Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

PROGETTO FOTOCATALISI PER L'AREA DELLA CONCIA

ARPAV

Dipartimento Provinciale di Vicenza
Vincenzo Restaino

Progetto e realizzazione
Servizio Stato dell'Ambiente
Ugo Pretto (Responsabile della struttura)
Gerardo Gonzo (Autore)

INDICE

1 INTRODUZIONE 1
2 LA FOTOCATALISI 1
3 IL PROGETTO GIADA PER LA FOTOCATALISI 3
3.1 Gli inquinanti trattati 3
3.2 Scelta del supporto 4
3.3 Scelta del sito 4
3.4 Realizzazione del progetto 6
3.5 I risultati 9
3.5.1 Idrogeno Solforato (H_2S) 10
3.5.2 Toluene ($C_6H_5CH_3$) 14
3.6 Conclusioni 17
4 BIBLIOGRAFIA 25

1 INTRODUZIONE

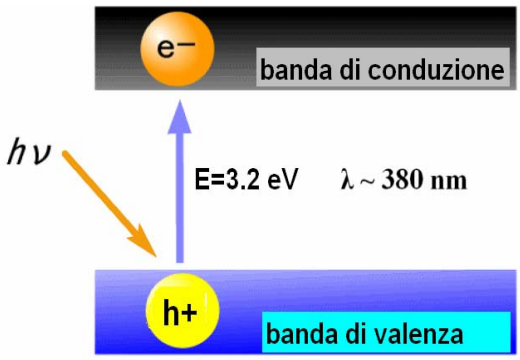
Con Determinazione n. 88 del 7 ottobre 2010 il Dipartimento ARPAV di Vicenza ha approvato una convenzione con la Provincia di Vicenza avente come obiettivo lo "studio e ricerca sull'efficienza dei sistemi con rivestimenti fotocatalitici". Questa specifica convenzione si inserisce in quella più ampia, fra ARPAV e Provincia di Vicenza del progetto GIADA, finalizzata alla "*prosecuzione nella gestione e nel mantenimento di un Sistema di Gestione Integrata dell'Ambiente nel Distretto industriale dell'Ovest Vicentino, alla promozione della riqualificazione ambientale e dello sviluppo sostenibile, nonché ad intraprendere ulteriori politiche volte a perseguire logiche di miglioramento continuo*". Con successiva Determinazione n. 3 del 25 gennaio 2012 si stabiliva di proseguire l'attività di monitoraggio, iniziata nel 2011, anche nel 2012, fino alla conclusione della convenzione stessa fissata al 30 giugno 2012.

2 LA FOTOCATALISI

Con il termine generale **catalisi** viene definito un fenomeno chimico attraverso il quale la velocità di una reazione chimica subisce delle variazioni per l'intervento di una sostanza, detta catalizzatore, che non viene consumata dal procedere della reazione stessa. In particolare la **fotocatalisi** si realizza mediante l'ausilio di un catalizzatore che esplica la sua azione quando irradiato con luce di opportuna lunghezza d'onda. Questa azione consiste in reazioni di riduzione o di ossidazione e trasformazioni molecolari di sostanze presenti anche in piccole quantità.

Alcune sostanze come ossidi di metallo (es. TiO_2) o solfuri di metallo (es. ZnS) si comportano come semiconduttori. Normalmente cioè sono degli isolanti ma se opportunamente eccitati termicamente o mediante fotoni di opportuna lunghezza d'onda mostrano un trasferimento di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione trasformandosi in conduttori. Nel caso specifico della fotoeccitazione è sufficiente che il fotone abbia una energia $h\nu$ superiore al gap di energia fra le bande di valenza e conduzione perché un elettrone e^- possa passare alla banda di conduzione lasciando una lacuna **h** (hole) con carica positiva h^+. In sintesi

Semiconduttore (es. TiO2) + $h\nu \rightarrow$ $h^+ + e^-$



Le lacune possono ossidare le molecole di donatori (**D**) mentre gli elettroni passati alla banda di conduzione possono ridurre le molecole di accettori (**A**)

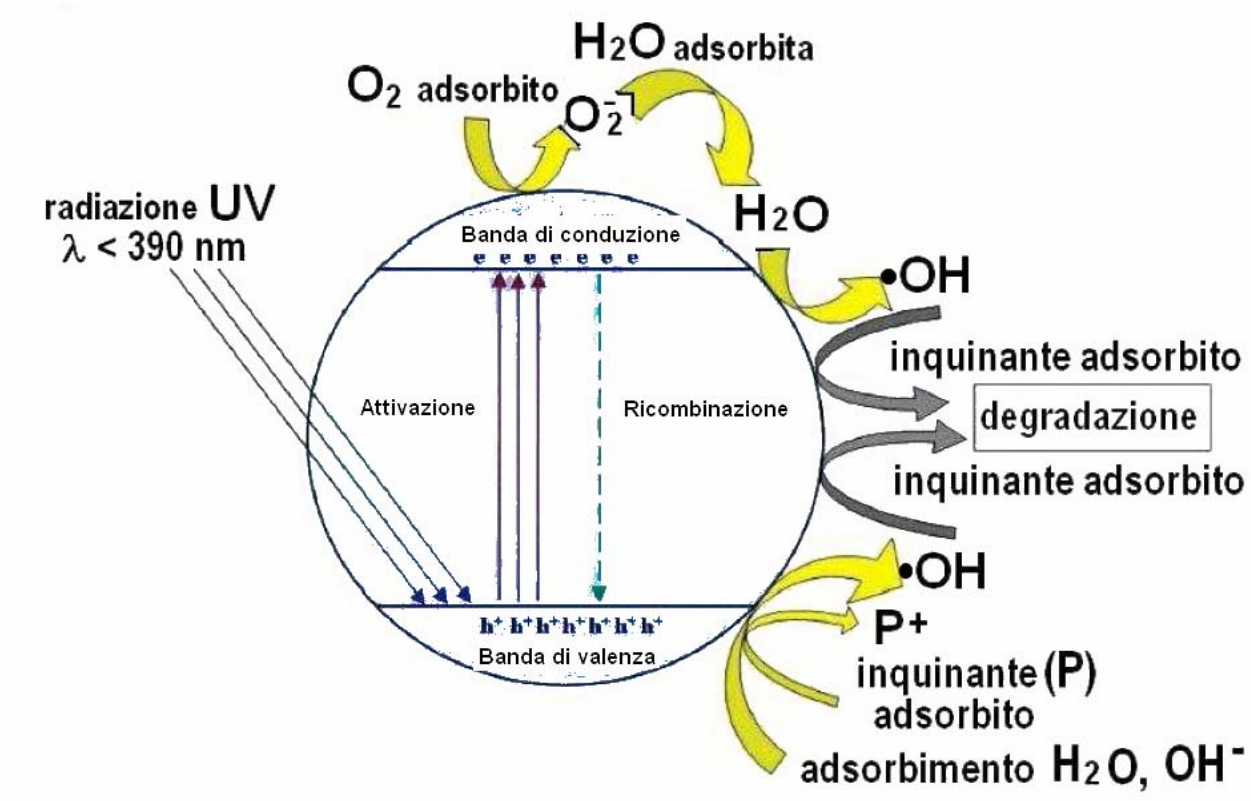
$$D + h^+ \rightarrow D^+$$
$$A + e^- \rightarrow A^-$$

In presenza di molecole d'acqua l'attività ossidante delle lacune si manifesta mediante la formazione di radicali ossidrili **•OH**. Gli elettroni di conduzione possono a loro volta combinarsi con l'ossigeno che si comporta quindi da accettore dando origine ad anioni super-ossido.

$$OH^- + H^+ + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+$$

$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$$

I radicali ossidrili e gli ioni super-ossido sono altamente reattivi, in grado di attivare una catena di reazioni che porta ad esempio alla decomposizione del materiale organico in anidride carbonica e acqua, la degradazione del Biossido d'Azoto in nitrati solubili in acqua e nitriti, il Biossido di Zolfo in Solfato di Calcio, ecc. In sintesi la presenza del fotocatalizzatore diminuisce l'energia di attivazione di una data reazione alterandone la sua naturale cinetica. Il processo è sintetizzato nell'immagine successiva.



La fotocatalisi

Lo studio sistematico sugli effetti fotocatilitici esercitati dalla radiazione ultravioletta su materiali semiconduttori, come ad esempio il Biossido di Titanio, si fa iniziare ai primi anni 70 ad opera di Akira Fujishima dell'Università di Tokio. L'uso prevalente del Biossido di Titanio come fotocatalizzatore oltre che alla sua efficacia è conseguenza anche e soprattutto del suo basso costo. A tal proposito si ricorda che l'elemento Titanio è il 9° elemento per abbondanza e costituisce lo 0.6% della crosta terrestre.

L'evoluzione di queste ricerche ha portato anche allo studio di applicazioni della fotocatalisi alla riduzione dell'inquinamento atmosferico mediante il trattamento di materiali da costruzione, quali intonaci, malte, cementi, pitture, rivestimenti, pavimentazioni stradali ecc. trattati con opportuni fotocatalizzatori. Questa non è l'unica applicazione della fotocatalisi nei materiali da costruzione, la letteratura cita frequentemente anche attività antibatteriche, antimbrattamento e antiodore.

3 IL PROGETTO GIADA PER LA FOTOCATALISI

Principale obiettivo dell'Agenzia Giada è intraprendere tutte quelle iniziative finalizzate al miglioramento del suolo, delle acque e dell'aria, in una parola dell'ambiente, nel distretto della concia della Provincia di Vicenza. In particolare il miglioramento della qualità dell'aria passa attraverso la riduzione delle emissioni e quindi delle concentrazioni degli inquinanti che sono tipici dell'attività conciaria, da sempre fonti di problematiche, ossia i Composti Organici Volatili (**COV**) e soprattutto l'Idrogeno Solforato (**H_2S**). Anche il progetto fotocatalisi si inserisce quindi fra le iniziative che continuano ad essere intraprese e finalizzate alla riduzione delle loro concentrazioni.

3.1 Gli inquinanti trattati

I Composti Organici Volatili rappresentano una classe di composti organici molto varia, costituita da sostanze che esposte all'aria passano rapidamente dallo stato liquido a quello gassoso. I principali sono: idrocarburi alifatici, aromatici (benzene, toluene, xileni, ecc.) e ossigenati (aldeidi, chetoni, ecc.). Fra gli aromatici riveste un particolare ruolo il **Toluene ($C_6H_5CH_3$)**. Il Toluene, vista la minore tossicità rispetto al Benzene, trova largo uso nelle produzione di vernici acriliche, lacche, adesivi, solventi, colle, cementi per gomme ecc.. L'attività della concia fa largo uso del Toluene per il lavaggio di macchinari, delle pelli stesse e, soprattutto, come diluente dei prodotti coloranti. A temperatura ambiente è un liquido incolore, di odore dolciastro, volatile. È facilmente assorbito per inalazione o ingestione e tende ad essere depositato nei tessuti che sono grassi o hanno una ricca irrorazione (es. cervello, fegato, rene, tessuto adiposo). Viene metabolizzato nel fegato ed escreto dai reni nelle urine come acido ippurico. Può anche essere eliminato immodificato dai polmoni. L'esposizione, anche per brevi periodi, a livelli medio alti può causare stanchezza, confusione, debolezza, comportamenti simili a quelli determinati dall'ubriachezza, perdita di memoria, nausea, perdita di appetito, perdita di udito e della visione dei colori. L'esposizione cronica determina una sintomatologia meno severa, soprattutto a carico del tratto respiratorio. Questi sintomi di solito scompaiono quando viene a mancare l'esposizione. Non sono stati riportati effetti cancerogeni in studi su animali né sono stati osservati effetti mutageni in studi standard; la IARC (International Agency for Reserch on Cancer) lo valuta come non classificabile per cancerogenicità per l'uomo.

