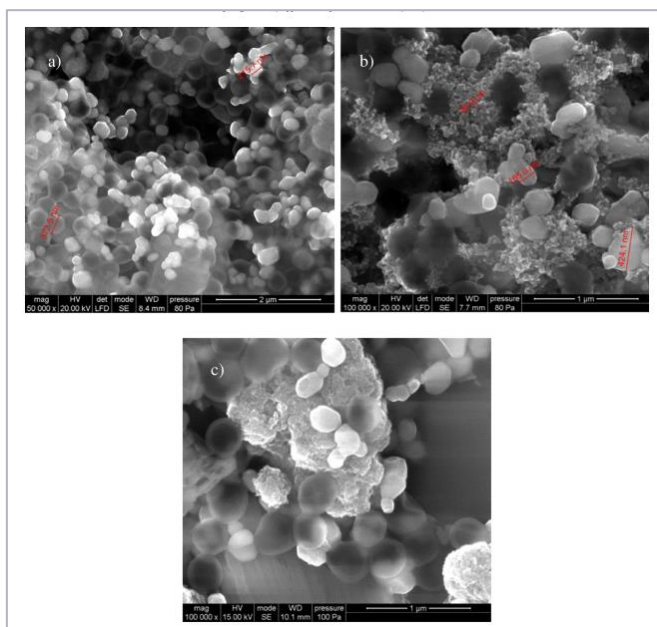


Studio sull'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici a favore della tutela della qualità dell'aria in ambito autostradale e generalizzazione dei risultati sui vari contesti geografici del territorio nazionale

**Attività 1: Analisi dello stato di applicazione a livello nazionale ed europeo dei materiali fotocatalitici**

*In aggiornamento allo studio svolto dall'Università delle Marche "Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013" fornito dal Committente*



In figura: immagini SEM di TiO<sub>2</sub> (anatasio e rutilo) in vernici fotocatalitiche commerciali - <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.005>

**Autori:**

Paolo Brugnoni, Patrizio Tratzzi, Marco Torre, Laura Tomassetti, Valerio Paolini, Francesco Petracchini, Tiziana Davanzo, Simone Berti.

**Il Direttore**  
Ing. Francesco Petracchini



## Indice

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE E PREMESSE .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>OSSIDI DI AZOTO (NO<sub>x</sub>) .....</b>	<b>6</b>
2.1	DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE .....	6
2.2	EFFETTI SULL'UOMO E SULL'AMBIENTE.....	6
<b>3</b>	<b>TECNOLOGIE INDUSTRIALI DI ABBATTIMENTO - NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>8</b>
3.1	PROCESSI DI ADSORBIMENTO.....	8
3.2	PROCESSI DI ASSORBIMENTO.....	11
3.2.1	<i>Selective non-catalytic reduction</i> .....	11
3.2.2	<i>Selective catalytic reduction</i> .....	13
3.3	SISTEMI EGR .....	16
<b>4</b>	<b>VERNICI FOTOCATALITICHE/MATERIALI FOTOCATALITICI .....</b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>CASI STUDIO.....</b>	<b>24</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SULL'EFFICACIA DELLE VERNICI FOTOCATALITICHE.....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>RIFERIMENTI.....</b>	<b>49</b>



## Indice delle figure

Figura 1. Fasi relative al processo di adsorbimento di contaminanti gassosi (su matrice solida).....	9
Figura 2. Criteri di scelta dei principali sistemi di adsorbimento.....	10
Figura 3. Esempio di sistema SNCR per l'abbattimento di NO <sub>x</sub> (Jet Inc., 2015).....	12
Figura 4. Esempio di sistema SCR per l'abbattimento di NO <sub>x</sub> (Jet Inc., 2015).....	14
Figura 5 Schema di un sistema EGR (Jääskeläinen & Khair, 2018).....	17
Figura 6. Processi fondamentali dell'attività di fotocatalisi.....	18
Figura 7. Schema di eccitazione del TiO <sub>2</sub> .....	19
Figura 8. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in TiO <sub>2</sub> (Guo <i>et al.</i> , 2019).....	20
Figura 9. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli NO <sub>x</sub> (Dalton <i>et al.</i> , 2002).....	21
Figura 10. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli NO <sub>x</sub> (Dalton <i>et al.</i> , 2002).....	21
Figura 11. Applicazioni commerciali con filtri catalizzatori in TiO <sub>2</sub> .....	22
Figura 12. Vernice fotocatalitica all'interno del tunnel Umberto I.....	24
Figura 13. Posizione dei campionatori NO <sub>x</sub> .....	25
Figura 14. Concentrazione NO <sub>x</sub> al centro della galleria (altezza 1 m).....	26
Figura 15. Confronto valori medi giornalieri di NO <sub>x</sub> .....	26
Figura 16. Confronto valori medi giornalieri di NO <sub>2</sub> .....	27
Figura 17. Valori medi di concentrazione registrati nelle stazioni di riferimento e al centro del tunnel.....	27
Figura 18. Applicazione vernice e lampade UV all'interno del tunnel Leopoldo II.....	28
Figura 19. Configurazione della sezione del tunnel monitorata.....	29
Figura 20. Concentrazione NO <sub>x</sub> nelle tre campagne.....	29
Figura 21. Concentrazione NO <sub>x</sub> nelle due campagne (sito 1 e sito 2).....	30
Figura 22. Concentrazione NO <sub>x</sub> a lampade UV accese e spente.....	30
Figura 23. Applicazione lampade e vernice all'interno del tunnel.....	31
Figura 24. Descrizione semplificata dell'area soggetta ad analisi.....	32
Figura 25. Dati sulle concentrazioni di NO <sub>x</sub> e NO <sub>2</sub> .....	33
Figura 26. Configurazione sito pilota.....	34
Figura 27. Strumentazione canyon rivestito.....	34
Figura 28. Andamento delle concentrazioni in ppb misurate sulla facciata di destra (in alto) e sulla facciata di sinistra (in basso).....	35
Figura 29. Applicazione vernice contenente TiO <sub>2</sub> .....	36



Figura 30. Temperatura e umidità relativa .....	37
Figura 31. Velocità e direzione del vento .....	37
Figura 32. Numero veicoli prima e dopo l'applicazione della vernice .....	38
Figura 33. Concentrazione NO <sub>x</sub> sezione di prova (sopra) e sezione di riferimento (sotto).....	39
Figura 34. Scenari modellati.....	40
Figura 35. Risultati ottenuti dalla modellazione.....	41
Figura 36. Concentrazioni medie misurate in entrambe le unità.....	41



## 1 Introduzione e premesse

Questa relazione si pone all'interno della consulenza dal titolo "Studio dell'efficacia di abbattimento degli inquinanti atmosferici dei materiali fotocatalitici a favore della tutela della qualità dell'aria in ambito autostradale". L'obiettivo generale dello studio è valutare la potenziale efficacia a livello nazionale dei materiali fotocatalitici sulla qualità dell'aria in ambito autostradale, in aggiornamento allo studio svolto dall'Università delle Marche "Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013" fornito dal Committente.

Nel corso di questa specifica attività viene fornita una consulenza di tipo tecnico-scientifico per valutare i casi di impiego a livello europeo di applicazione dei materiali fotocatalitici e i loro impatti sulla qualità dell'aria. Il presente documento consta di uno stato dell'arte relativamente a pubblicazioni scientifiche e rapporti tecnici.

Nei capitoli 2 e 3 sono descritti in modo generale gli ossidi d'azoto (capitolo 2), focus dello studio, per i quali sono state a seguire analizzate le diverse metodologie di abbattimento (capitolo 3).

Il capitolo 4 è incentrato invece sui principi alla base dell'uso delle vernici fotocatalitiche e in particolare alla descrizione dell'effetto fotocatalitico del biossido di titanio,  $\text{TiO}_2$  (uno dei fotocatalizzatori più usati). Il capitolo 5 è dedicato alla descrizione dei sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto in laboratorio e soprattutto in scenari reali, di cui viene fornita un'approfondita panoramica basata su recenti lavori pubblicati su riviste scientifiche e da produttori.

Il capitolo 6 fornisce infine delle conclusioni preliminari, basate solo sulla letteratura pre-esistente, e di carattere generale sull'utilizzo dei rivestimenti fotocatalitici come sistemi di abbattimenti degli  $\text{NO}_x$ .



## 2 Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)

### 2.1 Definizione e classificazione

Gli ossidi di azoto sono una miscela di gas composta da azoto e ossigeno. Due dei composti più tossicologicamente significativi sono l'ossido nitrico (NO) e il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), comunemente noti come NO<sub>x</sub>. Altri gas appartenenti a questo gruppo sono il monossido di azoto (o ossido di azoto, N<sub>2</sub>O), il pentossido di azoto (NO<sub>5</sub>), o altri composti come N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) sono una famiglia di gas velenosi altamente reattivi. L'NO<sub>x</sub> viene prodotto dalla reazione di azoto e gas di ossigeno nell'aria durante la combustione, specialmente ad alte temperature. I gas NO<sub>x</sub> si formano ogni volta che la combustione avviene in presenza di azoto - ad esempio nei motori di auto, camion e vari veicoli non stradali (ad esempio, attrezzature da costruzione, imbarcazioni, ecc.), oppure sono emessi da fonti industriali come centrali elettriche, caldaie industriali, forni per cemento e turbine; sono anche prodotti naturalmente da un fulmine.

Le emissioni di NO<sub>x</sub> dalla combustione sono principalmente sotto forma di NO. Secondo le equazioni di Zeldovich, l'NO viene generato al limite di ossigeno disponibile (circa 200.000 ppm) in aria a temperature superiori a 1.300 °C. A temperature inferiori a 760 °C, l'NO viene generato in concentrazioni molto più basse o non lo è affatto. La combustione di NO è generata in funzione del rapporto aria / carburante ed è più pronunciata quando la miscela si trova in condizioni di povertà di carburante nel rapporto stechiometrico. L'NO<sub>x</sub> appare spesso come un gas brunastro. È un forte agente ossidante e svolge un ruolo importante nelle reazioni atmosferiche con composti organici volatili (VOC) che producono ozono (smog) nelle calde giornate estive.

I limiti di legge per la concentrazione di NO<sub>x</sub> in atmosfera sono stabiliti dal D. Lgs 155/2010, in particolare la concentrazione annuale media non può superare i 40 µg/m<sup>3</sup>, mentre la concentrazione media oraria non può superare per più di 18 volte in un anno la concentrazione di 200 µg/m<sup>3</sup>.

### 2.2 Effetti sull'uomo e sull'ambiente

Quando uno qualsiasi di questi ossidi si dissolve in acqua e si decompone, forma acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) o acido nitroso (HNO<sub>2</sub>). Entrambi gli acidi formano sali quando vengono neutralizzati. Quindi, gli NO<sub>x</sub> e i loro derivati esistono e reagiscono come gas nell'aria, come acidi nelle goccioline d'acqua o come sale. Questi gas, i gas acidi e i sali insieme contribuiscono agli effetti dell'inquinamento che sono stati osservati e attribuiti alle piogge acide.



Ad eccezione dell'NO da suolo, fulmini e incendi naturali, l'NO è in gran parte antropogenico. Generalmente si ritiene che le fonti biogeniche rappresentino meno del 10% delle emissioni totali di NO. L'NO produce la stessa incapacità di assorbire ossigeno nel sangue del monossido di carbonio (CO); tuttavia, poiché l'NO è solo leggermente solubile in acqua, non rappresenta una vera minaccia, tranne che per i bambini e gli individui molto sensibili.

Lo smog fotochimico, spesso definito come smog estivo, è la reazione chimica della luce solare, degli ossidi di azoto e dei composti organici volatili nell'atmosfera, che rilascia particelle aerodisperse e ozono a livello del suolo. Lo smog fotochimico dipende dagli inquinanti primari e dalla formazione di inquinanti secondari. Questi inquinanti primari comprendono gli ossidi di azoto e i composti organici volatili. Gli inquinanti secondari rilevanti comprendono i PAN, l'ozono troposferico e le aldeidi. Quando l'NO<sub>2</sub> reagisce con un fotone per trasformare O<sub>2</sub> in O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> diventa NO. Questo NO viene quindi ossidato in poche ore a NO<sub>2</sub> dai radicali della reazione fotochimica dei VOC. Pertanto, la nostra attuale concentrazione di ozono è il prodotto dell'inquinamento da NO<sub>x</sub> e VOC. Poiché gli NO<sub>x</sub> sono trasparenti alla maggior parte delle lunghezze d'onda della luce, permettono alla maggior parte dei fotoni di passare e, quindi, hanno una semivita di almeno diversi giorni. Poiché NO<sub>2</sub> viene riciclato da NO nella reazione fotochimica dei VOC per produrre più ozono, l'NO<sub>2</sub> sembra avere una durata ancora maggiore ed è in grado di percorrere considerevoli distanze prima di creare ozono. I sistemi meteorologici di solito viaggiano sulla superficie terrestre e consentono agli effetti atmosferici di muoversi sottovento per diverse centinaia di chilometri.

La deposizione acida si verifica da composti aerodispersi o acidificanti presenti nell'aria, principalmente solfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), che possono essere trasportati su lunghe distanze prima di ritornare sulla terra. Ciò avviene attraverso la pioggia o la neve (deposizione umida), nebbia o acqua delle nuvole (deposizione per nubi) o il trasferimento di gas o particelle (deposizione secca). Mentre la gravità del danno dipende dalla sensibilità del recettore, la deposizione acida e gli NO<sub>x</sub> rappresentano una minaccia per le risorse naturali, gli ecosistemi, la visibilità, i materiali e la salute pubblica.

L'effetto principale della respirazione di livelli elevati di biossido di azoto è la maggiore probabilità di problemi respiratori. Il biossido di azoto infiamma il rivestimento dei polmoni e può ridurre l'immunità alle infezioni polmonari. Ciò può causare problemi come respiro sibilante, tosse, raffreddore, influenza e bronchite. L'aumento dei livelli di biossido di azoto può avere un impatto significativo sulle persone con asma perché può causare attacchi più frequenti e più intensi. I bambini con asma e gli anziani con malattie cardiache sono più a rischio.



### 3 Tecnologie industriali di abbattimento - NO<sub>x</sub>

In questo capitolo sono definite le principali metodologie di abbattimento, in particolare viene fornita una preliminare analisi dello stato delle diverse tecnologie disponibili sul mercato a livello nazionale ed internazionale con l'analisi di pubblicazioni scientifiche, rapporti tecnici di agenzie ambientali.

