

POLITECNICO DI MILANO

SCUOLA DEL DESIGN

Corso di laurea magistrale in Design & Engineering



Rivestimenti autopulenti nanostrutturati:
sperimentazioni e applicazioni in campo civile

Relatore: Barbara Del Curto
Correlatore: MariaPia Pedferri

Francesco Pulvirenti
783514

A.A. 2013/14

INDICE GENERALE

Prefazione	pag. 1
Abstract	pag. 2
Introduzione	pag. 5
LA RICERCA	pag. 9
Introduzione alle nanotecnologie	pag. 11
1. Superfici autopulenti	pag. 13
1.1 Super idrofobicità	pag. 14
1.2 Super idrofilia e fotocatalisi	pag. 17
2. Tecnologia sol-gel	pag. 19
3. Materiali con proprietà autopulenti	pag. 22
3.1 Biossido di titanio	pag. 22
3.2 Biossido di silicio	pag. 23
4. Produttori e applicazioni	pag. 25
4.1 Fotocatalisi e autopulizia: perchè e dove?	pag. 26
4.2 Soluzioni fotocatalitiche	pag. 27
4.3 Prodotti fotocatalitici in commercio	pag. 32
MATERIALI E METODI	
5. Campioni utilizzati	pag. 43
5.1 Catalogo campioni utilizzati	pag. 44
5.2 Soluzioni sol-gel utilizzate	pag. 48
6. Attività sperimentali	pag. 49
6.1 Metodo di misurazione del colore	pag. 49
6.2 Tipologia di prove svolte	pag. 51
6.2.1 Individuazione angolo di contatto	pag. 51
6.2.2 Degradazione di rodamina B	pag. 52
6.2.3 Prove in esterno	pag. 53

PROVE SPERIMENTALI

7. Misurazione finale primo ciclo di test in esterno, Via mancinelli	pag. 57
7.1 Fluorcoat S.051 esposizione sud	pag. 59
7.2 Fluorcoat S.051 esposizione nord	pag. 60
7.3 ACM alpolic/fr esposizione sud	pag. 61
7.4 ACM alpolic/fr esposizione nord	pag. 62
8. Secondo ciclo di test	pag. 63
8.1 Analisi durabilità	pag. 64
8.1.1 Fluorcoat S.051 non lavato	pag. 64
8.1.2 ACM- Alpolic/fr* non lavato	pag. 67
8.2 Analisi resistenza al lavaggio e confronto con campioni non lavati	pag. 70
8.2.1 Fluorcoat S.051 lavato (6 nov 2013)	pag. 70
8.2.2 Fluorcoat S.051 non lavato (6 nov2013)	pag. 72
8.2.3 Fluorcoat S.051 confronto lavati/non	pag. 74
8.2.4 ACM- Alpolic/fr* lavato (6 nov 2013)	pag. 75
8.2.5 ACM- Alpolic/fr* non lavato (6 nov 2013)	pag. 77
8.2.6 ACM- Alpolic/fr* confronto lavato/non	pag. 79
9. Campioni trattati con Sol 101 LV	pag. 80
9.1 Prove di angolo di contatto	pag. 81
9.2 Test in esterno - via Mancinelli	pag. 84
9.2.1 Esposizione nord	pag. 85
9.2.2 Esposizione sud	pag. 87
9.2.3 Esposizione sotto cupola	pag. 90
9.3 Prove di degradazione rodamina B	pag. 96
9.3.1 Silepox HD 506 5060	pag. 97
9.3.2 Fluorcoat S.051	pag. 102
9.3.3 Conclusioni	pag. 104

APPLICAZIONI IN CAMPO CIVILE

10. Gallerie stradali: autopulizia necessaria	pag. 107
10.1 Linee guida di progettazione sicura di una galleria	pag. 108
10.2 Vernici tradizionali vs. vernici "autopulenti"	pag. 109
10.3 Galleria Petlin SS 42 (Ortisei)	pag. 111
10.4 Tunnel di viale Porpora a Milano	pag. 113
10.5 Conclusioni	pag. 115

CONCLUSIONI

11. Conclusioni	pag. 118
-----------------	----------

BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

Per tipologia della fonte	pag. I
---------------------------	--------

INDICI

Indice figure	pag. VII
Indice tabelle	pag. X
Indice grafici	pag. XIII

Prefazione

Affrontare una tesi di tipo sperimentale risulta essere sicuramente una sfida: si è consci del punto di partenza, ma non si ha alcuna certezza su quali saranno i traguardi, se ce ne saranno e se realmente saranno significativi. Questo, in ogni caso, non può né deve porsi come uno scudo, una protezione da un eventuale “nulla di fatto”, anzi, deve risultare uno stimolo per lavorare con attenzione, senza tralasciare nulla e soprattutto senza farsi scoraggiare da risultati inizialmente “banali” o poco interessanti.

Si consideri inoltre che la sfida in questione, per me, laureando in Design & Engineering, ha presentato un'opportunità per aprirmi e soprattutto confrontarmi con un campo poco, se non per nulla, conosciuto fino a pochi mesi fa: quello della “prova sperimentale” in particolare e della chimica in generale.

Vi è stata quindi la necessità in primo luogo di affrontare alcuni concetti noti solamente a livello qualitativo, in maniera da poter poi affrontare l'ambito sperimentale in modo appropriato.

L'impostazione della tesi ricalcherà quindi, il più fedelmente possibile, il percorso svolto in questi mesi, con l'intenzione di rendere chiari e accessibili a tutti, non solo agli “addetti ai lavori”, i concetti coinvolti e conseguentemente le prove svolte.

L'incontro, se di incontro è possibile parlare, con il Sol-Gel e le superfici autopulenti è avvenuto durante il corso a scelta di “Nanotecnologie e materiali funzionali per il design” tenuto dalla prof. Barbara Del Curto.

Visto l'interesse che l'argomento aveva suscitato in me, ho deciso di approfondirlo e indagarlo in maniera più specifica nonostante si trattasse di una tipologia di elaborato differente da quelle a cui un designer è abituato. L'assenza di un output finale sottoforma di “progetto finito” è stata inizialmente destabilizzante: si trattava di rivedere completamente ed adattarsi ad una nuova tipologia d'azione e metodologia d'indagine.

Abstract

Lo scopo di questa tesi è quello di verificare a livello sperimentale l'efficacia di alcune tipologie di soluzioni sol-gel autopulenti depositate su differenti substrati. La scelta di questo tipo di combinazione trattamento-substrato è veicolata dalla volontà e dalla possibilità di utilizzare le superficie autopulenti all'interno di gallerie stradali, ambiente largamente soggetto a sporcamiento.

Per questo motivo inoltre, oltre a proseguire test su soluzioni fotoattivate da irraggiamento UV in maniera da testarne la durabilità e la resistenza al lavaggio, sono state effettuate sperimentazioni su campioni trattati con rivestimenti drogati in maniera da essere fotoattivi nel visibile.

Nella prima parte verranno esposte una serie di nozioni necessarie alla comprensione della sperimentazione. Si andranno a chiarire concetti quali la super idrofobia, la super idrofilia, la fotocatalisi e verrà descritta la tecnologia Sol-Gel facendo riferimento ai vantaggi che garantisce, ai metodi di produzione e applicazione e ai possibili utilizzi in diversi campi.

Si andrà quindi ad indagare il mercato portando esempi su quali siano i prodotti fotocatalitici in commercio e quali siano le loro applicazioni.

In seguito, verranno illustrate le prove effettuate sia in laboratorio che in esterno con l'obiettivo di andare a rilevare quantitativamente il valore della performance autopulente garantita da questi trattamenti.

In particolare verranno evidenziati i risultati ottenuti dall'individuazione degli angoli di contatto, dalle prove colorimetriche effettuate su campioni in condizioni reali (esposti agli agenti atmosferici) e su campioni sporcati con rodamina B.

Nella parte finale si osserverà in maniera più dettagliata la situazione attuale delle gallerie autostradali cercando di individuare le possibili vie da percorrere per garantire una buona qualità nel rivestimento.

Introduzione

Le potenzialità dei rivestimenti nanostrutturati, in particolar modo di quelli ottenibili mediante tecnologia Sol-Gel, non rappresentano più una novità né in campo sperimentale né in quello applicativo. Infatti, sono ormai molteplici le applicazioni in ambito civile ed edile come anche quelle nel design. In alcuni casi però, capita che queste caratteristiche, definite tecnologicamente innovative, vengano sfruttate solamente per assicurare un maggiore appeal al prodotto da vendere. Ma quali sono le reali garanzie? Quali sono i parametri che attestano l'effettivo funzionamento del trattamento? Visto il contesto, risulta elevato il rischio di fare di tutta tua l'erba un fascio prendendo per buone le affermazioni di qualche esperto commerciale, senza avere alcun dato oggettivo che attesti la qualità di ciò che si sta per acquistare. Si noti che questa non vuole essere in nessun modo una denuncia, piuttosto una possibilità da cogliere per rendere fruibile in maniera più consapevole uno strumento le cui possibilità paiono davvero molto attraenti.

Tenendo quindi presente lo stato dell'arte e le opportunità che si affacciano all'orizzonte si andrà qui ad analizzare, attraverso una serie di prove sia in laboratorio che in esterno, il comportamento di alcune tipologie di rivestimenti nanostrutturati fotoattivi nel visibile, con l'intento primario

di verificarne la reale efficacia e le correlate opportunità applicative in ambito civile ed edile per poi, per quanto risulterà fattibile, cercare di creare dei target di valutazione che possano essere utilizzati come certificazione di qualità del trattamento.

Prima di introdurre i concetti base, necessari per una migliore comprensione delle sperimentazioni, pare altresì utile focalizzare l'attenzione in maniera dettagliata su quelle tematiche che sono state utilizzate come basi di partenza, come spunti per approfondire all'interno di questa tesi il tema dell'autopulizia.

I sopracitati "spunti" risultano essere di duplice natura e, congiunti, andranno a delineare il percorso da affrontare e gli obiettivi da perseguire all'interno di questo elaborato. E' necessario notare come queste basi alimentino in maniera interdependente le due principali fasi descritte nella tesi.

La fase di sperimentazione infatti si rifà e si pone in continuità rispetto a test precedentemente condotti da una mia collega, Lina Bolanos, e esposti all'interno del suo elaborato di laurea.

Invece, per quanto concerne l'indagine delle possibilità applicative a livello edile e civile l'input è da ricercarsi, in questo caso, all'interno dei più recenti capitoli emessi da A.N.A.S. nei quali sono state introdotte alcune specifiche in merito alla verniciatura dei piedritti

delle gallerie autostradali con tinture fotocatalitiche.

Per una maggiore chiarezza e per descrivere al meglio le potenzialità di questi trattamenti si andranno a descrivere, nella fase introduttiva, applicazioni e riscontri anche in campi differenti da quelli di indagine; in questa maniera si potrà avere un riscontro chiaro sull'importanza che i rivestimenti autopulenti stanno assumendo all'interno del mercato e del design.

Per quanto riguarda la fase di sperimentazione, come già accennato in precedenza, si è deciso di agire partendo dai risultati significativi ottenuti in precedenza, proseguendo nei test e avviandone di nuovi. Le prove, sia in laboratorio che in esterno, sono state eseguite su campioni differenti per colore, rugosità, porosità per un periodo di sette mesi circa. Non tutti i campioni analizzati, proprio per le differenti caratteristiche, hanno mostrato concrete prospettive e, dopo una misurazione a distanza di altri sette mesi, sono dunque stati messi da parte. Si è quindi preferito concentrarsi sui più promettenti andando a verificare altre caratteristiche quali durabilità e resistenza ai detergenti in accordo con quanto già ipotizzato dalla Bolaños stessa che nelle conclusioni della sua tesi afferma che *"ci sono aspetti di questi rivestimenti che si devono ancora comprovare, ad esempio la resistenza dei film all'usura"*.^[1]

In seguito si provvederà a riassumere nel dettaglio le prove effettuate per consentire di leggere questo elaborato inserito nel corretto contesto nel quale è stato concepito, ossia in continuità con un lavoro precedentemente svolto.

A.N.A.S., Azienda Nazionale Autonoma delle Strade, sta cercando da anni di intervenire sulla rete autostradale con operazioni di manutenzione volte al raggiungimento di un'innovazione tecnologica che permetta agli utenti una fruizione sempre più commisurata alle proprie necessità e che, come si legge sul sito, permetta di *"diventare, con la collaborazione del mondo accademico e dell'imprenditoria più moderna ed innovativa, il modello di riferimento nel campo della ricerca nelle costruzioni stradali"*.^[2]

Questi intenti si sono tradotti in collaborazioni con atenei italiani e laboratori di ricerca che hanno svolto ricerche in merito a differenti ambiti applicativi. In particolare, all'interno della partnership con l'università "La Sapienza" di Roma si è previsto l'utilizzo di foto catalizzatori al biossido di titanio per il monitoraggio e l'abbattimento degli inquinanti all'interno delle gallerie. L'intenzione era quella di riscrivere, una volta presa visione dei risultati, le linee guida per la progettazione degli impianti in galleria e di trattamento degli inquinanti.^[3]

2 A.N.A.S. http://www.stradeanas.it/index.php?/content/index/arg/attivita_studio_ricerca

3 A.N.A.S., "ricercaeinnovazione,report", 2009/10

1 Bolanos L., "Superfici autopulenti nanostrutturate", Politecnico di Milano, 2012

Nonostante i risultati ufficiali in merito alle reali possibilità anti inquinanti non siano stati pubblicati e così neppure le nuove specifiche di progettazione, si può già trovare, all'interno di alcuni capitolati speciali d'appalto, traccia della volontà di utilizzare per i rivestimenti del costruito stradale vernici e trattamenti di tipo fotocatalitico.

Si legge, per esempio, all'interno della Delibera della Giunta Regionale 29 maggio 2012, n. 20-3910 per la regione Piemonte che *"l'unico trattamento assimilabile ai prodotti fotocatalitici è costituito dalla verniciatura dei piedritti delle gallerie"*.^[4]

Si possono inoltre già trovare documentazioni di interventi di questo genere svolti da privati per conto di A.N.A.S. in alcune gallerie della rete stradale italiana.

Questi elementi, in maniera congiunta, hanno fatto sì che risultasse di ampio interesse verificare a livello sperimentale quali potessero essere le reali prospettive e le effettive potenzialità dei trattamenti fotocatalitici inseriti in un contesto simile a quello delle gallerie.

Per questo motivo, oltre ai rivestimenti fotoattivi nell'UV si andranno a sondare le capacità di alcuni fotoattivi nel visibile.

Si procederà quindi a mostrare i risultati analitici orientati a queste applicazioni che casi studio che evidenzieranno lo stato attuale, nel bene e nel male,

e le migliori realmente ottenibili dai trattamenti attualmente in commercio. Inoltre, in relazione ai risultati ottenuti, si cercherà di stilare un protocollo di valutazione che permetta una rapida lettura delle concrete capacità dei prodotti utilizzati e che vada a fissare un valore minimo al di sotto del quale i trattamenti non saranno da considerare realmente efficaci.

In accordo con i dati reperibili, si cercherà inoltre di instaurare un parallelo tra la ricerca qui condotta e quelle effettuate da altri laboratori o enti con l'intento di evidenziarne affinità e differenze nei procedimenti. In questa maniera sarà possibile fare in modo che il protocollo sopracitato sia il più universale possibile e che possa quindi essere sfruttato per la stima delle caratteristiche della maggior parte dei trattamenti attualmente in uso fornendo dati di facile lettura che vadano a formulare un risultato del tutto univoco.

4 Deliberazione della Giunta Regionale, Piemonte, 29 maggio 2012, n. 20-3910

LA RICERCA

Introduzione alle nanotecnologie

Risulta necessario, in maniera da rendere comprensibili i test che verranno di seguito descritti, fornire tutta una serie di nozioni che andranno a formare il bagaglio conoscitivo essenziale senza il quale non sarà e non sarebbe, per me, stato possibile affrontare con cognizione di causa la fase sperimentale.

Si fornirà quindi una breve carrellata di concetti che via via restringeranno il campo al reale ambito della ricerca andando a presentare gli attori in gioco e le dinamiche che verranno poi dettagliatamente illustrate in seguito.

Il termine "nanotecnologia" viene spesso utilizzato semplicemente per dare un tono futuristico, per conferire all'argomento di cui si tratta una nota innovativa, senza in realtà, a volte, conoscerne realmente la definizione.

Sembra quindi opportuno iniziare questa dissertazione facendo chiarezza sui concetti che, seppur in apparenza scontati, ne sono alla base.

[...] "L'insieme delle metodologie di manipolazione, controllo e studio delle proprietà che la materia manifesta sulla scala delle lunghezze molecolari o nanometriche." [...]^[1]

La definizione dell'enciclopedia Treccani riassume in breve il percorso compiuto dalla scienza da quando, nel 1959, Richard Feynman affermò "There's Plenty of Room at the Bottom"

^[2] aprendo alla possibilità di una diretta manipolazione dei singoli atomi.

Da quel momento la ricerca ha compiuto

passi da gigante permettendo all'uomo di creare strutture su scala nanometrica che consentano di ottenere proprietà non raggiungibili diversamente.

L'enciclopedia Treccani definisce nanostruttura:

[...] Nella tecnologia dei materiali, struttura, cristallo, fase ecc. caratterizzati dal possedere dimensioni estremamente piccole, dell'ordine dei nanometri.

I materiali le cui strutture raggiungono queste dimensioni presentano proprietà e caratteristiche (meccaniche, elettriche, magnetiche ecc.) in genere sensibilmente diverse da quelle degli stessi materiali con struttura di dimensioni maggiori, a causa del diverso rapporto tra il numero di atomi che sono presenti all'interno della struttura e quelli presenti alla sua superficie. [...]^[3]

Risulta evidente l'entità del cambiamento avviato ormai più di cinquanta anni fa e che trova ormai applicazione in svariati campi. Ma quali

1 Enciclopedia Treccani Online, <http://www.treccani.it/enciclopedia/nanotecnologie/>

2 "There's plenty of room at the bottom", Feynman R, 1959

3 Enciclopedia Treccani Online, <http://www.treccani.it/enciclopedia/ricerca/nanotstruttura/>

sono state le reali motivazioni? Perché "piccolo è meglio"?

In linea generale miniaturizzare significa aumentare la potenza (numero di informazioni immagazzinabili, velocità di feedback..), ridurre i consumi e soprattutto creare e fare propri nuovi segmenti del mercato.

Inoltre, miniaturizzare, permette, come già accennato, di ottenere proprietà fisiche migliorate se non del tutto nuove permettendo quindi il raggiungimento di traguardi tecnologici impensabili precedentemente.

La ragione principale che sta alle spalle di questo comportamento va ricercata nel differente rapporto tra il numero di atomi presenti all'interno della struttura e quelli presenti sulla superficie.

Acquisiscono un ruolo fondamentale forze come quelle di tensione superficiale e di Van der Waals (forze di attrazione intermolecolare che contribuiscono a mantenere unite le diverse molecole che costituiscono un materiale) mentre perdono importanza forze come quella di gravità.

Prendendo ad esempio l'alluminio si può notare come, allo stato massivo, esso reagisca con l'ossigeno formando un film che lo protegga dalla corrosione.

Allo stato nanometrico invece, vista la superficie di contatto largamente superiore, si avrà una reazione con l'ossigeno di tipo esplosivo; questo permette l'utilizzo di questa nanostruttura come combustibile per

razzi.

Naturalmente questo tipo di strutture ha trovato, visti i costi, impiego in applicazioni di qualità e in campi in cui l'innovazione è fondamentale (medicina, biomedica, elettronica, ecc.).

Nonostante ciò ad oggi, oltre agli ormai assodati utilizzi in elettronica (computer, smartphone, tablet, gorilla glass, ecc.), sono molteplici gli utilizzi di nanomateriali nella quotidianità che permettono di conferire agli oggetti performance qualitativamente molto più elevate.

Nell'automotive vengono utilizzate vernici con nanoparticelle che aumentano la resistenza all'usura e al graffio, vetri antiriflesso o antifiama nel caso di veicoli di soccorso. Ma l'utilizzo di queste strutture è ben più eterogeneo e spazia in molti campi del mercato: sistemi barriera per la conservazione degli alimenti durante il trasporto, abbigliamento tecnico trattato al plasma o nanostrutturato per renderlo idrofobico e aumentare quindi la velocità in acqua, tessuti resi antimacchia, antiolio e antinfeltrenti sono solamente alcuni degli esempi applicativi possibili.

Nel nostro caso andremo a focalizzare l'attenzione sulle superfici autopulenti, su quale sia la loro struttura e su quali siano le loro potenzialità.

1. Superfici autopulenti

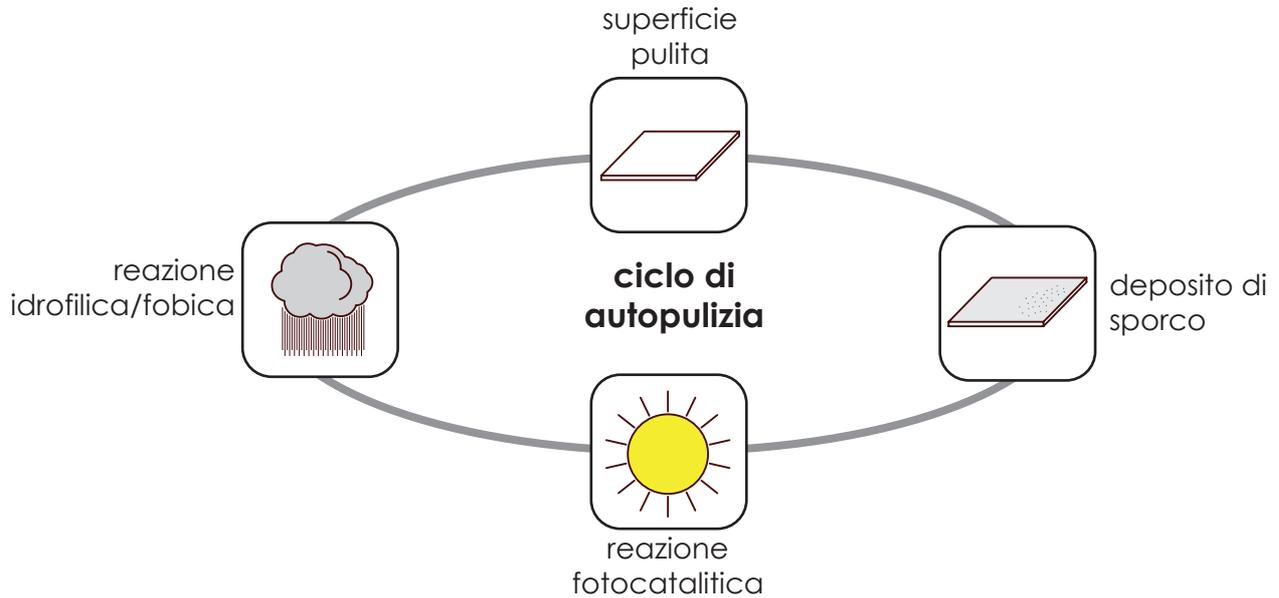


Fig. 1.1 - Schema ciclo di autopulizia

Il tema dell'autopulizia ha ottenuto negli anni un sempre maggior interessamento da parte di più segmenti del mercato. Le possibilità che queste tipologie di trattamento offrono sono molteplici, in quanto riescono a trovare applicazione su superfici di scale molto differenti (dalla portiera di un'automobile fino alla vetrata di un edificio). Qualunque sia l'utilizzo finale, il loro comune denominatore, che le rende attrattive a livello industriale, sta nell'opportunità di abbattere in maniera sensibile le spese di manutenzione, i consumi energetici e di prolungare la vita utile di un dato prodotto, struttura, ecc. .

Ma cosa rende una superficie in grado di ripulirsi in maniera autonoma?

Esistono due strade diametralmente

opposte che permettono di ottenere il risultato voluto. In entrambi i casi, comunque, si agisce con modifiche strutturali nanometriche volte a modificare la bagnabilità.

In questa maniera è possibile ottenere superfici superidrofobiche e superidrofiliche.

Come già accennato, i due casi prevedono comportamenti superficiali completamente differenti; nonostante ciò il risultato che si ottiene è il medesimo: lo sporco non riuscirà ad aderire e verrà lavato via con facilità dall'acqua durante eventi piovosi o lavaggi.

La caratteristica fondamentale che permette di distinguere se il comportamento di una superficie può essere classificato superidrofobico o superidrofilico è la bagnabilità. Differenti livelli di bagnabilità indicano quindi comportamenti diversi della superficie. Questa proprietà viene misurata tramite l'individuazione dell'angolo di contatto definito come "grandezza termodinamica descritta dall'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido solido o, meno tipicamente, un'interfaccia liquido-liquido".

Vengono definite idrofobiche le superfici il cui angolo di contatto risulti superiore ai 90° ; idrofiliche invece quelle con valore inferiore ai 90° .

Nelle pagine seguenti si andrà ad illustrare (fig.2.2) in maniera più dettagliata il comportamento che si ottiene in condizioni di super idrofobicità e superidrofilicità ponendo in particolar modo l'attenzione sulla nanostruttura, sugli angoli di contatto ottenibili e sui conseguenti comportamenti del liquido coinvolto.

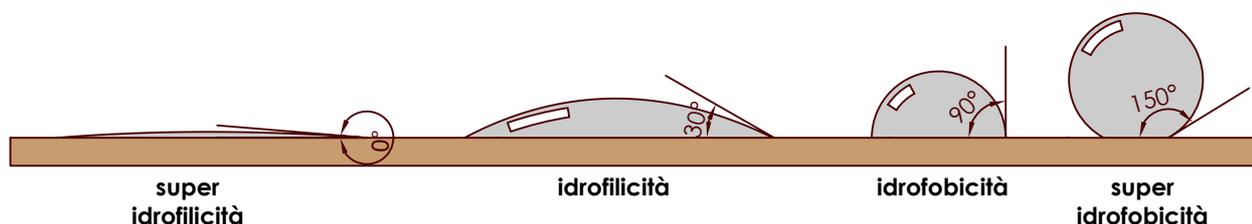


Fig. 1.2 - angoli di contatto

1.1 Super idrofobicità

Idrofobia: *In chimica, proprietà di sostanze o sistemi che presentano una spiccata repellenza per l'acqua.*^[1]

Questa breve definizione ci fa intuire quale potrà essere il comportamento di un liquido a contatto con una superficie super idrofobica: le gocce non si espanderanno, manterranno

un angolo di contatto sicuramente superiore ai 90° e rotoleranno via.

In particolare, nel caso super idrofobico l'angolo che si andrà a formare tra il liquido e la superficie sarà superiore ai 140° . Come si può vedere dalla figura 2.3, questo farà sì che ogni gocciolina rotolando, non strisciando, porti via con sé lo sporco accumulato.

Questo comportamento superficiale,

¹ <http://www.treccani.it/vocabolario/idrofobia/>

ottenibile industrialmente attraverso un trattamento, è reperibile in natura e risponde al nome, assegnatogli dal suo scopritore, Barthlott, di “effetto loto” e caratterizza la superficie delle foglie di molte speci vegetali .^[2]

Le piante, tra gli organismi dotati di superfici super idrofobiche, risultano essere quello meglio caratterizzate ed interessanti. Gli studi di Barthlott, Bhushan, Neinhuis e Koch, dagli anni settanta ad oggi, ci hanno fornito una completa panoramica delle differenti tipologie di strutture rintracciabili tra le piante nei diversi habitat.

In generale, la composizione della superficie esterna delle piante è determinata dalla combinazione di due fattori: la morfologia delle celle epidermiche e lo strato di cere e lipidi che riveste l'estremità esteriore delle foglie.

Il mix di questi due fattori dà vita a un consistente numero di differenti morfologie possibili.

Per questo motivo Barthlott, botanico tedesco di fama mondiale e coniatore dell'“effetto loto”, nel 1998 ha sviluppato un metodo di classificazione dei rivestimenti cerosi delle piante, andando a delineare due macrogruppi

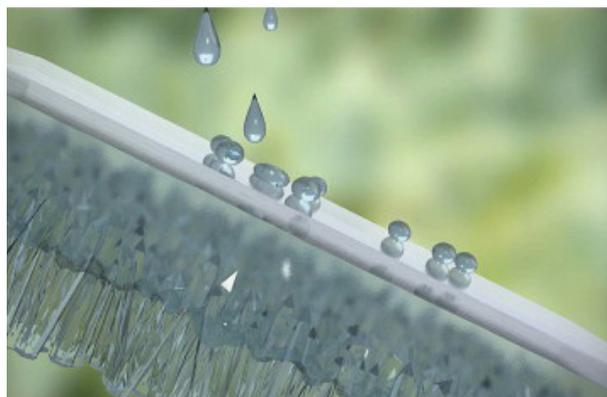


Fig. 1.3 - Superficie super idrofobica

fondamentali .^[3]

La prima categoria è quella dei “layers and films” che comprende rivestimenti relativamente lisci ed omogenei ridivisi poi in sottogruppi a seconda dello spessore e della tendenza a fessurare. Il secondo gruppo, ben più interessante per quanto riguarda il fenomeno della super idrofobicità, riguarda i cristalli di cera che ricoprono le superfici e che, come nel precedente caso, sono a loro volta divisibili in gruppi per tipo di forma e sezione (plates/platelets e rodlets/tubules). Questi cristalli, a prescindere dalla loro conformazione, conferiscono alla superficie una struttura gerarchica a livello micrometrico e sub micrometrico che ostacola la diffusione della goccia d'acqua che, non riuscendo ad espandersi, rotolerà via lasciando la superficie asciutta e pulita.

E' facile intuire che una delle piante che mostra questo tipo di comportamento

2 Ebert D., Bhushan B., “Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles”, in *Journal of colloid and interface science*, 2012

3 Ensikat H., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C, Barthlott W. , “Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf”, in *Beilstein journal of nanotechnology*, 2011

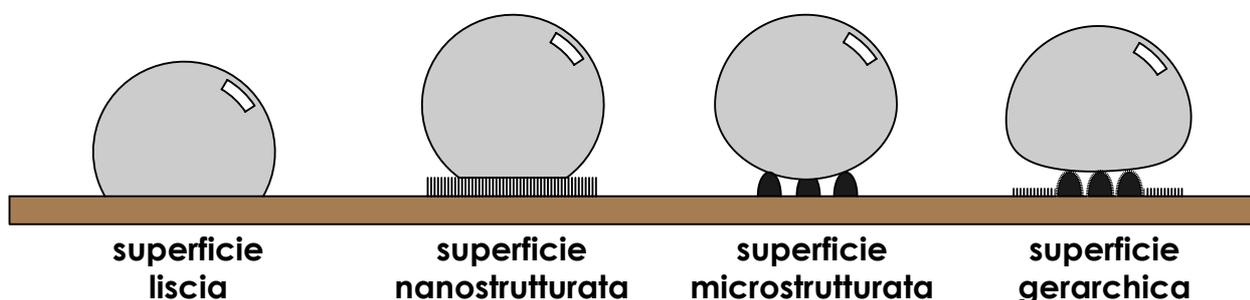


Fig. 1.4 - Strutture superficiali

sia proprio il loto (*Nelumbo nucifera*), pianta acquatica con foglie che raggiungono il metro di diametro e che, proprio grazie alla loro struttura gerarchica, rimangono costantemente asciutte e pulite. Nonostante questa caratteristica prenda il nome da questa pianta, ne godono anche molte altre specie; una tra queste presenta un'interessante peculiarità: il petalo di rosa infatti, seppur presentando angoli di contatto superiori ai 150° , garantisce un'alta adesione delle goccioline risultando, come definito in letteratura, pseudo super idrofobico.^[4]

Per completezza, è interessante aggiungere che esistono altri organismi dotati di "superfici" super idrofobiche, molti insetti, per esempio, presentano ali che, per necessità, rimangono sempre asciutte e pulite.

Le strutture descritte offrirebbero sicuramente grandi possibilità applicative a livello industriale,

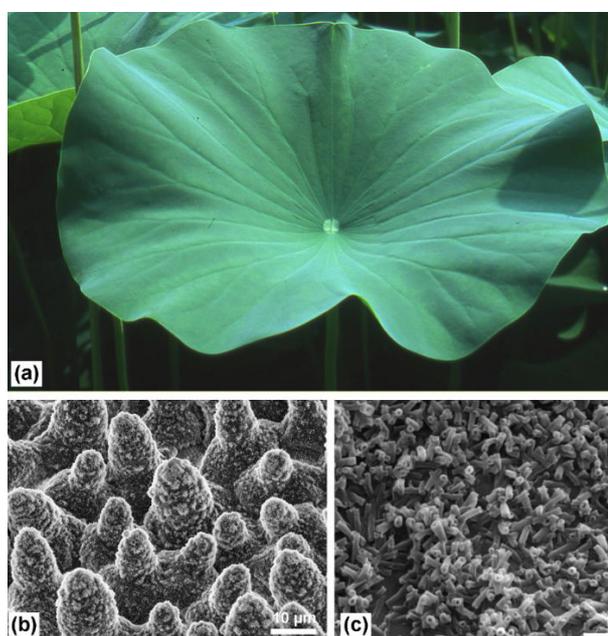


Fig. 1.5- Struttura gerarchica foglia di loto

per questo motivo, in campo nanotecnologico, si è cercato, e si continua a cercare di replicarle per utilizzarle come rivestimenti per pareti, vetrate e quant'altro. Gli approcci seguiti sono stati di differente tipologia: oltre ai rivestimenti nanostrutturati, che andremo in seguito ad approfondire, vi sono stati tentativi di modificare la struttura a livello micrometrico attraverso l'utilizzo del raggio laser.

4 Webb H.K, Crawford R.J., Ivanova E.P., "Wettability of natural superhydrophobic surfaces", in *Advances in colloid and interface science*, 2014

1.2 Super idrofilia e fotocatalisi

Idrofilo: *In generale, si dice di una sostanza che ha tendenza ad assorbire o ad adsorbire acqua, per es. il cotone sgrassato o un colloide liofilo (destrina, agar-agar, proteine ecc.). A livello molecolare il termine indica un gruppo atomico sede di un dipolo elettrico che tende a legarsi ai dipoli dell'acqua.*^[1]

Si tratta del caso opposto a quello appena esposto. Sulla superficie si andrà infatti a formare uno strato omogeneo di liquido che non permetterà alle particelle di sporco di depositarsi. Quanto più l'angolo di contatto sarà prossimo agli 0°, tanto più la superficie sarà protetta e si parlerà quindi di comportamento super idrofilo.

La possibilità di modificare la bagnabilità di una superficie inducendo un comportamento super idrofilico è stata evidenziata per la prima volta nel 1967 in seguito agli studi in merito alle proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio svolti da Akira Fujishima alla Yokohama National University di Tokio. Questo comportamento prende il nome di "Honda-Fujishima effect" ed evidenzia la tendenza del biossido di titanio a legarsi con un liquido se attivato mediante un irraggiamento UV.^[2]

1 <http://www.treccani.it/enciclopedia/idrofilo/>

2 Leydecker S., "Nano Materials in architecture, interior architecture and design", Birkhäuser Verlag AG, 2008

La fotocatalisi è un fenomeno naturale nel quale una sostanza, il fotocatalizzatore, se illuminata con una opportuna lunghezza d'onda, modifica la cinetica di una reazione chimica come per esempio la decomposizione di sostanze organiche e inorganiche inquinanti.^[3]

La reazione si attiva nel momento in cui la radiazione luminosa interessa il semiconduttore (catalizzatore) dando luogo alla coppia buca-elettrone. Quindi vengono causate l'ossidazione e la riduzione di specie chimiche adsorbite sulla superficie del supporto. L'ossidazione che sta alla base si genera grazie all'azione combinata di luce (solare o artificiale) e aria o acqua.

Come già accennato, i materiali utilizzati come fotocatalizzatori sono solitamente semiconduttori che a livello ideale, dovrebbero, per permettere che la fotocatalisi avvenga nel migliore dei modi, essere inerti a livello chimico, stabili (mantenere la reazione) e facilmente attivabili dalla luce solare.

La lunghezza d'onda necessaria affinché venga avviato il processo ha un valore inferiore ai 400nm, si tratta dunque di luce ultravioletta. Questo fa sì

3 Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K., *Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass*, in *Thin solid film*, 1999

che la fotocatalisi possa essere sfruttata maggiormente in ambiente esterno o illuminato per mezzo di apposite lampade UV. Inoltre, se si tiene conto che la durata della fotoattivazione è direttamente legata al tempo di irraggiamento, si potrà facilmente dedurre che l'attività fotocatalitica sarà massima durante le ore diurne mentre si abbasserà in quelle notturne.

Tornando a concentrarci sull'utilizzo del biossido di titanio come fotocatalizzatore possiamo osservare che gli effetti principali siano non solo la già citata super idrofilia superficiale, ma anche foto-decomposizione di gas come i VOCs (volatile organic compounds) e la disinfezione di germi e microbi.^[4]

Questo ha fatto sì, come vedremo in maniera dettagliata più avanti, che l'utilizzo di questo semiconduttore sia diventato sempre più frequente in molti settori di mercato determinando una spinta tecnologica non indifferente.



Fig. 1.5- goccia su superficie super idrofila

4 http://www.novambiente.it/index.php?option=com_content&view=article&id=1433:fotocatalisi&catid=53:acqua&Itemid=227

2. Tecnologie sol-gel

La tecnologia sol-gel è stata per la prima volta brevettata nel 1939 da Geffcken e Berger per la produzione di lastre di vetro per finestre. Ma, nonostante non rappresentasse più un'avanguardia, ha avuto il suo maggior sviluppo durante gli anni novanta.

Questa tecnologia permette di produrre, partendo da precursori chimici di sintesi, ceramici ad alto livello di purezza diversi per forma, dimensione ottenibile (da nm a mm) senza distinzione tra materiali massivi, film e fibre.

I vantaggi di questo tipo di processo stanno nella sua semplicità, nella possibilità di controllare chimicamente composizione, morfologia e struttura dei prodotti finali, nell'utilizzo di una chimica dolce e, il più interessante dal nostro punto di vista, nell'applicabilità su diversi substrati attraverso tecniche di deposizione consolidate.¹¹⁾

Il primo step di produzione consta nello scioglimento di un precursore metallico in un opportuno solvente. All'interno di questa soluzione hanno luogo una serie di reazioni chimiche tra cui un bilanciamento tra una idrolisi e una condensazione a cui fa seguito, nella soluzione che prende il nome di sol, una

precipitazione controllata di particelle dell'ossido del metallo utilizzato.

Infatti il sol è una dispersione colloidale di un solido in un liquido in cui la fase dispersa ha dimensioni che rendono trascurabili le forze gravitazionali.

Ottenuto il sol è possibile imboccare differenti strade che passano attraverso la formazione del gel, una struttura tridimensionale del soluto che intrappola al suo interno una certa quantità di solvente.