L'Idrogeno Solforato (H_2S) è un gas incolore, caratterizzato da un odore particolarmente sgradevole (di uova marce) e per questo definito gas putrido. È idrosolubile, ha caratteristiche debolmente acide e riducenti. Il composto è caratterizzato da una soglia olfattiva decisamente bassa: da 0,7 a 14 ug/m^3 ("*Analisi e controllo degli odori*". Ed. Pitagora, Bologna 1993). Taluni soggetti sono in grado di percepire l'odore già a 0,2 ug/m^3 (soglia olfattiva dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, 1999); in corrispondenza di 7 ug/m^3 la quasi totalità dei soggetti esposti distingue l'odore caratteristico. È un prodotto indesiderato nei processi di produzione di carbone coke, di cellulosa con metodo Kraft, di raffinazione del petrolio, di rifinitura di oli grezzi, di concia delle pelli (calcinaio e pickel), di produzione di fertilizzanti, di coloranti e pigmenti, di trattamento delle acque di scarico e di altri procedimenti industriali. È un gas moderatamente tossico. L'avvelenamento più significativo avviene per inalazione; è irritante e asfissiante in quanto inibisce la respirazione cellulare. Forma un complesso legandosi al ferro, nei citocromi mitocondriali, arrestando così il metabolismo aerobio con un effetto simile alla tossicità da cianuro. Poiché avvelena le cellule, H_2S colpisce tutti gli organi, ma in particolare il sistema nervoso. Le caratteristiche del danno dipendono dalla concentrazione e dalla durata dell'esposizione.

Una esposizione cronica a bassi livelli (da 20 a 150 ppm → 28 210 mg/m^3) ha come risultato principale una irritazione delle mucose (occhi, albero bronchiale, ecc.), con sintomi che comprendono congiuntivite, mal di testa, astenia, vertigini, respiro affannoso. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) ha posto come valore guida per la qualità dell'aria il limite di 150 ug/m^3 come valore medio delle 24 ore e 15 mg/m^3 come livello a cui cominciano a comparire gli effetti (LOAEL – Low-Observed-Adverse-Effect-Level).

3.2 Scelta del supporto

La letteratura riporta molte sperimentazioni fatte in questi anni sull'uso dei fotocatalizzatori nei più differenti materiali e per gli scopi più disparati. Gli usi più frequenti sono l'abbattimento di sostanze inquinanti sia indoor sia outdoor, il contrasto alla formazione di muffe o colonie batteriche, l'eliminazione di odori, la protezione di superfici dall'imbrattamento, ecc. A tal fine i fotocatalizzatori sono stati utilizzati all'interno di asfalti, cementi, malte, intonaci, vernici, pellicole protettive, ecc.

La problematica che ci si prefigge di affrontare con questa sperimentazione è l'inquinamento da Composti Organici Volatili (COV), in primis Toluene, e Idrogeno Solforato (H_2S) derivanti dall'attività di concia. Provenendo da sorgenti diffuse in una vasta area la conseguenza è stata di pensare ad un materiale che può essere utilizzato altrettanto diffusamente ma anche dai costi contenuti: le **idropitture fotocatalitiche**. Il fotocatalizzatore universalmente utilizzato all'interno di queste idropitture è il **Biossido di Titanio** o **Titania** (**TiO_2**).

Le sue forme cristalline utilizzate come fotocatalizzatori sono prevalentemente il Rutilo e l'Anatasio. L'Anatasio ha una soglia di assorbimento più alta del Rutilo. In particolare, per il Rutilo il gap fra la banda di valenza e quella di conduzione è pari a 3.03 eV, per l'Anatasio è pari a 3.18 eV.

Rutilo **Anatasio**

3.3 Scelta del sito

È facile reperire in letteratura risultati di sperimentazioni sull'utilizzo di prodotti fotocatalitici ai fini dell'abbattimento di inquinanti aeriformi, risultati ottenuti soprattutto in laboratorio o in ambienti confinati (aule scolastiche, sale operatorie, gallerie ecc.).

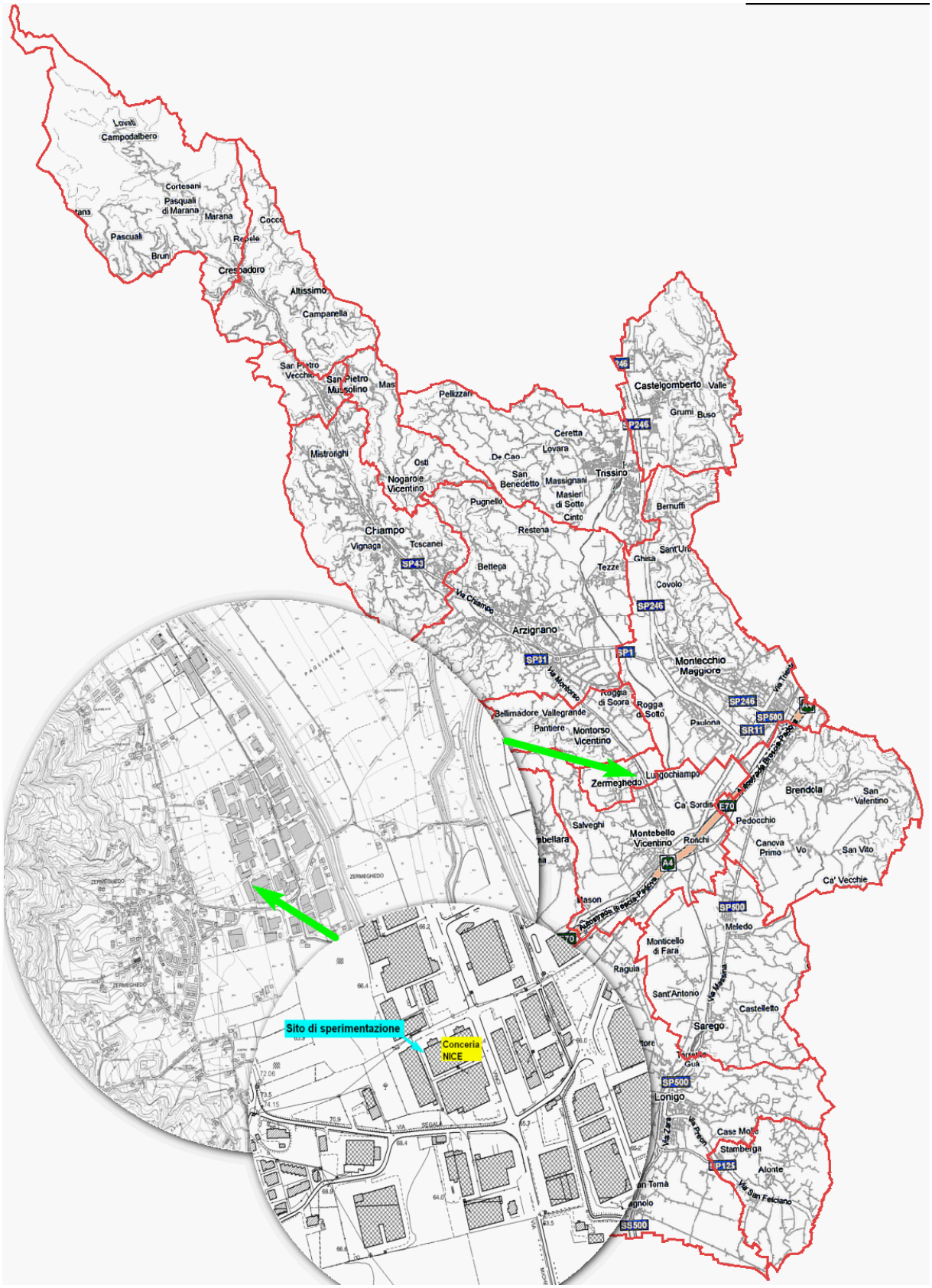
L'attività catalitica dei rivestimenti, in particolare, viene stimata sulla base di norme UNI [2] che prevedono la verifica su superfici di area nota (1 m^2) sottoposte a varie concentrazioni di sostanze da foto catalizzare alimentate con flussi particolarmente bassi (100 mL/min).

Più difficile reperire risultati riferiti ad ambienti esterni o comunque non controllati. **La sperimentazione in un sito esterno è decisamente più complessa per la maggiore quantità di variabili in gioco, richiede necessariamente tempi più lunghi e i risultati sono più difficilmente generalizzabili**. In sintesi si tratta di sperimentazioni più costose. Poiché i risultati più lusinghieri ottenibili sono direttamente correlati alla concentrazione dell'inquinante la scelta del sito di sperimentazione è stata guidata da questo presupposto.

L'area della concia viene monitorata capillarmente già da qualche anno dall'ARPAV. Sono presenti tre stazioni fisse, due delle quali con strumentazione specifica per il controllo di alcuni COV e dell'Idrogeno Solforato. Viene inoltre utilizzata, in maniera esclusiva nei comuni che aderiscono al progetto GIADA, una stazione rilocabile. Il tutto è integrato dalle informazioni ottenute ad intervalli regolari dalla collocazione, in una cinquantina di siti, di campionatori passivi (RADIELLO®). Questa conoscenza dettagliata del territorio ha suggerito come area più idonea la zona industriale del Comune di Zermeghedo dove sistematicamente vengono rilevate concentrazioni elevate di Idrogeno Solforato e COV. Grazie alle disponibilità della conceria NICE situata nel Comune di Zermeghedo in Via Galileo Galilei si è approntata una porzione della parete esterna in direzione ~ OSO ritenuta idonea per la sperimentazione. La collocazione non rivolta a

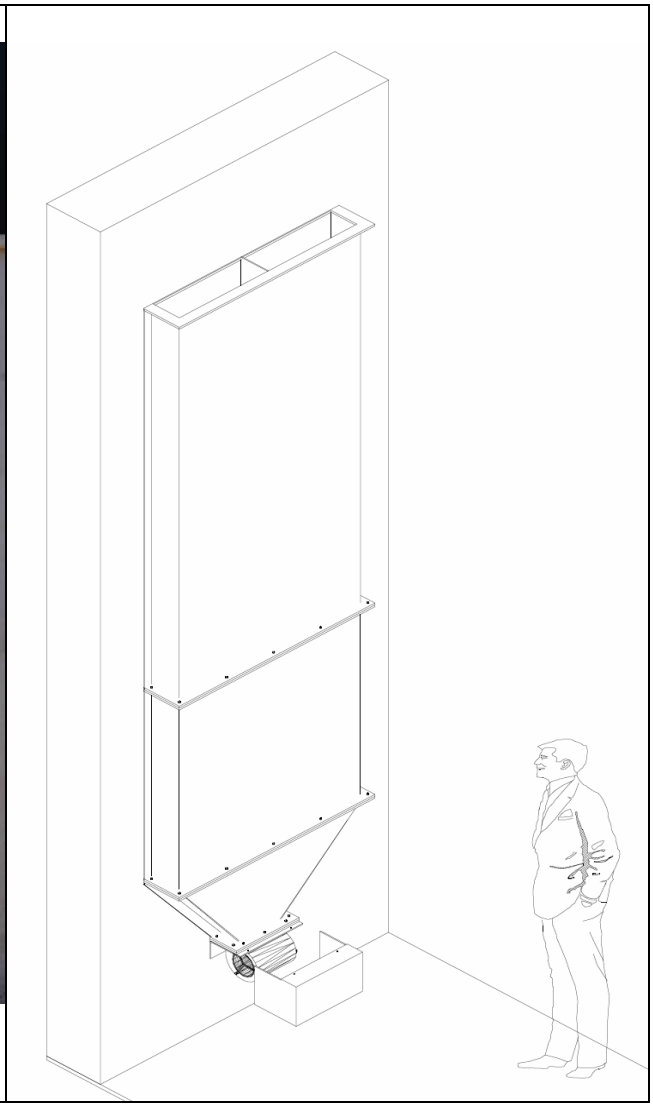
SUD e quindi meno esposta dal punto di vista dell'irraggiamento solare la rende meno idonea per l'efficienza della fotocatalisi ma rappresenta sicuramente una situazione mediamente più realistica nell'ipotesi di utilizzo su larga scala. La mappa successiva identifica il sito scelto all'interno dell'area della concia.

