

---

## VALUTAZIONE SPERIMENTALE DELL'EFFICACIA DISINQUINANTE DI PAVIMENTAZIONI FOTOCATALITICHE

---

*Santagata F. A.*

*Professore Ordinario – Università Politecnica delle Marche – [santafe@univpm.it](mailto:santafe@univpm.it)*

*Pasquini E.*

*Dottorando di Ricerca – Università Politecnica delle Marche – [e.pasquini@univpm.it](mailto:e.pasquini@univpm.it)*

*Bocci M.*

*Professore Ordinario – Università Politecnica delle Marche – [m.bocci@univpm.it](mailto:m.bocci@univpm.it)*

*Canestrari F.*

*Professore Ordinario – Università Politecnica delle Marche – [f.canestrari@univpm.it](mailto:f.canestrari@univpm.it)*

### ABSTRACT

Il traffico veicolare è identificato come una delle sorgenti primarie di inquinamento atmosferico nelle aree urbane. Tale problematica assume proporzioni sempre più preoccupanti data l'elevata pericolosità per la salute dei cittadini determinata dagli agenti inquinanti, responsabili al tempo stesso del degrado di edifici e infrastrutture. I livelli attuali di inquinamento atmosferico hanno stimolato la ricerca di nuove tecnologie capaci di mitigare la concentrazione di sostanze nocive lungo le arterie stradali urbane, allo scopo di rendere le città più vivibili.

A tale proposito esistono alcuni materiali a base di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), facilmente applicabili su diverse tipologie di superfici, che in presenza di luce ed aria sono capaci di trasformare le sostanze inquinanti presenti in atmosfera in composti innocui per effetto di un processo di fotocatalisi. Grazie a tali proprietà i prodotti fotocatalitici sono recentemente rientrati nelle "Linee Guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale", emanate nel 2004 dal Ministero dell'Ambiente e delle Tutela del Territorio.

In considerazione del crescente interesse derivante dalle potenzialità di tali materiali, gli Autori hanno deciso di inserire lo studio di due prodotti a base di TiO<sub>2</sub> all'interno di un progetto pilota nazionale riguardante materiali stradali innovativi ecosostenibili. Il primo materiale studiato è un premiscelato cementizio contenente biossido di titanio da applicare sulla superficie stradale sotto forma di malta. Il secondo materiale consiste in una sostanza liquida, contenente TiO<sub>2</sub> amorfo nanomolecolare disperso in specifiche resine inorganiche siliconiche, da spruzzare direttamente sulla superficie stradale.

Il progetto pilota ha previsto la realizzazione di una stesa sperimentale in un tratto di strada statale urbana ad elevato traffico allo scopo di valutare in sito, mediante centraline ambientali, ed in laboratorio, sulla base di protocolli di prova originali, le proprietà disinquinanti dei trattamenti oggetto di studio.

*Parole chiave: biossido di titanio, fotocatalisi, valutazione sperimentale proprietà disinquinanti*

## 1. INTRODUZIONE

Lo sperimentazione presentata in questo articolo rientra in un progetto di ricerca nazionale finanziato dall'ANAS e finalizzato allo studio di materiali stradali innovativi ecosostenibili.

In particolare, nel caso in esame, l'attenzione è stata focalizzata sull'inquinamento atmosferico che la strada "genera" in maniera indiretta per effetto della circolazione dei veicoli a motore. Questi sono infatti responsabili della produzione di rilevanti quantità di sostanze nocive come monossido di carbonio, ossidi di azoto, particelle organiche volatili e particolati, oltre che, indirettamente, ozono, smog e piogge acide. Il traffico veicolare è, quindi, ormai da tempo identificato come una delle sorgenti primarie di inquinamento atmosferico nelle aree urbane (Balogh et al., 1993). Tale problematica assume proporzioni sempre più preoccupanti data l'elevata pericolosità per la salute dei cittadini determinata dagli agenti inquinanti, responsabili al tempo stesso del degrado di edifici e infrastrutture (Vallée et al., 2004; Ianniello et al., 2004; PICADA Project, 2006). Di conseguenza, il raggiungimento dei livelli attuali di inquinamento atmosferico e la conseguente necessità di rendere le città maggiormente vivibili hanno incentivato l'individuazione di nuove soluzioni, rivolte non soltanto ai veicoli ed alla pianificazione del traffico, ma anche alla ricerca di nuovi materiali e tecnologie potenzialmente capaci di mitigare la concentrazione di sostanze nocive lungo le arterie stradali urbane.

In questo ambito rientra sicuramente l'utilizzo dei materiali cosiddetti "fotocatalitici", cioè quei materiali contenenti biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), aventi particolari proprietà chimiche capaci di accelerare, in presenza di luce, il naturale processo di ossidazione degli inquinanti atmosferici organici ed inorganici.

Il mercato dei prodotti fotocatalitici a base di  $\text{TiO}_2$ , il cui impulso risale al 1972 (Fujishima et al., 1972), risulta attualmente in forte espansione grazie alle proprietà autopulenti e disinquinanti di tali materiali (Hashimoto, 2007; Beeldens, 2007; Beeldens et al., 2004; Dehn et al., 2004; Kemmitt et al., 2004).

La fotocatalisi è un processo per molti aspetti analogo a quello ben noto della fotosintesi clorofilliana. Il  $\text{TiO}_2$ , in quanto metallo semiconduttore, è capace di assorbire energia proveniente da raggi UV con lunghezza d'onda minore di 387 nm. Tale energia (3.2 eV) è necessaria per trasferire elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione con la conseguente formazione di "vacanze". Elettrone e vacanza migrano sulla superficie e reagiscono con acqua e ossigeno adsorbiti creando dei radicali, responsabili, a loro volta, del forte potere ossidante del materiale stesso (Campanella et al., 2007; Blöß et al., 2007; Herrmann et al., 2007; Beeldens et al., 2004; Vallée et al., 2004; Dehn et al., 2004; Devahadin et al., 2003; Mills et al., 1997).

Poiché il biossido di titanio agisce esclusivamente da catalizzatore nella reazione appena descritta, esso non si consuma, mantenendo quindi inalterata nel tempo la sua efficacia disinquinante (Blöß et al., 2007; Vallée et al., 2004; PICADA Project, 2006). Quanto detto risulta verificato a patto che la superficie trattata sia periodicamente dilavata. In tal modo infatti è possibile rimuovere i prodotti innocui della reazione (sali minerali e calcare) depositati in superficie. Tale dilavamento, nel caso di applicazioni esterne, viene svolto spesso dall'azione della pioggia.

L'attività fotocatalitica del biossido di titanio è profondamente influenzata dalle caratteristiche strutturali e morfologiche delle particelle di tale composto. Strutturalmente il  $\text{TiO}_2$ , infatti, può cristallizzare in 3 differenti polimorfi con diverse fotoattività (Bianchi et al., 2007; Dehn et al., 2004). Al fine di ridurre l'energia necessaria per il salto di banda, ed estendere quindi la fotoattività anche nel campo della luce visibile, è possibile "drogare" la struttura cristallina del  $\text{TiO}_2$  con l'aggiunta di elementi estranei come carbonio, argento, azoto, ecc.. (Blöß et al., 2007; Hashimoto, 2007; Tryba et al. 2007; Pepe et al., 2004). L'attività fotocatalitica cresce proporzionalmente alla massa del biossido di titanio ed alla concentrazione dell'inquinante (Herrmann et al., 2007). L'attività fotocatalitica dipende inoltre, in misura differente, da altri fattori come, per esempio, umidità, illuminazione, natura dell'inquinante e tempo di contatto (Bengtsson et al., 2007; Strini et al., 2007; Amadelli et al., 2007; Devahadin et al., 2003).

Per una valutazione oggettiva delle prestazioni offerte da tali prodotti, si è resa necessaria la messa a punto di protocolli di prova specifici e standardizzati (Peterka et al., 2007; Strini et al., 2007a). Questi però, se da una parte permettono una appropriata valutazione e comparazione fra materiali diversi, dall'altra non riproducono fedelmente quelle che sono le numerose variabili in gioco in ambienti reali (condizioni geometriche e meteorologiche). Al contempo occorre considerare che le prove in sito sono spesso costose, di lunga durata e di difficile generalizzazione. Tali considerazioni spiegano, quindi, come siano da ritenere consolidati e veritieri i numerosi buoni risultati ottenuti in laboratorio (Pieraccini et al., 2007; Bengtsson et al., 2007; Pinna et al., 2007; Beeldens, 2007; Campanella et al., 2007; Beeldens et al., 2004; Vallée et al., 2004; PICADA, 2006), mentre lo stesso non può sicuramente essere affermato nel caso delle limitate esperienze fatte per applicazioni in sito (Guerrini et al., 2007; Beeldens, 2007; Hamada et al., 2004; Leotta, 2006; Punzo 2006).

È facilmente intuibile che, per una più intensa azione ossidante da parte dei materiali fotocatalitici, si richiede che le sostanze inquinanti interagiscano velocemente ed efficacemente con le superfici attive che a loro volta dovranno essere sufficientemente estese e diffuse. Quanto premesso comporta quindi che la messa a punto di materiali specifici per usi stradali sia da ritenersi, in tal senso, strategica. Le superfici trattate devono però garantire al tempo stesso il soddisfacimento dei requisiti meccanici e funzionali abitualmente richiesti alle sovrastrutture in termini di portanza, aderenza, regolarità e rumorosità.