#### 3.1 Processi di adsorbimento

La rimozione delle sostanze gassose può avvenire principalmente attraverso tre processi specifici:

1. *assorbimento* delle sostanze gassose presenti nel flusso d'aria da depurare in una matrice liquida;
2. *adsorbimento* delle sostanze gassose in una matrice solida;
3. attraverso reazioni chimiche che coinvolgono le sostanze da rimuovere riducendo la loro concentrazione nel flusso gassoso in ingresso.

I primi due processi riguardano e coinvolgono la diffusione delle molecole gassose attraverso una superficie sia essa solida o liquida dove hanno luogo i relativi meccanismi di rimozione e cattura. In particolare nel processo di *adsorbimento* le molecole gassose diffondono attraverso la superficie solida ed aderiscono a quest'ultima tramite meccanismi complessi che possono essere attivati da forze fisiche o da particolari reazioni chimiche (chemio-adsorbimento) oppure da una combinazione delle due. La capacità di catturare le molecole gassose da parte della matrice solida deriva dalla particolare caratteristica di determinati materiali di possedere una grandissima microporosità: ad esempio l'alluminia attivata presenta un'area superficiale di circa 200 m<sup>2</sup> per grammo di sostanza considerata, mentre il carbone attivo può raggiungere oltre 1500 m<sup>2</sup> per grammo. I pori microscopici si sviluppano in profondità diminuendo man mano la loro sezione fornendo uno sviluppo superficiale di contatto estremamente vasto (come visibile nella figura seguente).



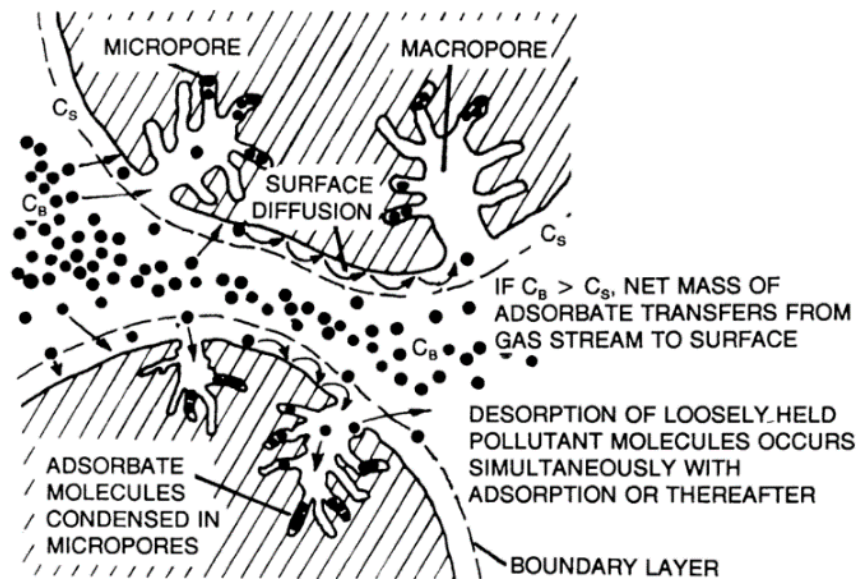


Figura 1. Fasi relative al processo di adsorbimento di contaminanti gassosi (su matrice solida)

Il processo di adsorbimento può essere riassunto nei seguenti punti:

- le molecole gassose presenti nel flusso in ingresso al dispositivo di rimozione diffondono attraverso la superficie solida del materiale adsorbente, questo meccanismo inizialmente casuale poiché le molecole tendono a diffondere in entrambe le direzioni (dal flusso gassoso alla matrice solida e viceversa), si stabilizza grazie alla differenza di concentrazione (gradiente di concentrazione) tra il flusso contaminato e la matrice solida, per cui la sua efficienza tende a decrescere nel tempo poiché la differenza di concentrazione diminuisce man mano che la matrice solida adsorbe le sostanze contaminanti. L'efficienza di rimozione è inoltre bassa per flussi di gas in ingresso con basse concentrazioni di inquinanti;
- le molecole gassose diffuse nella matrice solida penetrano all'interno dei pori e si depositano sulla loro superficie esposta, la distanza di diffusione è tanto più bassa e l'efficienza del processo di adesione è tanto più alta tanto più le particelle di materiale adsorbente sono di piccole dimensioni. La matrice solida è difatti sempre presente in forma di materiale granulare o fibroso, impacchettata o pellettizzata in modo da fornire un'area superficiale maggiore;
- le molecole gassose penetrate all'interno dei pori si legano alla superficie di questi ultimi, condensando cioè rilasciando energia.



Il processo di adsorbimento è esotermico ma nelle applicazioni comuni riguardanti impianti a basse concentrazioni diventa praticamente isoterma, è inoltre reversibile, per cui è possibile che molecole legate alla superficie dei pori possano sfuggire da questi ultimi e diffondere nuovamente all'interno del flusso gassoso.

Tabella 1 Dispositivi di rimozione basati sull'adsorbimento usati negli impianti HVAC

Materiali adsorbenti	Vapori o gas catturati
Carbone attivo	Vapori organici, ozono, gas acidi (H <sub>2</sub> S)
Alluminia attivata	Composti organici polari come: alcoli, fenoli, ammine alifatiche e aromatiche
Silica gel	Acqua, e composti organici polari
Setacci molecolari (ad esempio: zeoliti)	CO <sub>2</sub> , composti a base di iodio

Per la scelta dei materiali adsorbenti da utilizzare nei dispositivi di rimozione e filtrazione valgono le seguenti considerazioni espresse e riassunte brevemente nella figura seguente:

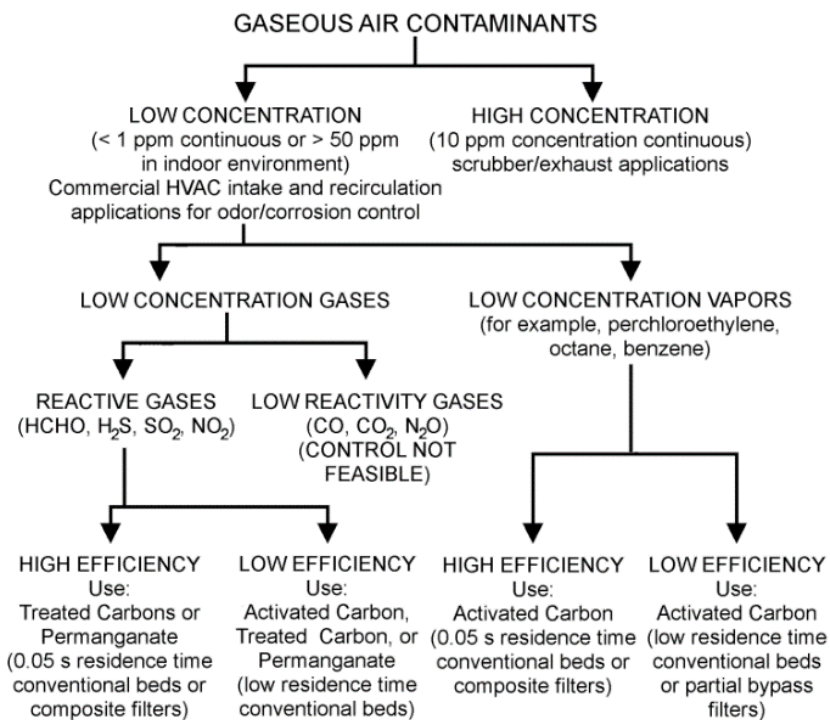


Figura 2. Criteri di scelta dei principali sistemi di adsorbimento



Il carbone attivo utilizzato diffusamente come principale materiale adsorbente è prevalentemente di origine vegetale, opportunamente lavorato e trattato assume forme di granuli, scaglie o cilindretti, questi ultimi aventi dimensioni di qualche millimetro. I filtri/adsorbitori a carboni attivi vengono impiegati nel settore industriale su impianti di processo e di risanamento dell'ambiente di lavoro per la tutela della qualità dell'aria, per esempio, nei settori:

- rimozione/recupero solventi o miscele di solventi;
- depurazione dell'aria da processi produttivi;
- disoleazione di aria compressa;
- deodorazione di aria esausta e gas di sfiato;
- rimozione di sostanze nocive negli impianti di condizionamento.

Il carbone è contenuto in pannelli, tasche, cartucce o semplicemente inserito in contenitori di calcolate dimensioni formanti il letto di attraversamento (*adsorber bed*) del fluido gassoso contenente l'inquinante da adsorbire. Le capacità adsorbenti del carbone attivo sono particolarmente indicate per l'abbattimento di composti organici con peso molecolare compreso tra 50 e 200; composti organici con peso molecolare minore non vengono adsorbiti sufficientemente a causa delle piccole dimensioni. La capacità di adsorbimento viene espressa in peso percentuale ovvero in kg di contaminante organico adsorbito per 100 kg di carbone attivo impiegato. Tale capacità è compresa tra valori minimi di 1% fino a valori massimi del 30%. L'efficienza dei filtri a carbone attivo è condizionata da una serie di parametri quali il peso molecolare e la concentrazione degli inquinanti, la temperatura, l'umidità, la pressione e la presenza di particolato nel flusso da trattare. La presenza di particolato, andando a ridurre le microporosità del carbone, ne riduce l'efficienza di adsorbimento pertanto esso va catturato a monte con opportuni pre-filtri.

## 3.2 Processi di assorbimento

### 3.2.1 Selective non-catalytic reduction

Nella riduzione selettiva non catalitica (SNCR) ammoniaca o urea vengono iniettate all'interno di una caldaia o in condotti in una zona in cui la temperatura è compresa tra 900°C e 1100°C. Questa tecnologia si basa sulla temperatura che ionizza l'ammoniaca o l'urea invece di utilizzare un catalizzatore o un plasma non termico. Questa "finestra" di temperatura - che viene riportata in modo diverso da vari autori - è importante perché al di fuori di essa viene generata più fuga di ammoniaca o viene generato più NO<sub>x</sub> di quello che viene ridotto chimicamente. La

"finestra" della temperatura è diversa per l'urea e l'ammoniaca. La riduzione di  $\text{NO}_x$  con questa tecnologia può avere una efficienza fino al 70% (U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1999).

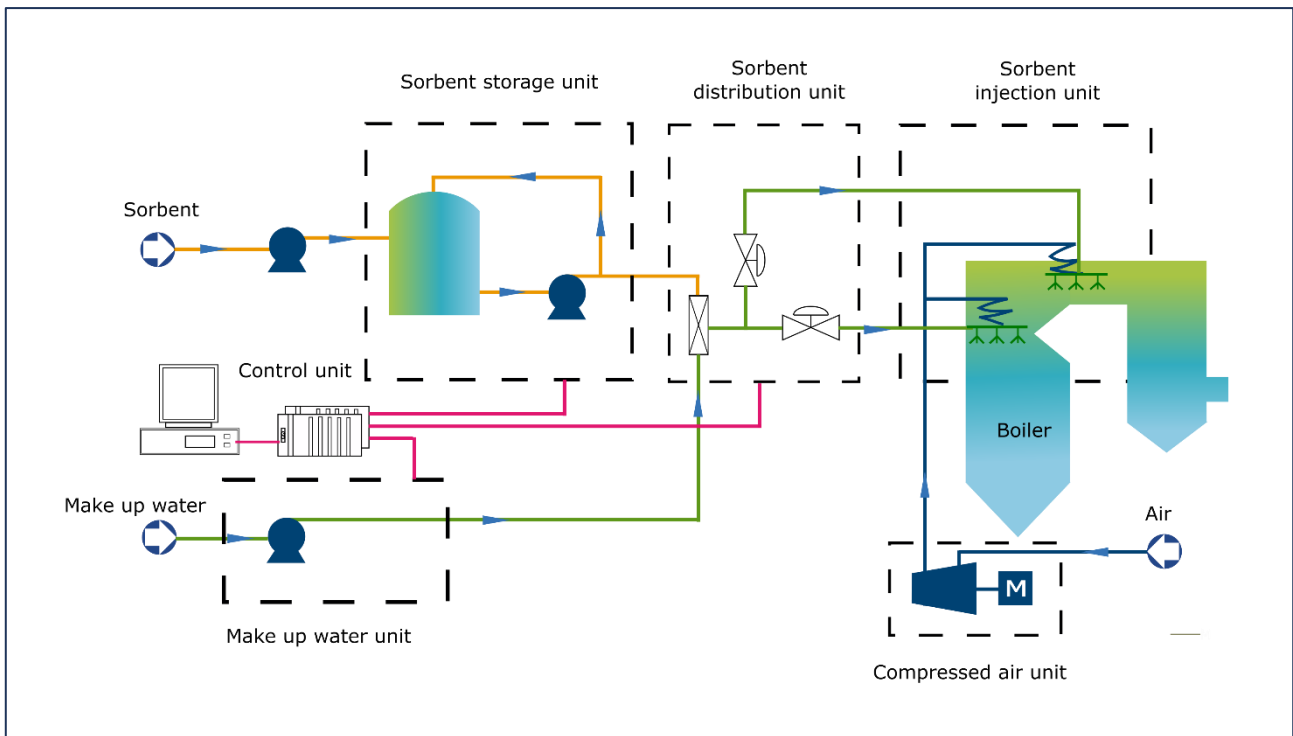


Figura 3. Esempio di sistema SNCR per l'abbattimento di  $\text{NO}_x$  (Jet Inc., 2015)

SNCR si basa sulla riduzione chimica della molecola di  $\text{NO}_x$  in azoto molecolare ( $\text{N}_2$ ) e vapore acqueo ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Un agente riducente a base di azoto (reagente), come ammoniaca o urea, viene iniettato nei fumi di post-combustione. La reazione di riduzione con  $\text{NO}_x$  è favorita rispetto ad altri processi di reazione chimica a temperature comprese da  $900\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , pertanto, è considerata un processo chimico selettivo (U.S. EPA, 1999). Sia l'ammoniaca che l'urea sono usati come reagenti. I sistemi basati sull'urea hanno vantaggi rispetto ai sistemi basati sull'ammoniaca: l'urea è un liquido non tossico e meno volatile che può essere immagazzinato e manipolato in modo più sicuro, e le gocce di soluzione di urea possono penetrare più lontano nei gas di combustione quando vengono iniettate nella caldaia, migliorando la miscelazione con i gas di combustione, operazione in generale difficile nelle grandi caldaie. Tuttavia, l'urea è più costosa dell'ammoniaca. Il rapporto stechiometrico normalizzato definisce il rapporto tra reagente e  $\text{NO}_x$  richiesto per ottenere la riduzione mirata di  $\text{NO}_x$ . In pratica, una quantità maggiore di quella teorica di reagente deve essere iniettata nel gas di combustione della caldaia per ottenere un livello specifico di riduzione di  $\text{NO}_x$ .