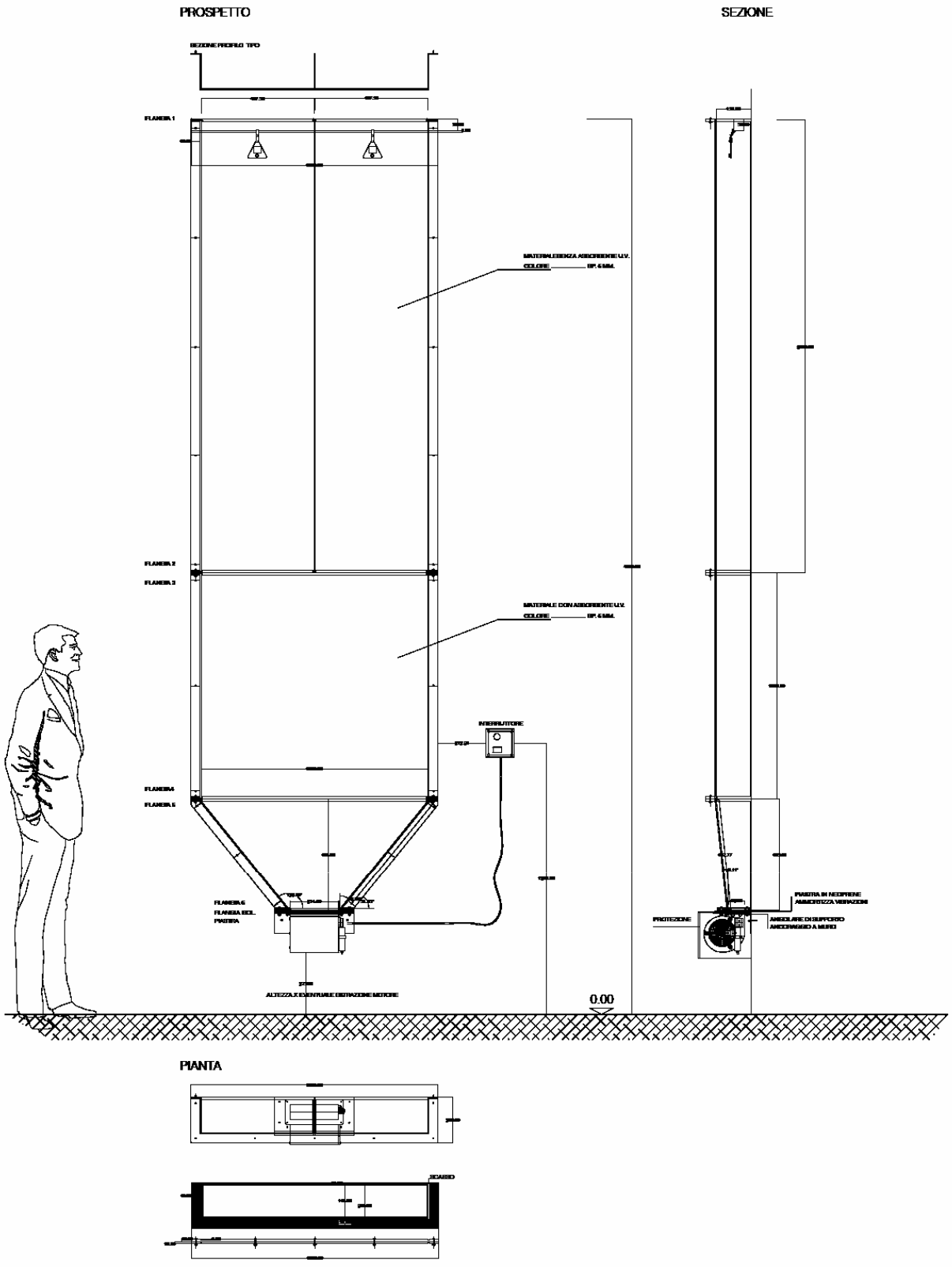
Sito di sperimentazione (coordinate GB E 1685773 N 5038613)



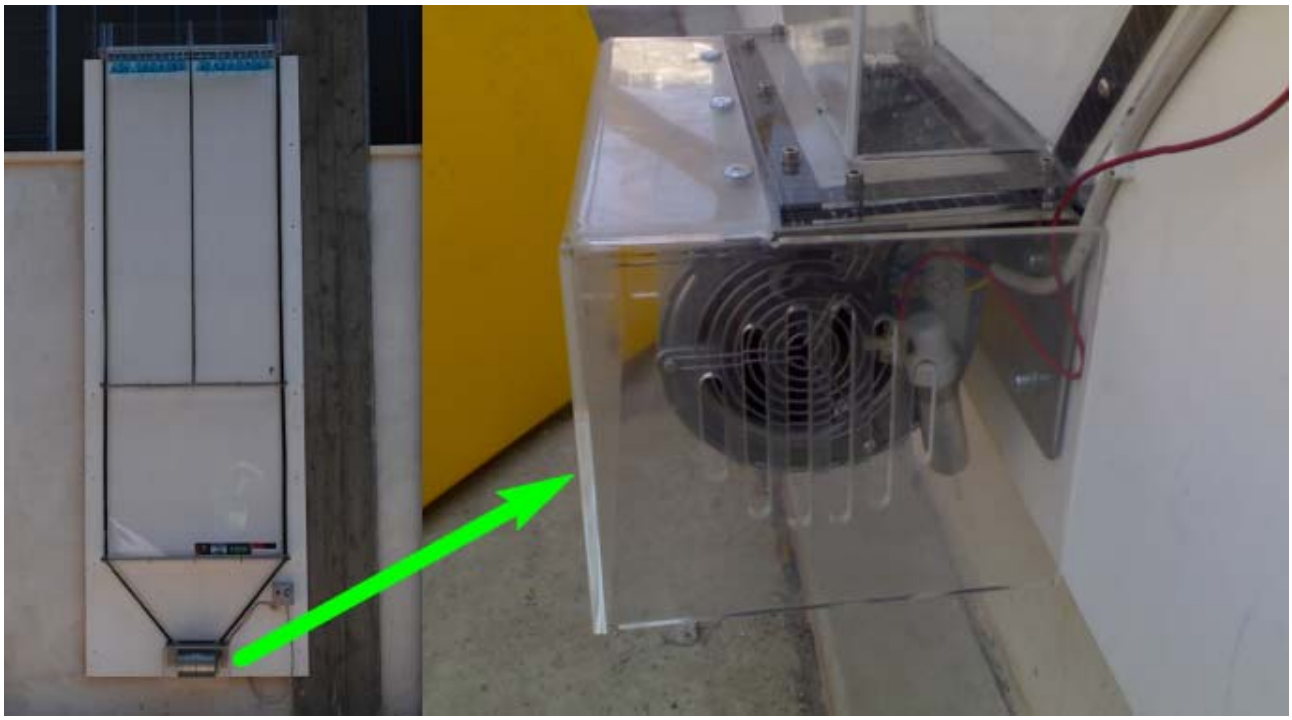
3.4 Realizzazione del progetto

Per la sperimentazione si sono approntate due porzioni adiacenti, delle dimensioni di 1 m^2 ciascuna (H = 2 m, L = 0.5 m), di un pannello multistrato ancorato alla parete esterna della conceria. Entrambe sono state trattate preventivamente con un fissativo a base polisilossanica (Fotosilox Primer) e quindi coperte con due strati di idropittura (Ecopittura Fotosilox Cod. GLSIL4), a base di resine silossaniche. I prodotti sono stati forniti da Global Engineering S.p.A. di Milano. Nella prima porzione si è utilizzata l'idropittura addizionata con fotocatalizzatore Biossido di Titanio (TiO_2) sotto forma di anatasio a struttura nanometrica, nell'altra l'idropittura normale. Le due porzioni sono separate fra loro e parzialmente dall'ambiente esterno da una copertura costituita da pannelli piegati ad omega di Polimetilmetacrilato dello spessore di 5 mm. Il pannello coprente l'area trattata con idropittura fotocatalitica è reso trasparente alla radiazione UV.