Sulla base delle precedenti valutazioni nel presente lavoro viene presentato lo studio di due diversi prodotti fotocatalitici per applicazioni stradali allo scopo di determinare le reali potenzialità disinquinanti di tali materiali. L'indagine sperimentale svolta ha consentito di confrontare i dati raccolti in sito con quelli ottenuti nel corso di appropriati studi di laboratorio. L'obiettivo è quello di verificare, attraverso misure in scala reale, l'efficacia dei prodotti fotocatalitici in campo stradale e le potenzialità predittive dei test in ambiente controllato.

## **2. PROGRAMMA SPERIMENTALE**

La sperimentazione in oggetto ha riguardato lo studio, in sito ed in laboratorio, delle proprietà di purificazione dell'aria di due prodotti fotocatalitici formulati per

applicazioni in campo stradale. Per quanto riguarda le analisi in sito, queste sono state condotte in un tronco pilota realizzato lungo un tratto urbano di SS16 nel comune di San Benedetto del Tronto (AP). I materiali prelevati al momento della stesa, inoltre, sono stati impiegati per la realizzazione di campioni successivamente testati in laboratorio attraverso un protocollo di prova originale.

## 2.1 Materiali Analizzati

### *Malta cementizia fotocatalitica*

Il primo materiale studiato consiste in un prodotto premiscelato in polvere, composto da cemento fotocatalitico contenente nano-particelle di biossido di titanio, inerti silicei di granulometria selezionata ( $D_{max} = 1,5 \text{ mm}$ ) ed additivi speciali. Il prodotto viene applicato sulla superficie da trattare sotto forma di malta, previa semplice aggiunta di acqua.

L'aspetto interessante dei composti cemento-TiO<sub>2</sub> è la sinergia tra i due elementi che rende il cemento come l'ideale substrato per la fotocatalisi ambientale. Da una parte infatti la natura basica del cemento è particolarmente adatta per fissare sulla superficie i reagenti ed i prodotti della foto-ossidazione, dall'altra la presenza del TiO<sub>2</sub> dovrebbe permettere la rapida formazione degli agenti ossidanti. Il TiO<sub>2</sub> in questo caso rende possibile la conversione degli inquinanti in composti innocui senza alterare quelle che sono le proprietà meccaniche del cemento stesso (Cassar et al., 2007; Amadelli et al., 2007; Pinna et al., 2007a).

### *Trattamento fotocatalitico liquido*

Il secondo materiale studiato consiste in un prodotto liquido da applicare a freddo mediante una particolare tecnica a spruzzo. Il trattamento fotocatalitico a freddo si presenta sotto forma di liquido trasparente inodore all'interno del quale il biossido di titanio amorfo nanomolecolare è disperso in specifiche resine inorganiche siliconiche. Esse hanno il compito di mantenere in sospensione le particelle attive durante la nebulizzazione su strada e di svolgere un'azione ancorante al bitume.

## 2.2 Descrizione del Progetto Pilota

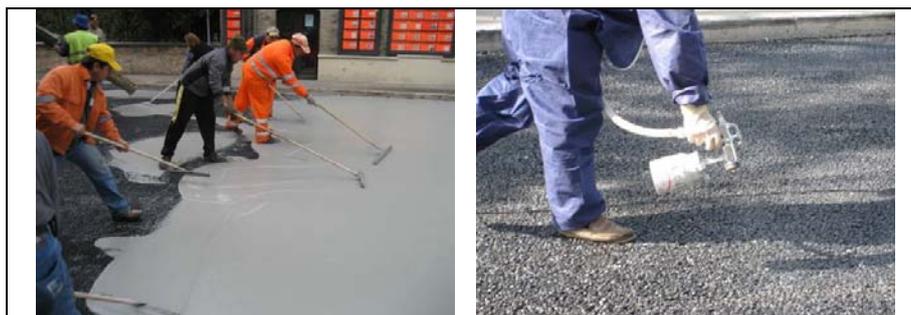
Il tronco pilota interessato dalla sperimentazione si estende per 550 m circa con una tipica configurazione "a canyon" estremamente problematica dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico. La lavorazione ha previsto il rifacimento degli strati superficiali della pavimentazione, previa fresatura di quelli attualmente in opera. In particolare nel tratto in esame è stato realizzato uno strato di usura in conglomerato bituminoso aperto dello spessore di 40 mm, con volume dei vuoti residui pari a circa il 20%, al fine di favorire la successiva applicazione dei prodotti fotocatalitici. La formulazione di tale strato superficiale è stata definita sulla base di un accurato mix design eseguito in laboratorio per mezzo di procedimenti empirici e prestazionali (Canestrari et al., 2007).

Il tronco sperimentale è stato successivamente suddiviso in 2 parti in ognuna delle quali è stato applicato un particolare prodotto fotocatalitico. Nella prima, la malta cementizia fotocatalitica è stata stesa in maniera tale da ricoprire la superficie di conglomerato bituminoso drenante e da intasarne parzialmente i vuoti. Per la

preparazione dell'impasto è stato necessario aggiungere al pre-miscelato in polvere acqua in quantità del 30% in peso. In tal modo si è ottenuta la fluidità adatta per la corretta penetrazione della malta all'interno della pavimentazione per uno spessore di circa 10÷20 mm. La malta è stata miscelata grazie all'ausilio di betoniere ed è stata stesa accuratamente mediante l'utilizzo di spatole (figura 1). Specifici controlli hanno permesso di verificare che il sottile strato di cemento risultante sulla superficie carrabile non ha compromesso le proprietà superficiali di aderenza richieste in campo stradale in termini di micro e macrotestitura.

Nel secondo tratto, il prodotto fotocatalitico liquido è stato spruzzato a freddo direttamente sulla superficie stradale pulita ed asciutta (figura 1). Dopo il trattamento la pavimentazione presenta un colore leggermente più chiaro e solo ad una vista molto ravvicinata si possono notare goccioline di colore verdastro depositate sulla superficie bituminosa.

È importante notare che entrambi i trattamenti hanno subito nel tempo un'usura superficiale abbastanza evidente dovuta all'azione meccanica esercitata dagli pneumatici. Mentre nel caso della malta cementizia il materiale penetrato all'interno dei vuoti della miscela bituminosa non è stato completamente asportato, nel caso del trattamento a spruzzo la rimozione è stata, almeno ad occhio nudo, pressoché totale.



**Figura 1** Applicazione in sito materiali fotocatalitici

### **2.3 Metodologia di Analisi dei Dati Ambientali Raccolti in Sito**

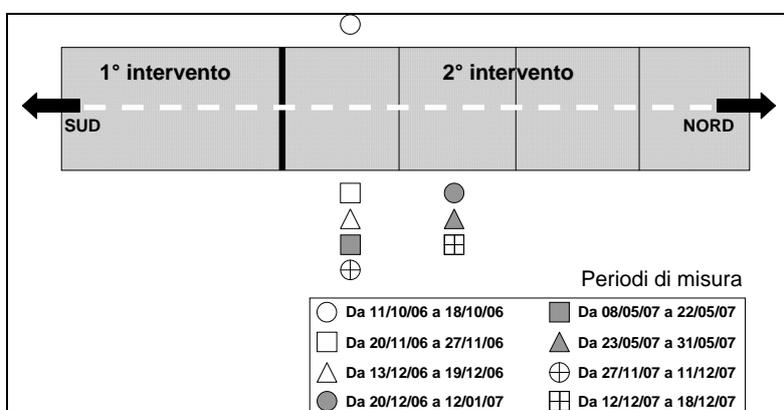
Per la valutazione dell'efficacia dei trattamenti fotocatalitici, sono state effettuate delle indagini sperimentali in sito, tramite centralina ambientale fissa.

Lo studio in sito ha riguardato il monitoraggio nel tempo delle concentrazioni di alcuni dei maggiori inquinanti presenti in atmosfera ( $PM_{10}$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NO$  e  $CO$ ).

Le misurazioni su entrambi i tratti sperimentali si sono svolte in diversi periodi sia prima (simbolo nella parte superiore dello schema di Figura 2) che dopo (simboli nella parte inferiore di Figura 2) l'attuazione degli interventi. In particolare il primo rilevamento, a titolo di confronto per le successive misurazioni di entrambe le sezioni, è stato eseguito posizionando la centralina in una sezione successivamente interessata dal trattamento con la malta fotocatalitica. Va sottolineato però che, nonostante i due siti siano piuttosto vicini, la loro conformazione morfologica non è esattamente identica (il sito in corrispondenza della miscela con trattamento a spruzzo beneficia di una migliore

aerazione) con inevitabili conseguenze sulle concentrazioni degli inquinanti atmosferici presenti.

L'elaborazione dei dati ambientali raccolti è stata abbastanza complessa. Infatti, poiché il livello degli inquinanti è fortemente dipendente dalle condizioni ambientali attuali, sarebbe stato poco significativo confrontare i dati di un medesimo punto di misura in periodi differenti. Si è scelto, quindi, di confrontare le variazioni ottenute in ciascun punto di rilievo, rispetto al periodo di riferimento, con quelle ottenute, per i medesimi periodi di misura, in una sezione di controllo lungo la SS16. Quest'ultimo è stato identificato in corrispondenza della centralina ambientale della Provincia di Ascoli Piceno, situata circa 1 km più a sud. L'analisi dati è stata svolta escludendo i giorni in cui non erano disponibili, per problemi operativi di diversa natura, i dati della centralina fissa e/o della centralina di controllo della Provincia.