Il coating consiste nella deposizione del sol su di un substrato da rivestire fino a raggiungere, dopo l'evaporazione del solvente, la forma di xerogel film; una volta allontanato completamente il solvente tramite riscaldamento si ottiene un film aderente dell'ossido scelto.

Il gelling prevede la realizzazione del wet gel (gel tridimensionale) che, per evaporazione, evolve in xerogel tridimensionale che, riscaldato ad alta temperatura, porta alla formazione di ceramici densi.

Partendo sempre dal gel tridimensionale si può, per evaporazione del solvente, ottenere un aerogel, struttura tridimensionale che contiene un'elevatissima quantità d'aria al suo interno.

E' necessario notare che i processi sol e gel sono tra loro assolutamente indipendenti.

1 Del Curto B., "Nanotecnologie e materiali funzionali. Strumenti per una nuova progettualità". Epitesto, 2008

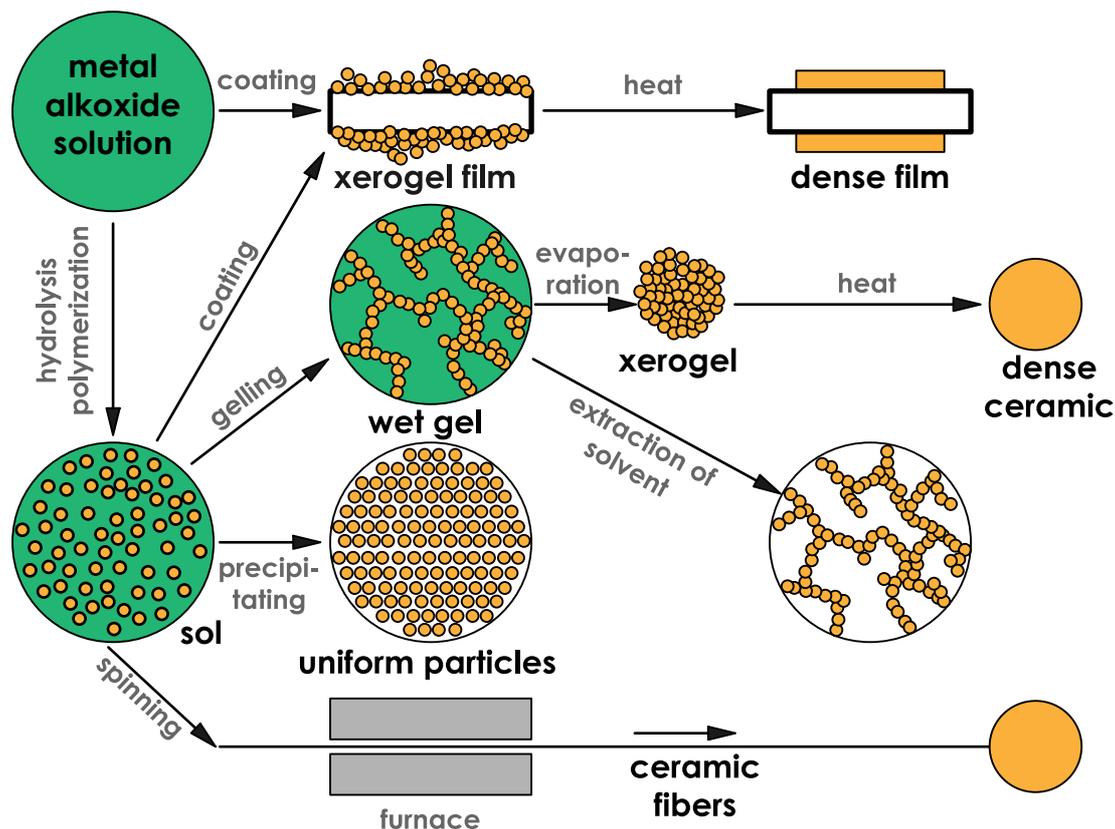


Fig. 2.1- Schema riassuntivo dei processi di produzione sol-gel

Differenti sono le tecniche utilizzate [2] per la deposizione di film in quanto interessanti ai fini della tesi. Ne vengono riportate di seguito le principali.

Spin coating

Tecnica basata sulla deposizione su un supporto rotante. Lo spessore del film dipenderà dalla viscosità della soluzione e dalla velocità angolare. A bassa velocità di rotazione e alta viscosità si ottengono film spessi che risultano però poco omogenei.

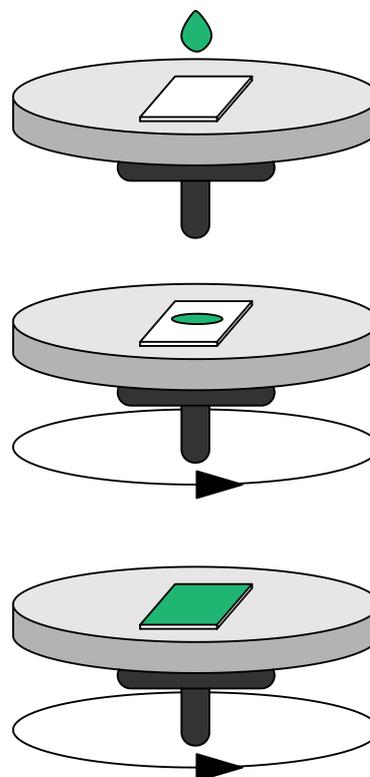


Fig. 2.2- Spin coating

2 Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: the physics and chemistry of Sol-gel processing,

Dip coating

Questa è la tecnica di deposizione di sol gel più semplice: il substrato viene immerso in una soluzione e estratto a velocità costante.

In questo caso lo spessore del film dipenderà dalla viscosità della soluzione e dalla velocità di estrazione: ad alte viscosità e velocità corrisponderanno alti spessori.

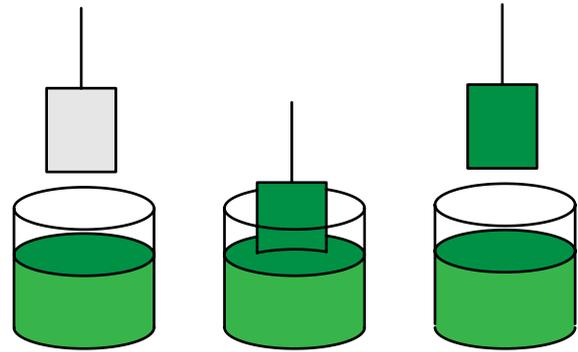


Fig. 2.3- Dip coating

Spray coating

questo processo si suddivide in 4 parti susseguenti:

media delivery: il liquido fluisce nell'atomizzatore e avviene un rilascio a mezzo di atomizzazione di energia.

atomizzazione: disintergrazione o frammentazione del fluido che termina la formazione della struttura primaria dello spray risultante.

spray: creazione e diffusione dello spray
impatto: la spray impatta su di una superficie solida o liquida e ha luogo la la compattazione e la formazione del film di fluido o fuso con seguente creazione del layer.

Nonostante la semplicità d'esecuzione, lo svantaggio principale di questa metodologia sta nella difficoltà di ottenimento di spessori omogenei, senza considerare l'aumento dei rischi ambientali e di sicurezza.

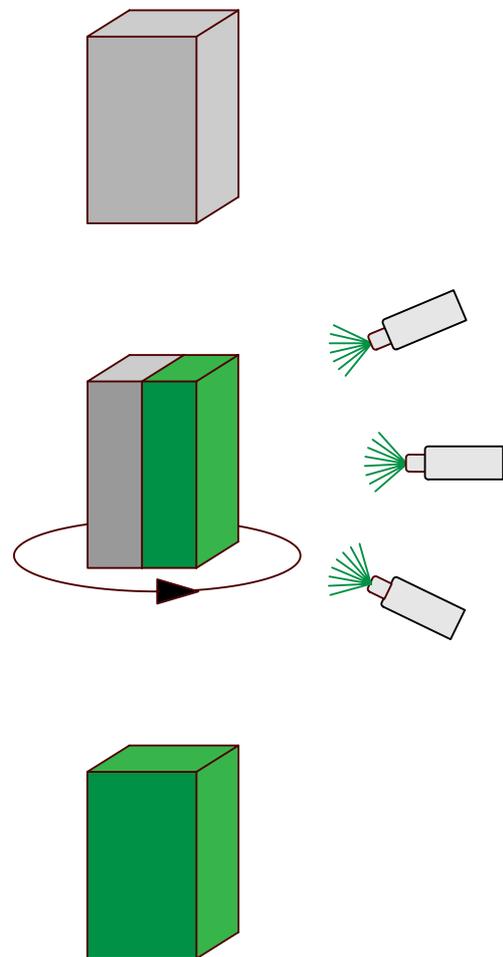


Fig. 2.4- Spray coating

3. Materiali con proprietà autopulenti

Come abbiamo visto, vi sono due differenti approcci che permettono entrambi di conferire proprietà autopulenti alle superfici.

Il caso idrofobico è legato alla struttura della superficiale, mentre quello idrofilico alla fotoattivazione di un semiconduttore in grado di cambiare la bagnabilità del substrato sul quale viene depositato.

Grazie alla tecnologia sol-gel è possibile preparare rivestimenti nanometrici che vadano ad assolvere entrambe le necessità in dipendenza di quale sarà il precursore scelto.

Le soluzioni più utilizzate, per quanto concerne l'autopulizia e i comportamenti superficiali correlati, sono a base di biossido di titanio e biossido di silicio.

3.1 Biossido di titanio

Il TiO_2 appartiene alla famiglia degli ossidi dei metalli di transizione e può essere trovato in natura sia allo stato amorfo che in tre forme cristalline: anatasio, brookite e rutilo (forma più comune).^[1]

Industrialmente, viste le caratteristiche che presenta, trova applicazione in più campi.

1 Chen, G., Luo, G., Yang, X., Sun, Y., Wang, J. , "Anatase TiO_2 nano particle with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance", in Materials Science and Engineering, 2004

Per via del suo alto indice di rifrazione il biossido di titanio, o titania, viene comunemente utilizzato come pigmento bianco nelle vernici, nelle materie plastiche e cementizie e come opacizzante nelle vernici colorate.

Può inoltre essere usato nel processo di fabbricazione di materiali ceramici e di smaltivetrosiper migliorarne la resistenza agli acidi e per renderli opachi; se additivato alle materie plastiche favorisce il processo di estrusione. Se ne fa uso anche in campo farmaceutico e cosmetico soprattutto all'interno di pomate protettive (anti solari).

Utilizzandolo a livello nanometrico si può beneficiare di alcune interessanti proprietà tra cui la capacità di assorbire la radiazione luminosa per generare effetti fotocatalitici.^[2]

Il sol a base di TiO_2 (precursore metallico) viene ottenuto da una reazione di idrolisi e policondensazione di alcossidi di titanio per formare ossipolimeri che verranno trasformati in un gel di ossidi. La soluzione così ottenuto può essere stabilizzata e fatta gelificare in maniera da poter essere depositata su di un substrato come film sottile tramite essiccamento ad alta temperatura.

Il processo di fotocatalisi si attiva quando la titania viene eccitata con fotoni con

2 Del Curto B., "Nanotecnologie e materiali funzionali. Strumenti per una nuova progettualità". Epitesto, 2008

energia maggiore dell'energia della distanza di banda (3,2eV). La distanza di banda viene quindi superata e un elettrone viene promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione. Nelle corrette condizioni, l'elettrone fotoindotto viene trasferito a particelle adsorbite che vengono in questo modo ossidate, mentre l'elettrone prodotto si consuma in processo di riduzione.^[3]

Visto il valore dell'energia di banda, la reazione di fotocatalisi può essere innescata solamente attraverso irraggiamento UV.

Per ovviare a questo vincolo e poter utilizzare i rivestimenti in biossido di titanio anche in ambienti non raggiunti dalla radiazione ultravioletta è necessario ridurre il salto di banda (band gap) tra la banda di valenza e quella di conduzione.

Per fare questo, come evidenziato da alcune ricerche sulla struttura e sulle proprietà del TiO₂, è possibile effettuare un drogaggio con Ag. L'argento infatti, inserito in sostituzione nella struttura cristallografica fa sì che si sposti l'adsorbimento del biossido di titanio nel campo visibile.^[4]

Questa proprietà risulta essere molto

3 Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M., "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", in *Catalysis Today*, 2004

4 Tongon W., Chawengkijwanich C., Chiarakorn S., *Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique*, in "Superlattices and Microstructures", 2014

interessante in quanto permette di applicare trattamenti autopulenti anche in ambienti interni come case, camere d'ospedale, ecc.

In seguito si descriverà nel dettaglio il comportamento di questa tipologia di TiO₂, analizzandone le reali potenzialità e ponendolo a confronto con quello fotoattivato dai raggi UV.

3.2 Biossido di silicio

Il biossido di silicio o silice è un composto del silicio. Viene reperito in natura allo stato di solido cristallino, è il costituente principale di molte rocce sedimentarie come sabbia e radiolariti, è l'unico costituente di 15 quindici solidi cristallini tra cui il quarzo ed è utilizzato inoltre da molte piante e cereali come impalcatura per costituire strutture scheletriche.^[5]

Le applicazioni a livello industriale spaziano dall'ingegneria aerospaziale a quella elettronica fino al settore alimentare.

A livello nanometrico la silice può essere sfruttata per modificare la struttura di un substrato rendendolo idrofobico.

Per fare sì che questo accada, ossia per rendere la silice idrofobica, è necessario che vi siano gruppi idrofobici chimicamente legati alla superficie.

5 Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Silice

Questo tipo di biossido di silicio può essere realizzato sia utilizzando il fumo di silice che una precipitazione.

I gruppi idrofobici, che vengono utilizzati come precursori, sono solitamente alchili e silani.^[6]

Anche in questo caso si possono ottenere film sottili (nanometrici) che ricopriranno il substrato andando a diminuire in maniera più o meno considerevole l'angolo di contatto.

La reale efficacia di questa tipologia di trattamenti dipende in maniera considerevole dalla precisione osservata durante la deposizione.

In particolar modo bisognerà prestare attenzione all'omogeneità e allo spessore dello strato depositato.

⁶ Licciulli A., *I materiali fotocatalitici*, Scienza e tecnologia dei materiali ceramici, UniSalento

4. produttori e applicazioni

Le superfici autopulenti, la super idrofilia, la super idrofobia e i biossidi di titanio e silicio trovano ormai largo spazio all'interno della ricerca scientifica che ne studia nel dettaglio comportamenti, potenzialità e limiti.

Ma fino a che punto questo tipo di trattamento è sfruttato a livello industriale? Quali sono i campi applicativi principali e quali sono i livelli di efficacia raggiunti?

In questa sezione si fornirà una panoramica del livello industriale. Verranno indicati i principali produttori di sol-gel, prettamente italiani, sottolineando le differenze e le caratteristiche principali delle soluzioni proposte.

Ci si focalizzerà dunque sulle tipologie di trattamento esistenti (vetri, cementi, rasanti, ecc.), sui produttori e soprattutto sugli interventi compiuti.

I casi descritti verranno raccolti in un format che permetta una rapida visione d'insieme e un confronto immediato.

4.1 Fotocatalisi e autopulizia

Le possibilità offerte dai trattamenti fotocatalitici a base di biossido di titanio sono molteplici e trovano quindi applicazione in differenti ambiti di mercato ma in particolar modo nel settore edile e civile.

La fotoattivazione permette al TiO_2 , scaturendo una reazione di ossidazione e una di riduzione, di interagire con le sostanze organiche ed inorganiche presenti nell'ambiente andando a purificare l'aria (diminuzione di NO_x), ad eliminare i cattivi odori, ad esercitare un'azione antibatterica.

Inoltre, sfruttando il comportamento super idrofilico, si possono realizzare vetri e specchi anti appannamento e superfici autopulenti che riescano a conservare nel tempo le proprie caratteristiche estetiche.

Questa serie di proprietà fa sì che l'utilizzo dei trattamenti si sia fortemente sviluppato in ambito architettonico ed edile. L'eterogeneità degli ambienti e dei materiali presenti in una qualunque architettura rende utili e necessarie, per andare incontro ad un'idea di progettazione "ecoattiva" tutte le qualità fotocatalitiche sopraelencate.

In particolar modo si andrà a focalizzare l'attenzione sull'utilizzo di questi trattamenti in spazi esterni. La necessità di ottenere un materiale in grado di preservare a lungo termine le proprie caratteristiche estetiche ha funto da propulsore nel campo della ricerca.

Ciò ha visto negli anni il dipanarsi di diverse strade che hanno condotto, con risultati più o meno validi, alla creazione di distinte tipologie di prodotti fotocatalitici.

Oltre alle soluzioni applicabili alle superfici attraverso i metodi descritti nel capitolo precedente (aerografo in primis) si possono individuare differenti classi quali idropitture, rasanti ed intonaci cementizi, pavimentazioni e pannelature, vetrate e cementi.

Nella sezione seguente si andranno a presentare nel dettaglio produttori di ciascuna delle classi sopraelencate portando all'attenzione alcune delle più significative realizzazioni.

4.2 Soluzioni fotocatalitiche

In questa sezione si andranno a presentare alcuni dei principali produttori europei di soluzioni fotocatalitiche e autopulenti.

Vista l'assenza di un "database" all'interno del quale poter ricercare aziende nel settore e la conseguente difficoltà nel reperire agilmente informazioni dettagliate riguardo alla composizione chimica dei prodotti proposti, si sono catalogati i dati ottenuti in un format che ne permetta una facile consultazione dandone un'immediata visione d'insieme.

In particolare si andrà a fornire una breve descrizione dell'azienda, una più dettagliata in merito alle specifiche delle soluzioni e un elenco delle

principali applicazioni.

La scelta dei produttori da prendere in considerazione è stata effettuata sulla base della rilevanza dei trattamenti proposti, del livello di innovazione tecnologica esibita e dei risultati conseguiti su applicazioni reali.

D'altro canto è interessante notare che i casi proposti sono di natura del tutto eterogenea, infatti ci troveremo a presentare prodotti sviluppati sia da aziende che da laboratori di ricerca, sia in territorio italiano che europeo, in particolare tedesco.



Fig. 4.1- confronto superficie trasparente trattata con biossido di titanio e non

 spin-off di INSTM	
descrizione azienda	
NextMaterials srl è uno spin-off affiliato al Consorzio Interuniversitario per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), con da stretti legami con il mondo della ricerca universitaria nel campo dei materiali, delle finiture e delle tecnologie connesse www.nextmaterials.it/	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<u>Sol 101-CD</u> Costituente base: ossido di titanio Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce ultravioletta, idrofilia, autopulizia	Principali substrati: ceramici, metalli, vetri Principali applicazioni: edilizi
<u>Sol 101-LV</u> Costituente base: TiO ₂ , droganti Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi anche con luce visibile, idrofilia, autopulizia	Principali substrati: ceramici, metalli, vetri Principali applicazioni: edilizia
<u>Sol 111-LV</u> Costituente base: TiO ₂ + SiO ₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi anche con luce visibile grazie all'aggiunta di droganti, idrofilia, autopulizia, migliorata adesione grazie alla presenza di SiO ₂	Principali substrati: ceramici, metalli, vetri, idonee vernici Principali applicazioni: edilizia

tab. 4.1 scheda NextMaterials

	
descrizione azienda	
NANO FAB è oggi una delle prime strutture di ricerca in Italia totalmente dedicata al trasferimento delle nanotecnologie alla produzione industriale. Il centro lavora infatti come una struttura commerciale interamente dedicata al trasferimento dell'innovazione tecnologica verso soggetti industriali. www.nanofab.it/it/	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<u>FILM FOTOCATALITICO</u> Tecnologia: sol-gel Costituente base: TiO ₂	Principali applicazioni: materiali ceramici
<u>FILM IDRO E OLEOFOBICO</u> Tecnologia: sol-gel Costituente base: SiO ₂	Principali applicazioni: edilizia
<u>TRATTAMENTI DI PROTEZIONE LEGNO</u> Tecnologia: sol-gel Costituente base: SiO ₂	Principali applicazioni: protezione del legno attraverso l'imbibizione con precursori ceramici

tab. 4.2 scheda NanoFab

	
descrizione azienda	
<p>PURETI ita é partner esclusivo di Pureti Inc. produttore americano di prodotti nanotecnologici a base d'acqua per il trattamento di superfici. Sfruttando la fotocatalisi offrono prodotti autopulenti e antiinquinanti.</p> <p>www.pureti.it</p>	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<p><u>PURETI CLEAN</u> Costituente base: ossido di titanio Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce ultravioletta, idrofilia, autopulizia</p>	<p>Principali substrati: qualsiasi superficie Principali applicazioni: edilizia</p>
<p><u>PURETI CLEAR</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce UV, Idrofilia, autopulizia</p>	<p>Principali substrati: vetrate Principali applicazioni: edilizia</p>
<p><u>PURETI FRESH</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce UV, Idrofilia, autopulizia, antiodore</p>	<p>Principali substrati: tessuti Principali applicazioni: abbigliamento</p>

Tab. 4.3 scheda Pureti ita

TiO₂lab	
descrizione azienda	
<p>Si tratta di un laboratorio italiano di ingegneria integrata che produce e fornisce alle aziende trattamenti e applicazioni autopulenti e antiinquinanti. Vanta di essere stato il primo a presentare i trattamenti fotocatalitici sul mercato italiano nel 2003.</p> <p>www.tio2.it/il_laboratorio.html</p>	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<p><u>TITANIUM MULTI</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua, alcool Funzionalità: fotocatalisi con luce uv, idrofilia, autopulizia, antinquinamento</p>	<p>Principali substrati: cemento, vetrate Principali applicazioni: edilizia</p>
<p><u>ACQUA AMICA</u> costituente base: SiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: effetto loto, idrorepellenza, antigraffiti</p>	<p>Principali substrati: cemento, intonaci Principali applicazioni: edilizia</p>

Tab. 4.4 Scheda TiO₂ lab

 descrizione azienda	
<p>Azienda tedesca fondata nel 2002 e attiva nel settore di ricerca, sviluppo e produzione di prodotti basati sulle nanotecnologie. In particolare paiono interessanti i brevetti "TITAN PROTECT" e "TITAN SHIELD" che sfruttano il TiO₂ per applicazioni autopulenti e antibatteriche.</p> <p>www.nadico.de/</p>	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<p><u>TK2015 TITAN PROTECT</u> Costituente base: ossido di titanio Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce ultravioletta, idrofilia, autopulizia</p>	<p>Principali applicazioni: produzione di vernici, materiali da costruzione, prodotti cosmetici</p>
<p><u>NR 1301 basic cleaner</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce UV, Idrofilia, autopulizia</p>	<p>Principali substrati: polimeri, vetri, ceramici, metalli Principali applicazioni: edilizia</p>

Tab. 4.5 scheda Nadico Tecnologie

 descrizione azienda	
<p>La Viking advanced materials è una tra le più innovative imprese all'interno del settore dei prodotti chimici da costruzione.</p> <p>www.va-materials.com/2/home/index.html</p>	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<p><u>VASEAL CAT 200</u> Costituente base: biossido di titani Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce visibile, idrofilia, autopulizia, antimuffa</p>	<p>Principali substrati: cementi, substrati pietrosi Principali applicazioni: edilizia</p>
<p><u>VASEAL STONE</u> Costituente base: biossido di titanio Solvente: acqua, alcol Funzionalità: fotocatalisi con luce visibile, Idrofilia, autopulizia</p>	<p>Principali substrati: marmi Principali applicazioni: edilizia</p>

Tab. 4.6 scheda Viking Advanced Materials

	
descrizione azienda	
<p>Steikos è una divisione promossa da AZ tech entrata con un'impronta dinamica e innovatrice, nel settore dei prodotti fotocatalitici e dei materiali nanostrutturati. I rivestimenti FOSENERGY di Steikos sono formulati partendo da principi attivi nanoparticellari integrati con opportuni additivi per renderli idonei alle diverse applicazioni.</p> <p>www.steikos.com/</p>	
soluzioni proposte	substrati e applicazioni
<p><u>FOSFACTORY</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua, alcool Funzionalità: fotocatalisi con luce uv, idrofilia, autopulizia, antinquinamento</p>	<p>Principali substrati: metallo, plastica, vetro, legno Principali applicazioni: capannoni, pensline, elementi prefabbricati</p>
<p><u>FOSWAY</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce uv, idrofilia, antinquinamento</p>	<p>Principali substrati: cemento, superfici bituminose Principali applicazioni: manti stradali, costruito stradale</p>
<p><u>FOSGALLERY</u> Costituente base: TiO₂ Solvente: acqua Funzionalità: fotocatalisi con luce visibile, idrofilia, autopulizia, antinquinamento</p>	<p>Principali substrati: cemento, intonaci Principali applicazioni: tunnel e gallerie</p>

Tab. 4.7 Scheda Steikos

4.3 Prodotti fotocatalitici in commercio

Negli anni, le aziende produttrici di materiali per il settore edile si sono sempre più avvicinate ed interessate alla possibilità di garantire, attraverso proprietà fotocatalitiche, un plus ai propri prodotti.

Oltre alle soluzioni da applicare infatti, esistono sul mercato altre tipologie di prodotti (fig. 4.12) che vantano questo tipo di proprietà.⁽¹⁾

In molti di questi casi, il biossido di titanio viene additivato in fase di produzione

dando vita ad un vero e proprio manufatto fotocatalitico.

Verranno di seguito illustrati alcuni “casi virtuosi” di aziende che, proprio grazie alla loro attenzione per l’innovazione tecnologica, sono riuscite a eccellere nel proprio campo a livello nazionale ed internazionale. L’attenzione verrà focalizzata sulle peculiarità del prodotto fornito, quando rilevanti, e soprattutto sulle realizzazioni effettuate.

¹ Sardolini F., Giordano D. , *Il biossido di titanio nei materiali da costruzione antinquinamento e autopulenti*, Dipartimento di chimica applicata e tecnologia dei materiali. n.d.

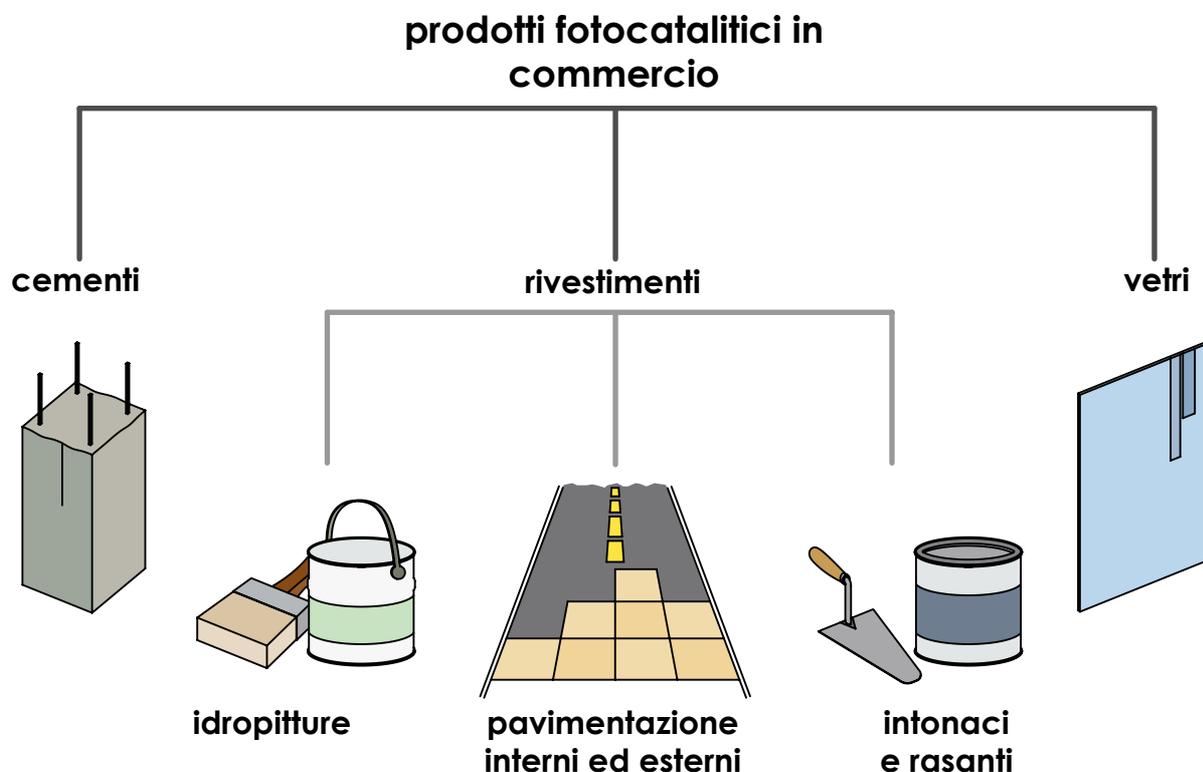


Fig. 4.12- schema trattamenti fotocatalitici in commercio

Italcementi Group



DESCRIZIONE AZIENDA

Italcementi S.p.A. è un'azienda italiana di materiali da costruzione, fondata nel 1864 è quotata presso la Borsa Valori di Milano. Il Gruppo Italcementi ha una capacità produttiva di oltre 60 milioni di tonnellate di cemento annue ed è il quinto produttore di cemento a livello mondiale.

Dal punto di vista della ricerca tecnologica l'azienda si è sempre mostrata all'avanguardia, al punto da creare i.nova, un contenitore on line che raccoglie tutti i prodotti innovativi dell'azienda, tra cui, tra gli altri, spicca la linea di cementi fotocatalitici TX Active®, brevettata nel 2004.

TXActive®

Il principio attivo TXactive® sfrutta il potere fotocatalitico del biossido di titanio per mantenere le superfici sempre pulite e ossidare gli agenti inquinanti presenti nell'aria.

Esso costituisce la base per la preparazione dei cementi e dei leganti formulati e brevettati da Italcementi. E' utilizzato per la produzione di una vasta gamma di prodotti cementizi (vernici, malte, elementi prefabbricati) e permette la realizzazione di pavimentazioni, intonaci e ogni tipo di struttura e rivestimento orizzontale e verticale.

Negli anni, il gruppo ha brevettato più di dodici diversi prodotti cementizi fotocatalitici dal comportamento via via più mirato e settoriale (TxArca® per preservare le architetture, TxAria® per garantire un'azione antismog, ecc.)

Le prima applicazione di cementi fotocatalitici, ormai famosa in tutto il mondo, risale al 1996, quando l'architetto Richard Meier progettò, in occasione del Giubileo, la chiesa "Dives in Misericordia" a Roma. Il prestigio del progetto richiedeva l'impiego di un materiale straordinario che lo valorizzasse ancor più e ne mantenesse immutate le caratteristiche nel tempo: venne per questo scelto TXActive®.



Fig. 4.2- "Dives in Misericordia", Roma

ITALCEMENTI e RICHARD MEIER

Il 1996, oltre ad aver visto il debutto del cemento fotocatalitico, ha segnato l'inizio di una lunga collaborazione tra Italcementi e l'architetto americano Richard Meier, affascinato e attratto dalle possibilità progettuali che questo cemento poteva offrire.

MUTATED PANELS

Installazione realizzata nel 2011 in occasione del salone del mobile di Milano. Grazie alle casseforme in fibra di vetro e al cemento TxActive i pannelli assumono forme sinuose rompendo i canoni di staticità propri del materiale.

I.LAB

Ultimato nel 2012, il centro ricerche di Italcementi, premiato come "best new building 2010" dalla commissione europea, risulta essere una sintesi dell'evoluzione tecnologica e materica raggiunta dalla società negli anni. Oltre al TXactive® trova utilizzo anche i.light, cemento trasparente brevettato.



Fig. 4.3- "Mutated Panels", Università statale, Milano



Fig. 4.4- "I.lab", parco scientifico Kilometro rosso, Bergamo

Pilkington



DESCRIZIONE AZIENDA

La Pilkington Group Limited è oggi una multinazionale nel settore della produzione del vetro che ha sede a Saint Helens, Inghilterra. Fondata nel 1826, è sempre stata all'avanguardia nello sviluppo tecnologico. Alcuni esempi sono l'invenzione del "float glass process" nel 1956 ad opera di Alastair Pilkington che garantì alla società, dopo la brevettazione, successo a livello mondiale e la specializzazione nella produzione di vetri di sicurezza a triplo strato nei quali diventò un leader mondiale.

Anche oggi l'azienda è all'avanguardia e vanta la creazione del primo vetro autopulente, Pilkington Activ™.

PILKINGTON ACTIV™

Pilkington Activ™ è un vetro a rivestimento autopulente on line, ovvero depositato sulla superficie del vetro stesso durante la formatura garantendo maggior resistenza e durabilità. Sulla lastra viene posto uno strato nanometrico di biossido di titanio che, una volta terminati i processi produttivi, conferirà alla stessa caratteristiche idrofiliche che, sfruttando la fotocatalisi, le permetteranno di rimanere sempre pulita.

SAINT PANCRAS STATION

Tra le numerose realizzazioni, una delle più recenti e notevoli è sicuramente quella della volta vetrata della stazione di Saint Pancras a Londra realizzata con vetro Pilkington Activ™.



Fig. 4.5- interno Saint Pancras station

Gruppo “Active”



DESCRIZIONE AZIENDA

Il gruppo, formato da Fiandre®, Iris® ceramica, FMG® e StonePeak, è leader nella produzione e nella commercializzazione di lastre in porcellanato superiore e ceramica tecnica da pavimentazione e rivestimento.

Insieme, queste aziende, spinte dal desiderio di creare un prodotto innovativo che fosse ecocompatibile ed ecosostenibile hanno messo a punto ACTIVE Clean Air & Antibacterial Ceramic™.

ACTIVE Clean Air & Antibacterial Ceramic™

In Active Clean Air & Antibacterial Ceramic™ la funzione di fotocatalizzatore è svolta dal Biossido di Titanio (TiO₂) presente in forma di particelle micrometriche fissate ad alta temperatura sulla superficie delle lastre durante la cottura. La dimensione micrometrica (e non nanometrica) del TiO₂ utilizzato esclude ogni rischio per la salute dell'uomo e per l'ambiente durante la fabbricazione, l'applicazione e l'utilizzo finale.

La fissazione a temperature elevate del TiO₂ sulle lastre fa sì, inoltre, che la superficie di tali lastre risulti estremamente resistente all'abrasione determinata dal calpestio anche di un intenso traffico e quindi garantisce una efficacia fotocatalitica duratura nel tempo.

Tutti i materiali che utilizzano questo principio attivo hanno ottenuto il certificato di conformità ANAB ICEA e LEED.



Fig. 4.6- studio veterinario pavimentato con ACTIVE Clean Air & Antibacterial Ceramic™

LA SCATOLA DELLE ESPERIENZE- scuola per l'infanzia di Bazzano (AQ)

In seguito al terremoto del 2009 vi è stata la necessità di ristabilire in tempi molto stretti le principali infrastrutture della città. Per questo motivo Fiat ha finanziato questo progetto permettendo, con l'utilizzo dei materiali ACTIVE, la realizzazione in pochi mesi di questo complesso, senza tralasciare l'ecocompatibilità e la componente innovativa. E' stato quindi fornito ai bambini un ambiente salubre garantito dalle potenzialità del trattamento.

TRIBUNE SPORTIVE CIRCUITO DEL MUGELLO, Scarperia (FI)



Fig. 4.7- Scuola per l'infanzia, Bazzano (AQ)

In un ambiente soggetto ad un elevatissima presenza di inquinamento atmosferico come può essere un circuito motociclistico è risultato quasi scontato intervenire con rivestimenti fotocatalitici in maniera da ridurre al minimo le spese di gestione e lavaggio delle tribune.

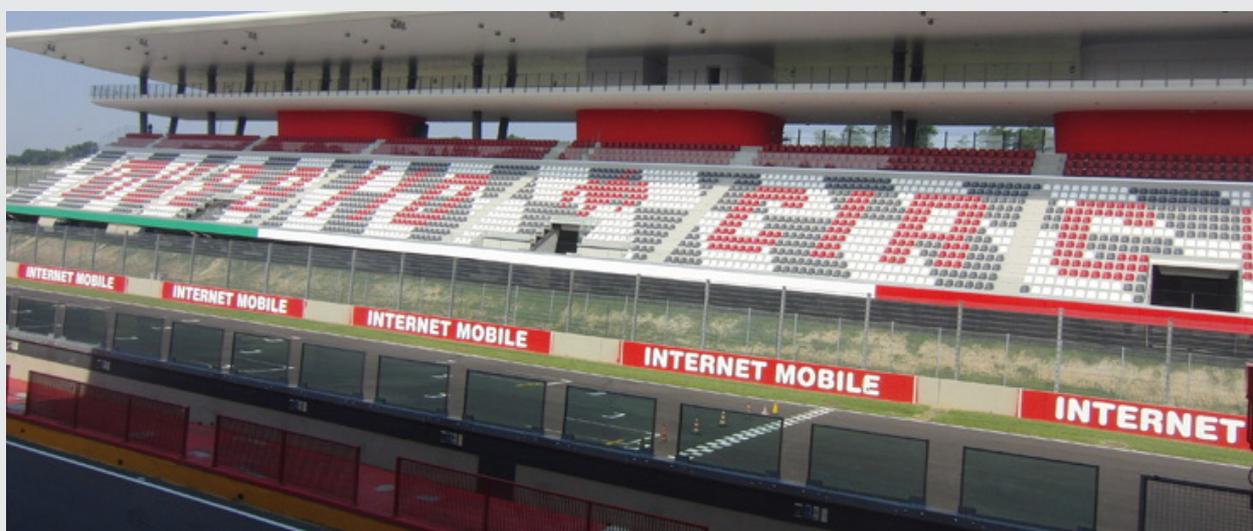


Fig. 4.8- tribune circuito del Mugello

Cristal global



DESCRIZIONE AZIENDA

La Cristal Global è la seconda azienda a livello mondiale per la produzione di biossido di titanio. Nel 2007 acquisisce la Millennium Inorganic Chemicals diventando in questa maniera un produttore globale unificato.

Nel 2008, Cristal ha ulteriormente rafforzato la sua posizione nel settore del titanio attraverso l'acquisizione della Bemax and International Titanium Powder. Anche la ITP internazionale Titanium Provider (ITP), costituita nel 1997, è stata acquisita da Cristal ed è ora conosciuta come Cristal Metal, specializzata ora nello sviluppare e commercializzare Armstrong Process™ tecnologia brevettata per la produzione polveri ad elevata purezza di metalli e leghe, specialmente di titanio.

CristalACTiV™

Cristal con la sua gamma di prodotti CristalACTiV™ è un leader nel settore del biossido di titanio da più di due decenni. Basandosi su un settore di ricerca e sviluppo di scala mondiale i prodotti CristalACTiV™ sono alla base di tecnologie che contribuiscono a creare un mondo più pulito grazie a prestazioni altamente performanti.