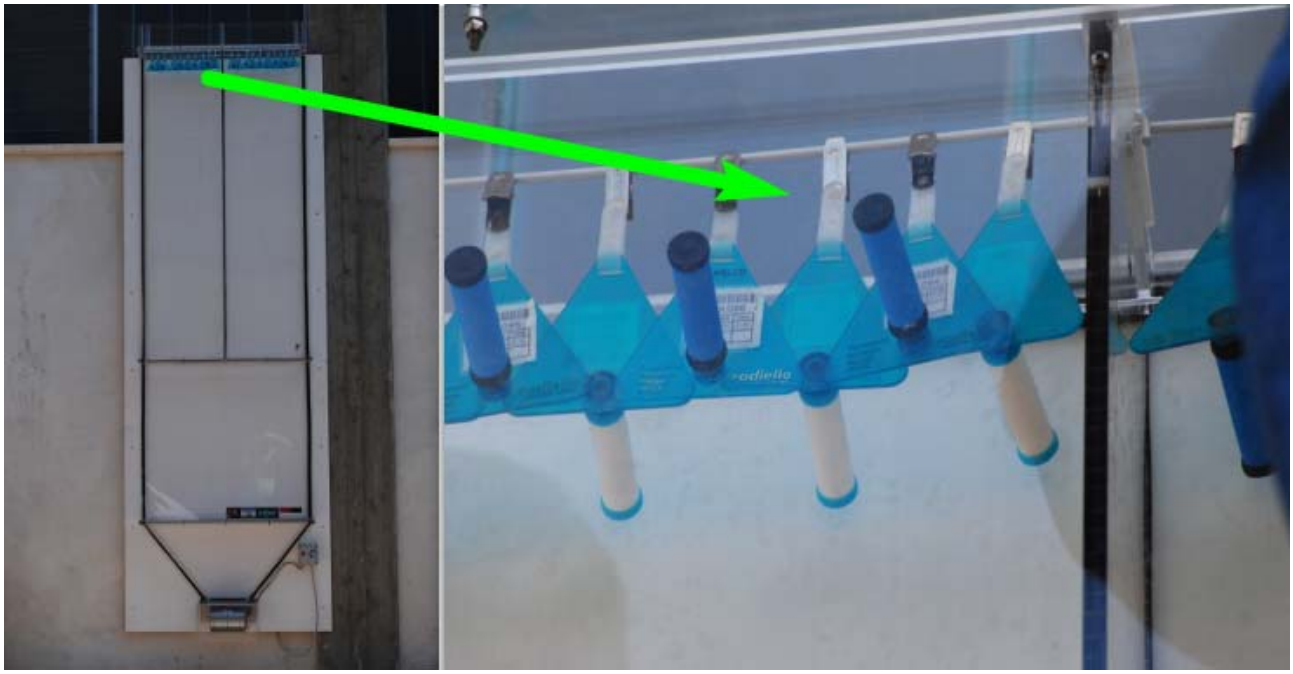

PROSPETTO
SEZIONE
SEZIONE PROFILO TIPO
FLANGIA 1
FLANGIA 2
FLANGIA 3
FLANGIA 4
FLANGIA 5
FLANGIA 6
FLANGIA BOL.
PIASTRA
MATERIALE/BENZA ASSORBENTE U.V.
COLORE
SP. 6 MM.
MATERIALE CON ASSORBENTE U.V.
COLORE
SP. 6 MM.
INTERRUTTORE
ALTEZZA X EVENTUALE EBITRAZIONE MOTORE
0.00
PIASTRA IN NEOPRENE
AMMORTIZZA VIBRAZIONI
PROTEZIONE
ANGOLARE DI SUPPORTO
ANCORAGGIO A MURO
PIANTA
SCAVO

Allo scopo di realizzare un flusso d'aria non turbolento, il più possibile omogeneo su tutta l'estensione di entrambe le superfici e paragonabile ad una situazione reale non controllata, è stato posizionato alla base della struttura un ventilatore centrifugo a doppia aspirazione con regolatore di velocità e portata volumetrica di 0.15÷0.33 m^3/s.



Il ventilatore è stato regolato in modo da avere un flusso, misurato in corrispondenza dei punti di campionamento, di circa 0.3 m/s. Questa scelta è stata fatta da un lato per scongiurare possibili situazioni di aria stagnante a contatto con le superfici trattate e dall'altra per simulare il più possibile una situazione tipica della zona, ma anche di tutta l'area padana, in cui prevalgono le condizioni di calma di vento. Il flusso è stato controllato sistematicamente ad inizio, metà e fine intervallo di esposizione dei campionatori utilizzando un anemometro a filo caldo. Per verificare l'uniformità del flusso su tutta la larghezza delle superfici del pannello le misure sono state fatte a 3, 23 e 45 cm dai bordi.

Per il campionamento dell'aria sono stati utilizzati due serie di campionatori passivi (RADIELLO®), una idonea all'adsorbimento dei COV e l'altra dell'Idrogeno Solforato. In dettaglio, per la verifica della ripetibilità della misura, si sono utilizzati 5 campionatori passivi per la misura della concentrazione dell'Idrogeno Solforato nell'aria transitata sulla superficie fotocatalizzata, 5 per quella transitata sulla superficie normale; altrettanti per la determinazione dei COV.



La durata dell'esposizione dei campionatori è stata fissata a 10 giorni, esattamente come per le altre campagne di monitoraggio nell'area della concia. Anche per i periodi di esposizione si è deciso per i consueti 6 intervalli annuali, intervalli che sono praticamente sempre gli stessi dal 2002, al fine di garantire una migliore sovrapposizione stagionale, precisamente:16-26 gennaio, 12-22 marzo, 9-19 maggio, 8-18 agosto,19-29 settembre e 14-24 novembre. Lo stesso sito utilizzato per la sperimentazione dista poche decine di metri da un punto di monitoraggio sistematico, il punto n. 26, posizionato nel parcheggio pubblico antistante la conceria.

3.5 I risultati

Per vari motivi tecnici/burocratici la sperimentazione, che sarebbe dovuta partire con il primo intervallo annuale di esposizione dei campionatori passivi, ossia a gennaio 2011, è iniziata invece con l'intervallo di maggio (dal 9 al 19) per cui si è conclusa con il secondo intervallo di esposizione 2012 (dal 12 al 22 marzo).

3.5.1 Idrogeno Solforato (H_2S)

Esposizione	Risultati con idropittura SENZA fotocatalizzatore									Risultati con idropittura CON fotocatalizzatore								
	Valori H_2S ($\mu g/m^3$)	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Valori H_2S ($\mu g/m^3$)	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.
9 – 19 maggio 2011	55	52.8	5.2	1.2	0.2	65.4	66.3	3.7	1.4	62	58.6	5.6	-1.6	1.6	64.2	59.7	3.4	1.1
	61									49								
	49									60								
	49									63								
	50									59								
8 – 18 agosto 2011	19	18.2	2.3	-0.4	-0.1					18	18.6	1.1	-0.4	-0.1				
	21									19								
	19									17								
	15									19								
	17									20								
19 – 29 settembre 2011	214	205.8	14.3	0.9	-0.4					197	188.2	14.0	-1.7	1.6				
	227									188								
	196									195								
	193									197								
	199									164								
14 – 24 novembre 2011	50	59.6	14.5	0.6	0.2					70	65.4	13.5	-0.6	0.6				
	81									62								
	62									45								
	43									68								
	62									82								
16 – 26 gennaio 2012	19	18.8	2.4	0.2	-0.5					19	19.6	1.5	1.0	0.7				
	17									18								
	20									19								
	16									22								
	22									20								
12 – 22 marzo 2012	36	37.4	4.0	1.4	1.1					37	35.0	4.2	-0.5	0.0				
	34									33								
	35									29								
	44									36								
	38									40								

La tabella precedente mostra alcuni dati statistici ricavati dalle misure di **Idrogeno Solforato**, dati statistici relativi a ciascun intervallo di esposizione e complessivi, unendo le sei serie temporali. Questi dati statistici si riferiscono a misure della tendenza centrale, della variabilità e della forma delle distribuzioni. Di particolare interesse sono gli indici di skewness e kurtosis standardizzati al fine di verificare se le forme delle distribuzioni sono riferibili ad una distribuzione normale. Valori di questi indici esterni all'intervallo -2 - +2 indicano significative differenze rispetto una distribuzione normale tali da invalidare ogni test statistico relativo alla deviazione standard. Con questa premessa si sono messe a confronto le distribuzioni di valori ottenuti senza fotocatalisi con le corrispondenti distribuzioni provenienti dai dati abbinati alla fotocatalisi. **Per le unità di misura non esplicitate si fa sempre riferimento ai microgrammi/metro-cubo (µg/m^3).**

Prima esposizione (19-29 maggio 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 1.2 e 0.2 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 50.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 52.8 ± 6.5.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -1.6 e 1.6 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 60.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 58.6 ± 6.9.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-1.6957 P=0.1284. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Seconda esposizione (8-18 agosto 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.4 e -0.08 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 19.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 18.2 ± 2.8.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.4 e –0.08 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 19.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 18.6 ± 1.4.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-0.3508 P=0.7348. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Terza esposizione (19-29 settembre 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.9 e -0.4 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 199.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 205.8 ± 17.8.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -1.7 e 1.6 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 195.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 188.2 ± 17.4.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=1.9619 P=0.0854. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Quarta esposizione (14-24 novembre 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standard pari rispettivamente a 0.6 e 0.2 e una mediana pari a 62.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 59.6 ± 18.0.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standard pari rispettivamente a -0.6 e 0.6 e una mediana pari a 68.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 65.4 ± 16.8.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-0.6550 P=0.5308. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Quinta esposizione (16-26 gennaio 2012)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.2 e -0.5 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 19.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 18.8 ± 3.0.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 1.0 e 0.7 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 18.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 19.6 ± 1.9.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-0.6325 P=0.5447. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Sesta esposizione (12-22 marzo 2012)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 1.4 e 1.1 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 36.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 37.4 ± 4.9.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.5 e 0.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. La mediana è pari a 36.0. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 35.0 ± 5.2.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=0.9300 P=0.3796. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Somma delle sei esposizioni 2011-2012

Complessivamente le due serie di valori, non abbinati e abbinati alla fotocatalisi, constano ciascuna di 30 valori . Il valore minimo per la serie non abbinata alla fotocatalisi è 15, il massimo 227. Per la serie abbinata alla fotocatalisi il valore minimo è 17, il massimo 197.

I dati statistici più significativi per la serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi sono: media **65.4**, deviazione standard **66.3**, mediana **43,5**, skewness standardizzato **3.7**, kurtosis standardizzato **1.4**. La distribuzione **non** può essere approssimata ad una distribuzione normale presentando una marcata coda positiva.

I dati statistici più significativi per la serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi sono: media **64.2**, deviazione standard **59.7**, mediana **42.5**, skewness standardizzato **3.4**, kurtosis standard **1.1**. La distribuzione **non** può essere approssimata ad una distribuzione normale presentando una marcata coda a positiva.

La marcata coda positiva è conseguenza dei valori rilevati nel terzo intervallo di esposizione, dal 19 al 29 settembre, fino ad un ordine di grandezza superiori rispetto i rimanenti intervalli. Infatti se si considerano le serie prive dei 5 valori dell'intervallo anomalo si ottengono due serie di 25 valori che possono essere approssimate a due distribuzioni normali. La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi ha una media pari a **37.4**, la mediana **36**, gli indici standardizzati di skewness e kurtosis **1.0** e **-0.6** e l'intervallo di confidenza 95% per la media **37.4 ± 7.7**. Per la corrispondente serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi la media è **39.4**, la mediana **36**, gli indici standardizzati di skewness e kurtosis **1.0** e **-1.2** e l'intervallo di confidenza 95% per la media **39.4 ± 8.6**. L'intervallo di confidenza 95% per la differenza fra le medie è **-13.2928 ± 9.1328**.