**Figura 2 Campagna rilievi ambientali**

I dati registrati dalla centralina appositamente installata sono stati sintetizzati nei valori minimo, massimo e medio di giornata, così da renderli comparabili con i dati consultabili nel sito internet della provincia relativi alla centralina di controllo.

Successivamente si è calcolato, per ogni periodo di rilievo e per ogni tipo di inquinante monitorato, il valore integrale corrispondente. Tale valore corrisponde all'area sottesa alla curva costruita riportando il valore di concentrazione dell'inquinante in funzione del giorno di rilievo. In tal modo è stato possibile valutare le **variazioni percentuali di ogni valore integrale rispetto a quello ottenuto nel periodo di riferimento**.

## 2.4 Test di Laboratorio

L'indagine di laboratorio ha previsto l'esecuzione di prove per la valutazione della reattività fotocatalitica dei campioni esaminati nei confronti della rimozione degli ossidi di azoto. Tali prove sono state effettuate su 3 diversi provini cilindrici (con trattamento a malta, con trattamento a spruzzo, non trattato) di diametro pari a 150 mm estratti da lastre aventi spessore pari a 40 mm. Tali lastre sono state confezionate in laboratorio (UNI EN 12697-33) con il medesimo conglomerato bituminoso drenante utilizzato in

sito, prelevato al momento della stesa. Le stesse lastre, sono state quindi trattate in sito, con i prodotti fotocatalitici effettivamente utilizzati nel corso della sperimentazione. Le prove sono state effettuate presso i laboratori dell'Istituto di Inquinamento Atmosferico (I.I.A) del CNR a Roma che ha fornito direttamente i risultati riportati nei paragrafi successivi.

Per quanto riguarda il protocollo di prova, i provini da testare sono stati inseriti all'interno di un denuder piatto, (contenitore di polietilene sulla cui superficie è posta una lastra di quarzo). All'interno del dispositivo viene fatta passare una miscela d'aria e inquinante, in concentrazione nota, a velocità tale che il moto del fluido si mantenga laminare. Tale moto consente, infatti, l'applicazione di equazioni note della dinamica dei fluidi per valutare la variazione delle concentrazioni di inquinante. Nel corso della prova è possibile inoltre, attraverso apposito coperchio in vetro, sottoporre la superficie del campione testato ad irraggiamento luminoso di intensità nota. Il calcolo della variazione di concentrazione del gas che attraversa il denuder piatto viene effettuato misurando la concentrazione stessa del gas in entrata ed in uscita dal denuder tramite appositi analizzatori a chemiluminescenza. In uscita dal denuder piatto è possibile inoltre verificare l'eventuale formazione di prodotti di reazione secondari, come per esempio l'acido nitroso. Occorre sottolineare che tutte le prove sono state condotte con un tasso di umidità relativa costante (pari al 40%) e facendo variare le condizioni di flusso d'aria (0,5 – 1,0 – 1,5 l/min).

### **3. ANALISI DEI RISULTATI**

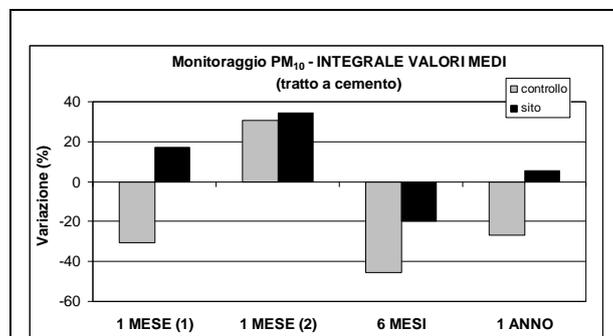
Nel presente capitolo viene riportata la sintesi dei risultati ottenuti a seguito delle campagne sperimentali svolte sia in laboratorio che in sito. In particolare, i dati relativi alle misure su strada sono stati raccolti nel corso di 88 giorni di rilievo, in un periodo di circa 15 mesi, relativamente a 5 tipologie di inquinanti atmosferici. I risultati ottenuti hanno permesso di trarre importanti considerazioni preliminari circa la reale efficacia disinquinante dei materiali fotocatalitici impiegati nel corso della sperimentazione.

#### **3.1 Analisi dei risultati in sito**

Questa sezione illustra la parte preponderante del lavoro svolto in cui si commentano i risultati ottenuti per i due materiali impiegati, assumendo come parametri di riferimento gli integrali delle emissioni nel tempo (massime, minime e medie giornaliere), necessari per valutare le variazioni percentuali dei rispettivi valori rispetto a quelli ottenuti nel periodo di riferimento.

##### *Trattamento fotocatalitico a base cementizia*

Nel caso delle polveri sottili, l'unico dato disponibile per la centralina di controllo è quello relativo alle concentrazioni medie giornaliere. Osservando i risultati ottenuti, con riferimento alle variazioni percentuali rispetto al periodo di riferimento, si nota immediatamente che il trattamento con malta cementizia fotocatalitica mostra di non limitare affatto le concentrazioni di polveri sottili ( $PM_{10}$ ) in atmosfera.

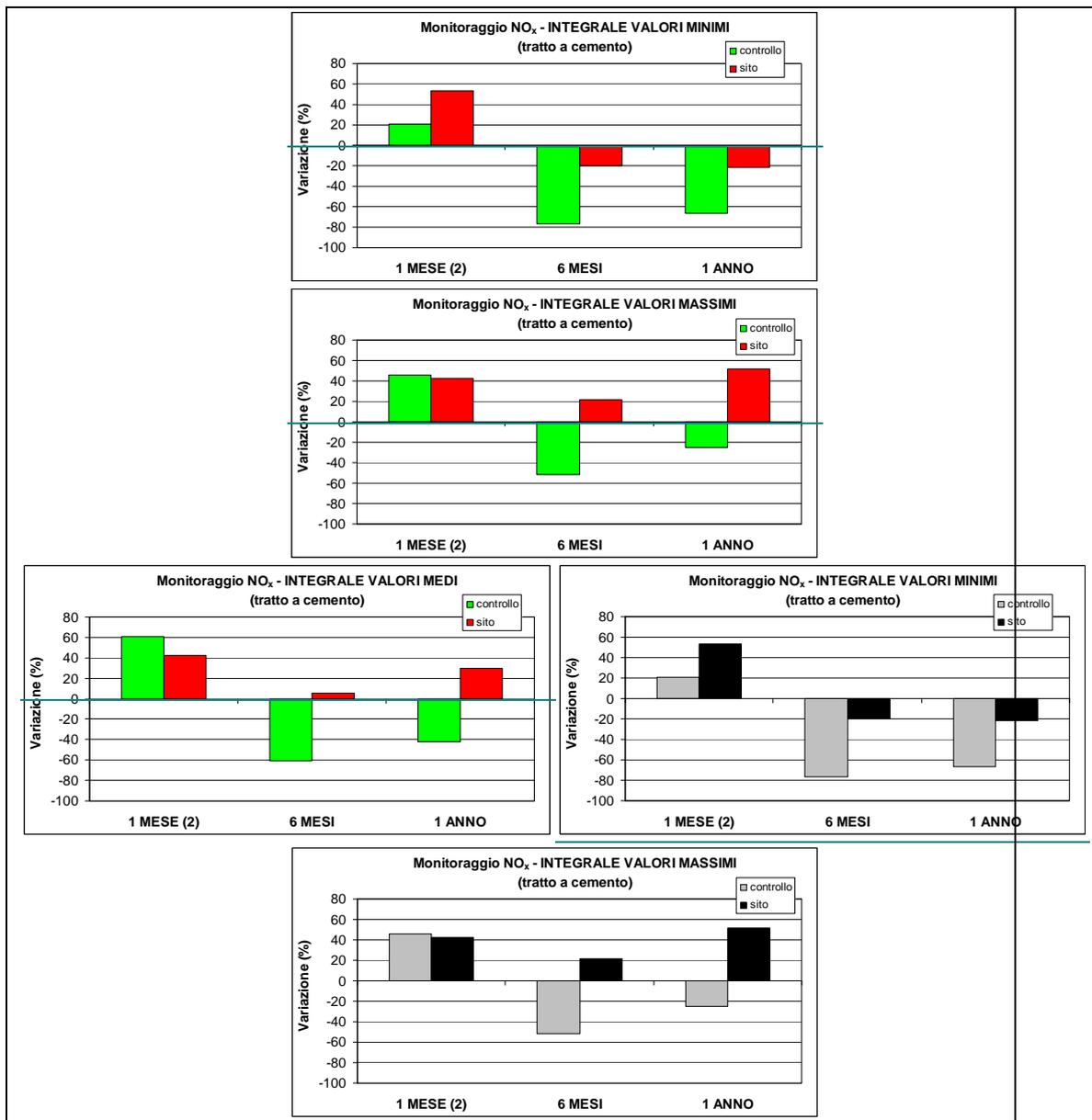


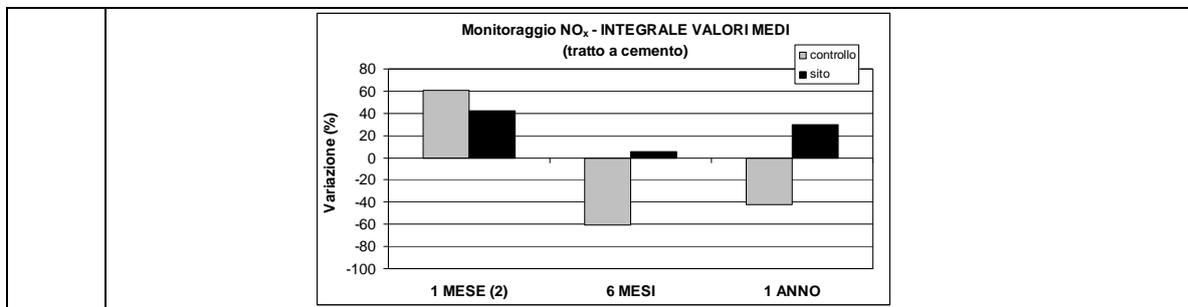
**Figura 3 Monitoraggio PM<sub>10</sub> tratto a cemento**

