delle concentrazioni	31 min
Conversione in assenza di campione	$C_{NO}^{OUT,BUIO} = 0.5036 \text{ ppmv}$ $C_{NO_2}^{OUT,BUIO} = 0.016 \text{ ppmv}$ $C_{NO}^{OUT,LUCE} = 0.4972 \text{ ppmv}$ $\eta_{NO,lamp}^{foto} = 1.3 \%$
Conversione al buio in presenza di campione	$\eta_{NO}^{buio} = -1.1 \%$ $\eta_{NO_2}^{buio} = -0.5 \%$
Conversione sotto irraggiamento in presenza di campione	Il grafico che mostra l'evoluzione delle concentrazioni di $C_{NO}$ e $C_{NO_2}$ durante i vari passaggi della prova è riportato in <b>Figura 9</b> .
Velocità osservata di degradazione fotocatalitica	Si veda <b>Tabella 2</b>
Note	



**Figura 9** Profili di concentrazione per NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante il test fotocatalitico su campione CR (Visibile), prova del 4-6-2020. Test eseguito con irraggiamento **Visibile** in deroga alla **norma UNI 11484**.

## RIASSUNTO RISULTATI

I campioni indagati mediante norma UNI 11484 (CAMPIONI NON PRETRATTATI) hanno mostrato un misurabile abbattimento di NO sia sotto irraggiamento UV, sia sotto irraggiamento Visibile. I risultati della misurazione di attività fotocatalitica sono riassunti in Tabella 2 (per NO/NO<sub>x</sub>). Le conversioni e le velocità riportate si riferiscono ai valori medi ottenuti dopo 180 minuti di irraggiamento in accordo con la norma **UNI 11484** oppure al raggiungimento di condizioni di stabilità.

**Tabella 2.** Risultati delle misurazioni in forma tabellare. Le conversioni si riferiscono ai valori misurati dopo 180 minuti di irraggiamento.

<b>Campione</b>	<b>Irraggiamento</b>	$\eta_{NO,i}^{totale}, \%$	$\eta_{NO_x,i}^{totale}, \%$	$r_{NO,i}^{foto},$ $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$r_{NO_x,i}^{foto},$ $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} [i]$
<i>AR(UV)</i>	UV	20.7	11.2	1450	1130
<i>BR(UV)</i>	UV	17.9	9.3	1370	1140
<i>CR(UV)</i>	UV	18.5	9.9	1240	1060
<i>AR(Vis)</i>	Visibile	10.9	4.7	820	640
<i>BR(Vis)</i>	Visibile	11.8	7.2	830	720
<i>CR(Vis)</i>	Visibile	9.8	5.3	720	590

[i] La velocità fotocatalitica di conversione di NO<sub>x</sub> si esprime come  $\mu\text{g}$  equivalenti di NO<sub>2</sub> convertiti per m<sup>2</sup> di campione in 1 ora.

Torino, 8 giugno 2020

Prof. Claudio Minero