Nel processo SNCR, l'unità di combustione funge da camera del reattore. Il reagente viene generalmente iniettato all'interno delle regioni radianti e convettive del surriscaldatore e del riscaldatore della caldaia, dove la temperatura del gas di combustione è nell'intervallo di temperatura richiesto. Il sistema di iniezione è progettato per favorire la miscelazione del reagente con i gas di scarico. Il numero e la posizione dei punti di iniezione sono determinati dai profili di temperatura e dagli schemi di flusso all'interno dell'unità di combustione. Alcune applicazioni sono più adatte all'SNCR a causa del design dell'unità di combustione: le unità con temperature di uscita del forno da 840°C a 1065°C, tempi di permanenza superiori a un secondo e alti livelli di NO<sub>x</sub> incontrollato sono buoni candidati. Durante il funzionamento a basso carico, la posizione della regione di temperatura ottimale si sposta a monte all'interno della caldaia. Sono necessari punti di iniezione aggiuntivi per adattarsi alle operazioni a bassi carichi, ma altrimenti additivi possono essere aggiunti al reagente per ridurre l'intervallo di temperatura a cui si verifica la reazione di riduzione di NO<sub>x</sub>, riducendo la necessità di ulteriori posizioni di iniezione.

### 3.2.2 Selective catalytic reduction

La riduzione selettiva catalitica (SCR) utilizza un catalizzatore per reagire con l'ammoniaca iniettata per ridurre chimicamente l'NO<sub>x</sub>. Può raggiungere fino al 94% di efficienza di rimozione ed è una delle tecniche di abbattimento degli NO<sub>x</sub> più efficaci. Tuttavia, questa tecnologia ha un costo iniziale elevato. Inoltre, i catalizzatori hanno una durata limitata nei gas di scarico e una piccola parte (minore rispetto alla riduzione selettiva non catalitica) sfugge senza reagire. L'SCR ha storicamente utilizzato catalizzatori di metalli preziosi, ma ora può anche utilizzare catalizzatori metallo-base e zeolite. I catalizzatori metallo-base e la zeolite operano a temperature molto diverse rispetto ai catalizzatori di metalli preziosi (U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1999).

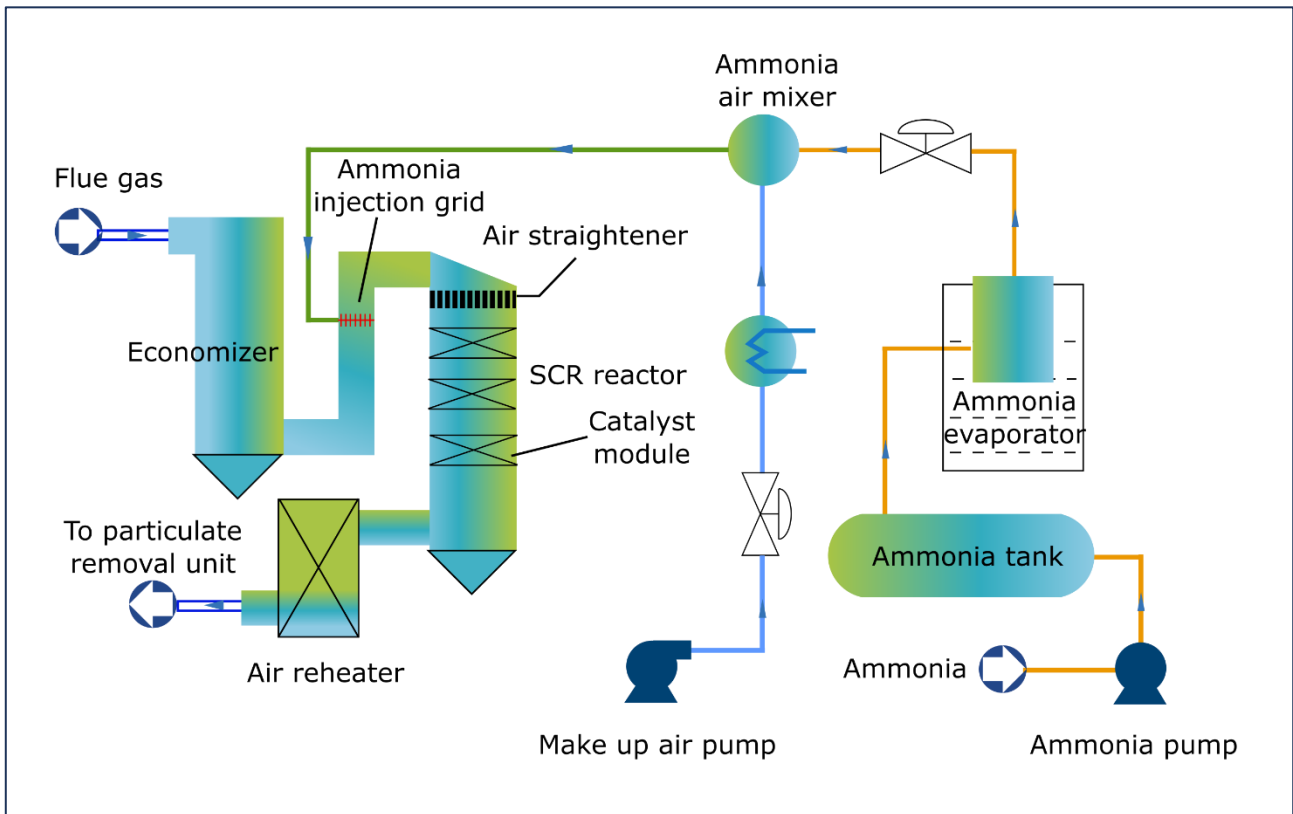


Figura 4. Esempio di sistema SCR per l'abbattimento di  $\text{NO}_x$  (Jet Inc., 2015)

Il processo SCR riduce chimicamente la molecola di  $\text{NO}_x$  in azoto molecolare e vapore acqueo. Un reagente a base di azoto come ammoniaca o urea viene iniettato nella canalizzazione, a valle dell'unità di combustione. Il gas di scarico si mescola con il reagente ed entra in un modulo reattore contenente un catalizzatore dentro al quale si diffondono. Il reagente reagisce selettivamente con l' $\text{NO}_x$  entro un intervallo di temperatura specifico e in presenza del catalizzatore e dell'ossigeno. La temperatura, la quantità di agente riducente, il disegno della griglia di iniezione e l'attività del catalizzatore sono i fattori principali che determinano l'effettiva efficienza di rimozione. L'uso di un catalizzatore porta a due vantaggi principali del processo SCR rispetto all'SNCR: maggiore efficienza di controllo degli  $\text{NO}_x$  e reazioni entro un intervallo di temperatura più basso e più ampio. I benefici sono accompagnati da un aumento significativo dei costi di capitale e operativi. Il catalizzatore è composto da metalli attivi o ceramiche con una struttura altamente porosa. Le configurazioni dei catalizzatori sono generalmente a nido d'ape in ceramica e placca metallica piegata (monolite). La composizione, il tipo e le proprietà fisiche del catalizzatore influenzano le prestazioni, l'affidabilità, la quantità di catalizzatore richiesta e il costo. I fornitori di sistemi SCR e di catalizzatori generalmente garantiscono la durata e le prestazioni del catalizzatore. Le strutture dei catalizzatori più recenti aumentano l'attività



di catalisi, l'area superficiale per unità di volume e l'intervallo di temperatura per la reazione di riduzione. L'attività del catalizzatore è una misura della velocità di reazione alla riduzione degli  $\text{NO}_x$  ed è una funzione di molte variabili, tra cui composizione e struttura del catalizzatore, velocità di diffusione, velocità di trasferimento di massa, temperatura del gas e composizione del gas. La disattivazione del catalizzatore è causata da:

- a. avvelenamento di siti attivi da costituenti di gas combustibili,
- b. sinterizzazione termica di siti attivi a causa di alte temperature all'interno del reattore,
- c. abbagliamento / ostruzione / incrostazione di siti attivi da sali di ammonio-zolfo e particolato e
- d. erosione a causa di alte velocità del gas.

Come diminuisce l'attività del catalizzatore, diminuisce la rimozione di  $\text{NO}_x$  e aumenta la fuga di ammoniaca. Quando la fuga di ammoniaca raggiunge il massimo livello consentito o di progettazione, è necessario installare un nuovo catalizzatore. Rispetto alla tecnologia SNCR, nell'SCR la finestra di temperatura è più ampia e richiede temperature più basse, riducendo di molto il rischio di fuga di ammoniaca. La maggior efficienza del sistema, inoltre, consente di evitare l'aggiunta di reagenti in grande eccesso per assicurare la cattura di tutto l' $\text{NO}_x$  emesso, anche in questo caso garantendo minori perdite di ammoniaca a valle.

Ci sono molti siti a valle dell'unità di combustione dove possono essere installati sistemi SCR: la maggior parte delle applicazioni per impianti a carbone localizzano il reattore a valle dell'economizzatore e a monte del riscaldatore d'aria e dei dispositivi di controllo della particella (lato caldo). Il gas di combustione in questa posizione è di solito all'interno della finestra della temperatura ottimale per le reazioni di riduzione  $\text{NO}_x$  usando catalizzatori di ossidi metallici. L'SCR può essere applicato dopo la rimozione del PM e dello zolfo (lato freddo), tuttavia può essere necessario il riscaldamento del gas di scarico, il che aumenta significativamente i costi operativi. L'SCR è molto conveniente per le unità a gas naturale. È necessaria una quantità minore di catalizzatore poiché il flusso di gas di scarico ha livelli inferiori di  $\text{NO}_x$ , zolfo e PM. Le turbine a gas naturale a ciclo combinato utilizzano frequentemente questa tecnologia per la riduzione degli  $\text{NO}_x$ .



### 3.3 Sistemi EGR

Nei motori a combustione interna, il ricircolo dei gas di scarico (EGR) è una tecnica di riduzione delle emissioni di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) utilizzata nei motori benzina e diesel. L'EGR funziona ricircolando una parte del gas di scarico del motore ai cilindri del motore. Questo diluisce l' $\text{O}_2$  nella corrente d'aria in entrata e fornisce gas inerti alla combustione per fungere da assorbenti del calore di combustione per ridurre le temperature massime del cilindro.  $\text{NO}_x$  è prodotto in miscele ad alta temperatura di azoto atmosferico e ossigeno che si verificano nel cilindro di combustione, e questo di solito si verifica alla pressione di picco del cilindro. In un motore a benzina, questo scarico inerte sposta una certa quantità di carica combustibile nel cilindro, riducendo efficacemente la quantità di carica disponibile per la combustione senza influire sul rapporto del combustibile dell'aria. In un motore diesel, il gas di scarico sostituisce parte dell'eccesso di ossigeno nella miscela di pre-combustione. Poiché l' $\text{NO}_x$  si forma principalmente quando una miscela di azoto e ossigeno viene sottoposta ad alte temperature, le temperature inferiori della camera di combustione causate dall'EGR riducono la quantità di  $\text{NO}_x$  generata dalla combustione (sebbene con una certa perdita di efficienza del motore). I gas reintrodotti dai sistemi EGR conteranno anche concentrazioni prossime all'equilibrio di  $\text{NO}_x$  e CO; la piccola frazione inizialmente all'interno della camera di combustione inibisce la produzione totale netta di questi e di altri inquinanti quando campionati su una media temporale.

Il gas di scarico, aggiunto al combustibile, all'ossigeno e ai prodotti di combustione, aumenta la capacità termica specifica del contenuto del cilindro, che riduce la temperatura della fiamma adiabatica.

In un tipico motore automobilistico ad accensione comandata (SI), dal 5% al 15% del gas di scarico viene indirizzato all'aspirazione come EGR. La quantità massima è limitata dalla necessità della miscela di sostenere un fronte di fiamma continuo durante l'evento di combustione; un EGR eccessivo in applicazioni mal impostate può causare mancate accensioni e combustioni parziali. Sebbene l'EGR induca una combustione più lenta, questo può essere ampiamente compensato dall'innalzamento del tempo di accensione. L'impatto di EGR sull'efficienza del motore dipende in gran parte dalla specifica progettazione del motore e talvolta porta a un compromesso tra efficienza e emissioni di  $\text{NO}_x$ . Un EGR correttamente funzionante può teoricamente aumentare l'efficienza dei motori a benzina attraverso diversi meccanismi:

- Perdite di strozzamento ridotte. L'aggiunta di gas di scarico inerte nel sistema di aspirazione significa che per una data potenza erogata, la valvola dell'acceleratore deve essere aperta ulteriormente, con conseguente aumento della pressione del collettore di aspirazione e riduzione delle perdite di strozzamento.





- Riduzione del calore. Le diminuite temperature di combustione massime non solo riducono la formazione di  $\text{NO}_x$ , ma contengono anche la perdita di energia termica nelle superfici della camera di combustione, lasciando disponibile la conversione al lavoro meccanico durante la corsa di espansione.
- Dissociazione chimica ridotta. Le temperature di picco più basse determinano più energia rilasciata come energia sensibile vicino al TDC (Top Dead-Center), piuttosto che essere legate (all'inizio della corsa di espansione) nella dissociazione dei prodotti di combustione. Questo effetto è minore rispetto ai primi due.

Generalmente, l'EGR non viene impiegato con carichi elevati perché ridurrebbe la potenza di picco. Questo perché riduce la densità della carica di aspirazione. L'EGR viene omesso anche al minimo (bassa velocità, a carico zero) perché causerebbe una combustione instabile, con conseguente minimo irregolare.

Poiché il sistema EGR ricircola una parte dei gas di scarico, nel tempo la valvola può ostruirsi con depositi di carbonio che ne impediscono il corretto funzionamento. Le valvole EGR intasate possono a volte essere pulite, ma la sostituzione è necessaria se la valvola è difettosa.