WENDY

Installazione vincitrice del MoMA PS1 Young Architects Program 2012, una grande stella ingabbiata in una struttura metallica, composta di teli blu, che spruzza acqua e aria. Il nome scelto, come da tradizione in America, è quello di una tempesta, perchè proprio come un evento atmosferico questo progetto vuole abbattersi nel mondo dell'architettura portando all'attenzione dei progettisti il valore di una progettazione ecosostenibile. La particolarità di questa installazione sta infatti proprio nella sua capacità di ridurre l'inquinamento, grazie al rivestimento CristalACTiV™ spruzzato sulla superficie dei tendaggi che ne disegnano il volume.



Fig. 4.9- Wendy, MoMa di New York

Saint-Gobain



DESCRIZIONE AZIENDA

Saint-Gobain è una grande società globale rinomata per la sua esperienza nella tecnologia del vetro. L'azienda è stata creata nel 1665 come parte del piano ideato da Luigi XIV e Colbert per ripristinare l'economia francese. Affidata ad imprenditori privati, la società ha rotto con la fabbricazione tradizionale organizzando la produzione del vetro su base industriale. Ha fornito il vetro per la Sala degli Specchi del Palazzo di Versailles e più recentemente per l'ingresso della piramide del Louvre a Parigi.

La Saint-Gobain Corporation è leader mondiale in ciascuno dei suoi settori di competenza. E' tra le Global Five Hundred Companies ed è tra i 100 leader mondiali delle corporazioni industriali.

EverClean®

Tra le soluzioni per l'architettura, spicca per innovazione il brevetto del rivestimento EverClean®, a base di biossido di titanio, che sfruttando la fotocatalisi garantisce alle membrane per tensostrutture Sheerfill® caratteristiche di autopulibilità e riduzione degli inquinanti, garantendone prestazioni assolutamente competitive nel settore.

AT&T FOOTBALL STADIUM di Arlington, Texas

Completato nel 2009, per un costo complessivo di 1,43 miliardi di dollari, possiede una tra le più grandi cupole al mondo (61.390 mq). La porzione centrale della copertura presenta un foro chiuso da due pannelli retraibili di 65x74 m, rivestiti da tessuto in fibre di vetro spalmato PTFE per tensostrutture della linea Everclean® di Sheerfill.



Fig. 4.10- T&T football stadium, Arlington, Texas

Pureti ita



L'azienda, già presentata nella precedente sezione, produce soluzioni fotocatalitiche a base di biossido di titanio.

Si vuole, in questa sede, dare spazio ad una delle applicazioni reali effettuata poichè di notevole interesse a livello architettonico e soprattutto sperimentale.

DUOMO DI MILANO

il gruppo di ricerca della prof.ssa Claudia Letizia Bianchi del Dipartimento di Chimica dell'università statale di Milano, nell'ambito delle ricerche sui prodotti ecosostenibili, ha ottenuto l'autorizzazione dai responsabili della Veneranda Fabbrica del Duomo a studiare l'influenza di applicazioni di soluzioni a base di biossido di titanio sulle superfici esterne del Duomo. L'applicazione consta nel trattamento delle formelle lato nord-ovest e delle pareti sul 5° arco rampante; nel primo caso lo scopo è il miglioramento della pulibilità dei bassorilievi dall'inquinamento organico, generato dai volatili, mediante azione di self cleaning del formulato applicato. Per quanto riguarda le pareti in marmo, il prodotto comporta la riduzione della deposizione di sostanze inquinanti, evitando quindi il fenomeno dell'ingrigimento.

Il test avrà la durata di un anno solare e i risultati saranno monitorati mediante misurazioni colorimetriche direttamente sulle pareti trattate. Per quanto riguarda il formulato da usare, è stato scelto il prodotto di terza generazione Pureti Clean, di Pureti Italia in quanto è costituito da una soluzione acquosa avanzata di biossido di titanio.



Fig. 4.11- applicazione "Pureti clean" sui bassorilievi del duomo

MATERIALI e METODI

5. Campioni utilizzati

Nel 2012, nell'ambito di tesi di Lina Bolanos, stati avviati i test su campioni dissimili ed eterogenei per molti aspetti: colore, rugosità superficiale, porosità, spessore.

In questa maniera ci si è garantiti la possibilità di ottenere una visione d'insieme che facesse risaltare i trattamenti e, soprattutto, i substrati più performanti.

Visti i risultati, in ogni caso, si è deciso di proseguire i test solo con quei materiali che, a lungo termine, hanno fornito risposte significative. Anche per questo motivo ci si è trovati a lavorare su tipologie simili tra loro.

Si tratta di campioni costituiti da una base, fibrocemento o alluminio, un substrato polimerico bianco o trasparente e un film nanometrico di soluzione autopulente.

Il colore bianco risulta essere sicuramente ottimo in quanto permette di verificare con immediatezza, anche a livello qualitativo, il livello, più o meno alto di efficacia dell'azione del trattamento. In ogni caso la scelta non si basa solamente su questo parametro ma anche sulle richieste del mercato: in molti ambienti, soprattutto in ambito stradale (gallerie) il bianco non è un optional ma una garanzia di visibilità. Risulta quindi utile testarne l'efficacia.

I substrati utilizzati, entrambi di natura polimerica, entrambi naturalmente poco porosi ed idrorepellenti sono uno

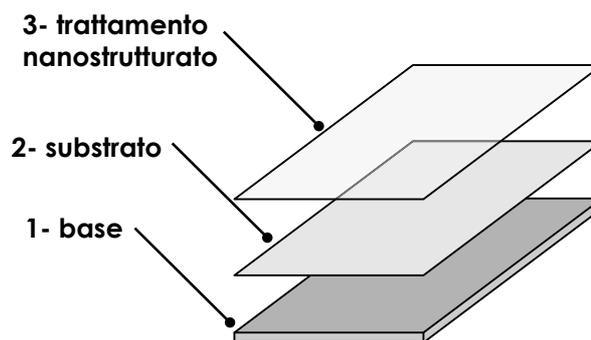


fig. 5.1 struttura campione "tipo"

a base di fluoro e l'altro di silossano.

Infine i trattamenti depositati sulle superfici sono di varia natura, alcuni a base di SiO_2 , altri di TiO_2 e altri ancora presentano un doppio strato ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$).

Nelle pagine seguenti vedremo nel dettaglio sia i campioni che i trattamenti utilizzati prima di presentare nello specifico le sperimentazioni condotte su di essi.

5.1 Catalogo campioni utilizzati

Si andrà di seguito ad allegare le schede tecniche dei substrati sui quali sono stati depositati i trattamenti fotocatalitici.

Le prime due tipologie descritte fanno parte della serie di campioni utilizzata nel primo ciclo di test, corrispondenti a quelli trattati con TiO_2 , SiO_2 Sol1, SiO_2 , Sol2, TiO_2+SiO_2

Di seguito, per completezza, si andranno ad elencare anche gli altri campioni utilizzati in quell'occasione per le cui schede tecniche si rimanda alla tesi "Superfici autopulenti nanostrutturate" (dettagli in bibliografia): *Faveton bersal*, *Arancio Laminam 7*, *terracotta chiara*, *cotto RBD*, *granito Balmoral*, *C002 natural satin*, *Lexan 9030*.

alluminio composito(ACM)- Alpolic/fr	
Fornitore	Alufiero srl
Dimensione	42cm x 29,7cm x0,4cm
Base	Alluminio
Colore	Bianco
Composizione	Lato superiore: primer, pre-trattamento, foglio di alluminio 0,5mm, pre-trattamento, vernice antiruggine. Nucleo interno: Minerale non combustibile a basso contenuto di polietilene Lato inferiore: vernice antiruggine, pre-trattamento, strato di Poliестere
Caratteristiche	Speciale verniciatura garantita 20 anni a base di LUMIFLON, una fluororesina resistente alle intemperie. Trattamento superficiale chiamato Less Stain che contribuisce a rendere la superficie del rivestimento meno attaccabile dagli inquinanti
Applicazioni	edilizia, rivestimento di facciate per esterni (pareti ventilate), restauro consolidamento e rifacimento di coperture.
Metodo di applicazione	La finitura superficiale è un rivestimento di vernice applicato direttamente sulla linea produttiva che assicura un colore uniforme e liscio.
Trattamenti depositati	TiO_2 , SiO_2 Sol1, SiO_2 , Sol2, TiO_2+SiO_2
Prove eseguite	esposizione all'esterno, misure colorimetriche

tab. 5.1 Scheda tecnica alluminio composito (ACM)- Alpolic/fr

Fluorcoat S.051	
Fornitore	INNOVENTIONS srl
Dimensione	39,8cm x 30cm x 0,4cm
Base	fibrocemento
Colore	Bianco RAL 9003
Composizione	finitura poliurea-uretanica a base di resine fluorurate. La stabilità alla luce e all'attacco chimico è ottenuta utilizzando leganti aventi un contenuto minimo di fluoro del 25% e di cloro del 15%. La pittura non è modificata con polimeri acrilici.
Caratteristiche	eccellente effetto barriera e stabilità delle tinte, alta stabilità alla luce ed all'attacco chimico. Ampia compatibilità con primer ed intermedi epossidici e acrilici. Buona flessibilità permanente
Applicazioni	Centri commerciali, infrastrutture ed impianti a forte impatto paesaggistico, Prestazioni eccellenti in ambienti marini e industriali
Metodo di applicazione	Ecospray, Airless, spruzzo, rullo
Trattamenti depositati	TiO ₂ , SiO ₂ Sol1, SiO ₂ , Sol2, TiO ₂ +SiO ₂ TiO ₂ visibile
Prove eseguite	esposizione all'esterno, misure colorimetriche

tab. 5.2 Scheda tecnica Fluorcoat S.051

*In questo caso il substrato è stato utilizzato, come si può evincere dai "trattamenti depositati", sia nel primo che nel secondo ciclo di test. L'unica differenza degna di nota è la dimensione del campione che nel secondo caso era 30x19,5x0,4 cm.

Nella pagina seguente si troveranno i dettagli tecnici relativi ai substrati utilizzati solamente nel secondo ciclo.

Silepox Hd.506 serie code 5060	
Fornitore	INNOVENTIONS srl
Dimensione	
Base	fibrocemento
Colore	Trasparente lucido oppure opaco; finiture perlescenti o semi trasparenti
Composizione	Finitura epossilossanica ad alta riflessione della luce ed alto effetto barriera a fronte di basso spessore per strato. Applicabile su superfici cementizie già primerizzate oppure intrinsecamente resistenti ad attacco corrosivo quali acciaio zincato ed inox, alluminio, leghe zinco titanio, vetro, granito, ceramica, ecc.
Caratteristiche	Ottima ritenzione della tinta, eccellente resistenza chimica ed al tormento meccanico (abrasione, urti). Ottima idro-oleorepellenza e resistenza a graffi anche a fronte di numerosi e frequenti lavaggi.
Applicazioni	Finitura per supporti sottoposti ad elevatissimi cicli di sporco, pulizia ed aggressione salina. Sovraverniciabile con TiO ₂ fotocatalitico, il prodotto è privo di odori. Non infiammabile, non rilascia fumi tossici.
Metodo di applicazione	Airless, spruzzo con aria, rullo
Trattamenti depositati	TiO ₂ fotoattivo nel visibile
Prove eseguite	angolo di contatto, degradazione di rodamina B, esposizione all'esterno, misure colorimetriche

tab. 5.3 Scheda tecnica Silepox HD.506 serie code 5060

Silepox Hd.506 serie code 5061	
Fornitore	INNOVENTIONS srl
Dimensione	
Base	fibrocemento
Colore	Bianco RAL 9003
Composizione	Finitura epossilossanica ad alta riflessione della luce ed alto effetto barriera a fronte di basso spessore per strato. La pittura a bassissimo contenuto di VOC è utilizzabile in ambienti con poca ventilazione. Applicabile su superfici cementizie già primerizzate oppure intrinsecamente resistenti ad attacco corrosivo quali acciaio zincato ed inox, alluminio, leghe zinco titanio, vetro, granito, ceramica, ecc.
Caratteristiche	Non ingiallente, con ottima ritenzione della tinta, eccellente resistenza chimica ed al tormento meccanico (abrasione, urti). Ottima idrooleorepellenza e resistenza a graffi anche a fronte di numerosi e frequenti lavaggi.
Applicazioni	Finitura per supporti sottoposti a elevatissimi cicli di sporco e pulizia. Sovraverniciabile con TiO ₂ fotocatalitico. Reazione al fuoco (DM 10.03.2005) EuroClasse A1 e F1 (rivestimento incombustibile senza rilascio di fumi tossici)
Metodo di applicazione	Airless, spruzzo con aria, rullo
Trattamenti depositati	TiO ₂ fotoattivo nel visibile
Prove eseguite	angolo di contatto, degradazione di rodamina B, esposizione all'esterno, misure colorimetriche

tab. 5.4 Scheda tecnica Silepox HD.506 serie code 5061

5.2 Soluzioni sol-gel utilizzate

Si andrà ora ad elencare le tipologie di soluzioni utilizzate. Anche in questo caso, i trattamenti elencati apparterranno distintamente ai due cicli di test svolti.

Nelle tabelle di seguito, oltre a tutte le caratteristiche tecniche e al nome commerciale, si troverà, per ogni trattamento, la sigla che verrà utilizzata per indicare ogni trattamento, per semplice comodità, nel proseguo di questa tesi. Tutte le soluzioni utilizzate sono state fornite da NextMaterials.

TiO ₂	
n. commerciale	Sol 111 CD
costituente base	TiO ₂ +SiO ₂
solvente	acqua
funzionalità	f.catalisi, idrofilia, autopulizia
substrati	ceramici, metalli, vetri
applicazioni	edilizia

tab. 5.5 Scheda tecnica Sol111 CD

TiO ₂ +SiO ₂	
n. commerciale	
costituente base	film multistrato costituito da uno strato di Sol11CD e uno di Sol322/Ox
solvente	
funzionalità	
substrati	

tab. 5.6 Scheda tecnica Sol111 CD+Sol322/Ox

Si Sol1	
n. commerciale	Sol 232/Ox
costituente base	SiO ₂ modificato
solvente	alcol isopropilico
funzionalità	idrofobicità, via chimica code con idrofobe
substrati	versatile
applicazioni	tratt. idrofobici

tab. 5.7 Scheda tecnica Sol 232/Ox

Si Sol2	
n. commerciale	Sol 322/Ox
costituente base	nanoparticelle di SiO ₂ modificato
solvente	alcol isopropilico
funzionalità	idrofobicità per effetto loto
substrati	alluminio, pietre
applicazioni	edilizia, beni culturali

tab. 5.8 Scheda tecnica Sol 322/Ox

TiO ₂ visibile	
n. commerciale	Sol 101-LV
costituente base	ossido di titanio, droganti in piccola percentuale
solvente	acqua
funzionalità	fotocatalisi anche con luce visibile, idrofilia, autopulizia
substrati	ceramici, metalli, vetri
applicazioni	edilizia

tab. 5.9 Scheda tecnica Sol 101-LV

6. Attività sperimentali

Tutti i test svolti, sia in laboratorio che in esterno, risultano accomunati dalla volontà di verificare la reale efficacia dei trattamenti depositati e conseguentemente del processo di fotocatalisi. A questo scopo sono state effettuate tre differenti tipologie di sperimentazione: prove di angolo di contatto, prove di degrado di rodamina B ed esposizione agli agenti atmosferici.

Negli ultimi due casi, per ottenere risultati leggibili e non fraintendibili, sono state prese, ad intervalli ragionevoli, misure colorimetriche volte ad individuare il cambiamento del colore nel tempo e il conseguente livello di pulizia mantenuto.

Prima di riassumere le procedure sopra elencate risulta necessario approfondire il tema della colorimetria e della misurazione delle sue coordinate.

6.1 Metodo di misurazione del colore

Come già accennato, sono state periodicamente effettuate misure colorimetriche sui campioni trattati. In particolare, ad ogni misurazione si è ottenuto un preciso valore dei parametri L^* , a^* , b^* .

Questi sono parametri convenzionali di misura del colore all'interno dello spazio colore CIE proposto nel 1976 dal CIE (commission internationale de l'éclairage).^[1]

CIE è uno spazio colore-opponente dove L^* indica la luminosità ed a^* e b^* le dimensioni colore opponente, basate sulle coordinate dello spazio colore non lineare compresso CIE XYZ (1931).

In esso sono inclusi tutti i colori

percepibili, per cui anche i gamut (insieme dei colori riproducibili in un determinato spazio colore) RGB e CYMK.

a^* varia dal rosso al verde, mentre b^* dal giallo al blu.

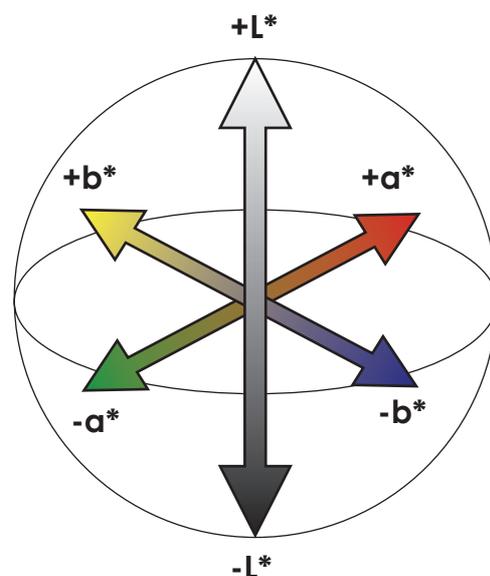


fig. 5.2 Modello di rappresentazione CIELAB

1 <http://www.cie.co.at/>

Lo spettrofotometro

Per ottenere le coordinate L^* , a^* , b^* si è utilizzato uno spettrofotometro portatile CM 2600d prodotto da Konica-Minolta.

La spettrofotometria è la tecnica che si basa sulla misura diretta dell'intensità del colore in termini di potere di assorbimento della luce da parte di una data superficie in una regione specifica dello spettro.

Questo significa che eseguendo un rilievo spettrofotometrico su una qualsiasi superficie si otterrà sperimentalmente la frazione dell'intensità di radiazione visibile che la superficie riflette per diffusione alle diverse lunghezze d'onda. Dalla modifica della distribuzione spettrale della radiazione riflessa rispetto a quella della radiazione incidente bianca dipende infatti il colore della superficie stessa.



fig. 3.3 Spettrofotometro Konica Minolta CM2600d

Utilizzando il software "Spectra Magic NX" è stato possibile i dati in formato digitale per poi rielaborarli con "Microsoft Excel".

Nel dettaglio, i dati ottenuti (L^* , a^* , b^*) sono stati utilizzati per ottenere i valori di variazione colorimetrica ad ogni misurazione e valutare quindi in maniera oggettiva la differenza di colore rispetto a quello iniziale.

Il dato più utile e significativo che fornisce una visione d'insieme è la variazione di colore, ΔE , che, relazionata ad una misura di partenza, ne quantifica univocamente il discostamento.

Non sempre, in ogni caso, a ΔE prossimi allo zero corrispondono superfici pulite o meglio, non sempre corrispondono superfici che hanno mantenuto il colore iniziale.

Il colore del campione trattato può, per effetto dell'irraggiamento e/o del trattamento, virare rispetto a quello originale.

Per verificare questo fenomeno si potranno calcolare ΔL^* , Δa^* , Δb^* sondando il discostamento di una precisa coordinata rispetto all'iniziale.

$$\Delta E = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2}$$

6.2 Tipologia di prove svolte

Chiariti i concetti di spazio colore e spettrofotometria si andrà ora a esplicitare, a livello generale, i procedimenti seguiti nello svolgimento delle prove sperimentali svolte in maniera da rendere chiari i punti seguenti riguardanti i risultati ottenuti.

6.2.1 Individuazione angolo di contatto

L'individuazione del valore dell'angolo di contatto tra una goccia ed una superficie permette di stabilire il comportamento di quest'ultima.

Come già visto nell'introduzione, a valori angolari diversi corrispondono comportamenti diversi: un angolo compreso tra 0 e 10° denoterà un comportamento super idrofilo, mentre uno superiore ai 150° uno super idrofobo.

Per prima cosa si deposita sulla superficie interessata una singola goccia d'acqua per mezzo di una pipetta Pasteur, in seguito si scatta una foto mantenendo l'obiettivo ortogonale rispetto al piano della superficie. E' quindi possibile attraverso software di postproduzione quotare l'angolo risultante.

Dopo aver irraggiato per un lasso di tempo arbitrario la goccia si scatta una seconda foto, post irraggiamento che andrà a descrivere il comportamento fotoindotto.

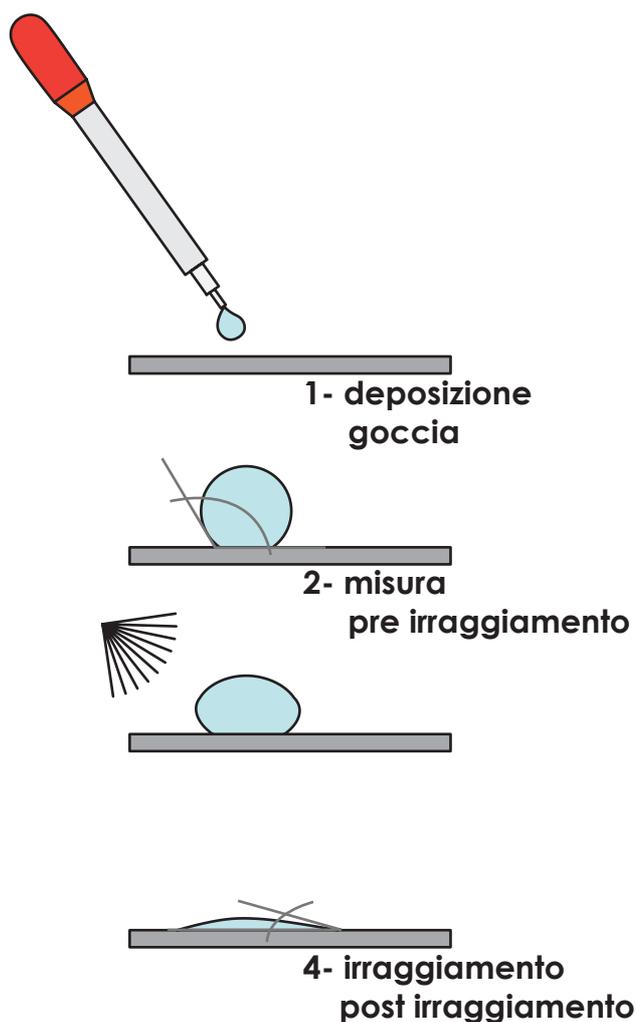


fig. 6.1 Procedura angolo di contatto

6.2.2 degradazione di rodamina B

Questa tipologia di prova in laboratorio permette di osservare, in condizioni accelerate, il comportamento del trattamento autopulente depositato. La soluzione di rodamina B, un colorante e tracciante usato in istologia, preparata nelle proporzioni adeguate, simulerà l'azione dello sporco sulla superficie.

Per prima cosa si rilevano le coordinate colorimetriche del colore originale in maniera da avere un termine di paragone.

Quindi, sempre per mezzo di una pipetta, si deposita il quantitativo scelto di soluzione di rodamina B e ne si attenderà l'esiccamento.

Una volta raggiunto si procede ad irraggiare il campione e, ad intervalli temporali prestabiliti, si monitora la situazione colorimetrica.

Calcolando i ΔE progressivi si ottiene un riscontro oggettivo sull'efficacia del trattamento. Quanto più velocemente il ΔE si avvicinerà allo 0, tanto più il trattamento sarà stato performante.

Naturalmente fattori come la porosità del substrato e la composizione chimica di quest'ultimo possono influire in maniera più o meno rilevante sulla velocità di degradazione.

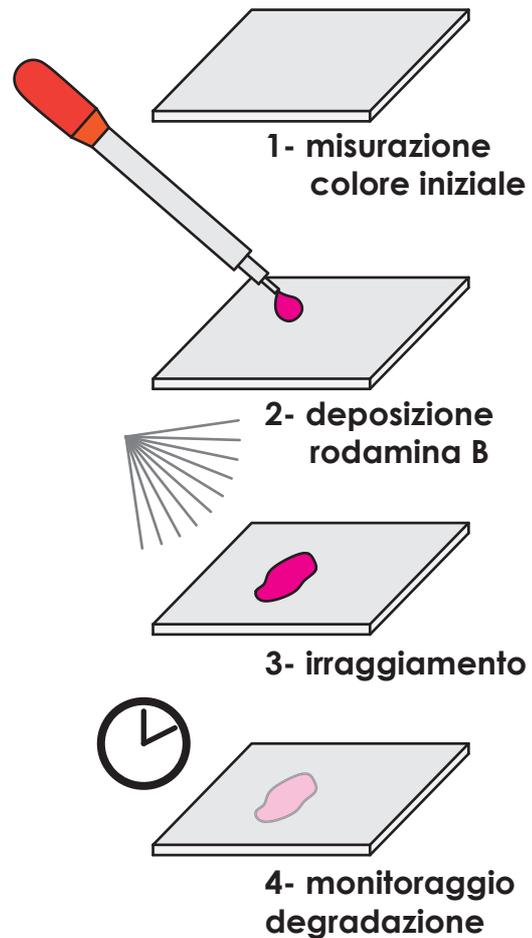


fig. 6.2 Procedura degradazione rodamina B

6.2.3 Prove in esterno

Questo tipo di test consente di osservare il comportamento del trattamento in condizioni applicative, ossia esposto agli agenti atmosferici e a quelli inquinanti.

Si tratta, essendo svolto in condizioni reali e non accelerate, naturalmente di un test a lungo termine i cui intervalli di misura non saranno più orari, ma bensì settimanali se non addirittura mensili.

Anche in questo caso si effettua una misura iniziale in seguito alla quale i campioni verranno esposti.

Dunque si provvede, sulla base temporale scelta, ad effettuare le misurazioni con lo spettrofotometro. Durante questa operazione bisognerà prestare attenzione all'effettiva asciuttezza del campione infatti, una superficie ancora umida potrebbe alterare i valori mostrando livelli di pulizia non corrispondenti alla realtà. Sempre in maniera da ottenere misure attendibili, queste sono effettuate su cinque differenti punti per ciascun trattamento. In questo modo è ridotta al minimo l'eventualità di un errore sperimentale.

Una volta scaricati i dati, si passa alla rielaborazione e all'osservazione. In virtù dei risultati si può decidere se allungare l'intervallo di misura o se proseguire con il medesimo.

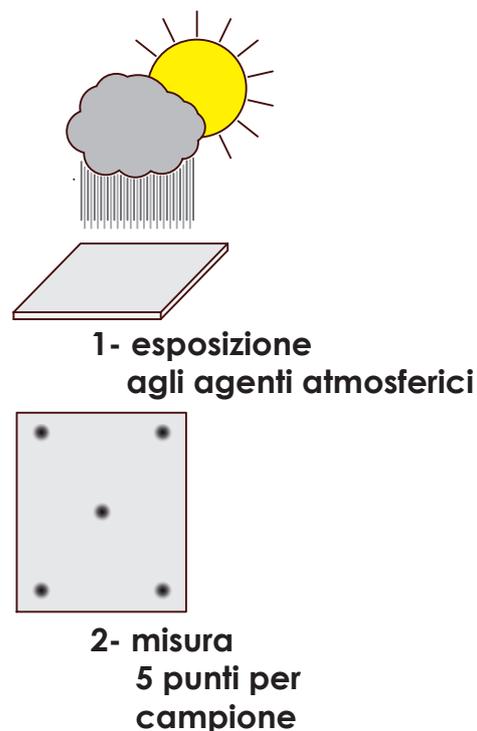


fig. 6.3 Procedura misurazione in esterno

Poiché i materiali sono stati completamente esposti agli agenti atmosferici, `è interessante (e necessario) avere a disposizione i dati riguardanti la piovosità durante i mesi di esposizione. Questo aiuta a comprendere eventuali oscillazioni dello sporcamento dei campioni per via dell'azione della pioggia. Per questo motivo si riporteranno in seguito i dati raccolti da ARPA Lombardia (Azienda Regionale per la Protezione dell'Ambiente) relativi alla stazione di Milano Lambrate).^[1]

¹ http://www.arpalombardia.it/arpa_splash/splash.asp

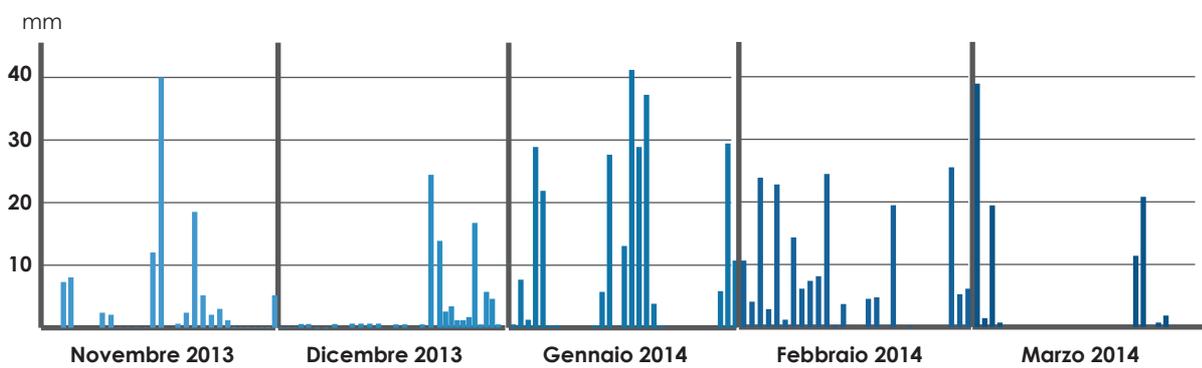


Fig. 6.4 Dati piovosità ARPA (11/2013- 3-2014) stazione di Lambrate

PROVE SPERIMENTALI

7. Misurazione finale primo ciclo di test in esterno Mancinelli

I campioni esposti dal 5 settembre 2012 sul tetto del dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano sito in via Mancinelli hanno subito una misurazione finale il 6 novembre 2013.

In questa maniera, dopo aver analizzato i risultati, si è notato che solo alcuni materiali hanno presentato dati significativi dimostrando l'efficacia dei trattamenti. Si andrà qui di seguito a riassumere il processo sperimentale effettuato e ad evidenziare i risultati denotati: quelli significanti in maniera quantitativa, mentre gli altri in maniera qualitativa.

Disposizione campioni e trattamenti

Ogni campione, esposto sia a nord che a sud, è stato trattato con quattro differenti soluzioni depositate secondo l'ordine in fig. 4.1. La parte di destra, contrassegnata con NT (non trattato) funge da termine di paragone.

tiO ₂	SiO ₂ sol2	NT
TiO ₂ + SiO ₂	SiO ₂ sol 1	

fig.7.1 disposizione trattamenti

- ACM-alpolic/fr
- Faveton bersal
- Fluorcoat S.051
- arancio laminam 7
- terracotta chiara
- cotto RBD
- granito Balmoral
- C002 natural satin
- Lexan 9030

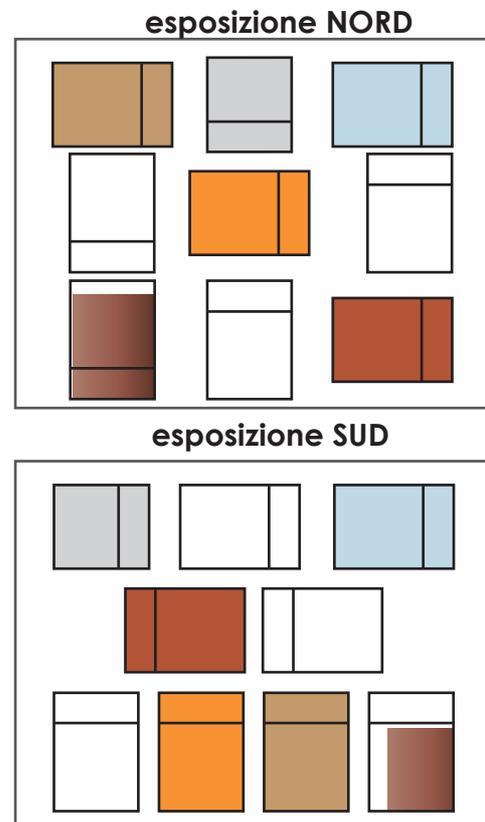


fig.7.2 esposizione sul tetto

risultati	
 Faveton Bersal	Anche se si tratta di un campione bianco, non vi sono effetti visibili dell'efficacia dei trattamenti. Forse a causa della porosità
 Arancio Laminam 7	Non ci sono differenze di valore tra i diversi trattamenti. L'ultima misurazione presenta ΔE bassi forse a causa dell'intensa pioggia.
 terracotta chiara	Non si evidenziano differenze di valore tra i vari trattamenti e non vi sono neppure effetti visibili
 cotto RDB	I ΔE sono molto bassi in tutti i casi probabilmente per l'elevata porosità del materiale
 granito Balmoral	I dati sono molto eterogenei e difficili da commentare; probabilmente a causa del pattern irregolare.
 COO2 natural satin	I trattamenti non hanno alcun effetto. Le aree non trattate mostrano ΔE minori rispetto a quelle sol gellate. Probabilmente a causa della superficie graffiata del materiale.
 Lexan 9030	Tutti i trattamenti mostrano alti coefficienti di sporramento.

Tab.7.1- schema riassuntivo campioni non significativi.

In tabella sono stati esposti a livello qualitativo i comportamenti, poco significativi, dei trattamenti sui campioni elencati.

Di seguito si andrà a presentare in maniera più puntuale l'analisi delle performance su due tipologie di campioni, Fluorcoat S.051 e Alpolic/fr*, che invece, sul lungo periodo, hanno evidenziato risultati sperimentali di un certo interesse.

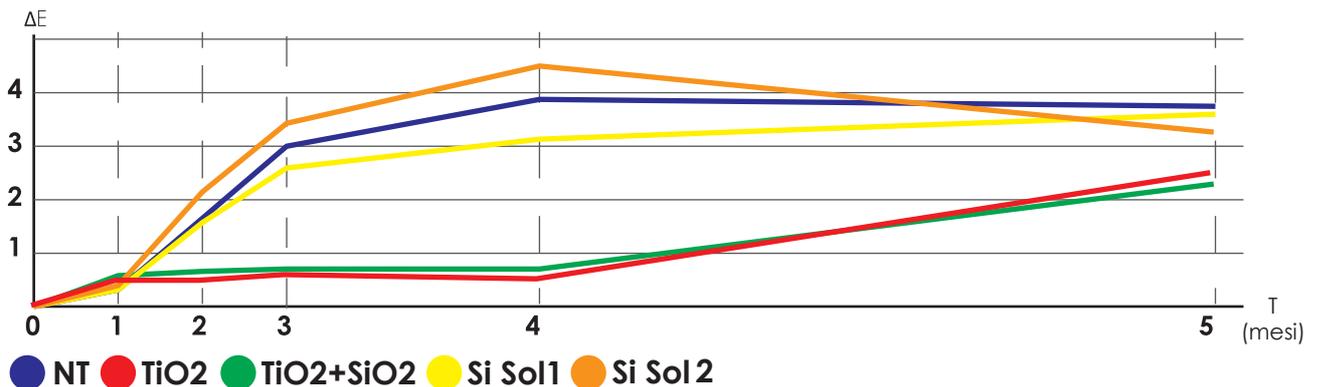
Si forniranno i valori dei parametri L^* , a^* , b^* ottenuti ad ogni misurazione e si riassumerà il comportamento dei trattamenti all'interno di un grafico che evidenzierà i differenti livelli di ΔE^* .

7.1 Fluorcoat S.051 esposizione sud

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0	96,25	96,19	96,09	96,24	96,32	-0,76	-0,73	-0,70	-0,73	-0,78	2,35	2,66	2,74	2,56	2,42
T1	95,86	96,21	96,29	95,95	95,88	-0,71	-0,68	-0,75	-0,78	-0,71	2,30	2,22	2,22	2,13	2,32
T2	94,51	96,22	96,10	94,26	94,65	-0,63	-0,70	-0,72	-0,61	-0,59	2,24	2,11	1,99	2,48	2,48
T3	93,22	96,09	95,64	92,86	93,62	-0,40	-0,61	-0,57	-0,39	-0,43	2,93	2,07	2,25	2,91	2,88
T4	92,48	96,07	95,62	92,00	93,22	-0,34	-0,61	-0,58	-0,32	-0,40	3,29	2,12	2,34	3,34	3,09
T5	93,88	94,99	94,91	93,79	94,38	-0,57	-0,68	-0,65	-0,53	-0,63	3,83	3,48	3,54	3,89	3,69

Tab.7.2- coord. L* a* b*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD

Variazione di colore ΔE^*



Graf.7.1- ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD

misurazione	ΔE^*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0 5set 2012	0	0	0	0	0
T1 4 ott 2012	0,40	0,44	0,56	0,52	0,46
T2 13 nov 2012	1,75	0,56	0,75	1,98	1,69
T3 12 dic 2012	3,11	0,61	0,68	3,42	2,76
T4 1 mar 2013	3,91	0,57	0,63	4,32	3,20
T5 6 nov 2013	2,81	1,45	1,43	2,79	2,33

Tab.7.3- ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD

Dal grafico 7.1 si può notare come i trattamenti a base di biossido di titanio, già dai primi mesi, abbiano evidenziato livelli eccellenti di autopulizia.

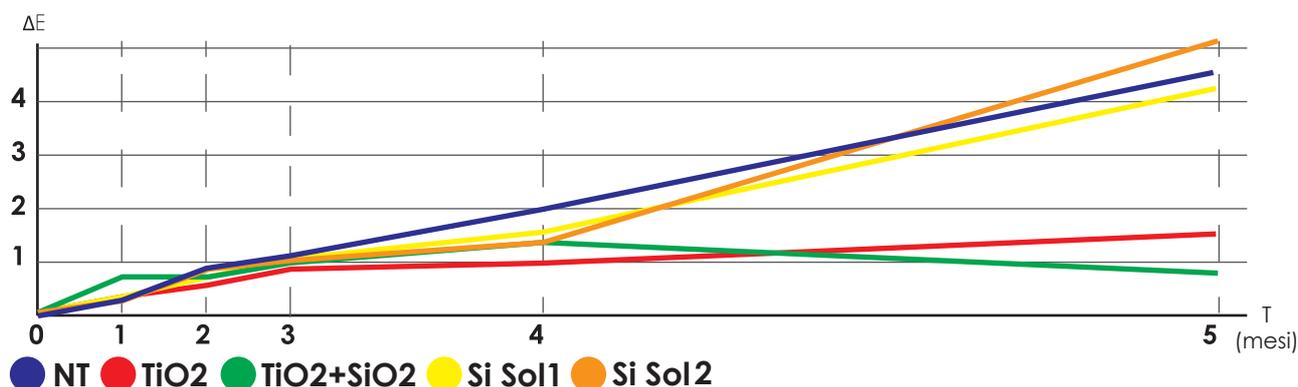
Il valore più elevato nel T5 potrebbe essere dovuto alla scarsa quantità di piogge durante la stagione estive e al conseguente accumulo di sporco.

