



STUDIO SU UMANA:
RILEVAZIONE
DELL' ATTIVITA'
FOTOCATALITICA DI
CATALIZZATORI
MINERALI, NON
FOTOSENSIBILI, IN
PRODOTTI VERNICIANTI
FOTOCATALITICI ANTE E
POST
INVECCHIAMENTO.

Relazione sull'attività
fotocatalitica studio e
ricerca Prof. Luigi
Campanella

Premessa :

In questo documento sono riportati i risultati riscontrati, la metodica analitica, e le conclusioni del Professor Luigi Campanella, riguardanti la stabilità nel tempo del prodotto.

Lo scopo della ricerca Π stato verificare la variazione nel tempo delle proprietà fotocatalitiche e della stabilità del prodotto applicato.

I test sono stati condotti provocando un'invecchiamento accelerato del prodotto;

per stabilire con precisione il grado di invecchiamento è stata utilizzata un'equazione differenziale lineare del primo ordine omogenea a coefficienti costanti, che mette in relazione la costante di velocità con la variazione di temperatura dato che la costante di velocità. Dipende dall'esponenziale dell'inverso della temperatura.

Variando quindi la temperatura dell'ambiente di reazione è possibile privilegiare una reazione chimica rispetto alla sua reazione competitiva, aumentandone quindi la selettività.

Le metodiche analitiche utilizzate sono state elaborate dal Prof. Luigi Campanella, brevettate e pubblicate, tra gli altri, nel settembre 1998 nel journal of chemistry and biochemistry.

Il seguente studio è stato necessario per stabilire la quantità di antiossidante ottimale da inserire in Umana per garantire la funzionalità del brevetto S.A.R.C. , Parallelamente è stata fatta una proiezione d'invecchiamento artificiale per verificare la durata nel tempo per garantire che l'antiossidante venga rilasciato nelle quantità ottimali e duri nel tempo.

Un quantitativo in eccesso infatti svolge un'azione di inibizione della fotocatalisi mentre un quantitativo in difetto causa un deterioramento della pittura. Pertanto tale studio si è reso necessario per garantire la stabilità e la funzionalità oggetto del Brevetto S.A.R.C.

Studio e ricerca
Luigi Campanella

RILEVAZIONE DELL'ATTIVITA' FOTOCATALITICA DI CATALIZZATORI MINERALI, NON FOTOSENSIBILI, IN PRODOTTI VERNICIANTI FOTOCATALITICI ANTE E POST INVECCHIAMENTO.

Attività svolte:

1. determinazione dell'attività fotocatalitica in campioni di prodotti vernicianti fotocatalitici anche a seguito di invecchiamento;
2. definizione del metodo e del ciclo di invecchiamento cui sottoporre i campioni del punto 1;

Prodotti vernicianti fotocatalitici testati, riportati in relazione alla composizione:

1. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
2. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
3. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
4. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
5. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
6. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---
7. CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---
8. CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---
9. CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---
10. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE
11. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE
12. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE
13. TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE

Metodo di rivelazione dell'attività catalitica

Il metodo utilizzato per la rilevazione dell'attività catalitica dei campioni, si basa su un brevetto del prof. Campanella e altri¹ e consiste in misure di forza elettromotrice attuate tra una porzione di superficie del campione irradiata e quindi fotoattivata e una porzione di superficie, schermata contro la radiazione, dello stesso campione. Viene misurata la variazione di forza elettromotrice nel tempo e viene valutato l'andamento di tale variazione prodotta dall'irraggiamento della parte esposta fino al raggiungimento di un plateau.

$$\Delta V = \Delta V_f - \Delta V_i$$

ΔV = variazione di forza elettromotrice nel tempo

ΔV_f = forza elettromotrice finale

ΔV_i = forza elettromotrice al tempo zero



La risposta del metodo messo a punto è finalizzata soltanto alle valutazioni della presenza e/o della persistenza di attività catalitica, o al contrario di assenza di essa, nei limiti della sensibilità del metodo.

I valori di ΔV ottenuti non consentono di operare confronti tra le attività catalitiche di campioni diversi, ma di determinare quale tra i campioni in esame ha una attività catalitica più prolungata nel tempo, resistendo quindi agli effetti dell'invecchiamento. Il metodo è basato su misure di superficie le quali risentono delle disomogeneità superficiali che sono presenti su tutti i campioni; ciò incide sull'incertezza di misura e sui conseguenti valori di deviazione standard ottenuti.

Metodi di invecchiamento

Preliminarmente l'invecchiamento dei campioni è stato operato :

1. attraverso irraggiamento prolungato con radiazione UVB al fine di simulare l'azione esercitata nel tempo, dai raggi solari;
2. attraverso immersione in una soluzione di NaCl 0,05 M allo scopo di simulare l'azione delle piogge a contenuto ionico;

I metodi sono stati confrontati utilizzandoli per tempi uguali su medesimi campioni.