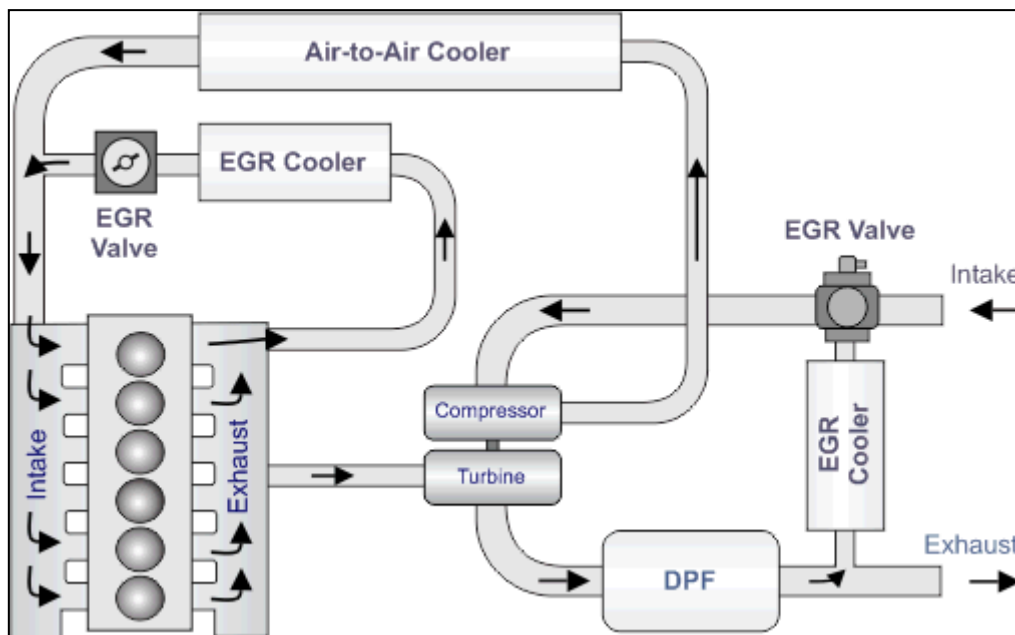


Figura 5 Schema di un sistema EGR (Jääskeläinen & Khair, 2018)



## 4 Vernici fotocatalitiche/materiali fotocatalitici

Quando si parla di vernici fotocatalitiche, ci si riferisce a particolari pitture in grado di eliminare o comunque ridurre la concentrazione di determinati inquinanti dall'aria atmosferica. Il processo attraverso cui si realizza questo fenomeno è la **fotocatalisi a base di particelle di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)** che agiscono principalmente sugli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) presenti nell'aria e su altri inquinanti. Infatti, il TiO<sub>2</sub>, tra i fotocatalizzatori maggiormente in uso, è stato ampiamente utilizzato nella fotocatalisi eterogenea, grazie alla sua stabilità chimica, non tossicità e basso costo. Negli ultimi due decenni, questa particolare fotocatalisi eterogenea si è diffusa molto rapidamente, trovando applicazioni legate a problemi energetici e problemi ambientali, come la scissione solare diretta dell'acqua in idrogeno e ossigeno e la decomposizione di inquinanti nell'aria e nell'acqua a basse concentrazioni. Generalmente, una tipica reazione fotocatalitica con TiO<sub>2</sub> può essere suddivisa in molti processi fondamentali, tra cui formazione di portatori di carica, separazione, rilassamento, intrappolamento, trasferimento, ricombinazione e trasporto e rottura/formazione del legame.

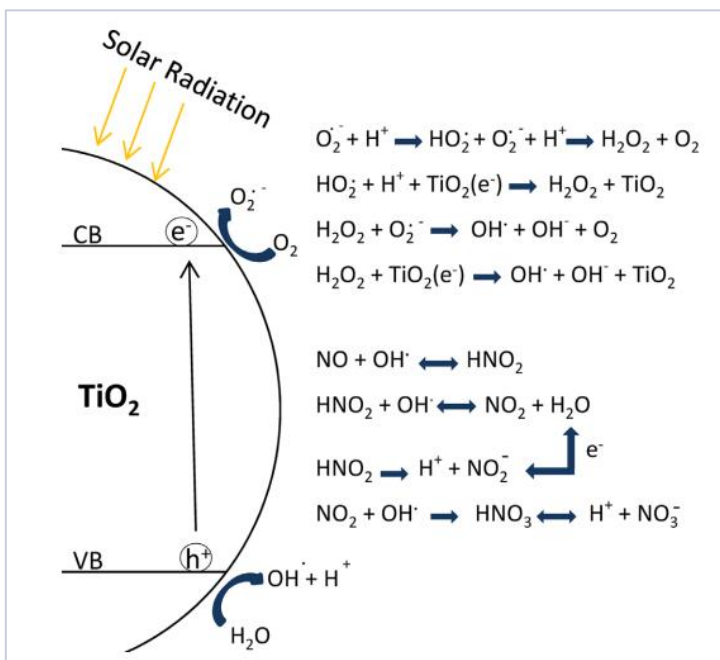


Figura 6. Processi fondamentali dell'attività di fotocatalisi

Akira Fujishima dell'università di Tokio nel 1990, è stato il primo ad osservare che una pellicola di biossido di titanio sotto l'azione della luce del sole azionava un processo di **fotocatalisi**. La fotosintesi clorofilliana delle piante è un tipico esempio di fotocatalisi. A differenza della fotosintesi, in cui la clorofilla cattura la luce solare per trasformare

acqua e anidride carbonica in ossigeno e glucosio, la fotocatalisi (in presenza di un catalizzatore e di luce) genera un agente ossidante in grado di trasformare le sostanze organiche presenti nell'aria in anidride carbonica e sali (nitrati di sodio e di calcio).

Il fotocatalizzatore, in questo caso, è il **biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ )** che, irraggiato dalla luce solare o da una lampada a raggi UV sulla lunghezza d'onda 315-400 nm, assorbe l'energia portata da un fotone e scatena la reazione che decompone le sostanze inquinanti organiche ed inorganiche presenti nell'aria sottoposta al processo. Il meccanismo con cui i materiali, come il biossido di titanio, trasferiscono l'energia assorbita dalla luce ad altre sostanze poste nelle loro immediate vicinanze, consiste nella donazione di elettroni. Il titanio non interviene nella reazione fotocatalitica, la favorisce soltanto, prestando i suoi elettroni che successivamente riacquista dall'ambiente, quindi non si consuma. Il biossido di titanio si comporta solo come accettore di elettroni. Sono stati concepiti depuratori d'aria di diverse dimensioni, da quelli per uso domestico a sistemi di ventilazione per trafori.

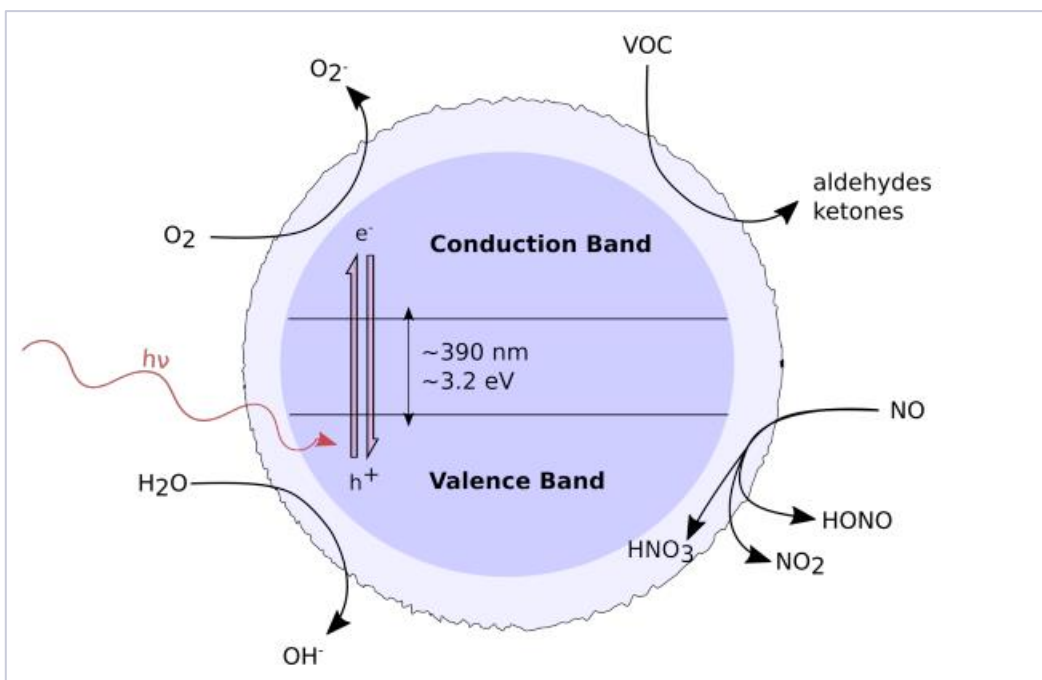


Figura 7. Schema di eccitazione del  $\text{TiO}_2$

Il  $\text{TiO}_2$  si trova principalmente in natura sotto forma di uno dei seguenti minerali: rutilo, anatasio e brookite. Tutti e tre i tipi sono, in generale, composti da ottaedri di  $\text{TiO}_6$  con diverse distorsioni. Le caratteristiche dei legami  $\text{Ti} - \text{O}$  giocano un ruolo molto importante nelle proprietà delle diverse fasi di  $\text{TiO}_2$  (come le proprietà strutturali ed elettroniche). Tra queste tre fasi, la fase rutilica è quella più stabile, mentre le altre due fasi sono quelle metastabili.



In base alle diverse caratteristiche delle tre fasi di  $\text{TiO}_2$ , queste sono state ampiamente utilizzate in diversi campi. Attualmente, il grande interesse per la fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è ancora concentrato sulle applicazioni di conversione attraverso energia solare, che si svolgono principalmente con fasi a base di rutilo e anatasio. Uno svantaggio del  $\text{TiO}_2$  come fotocatalizzatore è il suo caratteristico gap di banda, tra 3,20 e 3,02 eV (corrispondenti a 384 e 410 nm); ciò vale a dire che il  $\text{TiO}_2$  può adsorbire solo il  $\approx 5\%$  dello spettro solare.

La fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è un processo di reazione guidato da fotoni con più passaggi elementari, a partire da un evento di fotoadsorbimento in superficie o nella massa di  $\text{TiO}_2$ . Quando il  $\text{TiO}_2$  adsorbe fotoni con un'energia maggiore o uguale al suo gap di banda ( $E_g$ ), gli elettroni nella banda di valenza riempita saranno eccitati fino alla banda di conduzione vuota, lasciando buchi nella banda di valenza. Il valore di  $E_g$  e le posizioni dei limiti di banda determinano la proprietà di assorbimento della luce e la capacità redox del fotocatalizzatore.

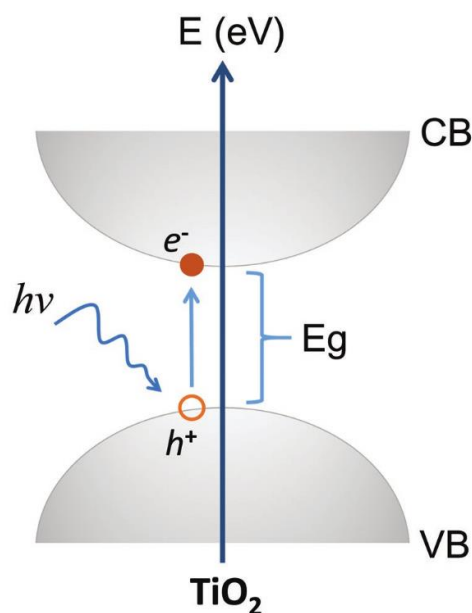


Figura 8. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in  $\text{TiO}_2$  (Guo *et al.*, 2019)

Le reazioni fotocatalitiche possono essere classificate nelle seguenti due categorie: reazioni "in discesa" e reazioni "in salita". Nelle reazioni "in discesa", l'energia del fotone assorbita dal fotocatalizzatore viene utilizzata per indurre reazioni termodinamicamente favorite (come la decomposizione di composti organici). Nelle reazioni "in salita", l'energia del fotone viene convertita in energia chimica. Le reazioni fotocatalitiche possono verificarsi solo sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ , il che significa che i portatori di carica prodotti dall'eccitazione dei fotoni devono migrare sulla superficie e trasferirsi ai reagenti per guidare le reazioni.



Le figure seguenti riassumono il processo di rimozione fotocatalitica specifico per gli NO<sub>x</sub>.

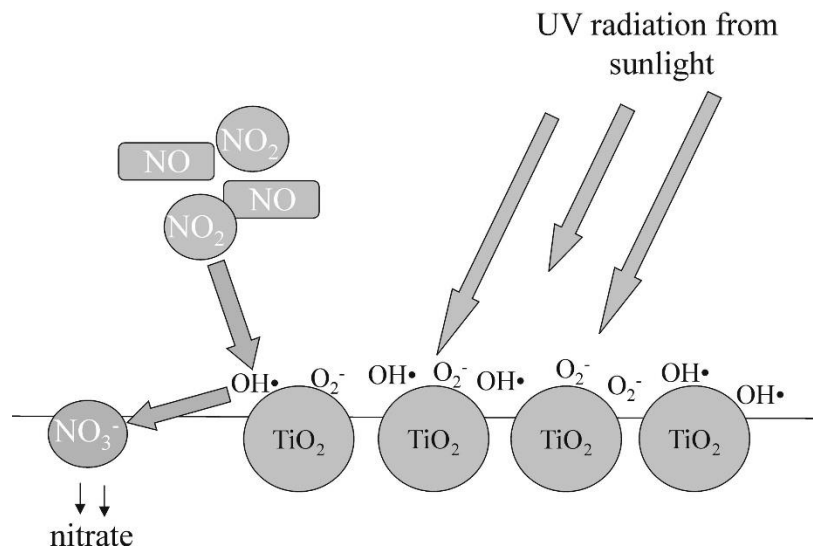
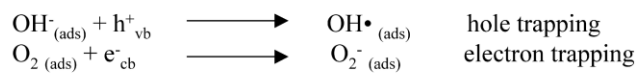
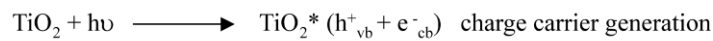
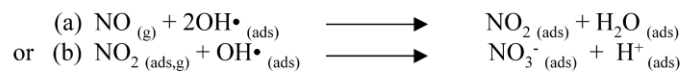


Figura 9. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub> (Dalton *et al.*, 2002)

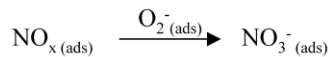
**(1) Photocatalysis**



**(2a) Oxidation using hydroxyl radicals: OH•**



**(2b) Oxidation using “active oxygen”: O<sub>2</sub><sup>-</sup>**



**(2c) Reaction with Ti-OH via disproportionation<sup>3</sup>**



**(3) Removal of [HNO<sub>3</sub>] complex from surface of block by water**

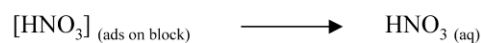


Figura 10. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub> (Dalton *et al.*, 2002)



Un'applicazione possibile è quindi quella di rivestire i materiali da costruzione con rivestimenti fotocatalizzatori, per rimuovere gli agenti inquinanti dall'aria ambiente circostante. Questo metodo può essere chiamato *passive air purification*. L'obiettivo principale è la riduzione dei livelli di ossido di azoto (**NO<sub>x</sub>**). I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico, rientrano nelle "Linee Guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale", indicate nel D.M. del 1° aprile 2004, dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio.