È possibile notare infatti come in nessun periodo di monitoraggio si siano registrati decrementi superiori, o incrementi inferiori, delle concentrazioni di PM<sub>10</sub> nel sito di studio rispetto alle corrispondenti variazioni riscontrate nel sito di controllo. Questi risultati potevano in qualche maniera essere attesi visto che non sono ancora ben noti gli eventuali meccanismi chimici, riconducibili alle proprietà del TiO<sub>2</sub>, eventualmente capaci di influenzare l'ossidazione di questo particolare inquinante atmosferico. Una ipotesi formulata è che le particelle di particolato possano essere attratte sulla superficie dalle cariche libere del TiO<sub>2</sub> e successivamente degradarsi a contatto con i radicali liberi (Punzo, 2006). È altrettanto vero che la letteratura internazionale è povera di studi e teorie a riguardo, salvo rare eccezioni (Campanella et al., 2007).

Sono invece ben noti i meccanismi che permettono al biossido di titanio, in presenza di raggi ultravioletti, di assumere un carattere fortemente ossidativo nei confronti degli ossidi di azoto. I risultati ottenuti, nonostante le diverse aspettative, sembrano non confermare tali attese. Per brevità ci si soffermerà solamente sui risultati ottenuti nel monitoraggio degli NO<sub>x</sub>. D'altra parte i risultati evidenziati in termini di NO<sub>2</sub> e NO, dimostrano di avere andamenti analoghi per i quali valgono le stesse considerazioni di seguito riportate.

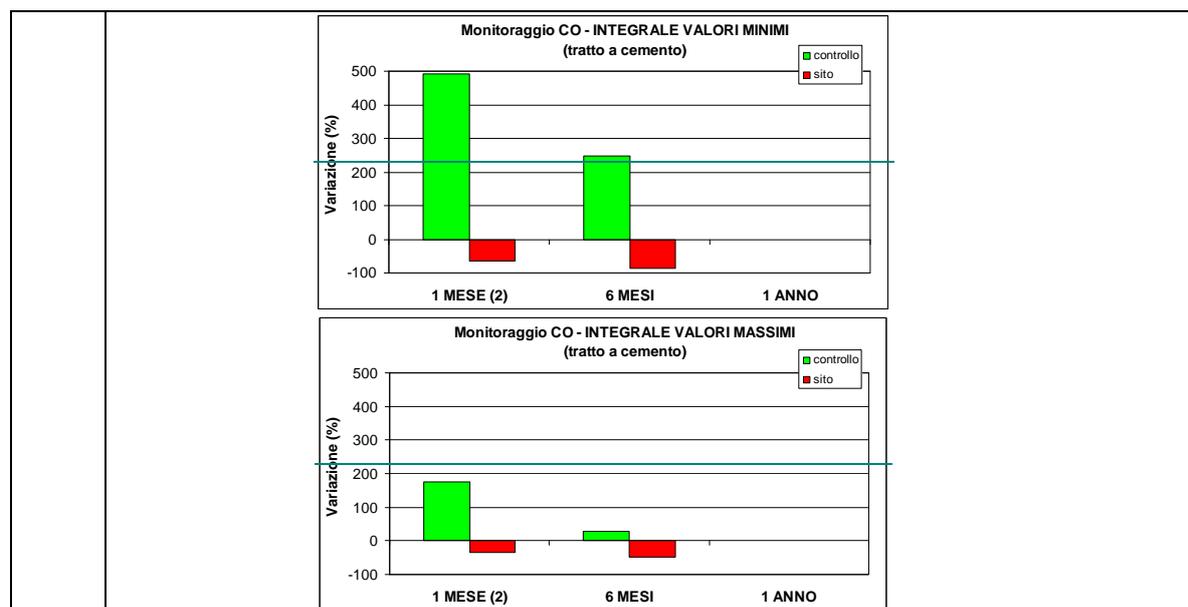
Come è possibile osservare in figura 4, si riscontra un leggero miglioramento della situazione degli NO<sub>x</sub> solo relativamente al primo monitoraggio effettuato dopo 1 mese e nei riguardi dei soli valori massimo e medio. Si potrebbe concludere quindi che il contributo della malta fotocatalitica ha interessato i valori di picco di inquinamento andando a smorzare, poi, anche quelle che sono le concentrazioni medie del periodo stesso. Tale effetto benefico appare quindi limitato solo alle prime fasi di esercizio della pavimentazione, cioè con usura limitata della malta fotocatalitica e, probabilmente, con superficie non ancora saturata dai prodotti delle reazioni ossidanti.

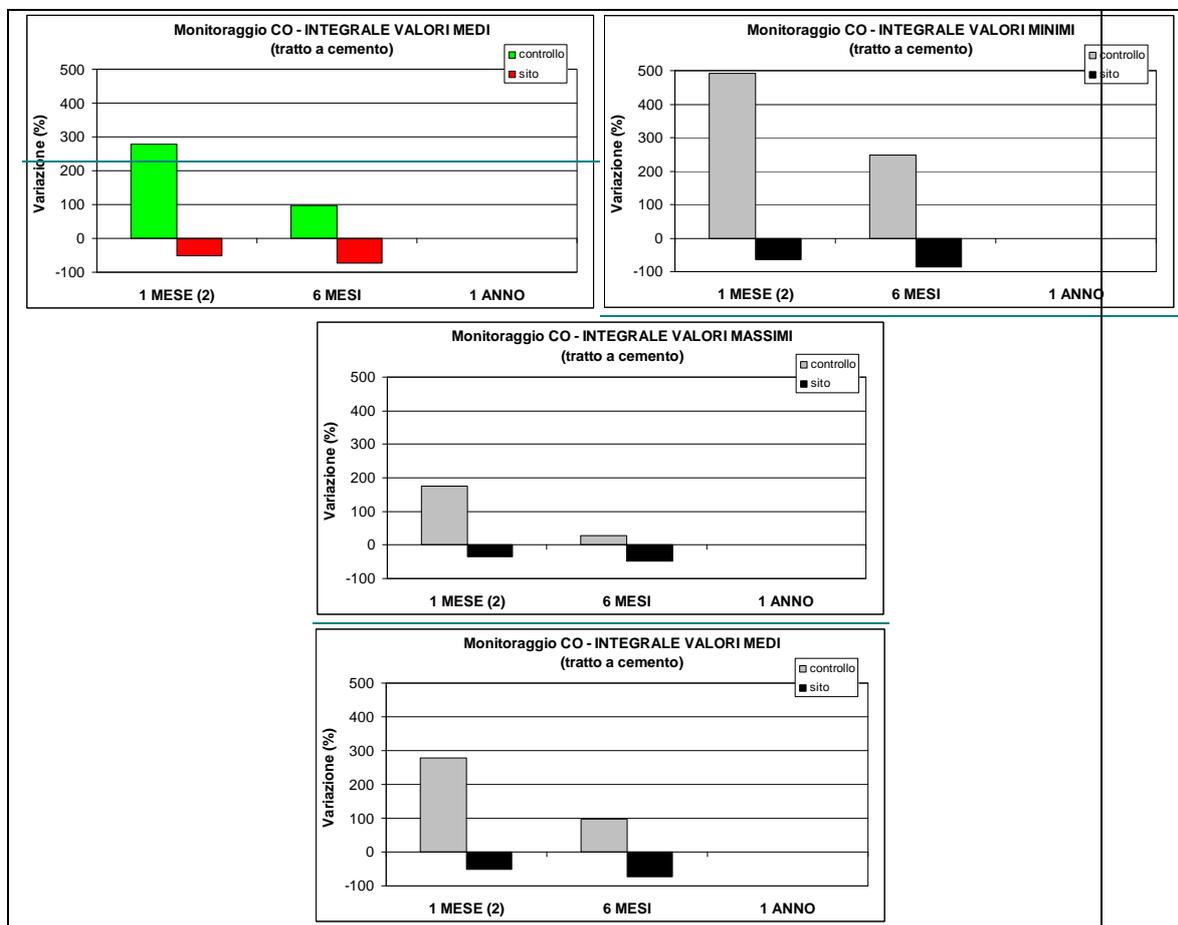




**Figura 4 Monitoraggio NO<sub>x</sub> tratto a cemento**

I risultati ottenuti dal monitoraggio delle concentrazioni di monossido di carbonio (CO), sembrano invece mostrare chiaramente un beneficio sostanziale, sia nel breve che nel medio periodo derivante dal trattamento cementizio fotocatalitico (figura 5). Non sono purtroppo ancora disponibili i dati della centralina della provincia di Ascoli Piceno relativi all'ultimo periodo di monitoraggio, rendendo in tal modo impossibile la verifica dei benefici ambientali apportati a distanza di un anno.