7.2 Fluorcoat S.051 esposizione nord

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0	96,25	96,19	96,09	96,24	96,32	-0,76	-0,73	-0,70	-0,73	-0,78	2,35	2,66	2,74	2,56	2,42
T1	96,45	96,29	96,37	96,39	96,34	-0,76	-0,69	-0,69	-0,72	-0,70	1,84	2,26	2,15	2,09	2,18
T2	95,30	95,60	95,26	95,53	95,54	-0,59	-0,65	-0,60	-0,61	-0,61	2,62	2,57	2,64	2,56	2,55
T3	95,10	95,39	95,40	95,36	95,26	-0,53	-0,57	-0,55	-0,55	-0,53	2,74	2,69	2,76	2,68	2,82
T4	94,17	95,31	94,9	95,05	94,64	-0,48	-0,61	-0,57	-0,58	-0,55	2,90	2,62	2,84	2,80	2,74
T5	93,03	96,27	96,20	93,05	92,64	-0,45	-0,73	-0,76	-0,46	-0,42	3,93	2,77	3,13	4,02	4,03

Tab. 7.4- Coord. L* a* b*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione NORD

Variazione di colore ΔE*



Graf.7.2- ΔE*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione NORD

misurazione	ΔE*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0 5 set 2012	0	0	0	0	0
T1 4 ott 2012	0,55	0,42	0,66	0,50	0,26
T2 13 nov 2012	1,01	0,60	0,85	0,72	0,81
T3 12 dic 2012	1,24	0,81	0,71	0,90	1,16
T4 1 mar 2013	2,17	0,89	1,21	1,22	1,73
T5 6 nov 2013	3,61	0,14	0,41	3,52	4,03

Tab.7.5- ΔE*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD

Anche in questo caso l'efficacia dei trattamenti al biossido di titanio risulta evidente.

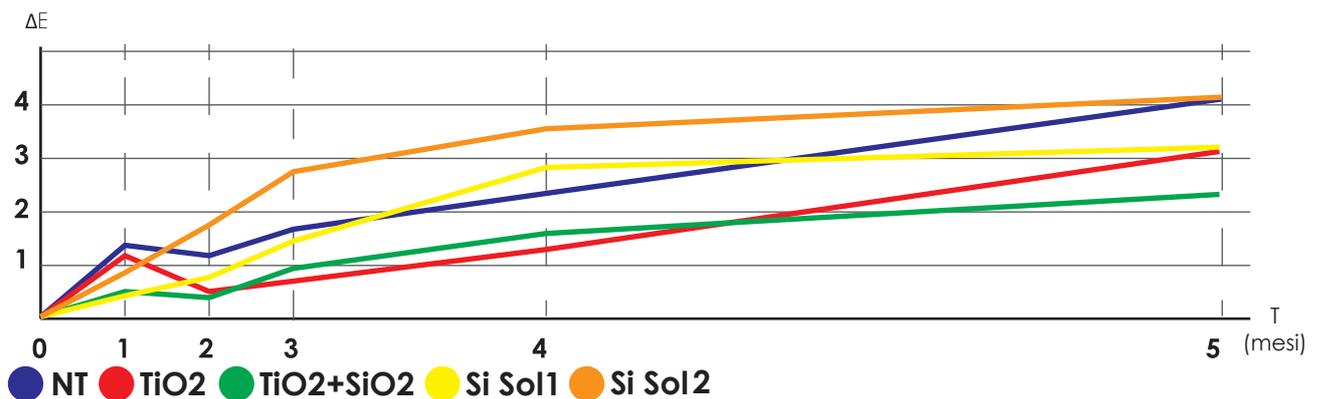
La stagione estiva ha sottolineato le differenti tendenze: i campioni trattati con TiO₂ mantengono il loro livello di pulizia mentre gli altri, a base di SiO₂, accumulano sporco in maniera simile al non trattato.

7.3 ACM alpolic/fr esposizione sud

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0	94,33	94,07	93,98	94,34	94,31	-0,92	-0,86	-0,89	-0,91	-0,89	1,59	2,00	1,85	1,53	1,70
T1	93,82	91,91	94,39	93,63	93,78	-0,88	-0,86	-0,97	-0,83	-0,88	1,92	1,75	1,44	2,12	1,83
T2	93,03	93,62	93,71	92,54	93,11	-0,81	-0,83	-0,87	-0,75	-0,83	1,86	1,69	1,57	2,01	1,65
T3	92,66	93,34	92,69	91,62	92,42	-0,72	-0,76	-0,77	-0,62	-0,72	1,88	1,76	1,57	2,14	1,83
T4	92,24	92,88	91,93	91,15	90,52	-0,70	-0,73	-0,72	-0,59	-0,62	2,16	1,94	2,07	2,52	2,29
T5	90,79	91,27	92,06	91,15	90,82	-0,69	-0,80	-0,78	-0,71	-0,72	2,36	1,89	2,00	2,28	2,25

Tab. 7.6- coord. L* a* b*, ACM alpolic/fr , esposizione SUD

Variazione di colore ΔE*



Graf. 7.3- ΔE*, ACM alpolic/fr , esposizione SUD

misurazione	ΔE*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0 5 set 2012	0	0	0	0	0
T1 4 ott 2012	0,61	2,18	0,58	0,92	0,55
T2 13 nov 2012	1,33	0,55	0,39	1,87	1,20
T3 12 dic 2012	1,70	0,78	1,32	2,80	1,90
T4 1 mar 2013	2,18	1,20	2,07	3,35	3,85
T5 6 mar 2013	3,63	2,80	1,93	3,28	3,54

I trattamenti a base di biossido di silicio continuano ad evidenziare alti ΔE*.

Il più performante risulta essere il composito TiO₂+ SiO₂, mentre il TiO₂ in questo caso mostra comportamenti simili ai SiO₂.

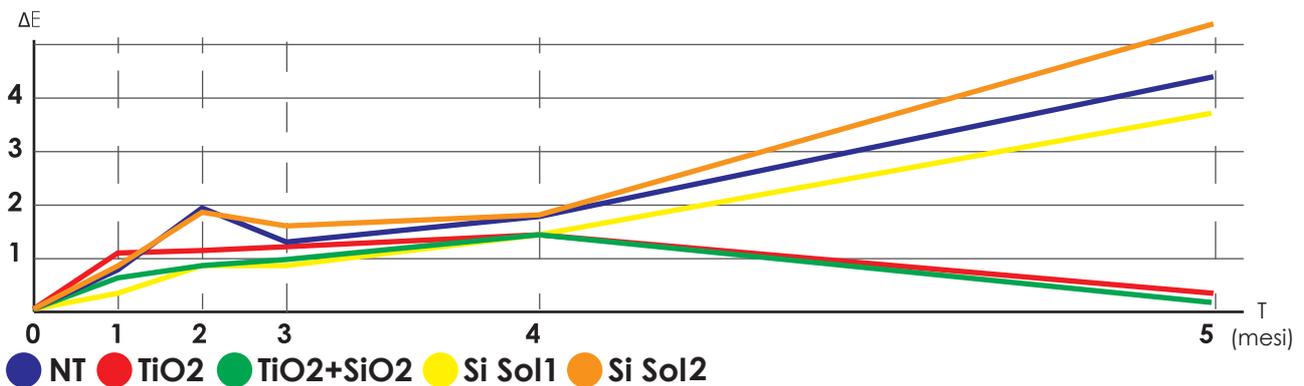
Tab 7.7- ΔE*, ACM alpolic/fr , esposizione SUD

7.4 ACM alpolic/fr esposizione nord

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0	94,33	94,07	93,98	94,34	94,31	-0,92	-0,86	-0,89	-0,91	-0,89	1,59	2,00	1,85	1,53	1,70
T1	93,98	93,78	93,80	93,75	93,75	-1,01	-0,10	-0,96	-1,01	-0,96	0,98	1,12	1,41	1,02	1,27
T2	93,02	93,16	93,12	93,02	92,97	-0,91	-0,94	-0,91	-0,92	-0,89	1,45	1,4	1,56	1,5	1,59
T3	93,05	93,01	93,15	92,87	92,92	-0,88	-0,90	-0,89	-0,89	-0,88	1,37	1,36	1,45	1,39	1,49
T4	92,53	92,69	92,57	92,48	92,35	-0,84	-0,89	-0,84	-0,88	-0,84	1,72	1,45	1,77	1,48	1,77
T5	90,60	94,17	94,14	90,86	89,82	-0,55	-0,86	-0,88	-0,57	-0,46	2,98	1,82	1,81	2,80	3,16

Tab. 7.8- coord. L* a* b*, ACM alpolic/fr , esposizione NORD

Variazione di colore ΔE^*



Graf. 7.4- ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione NORD

misurazione	ΔE^*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	SiO ₂ sol1	SiO ₂ sol2
T0 5 set 2012	0	0	0	0	0
T1 4 ott 2012	0,72	0,93	0,49	0,78	0,71
T2 13 nov 2012	1,32	1,09	0,91	1,32	1,35
T3 12 dic 2012	1,30	1,24	0,92	1,47	1,41
T4 1 mar 2013	1,81	1,49	1,41	1,85	1,97
T5 6 nov 2013	4,00	0,21	0,17	3,72	4,75

Tab. 7.9- ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione NORD

La differenza di comportamento tra i trattamenti a base di TiO₂ e quelli a base di SiO₂ è in questo caso netta.

Al T5 i ΔE^* di TiO₂ e TiO₂+SiO₂ mostrano valori molto prossimi allo zero evidenziando una performance autopulente molto elevata.

8. Secondo ciclo di test

Visti i risultati ottenuti su Fluorcoat S.051 e Alpolic/fr* si è deciso di proseguire le sperimentazioni per testarne la durabilità e la resistenza ai lavaggi.

Lavati e non

Nello specifico si è scelto di non lavare i campioni esposti a nord per continuare a studiarne l'evoluzione dello sporramento.

I campioni esposti a sud, i cui risultati sono in ogni caso da considerarsi discreti, sono stati lavati con acqua del rubinetto, detergente per le mani rimosso dalla superficie con un tergivetro.

In seguito a questi passaggi tutti e quattro i campioni sono stati nuovamente esposti all'esterno, tutti e quattro a nord.

I dati mostrati nelle seguenti pagine utilizzeranno come T0, in maniera da analizzare il comportamento nell'ultimo periodo sui campioni, le misure prese all'inizio del secondo ciclo di test, 6 novembre 2013 (graf. 8.1).

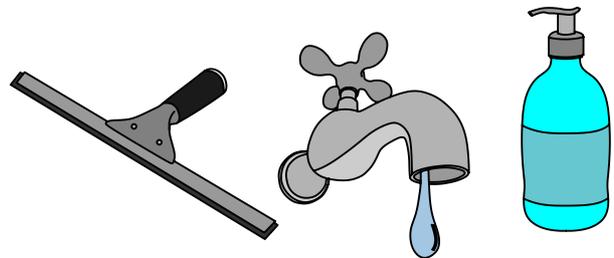


Fig.8.1- kit di lavaggio campioni

esposizione nord

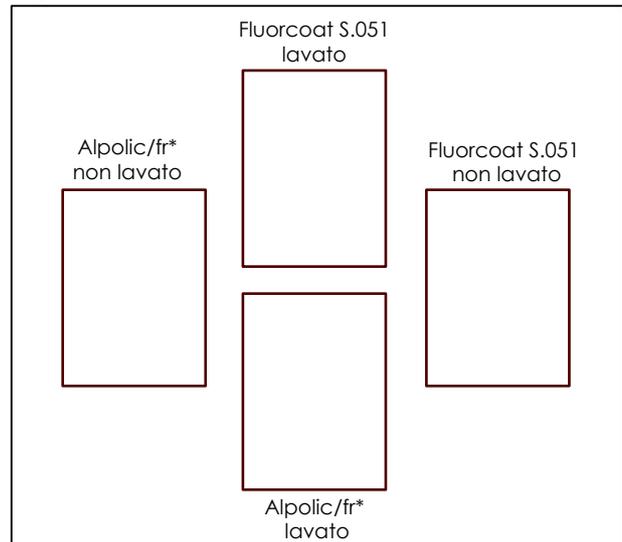
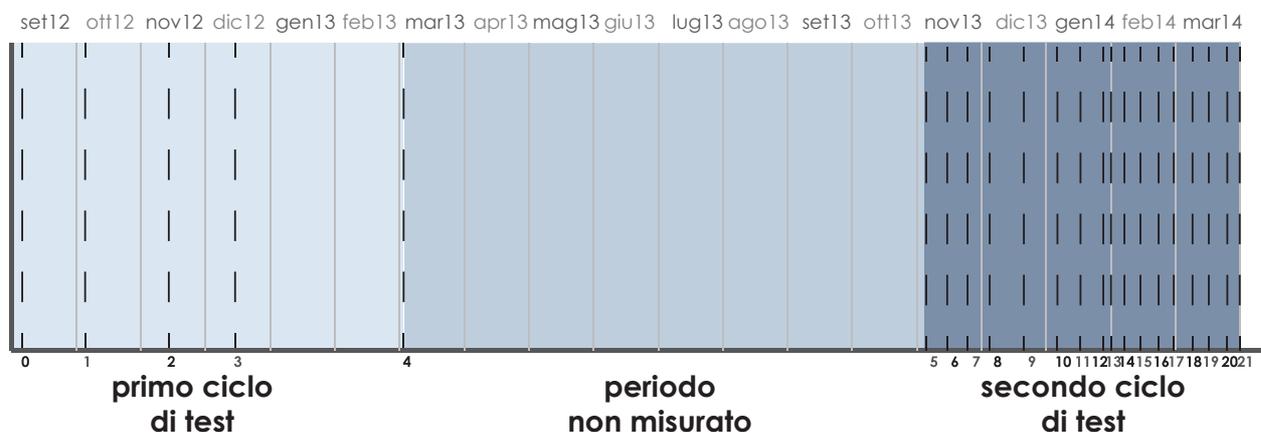


Fig. 8.2- esposizione campioni secondo ciclo



Graf.8.1- linea temporale esposizione campioni

8.1 Analisi durabilità

8.1.1 Fluorcoat S.051 campione non lavato

Verranno raccolti in tabella 8.1 i dati misurati nella somma dei due cicli di test, in maniera da verificare (grafico 8.2) quantitativamente, la durabilità dei trattamenti depositati.



Fig. 8.3- Fluorcoat S.051 campione non lavato

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2
T0	96,25	96,19	96,09	96,24	96,32	-0,76	-0,73	-0,70	-0,73	-0,78	2,35	2,66	2,74	2,56	2,42
T1	96,45	96,29	96,37	96,39	96,34	-0,76	-0,69	-0,69	-0,72	-0,70	1,84	2,26	2,15	2,09	2,18
T2	95,30	95,60	95,26	95,53	95,54	-0,59	-0,65	-0,60	-0,61	-0,61	2,62	2,57	2,64	2,56	2,55
T3	95,10	95,39	95,40	95,36	95,26	-0,53	-0,57	-0,55	-0,55	-0,53	2,74	2,69	2,76	2,68	2,82
T4	94,17	95,31	94,90	95,05	94,64	-0,48	-0,61	-0,57	-0,58	-0,55	2,90	2,62	2,84	2,80	2,74
T5	93,03	96,27	96,20	93,05	92,64	-0,45	-0,73	-0,76	-0,46	-0,42	3,93	2,77	3,13	4,02	4,03
T6	92,21	96,04	95,91	92,83	92,50	-0,40	-0,68	-0,71	-0,41	-0,40	3,76	2,59	2,9	3,85	3,92
T7	92,67	95,69	95,91	92,45	92,8	-0,45	-0,72	-0,77	-0,43	-0,44	3,91	2,61	2,92	3,96	3,83
T8	92,10	95,91	95,82	92,44	92,13	-0,30	-0,64	-0,66	-0,32	-0,31	4,05	2,59	2,85	3,94	3,98
T9	92,60	95,95	95,81	92,37	92,64	-0,46	-0,75	-0,74	-0,43	-0,44	3,93	2,73	2,94	4,02	3,96
T10	92,00	95,75	95,75	91,98	93,11	-0,38	-0,69	-0,70	-0,40	-0,46	4,11	2,64	2,91	4,05	3,68
T11	92,56	96,01	95,93	92,35	93,49	-0,47	-0,76	-0,79	-0,46	-0,53	4,05	2,77	2,90	4,11	3,76
T12	92,08	95,67	95,70	92,63	93,46	-0,39	-0,68	-0,70	-0,42	-0,49	4,17	2,59	2,89	3,97	3,68
T13	92,75	95,95	95,87	92,38	93,96	-0,52	-0,77	-0,78	-0,47	-0,57	4,05	2,61	2,84	4,06	3,58
T14	92,39	95,82	95,79	92,93	94,17	-0,48	-0,75	-0,72	-0,47	-0,63	4,11	2,63	2,84	3,89	3,40
T15	92,46	96,04	95,79	92,57	94,10	-0,47	-0,74	-0,76	-0,48	-0,58	4,09	2,65	2,94	4,05	3,58
T16	92,57	95,84	95,68	92,45	93,22	-0,44	-0,69	-0,69	-0,41	-0,48	4,05	2,66	2,88	4,05	3,71
T17	92,62	95,71	95,79	92,99	94,32	-0,47	-0,74	-0,75	-0,49	-0,60	4,10	2,78	2,86	3,98	3,54
T18	92,27	95,82	95,82	92,93	94,06	-0,39	-0,65	-0,67	-0,44	-0,54	3,98	2,58	2,73	3,83	3,45
T19	92,28	95,91	95,76	92,90	94,06	-0,39	-0,64	-0,65	-0,42	-0,53	4,00	2,59	2,86	3,99	3,49
T20	93,30	95,89	95,95	93,09	94,32	-0,43	-0,63	-0,65	-0,41	-0,53	3,61	2,50	2,69	3,75	3,31
T21	92,46	96,02	95,96	93,22	94,06	-0,41	-0,68	-0,67	-0,46	-0,55	3,95	2,57	2,79	3,89	3,39

Tab.8.1- coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)

Variazione di colore ΔE^*



Graf.8.2- ΔE^* Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)

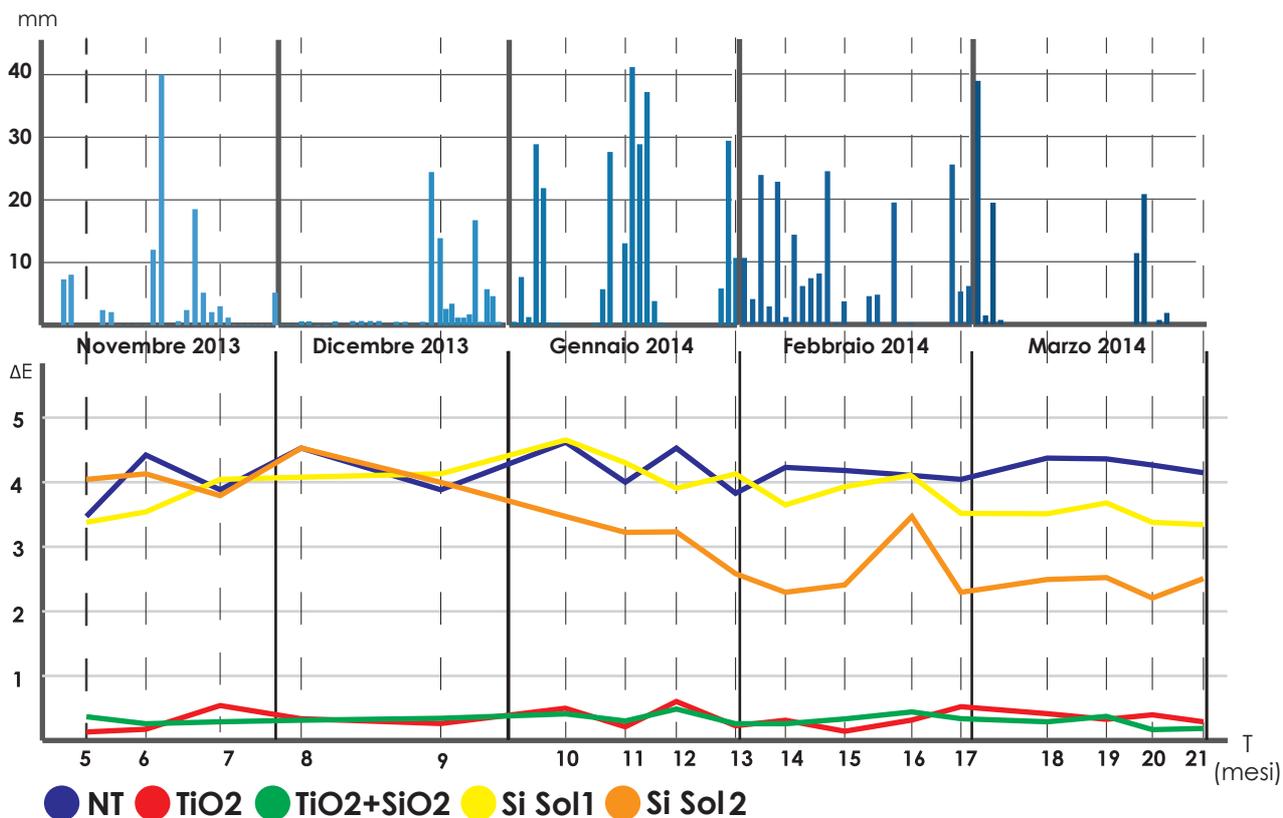
misurazione	ΔE^*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2
T0 5 set 2012	0	0	0	0	0
T1 4 ott 2012	0,55	0,42	0,66	0,50	0,26
T2 13 nov 2012	1,01	0,60	0,85	0,72	0,81
T3 12 dic 2012	1,24	0,81	0,71	0,90	1,16
T4 1 mar 2013	2,17	0,89	1,21	1,22	1,73
T5 6 nov 2013	3,61	0,14	0,41	3,52	4,03
T6 13 nov 2013	4,30	0,17	0,24	3,66	4,12
T7 22 nov 2013	3,92	0,50	0,26	4,05	3,81
T8 4 dic 2013	4,51	0,30	0,30	4,06	4,50
T9 20 dic 2013	3,99	0,25	0,35	4,14	4,01
T10 8 gen 2014	4,62	0,44	0,38	4,53	3,47
T11 16 gen 2014	4,08	0,21	0,25	4,19	3,14
T12 23 gen 2014	4,57	0,52	0,43	3,89	3,13
T13 31 gen 2014	3,90	0,25	0,25	4,15	2,64
T14 6 feb 2014	4,26	0,37	0,32	3,57	2,37
T15 13 feb 2014	4,19	0,14	0,36	3,97	2,52
T16 21 feb 2014	4,07	0,35	0,44	4,08	3,37
T17 27 feb 2014	4,05	0,50	0,33	3,55	2,30
T18 10 mar 2014	4,32	0,39	0,28	3,55	2,50
T19 18 mar 2014	4,31	0,30	0,36	3,64	2,52
T20 24 mar 2014	3,23	0,36	0,16	3,38	2,20
T21 31 mar 2014	4,13	0,19	0,14	3,31	2,47

Tab.8.2- ΔE^* Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)

Entrambi i trattamenti a base di biossido di titanio evidenziano performance autopulenti di altissimo livello (fig. 8.3) mantenendo in maniera costante per tutta la durata del test un valore di ΔE^* inferiore ad 1.

Interessante risulta il comportamento di Si SOL2 che, a differenza dell'altro trattamento a base di silicio, ha quasi dimezzato (4,50 al T8, 2,47 al T21) il valore del suo ΔE^* .

Influenza precipitazioni



Graf. 8.3- Fluorcoat S.051 campione non lavato, ΔE^{*+} influenza delle precipitazioni, (6 nov 2013)

Il grafico 8.3 mette in evidenza che i campioni trattati con TiO_2 mantengono un livello di prestazioni elevato indipendente dalla copiosità e frequenza delle precipitazioni scostandosi di valori minimi rispetto alla media.

Al contrario si nota, soprattutto in corrispondenza degli eventi piovosi della prima metà del mese di febbraio, un rilevante aumento dell'efficacia del trattamento Si SOL2.

8.1.2 ACM- Alpolic/fr* campione non lavato

In tabella 8.3 sono riportati i dati relativi alle misurazioni effettuate durante i mesi di esposizione sul campione di alluminio composito.

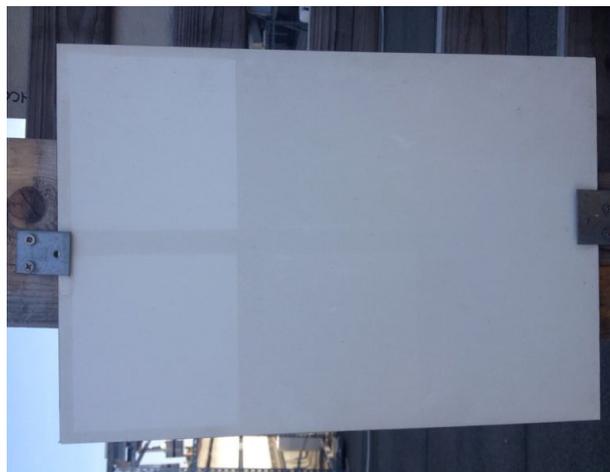


Fig. 8.4- Alluminio composito ACM- Alpolic/fr* campione non lavato (T21).

	L*					a*					b*				
	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂	TiO ₂ SiO ₂	Si Sol1	Si Sol2
T0	94,33	94,07	93,98	94,34	94,31	-0,92	-0,86	-0,89	-0,91	-0,89	1,59	2,00	1,85	1,53	1,70
T1	93,98	93,78	93,80	93,75	93,75	-1,01	-0,10	-0,96	-1,01	-0,96	0,98	1,12	1,41	1,02	1,27
T2	93,02	93,16	93,12	93,02	92,97	-0,91	-0,94	-0,91	-0,92	-0,89	1,45	1,40	1,56	1,50	1,59
T3	93,05	93,01	93,15	92,87	92,92	-0,88	-0,90	-0,89	-0,89	-0,88	1,37	1,36	1,45	1,39	1,49
T4	92,53	92,69	92,57	92,48	92,35	-0,84	-0,89	-0,84	-0,88	-0,84	1,72	1,45	1,77	1,48	1,77
T5	90,60	94,17	94,14	90,86	89,82	-0,55	-0,86	-0,88	-0,57	-0,46	2,98	1,82	1,81	2,80	3,16
T6	90,21	93,24	92,19	90,30	89,56	-0,54	-0,82	-0,83	-0,56	-0,46	2,98	1,83	1,76	2,80	3,08
T7	90,28	93,88	93,85	90,59	89,60	-0,54	-0,84	-0,86	-0,56	-0,45	2,94	1,77	1,77	2,79	3,19
T8	89,95	92,89	93,69	90,34	89,36	-0,48	-0,81	-0,85	-0,51	-0,42	2,96	1,81	1,77	2,83	3,20
T9	89,78	93,73	93,61	90,11	89,33	-0,49	-0,85	-0,87	-0,53	-0,44	3,15	1,91	1,90	2,99	3,28
T10	89,07	93,62	93,45	90,00	89,30	-0,45	-0,80	-0,82	-0,50	-0,42	3,09	1,77	1,83	2,92	3,25
T11	89,82	93,62	93,51	90,13	89,42	-0,49	-0,82	-0,84	-0,53	-0,44	3,12	1,79	1,78	2,94	3,26
T12	89,54	93,31	93,28	90,15	89,13	-0,46	-0,76	-0,80	-0,52	-0,41	3,11	1,79	1,85	2,88	3,22
T13	89,87	93,53	93,47	90,12	89,46	-0,51	-0,82	-0,85	-0,52	-0,44	3,07	1,79	1,78	2,96	3,21
T14	89,88	93,68	93,43	90,46	89,44	-0,50	-0,81	-0,82	-0,54	-0,43	3,03	1,72	1,82	2,80	3,21
T15	89,86	93,52	93,35	90,32	89,60	-0,49	-0,82	-0,84	-0,54	-0,46	3,09	1,79	1,86	2,90	3,17
T16	89,56	93,32	93,00	90,24	89,43	-0,47	-0,79	-0,79	-0,53	-0,44	3,18	1,90	2,14	2,90	3,25
T17	89,69	93,39	93,33	90,23	89,49	-0,48	-0,8	-0,84	-0,56	-0,45	3,11	1,83	1,92	2,89	3,22
T18	89,60	93,28	93,22	90,19	89,54	-0,53	-0,80	-0,85	-0,58	-0,51	2,95	1,75	1,82	2,77	2,99
T19	89,30	93,09	92,96	89,90	89,33	-0,44	-0,73	-0,76	-0,48	-0,40	3,41	2,05	2,19	3,25	3,53
T20	89,80	93,43	93,34	90,27	89,66	-0,48	-0,77	-0,80	-0,53	-0,43	3,01	1,73	1,84	2,83	3,10
T21	89,47	93,38	93,28	90,24	89,60	-0,48	-0,79	-0,82	-0,55	-0,47	3,33	1,87	2,04	3,07	3,31

Tab.8.3- coord. L* a* b*, Alluminio composito ACM- Alpolic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)

Variatione di colore ΔE^*



Graf.8.4- ΔE^* Alluminio composito ACM- Alpollic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)

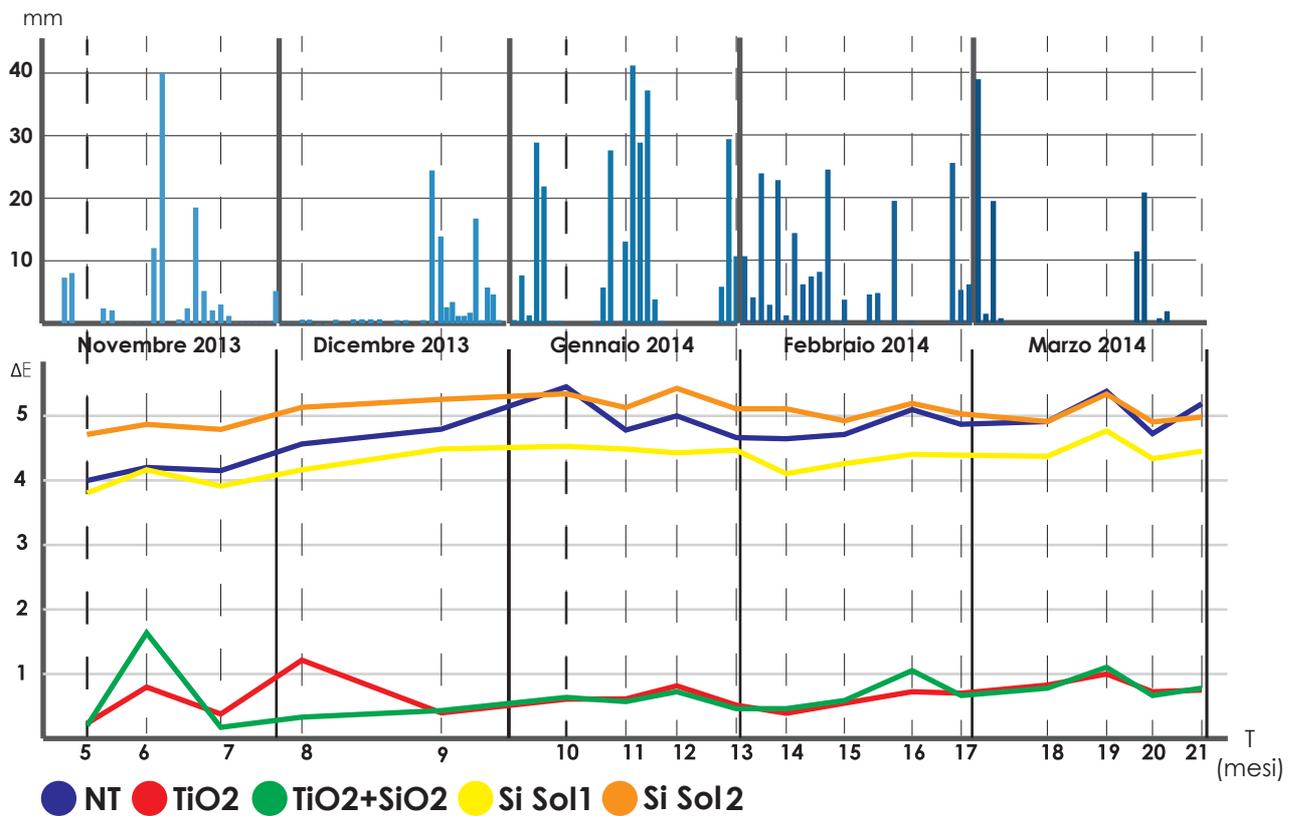
misurazione	ΔE^*				
	NT	TiO ₂	SiO ₂ TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2
T0 5set12	0	0	0	0	0
T1 40tt 12	0,35	0,93	0,49	0,78	0,71
T2 13nov12	1,45	1,09	0,91	1,32	1,35
T3 12dic12	1,29	1,24	0,92	1,47	1,41
T4 1mar12	1,81	1,49	1,41	1,85	1,97
T5 6nov13	4,00	0,21	0,17	3,72	4,75
T6 13nov13	4,36	0,85	1,80	4,25	4,97
T7 22nov13	4,29	0,30	0,16	3,97	4,96
T8 4dic13	4,61	1,20	0,30	4,22	5,20
T9 20dic13	4,83	0,35	0,38	4,48	5,24
T10 8gen14	5,49	0,51	0,54	4,57	5,26
T11 16gen14	4,78	0,50	0,48	4,46	5,15
T12 23gen14	5,05	0,80	0,70	4,42	5,42
T13 31gen14	4,72	0,59	0,51	4,47	5,10
T14 6feb2014	4,70	0,48	0,56	4,09	5,12
T15 13feb2014	4,73	0,59	0,63	4,26	4,96
T16 21feb2014	5,05	0,76	1,02	4,34	5,14
T17 27feb2014	4,90	0,71	0,65	4,34	5,07
T18 10mar2014	4,94	0,83	0,76	4,34	4,96
T19 18mar2014	5,37	0,99	1,08	4,78	5,33
T20 24mar2014	4,77	0,71	0,64	4,29	4,88
T21 31mar2014	5,18	0,71	0,73	4,39	5,00

Come si evince dal grafico 8.4 anche in questo caso i trattamenti a base TiO₂ mostrano elevate performance autopulenti.

Gli altri trattamenti invece evidenziano un progressivo aumento della variazione di colore, denunciando in questa maniera l'aumento dello sporco. Si nota in tab 8.4 che, probabilmente per una saturazione dello sporco, dal T11 in avanti la variazione di colore è risultata molto stabile.

Tab. 8.4- ΔE^* Alluminio composito ACM- Alpollic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)

Influenza precipitazioni



Graf.8.5- Alluminio composito ACM- Alpollic/fr*, campione non lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)

8.2 Analisi resistenza al lavaggio e confronto con campioni non lavati

Nelle pagine seguenti si esporranno i dati raccolti su tutti e quattro i campioni utilizzando come T0 il 6 novembre 2013 (data di lavaggio). In questa maniera si potrà verificare la resistenza al lavaggio e ottenere un confronto riguardo la performance rispetto ai campioni non lavati.

8.2.1 Fluorcoat S.051 campione lavato (6 nov 2013)

In tabella 8.5 si trovano i dati relativi al campione esposto dopo lavaggio.