Sono, quindi, **materiali fotocatalitici**: malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti sostanze fotocatalitiche come il biossido di titanio, per la riduzione di ossidi di azoto, VOC, batteri e di altri inquinanti atmosferici.

Per il trattamento di volumi di aria in ambienti confinati (soprattutto del tipo biologico e medico ospedaliero), si può prevedere l'utilizzo di apparecchiature elettroniche che aspirano aria, la depurano facendola passare attraverso una serie di filtri o di camere di reazione (nel caso del filtro/reattore fotocatalitico si ha sempre la presenza del fotocatalizzatore e della sorgente luminosa UV che lo attiva, con una potenza specifica normalmente molto elevata) e che permettono la trasformazione delle sostanze presenti nell'aria con cinetiche variabili in funzione della complessità molecolare e organica delle sostanze stesse, come riportato nella figura seguente.

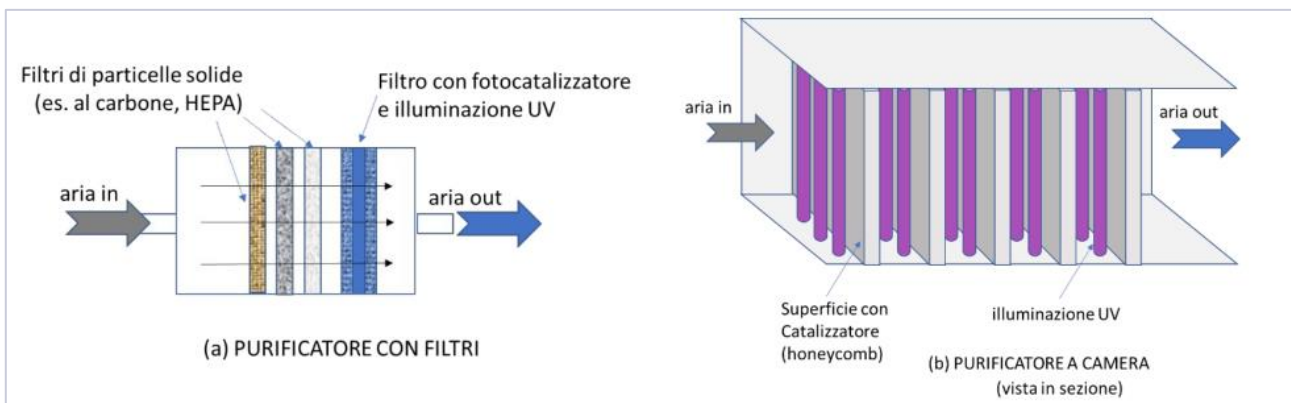


Figura 11. Applicazioni commerciali con filtri catalizzatori in TiO<sub>2</sub>

Per quanto riguarda l'applicazione di vernici fotocatalitiche nel contesto autostradale, i tunnel, che hanno un ampio rapporto tra superficie trattata e volume, possono essere considerati i migliori candidati. Poiché la luce artificiale viene fornita in modo coerente e costante, la rimozione catalitica degli NO<sub>x</sub> non si basa su condizioni meteorologiche favorevoli e può operare anche di notte, il che significa che le superfici trattate saranno più efficaci. Tuttavia, gli ambienti chiusi presentano anche degli inconvenienti, incluso il potenziale per un rapido accumulo di particelle e VOC



che può andare a ricoprire la superficie verniciata. A livello stradale l'acqua piovana serve anche a lavare via i nitrati che possono accumularsi sulla superficie fotocatalitica, mentre ciò non si verifica per i tetti dei tunnel. L'illuminazione artificiale aggiunge anche costi ed energia richiesti per l'uso rispetto a quello fuori dal tunnel. I risultati degli studi disponibili in letteratura scientifica e presentati nel prossimo paragrafo riflettono quindi questo mix di fattori concorrenti.

## 5 Casi studio

Nel 2012 è stato svolto uno studio, all'interno del tunnel Umberto I, per valutare l'efficacia della vernice fotocatalitica TX-Active di Italcementi nell'abbattimento di NO<sub>x</sub> (Guerini, 2012). La struttura, costruita a cavallo del '900 e di dimensioni 347.70 m, 17 m e 8.5 m per quanto riguarda rispettivamente lunghezza, larghezza e altezza, è situata al centro della città di Roma vicino al Quirinale.

La vernice fotocatalitica è stata applicata sulla superficie del tunnel in due strati (Figura 12):

- Pittura **grigia** fino a 1.80 metri di altezza;
- Pittura **bianca** sulla superficie rimanente.



Figura 12. Vernice fotocatalitica all'interno del tunnel Umberto I

Inoltre, anche per quanto scritto nei paragrafi precedenti, è stato installato un nuovo impianto di illuminazione (progettato dal *Gruppo Disano*) per favorire un ottimale effetto fotocatalitico.

Per quanto riguarda il monitoraggio dei vari parametri, sono state eseguite due campagne di osservazione (luglio e settembre/ottobre) ciascuna di 15 giorni lavorativi. In particolare, le misurazioni di NO<sub>x</sub>, volumi di traffico,



irraggiamento, velocità del vento e altri parametri meteorologici (umidità, temperatura, pressione) sono state effettuate in giorni feriali dalle 8:00 alle 18:00.

Come si può vedere dalla Figura 13, sono stati posizionati quattro misuratori di NO<sub>x</sub> lungo il tunnel ad un'altezza di 1 m e 3 m rispettivamente nelle zone esterne e centrali del tunnel stesso.

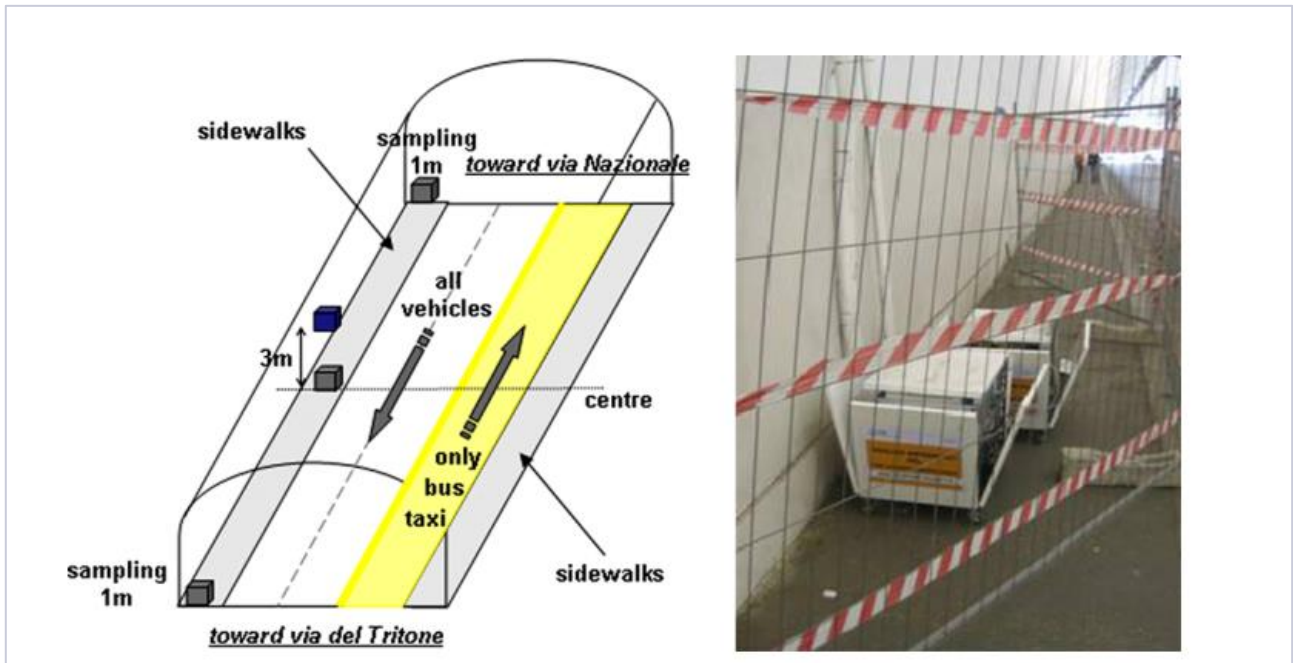


Figura 13. Posizione dei campionatori NO<sub>x</sub>

Per giudicare il tasso di riduzione degli NO<sub>x</sub> lo studio ha confrontato le misurazioni dell'interno del tunnel con le misurazioni delle stazioni di monitoraggio ubicate in altre parti della città, questo sia prima che dopo la ristrutturazione. Le stazioni di monitoraggio prese in considerazione sono state:

- Villa Ada ("background" station);
- Largo Arenula ("traffic" station), stazione più vicina al tunnel;
- Fermi ("traffic" station).

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dall'analisi dei campioni monitorati al centro del tunnel.

In particolare, nella Figura 14 vengono riportati i valori medi giornalieri della concentrazione degli NO<sub>x</sub> estrapolati alle due altezze di 1 m e 3 m. Come si può notare, parlando in termini di valore assoluto, si ha una riduzione della concentrazione di NO<sub>x</sub> tra la prima e la seconda campagna di monitoraggio.



Inoltre, la riduzione dei valori medi giornalieri di concentrazione dopo la ristrutturazione della galleria è alquanto evidente se confrontata con i corrispettivi valori registrati nelle stazioni di riferimento (Figura 15 e Figura 16).

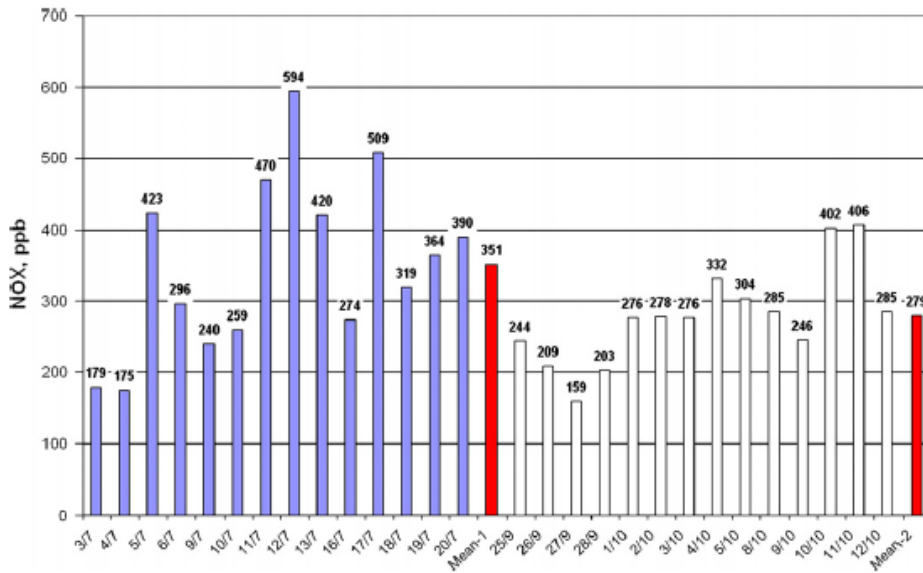


Figura 14. Concentrazione NO<sub>x</sub> al centro della galleria (altezza 1 m)

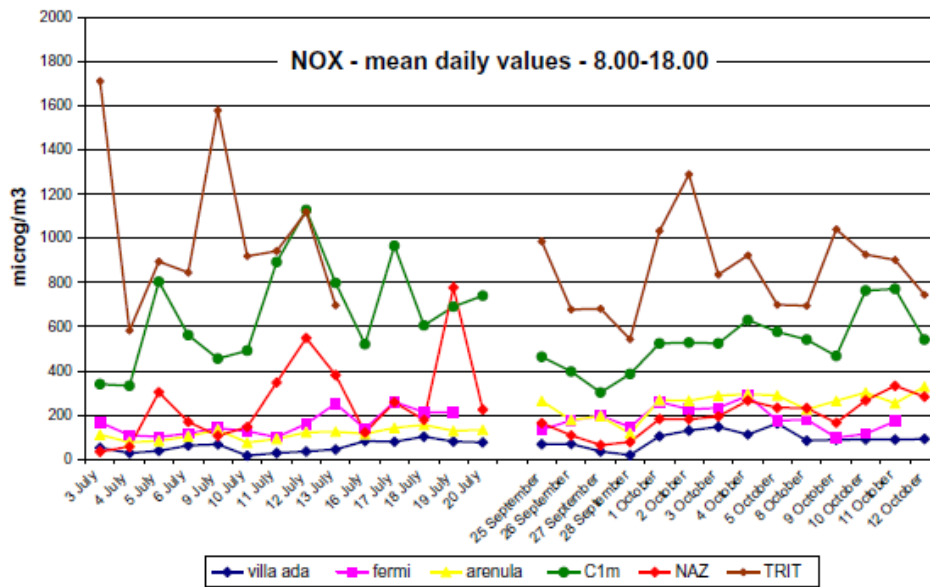


Figura 15. Confronto valori medi giornalieri di NO<sub>x</sub>

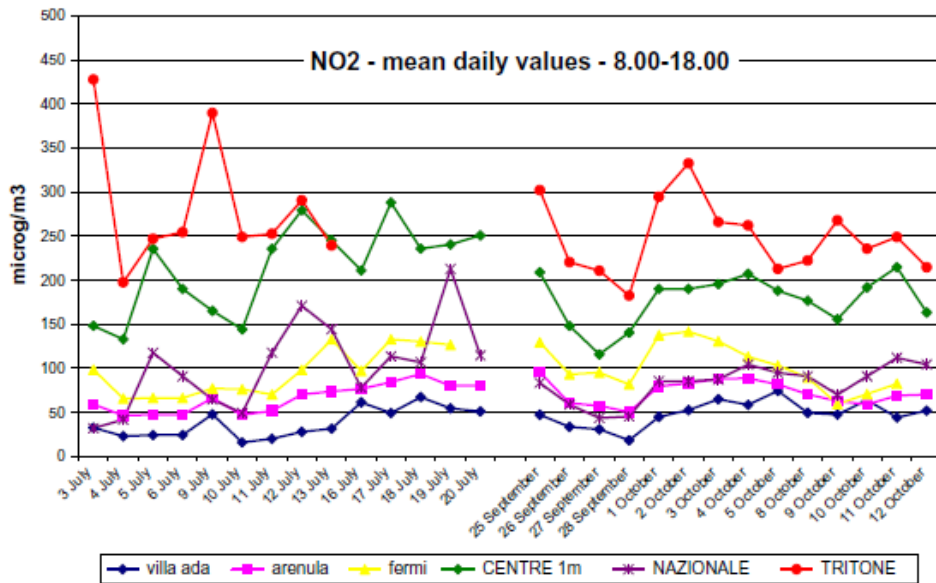


Figura 16. Confronto valori medi giornalieri di NO2

Dal punto di vista quantitativo, come indicato nella Figura 17, dopo la verniciatura si è registrato un tasso di riduzione del 20% per gli NO<sub>x</sub> ed un tasso teorico superiore al 50% relativo all'aumento di concentrazione registrato per i siti di riferimento in città nell'arco temporale (+61% per "Villa Add" e +121% per "Arenula").