**Figura 5 Monitoraggio CO tratto a cemento**

*Trattamento fotocatalitico liquido "a spruzzo"*

Così come trovato per il trattamento fotocatalitico cementizio, anche in questo caso sembra non essere in atto nessuna riduzione delle concentrazioni di polvere sottili in atmosfera dopo l'adozione del trattamento fotocatalitico a spruzzo (figura 6).

Inoltre, così come accaduto per le polveri sottili, anche per gli ossidi di azoto è possibile ripetere le medesime considerazioni già espresse per il tratto a cemento. In questo caso infatti si registra nuovamente un abbattimento delle concentrazioni massime e medie solo relativamente ai primi periodi di esercizio della pavimentazione (figura 7).

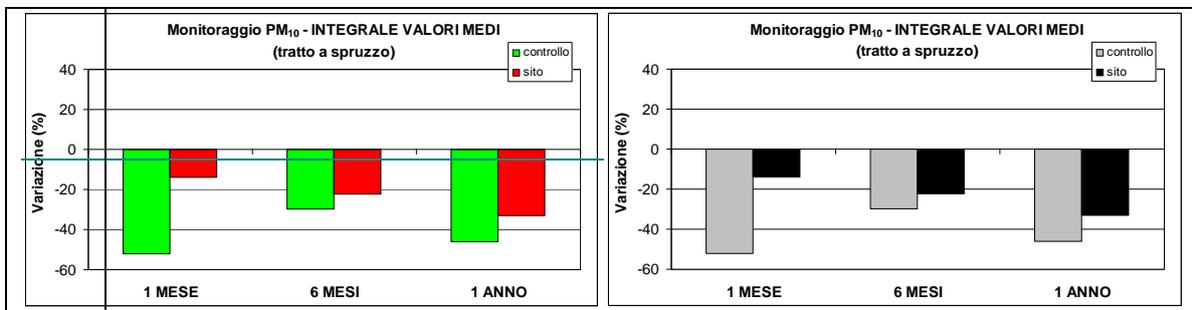
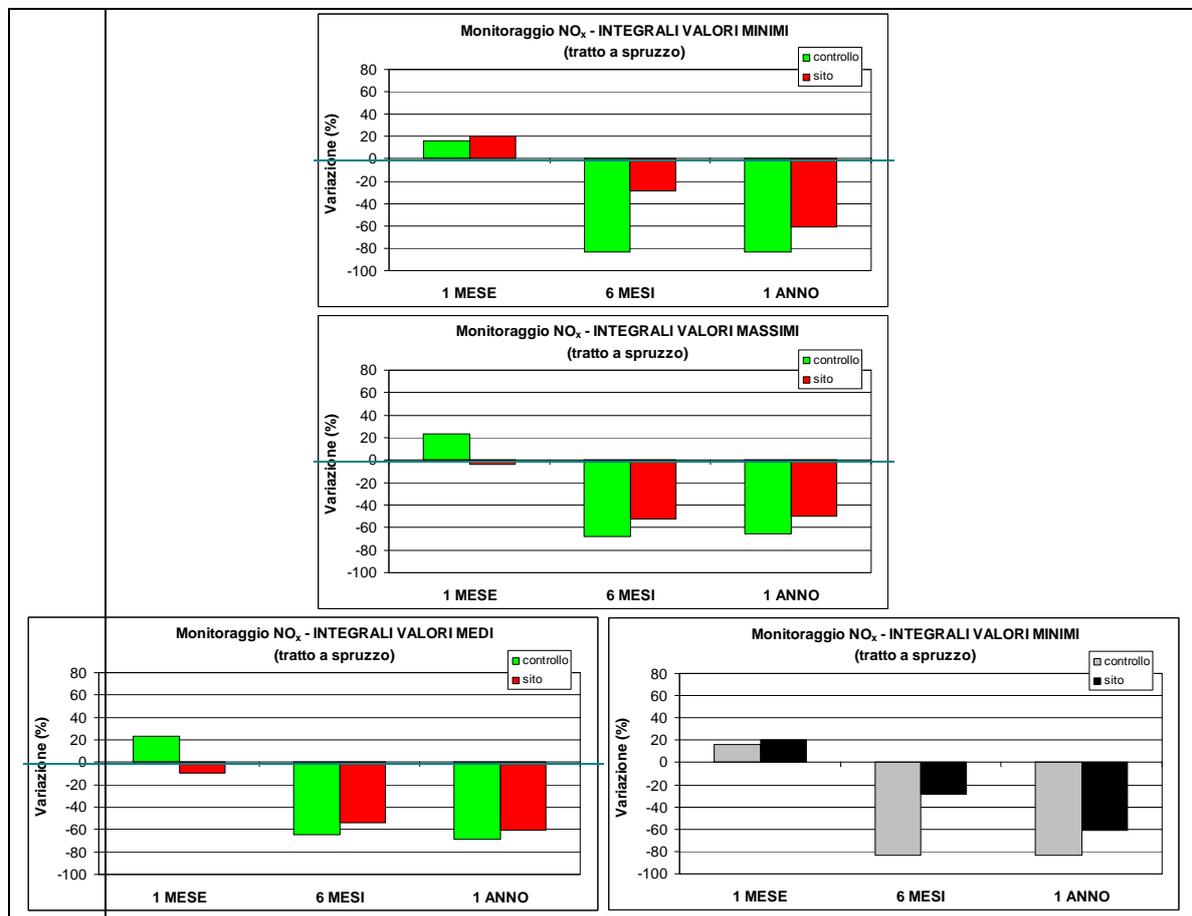
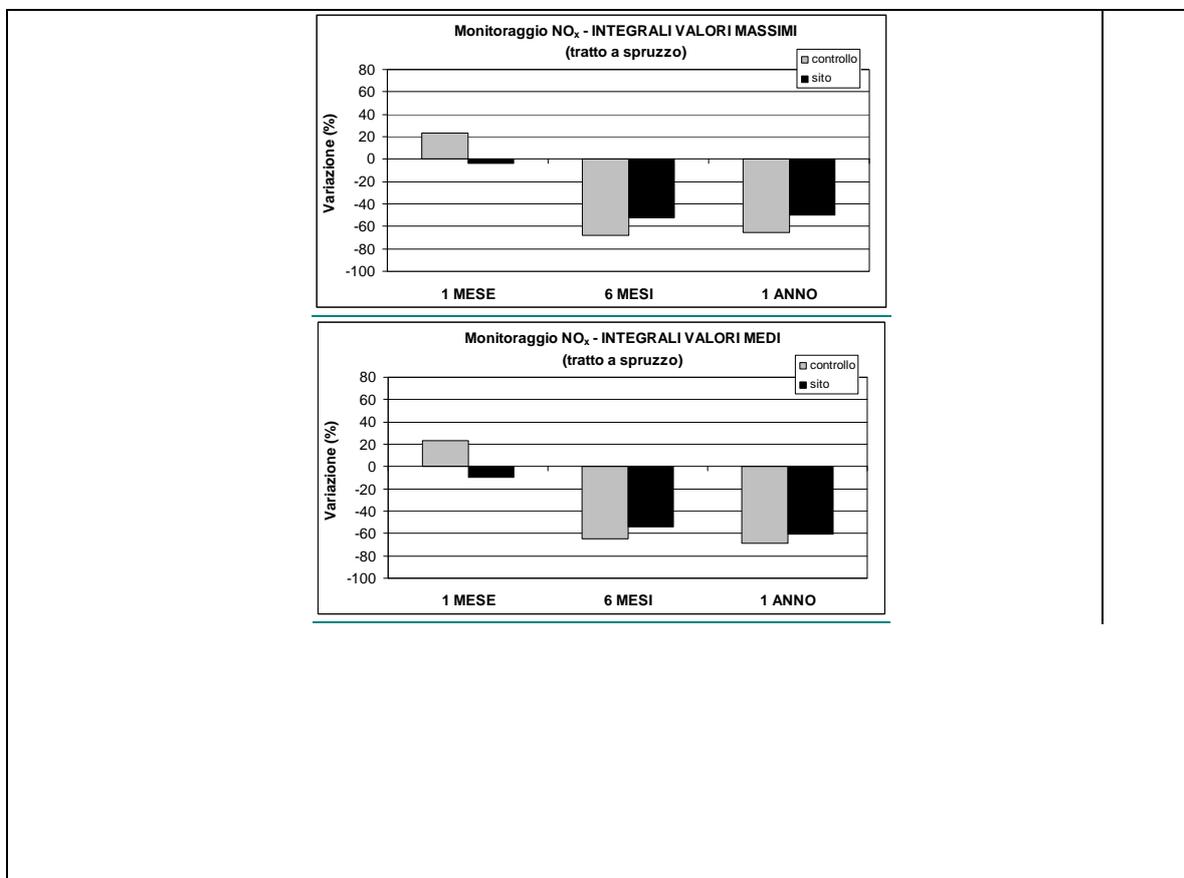