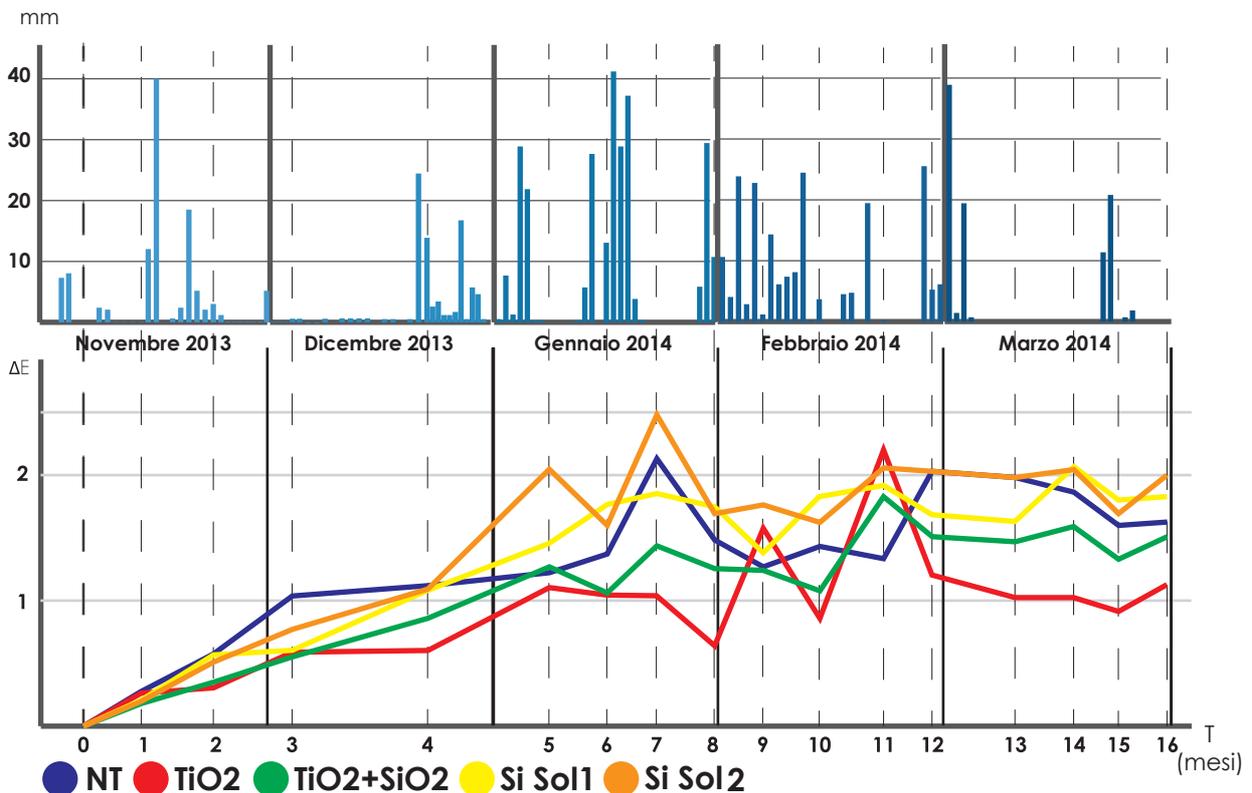


Fig.8.5- Fluorcoat S.051, campione lavato (T16)

	L*					a*					b*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si SOI1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si SOI1	Si Sol2	NT
T0	96,09	96,20	96,04	96,18	96,17	-0,77	-0,8	-0,74	-0,80	-0,78	3,01	2,94	3,13	3,00	3,06
T1	95,94	95,96	95,86	96,00	95,93	-0,68	-0,73	-0,62	-0,72	-0,70	2,90	2,78	3,04	2,85	2,89
T2	95,72	95,90	95,38	95,64	95,60	-0,72	-0,74	-0,66	-0,73	-0,69	2,96	2,83	3,10	2,99	3,02
T3	95,46	95,57	95,41	95,40	95,18	-0,62	-0,66	-0,59	-0,62	-0,60	3,03	2,88	3,00	2,94	3,09
T4	95,19	95,57	95,00	95,13	95,04	-0,69	-0,68	-0,63	-0,67	-0,70	3,13	3,01	3,27	3,16	3,26
T5	94,90	95,09	94,59	94,22	94,93	-0,62	-0,64	-0,57	-0,59	-0,64	3,25	3,03	3,25	3,31	3,20
T6	95,07	95,21	94,3	94,59	94,81	-0,71	-0,70	-0,61	-0,66	-0,70	3,31	3,12	3,54	3,37	3,37
T7	94,72	95,19	94,23	93,89	94,17	-0,64	-0,66	-0,55	-0,56	-0,63	3,34	2,97	3,43	3,55	3,64
T8	94,85	95,52	94,31	94,50	94,68	-0,70	-0,70	-0,61	-0,62	-0,71	3,32	3,01	3,45	3,42	3,47
T9	94,83	94,59	94,63	94,42	94,95	-0,67	-0,66	-0,66	-0,61	-0,71	3,14	3,41	3,25	3,32	3,27
T10	95,12	95,31	94,21	94,6	94,74	-0,68	-0,68	-0,58	-0,66	-0,68	3,33	3,10	3,53	3,38	3,41
T11	94,28	94,12	94,14	94,22	94,81	-0,60	-0,58	-0,58	-0,54	-0,62	3,40	3,62	3,46	3,50	3,28
T12	94,68	95,04	94,42	94,22	94,19	-0,66	-0,67	-0,6	-0,63	-0,63	3,38	3,16	3,40	3,51	3,63
T13	94,69	95,18	94,48	94,23	94,23	-0,59	-0,63	-0,55	-0,56	-0,56	3,28	2,91	3,29	3,35	3,44
T14	94,59	95,19	93,99	94,16	94,38	-0,57	-0,62	-0,48	-0,56	-0,57	3,28	2,96	3,45	3,35	3,35
T15	94,82	95,32	94,30	94,56	94,64	-0,57	-0,60	-0,5	-0,56	-0,55	3,15	2,86	3,29	3,19	3,19
T16	94,64	95,09	94,29	94,21	94,61	-0,58	-0,62	-0,53	-0,56	-0,59	3,25	2,99	3,28	3,26	3,16

Tab.8.5- coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051, campione lavato (6/11/2013)

Variazione di colore ΔE^*



Graf.8.6- Fluorcoat S.051, campione lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)

misurazione	ΔE^*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0 6 nov 13	0	0	0	0	0
T1 13 nov 13	0,21	0,30	0,23	0,25	0,30
T2 22 nov 13	0,38	0,33	0,66	0,55	0,57
T3 4 dic 13	0,65	0,65	0,67	0,80	0,10
T4 20 dic 13	0,91	0,64	1,06	1,07	1,15
T5 8 gen 14	1,22	1,12	1,47	2,00	1,25
T6 16 gen 14	1,07	1,00	1,79	1,64	1,40
T7 23 gen 14	1,41	1,02	1,85	2,37	2,08
T8 31 gen 14	1,28	0,69	1,76	1,74	1,55
T9 6 feb 14	1,27	1,68	1,41	1,80	1,24
T10 13 feb 14	1,03	0,91	1,88	1,63	1,47
T11 21 feb 14	1,86	2,19	1,94	2,04	1,39
T12 27 feb 14	1,46	1,18	1,65	2,03	2,06
T13 10 mar 14	1,43	1,03	1,58	1,99	1,98
T14 18 mar 14	1,54	1,02	2,10	2,06	1,82
T15 24 mar 14	1,29	0,90	1,76	1,65	1,55
T16 31 mar 14	1,48	1,12	1,77	2,00	1,57

Tab. 8.6- ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato (6 nov 2013)

Il comportamento di tutti i trattamenti come si vede nel grafico 8.6, risulta essere molto eterogeneo e non si evidenzia in nessun caso un andamento influenzato dalle precipitazioni.

Anche SiO₂ + TiO₂, tenendo in considerazione il nuovo T0(6nov 2013) evidenzia una scarsa performance autopulente con valori di ΔE^* superiori ad 1 ed in alcuni casi (T11) prossimi a 2.

8.2.2 Fluorcoat S.051 campione non lavato (6/11/2013)

In tabella 8.7 vengono riportati i dati raccolti sul campione Fluorcoat S.051 non lavato dal 6 novembre 2013 in poi.

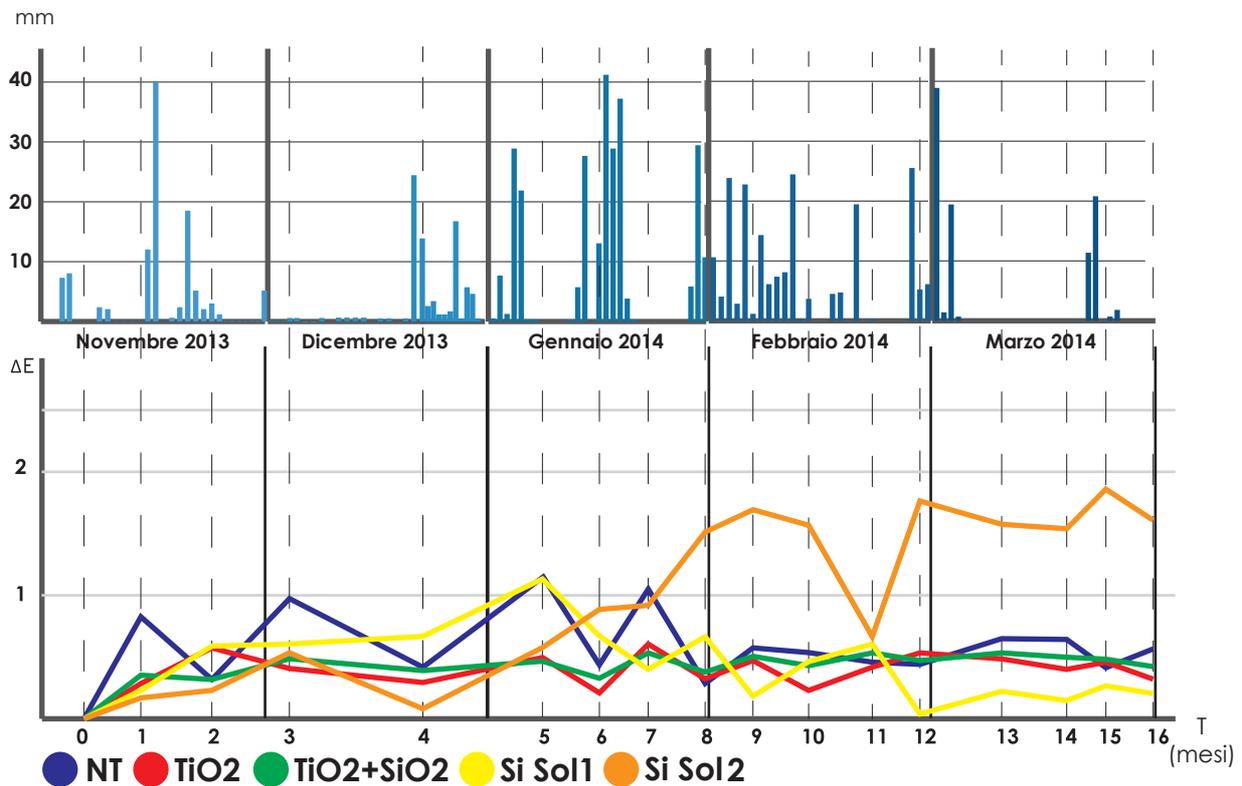
Questo tipo di analisi permetterà sia di poter confrontare su uno stesso periodo di tempo le performance dei campioni lavati e non, sia di osservare il comportamento relativo di ogni singolo trattamento.

Va tenuto conto, per una corretta interpretazione, che i dati esposti, anche quelli riferiti ai campioni non lavati, utilizzano come T0 (misura iniziale) il valore riscontrato sui campioni non ad inizio ciclo (5 settembre 2012) ma dopo il ciclo di lavaggio e seguente nuova esposizione (6 novembre 2013).

	L*					a*					b*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0	96,20	96,27	93,05	92,64	93,03	-0,76	-0,73	-0,46	-0,42	-0,45	3,13	2,77	4,02	4,03	3,93
T1	95,91	96,04	92,83	92,50	92,21	-0,71	-0,68	-0,41	-0,40	-0,40	2,9	2,59	3,85	3,92	3,76
T2	95,91	95,69	92,45	92,8	92,67	-0,77	-0,72	-0,43	-0,44	-0,45	2,92	2,61	3,96	3,83	3,91
T3	95,82	95,91	92,44	92,13	92,10	-0,66	-0,64	-0,32	-0,31	-0,30	2,85	2,59	3,94	3,98	4,05
T4	95,81	95,95	92,37	92,64	92,60	-0,74	-0,75	-0,43	-0,44	-0,46	2,94	2,73	4,02	3,96	3,93
T5	95,75	95,75	91,98	93,11	92,00	-0,70	-0,69	-0,4	-0,46	-0,38	2,91	2,64	4,05	3,68	4,11
T6	95,93	96,01	92,35	93,49	92,56	-0,79	-0,76	-0,46	-0,53	-0,47	2,90	2,77	4,11	3,76	4,05
T7	95,70	95,67	92,63	93,46	92,08	-0,70	-0,68	-0,42	-0,49	-0,39	2,89	2,59	3,97	3,68	4,17
T8	95,87	95,95	92,38	93,96	92,75	-0,78	-0,77	-0,47	-0,57	-0,52	2,84	2,61	4,06	3,58	4,05
T9	95,79	95,82	92,93	94,17	92,39	-0,72	-0,75	-0,47	-0,63	-0,48	2,84	2,63	3,89	3,40	4,11
T10	95,79	96,04	92,57	94,10	92,46	-0,76	-0,74	-0,48	-0,58	-0,47	2,94	2,65	4,05	3,58	4,09
T11	95,68	95,84	92,45	93,22	92,57	-0,69	-0,69	-0,41	-0,48	-0,44	2,88	2,66	4,05	3,71	4,05
T12	95,79	95,71	92,99	94,32	92,62	-0,75	-0,74	-0,49	-0,60	-0,47	2,86	2,78	3,98	3,54	4,10
T13	95,82	95,82	92,93	94,06	92,27	-0,67	-0,65	-0,44	-0,54	-0,39	2,73	2,58	3,83	3,45	3,98
T14	95,76	95,91	92,90	94,06	92,28	-0,65	-0,64	-0,42	-0,53	-0,39	2,86	2,59	3,99	3,49	4,00
T15	95,95	95,89	93,09	94,32	93,30	-0,65	-0,63	-0,41	-0,53	-0,43	2,69	2,50	3,75	3,31	3,61
T16	95,96	96,02	93,22	94,06	92,46	-0,67	-0,68	-0,46	-0,55	-0,41	2,79	2,57	3,89	3,39	3,95

Tab.8.7- coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051, campione non lavato, (6 nov 2013)

Variazione di colore ΔE^*



Graf.8.7- Fluorcoat S.051, campione non lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)

misurazione	ΔE^*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0 6 nov 13	0	0	0	0	0
T1 13 nov 13	0,37	0,29	0,28	0,18	0,84
T2 22 nov 13	0,35	0,60	0,60	0,25	0,35
T3 4 dic 13	0,48	0,41	0,63	0,53	0,94
T4 20 dic 13	0,43	0,32	0,67	0,07	0,42
T5 8 gen 14	0,50	0,53	1,07	0,58	1,04
T6 16 gen 14	0,36	0,25	0,70	0,89	0,49
T7 23 gen 14	0,56	0,63	0,43	0,90	0,98
T8 31 gen 14	0,44	0,36	0,67	1,40	0,30
T9 6 feb 14	0,51	0,47	0,17	1,66	0,66
T10 13 feb 14	0,45	0,25	0,48	1,53	0,59
T11 21 feb 14	0,58	0,44	0,60	0,67	0,47
T12 27 feb 14	0,49	0,56	0,08	1,76	0,44
T13 10 mar 14	0,56	0,49	0,22	1,53	0,76
T14 18 mar 14	0,52	0,41	0,15	1,52	0,75
T15 24 mar 14	0,52	0,48	0,27	1,83	0,42
T16 31 mar 14	0,42	0,32	0,21	1,56	0,57

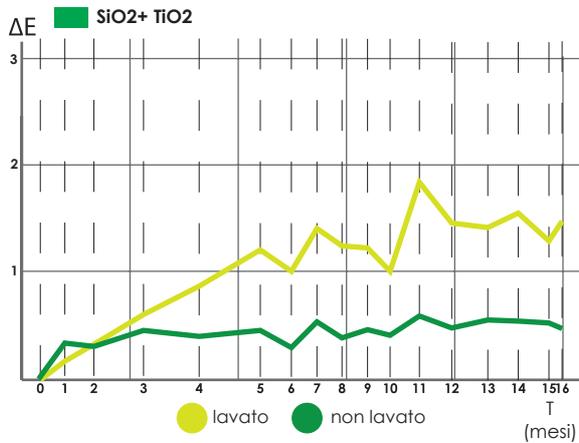
Tab.8.8- ΔE^* Fluorcoat S.051, campione non lavato, (6 nov 2013)

Nel grafico 8.7 è interessante notare che, utilizzando un T0 relativo, si può individuare la tendenza dei trattamenti a sporcarsi in un determinato periodo.

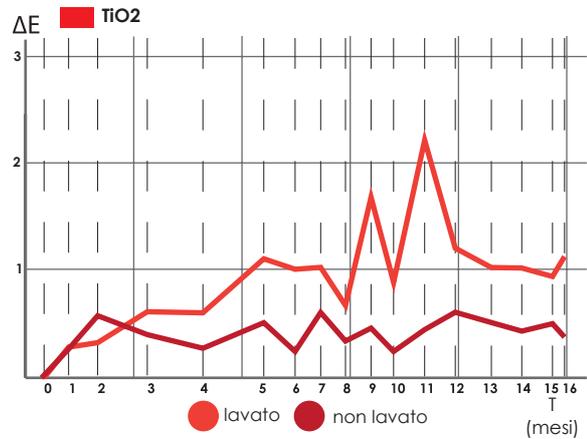
Non si deve in ogni caso interpretare il valore visualizzato come un miglioramento della performance assoluta (graf. 8.2).

I valori in tab.8.8 riconfermano la stabilità della performance dei trattamenti a base di biossido di titanio.

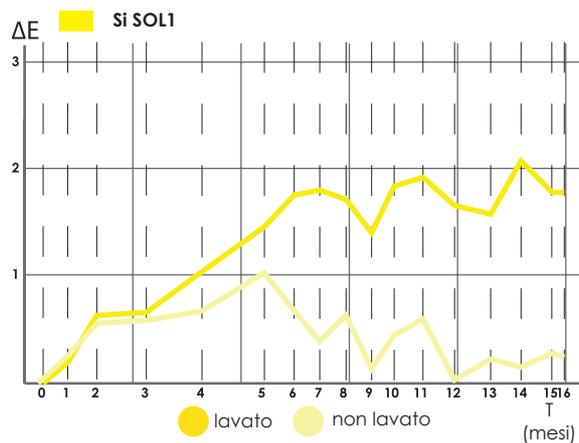
8.2.3 Fluorcoat S.051 confronto lavati/non



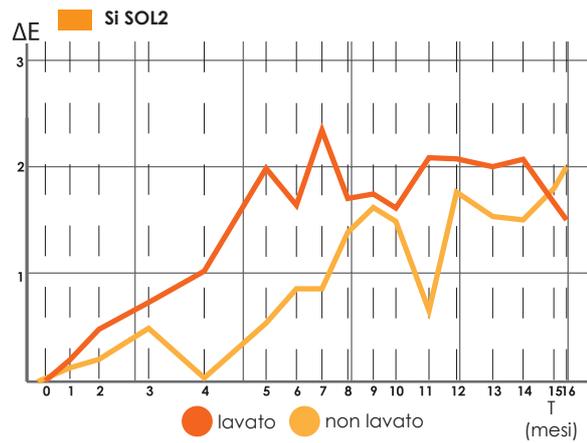
Graf.8.8- cfr. ΔE* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. SiO₂ +TiO₂



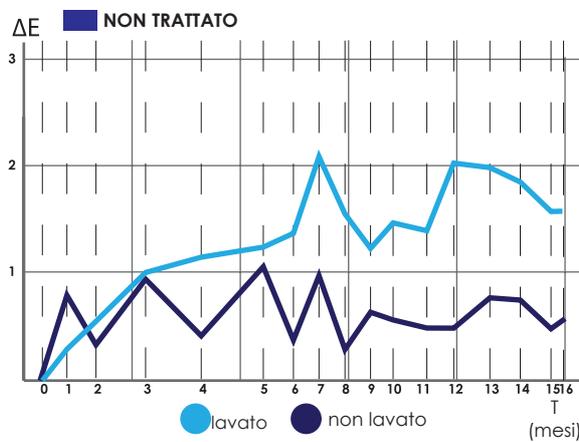
Graf.8.9- cfr. ΔE* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. TiO₂



Graf.8.10- cfr. ΔE* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. Si SOL1



Graf.8.11- cfr. ΔE* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. Si SOL2



Graf.8.12- cfr. ΔE* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, non trattato

I grafici mostrano che i campioni lavati si sono sporcati molto di più rispetto ai non lavati, questo potrebbe essere dovuto ad una saturazione di sporco sui non lavati.

Confrontando i dati relativi al T5(prima del lavaggio) in tab. 7.3 con quelli relativi T16(ultima misura dopo il lavaggio) in tab. 8.6 si può dedurre che il ciclo di lavaggio non abbia inficiato la prestazione autopulente.

8.2.4 ACM- Alpolic/fr* campione lavato (6 nov 2013)

In tabella 8.9 vengono raccolti i dati colorimetrici misurati durante i mesi di esposizione sul campione di alluminio composito lavato il 6 di novembre.

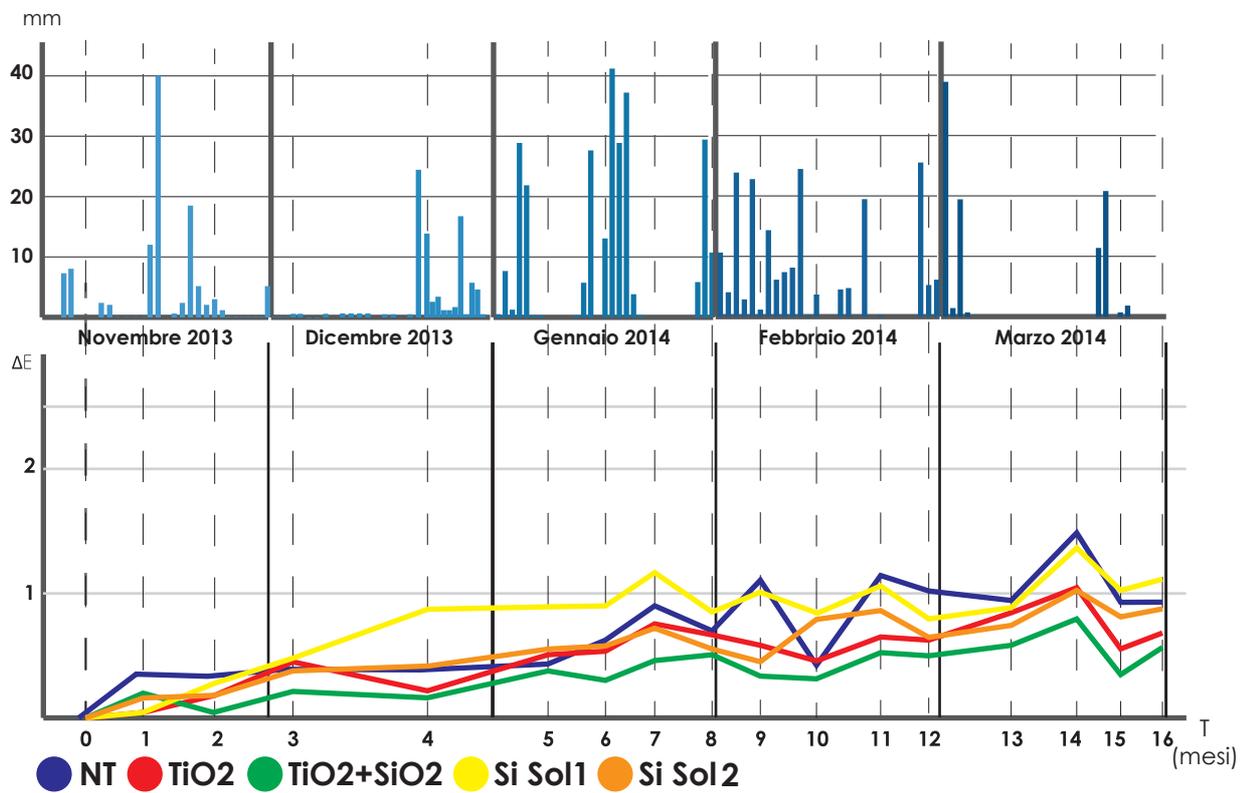


Fig.8.6- ACM Alpolic/fr*, campione lavato (T16)

	L*					a*					b*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0	92,58	92,50	92,41	91,9	91,72	-0,83	-0,86	-0,82	-0,80	-0,76	1,87	1,70	1,96	1,97	2,13
T1	92,75	92,5	92,40	92,05	91,36	-0,85	-0,85	-0,82	-0,80	-0,73	1,80	1,66	2,00	1,91	2,21
T2	92,55	92,34	92,16	91,74	91,42	-0,84	-0,85	-0,80	-0,79	-0,75	1,82	1,75	2,07	2,03	2,22
T3	92,44	92,05	91,97	91,58	91,37	-0,82	-0,82	-0,77	-0,79	-0,72	1,74	1,75	2,01	1,81	2,08
T4	92,43	92,31	91,68	91,53	91,39	-0,83	-0,86	-0,77	-0,79	-0,75	1,92	1,77	2,24	2,15	2,27
T5	92,24	92,05	91,64	91,44	91,34	-0,79	-0,81	-0,73	-0,75	-0,72	1,89	1,77	2,16	2,06	2,26
T6	92,28	92,03	91,67	91,44	91,17	-0,81	-0,83	-0,76	-0,78	-0,73	1,92	1,84	2,28	2,17	2,34
T7	92,15	91,8	91,31	91,27	90,9	-0,77	-0,78	-0,70	-0,75	-0,69	1,92	1,85	2,32	2,09	2,33
T8	92,12	91,92	91,68	91,44	91,11	-0,80	-0,82	-0,77	-0,78	-0,73	1,98	1,87	2,21	2,07	2,35
T9	92,21	91,87	91,46	91,4	90,68	-0,79	-0,79	-0,72	-0,75	-0,66	1,92	1,80	2,24	2,09	2,43
T10	92,23	92,03	91,63	91,15	91,28	-0,81	-0,83	-0,76	-0,76	-0,74	1,96	1,81	2,23	2,21	2,26
T11	92,08	91,85	91,38	91,07	90,60	-0,78	-0,81	-0,73	-0,74	-0,68	1,97	1,79	2,30	2,19	2,44
T12	92,09	91,89	91,65	91,26	90,75	-0,80	-0,82	-0,76	-0,76	-0,69	1,95	1,85	2,23	2,15	2,44
T13	91,99	91,66	91,56	91,16	90,82	-0,82	-0,83	-0,75	-0,78	-0,69	1,88	1,78	2,24	2,03	2,21
T14	91,85	91,55	91,16	90,97	90,32	-0,75	-0,75	-0,69	-0,71	-0,63	2,19	2,15	2,50	2,43	2,70
T15	92,22	91,96	91,38	91,12	90,84	-0,77	-0,80	-0,71	-0,73	-0,68	1,84	1,75	2,19	2,13	2,33
T16	92,03	91,85	91,34	91,12	90,85	-0,79	-0,81	-0,74	-0,75	-0,72	2,13	1,96	2,37	2,29	2,44

Tab.8.9- coord. L* a* b*,ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)

Variazione di colore ΔE^*



Graf. 8.13- ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)

misurazione	ΔE^*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0 6 nov 13	0	0	0	0	0
T1 13 nov 13	0,18	0,04	0,05	0,16	0,37
T2 22 nov 13	0,07	0,17	0,27	0,17	0,31
T3 4 dic 13	0,19	0,46	0,44	0,36	0,36
T4 20 dic 13	0,16	0,20	0,78	0,41	0,36
T5 8 gen 14	0,34	0,46	0,80	0,47	0,40
T6 16 gen 14	0,31	0,50	0,81	0,51	0,58
T7 23 gen 14	0,44	0,72	1,16	0,64	0,84
T8 31 gen 14	0,47	0,61	0,77	0,47	0,65
T9 6 feb 14	0,38	0,64	0,10	0,52	1,09
T10 13 feb 14	0,37	0,48	0,82	0,79	0,46
T11 21 feb 14	0,51	0,66	1,08	0,86	1,17
T12 27 feb 14	0,50	0,64	0,81	0,67	1,02
T13 10 mar 14	0,59	0,84	0,90	0,74	0,91
T14 18 mar 14	0,80	1,06	1,36	1,04	1,51
T15 24 mar 14	0,37	0,55	1,06	0,80	0,90
T16 31 mar 14	0,61	0,70	1,15	0,84	0,92

Tab.8.10- ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)

Il grafico 8.13 dimostra che, presentando valori quasi sempre al di sotto di 1, tutti i trattamenti hanno mantenuto un buon livello di autopulizia.

8.2.5 ACM- Alpolic/fr campione non lavato (6 novembre 2013)

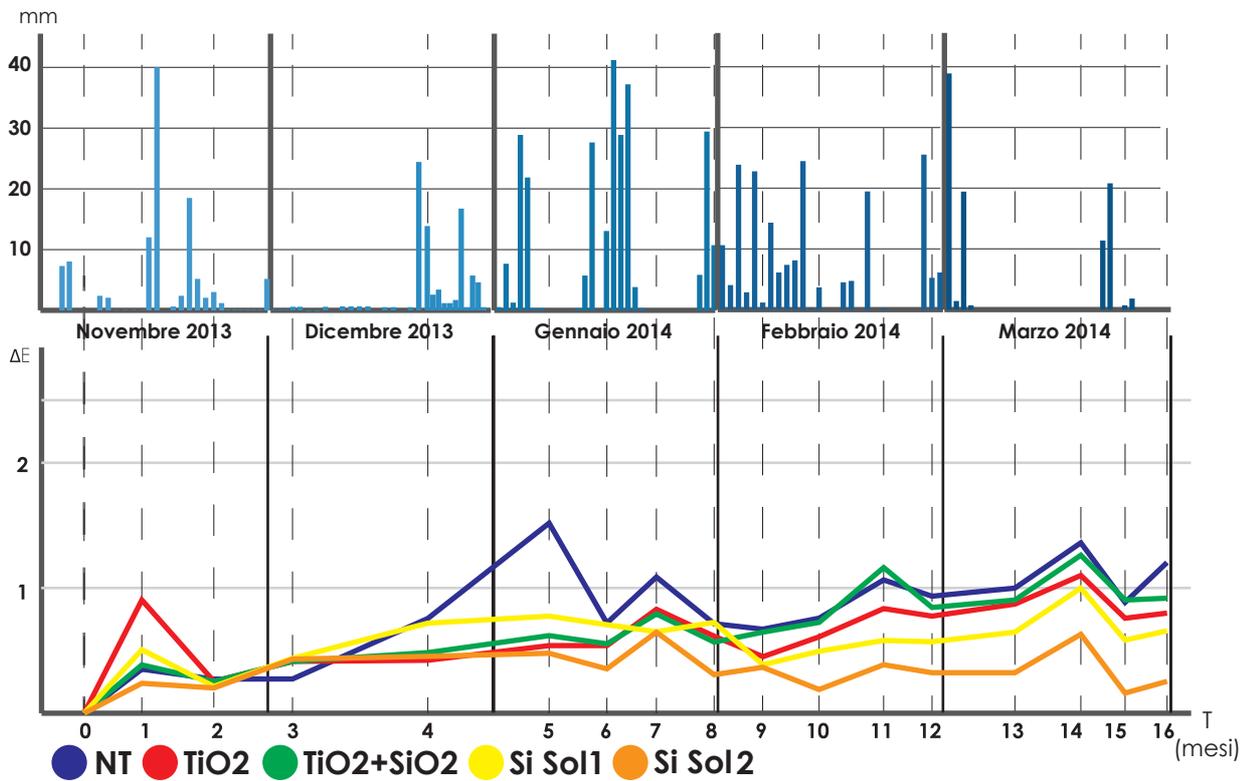
In tabella 8.11 vengono riportati i dati raccolti sul campione ACM-Alpolic/fr non lavato dal 6 novembre 2013 in poi.

Questo tipo di analisi permetterà sia di poter confrontare su uno stesso periodo di tempo le performance dei campioni lavati e non, sia di osservare il comportamento relativo di ogni singolo trattamento.

	L*					a*					b*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0	94,14	94,17	90,86	89,82	90,60	-0,88	-0,86	-0,57	-0,46	-0,55	1,81	1,82	2,80	3,16	2,98
T1	93,74	93,24	90,30	89,56	90,21	-0,87	-0,82	-0,56	-0,46	-0,54	1,73	1,83	2,80	3,08	2,98
T2	93,85	93,88	90,59	89,60	90,28	-0,86	-0,84	-0,56	-0,45	-0,54	1,77	1,77	2,79	3,19	2,94
T3	93,69	93,77	90,34	89,36	90,28	-0,85	-0,84	-0,51	-0,42	-0,54	1,77	1,79	2,83	3,20	2,94
T4	93,61	93,73	90,11	89,33	89,78	-0,87	-0,85	-0,53	-0,44	-0,49	1,90	1,91	2,99	3,28	3,15
T5	93,45	93,62	90,00	89,30	89,07	-0,82	-0,80	-0,50	-0,42	-0,45	1,83	1,77	2,92	3,25	3,09
T6	93,51	93,62	90,13	89,42	89,82	-0,84	-0,82	-0,53	-0,44	-0,49	1,78	1,79	2,94	3,26	3,12
T7	93,28	93,31	90,15	89,13	89,54	-0,80	-0,76	-0,52	-0,41	-0,46	1,85	1,79	2,88	3,22	3,11
T8	93,47	93,53	90,12	89,46	89,87	-0,85	-0,82	-0,52	-0,44	-0,51	1,78	1,79	2,96	3,21	3,07
T9	93,43	93,68	90,46	89,44	89,88	-0,82	-0,81	-0,54	-0,43	-0,50	1,82	1,72	2,80	3,21	3,03
T10	93,35	93,52	90,32	89,6	89,86	-0,84	-0,82	-0,54	-0,46	-0,49	1,86	1,79	2,90	3,17	3,09
T11	93,00	93,32	90,24	89,43	89,56	-0,79	-0,79	-0,53	-0,44	-0,47	2,14	1,9	2,90	3,25	3,18
T12	93,33	93,39	90,23	89,49	89,69	-0,84	-0,8	-0,56	-0,45	-0,48	1,92	1,83	2,89	3,22	3,11
T13	93,22	93,28	90,19	89,54	89,60	-0,85	-0,80	-0,58	-0,51	-0,53	1,82	1,75	2,77	2,99	2,95
T14	92,96	93,09	89,9	89,33	89,3	-0,76	-0,73	-0,48	-0,40	-0,44	2,19	2,05	3,25	3,53	3,41
T15	93,34	93,43	90,27	89,66	89,8	-0,80	-0,77	-0,53	-0,43	-0,48	1,84	1,73	2,83	3,10	3,01
T16	93,28	93,38	90,24	89,6	89,47	-0,82	-0,79	-0,55	-0,47	-0,48	2,04	1,87	3,07	3,31	3,33

Tab 8.11- coord. L* a* b*, ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)

Variatione di colore ΔE^*



Graf. 8.14- ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)

misurazione	ΔE^*				
	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂	Si Sol1	Si Sol2	NT
T0 6 nov 13	0	0	0	0	0
T1 13 nov 13	0,41	0,93	0,56	0,27	0,39
T2 22 nov 13	0,30	0,29	0,26	0,22	0,32
T3 4 dic 13	0,45	0,40	0,52	0,46	0,32
T4 20 dic 13	0,54	0,45	0,77	0,50	0,84
T5 8 gen 14	0,70	0,55	0,86	0,52	1,54
T6 16 gen 14	0,64	0,55	0,74	0,41	0,80
T7 23 gen 14	0,87	0,87	0,71	0,69	1,07
T8 31 gen 14	0,67	0,65	0,76	0,36	0,74
T9 6 feb 14	0,72	0,50	0,40	0,38	0,72
T10 13 feb 14	0,79	0,65	0,54	0,22	0,74
T11 21 feb 14	1,19	0,85	0,63	0,40	1,06
T12 27 feb 14	0,82	0,79	0,63	0,33	0,92
T13 10 mar 14	0,92	0,89	0,66	0,33	1,00
T14 18 mar 14	1,25	1,11	1,06	0,61	1,37
T15 24 mar 14	0,81	0,76	0,59	0,17	0,80
T16 31 mar 14	0,89	0,80	0,67	0,26	1,18

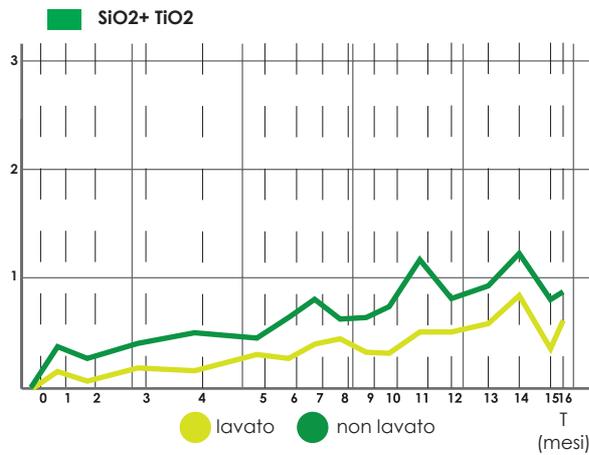
Tab.8.12- ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)

Il grafico 8.14 mostra variazioni di colore inferiori a 1 su tutti i trattamenti.

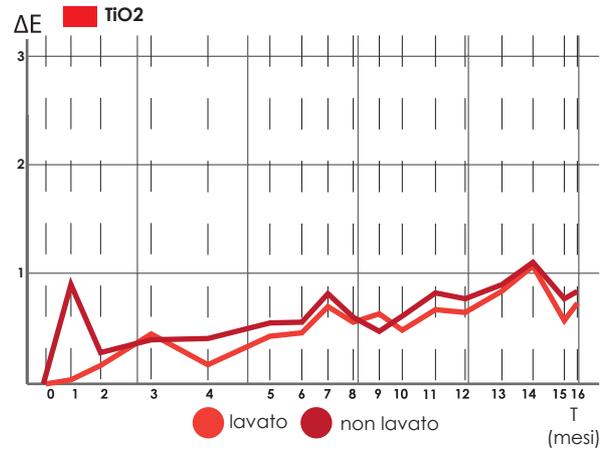
Ciò non significa che si sia raggiunto in tutti i casi un livello soddisfacente di autopulizia (cfr con tab.8.4) ma che, soprattutto per Si Sol1 e Si Sol2, a causa di una saturazione dello sporco la tendenza si sia stabilizzata.

Solo in caso di piogge abbondanti questi campioni (poco performanti) si sono in parte ripuliti.

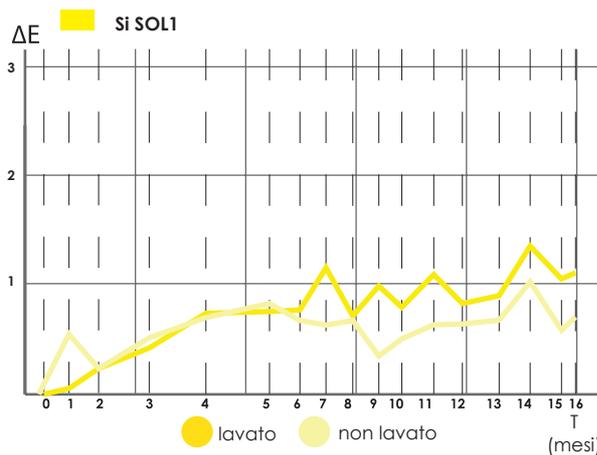
8.2.6 ACM- Alpolic/fr confronto lavato/non



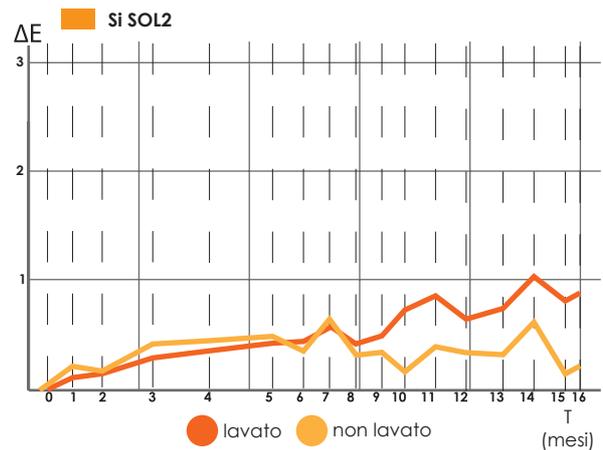
Graf.8.15- cfr.ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. SiO₂+TiO₂



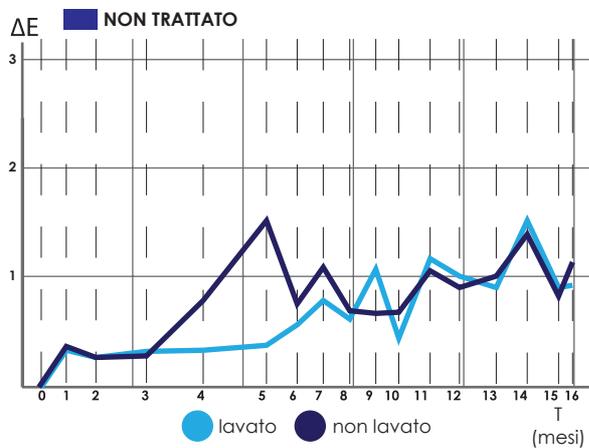
Graf.8.16- cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. TiO₂



Graf.8.17- cfr.ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. Si SOL₁



Graf.8.18- cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. Si SOL₂



Graf.8.19- cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, non trattato

Dai grafici risulta evidente che i campioni lavati e quelli non lavati hanno avuto comportamento molto simile (nonostante si noti che il non lavato ha avuto uno sporcamento leggermente superiore in tutti i casi). Questo e il confronto tra i valori del t16 con quelli del t5 in tab. 7.3 ci mostrano che il lavaggio non ha influito sulla qualità della performance.