Mean NO<sub>x</sub> values in reference zones and in the tunnel, for both periods (µg/m<sup>3</sup>).

	Ada July 2007	Ada September–October 2007	Arenula July 2007	Arenula September–October 2007	Tunnel July 2007	Tunnel September–October 2007
Mean values	108	175	216	479	667	530
Difference		+61%		+121%		-21%

Figura 17. Valori medi di concentrazione registrati nelle stazioni di riferimento e al centro del tunnel

Uno studio analogo, che utilizza le stesse vernici di Italcementi, è stato fatto all'interno del tunnel Leopoldo II in Belgio (Gallus *et al.*, 2015). La vernice è stata applicata sia sulle pareti laterali che sulla copertura di una sezione del tunnel lunga 160 metri per una superficie complessiva di circa 2.700 m<sup>2</sup>.

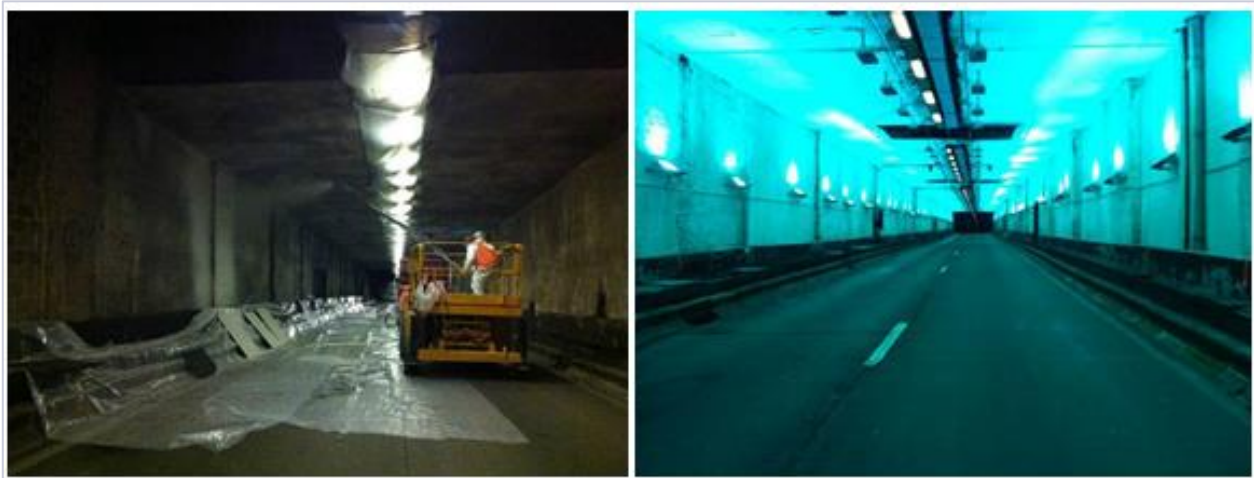


Figura 18. Applicazione vernice e lampade UV all'interno del tunnel Leopoldo II

La campagna di monitoraggio, eseguita in tre fasi, è stata suddivisa nel seguente modo:

- Giugno 2011. Campagna di monitoraggio nel tunnel non rivestito;
- Settembre 2011. Campagna di monitoraggio a seguito dell'applicazione, nel mese di agosto, della vernice fotocatalitica TX-Active di Italcementi (sezione ricoperta di lunghezza di circa 70 metri);
- Gennaio 2013. Terza ed ultima campagna di monitoraggio (sezione ricoperta di lunghezza di circa 160 metri).

Si tenga presente che per l'ultima campagna di monitoraggio è stata utilizzata una malta fotocataliticamente più attiva della precedente (*TX-Boosted*).

In particolare, le varie campagne di monitoraggio sono state eseguite in modalità differenti:

- Monitoraggio degli NO<sub>x</sub> **prima** e **dopo** l'applicazione del materiale;
- Monitoraggio simultaneo **sopravento** e **sottovento** della sezione del tunnel verniciata;
- Monitoraggio sottovento **con** e **senza** luci UV accese.

Si tenga presente che i livelli di inquinanti sono stati normalizzati rispetto all'anidride carbonica fotocataliticamente inerte emessa dai veicoli.

Nella Figura 19 viene riportata la schematizzazione della sezione del tunnel investigata con relativi campionatori e siti sopravento (*sito 1*) e sottovento (*sito 2*) in relazione alla direzione del flusso di traffico. Le specie gassose, per entrambi i siti, sono state campionate a 33 e 20 cm al di sotto della copertura del tunnel per le campagne di monitoraggio di giugno e settembre 2011 ed a 34 e 44 cm per la campagna di monitoraggio di gennaio 2013.

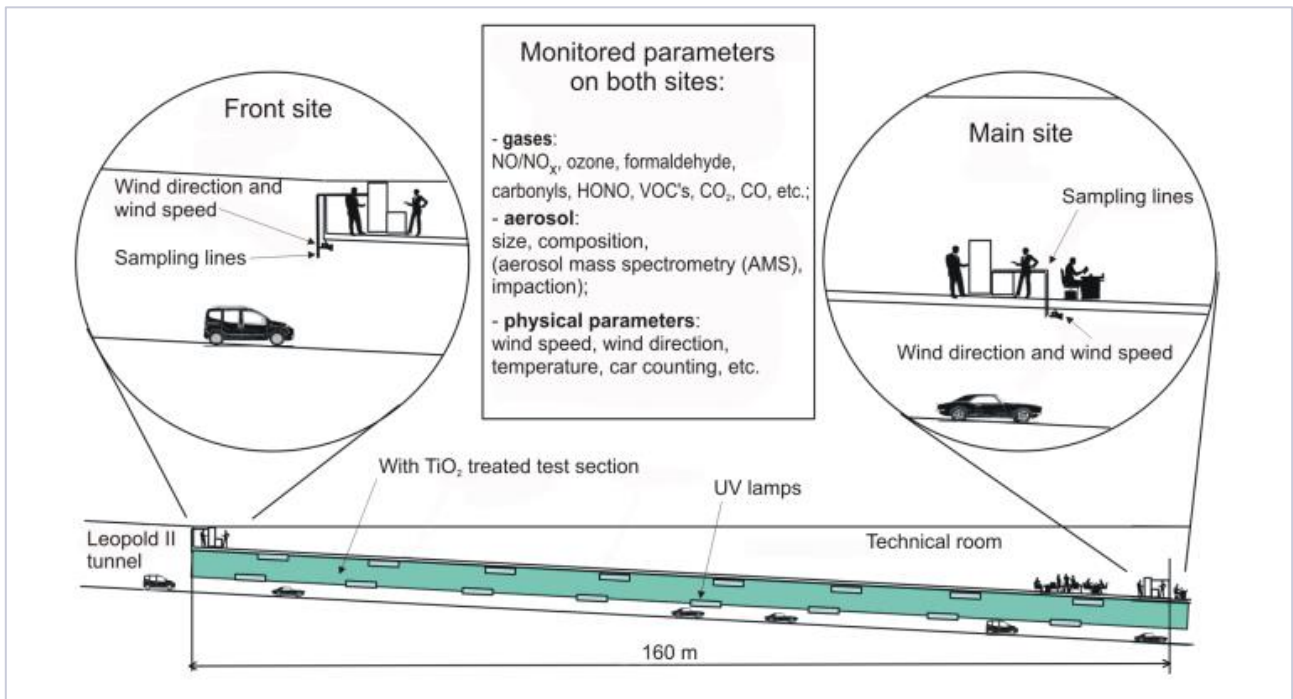


Figura 19. Configurazione della sezione del tunnel monitorata

I risultati dello studio sono tuttavia notevolmente diversi rispetto a quelli di Guerrini, riportando nessun impatto significativo sui livelli di NO<sub>x</sub> registrati e tasso di riduzione inferiore al 2%.

Dal punto di vista quantitativo si riportano i dati di concentrazione degli NO<sub>x</sub>, normalizzati rispetto alla CO<sub>2</sub>, tenendo conto delle tre diverse modalità di monitoraggio (vedi sopra).

**- Monitoraggio degli NO<sub>x</sub> prima e dopo l'applicazione del materiale**

Campaign	All data	Lamps on
June 2011 (pre-campaign)	$(3.08 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	–
September 2011 (TX)	$(3.20 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	$(3.14 \pm 0.06) \times 10^{-3}$
January 2013 (TX-Boosted)	$(3.09 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	$(3.10 \pm 0.05) \times 10^{-3}$

Figura 20. Concentrazione NO<sub>x</sub> nelle tre campagne

Come si può ben vedere dalla Figura 20 non si osservano evidenti riduzioni di concentrazione degli inquinanti.

**- Monitoraggio simultaneo sopravento e sottovento della sezione del tunnel verniciata**

Confrontando tutti i dati *sopravento* e *sottovento* per entrambe le campagne di monitoraggio, si osserva una minore formazione di NO<sub>x</sub> nella campagna di settembre 2011 (sezione di prova di 70 m). Inoltre, per la campagna di gennaio



2013, si è ottenuta una piccola riduzione di concentrazione di NO<sub>x</sub> nella zona sottovento (*sito 2*). I dati ottenuti sono riportati nella figura seguente.

Campaign	Site 1 (upwind)	Site 2 (downwind)
September 2011 (TX)	$(3.03 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	$(3.14 \pm 0.07) \times 10^{-3}$
January 2013 (TX-Boosted)	$(3.18 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	$(3.10 \pm 0.05) \times 10^{-3}$

Figura 21. Concentrazione NO<sub>x</sub> nelle due campagne (sito 1 e sito 2)

#### - Monitoraggio sottovento con e senza luci UV accese

In questo caso è stato eseguito un confronto tra le concentrazioni di NO<sub>x</sub>, normalizzati sempre rispetto alla CO<sub>2</sub>, in condizioni di lampade UV accese e spente. Come nei due casi precedenti, non si sono ottenute riduzioni significative ma bensì risultati molto simili tra di loro. L'analisi è stata eseguita anche in condizioni di bassa velocità del vento (*Low WS*, < 2 m/s) per le quali ci si aspettava la massima riduzione di concentrazione.

Data used	Lamps off	Lamps on
All data	$(3.09 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	$(3.10 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
Low WS (<2 m s <sup>-1</sup> )	$(3.25 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(3.23 \pm 0.12) \times 10^{-3}$
High WS (>2 m s <sup>-1</sup> )	$(2.99 \pm 0.11) \times 10^{-3}$	$(2.95 \pm 0.10) \times 10^{-3}$

Figura 22. Concentrazione NO<sub>x</sub> a lampade UV accese e spente

Concludendo, questa scarsa performance è in parte attribuita a elevata velocità del vento, luce UV ad intensità troppo bassa ed elevata umidità relativa, ma anche alla disattivazione della superficie fotocatalitica, dimostrata in studi di laboratorio, e potenzialmente causata da VOC e fuliggine che oscurano la superficie.

In un report tecnico di CristalActiv su una vernice fotocatalitica prodotta da loro, si è analizzato l'effetto del fotocatalizzatore sul Koningstunnel nei Paesi Bassi. Il tunnel misura 650 metri di lunghezza con un'uscita laterale a circa 400 m lungo la sezione longitudinale del tunnel stesso. Per il caso studio in esame, la sezione di prova misurava circa 150 metri ed era situata all'incirca negli ultimi 250 metri del tunnel. Il soffitto e le pareti della sezione di prova sono stati dipinti con vernice attiva a TiO<sub>2</sub> e illuminati con lampade UV (Figura 23).



Figura 23. Applicazione lampade e vernice all'interno del tunnel

Lo studio è stato effettuato con misurazioni di  $\text{NO}_x$  prima e dopo un'area di prova attiva, così come misure di umidità relativa, temperatura, velocità del vento e frequenza delle auto attraverso il tunnel. Test di laboratorio hanno dimostrato che le superfici possono ridurre teoricamente i livelli di  $\text{NO}_2$  fino al 50%, con la stessa irradiazione UV fornita al soffitto del tunnel. Sul campo, invece, lo studio ha riscontrato una rimozione di NO di circa il 20%, ma solo una rimozione scarsa di  $\text{NO}_2$ . Lo studio, in particolare, conclude che è difficile misurare un impatto dal materiale fotocatalitico quando i livelli iniziali di  $\text{NO}_x$  sono molto bassi.

Un altro studio è stato svolto su una sperimentazione pilota condotta all'interno di un parcheggio, sull'efficacia di abbattimento di inquinanti da parte di una vernice contenente biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ). L'area interna al parcheggio, il cui soffitto è stato ricoperto dalla vernice di cui sopra, è stata inquinata dallo scarico di un'auto durante l'intero periodo di prova. Inoltre, non appena il sistema ha raggiunto uno stato stazionario, sono state accese le lampade UV per una durata complessiva di 5 ore. Lo scarico dell'auto, posizionata al di fuori dell'area in esame, è stato collegato ad un tubo affinché i gas di scarico arrivassero a circa 4.7 metri all'interno del parcheggio. Inoltre, due ventilatori dello stesso tipo rispettivamente per aspirazione e mandata, sono stati posizionati sulla parete artificiale al fine di ottenere le più alte concentrazioni di inquinanti sull'area del tetto (area soggetta a verniciatura). I ventilatori di ingresso e uscita sono stati posizionati rispettivamente al livello più basso vicino all'angolo sinistro della "parete artificiale 1" e al livello più alto vicino all'angolo sinistro della "parete artificiale 2".