Il test **t** di student sulla differenza fra le medie delle due serie complete fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t= 0.0737 P=0.9415. In alternativa l'intervallo di confidenza 95% per la differenza fra le medie è -31.3957 ± 33.7957, quasi centrato sul valore 0.0. **Pertanto si può concludere che, statisticamente, non c'è alcuna differenza significativa fra le medie delle due serie ad un livello di confidenza del 95%.**

3.5.2 Toluene ($C_6H_5CH_3$)

Esposizione	Risultati con idropittura SENZA fotocatalizzatore									Risultati con idropittura CON fotocatalizzatore								
	Valori Toluene (µg/m³)	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Valori Toluene (µg/m³)	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.	Media	Deviazione stnd.	Skewness stnd.	Kurtosis stnd.
9 – 19 maggio 2011	68	66.2	1.8	-0.1	-1.1	42.1	19.0	-1.3	-0.5	62	64.6	2.3	0.6	0.1	42.7	19.0	-1.5	-0.5
	68									63								
	65									65								
	66									65								
	64									68								
8 – 18 agosto 2011	8	8.0								8	8.0							
	8									8								
	8									8								
	8									8								
	8									8								
19 – 29 settembre 2011	47	45.8	1.3	-0.5	-0.7					45	46.6	1.5	1.0	0.7				
	45									46								
	47									47								
	44									46								
	46									49								
14 – 24 novembre 2011	61	58.6	1.8	0.5	-1.0					62	61.0	2.5	-0.2	-0.8				
	58									64								
	57									62								
	60									59								
	57									58								
16 – 26 gennaio 2012	38	38.6	2.2	-1.4	0.8					38	39.2	2.4	-0.2	-0.5				
	40									41								
	40									39								
	35									42								
	40									36								
12 – 22 marzo 2012	36	35.6	2.3	0.6	0.1					35	36.6	1.3	0.2	-1.1				
	36									36								
	39									38								
	33									36								
	34									38								

Le stesse elaborazioni statistiche fatte per Idrogeno Solforato sono state fatte anche per il più rappresentativo dei COV, il **Toluene**. Si sono ripetuti i calcoli per ricavare indicazioni sulla tendenza centrale, sulla variabilità e sulla forma delle distribuzioni. Di particolare interesse sono gli indici di skewness e kurtosis standardizzati al fine di verificare se le forme delle distribuzioni sono riferibili ad una distribuzione normale. Valori di questi indici esterni all'intervallo -2 - +2 indicano significative differenze rispetto una distribuzione normale tali da invalidare ogni test statistico relativo alla deviazione standard.

Prima esposizione (19-29 maggio 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.1 e -1.1 e una mediana pari a 66.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 66.2 ± 2.2.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.6 e 0.1 e una mediana pari a 65.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 64.6 ± 2.9.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=1,227 P=0.2547. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Seconda esposizione (8-18 agosto 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi è perfettamente uguale alla serie dei valori **abbinati** alla fotocatalisi , inoltre non c'è alcuna differenza fra i singoli campioni.

Terza esposizione (19-29 settembre 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.5 e -0.7 e una mediana pari a 46.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 45.8 ± 1.6.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 1.0 e 0.7 e una mediana di 46.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 46.6 ± 1.9.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=0.8944 P=0.3972. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Quarta esposizione (14-24 novembre 2011)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.5 e -1.0 e una mediana pari a 58.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 58.6 ± 2.3.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.2 e -0.8 e una mediana pari a 62.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 61.0 ± 3.0.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-1.7598 P=0.1165. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Quinta esposizione (16-26 gennaio 2012)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -1.4 e 0.8 e una mediana pari a 40.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 38.6 ± 2.7.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a -0.2 e -0.5 e una mediana pari a 39.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 39.2 ± 3.0.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-0.4140 P=0.6898. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Sesta esposizione (12-22 marzo 2012)

La serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.6 e 0.1 e una mediana pari a 36.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 35.6 ± 2.9.

La serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi con degli indici di skewness e kurtosis standardizzati pari rispettivamente a 0.2 e -1.1 e una mediana pari a 36.0 può essere approssimata ad una distribuzione normale e si può applicare la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è 36.6 ± 1.7.

Il test t di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t=-0.8392 P=0.4314. Pertanto si può concludere che statisticamente non c'è differenza fra le medie dei due campioni ad un livello di confidenza del 95%.

Somma delle sei esposizioni 2011-2012

Complessivamente le due serie di valori, non abbinati e abbinati alla fotocatalisi, constano ciascuna di 30 valori . Il valore minimo per entrambe è 8 ed il valore massimo 68.

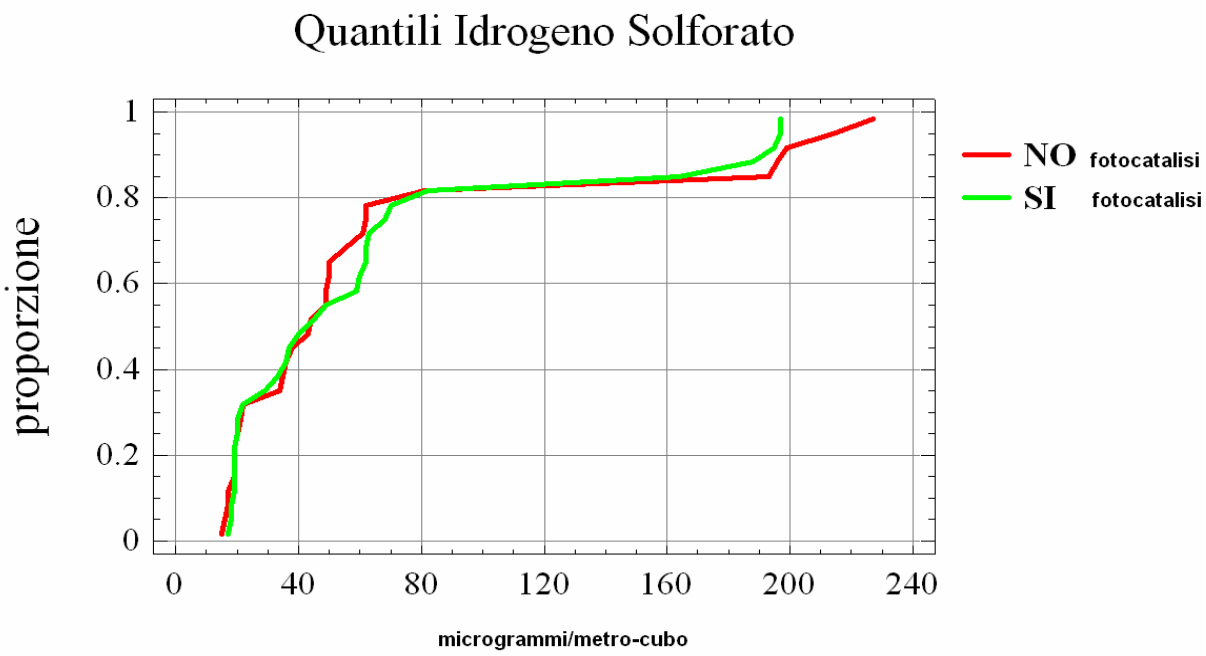
I dati statistici più significativi per la serie di valori **non abbinati** alla fotocatalisi sono: media **42.1**, deviazione standard **19.0**, mediana **42.0**, skewness standardizzato **-1.3**, kurtosis standardizzato **-0.5**. La distribuzione può essere approssimata ad una distribuzione normale e trattabile con la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è **42.1** ± **7.1**.

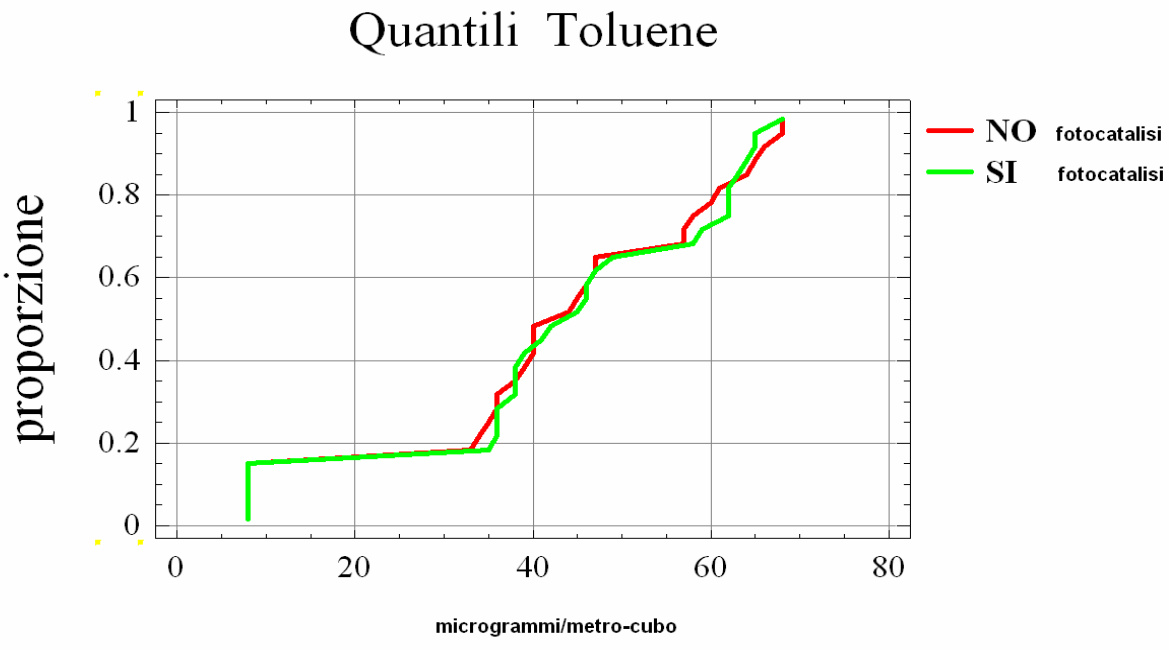
I dati statistici più significativi per la serie di valori **abbinati** alla fotocatalisi sono: media **42.7**, deviazione standard **19.0**, mediana **43.5**, skewness standardizzato **-1.5**, kurtosis standardizzato **-0.5**. La distribuzione può essere approssimata ad una distribuzione normale e trattabile con la relativa statistica. L'intervallo di confidenza 95% per la media è **42.7 ± 7.1.**

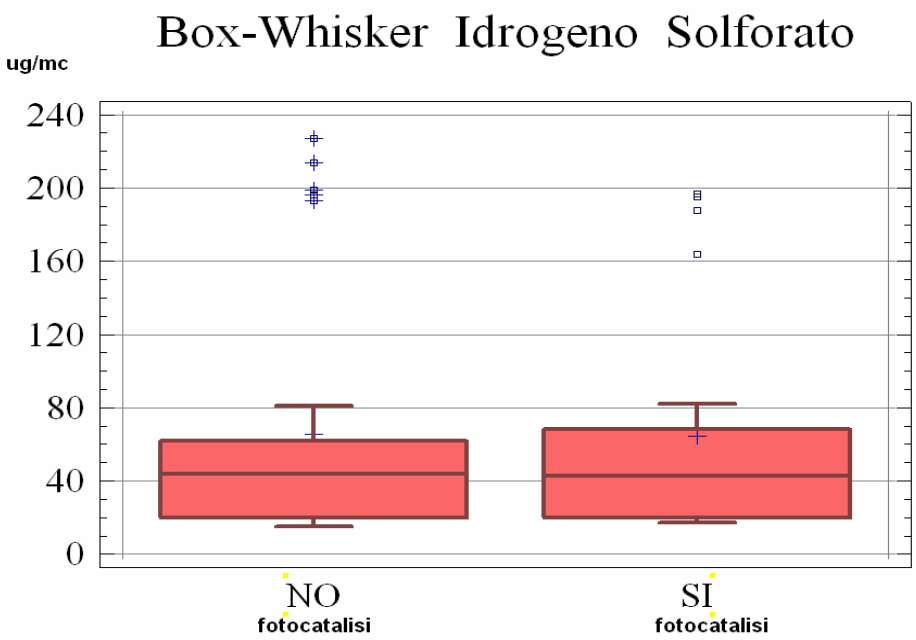
Il test **t** di student sulla differenza fra le medie delle due serie fornisce i seguenti valori ad un livello di significatività del 95%: t= -0.1086 P=0.9139. In alternativa l'intervallo di confidenza 95% per la differenza fra le medie è -10.4 ± 9.3, quasi centrato sul valore 0.0. **Pertanto si può concludere che, statisticamente, non c'è alcuna significativa differenza fra le medie delle due serie ad un livello di confidenza del 95%.**