Definizione del ciclo di invecchiamento

Sulla base delle misure preliminari il ciclo di invecchiamento è stato definito in base ai due metodi di invecchiamento:

Definizione ciclo in base all'invecchiamento per irraggiamento:

Esposizione per la durata di 44 ore a radiazione UVB generata dal veterometro Q-PANEL.

Definizione ciclo in base all'invecchiamento per immersione in soluzione salina:

Immersione per la durata di 44 ore in soluzione salina preparata come da allegato tecnico.



Presentazione dei dati elaborati statisticamente :

Qui di seguito sono riportati i dati relativi alla rilevazione dell'attività catalitica dei 13 campioni sopra elencati non invecchiati.

CAMPIONE 1: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	14,66 ± 3,88	SI

CAMPIONE 2: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	24,50 ± 5,59	SI

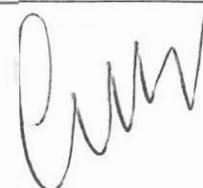
CAMPIONE 3: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	39,67 ± 3,06	SI

CAMPIONE 4: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	21,67 ± 3,06	SI

CAMPIONE 5 : TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	6,60 ± 1,22	SI

CAMPIONE 6: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	8,33 ± 1,53	SI

CAMPIONE 7 : CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	133,33 ± 6,66	SI



CAMPIONE 8 : CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	$67,00 \pm 4,36$	SI

CAMPIONE 9: CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	$67,67 \pm 1,53$	SI

CAMPIONE 10: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$18,95 \pm 5,73$	SI

CAMPIONE 11: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$5,20 \pm 1,41$	SI

CAMPIONE 12: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$43,00 \pm 7,07$	SI

CAMPIONE 13: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$11,33 \pm 2,08$	SI

Confronto dei metodi di invecchiamento applicati sui campioni 1 e 2:

Metodo di irraggiamento

CAMPIONE 1: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	14,66 ± 3,88	SI

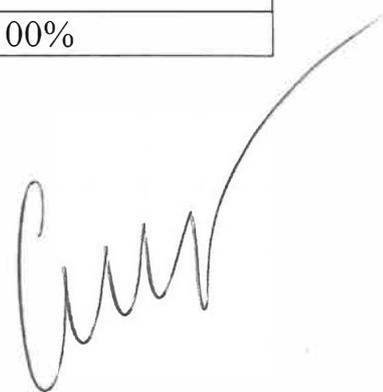
CAMPIONE 1_{invecchiato 48h}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{48h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	1,23 ± 0,18	SI	91,61%

CAMPIONE 1_{invecchiato 51h}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{51h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{51h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	0,63 ± 0,31	SI	95,70%

CAMPIONE 2: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	24,50 ± 5,59	SI

CAMPIONE 2_{invecchiato 48h}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{48h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	4,53 ± 1,42	SI	81,51%

CAMPIONE 2_{invecchiato 51h}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	0	NO	100%



Metodo di immersione

CAMPIONE 1: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	108,50 ± 0,71	SI

CAMPIONE 1_{invecchiato 48h}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{48h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	7,27 ± 2,03	SI	94,22%

CAMPIONE 1_{invecchiato 51h}: TiO₂X ANTIOSSIDANTE X			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{51h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{51h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	2,38 ± 0,88	SI	97,81 %

CAMPIONE 2: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	50,00 ± 4,24	SI

CAMPIONE 2_{invecchiato 48h}: TiO₂ ---ANTIOSSIDANTE ---			
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{48h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	8,35 ± 2,61	SI	83,30%

CAMPIONE 2_{invecchiato 51h}: TiO₂ X ANTIOSSIDANTE X			
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA	$(1 - \Delta V_{48h} / \Delta V_{0h}) \cdot 100$
350	0	NO	100%

Le prove condotte hanno evidenziato che le percentuali di diminuzione della ΔV , con i due metodi, nei limiti delle deviazioni standard, risultano paragonabili. I due metodi di invecchiamento quindi, sebbene profondamente diversi, possono essere considerati equivalenti ai fini del loro effetto sull'attività catalitica.

Inoltre, da questo confronto, si evidenzia come il valore della concentrazione di antiossidante nella formulazione, non abbia, oltre un valore limite, un effetto significativo sul mantenimento dell'attività catalitica, durante l'invecchiamento.

Infatti, nel caso in cui si voglia dare valore al residuo di ΔV rilevato sul campione 1



(a minore contenuto di antiossidante) a seguito di invecchiamento esercitato per 51 ore, si deduce che la crescente concentrazione di antiossidante, preserva l'attività catalitica fino ad un limite massimo oltre il quale l'effetto è ininfluenza.

In più, sulla base di questi risultati sono stati definiti i cicli di invecchiamento pari a 44 ore. A questo tempo infatti corrisponde ancora un residuo di ΔV e quindi di attività catalitica, dando la possibilità a PALMER di rilevare la capacità battericida e fotocatalitica verso inquinanti, in condizioni limite.