9. Campioni trattati con Sol 101 LV

Verranno di seguito illustrate le prove eseguite su campioni trattati con una soluzione sol gel modificata in maniera da essere foto attivabile anche da lunghezze d'onda nel capo del visibile. Questa particolarità rende il trattamento molto appetibile per applicazioni riguardanti il costruito autostradale, in particolar modo per quanto concerne il rivestimento delle gallerie.

Il trattamento, uno solo in questo caso, è stato effettuato su tre differenti tipologie di substrati sui quali sono stati effettuate differenti tipologie di test:

- prove di angolo di contatto
- esposizione in esterno (luce UV)
- esposizione agli agenti inquinanti sotto cupola (no esposizione UV)
- prova di degradamento di rodamina B

Le prime tre prove sono state effettuate con lo scopo di verificare l'efficacia del trattamento e il livello di autopulizia raggiungibile sia in presenza di radiazione UV che in assenza.

Per quanto riguarda invece l'ultima tipologia di test elencata, ci si è posti il fine di andare a definire un protocollo di prova facilmente replicabile che permetta di verificare in maniera rapida le potenzialità del trattamento e la conseguente qualità.

Nel dettaglio, i campioni utilizzati saranno:

- Silepox HD 506 5060 trattato
- Silepox HD 506 5060 non trattato
- Silepox HD 506 5061 trattato
- Silepox HD 506 5061 non trattato
- Fluorcoat S.051 trattato

La scelta di questa tipologia di substrati, naturalmente idrorepellenti, è strettamente collegata all'idea applicativa già espressa (gallerie stradali) in quanto queste tipologie di substrati, non trattate al biossido di titanio, vengono già largamente utilizzate per il rivestimento di questi spazi.

9.1 Prove di angolo di contatto

Di seguito verranno illustrate le prove di angolo di contatto effettuate per verificare la presenza e l'efficacia del trattamento. Vista la capacità fotocatalitica nel visibile sono state effettuate prove anche su campioni tenuti al buio. Le restanti due prove sui campioni trattati sono state svolte dopo esposizione a luce artificiale e dopo esposizione a luce UV (per 30 minuti).

Silepox HD 506/5060

Non trattato

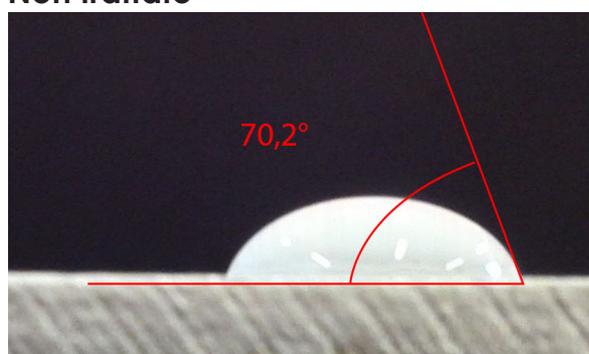


Fig.9.1- angolo di contatto Silepox HD 506/5060, non trattato

Trattato dopo irraggiamento UV

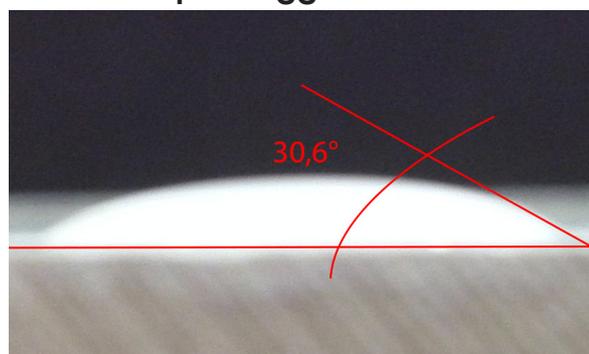


Fig.9.4- angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato dopo irraggiamento UV

Trattato Al buio

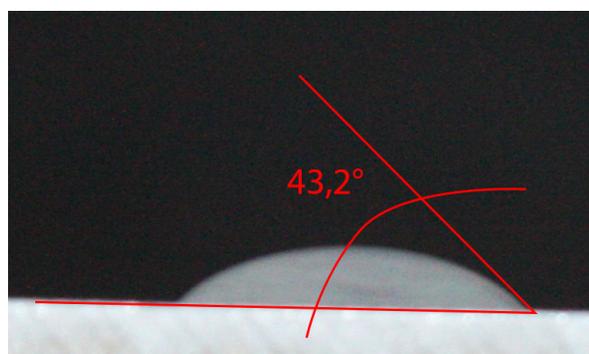


Fig.9.2- angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato al buio

Trattato esposizione luce artificiale

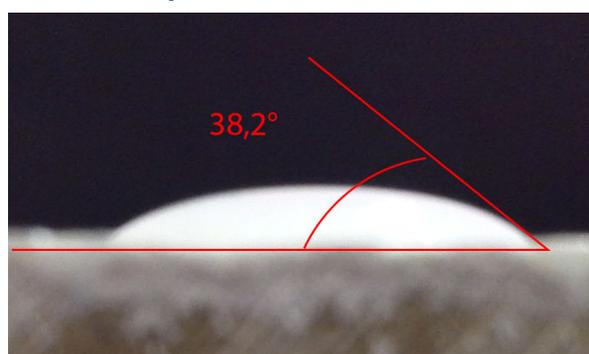


Fig.9.3- angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato

Si può osservare come la goccia, pur non raggiungendo angoli propri di un comportamento super idrofilico, tenda a schiacciarsi sempre più, in maniera progressiva, al variare della tipologia di esposizione.

Si può notare infatti come, in seguito all'esposizione UV, lo schiacciamento aumenti di ulteriori 8° andando quindi ad evidenziare un'efficacia implementata.

Silepox HD 506/5061

Questo campione risulta dissimile dal precedente solamente per quanto riguarda la colorazione del substrato: bianco in questo caso, trasparente in quello di prima.

Non trattato

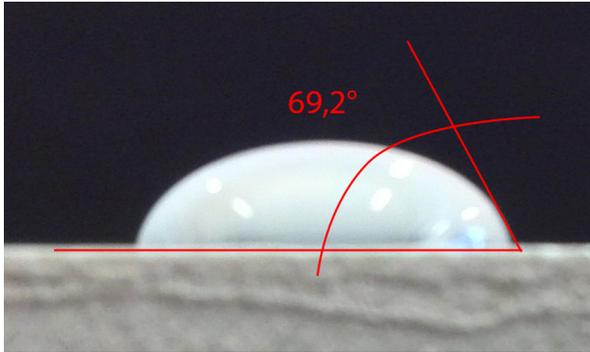


Fig.9.5- angolo di contatto Silepox HD 506/5061, non trattato

Trattato dopo irraggiamento UV

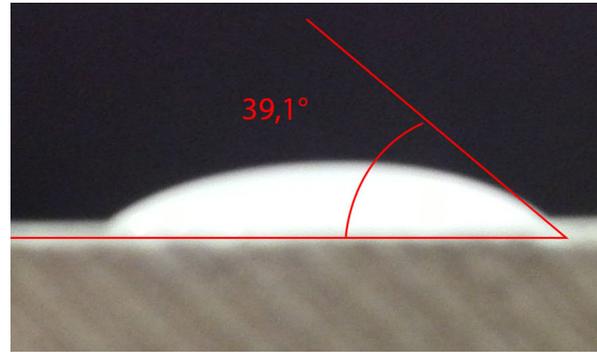


Fig.9.8- angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato dopo irraggiamento UV

Trattato Al buio

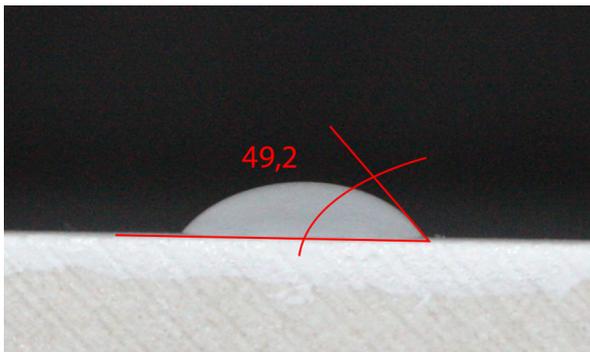


Fig.9.6- angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato al buio

Trattato esposizione luce artificiale

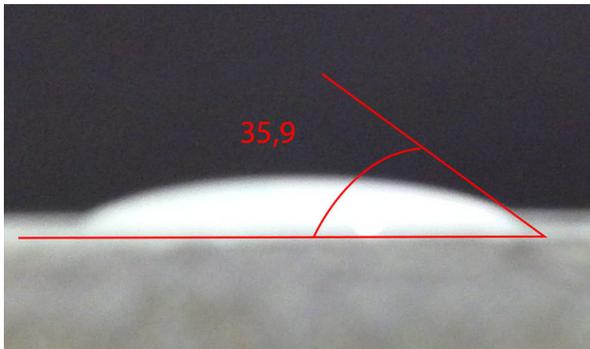


Fig.9.7- angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato

Il comportamento osservato risulta essere molto simile a quello visto in precedenza.

Si nota infatti anche in questo caso una progressione nello schiacciamento.

L'unica differenza sta nel comportamento rilevato in seguito all'irraggiamento UV: in questo caso, invece di diminuire, l'angolo di contatto aumenta di circa 3° gradi.

Fluorcoat S.051

Questo campione si discosta dai due precedenti per quanto riguarda la composizione chimica, è infatti fluorurato e non silossanico.

Trattato Al buio

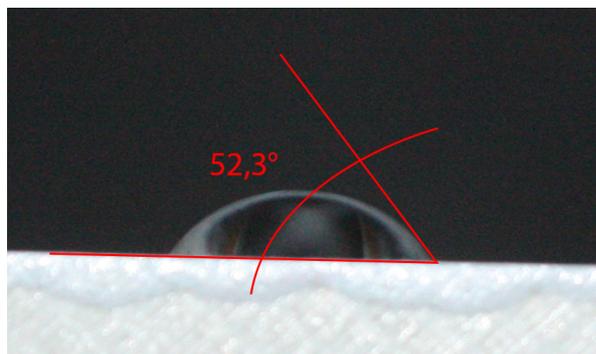


Fig. 9.9- angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato al buio

Trattato esposizione luce artificiale

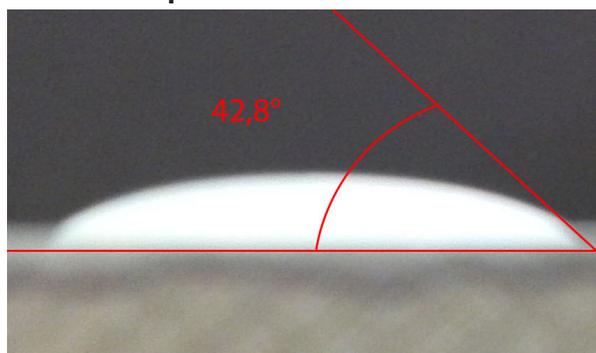


Fig. 9.10- angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato esposizione a luce artificiale

Trattato dopo irraggiamento UV

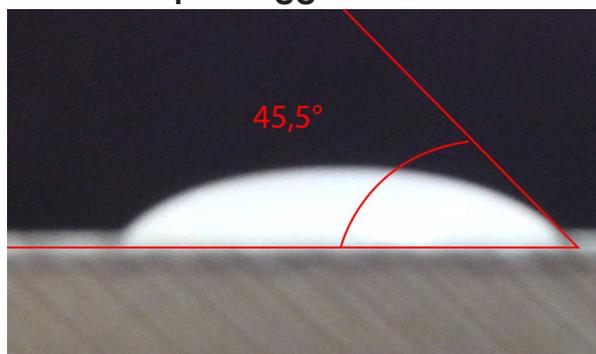


Fig. 9.11- angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato dopo irraggiamento UV

Nonostante la mancanza di un campione non trattato a fare da termine di paragone, si può notare, come negli altri casi, una progressione di schiacciamento.

Le differenze angolari non sono spiccatissime e come in precedenza, in seguito all'irraggiamento UV si ha un minimo rigonfiamento.

9.2 Test in esterno Mancinelli

Si andrà quindi ad illustrare il procedimento seguito ed i risultati ottenuti dall'esposizione dei campioni in esterno, sul tetto del dipartimento di chimica di via Mancinelli.

Nonostante la soluzione utilizzata su questi campioni fosse fotoattiva nel visibile, se ne è verificato il comportamento anche con irraggiamento dalla luce solare in maniera da poter stabilire tramite un confronto se, in questo caso, l'irraggiamento UV influisca o meno nel processo di fotocatalisi e autopulizia.

I materiali sono stati esposti sia a nord che a sud fatta eccezione per i non trattati che, per motivi legati alla quantità di campioni disponibili, sono stati posti solamente a nord.

Verranno di seguito mostrati nel dettaglio i dati raccolti grazie alle misurazioni effettuate dal 13 dicembre 2013 al 31 marzo 2014.

Per comodità, all'interno delle tabelle i campioni verranno indicati con delle sigle.

- Silepox HD 506 5060 trattato: **Hd t**
- Silepox HD 506 5060 non trattato: **Hd nt**
- Silepox HD 506 5061 trattato: **Hdb t**
- Silepox HD 506 5061 non trattato: **Hdb nt**
- Fluorcoat S.051 trattato: **S t**

SUD

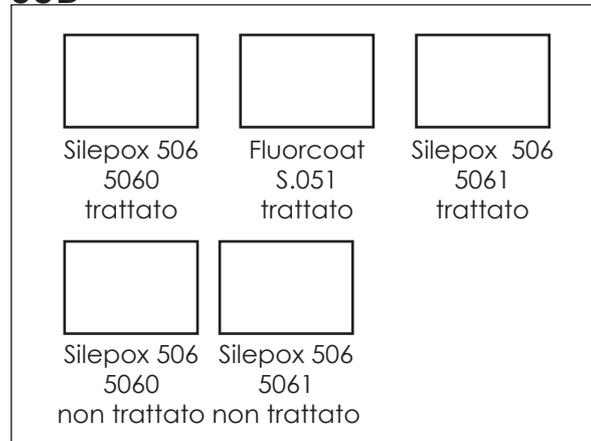


Fig. 9.12- disposizione campioni esposti a SUD

NORD

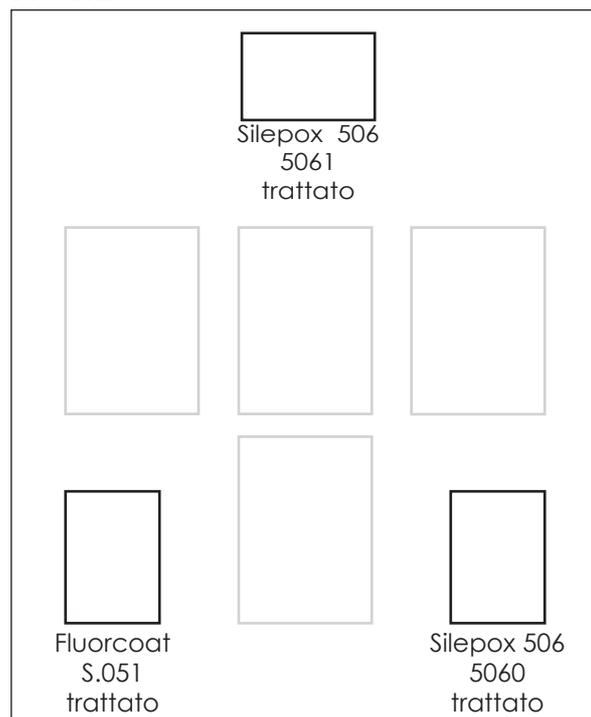


Fig.9.13- disposizione campioni esposti a NORD

9.2.1 Esposizione nord

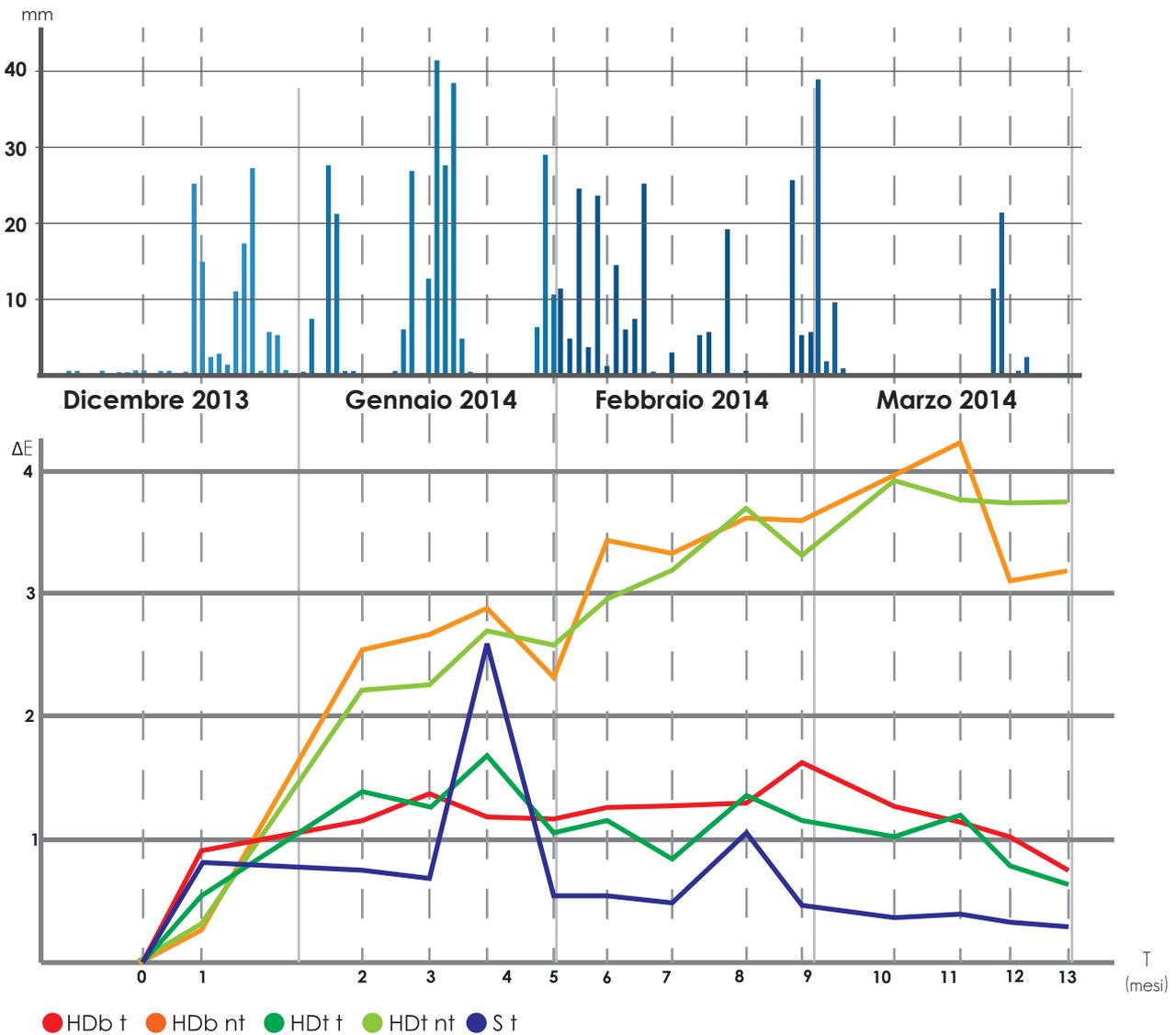


Fig.9.14- campioni esposti a nord (T4)

	L*					a*					b*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T0	97,53	95,18	95,21	97,35	95,61	-0,69	-0,63	-0,18	-0,98	-0,52	2,00	2,86	0,64	2,56	3,01
T1	96,85	94,52	94,76	97,08	95,26	-0,74	-0,65	-0,40	-0,87	-0,48	2,60	3,35	1,30	2,50	3,08
T2	96,50	93,47	94,50	95,34	93,45	-0,69	-0,53	-0,16	-0,61	-0,29	2,64	2,82	0,55	2,72	3,42
T3	96,42	94,30	94,54	95,32	93,49	-0,73	-0,59	-0,22	-0,67	-0,35	2,84	3,05	0,66	2,90	3,57
T4	96,42	94,57	94,05	95,04	93,03	-0,67	-0,17	-0,53	-0,59	-0,26	2,58	0,54	3,02	2,63	3,50
T5	96,62	94,18	94,65	95,50	93,13	-0,73	-0,60	-0,19	-0,65	-0,34	2,82	3,15	0,65	2,78	3,57
T6	96,45	94,01	94,75	94,63	92,73	-0,69	-0,55	-0,17	-0,56	-0,24	2,70	2,83	0,51	2,83	3,64
T7	96,52	94,35	94,75	94,71	92,53	-0,72	-0,58	-0,20	-0,58	-0,28	2,83	3,11	0,55	2,89	3,68
T8	96,55	93,87	94,18	94,52	91,98	-0,68	-0,52	-0,17	-0,54	-0,18	2,82	3,24	0,70	2,90	3,90
T9	96,32	94,07	94,76	94,55	92,41	-0,72	-0,58	-0,22	-0,59	-0,28	3,11	3,29	0,54	2,99	3,86
T10	96,50	94,20	94,9	94,23	91,77	-0,68	-0,50	-0,17	-0,53	-0,21	2,72	3,08	0,44	2,76	3,75
T11	96,73	94,06	94,87	93,99	91,96	-0,73	-0,52	-0,21	-0,55	-0,23	2,82	3,19	0,46	3,09	3,88
T12	96,83	94,49	95,25	94,31	91,97	-0,69	-0,53	-0,20	-0,51	-0,18	2,75	3,08	0,34	2,92	3,79
T13	97,27	94,63	95,30	94,24	91,94	-0,75	-0,55	-0,24	-0,60	-0,24	2,64	3,06	0,40	3,12	3,91

Tab.9.1- coord. L*a*b*, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.

Variazione di colorazione ΔE^*



Graf.9.1- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.

misurazione	ΔE^*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T0 13dic 2013	0	0	0	0	0
T1 20dic 2013	0,91	0,82	0,83	0,30	0,36
T2 8gen 2014	1,21	1,71	0,71	2,04	2,21
T3 16gen 2014	1,39	0,91	0,67	2,08	2,20
T4 23gen 2014	1,25	2,45	2,67	2,34	2,65
T5 31gen2014	1,22	1,04	0,56	1,89	2,55
T6 6feb 2014	1,29	1,18	0,48	2,76	2,96

misurazione	ΔE^*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T7 13feb2014	1,30	0,87	0,47	2,69	3,17
T8 21feb2014	1,28	1,37	1,03	2,88	3,76
T9 27feb2014	1,64	1,19	0,46	2,86	3,32
T10 10mar2014	1,26	1,02	0,37	3,16	3,92
T11 18mar2014	1,15	1,18	0,38	3,43	3,77
T12 24mar2014	1,03	0,74	0,30	3,10	3,74
T13 31mar2014	0,69	0,60	0,26	3,18	3,79

Tab.9.2- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.

9.2.2 Esposizione sud

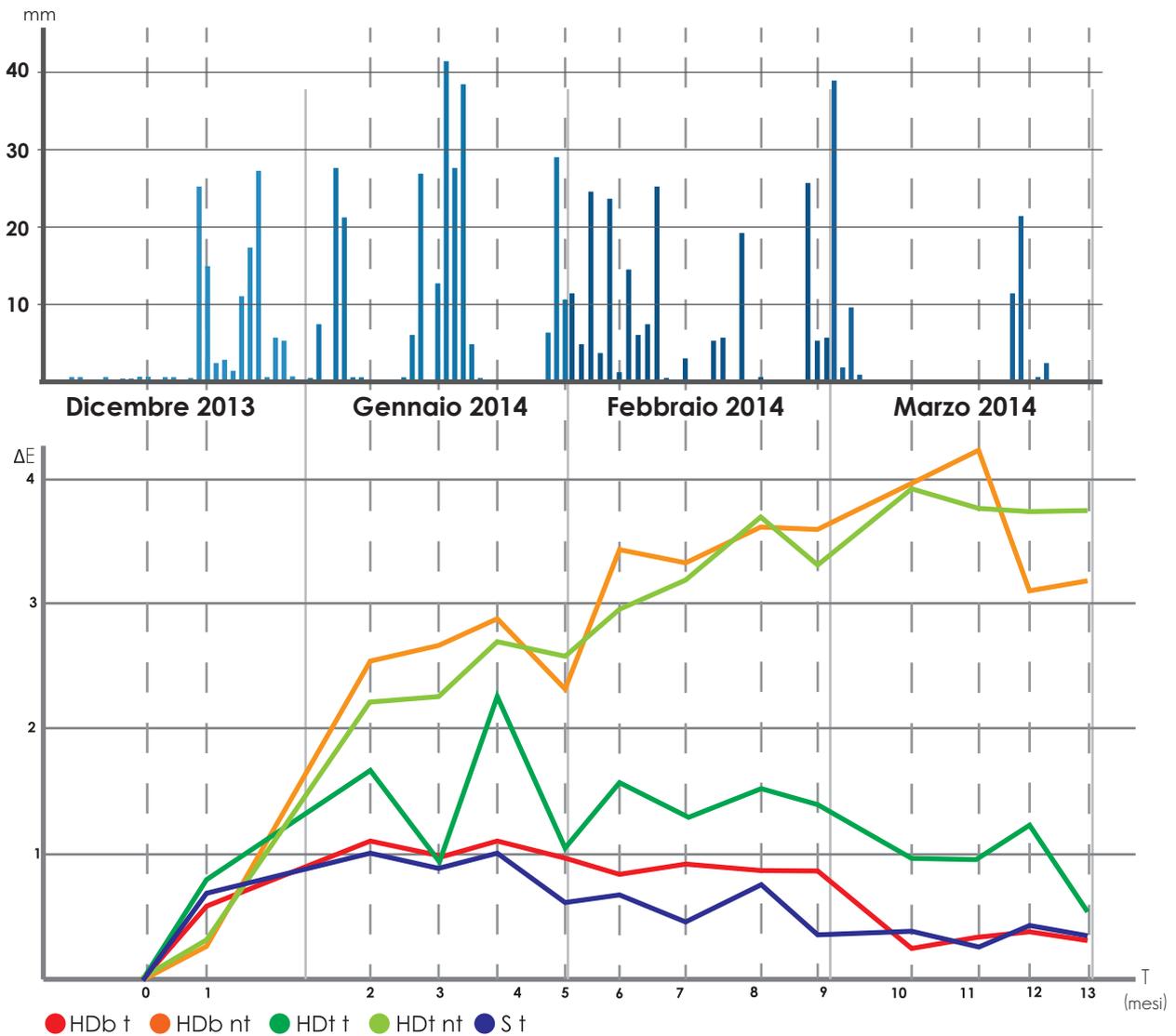


Fig.9.15- campioni esposti a SUD (T4)

	L*					a*					b*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T0	97,53	95,18	95,21	97,35	95,61	-0,69	-0,63	-0,18	-0,98	-0,52	2,00	2,86	0,64	2,56	3,01
T1	97,25	94,74	94,66	97,08	95,26	-0,79	-0,60	-0,25	-0,87	-0,48	2,59	3,12	1,02	2,50	3,08
T2	96,52	93,79	94,18	95,34	93,45	-0,61	-0,42	-0,11	-0,61	-0,29	2,41	2,95	0,67	2,72	3,42
T3	96,78	93,90	94,34	95,32	93,49	-0,72	-0,48	-0,17	-0,67	-0,35	2,62	3,12	0,77	2,90	3,57
T4	96,53	93,47	94,22	95,04	93,03	-0,64	-0,39	-0,11	-0,59	-0,26	2,44	3,04	0,55	2,63	3,5
T5	96,76	94,14	94,57	95,50	93,13	-0,70	-0,52	-0,15	-0,65	-0,34	2,63	3,09	0,59	2,78	3,57
T6	96,79	93,68	94,54	94,63	92,73	-0,67	-0,44	-0,15	-0,56	-0,24	2,37	3,09	0,53	2,83	3,64
T7	96,77	93,93	94,75	94,71	92,53	-0,69	-0,49	-0,16	-0,58	-0,28	2,54	3,10	0,55	2,89	3,68
T8	96,81	93,67	94,46	94,52	91,98	-0,66	-0,43	-0,14	-0,54	-0,18	2,48	3,16	0,54	2,90	3,9
T9	96,96	93,89	94,85	94,55	92,41	-0,74	-0,51	-0,20	-0,59	-0,28	2,63	3,23	0,53	2,99	3,86
T10	97,37	94,23	95,12	94,23	91,77	-0,71	-0,46	-0,2	-0,53	-0,21	2,22	2,96	0,27	2,76	3,75
T11	97,45	94,26	95,22	93,99	91,96	-0,75	-0,48	-0,21	-0,55	-0,23	2,32	3,06	0,37	3,09	3,88
T12	97,36	94,04	95,39	94,31	91,97	-0,70	-0,44	-0,20	-0,51	-0,18	2,35	3,15	0,28	2,92	3,79
T13	97,51	94,68	95,45	94,24	91,94	-0,77	-0,53	-0,22	-0,60	-0,24	2,33	3,01	0,37	3,12	3,91

Tab.9.3- coord. L*a*b*, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.

Variazione di colore ΔE^*



Graf.9.2- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.

misurazione	ΔE^*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T0 (13dic 2013)	0	0	0	0	0
T1 (20dic 2013)	0,66	0,51	0,67	0,30	0,36
T2 (8gen 2014)	1,09	1,41	1,03	2,04	2,21
T3 (16gen 2014)	0,98	1,31	0,88	2,08	2,20
T4 (23gen 2014)	1,09	1,74	0,10	2,34	2,65
T5 (31gen2014)	0,99	1,07	0,64	1,89	2,55
T6 (6feb 2014)	0,83	1,53	0,67	2,76	2,96

misurazione	ΔE^*				
	HD bt	HD tt	S t	HD bnt	HD tnt
T7 (13feb2014)	0,93	1,29	0,47	2,69	3,17
T8 (21feb2014)	0,86	1,55	0,76	2,88	3,76
T9 (27feb2014)	0,85	1,35	0,37	2,86	3,32
T10 (10mar2014)	0,27	0,97	0,37	3,16	3,92
T11 (18mar2014)	0,33	0,95	0,27	3,43	3,77
T12 (24mar2014)	0,38	1,19	0,40	3,10	3,74
T13 (31mar2014)	0,34	0,53	0,36	3,18	3,79

Tab.9.4- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.

In entrambi i casi, sia a nord che a sud (graf.9.1 e 9.2), si evidenzia una netta differenza di comportamento tra i campioni trattati e quelli non .

Nei mesi di esposizione i substrati trattati hanno mantenuto in maniera pressochè costante un coefficiente di sporco al di sotto di 1, mentre i non trattati hanno mostrato una crescita progressiva del valore fino ad arrivare a in prossimità dei 4 punti.

Questo evidenzia l'efficacia del trattamento a base di biossido di titanio in ambienti esterni.

Sicuramente, la piovosità dei mesi invernali ha contribuito a tenere i ΔE^* molto bassi e sarà quindi molto interessante osservarne il comportamento nella stagione estiva per comprendere se possa esserci una ciclicità correlata al quantitativo di piogge .

9.2.3 Esposizione sotto cupola

Vista la particolarità della soluzione (fotoattività nel visibile) e il possibile sbocco applicativo all'interno delle gallerie stradali si è pensato di ricreare, per quanto possibile, una situazione che potesse risultare quanto meno confrontabile con quella reale.

Naturalmente le condizioni all'interno della cupola non saranno, soprattutto per quanto riguarda la densità di agenti inquinanti, realmente paragonabili ma potrà risultare in ogni caso utile prendere atto del comportamento a lungo termine senza irraggiamento UV.

E' stata quindi utilizzata una cupola di Policarbonato, materiale che scherma il passaggio del 90% (circa) della radiazione ultravioletta.

Per garantire un flusso d'aria all'interno sono state praticate due feritoie diametralmente opposte ad un'altezza tale da permettere solo ad una quantità minima di pioggia di entrare.

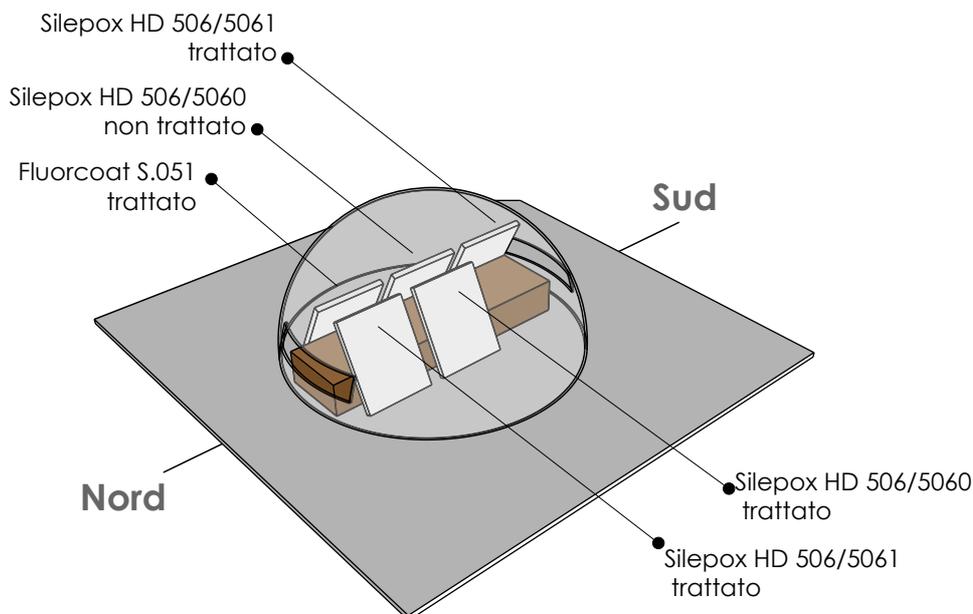


Fig. 9.16- disposizione campioni sotto cupola

Esposizione sotto cupola

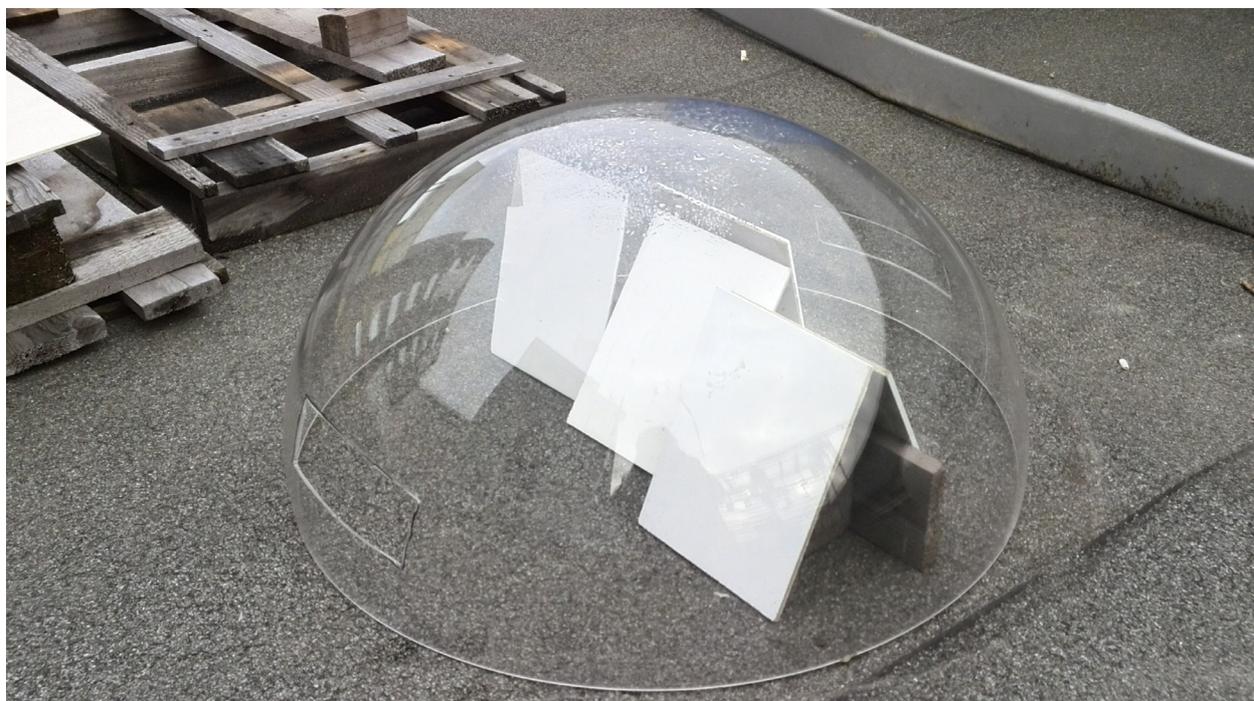
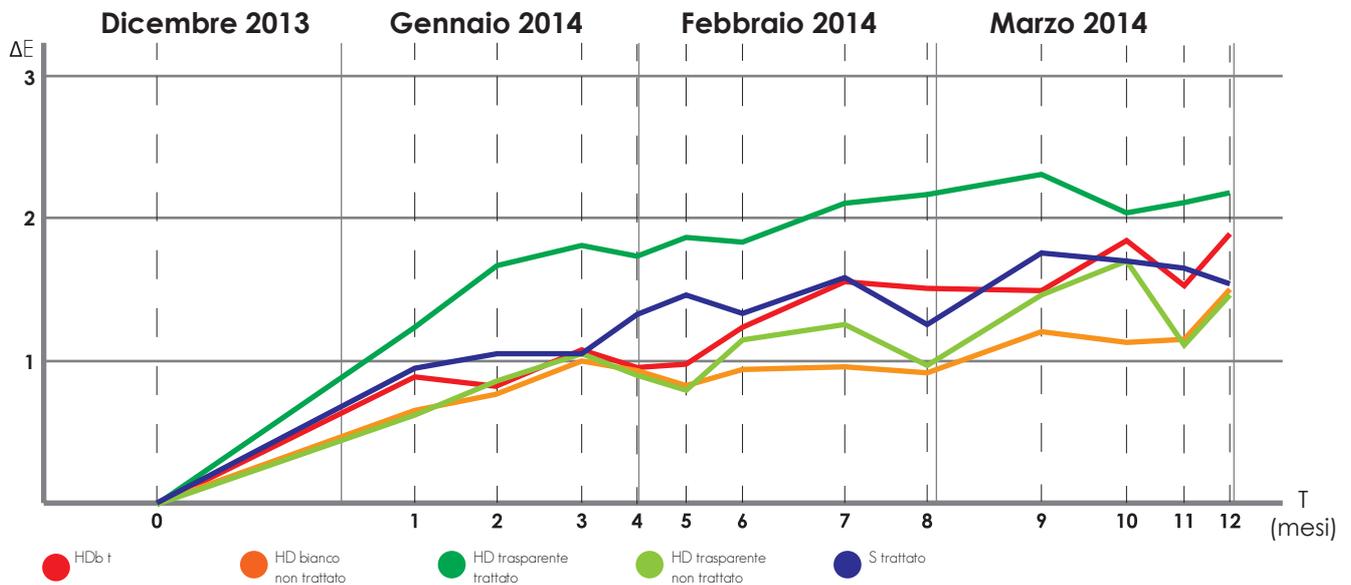