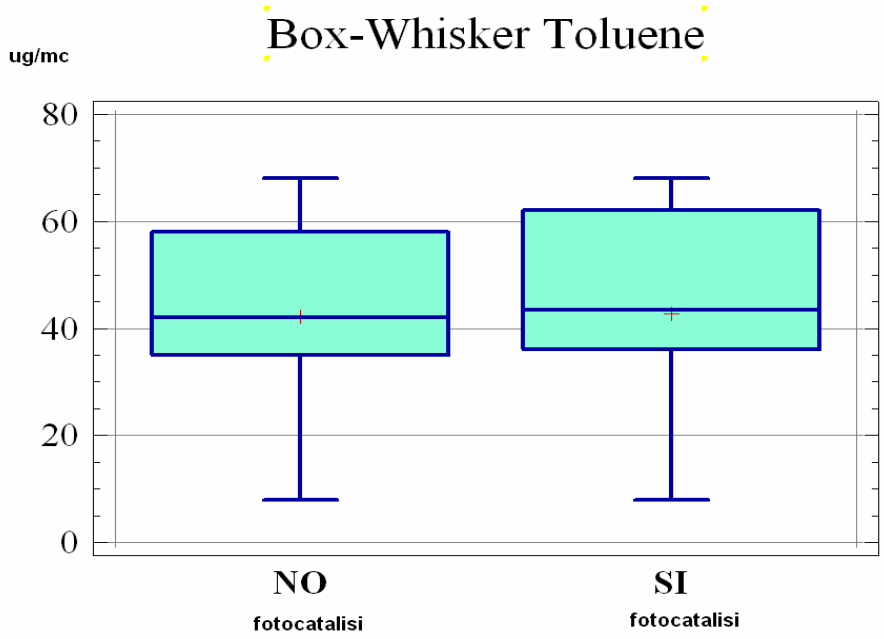
3.6 Conclusioni

Alla luce di questi risultati ottenuti si può ribadire quanto già anticipato nella relazione prodotta a metà sperimentazione, ossia limitata alle serie di dati delle prime tre esposizioni: non si può esprimere un parere positivo circa l'utilizzazione di idropitture a base di fotocatalizzatore TiO_2. Soprattutto per quanto riguarda il Toluene non si può nemmeno parlare di differenze. È vero però che altre sperimentazioni citate in letteratura hanno dato risultati apprezzabili soprattutto in presenza di elevate concentrazioni. L'aggiunta dei dati delle tre ultime esposizioni, novembre 2011, gennaio e marzo 2012, non ha introdotto alcuna apprezzabile differenza. Anzi i valori di Idrogeno Solforato mediamente più bassi non permettono di verificare questa conclusione. Anche dai grafici successivi non si può ricavare alcuna interessante indicazione dal confronto fra le serie di valori se non la già notata leggera divergenza fra i valori provenienti dalla catalizzazione e quelli normali per l'Idrogeno Solforato, a concentrazioni superiori a 200 µg/m^3.

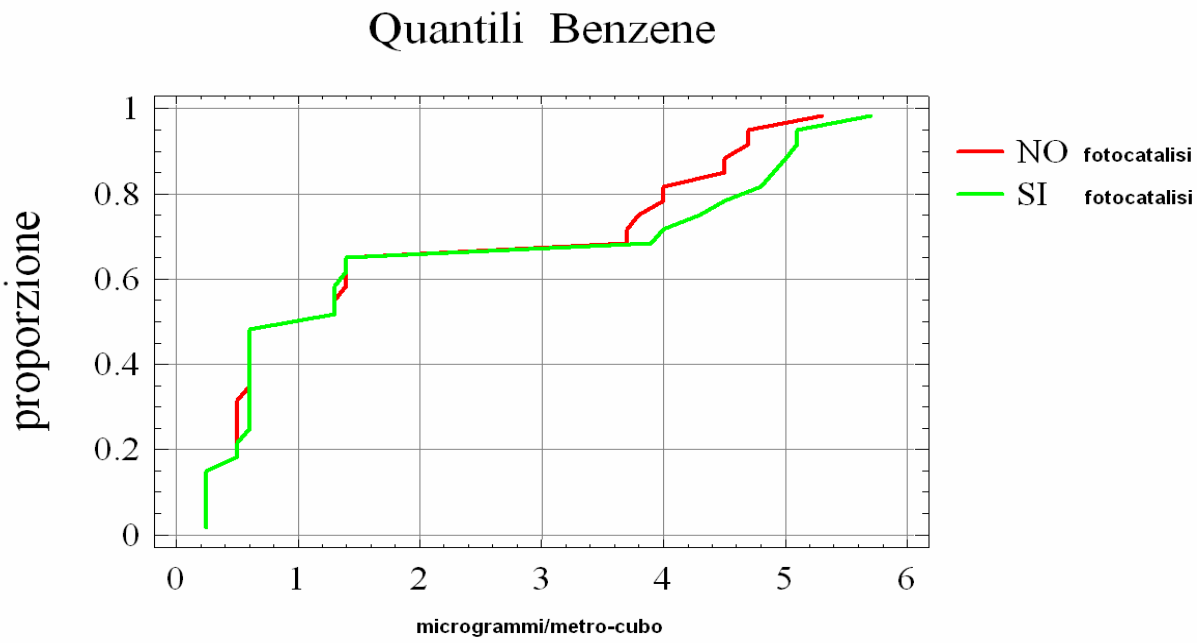


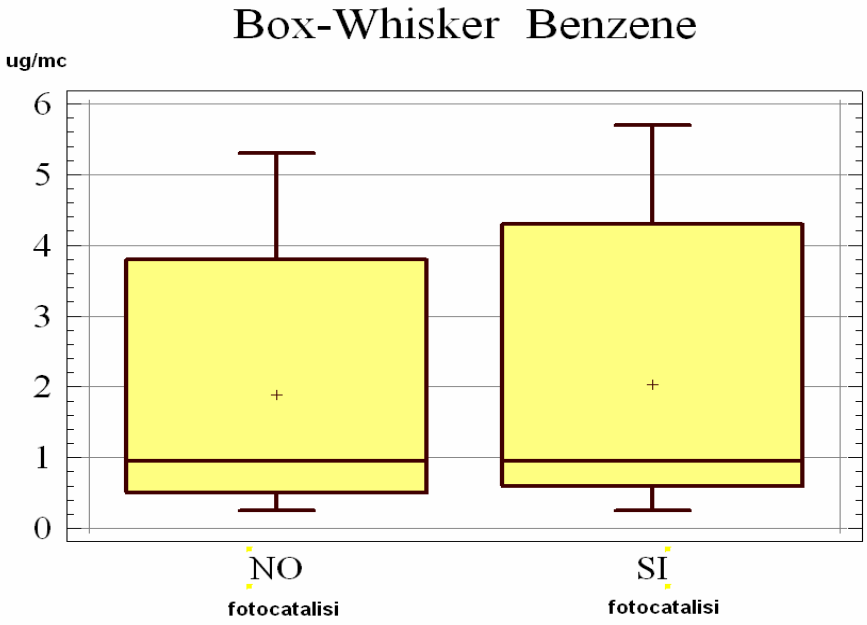


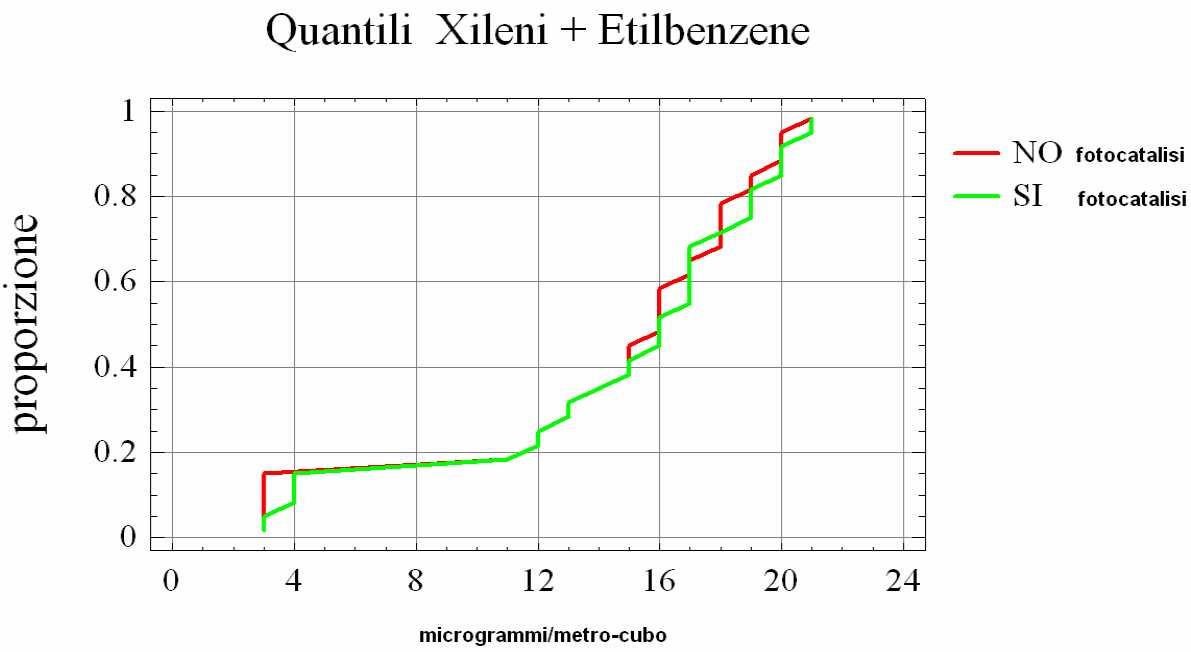

Box-Whisker Idrogeno Solforato
ug/mc
240
200
160
120
80
40
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi

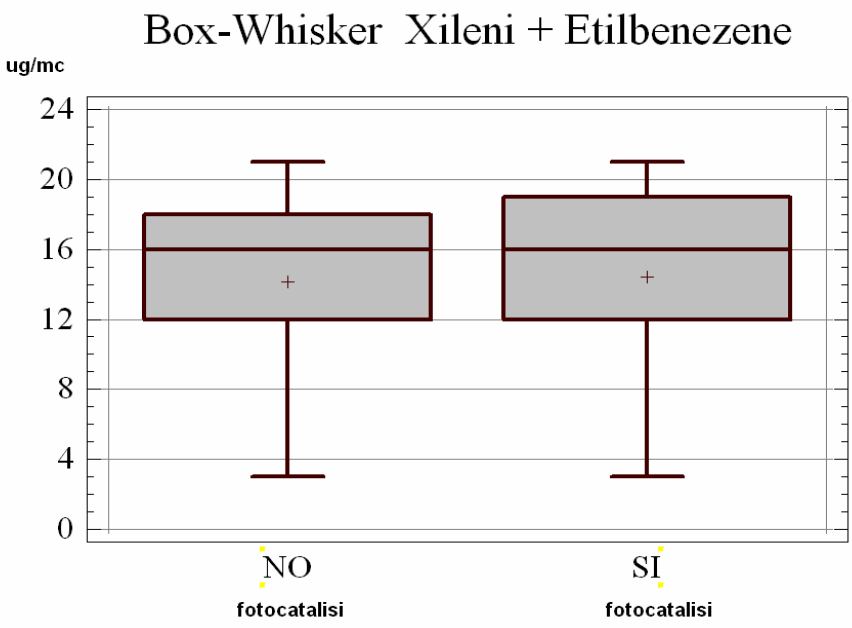

Box-Whisker Toluene
ug/mc
80
60
40
20
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi

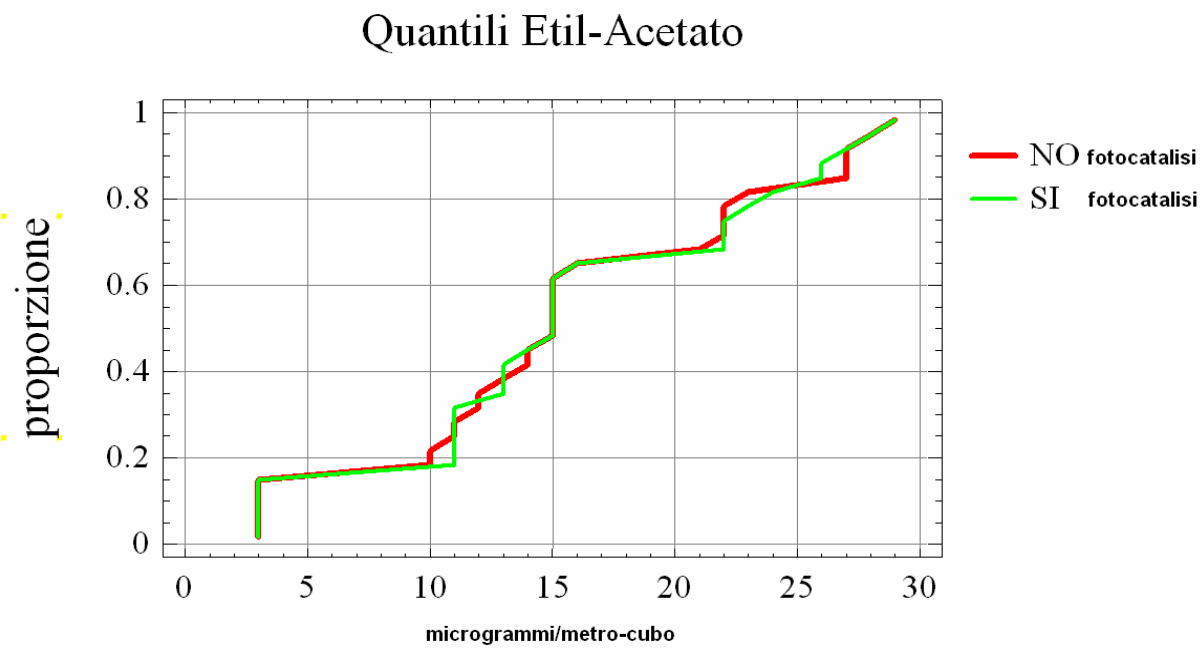
Come già sottolineato il Toluene è il più rappresentativo dei composti organici volatili collegati all'attività della concia. Le analisi di laboratorio sui campionatori passivi hanno permesso di determinare le concentrazioni anche di altri analoghi composti. Con il duplice scopo di confermare le conclusioni relative al Toluene e/o verificare se c'è qualche indicazione interessante per altri composti della famiglia nei grafici successivi vengono sintetizzati alcuni dati statistici riferiti rispettivamente a Benzene, Xileni + etilbenzene, Eltilacetato, Acetato di Butile, Metiletilchetone, 1 Mettossi-2 Propanolo e i-Butanolo. Le conclusioni tratte per il Toluene possono essere estese pari pari ai rimanenti COV.

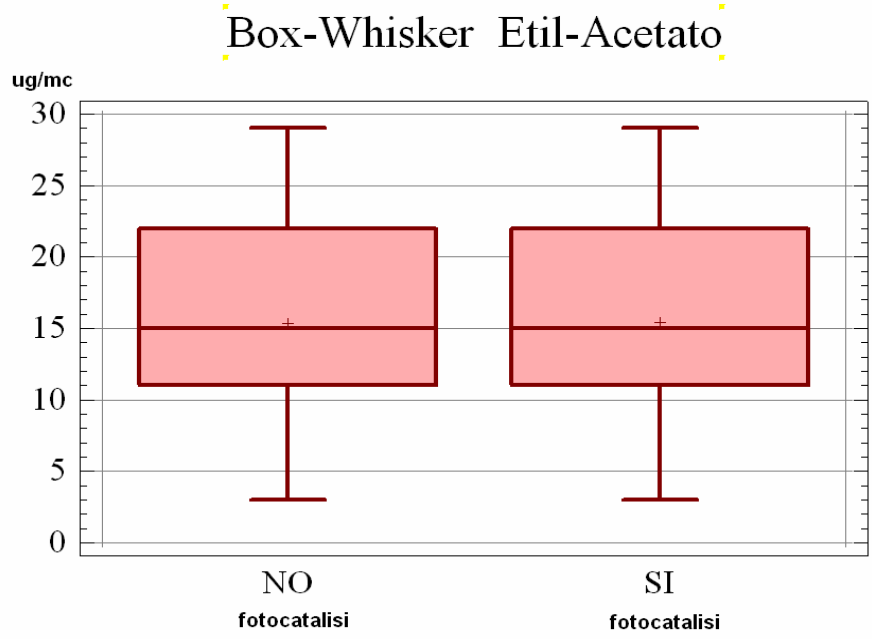


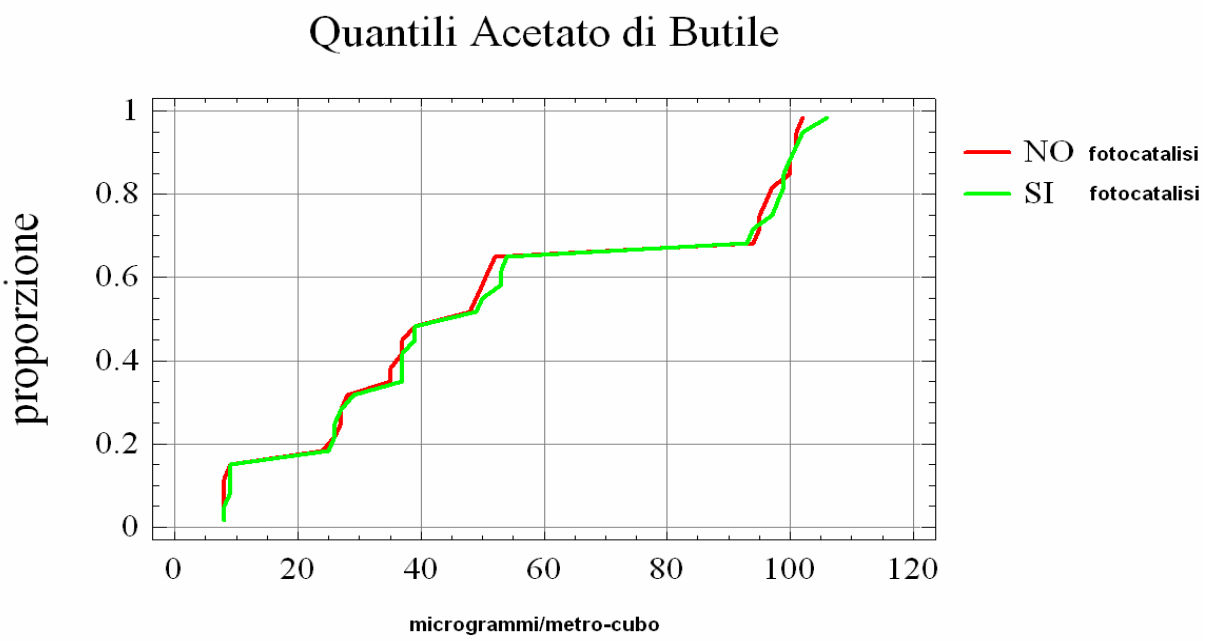


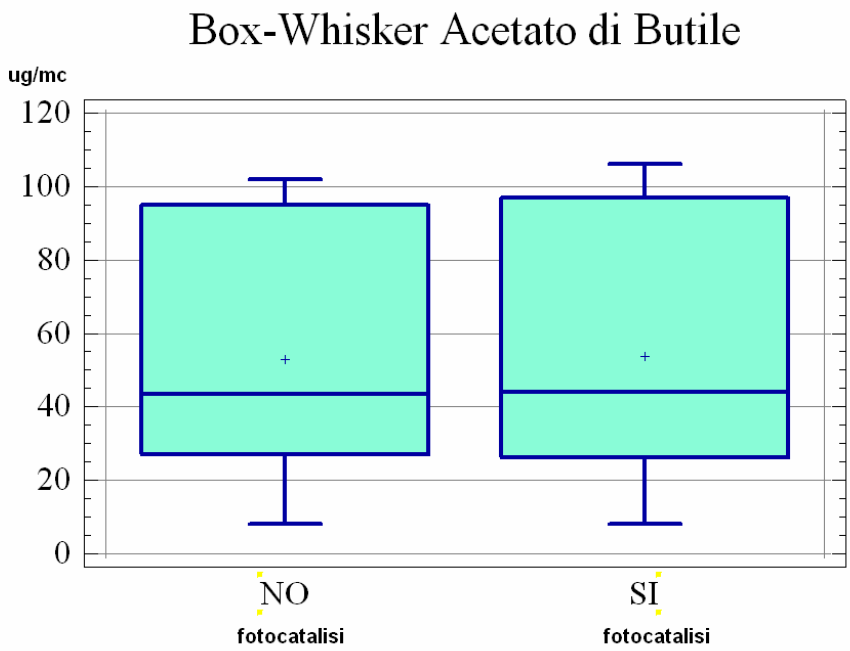

Quantili Xileni + Etilbenzene
proporzione
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
4
8
12
16
20
24
microgrammi/metro-cubo
NO fotocatalisi
SI fotocatalisi