Figura 6 Monitoraggio PM<sub>10</sub> tratto a spruzzo

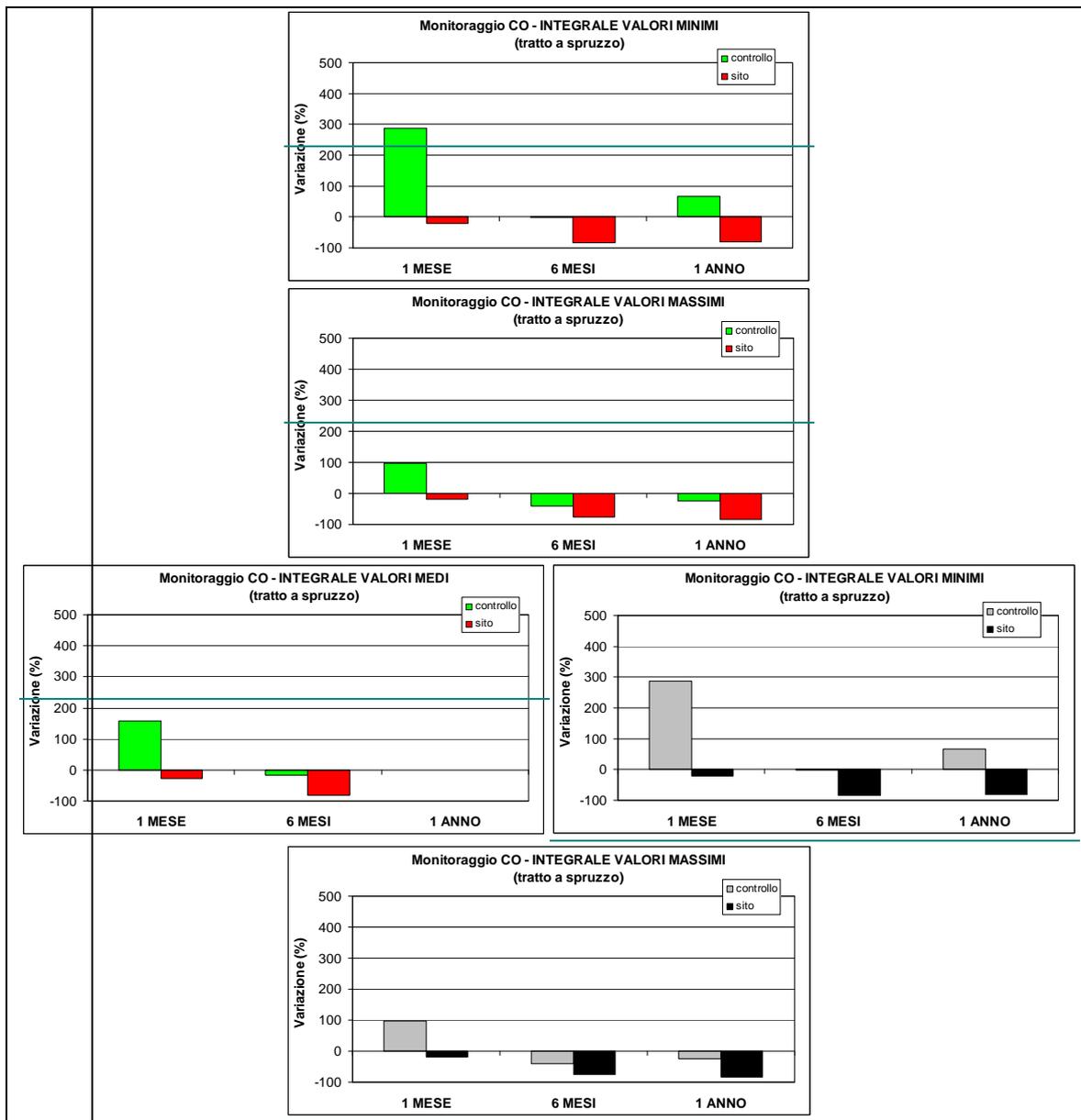


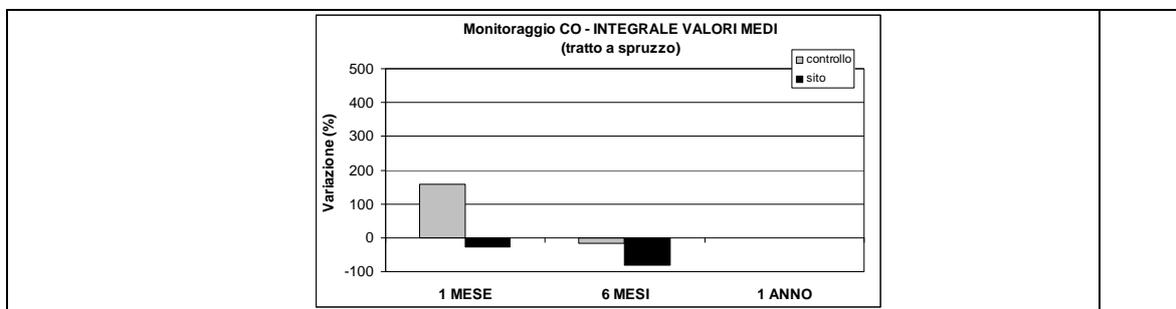


**Figura 7 Monitoraggio NO<sub>x</sub> tratto a spruzzo**

In questo caso NO e NO<sub>2</sub> presentano una differenza rispetto all'NO<sub>x</sub>. Essi infatti evidenziano un miglioramento nel breve periodo anche nei riguardi del valore minimo. Questa differenza potrebbe essere dovuta alla formazione di limitate quantità di altri ossidi di azoto come conseguenza delle reazioni di ossidazione che vanno ad influenzare i valori minimi di NO<sub>x</sub>. Tale evidenza sperimentale ricopre peraltro un interesse limitato rispetto all'abbattimento dei picchi di inquinamento atmosferico.

Analizzando i risultati ottenuti nei confronti del CO riportati in figura 8, anche in questo caso si possono notare elementi estremamente positivi, a conferma di quanto mostrato anche dal trattamento fotocatalitico a base cementizia. I risultati infatti indicano un netto miglioramento della qualità dell'aria sia nel breve che nel lungo periodo, sia che si considerino i valori minimi piuttosto che quelli massimi o medi. In questo caso inoltre è risultato possibile estendere la verifica anche ad un anno di distanza, fatta eccezione per i valori medi, con risultati estremamente positivi.



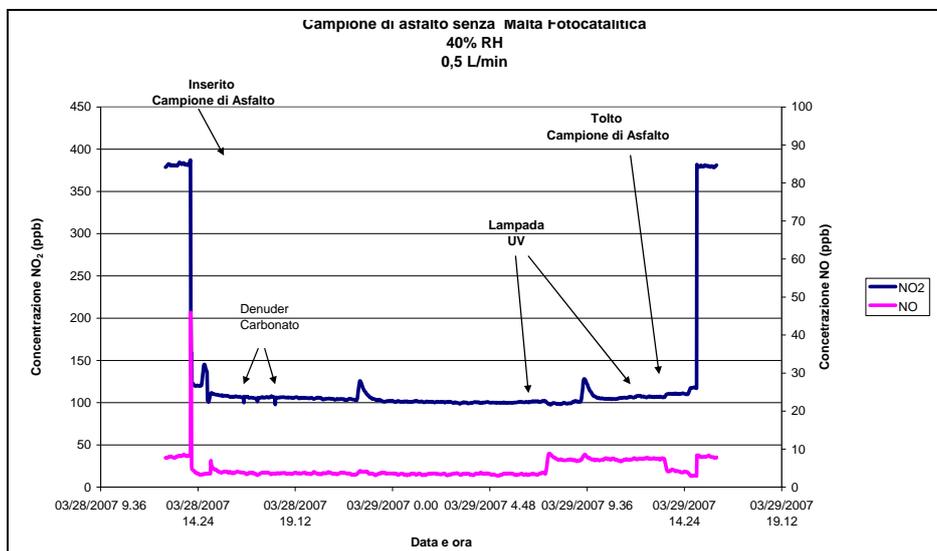


**Figura 8 Monitoraggio CO tratto a spruzzo**

### 3.2 Analisi dei risultati di laboratorio

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti da specifiche analisi condotte nei laboratori dell'Istituto di Inquinamento Atmosferico del CNR di Roma. Sono stati sottoposti al test in questione campioni trattati con entrambi i materiali studiati. Per una migliore analisi dei dati ottenuti, un ulteriore campione, confezionato con lo stesso conglomerato bituminoso e non trattato con alcun prodotto fotocatalitico, è stato sottoposto allo stesso tipo di test. Le prove sono state condotte al 40% di umidità relativa e con 3 diversi flussi d'aria.