Fig. 9.17- campioni esposti sotto cupola

	L*					a*					b*				
	HD bt	HD bnt	HD tt	HD tnt	S t	HD bt	HD bnt	HD tt	HD tnt	S t	HD bt	HD bnt	HD tt	HD tnt	S t
T0	97,53	97,35	95,18	95,61	95,21	-0,69	-0,98	-0,63	-0,52	-0,18	2,00	2,56	2,86	3,01	0,64
T1	96,71	96,87	93,89	94,96	94,27	-0,65	-0,78	-0,51	-0,41	-0,26	2,38	2,14	2,83	2,95	0,62
T2	96,85	96,66	93,50	94,75	94,20	-0,70	-0,78	-0,43	-0,42	-0,25	2,43	2,25	3,21	3,09	0,73
T3	96,47	96,45	93,34	94,52	94,19	-0,61	-0,7	-0,34	-0,34	-0,19	2,47	2,17	3,10	2,95	0,66
T4	96,77	96,48	93,41	94,71	93,90	-0,72	-0,74	-0,42	-0,41	-0,22	2,57	2,32	3,12	3,03	0,77
T5	96,62	96,61	93,36	94,86	93,83	-0,76	-0,67	-0,44	-0,42	-0,23	2,35	2,59	3,28	3,00	0,91
T6	96,49	96,49	93,36	94,51	93,94	-0,67	-0,74	-0,43	-0,38	-0,24	2,69	2,31	3,14	3,08	0,77
T7	96,15	96,46	93,07	94,42	93,70	-0,60	-0,72	-0,36	-0,36	-0,18	2,61	2,28	3,15	3,03	0,90
T8	96,32	96,47	93,07	94,62	93,98	-0,69	-0,75	-0,41	-0,42	-0,24	2,85	2,42	3,46	3,07	0,82
T9	96,21	96,13	92,84	94,23	93,51	-0,66	-0,71	-0,32	-0,34	-0,21	2,61	2,35	3,30	2,98	0,77
T10	96,02	96,19	93,20	94,00	93,6	-0,81	-0,86	-0,51	-0,38	-0,25	3,04	2,61	3,13	3,15	0,86
T11	96,16	96,17	93,11	94,50	93,62	-0,66	-0,71	-0,33	-0,33	-0,18	2,79	2,56	3,19	2,88	0,83
T12	96,11	95,93	93,08	94,21	93,77	-0,83	-0,81	-0,43	-0,44	-0,28	3,21	2,83	3,21	3,14	0,92

Tab. 9.5- coord. L*a*b*, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola

Variatione di colore ΔE^*



Graf. 9.3- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola

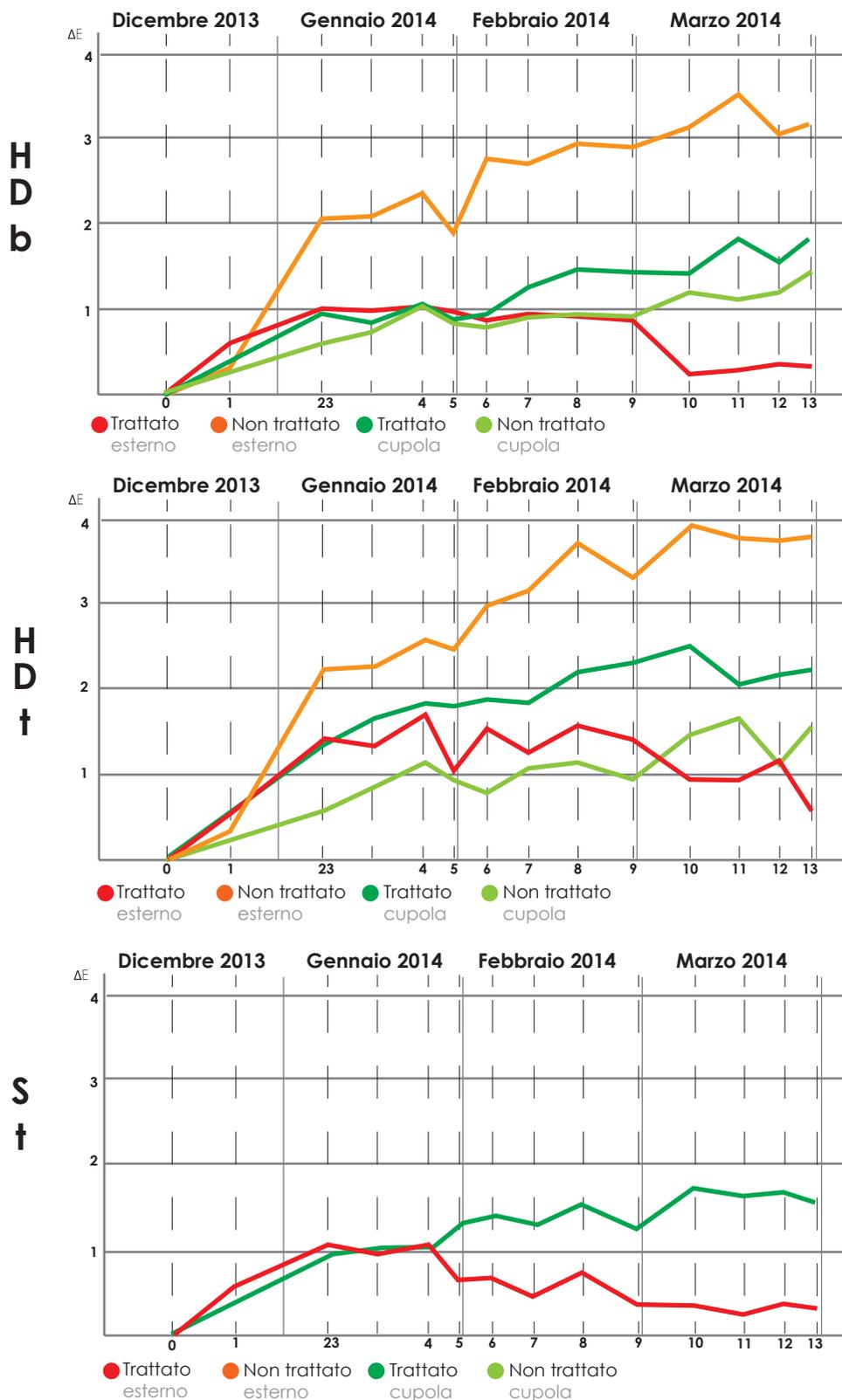
misurazione	ΔE^*				
	HD bt	HD bnt	HD tt	HD tnt	S t
T0 13dic13	0	0	0	0	0
T1 8gen14	0,90	0,67	1,29	0,66	0,94
T2 16gen14	0,81	0,77	1,73	0,87	1,01
T3 23gen14	1,16	1,02	1,88	1,11	1,02
T4 31gen14	0,95	0,93	1,80	0,91	1,32
T5 6feb2014	0,98	0,80	1,88	0,77	1,41
T6 13feb2014	1,25	0,92	1,85	1,11	1,28
T7 21feb2014	1,51	0,96	2,15	1,20	1,53
T8 27feb2014	1,48	0,92	2,21	0,10	1,24
T9 10mar201	1,45	1,26	2,40	1,39	1,70
T10 18mar2014	1,84	1,16	2,01	1,62	1,62
T11 24mar2014	1,58	1,20	2,12	1,14	1,60
T12 31mar2014	1,87	1,45	2,14	1,41	1,47

Tab. 9.6- ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola.

Il grafico 9.3 mostra come i campioni, sia trattati che non abbiamo comportamenti simile (range tra 1 e 2). Questi risultati, pur non evidenziando eccellenti livelli di performance non necessariamente mostrano una scarsa efficacia della soluzione infatti è doveroso riflettere sulle condizioni di esposizione e sull'influenza che la posizione di ogni campione rispetto alle feritoie ha avuto.

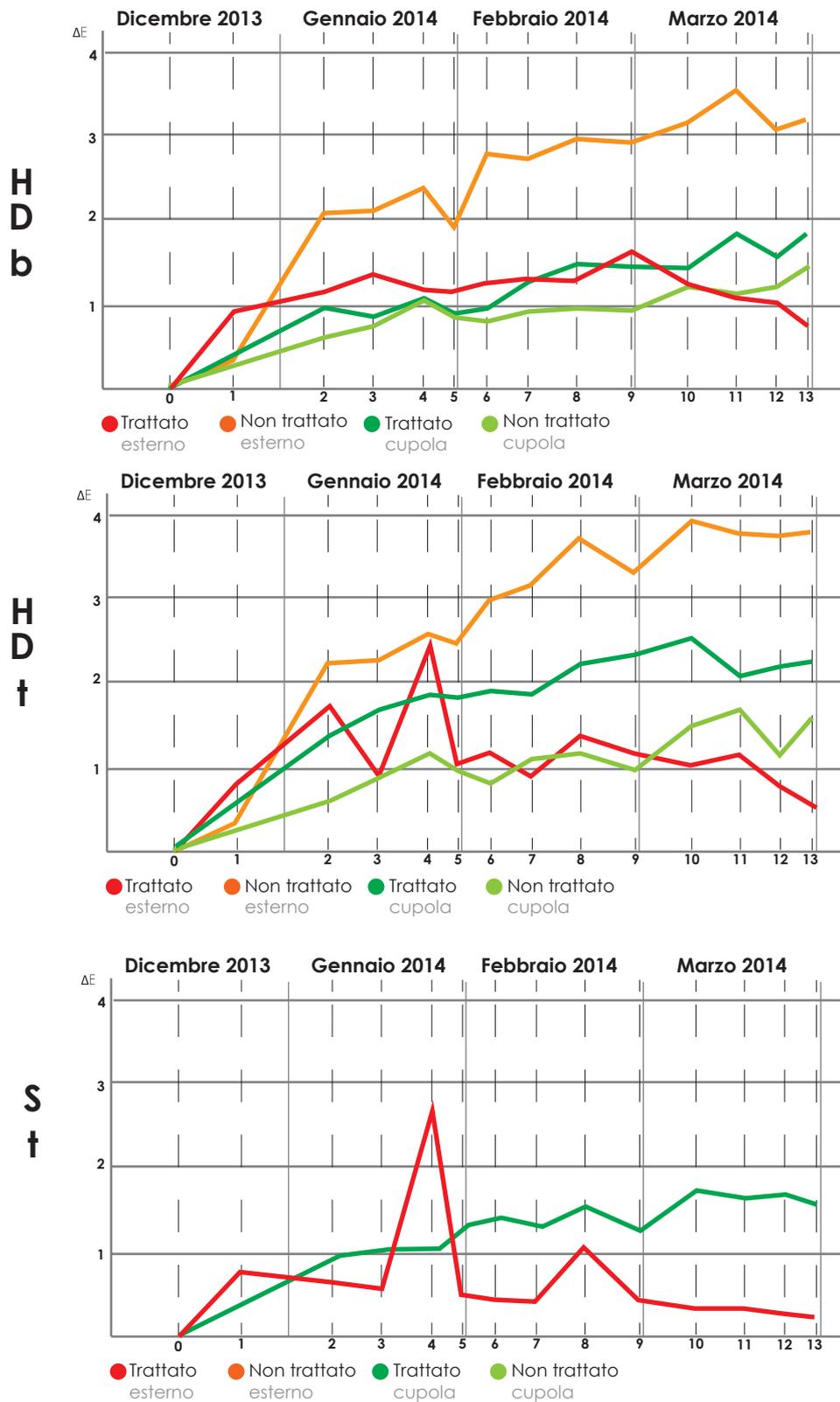
Si andrà ora a confrontare i comportamenti dei campioni sotto cupola con quelli esposti alla radiazione UV.

Confronto esposizione sud/cupola variazione di colore ΔE^*



Graf. 9.4- cfr. campioni in esterno (SUD)/ cupola

confronto esposizione nord/cupola variazioni di colore ΔE^*



Graf. 9.5- cfr. campioni in esterno (NORD)/ cupola

Il confronto effettuato rende evidente come i campioni in esterno, sia a nord che a sud (graf. 9.4 e 9.5), abbiano mantenuto un livello di pulizia più elevato rispetto a quelli all'interno della cupola.

Questo tipo di risultato non risulta essere inaspettato perchè i campioni in esterno hanno subito continui lavaggi di acqua piovana. Potrebbe essere dunque interessante rieffettuare il confronto dopo aver lavato con un getto d'acqua anche i materiali schermati. Questo intervento, sempre con l'intento di simulare le condizioni di galleria, dovrà essere effettuato sei mesi dopo la prima esposizione.

E' tuttavia ipotizzabile, vista la scarsa efficacia dimostrata dai campioni trattati, che il risultato non sarà dissimile.

9.3 Prove di degradazione rodamina B

Come accennato in precedenza questa tipologia di test è stata effettuata con l'obiettivo di andare a creare un protocollo di prova che possa servire per attestare, con un valore oggettivo, il livello di efficacia del trattamento fornito.

Il valore ricercato in queste sperimentazioni sarà il tempo impiegato dal campione sporcato con rodamina a raggiungere un certo coefficiente di sporcamento considerabile prova di efficacia.

Nelle pagine seguenti verranno esposti nel dettaglio i risultati ottenuti grazie all'ausilio di grafici di ΔE^* e immagini che andranno ad attestare in maniera qualitativa il livello di degradazione raggiunta.

Non verranno mostrati nel dettaglio i valori riguardanti le prove in esterno in quanto evidentemente influenzate dagli agenti atmosferici e quindi prive di valenza.

Svolgimento dei test

I campioni utilizzati, Silepox HD 506 5060 (trattato e non) e Fluorcoat S.051 (trattato) sono stati sporcati con 3ml di rodamina B in soluzione acquosa.

Una volta evaporata l'acqua i materiali sono stati esposti a differenti fonti di luce:

- luce solare
- luce UV (lampada di Wood)
- luce artificiale

Trattandosi di un primo test, non sono stati previsti vincoli orari. I campioni sono stati lasciati esposti fino al momento in cui i dati non si sono stabilizzati.

Durante la sperimentazione sono state effettuate, ad intervalli via via sempre più ampi, misurazioni colorimetriche che potessero indicare in maniera quantitativa l'andamento.

9.3.1 Silepox HD 506 5060

Viste le difficoltà di deposizione della soluzione acquosa su substrati idrorepellenti come quelli utilizzati, si è accelerato il processo di evaporazione dell'acqua utilizzando un forno alla temperatura di 70°C.

Nonostante questo accorgimento il colorante non si è depositato in maniera uniforme, per questo motivo sono state misurate di volta in volta tre differenti aree, identificate nei grafici con P1, P2 e P3, corrispondenti ad altrettanti differenti livelli di concentrazione della rodamina B.

Esposizione sotto lampada di Wood

Nella figura 9.18 si possono osservare i due campioni al T0.

Si può quindi notare quanto anticipato pocanzi: il colorante presenta aree dalla differente concentrazione.

Questi campioni sono stati esposti alla luce ultravioletta di una lampada di Wood per circa 72 ore.

Nella prima ora di esposizione sono state prese misure ogni 10 minuti in maniera da monitorare con precisione la fase iniziale di degrado. Via via che la situazione si stabilizzava gli intervalli di misura sono stati allargati: ogni 30 minuti, ogni ora, ogni due ore.

Non è stato possibile effettuare le misurazioni nelle ore notturne per motivi legati alle politiche universitarie, in ogni caso l'irraggiamento non è mai stato interrotto.

Vedremo ora, per mezzo dei grafici 9.6

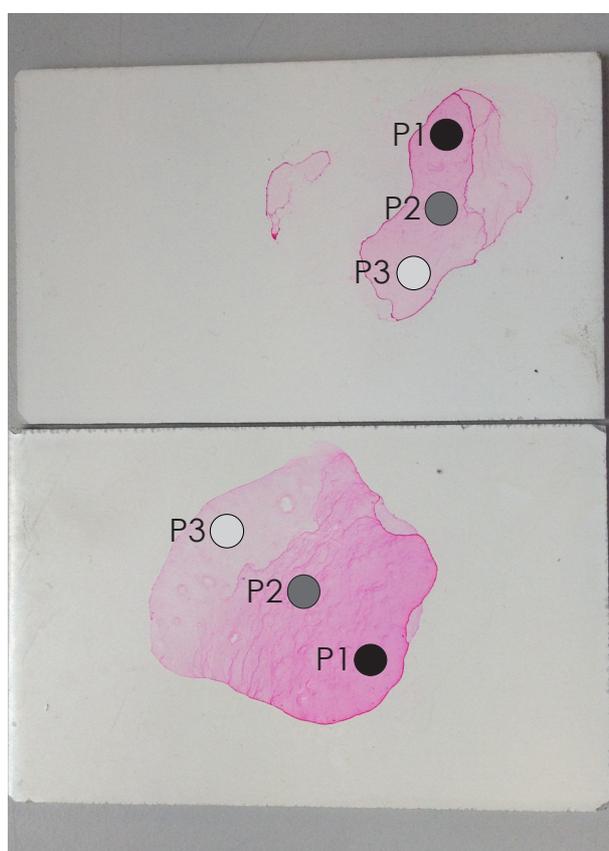


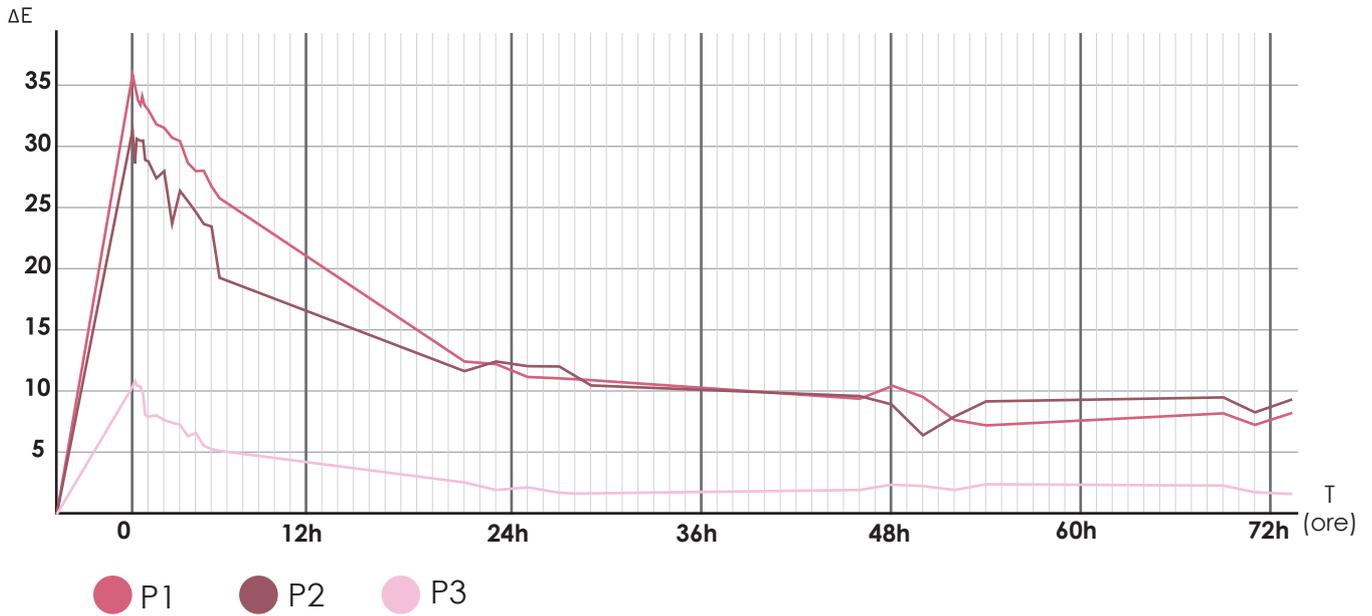
fig. 9.18 T0 campioni Silepox HD

In alto: non trattato

In basso trattato

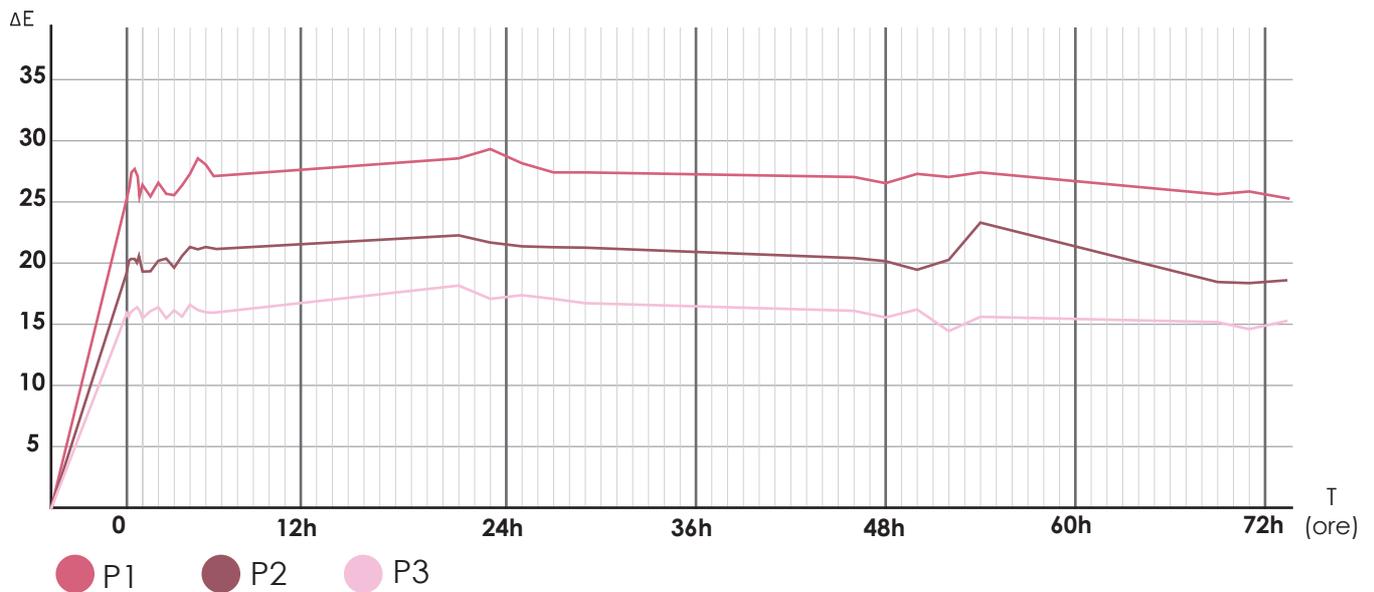
In evidenza i punti di misurazione P1, P2, P3.

ΔE^* campioni trattati



graf. 9.6 ΔE^* Silepox HD 506 5060 trattato; lampada di Wood

ΔE^* campioni non trattati



graf. 9.7 ΔE^* Silepox HD 506 5060 non trattato; lampada di Wood



fig. 9.19. T0 campioni Silepox HD



fig. 9.20. campioni Silepox HD dopo 24 ore



fig. 9.21. campioni Silepox HD dopo 72 ore

I grafici 9.6, 9.7 e le foto 9.19, 9.20, 9.21 evidenziano la differenza di comportamento tra campioni trattati e non.

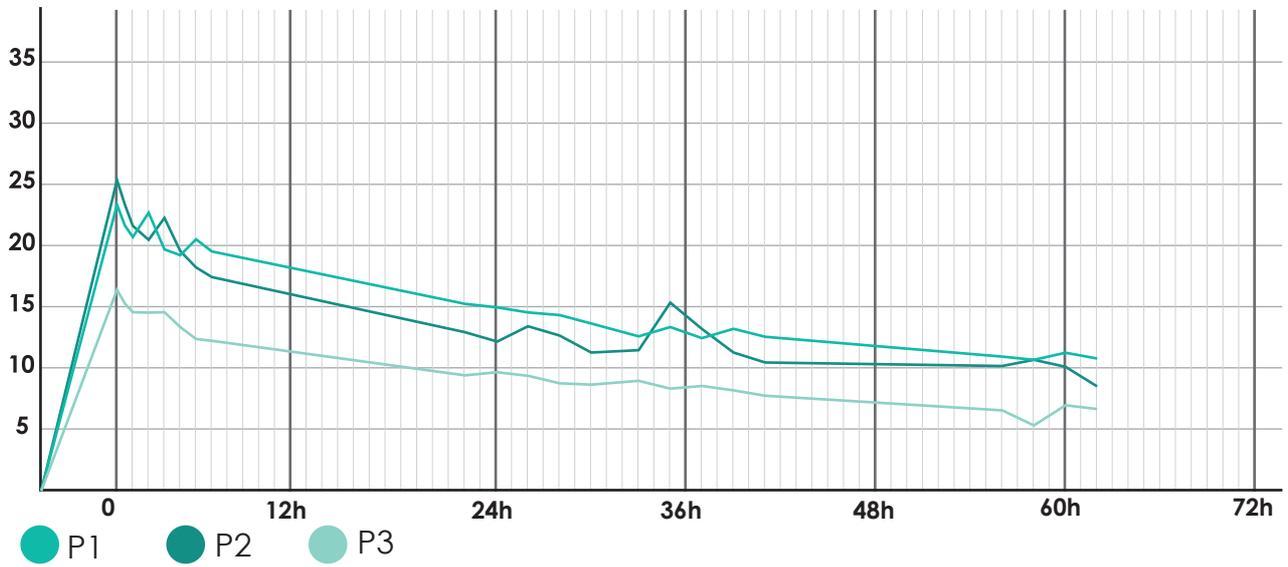
Nel primo caso(graf. 9.6) si nota un rapido decremento del coefficiente di sporco nelle prime ventiquattro ore (da 35 a 12) per andare poi a stabilizzarsi nelle seguenti 48 intorno alla valore di circa 9.

Si noti che, nonostante la differente concentrazione di colorante , tutti e 3 i punti presi in esame mostrano lo stesso andamento.

Al contrario i campioni non trattati (graf. 9.7) non evidenziano alcun cambiamento e il valore del ΔE^* rimane pressochè invariato.

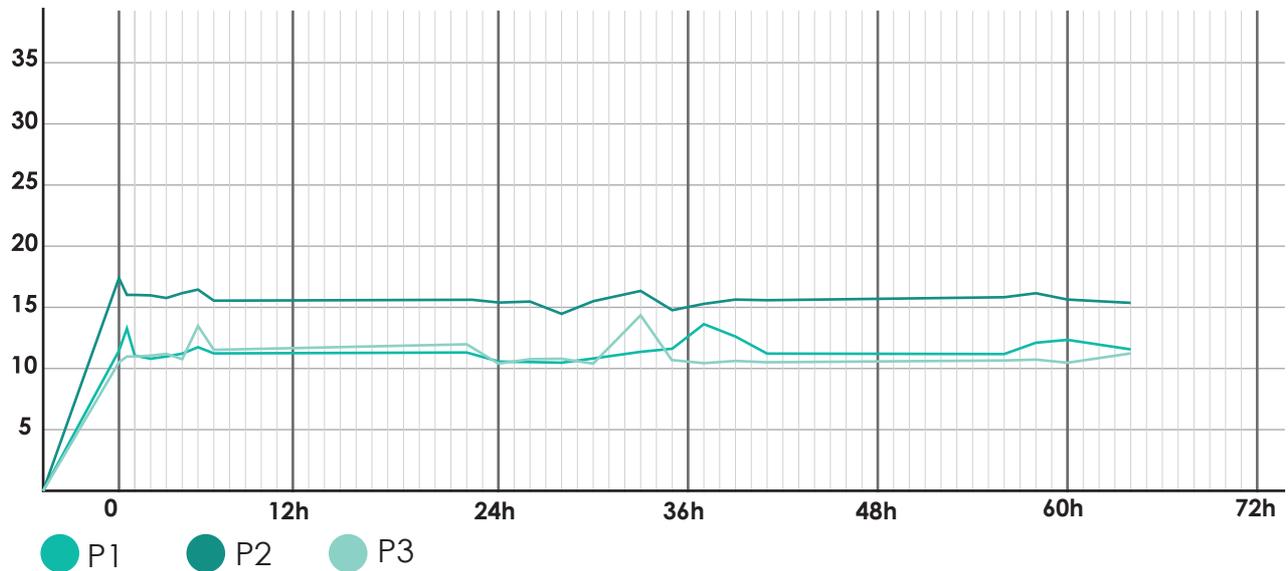
Esposizione a luce artificiale

ΔE^* campioni trattati



graf. 9.8 ΔE^* Silepox HD 506 5060 trattato; luce artificiale

ΔE^* campioni non trattati



graf.9.9 ΔE^* Silepox HD 506 5060 non trattato; luce artificiale

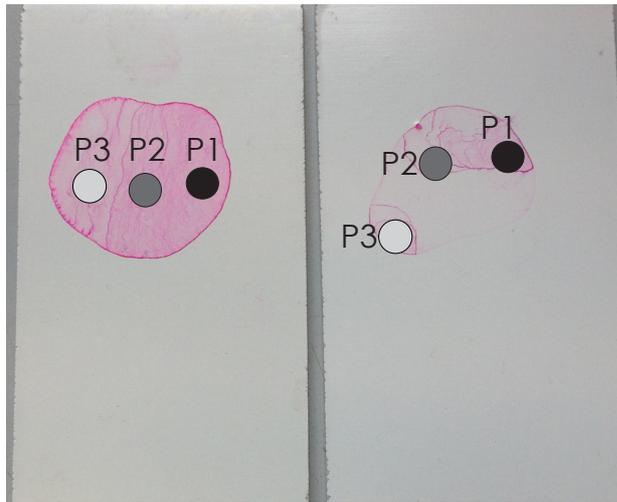


fig. 9.22. T0 campioni Silepox HD

In questo caso i campioni sono stati esposti alla fonte luminosa per 64 ore con misurazioni iniziali ogni 30 minuti, poi ogni ore ed infine ogni due.

Per quanto riguarda i campioni trattati si nota, sia dai grafici (9.8, 9.9) che dalle foto 9.22, 9.23, 9.24 (dx: non trattato; sx: trattato) un andamento più regolare rispetto a quello visto in precedenza: la degradazione avviene in maniera distribuita andandosi a stabilizzare pian piano nelle ultime ore di esposizione.



fig. 9.23. campioni Silepox HD dopo 40 ore

I non trattati non evidenziano, neppure in questo caso, alcuna reazione all'irraggiamento.



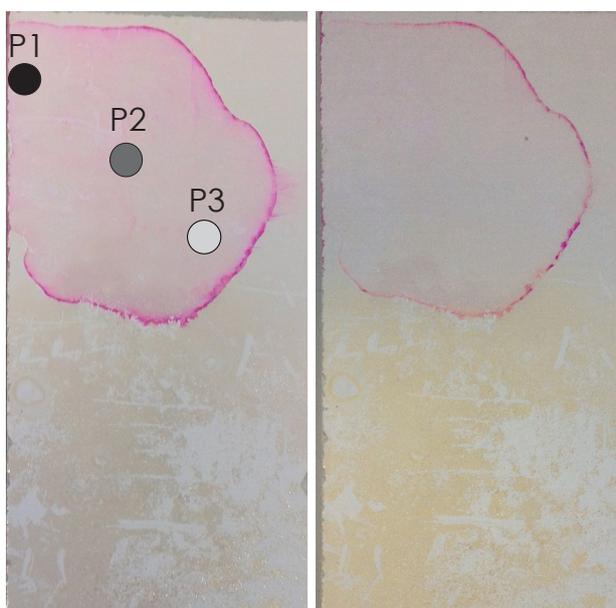
fig. 9.24. campioni Silepox HD dopo 64 ore

9.3.2 Fluorcoat S.051

In questo caso, utilizzando solamente il campione trattato, non si sono riscontrate grosse difficoltà nel depositare in maniera omogenea il colorante. Non è dunque risultato necessario accelerare il processo di evaporazione.

In ogni caso, per coerenza, sono state effettuate le misurazioni su 3 aree differenti per ciascuna macchia,

Esposizione sotto lampada di wood

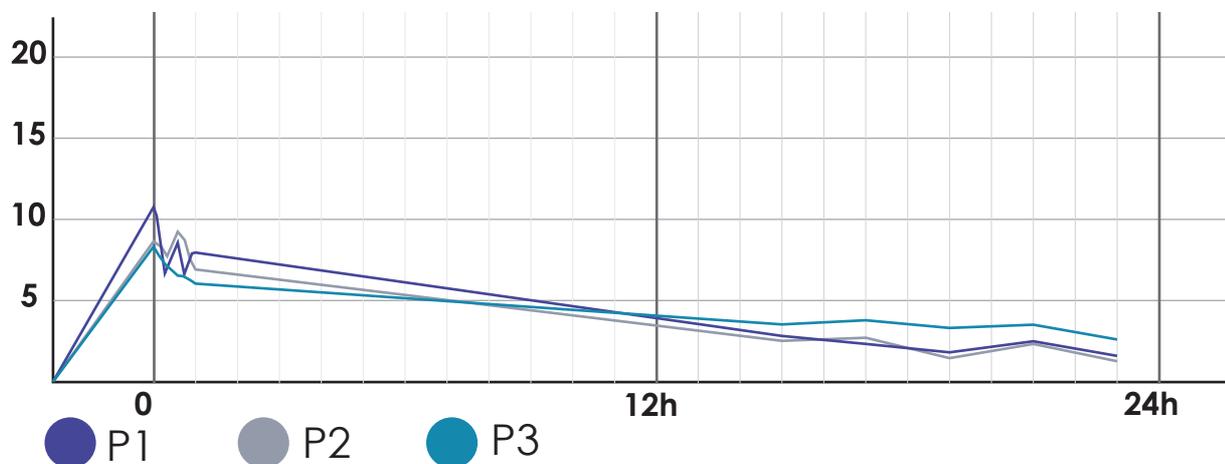


In questo caso dopo neppure 24 ore i campioni hanno evidenziato elevati livelli di degradazione come si può intuire sia dal grafico 9.10 che dalla fotografie 9.25.

Si può ipotizzare che il risultato sia correlato al differente substrato e che quindi, la base fluorurata in combinazione con il trattamento fotocatalitico fornisca un grado di efficacia considerevole.

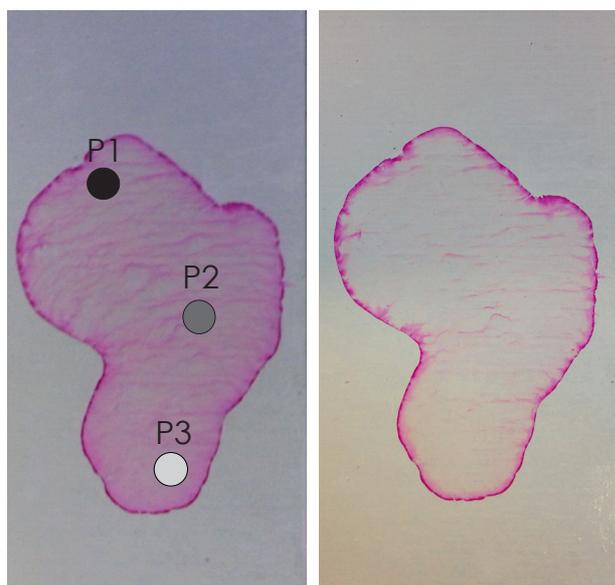
fig. 9.25 Fluorcoat dopo 1 ora / Fluorcoat dopo 23 ore

Variatione di colore ΔE^*



graf. 9.10 ΔE^* Fluorcoat S.051, lampada di Wood

Esposizione a luce artificiale

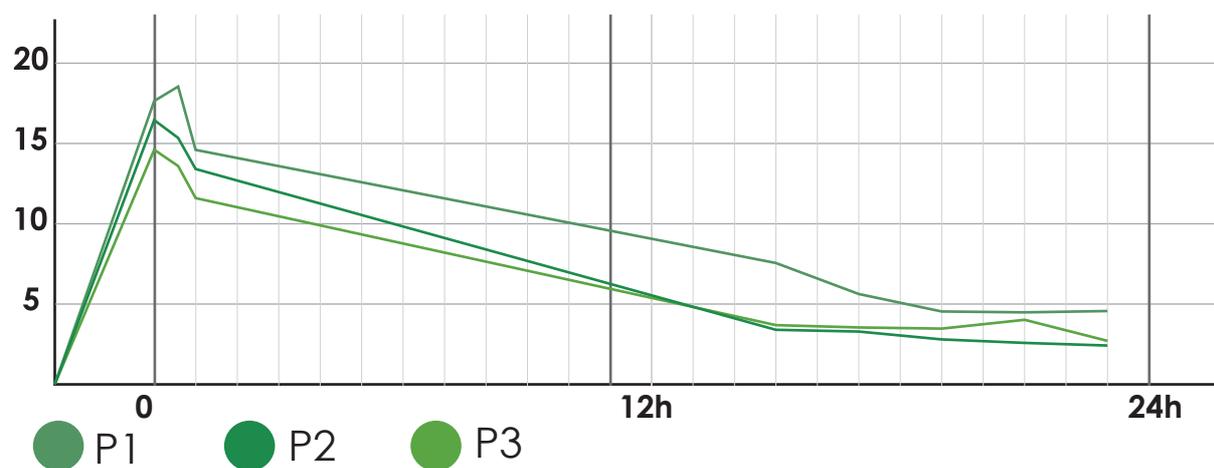


Come si può notare congiuntamente dalle foto 9.26 e dal grafico 9.11, anche senza irraggiamento UV, l'efficacia del trattamento è evidente.

L'area centrale ha raggiunto livelli di sporco prossimi allo 0.

fig. 9.26 Fluorcoat dopo 1 ora / Fluorcoat dopo 23 ore

Variazione di colore ΔE^*



graf. 9.11 ΔE^* Fluorcoat S.051, luce artificiale

9.3.3 conclusioni

I risultati ottenuti risultano sicuramente di un certo interesse in quanto mettono in evidenza la correlazione tra il livello di performance del trattamento e il substrato sul quale esso viene depositato.

I campioni fluorurati hanno infatti dimostrato, indipendentemente dall'irraggiamento subito, (graf. 9.10 e 9.11) una velocità di degrado maggiore rispetto a quella dei silossanici (graf. 9.6 e 9.8).