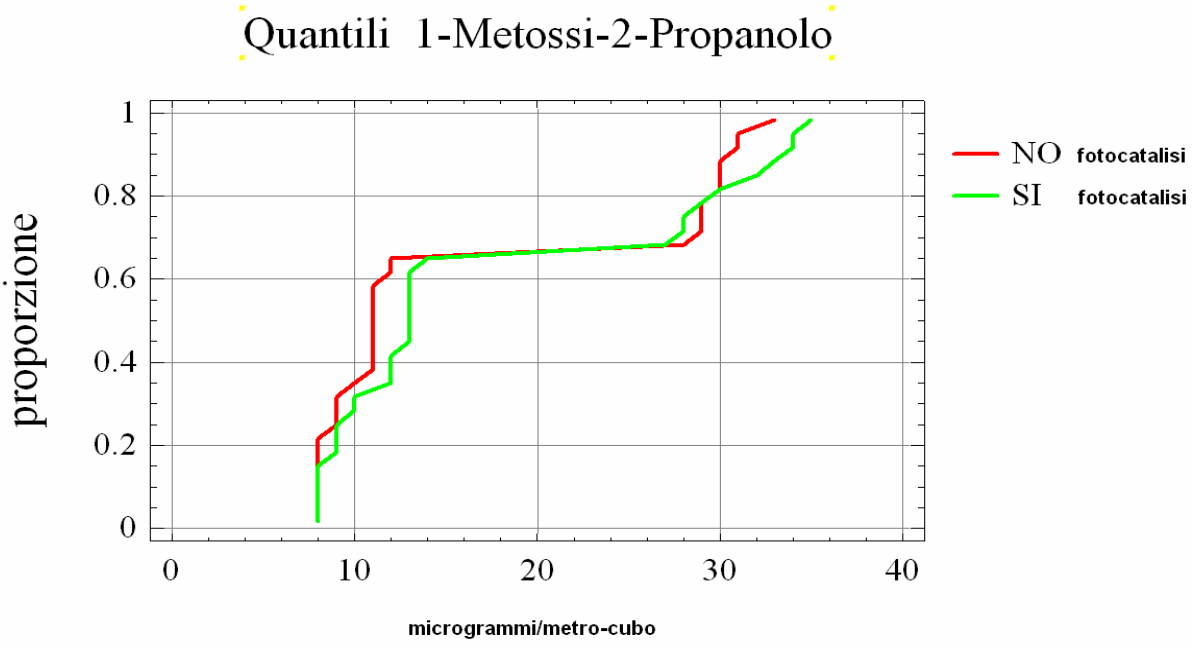

Box-Whisker Xileni + Etilbenezene
ug/mc
24
20
16
12
8
4
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi

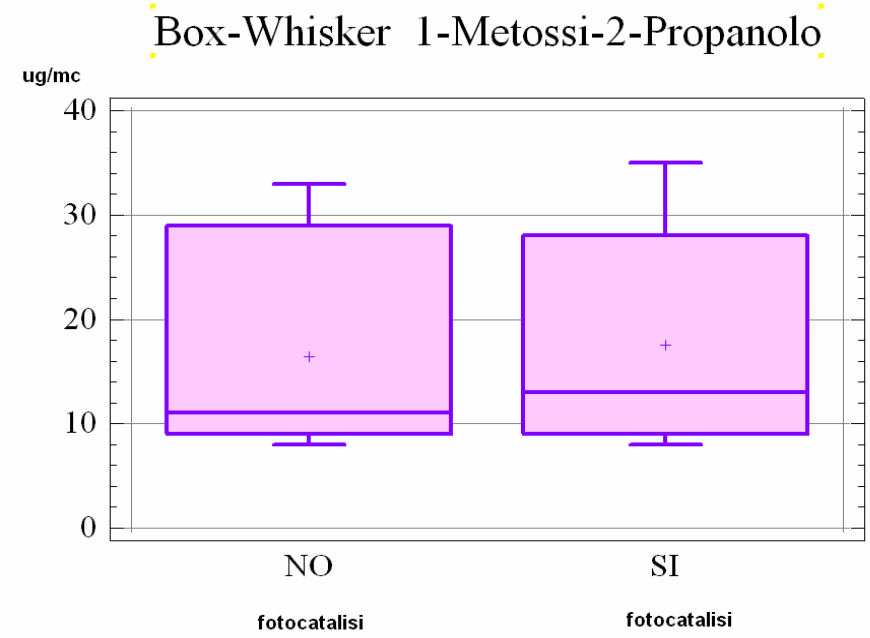

Quantili Etil-Acetato
proporzione
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
5
10
15
20
25
30
microgrammi/metro-cubo
NO fotocatalisi
SI fotocatalisi

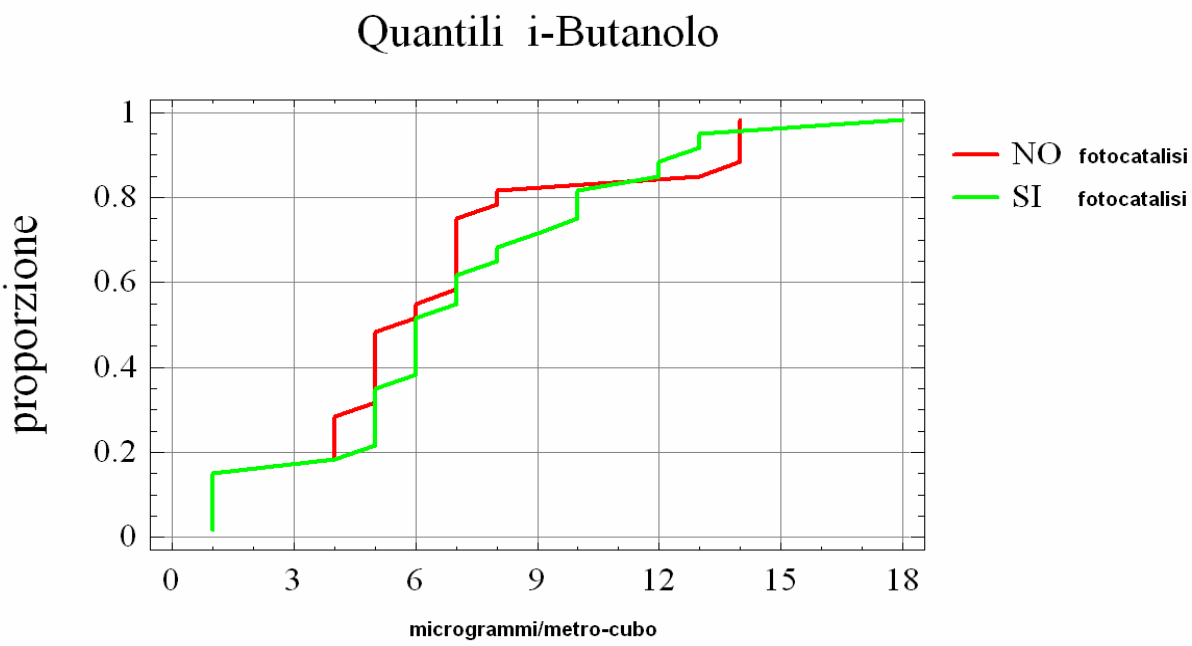

Box-Whisker Etil-Acetato
ug/mc
30
25
20
15
10
5
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi

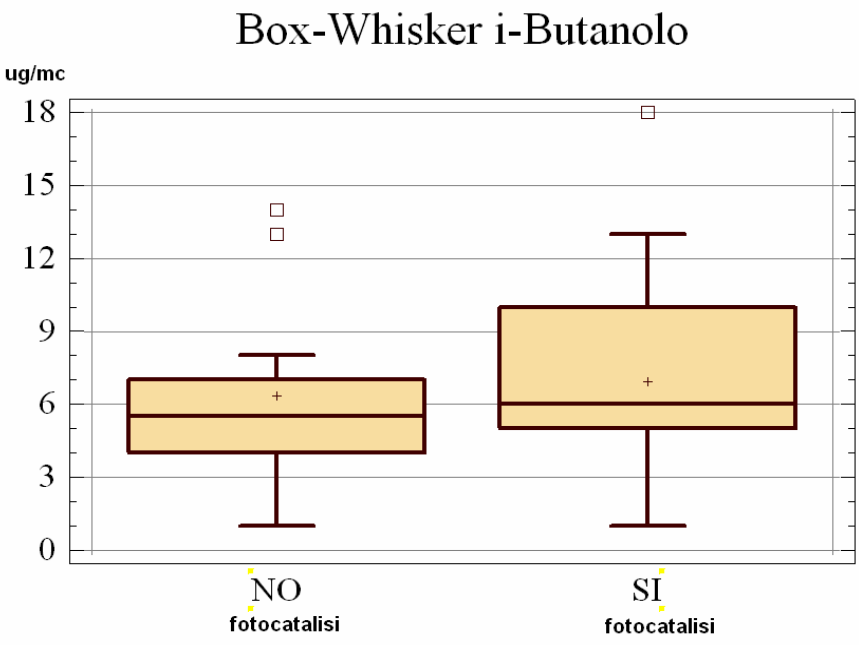

Quantili Acetato di Butile
proporzione
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
20
40
60
80
100
120
microgrammi/metro-cubo
NO fotocatalisi
SI fotocatalisi


Box-Whisker Acetato di Butile
ug/mc
120
100
80
60
40
20
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi


Quantili 1-Metossi-2-Propanolo
proporzione
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10
20
30
40
microgrammi/metro-cubo
NO fotocatalisi
SI fotocatalisi


Box-Whisker 1-Metossi-2-Propanolo
ug/mc
40
30
20
10
0
NO
SI
fotocatalisi
fotocatalisi


Quantili i-Butanolo
proporzione
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
3
6
9
12
15
18
microgrammi/metro-cubo
NO fotocatalisi
SI fotocatalisi


Box-Whisker i-Butanolo
ug/mc
18
15
12
9
6
3
0
NO
fotocatalisi
SI
fotocatalisi

4 BIBLIOGRAFIA

[1] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates Jr, "Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results" Chem.Rev. 1995,95,735-758

[2] AA.VV. "Breve guida alla fotocatalisi" NANO COATING SYSTEM http://www.nanocoating.it

[3] AA.VV. "La fotocatalisi al servizio dell'ambiente" GLOBAL ENGINEERING SpA

[4] AA.VV. "Workshop molecular photoreactivity on metal oxide surface from first principles" Madrid 4-5 dicembre 2009

[5] E. Mocco "Pitture fotocatalitiche" AZICHEM SrL (2011)

[6] Iis Sopyan – "Kinetic analysis of photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulphide on nanosized porous TiO_2 films" ScienceDirect (28/11/2006)

[7] R.M.Alberici, W.E. Jjardin "Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide" Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 14. No 1, pp. 55-68.

[8] R.Portela, et alt. "Photocatalytic-based strategies for H_2S elimination" Catalysis Today (2010),doi:10.1016/j.cattod.2010.03.056

[9] UNI 11238-1 2007 (EIT) "Determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici in aria. Parte 1: Materiali fotocatalitici cementizi per uso edile".

[10] Vorne Giannelle "Sperimentazione di intonaco al biossido di titanio in ambienti interni" ARPA Lombardia (2003)

Dipartimento Provinciale di Vicenza
Servizio Stato dell'Ambiente
Via Spalato, 14/16
36100 Vicenza
Italy
Tel. +39 0444 217311
Fax +39 0444 217347
e-mail: dapvi@arpa.veneto.it

Luglio 2012

ARPAV

Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Matteotti, 27
35137 Padova
Italy
Tel. +39 049 823 9301
Fax. +39 049 660 966
E-mail urp@arpa.veneto.it
www.arpa.veneto.it