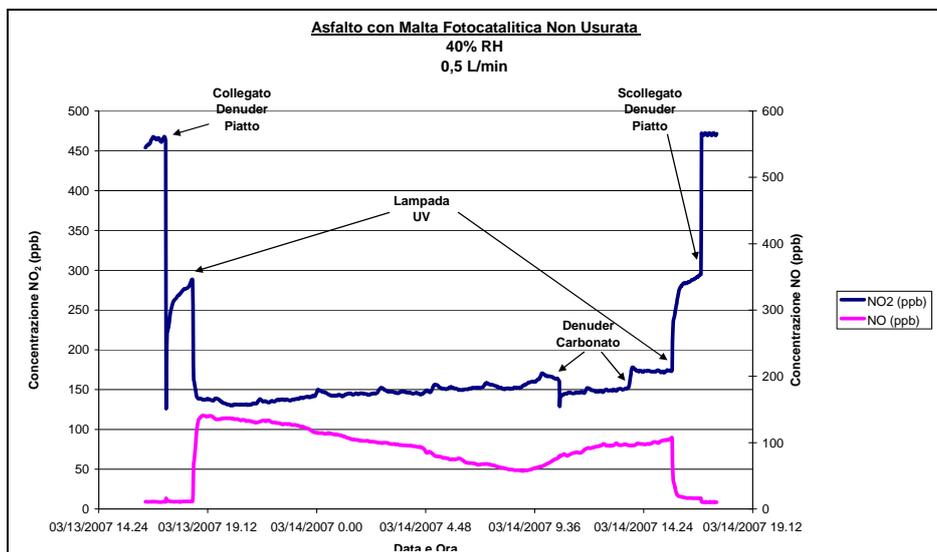
Analizzando i risultati ottenuti sul campione di conglomerato bituminoso drenante non trattato (figura 9) è possibile notare un notevole abbattimento delle concentrazioni di  $\text{NO}_2$  in uscita dal denuder piatto. Tale abbattimento è quantificabile in circa il 74% della concentrazione in entrata. Tale ottimo risultato è con tutta probabilità dovuto all'alto sviluppo superficiale ed agli elevati vuoti intergranulari del provino testato. Ulteriore risultato rimarcabile è la assoluta indifferenza del sistema alla accensione della lampada a raggi UV stante l'assenza di materiale fotocatalitico. Ciò che varia è invece la concentrazione di  $\text{NO}$  che subisce un incremento all'atto dell'accensione della lampada salvo poi attestarsi nuovamente sui valori precedenti una volta cessata l'irradiazione. Dalla analisi delle prove condotte con flussi di aria superiori sul medesimo materiale, è stato invece osservato che l'abbattimento di  $\text{NO}_2$  si riduce drasticamente attestandosi nell'intorno di un 10%. Tale evidenza sperimentale è dovuta probabilmente alle maggiori turbolenze del moto dell'aria.



**Figura 9 Test di laboratorio campione non trattato**

*Trattamento fotocatalitico a base cementizia*

Soffermandosi sulla prova condotta con un flusso d'aria pari a 0,5 l/min (figura 10) si osserva che, anche in assenza di radiazione luminosa, si assiste ad un abbattimento della concentrazione di NO<sub>2</sub> pari a circa il 47%. Una volta accesa la lampada UV tale concentrazione si abbatta ulteriormente fino a raggiungere una riduzione percentuale dovuta alla sola reattività fotocatalitica pari ad un ulteriore 48%.



### Figura 10 Test di laboratorio malta cementizia

Tuttavia, è opportuno evidenziare come, parallelamente all'abbattimento di  $\text{NO}_2$ , vi sia un innalzamento marcato di monossido di azoto  $\text{NO}$  e acido nitroso  $\text{HONO}$  (non evidenziato nel grafico). Tali sostanze, una volta cessata la sorgente di irradiazione UV, si riconvertono immediatamente in  $\text{NO}_2$  il quale ritorna ai livelli precedenti. Questo comportamento farebbe pensare che nel computo totale degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) la presenza di materiale fotocatalitico sottoposto a raggi UV apporti un beneficio limitato.

Così come osservato in precedenza, poi, all'aumentare del flusso di aria diminuiscono gli abbattimenti di sostanza inquinante che si attestano tra il 10% ed il 20%, se non si considera l'apporto dei raggi UV, e che fa registrare abbattimenti ulteriori tra il 20% ed il 30% con lampada accesa. Anche in questo caso però, parallelamente alla riduzione di  $\text{NO}_2$  si osservano incrementi di  $\text{NO}$  e  $\text{HONO}$ .

#### Trattamento fotocatalitico liquido "a spruzzo"

Per quanto riguarda i risultati ottenuti con flussi di aria minimi (0,5 l/min) è possibile osservare un 30% circa di riduzione di biossido di azoto in assenza di radiazione luminosa esterna (figura 11). Con lampada accesa invece la riduzione sale fino al 43% grazie all'ulteriore riduzione di circa 60 ppb di inquinante.

Anche per gli altri flussi di aria si osservano i medesimi comportamenti ma le riduzioni registrate non sono affatto drastiche. Nel caso di flusso di aria pari a 1,5 l/min, per esempio, la reazione fotocatalitica pura produce appena 3-4 ppb di riduzione del gas analizzato, pari al 5% circa. Occorre di nuovo sottolineare come, durante l'esposizione ai raggi UV, parte dell' $\text{NO}_2$  sia convertito in  $\text{NO}$  e  $\text{HONO}$  in maniera del tutto analoga a quanto osservato per la malta fotocatalitica.

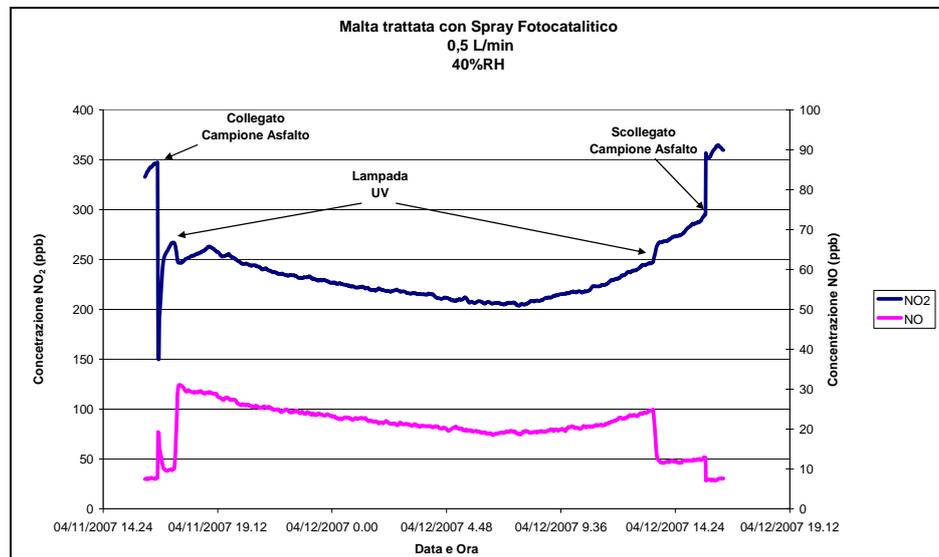


Figura 11 Test di laboratorio prodotto liquido

## CONCLUSIONI

Alla luce dei preoccupanti livelli di inquinamento atmosferico raggiunti si rende necessario lo sviluppo di nuove tecnologie capaci di mitigare tale fenomeno.

A tale proposito gli Autori presentano in questo articolo i risultati relativi allo studio di due particolari prodotti a base di biossido di titanio per applicazioni stradali. Tale ricerca ha avuto l'intento di valutare la reale efficacia disinquinante dei materiali testati sia in sito, grazie alla posa in opera di un opportuno tronco pilota, che in laboratorio, per mezzo di specifici protocolli di prova.

Dall'analisi in sito le riduzioni di inquinanti atmosferici osservate sono sporadiche e poco significative e si limitano quasi esclusivamente al monossido di carbonio CO. Tra le possibili cause di tali evidenze sperimentali, potrebbe rientrare il fatto che la superficie attiva, dopo qualche tempo, si satura con i prodotti della reazione di ossidazione e, in assenza di fenomeni dilavanti ricorrenti, diminuisce progressivamente la sua attività. In questo senso la scarsa piovosità del sito oggetto di studio potrebbe essere stato un fattore determinante alla base dei risultati ottenuti. Occorre aggiungere tuttavia come, nonostante l'accuratezza delle misurazioni e dell'analisi dei dati, risulti estremamente complicato stabilire con esattezza la reale potenzialità disinquinante di questi prodotti direttamente tramite monitoraggi ambientali in sito. In tale situazione, infatti, non è possibile controllare tutte le "condizioni al contorno" che incidono fortemente sulla concentrazione di inquinanti in atmosfera. Di conseguenza risulta complicato estrapolare l'eventuale riduzione di concentrazione di inquinanti dovuta esclusivamente alla presenza di materiale fotocatalitico. Tutto ciò dimostra come sia necessario sviluppare dei modelli matematici capaci di prevedere le concentrazioni dei vari inquinanti atmosferici nel tempo ed in qualsiasi condizione, una volta che siano note le caratteristiche del sito, i parametri meteorologici (temperatura, vento, umidità,...) ed, eventualmente, i dati storici. Solo confrontando, a quel punto, il dato previsto con quello effettivamente riscontrato in presenza di materiale fotocatalitico sarebbe possibile individuare l'aliquota contributiva di riduzione degli inquinanti riconducibile al materiale oggetto di indagine. In maniera originale rispetto a quanto già noto in letteratura (PICADA, 2006; Bygott et al., 2007; Tinarelli et al., 2006), dei tentativi in tal senso si stanno compiendo nell'ambito della consulenza affidata al CIRS (Centro Interuniversitario sperimentale di Ricerca Stradale ed aeroportuale) in relazione ad altre applicazioni di materiali fotocatalitici previste durante la imminente costruzione del tratto marchigiano della terza corsia dell'Autostrada A14.