Nell'idea di utilizzare questa tipologia di prove all'interno di un protocollo di prova, si può considerare questo primo tentativo del tutto positivo: il test risulta di semplice svolgimento e di facile replica.

Va considerata in ogni caso, viste le difficoltà incontrate nel far essiccare la soluzione acquosa di rodamina B sui substrati idrorepellenti, la possibilità di ripetere il test utilizzando una soluzione alcolica (evaporazione più rapida) oppure un differente tipo di colorante (blu di metilene in maniera da renderlo ancor più rapido e attendibile).

Una volta risolte queste problematiche di tipo pratico si potrà analizzare nel dettaglio il comportamento di una serie più di campioni in maniera da poter verificare il livello medio di performance e indicarlo come dato qualitativo univoco.

APPLICAZIONI IN CAMPO CIVILE

10. Gallerie stradali: autopulizia necessaria

Un ambiente come quello rappresentato da una galleria stradale raccoglie in sé tutta una serie di fattori che contribuiscono in maniera elevata allo sporcamento dei rivestimenti.

In primo luogo, l'elevato flusso di automobili che transita ogni giorno rilascia un'altissima quantità di agenti inquinanti che, oltre a contaminare l'aria, si depositano sulle superfici della galleria, sporcandola.

Inoltre, trattandosi di un ambiente coperto, non risulta possibile neppure sfruttare gli eventi piovosi per rimuovere lo sporco.

Questi due fattori fanno sì che, se non adeguatamente mantenute, le gallerie cadano in tempi brevi in uno stato di degrado.

Altri elementi, causati dalla cattiva progettazione, che contribuiscono allo stato di ammaloramento di questi ambienti sono le perdite d'acqua, infiltrazioni che in breve tempo scrostano i rivestimenti delle pareti e danno vita, a causa dell'umidità, alla formazione di muffe.

Uno scenario di questo genere non risulta per nulla gradevole e trasmette agli utenti una sensazione di degrado e abbandono urbano.

Tralasciando per un momento questo

aspetto in ogni caso rilevante, è necessario notare come una situazione di scarsa pulizia come quella poc'anzi descritta possa influire in maniera tutt'altro che marginale sulla sicurezza degli automobilisti.

Esistono, e verranno presentate nel dettaglio nei successivi paragrafi, normative emesse dall'A.N.A.S. per regolamentare, attraverso precise colorazioni dei rivestimenti, il livello minimo di visibilità che possa garantire una fruizione sicura.

Questi vincoli, seppur rispettati, vengono resi vani dallo sporcamento repentino mettendo quindi i guidatori in condizioni di scarsa sicurezza.

Per questo motivo e naturalmente anche per una questione di risparmio economico, risulta necessario prendere in seria considerazione l'utilizzo di rivestimenti che garantiscano, sul lungo periodo, un livello di pulizia delle pareti adeguato.

Di seguito si andranno a presentare nel dettaglio le possibili soluzioni a questo problema e alcune realizzazioni già effettuate andando ad evidenziarne lati positivi e negativi.

10.1 Linee guida di progettazione sicura di una galleria

A.N.A.S. ha rilasciato nel 2009 un documento che stabilisce nel dettaglio gli accorgimenti da prendere durante la progettazione di una galleria stradale.

All'interno si trovano specifiche riguardanti ogni singolo componente di questo determinato ambiente urbano: segnaletica orizzontale, verticale, asfalti, impianti di areazione, piazzole di sosta, ecc.

Nel dettaglio, si va di seguito a riportare quanto redatto a proposito della verniciatura degli interni (volta e piedritti).

[...] La colorazione delle pareti deve seguire lo schema riportato dall'allegato I utilizzando vernici o pannelli

di rivestimento, e utilizzando il colore bianco fino ad un'altezza di 3 metri sui piedritti e delle fasce color arancio a delimitare in alto la colorazione bianca del piedritto (larghezza 30cm) e sul New-Jersey (larghezza 65 cm).

Le pareti laterali delle piazzole di sosta devono essere rese di colore arancio.

Per le colorazioni si devono adottare i seguenti R.A.L. tenendo conto dell'impiego di lampade al sodio ad alta pressione:

- colore bianco n. 9010

- colore arancio n. 2002

In caso di impiego di altri tipi di lampade le colorazioni devono essere opportunamente verificate e adeguate

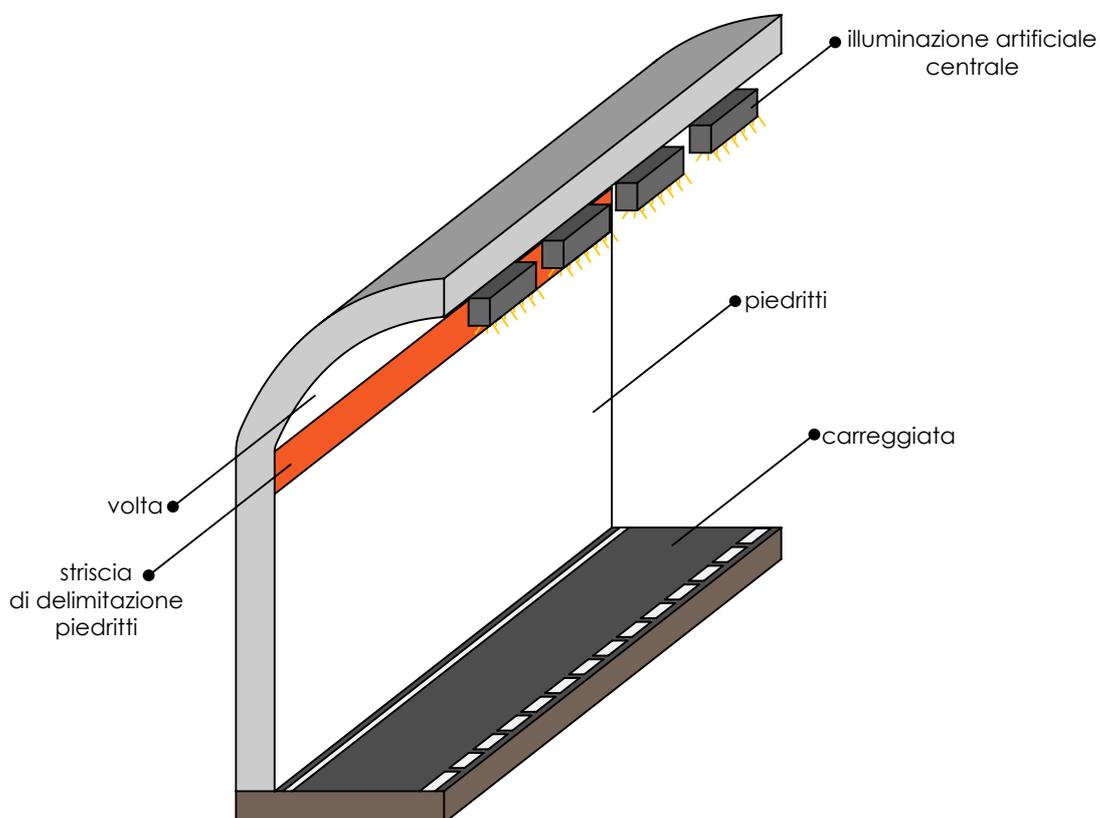


fig. 10.1 struttura galleria stradale

per ottenere le stesse rese cromatiche di cui sopra.

La veste così ottenuta deve essere preservata nel tempo, predisponendo un opportuno piano di manutenzione e pulizia.

La tinteggiatura dei piedritti delle gallerie dovrà essere preceduta dal lavaggio delle superfici da trattare con getto di acqua ad alta pressione. [...]»^[1]

Lo stralcio sopra citato permette di avere una visione d'insieme di quelle che sono le normative attualmente in vigore riguardo alla progettazione delle gallerie.

Risultano in ogni modo evidenti, aiutandosi con l'esperienza di automobilisti, come in molteplici casi accorgimenti di questo genere risultino inefficaci.

I soli cicli di pulizia stabiliti non riescono evidentemente ad evitare il degrado delle pareti.

Il problema, considerando la struttura interna priva di infiltrazioni, potrebbe risiedere nella tipologia di rivestimento utilizzata.

Per questo motivo negli ultimi anni sono state effettuate diverse sperimentazioni sia utilizzando materiali fotocatalitici che idrorepellenti.

¹ A.N.A.S., "linee guida per la progettazione della sicurezza nelle gallerie stradali

secondo la normativa vigente", 2009

10.2 Vernici tradizionali vs. vernici "autopulenti"

Come già accennato in precedenza il problema principale legato al degrado dell'ambiente galleria potrebbe essere legato al rivestimento, vernice, applicato.^[1]

L'utilizzo di vernici epossidiche (tradizionali) presenta un numero di svantaggi superiore a quello dei vantaggi. Nonostante il basso costo unitario e la velocità di posa risulta avere un'elevata presa di sporco (dirt pickup) con conseguente difficoltà di pulizia effettuabile solo attraverso idrolavaggi ad alta pressione con aggiunta di tensioattivi.

Inoltre la discreta permeabilità al vapore acqueo unita alla scarsa permeabilità all'acqua liquida fanno sì che si crei un ristagno d'acqua sul supporto provocandone un rapido degrado incrementato anche dal rapido infragimento nel tempo.

Un'altra tipologia di vernice tradizionale è la calce tempera che pur risultando economica e rapida da depositare reagisce in breve tempo con CO₂ ed SO₂ andando a formare carbonato e solfato di calcio rendendo di breve

¹ Locaspi A., *Applicazione di pitture ad alta durabilità*, in "Le strade", 2012

durata l'azione sanificante che presenta nell'immediato; carbonati e solfati inoltre vanno a creare una placca che ostacola il deflusso dell'acqua che ristagna sul supporto causandone il distacco.

Visti quindi i risultati insoddisfacenti di queste tipologie di rivestimento anche A.N.A.S. negli ultimi anni ha deciso di optare per rivestimenti "innovativi" che garantiscano una garanzia di qualità maggiore.

Si è passati dalle vernici epossiacriliche a quelle epossisilossaniche e, per di più, nonostante non sia ancora stato inserito all'interno delle linee guida alla progettazione di galleria, si può trovare, all'interno dei prezziari, l'utilizzo di pigmenti di biossido di titanio per garantire un livello di pulizia ancora più elevato.

Andiamo quindi a vedere più nel dettaglio quali possano essere le caratteristiche di queste vernici silossaniche (già utilizzate durante la fase sperimentale).

Le pitture a base di leganti silossanici sono prive di sostanze organiche volatili e hanno una bassissima viscosità, un'elevatissima durezza superficiale e un'altissima resistenza all'abrasione, non sono infiammabili né rilasciano fumi tossici e soprattutto offrono bassissima presa allo sporco e risultano facilmente pulibili con acqua senza l'utilizzo di tensioattivi.

Sono inoltre idro e oleorepellenti e presentano di conseguenza bassissima permeabilità all'acqua liquida.

Queste caratteristiche, unite alle possibilità di applicazione sia su supporti cementizi che metallici li rendono molto interessanti e appetibili per un utilizzo all'interno delle gallerie.

Va inoltre sottolineato che, insieme ai fluoropolimeri, i polisilossani sono gli unici polimeri organici che non subiscono foto ossidazione in presenza di TiO_2 risultando quindi utilizzabili come substrato per la deposizione del trattamento fotocatalitico.

È necessario quindi, per ottenere una buona performance da parte del biossido di titanio, utilizzare un substrato adeguato.

È infatti accaduto che in moltissimi casi l'utilizzo del TiO_2 fotocatalitico sia stato vanificato dall'applicazione su comuni idro-pitture non resistenti alla foto-ossidazione.

Il TiO_2 catalizza sia l'ossidazione delle sostanze organiche che si depositano sulla superficie, sia il supporto, portando al dilavamento del catalizzatore stesso.^[2]

Per questo motivo, la durabilità del trattamento è strettamente legata al substrato sul quale viene depositato.

2 Locaspi A. , *Applicazione di pitture ad alta durabilità*, in "Le strade", 2012

10.3 Galleria Petlin SS42, Ortisei

Si andrà a descrivere l'intervento descritto nell'articolo "Applicazione di pitture ad alta durabilità" all'interno di "Le strade" del dicembre 2012.

Effettuato nel 2010 da SCT srl utilizzando vernici epossilossaniche fornite Innoventions Srl all'interno della galleria Petlin situata sulla statale 42 presso Ortisei (Bolzano).

L'intervento si è reso necessario per risolvere il problema delle venute d'acqua e del conseguente scrostamento e ammaloramento del rivestimento.

Il ciclo ha previsto idroscarifica e

successiva verniciatura in doppia mano con l'applicazione del fondo acrilico e finitura trasparente silossanica sulla quale è stato poi depositato uno strato nanometrico di biossido di titanio.

Risultati sopralluogo 14 giugno 2011

la presenza di venute d'acqua non ha comportato la formazione di blistering o di distacco del rivestimento. La rottura localizzata del rivestimento consente il deflusso dell'acqua senza pericolosi fenomeni di accumulo e spandimento sottopellicolare.

L'acqua, inoltre, fluisce sul rivestimento



fig.10.particolare Galleria Petlin subito dopo la verniciatura



fig.10.3 dettaglio piedritto ad un anno dall'applicazione

rivelando la sua presenza con macchie localizzate di modesta entità, facilmente pulibili (è stato sufficiente un semplice spruzzatore a mano contenente acqua).

Non si è riscontrata presenza di muffe, il che ne indica la mancata proliferazione senza necessità di trattamenti biocidi specifici.

Dopo 12 mesi dall'applicazione, il consumo di energia elettrica per l'illuminazione si era ridotto del 40% e la pulizia era condotta solamente due volte l'anno.

Altri risultati hanno confermato la costanza della prestazione riscontrando:

- un elevato fattore di riflessione della luce dopo lavaggio (valore medio >80%);
- un'elevata resistenza alla presa di sporco (basso dirt pickup);
- un'estrema facilità di lavaggio con l'esclusivo uso di acqua a bassa pressione, senza l'impiego di tensioattivi di qualsiasi natura e/o di spazzole.

Applicazione e influenza TiO₂ sul substrato silossanico

La presenza di TiO₂ ha influenza marginale sulla pulibilità del supporto, garantita dalla finitura silossanica, la cui bassa presa di sporco e le caratteristiche di durata non sono influenzate dalla presenza del TiO₂. La

presenza di TiO₂ fotocatalitico riduce fortemente l'idrorepellenza della finitura silossanica, trasformando il rivestimento da idrofobo in idrofilo.

Secondo alcuni le superfici idrofile, ovvero a basso angolo di contatto con l'acqua, sono più facilmente pulibili perché l'acqua si interpone più facilmente tra la superficie da pulire e lo sporco.

Nel caso specifico si perde però una caratteristica importante in termini di basso assorbimento d'acqua e di cloruri: il vantaggio di ottenere rivestimenti caratterizzati da crack bridging chimico.

10. 4 Tunnel di Viale Porpora, Milano

Il caso che si andrà a descrivere di seguito ha suscitato, a suo tempo, molto interesse.

Si tratta infatti di uno dei primi interventi nei quali è stato utilizzato un prodotto a base di biossido di titanio.

Nel 2003 il tunnel di viale Porpora, sotto la stazione ferroviaria di Lambrate, è stato sottoposto ad un ciclo di riverniciatura con l'utilizzo di vernici fotocatalitiche.

Non si conosce la natura della vernice utilizzata; si può in ogni caso affermare che fosse trattata con biossido di titanio fotoattivabile per irraggiamento UV, come attestano le lampade di Wood installate all'interno della galleria.

Due anni dopo, come si può leggere nell'articolo "Lotta titanica allo smog" pubblicato sulla rivista di settore "Le strade" nel numero del dicembre 2005, i risultati di questo intervento risultarono evidenti: il bianco risaltava ancora sulle pareti e i risultati di abbattimento degli inquinanti erano di grande rilevanza.

Global engineering, azienda che ha effettuato l'intervento, e la sua "Ecopittura" (nome commerciale del trattamento) hanno ricevuto in quell'anno tutta una serie di attestazioni di qualità; si riportano di seguito quelle ritenute più significative e che permetteranno di comprendere l'entità dell'intervento effettuato.



10.4 galleria di viale Porpora, Milano, 2005

[...]“Dai dati quantitativi ottenuti in una serie di esperimenti la capacità di depurazione dell'ecorivestimento ha dimostrato di essere molto elevata.

Una superficie attiva di un metro quadrato potrebbe riuscire a depurare al 90% un metro cubo di aria in 45 secondi. Oppure 1 km quadrato di superficie attiva potrebbe muovere dall'atmosfera ben 32 tonnellate di inquinante per anno”[...] ha scritto in una relazione del 21 marzo 2003 Ivo Allegrini, allora direttore del C N R, anticipando i dati positivi del 2005.

[...] la riduzione dei valori inquinanti è stata oggettiva e notevole, ma si è ridotto anche il processo di

trasformazione del biossido di titanio[...] Giuseppe Sgorbati, allora direttore del dipartimento provinciale di Milano dell'ARPA.⁽¹⁾

A più di dieci anni dall'intervento i miglioramenti sono spariti: il rivestimento è scrostato e macchiato dalle muffe in molti punti.

Sarebbe interessante capire, visti gli iniziali risultati incoraggianti, in che percentuale abbia inciso la scarsa efficacia del trattamento a lungo termine e quanto la mancata manutenzione delle pareti.

1 Apostolo F., *Lotta titanica allo smog*, in “Le strade”, 2005



10.4 particolare volta galleria di viale Porpora, Milano, 2014

10.5 Conclusioni

I casi esposti mostrano differenti approcci volti al miglioramento delle condizioni degli ambienti galleria.

Miglioramento che costituisce in maniera sempre maggiore, basti pensare ai capitolati A.N.A.S., un obiettivo di primaria importanza da raggiungere il prima possibile con concretezza e risultati riscontrabili anche a lungo termine.

In prospettiva il caso più interessante, risulta essere quello della galleria di Ortisei. L'utilizzo di silossani e biossido di titanio, come verificato anche durante la fase sperimentale, fornisce un'ottimo livello di performance garantendo un mantenimento dello standard qualitativo per un periodo di tempo considerevole.

D'altra parte è necessario prendere atto che la sola innovazione tecnologica non è sufficiente a risolvere la situazione.

E' necessaria una maggiore cura degli ambienti con interventi puntuali di manutenzione e lavaggio.

La combinazione di questi due fattori potrà sicuramente fornire, in un futuro prossimo, risultati interessanti che garantiscano una fruibilità della gallerie in completa sicurezza.

CONCLUSIONI

Conclusioni

Durante lo svoglimento della fase sperimentale sono state effettuate prove di differente tipologia.

Si è proseguito un ciclo di test in esterno iniziato nel 2012 da Lina Bolanos su campioni trattati con soluzioni a base di biossido di titanio (vedi pag.) fotoattivo nell'UV e biossido di silicio. Visti i risultati ottenuti sui campioni Fluorcoat S.051 e ACM Alpolic/fr si è deciso di proseguire le misurazioni sottoponendo un campione per tipo ad un ciclo di lavaggio in maniera da testarne sia la durabilità che la resistenza ai detergenti.

Sono stati inoltre testati con prove in laboratorio (angolo di contatto e degrado rodamina B) e in esterno nuovi campioni (Silepox HD e Fluorcoat S.051) trattati con Sol 101 LV, soluzione modificata in maniera da essere fotoattiva nel visibile.

Il primo ciclo di test ha evidenziato la grande influenza del substrato sull'efficacia del trattamento. Infatti, solo alcuni campioni tra quelli esposti, bianchi e poco porosi, hanno dato risposte significative.

Nel secondo ciclo di test, andando a sondare la durabilità dei trattamenti a lungo termine in condizioni reali (esposizione di 19 mesi) si sono ottenuti eccellenti risultati in termini di performance autopulente: la variazione di colore dei campioni (sia Fluorcoat S.051 che ACM Alpolic/fr) trattati con biossido di titanio non ha mai superato il valore di uno, mantenendo di conseguenza un livello di pulizia paragonabile a quello mostrato ad inizio ciclo.

I trattamenti Si Sol 1 e Si Sol 2 invece non hanno evidenziato una significativa efficacia e i valori di variazione di colore sono sempre progressivamente aumentati fino a stabilizzarsi al raggiungimento di una saturazione.

Le motivazioni di questo comportamento non vanno necessariamente collegate alla scarse potenzialità delle superfici idrofobiche (esistono in commercio vetrate che sfruttano questa potenzialità in maniera eccellente) quanto più alla possibilità che il trattamento, depositato tramite aerografo, non abbia aderito in maniera completa al substrato.

I risultati ottenuti dai campioni lavati attestano inoltre una buona resistenza dei trattamenti ad un ciclo di lavaggio non aggressivo: i valori colorimetrici ottenuti nelle ultime misurazioni (31 marzo 2014) risultano infatti inferiori (anche se di poco) rispetto a quelli subito dopo il lavaggio (6 novembre 2013).

Risulterà interessante proseguire le sperimentazioni, soprattutto su TiO_2 e TiO_2+SiO_2

per comprendere se, su tempi ancor più lunghi, si andrà ad individuare un abbassamento della performance così come è accaduto (vedi 10.4) nel caso del tunnel di viale Porpora).

Il Sol 101 LV a base di biossido di titanio modificato per risultare fotoattivabile anche all'interno dello spettro di luce visibile ha mostrato risultati ottimi nei test in condizioni reali più di quanto abbia fatto in quelli in laboratorio.

Le prove di angolo di contatto infatti non hanno evidenziato un vero e proprio comportamento super idrofilo (angoli tra i 30 e i 40° dopo irraggiamento UV) mentre le prove in condizioni reali, grazie anche all'influsso degli agenti atmosferici hanno evidenziato un buon livello di efficacia.

L'esposizione sotto cupola ha dato meno risposte di quelle sperate: il volume limitato all'interno e il limitato flusso d'aria sono variabili ingestibili che non permettono di effettuare una valutazione oggettiva della performance misurata. Questo tipo di test, potrebbe essere in ogni caso degno di essere nuovamente effettuato, con i dovuti accorgimenti, in maniera da verificare il livello di variazione di colore raggiungibile e poterlo confrontare con quello ottenuto dalla stessa tipologia di campioni, in esterno.

Anche il test di degrado della rodamina B, come già affermato nelle conclusioni di capitolo(9.3.3), nonostante alcune difficoltà pratiche, ha evidenziato un buon comportamento del trattamento e per questo motivo potrà e dovrà essere portato avanti in maniera da poter risultare utile metro di giudizio nella valutazione dell'efficacia del trattamento.

La possibilità di effettuare i test su substrati realmente utilizzati all'interno delle gallerie stradali ha permesso di avere un'idea chiara, visti i risultati ottenuti, delle possibilità che questa tipologia di trattamento potrebbe e potrà offrire in questo ambito.

L'unico dubbio che rimane è quello riguardante le potenzialità di trattamenti irraggiati da sola luce visibile a lungo termine in ambienti schermati dalle precipitazioni che potrebbe essere sondato con prove in campo, forse necessarie per chiarire, in condizioni reali, pregi e difetti di questi trattamenti.

Bibliografia

Libri

Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol-Gel Science: the physics and chemistry of Sol-gel processing", Academic Press, 1990

Del Curto B., "Nanotecnologie e materiali funzionali. Strumenti per una nuova progettualità". Epitesto, 2008

Guan K., "Relationship between photocatalytic activity hydrophilicity and self cleaning effect of TiO₂-SiO₂ films", Surface & Coatings Technology, 2005

Leydecker S., "Nano Materials in architecture, interior architecture and design", Birkhäuser Verlag AG, 2008

Peters S., "Material Revolution sustainable and multi-purpose materials for design and architecture", Birkhäuser Verlag AG, 2011

Ritter A., "Smart Materials in architecture, interior architecture and design", Birkhäuser, 2007

tesi di laurea

Bolaños L. E. (2012), Superfici autopulenti nanostrutturate, Politecnico di Milano.

Marchisio P. (2007), *Applicazione di laminati autopulenti ad una pensilina per l'attesa dei mezzi di trasporto urbano*, Politecnico di Milano.

Massarotto M. (2009), *Airball: sviluppo di una cappa a ricircolo caratterizzata da manutenzione semplificata*, Politecnico di Milano.

Pasquini E., *Advanced characterization of innovative environmentally friendly bituminous mixtures*, Università politecnica delle Marche.

pubblicazioni e articoli

A.N.A.S., "ricerca e innovazione, report", 2009/10

A.N.A.S., "linee guida per la progettazione della sicurezza nelle gallerie stradali secondo la normativa vigente", 2009

A.N.A.S., *Elenco dei prezzi unitari per i lavori straordinari*, sezione Palermo, 2005

Apostolo F., *Lotta titanica allo smog*, in "Le strade", 2005

Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. , *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, in "Progress in Solid State Chemistry", 2004

Chen, G., Luo, G., Yang, X., Sun, Y., Wang, J. , *Anatase TiO₂ nano particle with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance*, in "Materials Science and Engineering", 2004

Ebert D., Bhushan B., *Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles*, in "Journal of colloid and interface science", 2012

Ensikat H., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C, Barthlott W. , *Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf*, in "Beilstein journal of nanotechnology", 2011

Guerrini G.L. ,*Photocatalytic performances in a tunnel in Rome: NO_x monitoring results*, in "Constructions and building materials", 2011

Hassan M., Dylla H., Mohammad L., Rupnow T., *Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement*, in "Construction and building materials ", 2010

Licciulli A. , *I materiali fotocatalitici*, Scienza e tecnologia dei materiali ceramici, UniSalento

Locaspi A. , *Applicazione di pitture ad alta durabilità*, in "Le strade", 2012

Midtdal K., Jelle B.P., "Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways", in *Solar energy materials & solar cells*, 2013

Sardolini F., Giordano D. , *Il biossido di titanio nei materiali da costruzione antinquinamento e autopulenti*, Dipartimento di chimica applicata e tecnologia dei materiali. n.d.

Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M. , *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, in "Catalysis Today", 2004

Tongon W., Chawengkijwanich C., Chiarakorn S., *Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique*, in "Superlattices and Microstructures", 2014

Webb H.K, Crawford R.J., Ivanova E.P., *Wettability of natural superhydrophobic surfaces*, in "Advances in colloid and interface science", 2014

Watanabe T., Nakajimaa A., Wang R., Minabea M., Koizumia S., Fujishima A., Hashimotoa K., *Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass*, in "Thin solid film", 1999

Sitografia

Active, <http://www.active-ceramic.it/>

Active, www.active-ceramic.it/case-history/6/scuola-per-infanzia-aquila/

Aprochimide, www.aprochimide.it/biossido-di-titanio.html

Archiexpo, www.archiexpo.it/prod/saint-gobain-performance-plastics/tessuti-fibra-vetro-spalmati-ptfe-tensostruttura-65406-424276.html

Architizer, architizer.com/blog/meet-cristal-global-the-titanium-nanoparticle-makers-behind-wendy/

AZtech, www.aztech.it/

Cristal, www.cristal.com/Pages/default.aspx

CristalActiv, cristalactiv.com/

Fiandre, www.granitifiandre.it/active-architecture/7/nuove-tribune-sportive-circuito-del-mugello/

Innoventions, www.innoventions.eu/Scheda%20tecnica_files/Sil-Epox%20HD.506%20code%205061%20bianco%20tunnels%20rev.2.pdf

Innoventions, www.innoventions.eu/Scheda%20tecnica_files/Sil-Epox%20HD.506%20code%205060%20trasp.tunnels%20rev.3%20voc0.pdf

Italcementi group, www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/BF206691-F2EF-43B0-A5F4-05A6CD29CBF6/0/TXactiveapprofondimentoottobre2009_ITA.pdf

Konica Minolta, www.konicaminolta.it/measuring-instruments/products/colour-measurement/spectrophotometers-portable/cm-2600d-2500d/specifications.html

LEM Università di Torino, lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2010_Titania/utilizzo_titania.html

Merkel R., *The Feynman Lectures on Physics*, in www.zyvex.com/nanotech/feynman.html

MOMA, www.moma.org/explore/inside_out/2012/07/11/meet-wendy

Nadico, www.nadico.de/

NanoFab, www.nanofab.it/it/

Nanolab, www.nanolab.unimore.it/it/wp-content/uploads/2013/01/sup_nanostrutt_STUD_1_IT.pdf

Nextmaterials, www.nextmaterials.it/

NICE, nice.asu.edu/nano/self-cleaning-titanium-dioxide-window-lazes%E2%80%9494 Pilkington-active

Novambiente, www.novambiente.it/index.

PLS Scienza dei Materiali, www.chimica.unipd.it/pls-sdm/PLS_Scienza_dei_Materiali/Titania.html

Pureti, www.pureti.it/category/realizzazioni/

Saint Gobain, www.sheerfill.com/Default.aspx
SolGel by Nextmaterials, www.solgel.it/sol-di-nextmaterials.php
Steikos, www.steikos.com/
Tio2 Lab, www.tio2.it/il_laboratorio.html
Titan Protect, www.titanprotect.de/eng/13_Products/85_Cleaner/102_Produkt-NR1301.html
Treccani, www.treccani.it/enciclopedia/nanotecnologie/
Treccani, www.treccani.it/enciclopedia/ricerca/nanotstruttura/
Vikings Advanced Materials, www.va-materials.com/2/home/index.html
Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Angolo_di_contatto
Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Biossido_di_titanio
Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Silice
Wikipedia, en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobic_silica
Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Spazio_colore_Lab
Wikipedia, it.wikipedia.org/wiki/Gamut

indice figure

- fig. 1.1 schema ciclo di autopulizia
- fig. 1.2 angoli di contatto
- fig- 1.3 superficie super idrofobica
- fig. 1.4 strutture superficiali
- fig. 1.5 struttura gerarchica foglia di loto
- fig. 1.6 goccia su superficie super idrofila
- fig. 2.1 schema riassuntivo dei processi di produzione sol-gel
- fig. 2.2 spin coating
- fig. 2.3 dip coating
- fig. 2.4 spray coating
- fig. 4.1 confronto superficie trattata sol-gel e non
- fig. 4.2 schema trattamenti fotocatalitici in commercio
- fig. 4.3 "Dives in Misericordia", Roma
- fig. 4.4 "Mutated panels" Università statale, Milano
- Fig. 4.5 "I.lab", parco scientifico Kilometro rosso, Bergamo
- fig. 4.6 interno Saint Pancras station
- fig. 4.7 studio veterinario pavimentato con ACTIVE Clean Air & Antibacterial Ceramic™
- fig. 4.8 Scuola per l'infanzia, Bazzano (AQ)
- fig. 4.9 tribune circuito del mugello
- fig. 4.10 Wendy, MoMa di New York
- fig. 4.11 AT&T football stadium Arlington, Texas
- fig. 4.12 applicazione "Pureti clean" sui bassorilievi del duomo
- fig. 5.1 struttura campione "tipo"
- fig. 5.2 modello di rappresentazione CIELAB
- fig. 5.3 spettrofotometro Konica Minolta CM-2600d
- fig. 6.1 procedura angolo di contatto
- fig. 6.2 procedura degradazione rodamina B
- fig. 6.3 procedura misurazione in esterno
- fig. 6.4 dati piovosità ARPA (11/2013-3-2014) stazione di Lambrate
- fig. 7.1 disposizione trattamenti
- fig. 7.2 esposizione sul tetto
- fig. 8.1 kit di lavaggio campioni
- fig. 8.2 esposizione campioni secondo ciclo
- fig. 8.3 Fluorcoat S.051 campione non lavato
- fig. 8.4 Alluminio composito CM)- Alpollic/fr* campione non lavato

fig. 8.5 Fluorcoat S.051, campione lavato
fig. 8.6 ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)
fig. 9.1 angolo di contatto Silepox HD 506/5060, non trattato
fig. 9.2 angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato al buio
fig. 9.3 angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato
fig. 9.4 angolo di contatto Silepox HD 506/5060, trattato dopo irraggiamento UV
fig. 9.5 angolo di contatto Silepox HD 506/5061, non trattato
fig. 9.6 angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato al buio
fig. 9.7 angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato
fig. 9.8 angolo di contatto Silepox HD 506/5061, trattato dopo irraggiamento UV
fig. 9.9 angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato al buio
fig. 9.10 angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato esposizione a luce artificiale
fig. 9.11 angolo di contatto Fluorcoat S.051, trattato dopo irraggiamento UV
fig. 9.12 disposizione campioni esposti a SUD
fig. 9.13 disposizione campioni esposti a NORD
fig. 9.14 campioni esposti a nord (T4)
fig. 9.15 campioni esposti a SUD (T4)
fig. 9.16 disposizione campioni sotto cupola
fig. 9.17 campioni esposti sotto cupola
fig. 9.18 T0 campioni Silepox HD ,In alto: non trattato, In basso trattato
fig. 9.19. T0 campioni Silepox HD fig.
fig. 9.20. campioni Silepox HD dopo 24 ore
fig. 9.21. campioni Silepox HD dopo 72 ore
fig. 9.22. T0 campioni Silepox HD
fig. 9.23. campioni Silepox HD dopo 40 ore
fig. 9.24. campioni Silepox HD dopo 64 ore
fig. 9.25 Fluorcoat dopo 1 ora / Fluorcoat dopo 23 ore
fig. 9.26 Fluorcoat dopo 1 ora / Fluorcoat dopo 23 ore
fig. 10.1 struttura galleria stradale
fig. 10.2 particolare galleria Petlin subito dopo la verniciatura
fig. 10.3 dettaglio piedritto ad un anno dall'applicazione
fig. 10.4 galleria di viale Porpora, Milano, 2005
fig. 10.5 particolare volta galleria di viale Porpora, Milano, 2014

indice tabelle

- tab. 4.1 scheda NextMaterials
- tab. 4.2 scheda NanoFab
- tab. 4.3 scheda Pureti Ita
- tab. 4.4 scheda TiO2 lab
- tab. 4.5 scheda Nadico Tecnologie
- tab. 4.6 scheda Viking Advanced Materials
- tab. 4.7 Scheda Steikos
- tab. 5.1 scheda tecnica alluminio composito(ACM)- Alpolic/fr
- tab. 5.2 scheda tecnica Fluorcoat S.051
- tab. 5.3 scheda tecnica Silepox HD.506 serie code 5060
- tab. 5.4 scheda tecnica Silepox HD.506 serie code 5061
- tab. 5.5 scheda tecnica Sol 111 CD
- tab. 5.6 scheda tecnica Sol 111 CD+ Sol 322/Ox
- tab. 5.7 scheda tecnica Sol 232/Ox
- tab. 5.8 scheda tecnica Sol 322/Ox
- tab. 5.9 scheda tecnica Sol 101-LV
- tab. 7.1 schema riassuntivo campioni non significativi.
- tab. 7.2 coord. L* a* b*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD
- tab. 7.3 ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD
- tab. 7.4 coord. L* a* b*, Fluorcoat S. 0.51, esposizione NORD
- tab. 7.5 ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD
- tab. 7.6 coord. L* a* b*, ACM alpolic/fr , esposizione SUD
- tab. 7.7 ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione SUD
- tab. 7.8 coord. L* a* b*, ACM alpolic/fr , esposizione NORD
- tab. 7.9 ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione NORD
- tab. 8.1 coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- tab. 8.2 ΔE^* Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- tab. 8.3 coord. L* a* b*, Alluminio composito ACM- Alpolic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- tab. 8.4 ΔE^* Alluminio composito ACM- Alpolic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- tab. 8.5 coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051, campione lavato (6/11/2013)
- tab. 8.6 ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato (6 nov 2013)
- tab. 8.7 coord. L* a* b*, Fluorcoat S.051, campione non lavato, (6 nov 2013)
- tab. 8.8 ΔE^* Fluorcoat S.051, campione non lavato, (6 nov 2013)
- tab. 8.9 coord. L* a* b*, ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)
- tab. 8.10 ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)

- tab. 8.11 coord. $L^* a^* b^*$, ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)
- tab. 8.12 ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)
- tab. 9.1 coord. $L^* a^* b^*$, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.
- tab. 9.2 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.
- tab. 9.3 coord. $L^* a^* b^*$, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.
- tab. 9.4 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.
- tab. 9.5 coord. $L^* a^* b^*$, campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola
- tab. 9.6 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola.

indice grafici

- Graf. 7.1 ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione SUD
- Graf. 7.2 ΔE^* , Fluorcoat S. 0.51, esposizione NORD
- Graf. 7.3 ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione SUDGraf.
- Graf. 7.4 ΔE^* , ACM alpolic/fr , esposizione NORD
- Graf. 8.1 linea temporale esposizione campioni
- Graf. 8.2 ΔE^* Fluorcoat S.051 campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- Graf. 8.3 Fluorcoat S.051 campione non lavato, ΔE^* + influenza delle precipitazioni, (6 nov 2013)
- Graf. 8.4 ΔE^* Alluminio composito ACM- Alpolic/fr*, campione non lavato, (T0 5 set 2012)
- Graf. 8.5 Alluminio composito ACM- Alpolic/fr*, campione non lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)
- Graf. 8.6 Fluorcoat S.051, campione lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)
- Graf. 8.7 Fluorcoat S.051, campione non lavato, ΔE^* + influenza precipitazioni, (6 nov 2013)
- Graf. 8.8 cfr. ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Graf. 8.9 cfr. ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. TiO_2
- Graf. 8.10 cfr. ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. Si SOL₁
- Graf. 8.11 cfr. ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, trattam. Si SOL₂
- Graf. 8.12 cfr. ΔE^* Fluorcoat S.051, campione lavato/non, non trattato
- Graf. 8.13 ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione lavato (6 nov 2013)
- Graf. 8.14 ΔE^* ACM Alpolic/fr*, campione non lavato (6 nov 2013)
- Graf. 8.15 cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Graf. 8.16 cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. TiO_2
- Graf. 8.17 cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. Si SOL₁
- Graf. 8.18 cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, trattam. Si SOL₂
- Graf. 8.19 cfr. ACM Alpolic/fr*, campione lavato/non, non trattato
- Graf. 9.1 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione NORD.
- Graf. 9.2 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione SUD.
- Graf. 9.3 ΔE^* campioni HDbt, HDtt, St, HDbnt, HDtnt, esposizione sotto cupola.
- Graf. 9.4 cfr. campioni in esterno (SUD)/ cupola
- Graf. 9.5 cfr. campioni in esterno (NORD)/ cupola
- Graf. 9.6 ΔE^* Silepox HD 506 5060 trattato; lampada di Wood
- Graf. 9.7 ΔE^* Silepox HD 506 5060 non trattato; lampada di Wood
- Graf. 9.8 ΔE^* Silepox HD 506 5060 trattato; luce artificiale
- Graf. 9.9 ΔE^* Silepox HD 506 5060 non trattato; luce artificiale

Graf. 9.10 ΔE^* Flourcoat S.051, lampada di Wood

Graf. 9.11 ΔE^* Flourcoat S.051, luce artificiale