L'invecchiamento per altre 44 ore (secondo ciclo) consente a PALMER di rilevare se la funzione battericida e fotocatalitica verso inquinanti sia ancora presente, anche quando per il metodo potenziometrico utilizzato brevettato, essa è al di sotto della sensibilità del metodo.

I campioni scelti e dunque richiesti da PALMER, sui quali attuare l'invecchiamento per i due cicli definiti, sono stati i seguenti:

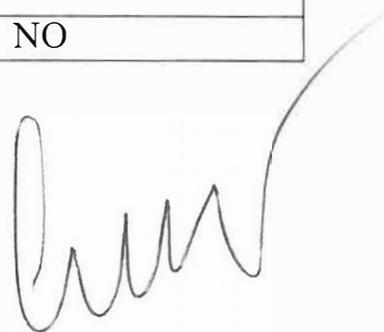
- 8. CICLOSILICA TO --- ANTIOSSIDANTE ---
- 10. TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE
- 11. TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE
- 12. TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE
- 13. TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE

Campioni sui quali è stata eseguita la rilevazione dell'attività catalitica ante e post invecchiamento (I ciclo, II ciclo):

CAMPIONE 10: TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$18,95 \pm 5,73$	SI

CAMPIONE 10_{invecchiato I ciclo}: TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{I\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	$3,53 \pm 1,24$	SI

CAMPIONE 10_{invecchiato II ciclo}: TiO_2 --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{II\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	0	NO



CAMPIONE 11: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	5,2 ± 1,41	SI

CAMPIONE 11_{invecchiato I ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{I\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	0,70 ± 0,22	SI

CAMPIONE 11_{invecchiato II ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ASSENTE + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{II\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	0	NO

CAMPIONE 12: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	43,00 ± 7,07	SI

CAMPIONE 12_{invecchiato I ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE ---+ INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{I\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	4,17 ± 1,24	SI

CAMPIONE 12_{invecchiato II ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE--- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{II\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	0	NO

CAMPIONE 13: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	ΔV_{0h} (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	11,33 ± 2,08	SI

CAMPIONE 13_{invecchiato I ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{I\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA
350	0,50 ± 0,11	SI

CAMPIONE 13_{invecchiato II ciclo}: TiO₂ --- ANTIOSSIDANTE --- + INQUINANTE		
λ irraggiamento (nm)	$\Delta V_{II\ ciclo}$ (mV)	ATTIVITA' CATALITICA

[Handwritten signature]
8

350	0	NO
CAMPIONE 8 : CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
$\lambda_{\text{irraggiamento}} \text{ (nm)}$	$\Delta V_{0h} \text{ (mV)}$	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	$67,00 \pm 4,36$	SI

CAMPIONE 8 invecchiato I ciclo : CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
$\lambda_{\text{irraggiamento}} \text{ (nm)}$	$\Delta V_{\text{I ciclo}} \text{ (mV)}$	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	$4,31 \pm 1,27$	SI

CAMPIONE 8 invecchiato II ciclo : CICLOSILICATO --- ANTIOSSIDANTE ---		
$\lambda_{\text{irraggiamento}} \text{ (nm)}$	$\Delta V_{\text{II ciclo}} \text{ (mV)}$	ATTIVITA' CATALITICA
350+IR+VIS	0	NO

I ciclosilicati differentemente dal TiO_2 , hanno la caratteristica di assorbire anche le radiazioni dell'infrarosso e del visibile come da letteratura ² oltre che dell'UV fino al limite di 350 nm. L'ampio intervallo di assorbimento consente di rilevare una variazione di forza elettromotrice, ancora prima dell'irraggiamento con la radiazione UV, che si somma a quella generata per irraggiamento UV. Le variazioni di forza elettromotrice riportate, sono dunque il frutto di tutti i contributi detti, per il campione 8.

Conclusioni

- È stato utilizzato un metodo di ricerca, ripreso da un brevetto del prof. Campanella e altri¹ che ha consentito di rilevare la presenza di attività catalitica o di assenza di questa, nei limiti della sensibilità del metodo, in campioni di prodotti vernicianti fotocatalitici prima e dopo l' invecchiamento.
- E' stato definito un ciclo di invecchiamento, sulla base delle osservazioni sperimentali e sulla base delle esigenze del PALMER, finalizzato a valutare i tempi di vita dei prodotti vernicianti fotocatalitici.
- Le misure, effettuate su diverse tipologie di campioni, hanno in generale evidenziato che la crescente concentrazione di antiossidante che protegge le componenti organiche dei prodotti vernicianti, preserva l'attività catalitica fino ad un limite massimo oltre il quale l'effetto è ininfluenza.

¹ Patent EP2282203 B1 , Method of measuring the photocatalytic activity of cementitious materials.

² M. Sitarz, M Handke, W. Mozgava, Journal of Molecular Structure 596 (2001) 185-189