Se si analizzano, invece, i risultati ottenuti dalle prove di laboratorio, e quindi in ambiente strettamente controllato, è possibile osservare come sia riscontrabile una certa attività fotocatalitica dovuta alla presenza di materiale a base di biossido di titanio. Anche in questo caso però i risultati non sono incoraggianti se si considerano due aspetti fondamentali:

1. durante l'accensione della lampada UV, alla riduzione di NO<sub>2</sub> si accompagna un aumento di NO e HONO che riduce sensibilmente il beneficio apportato;
2. anche il campione di conglomerato bituminoso drenante non trattato ha evidenziato comunque una certa riduzione di gas campione in uscita dal sistema che, nel

caso di flusso pari a 0,5 l/min, si è dimostrato addirittura superiore a quello ottenuto con i campioni “fotocatalitici”.

Alla luce di questi primi risultati ottenuti, quindi, non è sicuramente possibile esprimere un parere positivo circa l'utilizzazione dei prodotti a base di TiO<sub>2</sub> sperimentati. È altrettanto vero però che lo studio di tali materiali deve essere approfondito nell'intento, da una parte, di sviluppare metodologie adeguate di controllo delle prestazioni in opera, e ,dall'altra, di ottimizzare la scelta del prodotto e le modalità di utilizzo in funzione del campo di impiego.

## **RINGRAZIAMENTI**

Il presente studio rientra nell'ambito delle attività previste in un progetto di ricerca nazionale finanziato dall'ANAS e finalizzato allo studio di materiali stradali innovativi ecosostenibili.

## **RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**

- AMADELLI, R., SAMIOLO, L. (2007) – “Concrete containing TiO<sub>2</sub>: an Overview of Photocatalytic NO<sub>x</sub> Abatement” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 155-162.
- BALOGH, M., LARSON, T., MANNERING, F. (1993) – “Analysis of Fine Particulate Matter near Urban Roadways” – Trasportation Research Record, 1416, pp. 25-32.
- BEELDENS, A., VAN GEMERT, D. (2004) – “Experimental Investigation of Efficiency of TiO<sub>2</sub>-Cement Coating for Self-cleaning and Air Purification” – Atti de RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, Giappone, pp. 353-359.
- BEELDENS, A. (2007) – “Air Purification by Road Materials: Results of the Test Project in Antwerp” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 187-194.
- BENGTSSON, N., CASTELLOTE, M. (2007) – “Photocatalytic Testing of Immobilized Titanium Dioxide and Its Efficiency for Degradation of air Contaminants” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 101-108.
- BIANCHI, C.L., ARDIZZONE, S., CAPPELLETTI, G., PIROLA, C., RAGAINI, V. (2007) – “The Role of the Synthetic Procedure of Nano-crystalline TiO<sub>2</sub> on the Photodegradation of Toluene” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 17-24.
- BLÖB, S.P., ELFENTHAL, L. (2007) – “Doped Titanium Dioxide as a Photocatalyst for UV and Visible Light” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 31-38.
- BYGOTT, C.E., MALTBY, J.E., STRATTON, J.L., McINTRE, R. (2007) – “Photocatalytic Coatings for the Construction Industry” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 251-258.
- CAMPANELLA, L., BORZETTI, F., CASSAR, L. (2007) – “Photocatalytic Cement: a New Approach to Environmental Protection” – Atti de RILEM International

Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Firenze, Italia, pp. 203-210.

CANESTRARI, F., BOCCI, M., FERROTTI, G., PASQUINI, E. (2007) – “Mechanical characterization of environmentally friendly mixtures” – Atti de International Conference on Advanced Characterization of Pavement and Soil Engineering Materials, Atene, Grecia, pp. 1643-1652.

CASSAR, L., BEELDENS, A., PIMPINELLI, N., GUERRINI, G.L. (2007) – “Photocatalysis of Cementitious Materials” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Firenze, Italia, pp. 131-146.

DEHN, F., BAHNEMANN, D., BILGER, B. (2004) – “Development of Photocatalytically Active Coatings for Concrete Substrates” – Atti de RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, Giappone, pp. 347-352.

DEVAHASDIN, S., FAN, C., LI, K., CHEN, D.H. (2003) – “TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Nitric Oxide: Transient Behavior and Reactions Kinetics” – Current Applied Physics, 156, pp. 161-170.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. (1972) – “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode” – Nature, 238, pp. 37-38.

GUERRINI, G.L., PECCATI, E. (2007) – “Photocatalytic Cementitious Road for Depollution” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Firenze, Italia, pp. 179-188.

HAMADA, H., KOMURE, K., TAKAHASHI, R., YAMAJI, T. (2004) – “NO<sub>x</sub> Emission, Local Concentration and Reduction by TiO<sub>2</sub>-Photocatalysis in Airport Area” – Atti de RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, Giappone, pp. 361-366.

HASHIMOTO, K. (2007) – “TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Towards Novel Building Materials” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Firenze, Italia, pp. 3-8.

HERRMANN, J.M., PERUCHON, L., PUZENAT, E., GUILLARD, C. (2007) – “Photocatalysis: from Fundamentals to Self-cleaning Glass Applications” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Firenze, Italia, pp. 41-48.

IANNIELLO, A., DE SANTIS, F., ESPOSITO, G., SPATARO, F., ALLEGRINI, I. (2004) – “Photocatalytic Destruction of NO<sub>2</sub> and HONO in the Gas Phase using Titanium Dioxide Coatings” – Atti de 13th World Clean Air and Environmental Protection, Londra, Gran Bretagna.

KEMMITT, T., AL-SALIM, N.I., WATERLAND, M., KENNEDY, V.J., MARKWITZ, A. (2004) – “Photocatalytic titania coatings” – Current Applied Physics, 4, pp. 189-192.

LEOTTA, U. (2006) – “Il Biossido di Titanio: un Prodotto, una Tecnologia” Strade & Autostrade, 3-2006, pp. 2-3.

MILLS, A., LE HUNTE, S. (1997) – “An Overview of Semiconductor Photocatalysis” – Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, pp. 1-35.

PEPE, C., AMADELLI, R., PIMPINELLI, N., CASSAR, L. (2004) – “Doped-TiO<sub>2</sub>/Cement Matrices Photoactive Materials” – Atti de RILEM International

- Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, Giappone, pp. 331-336.
- PETERKA, F., JIRKOVSKÝ, J., ST'ACHEL, P., NAVRÁTIL, Z. (2007) – “Limits of Application of Photocatalytic Technologies to Construction Materials” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 57-64.
- PICADA (2006) – “Innovative Facade Coatings with De-soiling and De-polluting Properties” – Official Presentation of PICADA Project ([www.picada-project.com](http://www.picada-project.com)).
- PIERACCINI, G., DANI, F.R., TURBANTI, L., BOSCARO, F., PEPE, C., MONETI, G. (2007) – “A SPME-GC-MS Method for the Evaluation of Dropping Capacity of Organic Pollutants by TiO<sub>2</sub> Added Plasters Used in Building Industry” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 93-100.
- PINNA, F., TREVISAN, V., CASSAR, L., PECCATI, E., PEPE, C., PERNICONE, N. (2007a) – “Study of the NO<sub>2</sub> Surface Saturation of Photocatalytic Cements” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 171-178.
- PINNA, F., TREVISAN, V., CASSAR, L., PEPE, C., PERNICONE, N. (2007) – “Photocatalytic and Surface Abatement of Aromatic Hydrocarbons by Anatase” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 243-246.
- PUNZO, S. (2006) – “Il Futuro della Lotta all’Inquinamento: le Pavimentazioni Fotocatalitiche” *Strade & Autostrade*, 3-2006, pp. 134-136.
- STRINI, A., BOSSI, E. (2007) – “Interfering Effects in the Measurements of BTEX Depollution in Air by Pure Catalyst” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 117-122.
- STRINI, A., CASSESE, S., BOSSI, E. (2007a) – “Precision Measurement of BTEX Depollution in Air by Photocatalytic Building Materials using a Stirred Flow Reactors” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 77-84.
- TINARELLI, G., NANNI, A., PIERSANTI, A. (2006) – “Valutazione Modellistica di Microscala dell’Applicazione di Rivestimenti Fotocatalitici sulla Pavimentazione di un Casello Autostradale a Beinasco” – Rapporto ARIANET R2006.11.
- TRYBA, B., CZERWIŃSKA, M., MORAWSKI, W. (2007) – “Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Ag Doped Slurry for Concrete Impregantion” – Atti de RILEM International Symposium on Photocatalysis, Environment and Costruction Materials, Firenze, Italia, pp. 235-242.
- VALLEE, F., RUOT, B., BONAFUS, L., GUILLOT, L., PIMPINELLI, N., CASSAR, L., STRINI, A., MAPELLI, E., SCHIAVI, L., GOBIN, C., ANDRE', H., MOUSSIOPOULOS, N., PAPADOPOULOS, A., BARTZIS, J., MAGGOS, T., McINTYRE, R., LEHAUT-BURNOUF, C., HENRICHSEN, A., LAUGESSEN, P., AMADELLI, R., KOTZIAS, D., PICHAT, P. (2004) – “Cementitious Materials for Self-cleaning and De-polluting Façade Surfaces” – Atti de RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development, Koriyama, Giappone, pp. 337-346.