Nella Figura 24 si riporta uno schema semplificato del sito trattato.

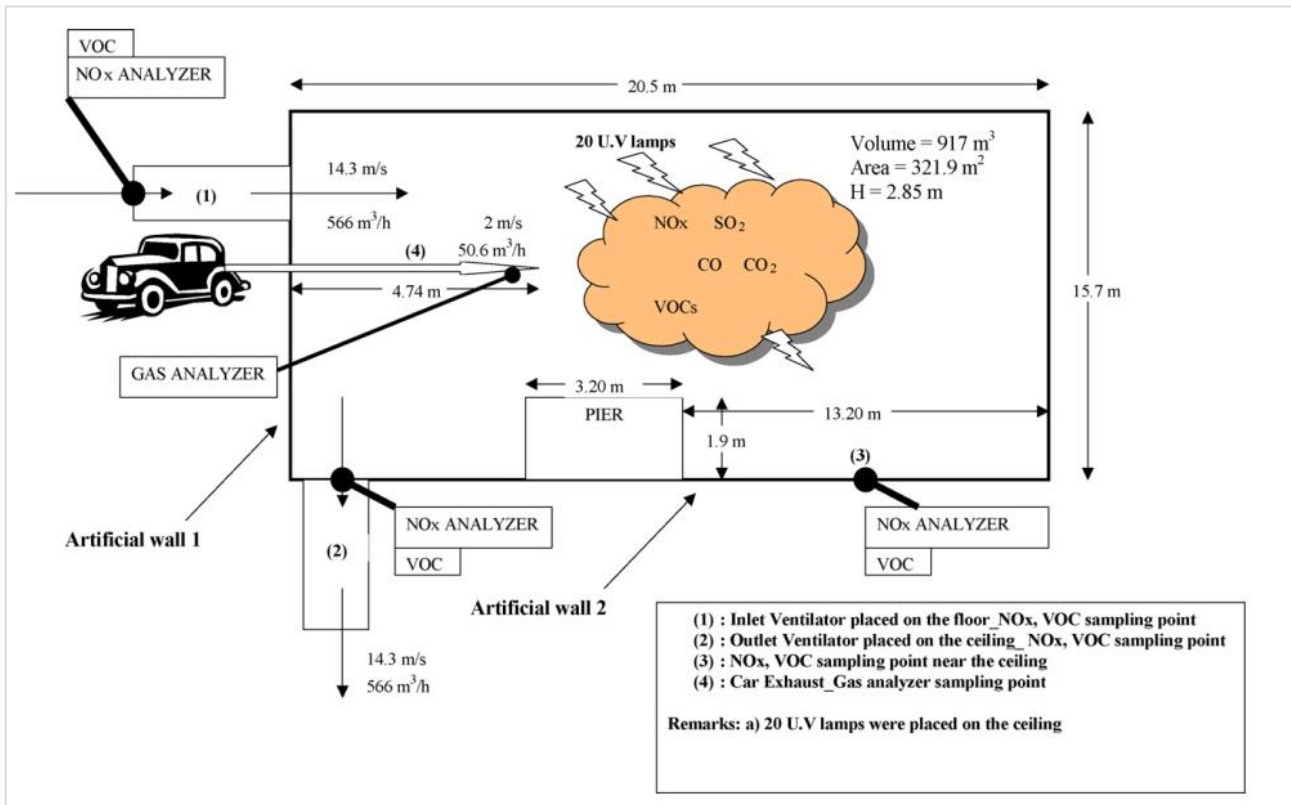


Figura 24. Descrizione semplificata dell'area soggetta ad analisi

L'efficacia della rimozione delle specie inquinanti, dovuta sia all'azione della vernice fotocatalitica che alla riduzione delle emissioni dell'auto, è stata valutata mediante differenza tra le concentrazioni finali e iniziali. In particolare, quindi, la sottrazione della riduzione delle emissioni dell'auto dalla rimozione totale, fornisce una stima della rimozione fotocatalitica.

$$\%NOx = \left( \frac{[NOx]_{in} - [NOx]_{UV}}{[NOx]_{in}} \times 100 \right) - \%NOx$$

dove:

$$\%NOx = \left( \frac{BLANK[NOx]_{in} - BLANK[NOx]_{fin}}{BLANK[NOx]_{in}} \times 100 \right)$$

In particolare, per  $[NOx]_{in}$  si intende la concentrazione di  $NO_x$  prima dell'accensione delle lampade UV; per  $[NOx]_{UV}$  la concentrazione durante la fase di irraggiamento; per  $BLANK[NOx]_{in}$  e  $BLANK[NOx]_{fin}$  le concentrazioni iniziali e finali registrate durante la prova senza irraggiamento da parte delle lampade UV.





I dati delle concentrazioni riportate nelle formule precedenti sono riportati nelle figure seguenti.

Experimental day	Initial NO concentration (steady state) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	UV irradiation time (h)	Final NO concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	%NO total removal	%NO reduction due to car emission reduction	%NO oxidation due to $\text{TiO}_2$ + UV
1	1365	5	726	46.8	28	18.8
2	779	5	439	43.6	28	15.6
3	1607	4	1122	30.2	23.5	6.67
4 (BLANK)	1439	0	1036	28 (5 h)	28 (5 h)	0
			1100	23.5 (4 h)	23.5 (4 h)	

Experimental day	Initial $\text{NO}_2$ concentration (steady state) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	UV irradiation time (h)	Final $\text{NO}_2$ concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	% $\text{NO}_2$ total removal	% $\text{NO}_2$ reduction due to car emission reduction	% $\text{NO}_2$ oxidation due to $\text{TiO}_2$ + UV
1	1704	5	1452	14.8	0	14.8
2	1679	5	1352	19.4	0	19.4
3	2145	4	1965	8.37	0	8.37
4 (BLANK)	2141	0	2133	0	0	0

Figura 25. Dati sulle concentrazioni di  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2$

Concludendo, la rimozione fotocatalitica di  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2$  è stata valutata, rispettivamente, nell'ordine del 18.8 e 19.4%. Un ulteriore studio è stato pubblicato nel giugno 2007. In questo caso, il sito nel quale si è svolta l'analisi sull'efficienza di materiali fotocatalitici, è stato configurato mediante l'utilizzo di una serie di pannelli ai fini di creare tre canyon artificiali (Figura 26). Il sito pilota, situato nei pressi di Guerville in Francia, prevedeva la presenza di una sorgente di inquinamento, strumenti di misurazioni continue di  $\text{NO}_x$  all'interno dei canyon stessi, strumenti per la misura dei parametri meteorologici e delle concentrazioni di background.

In particolare, come si può ben vedere dalla Figura 26, pannelli rivestiti dalla vernice contenente biossido di titanio sono stati posizionati in un canyon mentre pannelli dello stesso materiale ma privi di rivestimento sono stati posizionati all'interno del canyon di riferimento. La campagna di monitoraggio ha avuto una durata di circa tre mesi a partire dal 9 luglio fino al 3 settembre 2004. Tale campagna, in particolare, è stata suddivisa in due fasi ben distinte (Figura 26):

- 9/07-23/08. Sorgente di inquinamento è stata posizionata all'interno del canyon caratterizzato da pannelli contenenti biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ );
- 23/08-3/09. Sorgente di inquinamento è stata posizionata all'interno del canyon di riferimento.

Si tenga presente che il sito di prova è stato caratterizzato da un'elevata intensità solare e da basse velocità del vento. Come riportato nel report (Maggos et. al, 2008), poiché le misure di concentrazione sono state eseguite in due periodi diversi e per evitare possibili disomogeneità, dovute a diversi parametri meteorologici e di background, si è proceduto a varie elaborazioni affinché le grandezze misurate nelle due fasi temporali potessero essere confrontate.

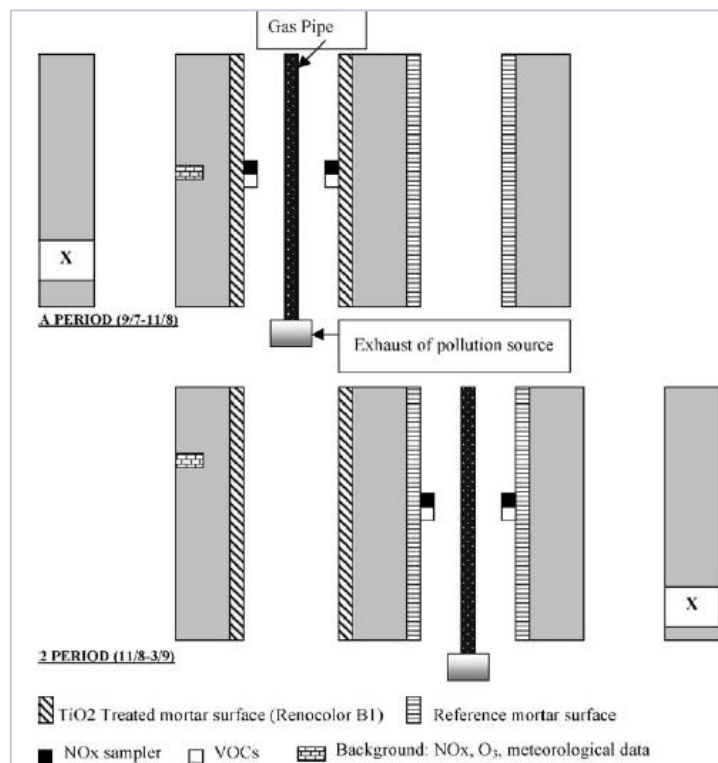


Figura 26. Configurazione sito pilota

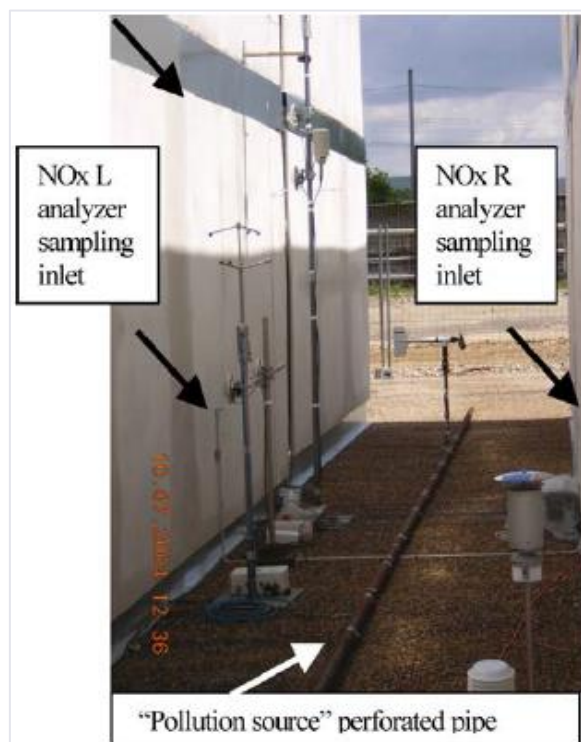


Figura 27. Strumentazione canyon rivestito



In particolare, l'effettiva efficacia della vernice fotocatalitica è stata valutata tenendo conto le differenze di concentrazione di  $\text{NO}_x$  nei due canyon analizzati. Nella figura seguente, quindi, si possono osservare le differenze di concentrazione per entrambi i canyon (i valori sono stati misurati su entrambe le facciate dei canyon stessi).

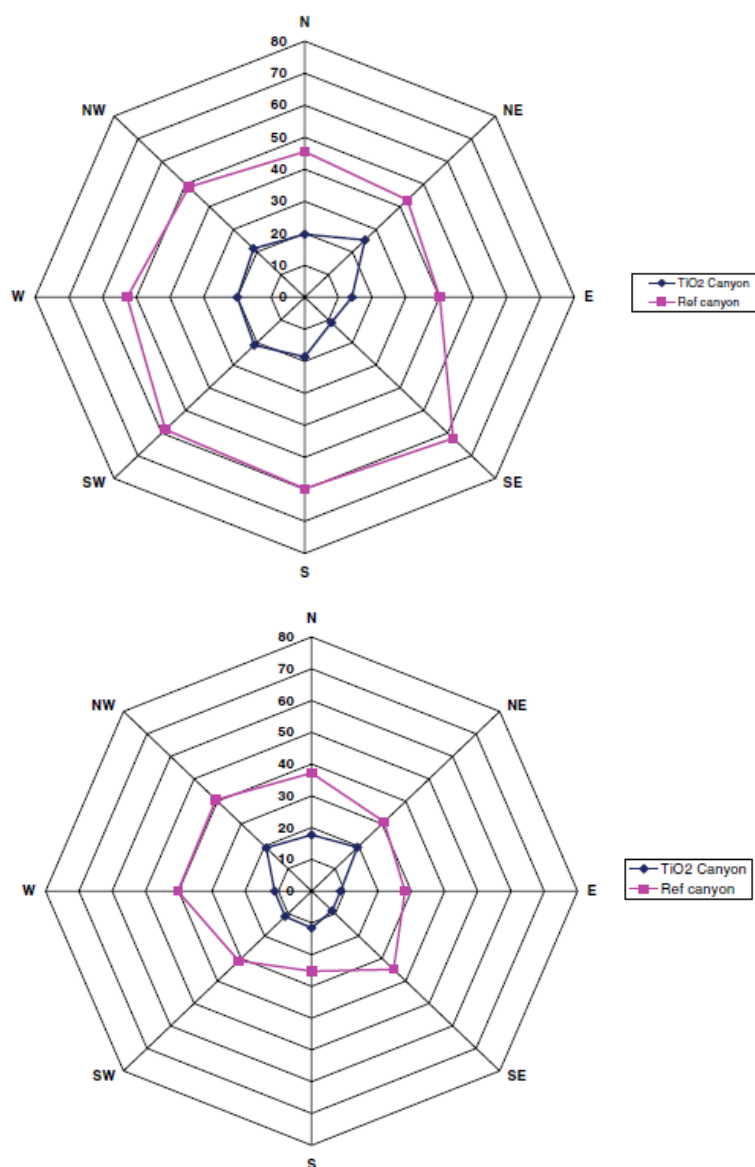


Figura 28. Andamento delle concentrazioni in ppb misurate sulla facciata di destra (in alto) e sulla facciata di sinistra (in basso)

Concludendo, le concentrazioni di  $\text{NO}_x$  registrate nel canyon di  $\text{TiO}_2$  erano del 36,7% inferiori a quelle osservate in quello di riferimento.

Presso un tratto autostradale situato a Gyeongbu in Corea, è stata applicata una miscela contenente biossido di titanio al muro di contenimento. In particolare, la sezione di prova misurava una lunghezza di circa 150 metri e 1,9

metri di altezza. Di contro, invece, la sezione presa come riferimento misurava una lunghezza di circa 200 metri e 1,9 metri di altezza. Nella figura seguente è rappresentata la configurazione del sito con relativa installazione di sensori per la misurazione della concentrazione di  $\text{NO}_x$ .



Figura 29. Applicazione vernice contenente  $\text{TiO}_2$

La campagna di monitoraggio ha avuto una durata di sette giorni, dal 4 al 10 novembre; la soluzione è stata applicata il giorno 5 dalle ore 9 alle ore 11. Per completezza di informazioni si riportano, nelle figure seguenti, i dati meteorologici (temperatura, umidità relativa, velocità e direzione del vento) misurati durante l'intero periodo di analisi.

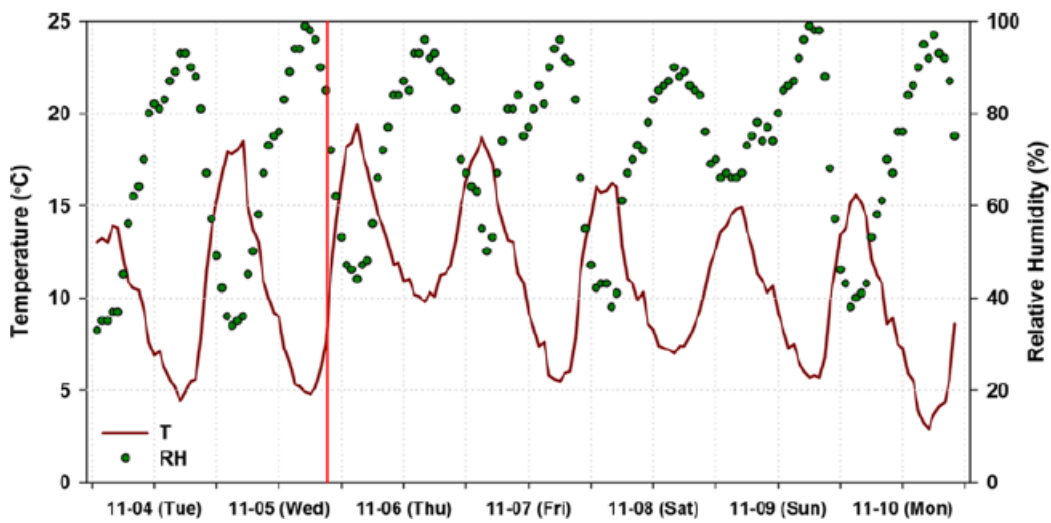


Figura 30. Temperatura e umidità relativa

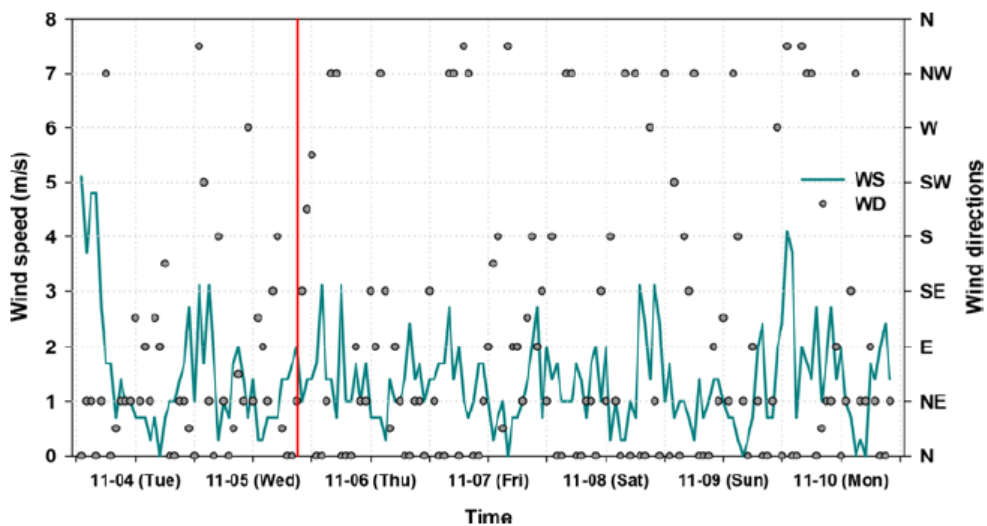


Figura 31. Velocità e direzione del vento

Per quanto riguarda le condizioni di traffico, invece, è stato stimato, mediamente, un volume di circa 86000 veicoli al giorno. Mediamente, prima e dopo l'applicazione della soluzione sono stati stimati, rispettivamente, 3453 e 3686 veicoli riferiti ad un arco temporale di un'ora (Figura 32).

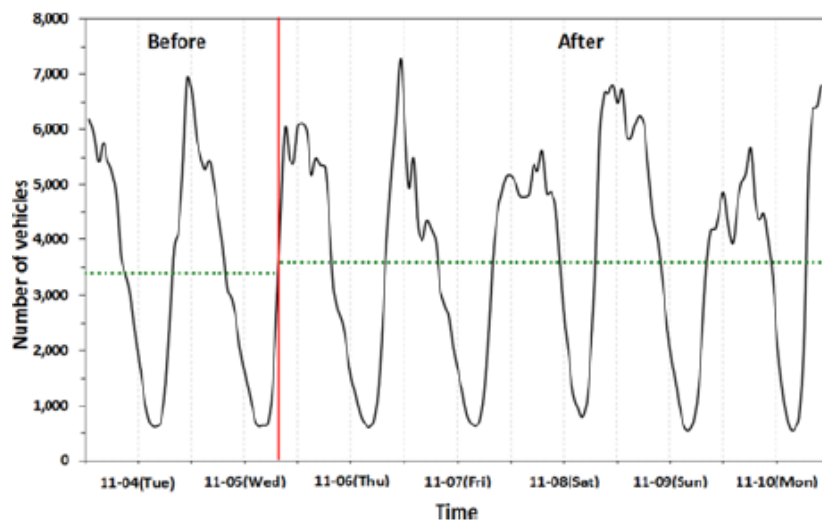


Figura 32. Numero veicoli prima e dopo l'applicazione della vernice

Considerando la sezione di prova si è osservata una riduzione di concentrazione di  $\text{NO}_x$  di circa 0,12 ppm; si è passati da una concentrazione media di  $\text{NO}_x$  di 0,55 ppm ad una di 0,43 ppm (riduzione del 22% circa). Facendo riferimento, invece, alla sezione senza vernice fotocatalitica si è osservata una riduzione media di 0,05 ppm. Ciò ha portato a stabilire che l'effettiva riduzione di concentrazione di  $\text{NO}_x$  sia di **0,07 ppm** (efficacia piuttosto bassa, pari al 13% durante il periodo di analisi, nonostante una superficie trattata con vernice fotocatalitica di circa 300 m<sup>2</sup>). Nelle figure seguenti si può osservare, qualitativamente, quanto appena detto.

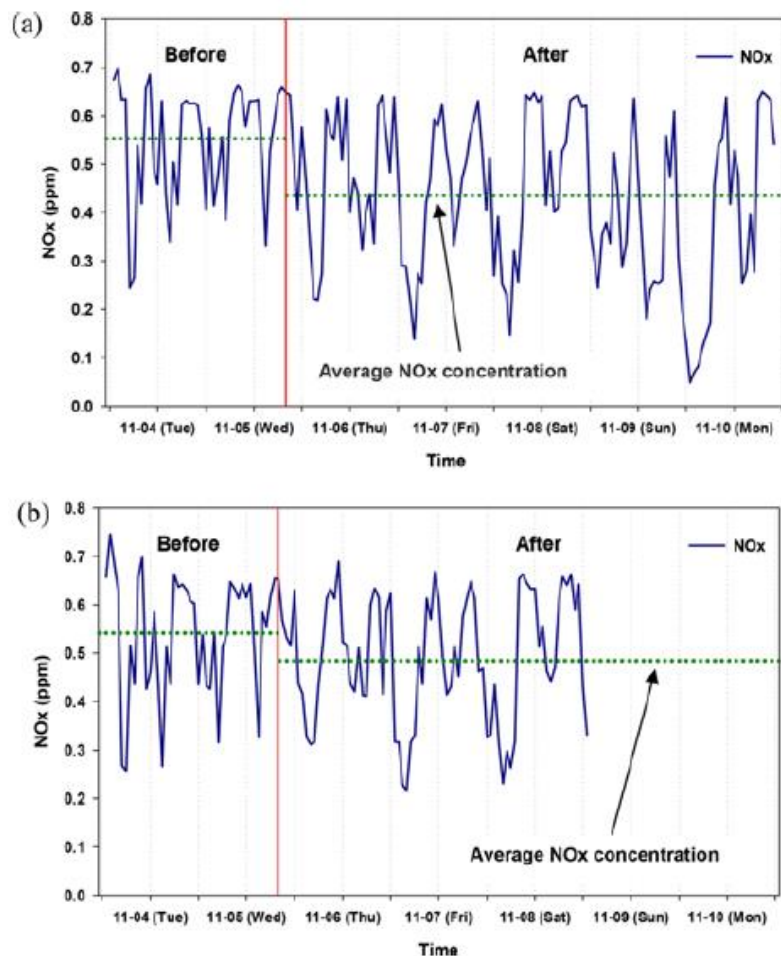


Figura 33. Concentrazione NO<sub>x</sub> sezione di prova (sopra) e sezione di riferimento (sotto)

In un articolo pubblicato nel 2017 (Jeanjean et al., 2017), viene riportato il confronto tra l'efficacia di diverse metodologie nella riduzione di inquinanti. Il sito analizzato si trovava in una strada centrale della città di Oxford. Per stimare le emissioni di NO<sub>x</sub>, sono stati presi in considerazione i flussi di traffico medi giornalieri con i relativi fattori di emissione stimati mediante Emission Factors Toolkit (*EFT, versione 6.0.2*).

In particolare, sono state analizzate e modellate sei diverse metodologie. Esse, quindi, sono state confrontate con lo scenario di riferimento il quale corrisponde al canyon stradale senza alcuna misura di mitigazione. Nella figura seguente viene riportata una tabella riepilogativa per ogni scenario analizzato.

Lo scenario relativo all'applicazione di vernice fotocatalitica su ogni facciata degli edifici è il **numero 4 (vedi Figura 34)**. Si tenga presente che, per quanto riguarda il limite superiore della velocità di deposizione è stato fissato un valore massimo pari a  $0.24 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  mentre, per tener conto della presenza di superfici non verniciabili (almeno il 50% della



superficie totale), i risultati della simulazione sono stati dimezzati. La superficie complessiva verniciata, quindi, è stata considerata di circa 30000 m<sup>2</sup> (*Painted Buildings*, Figura 34).

Scenario	Description		
1. Reference	Empty street canyon of Oxford St		
2. Existing tree	Tree using NTM™ specification (total of 50 trees) - on average 5.7 m wide x 5 m tall - total volume occupied by trees = 4000 m <sup>3</sup> 2.1: Aerodynamics case (Vd = 0 cm s <sup>-1</sup> ) 2.2: Deposition case (Vd = 0.21 cm s <sup>-1</sup> )		
3. Narrow tree	Same tree height (as NTM™) but narrower width based on Janhäll (2015) suggestion - 3 m wide x 5 m tall - Total volume occupied by trees = 1000 m <sup>3</sup> 3.1: Aerodynamics case (Vd = 0 cm s <sup>-1</sup> ) 3.2: Deposition case (Vd = 0.21 cm s <sup>-1</sup> )		
4. Painted buildings	Photocatalytic paint (pp) coated facades on each side of the street - 60 000 m <sup>2</sup> of painted wall (halved to 30 000 m <sup>2</sup> in results section to consider non-paintable door and window surfaces) 4.1: Deposition case (Vd = 0.24 cm s <sup>-1</sup> )		
5. Solid barrier	Solid barrier on each side of the road - 0.5 m wide x 1 m tall - 5300 m <sup>2</sup> of barrier (2.2 km of barrier) 5.1: Aerodynamics case (Vd = 0 cm s <sup>-1</sup> )		
6. Painted barrier	Same characteristics as solid barrier but painted with photocatalytic paint. 6.1: barrier aerodynamics with photocatalytic paint deposition (Vd = 0.24 cm s <sup>-1</sup> )		
7. Innovative barrier	Same characteristics as solid barrier but coated with innovative material. 7.1: barrier aerodynamics with artificial material deposition (Vd = 1.0 cm s <sup>-1</sup> )		

Figura 34. Scenari modellati

Ovviamente, come già visto nei casi studio precedenti, l'effettiva efficacia di ogni misura di mitigazione è stata valutata mediante differenza delle concentrazioni medie di NO<sub>2</sub> tra lo scenario di riferimento e lo scenario esaminato.

In particolare, per quanto riguarda il caso relativo all'utilizzo di vernice fotocatalitica, è stata riscontrata una riduzione media, dovuta esclusivamente alla deposizione di inquinanti, dello **0,6%** nella **zona stradale** e del **1,2%** nella **zona pedonale** (Figura 35). Nella figura seguente vengono riportate le varie riduzioni di NO<sub>2</sub> per ogni scenario analizzato.





Scenario	Pedestrian zone			Road zone		
	Dispersion	Deposition	Total	Dispersion	Deposition	Total
2. Existing tree <sup>a</sup>	-0.1	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	-0.7
3. Narrow tree <sup>a</sup>	0.2	-0.1	0.1	0.1	-0.1	0.0
4. Painted buildings <sup>b</sup>	-	-1.2	-1.2	-	-0.6	-0.6
5. Solid barrier	-2.3	-	-2.3	23.8	-	23.8
6. Painted barrier	-2.3	-1.4	-3.7	23.8	-1.8	22.0
7. Innovative barrier	-2.3	-5.1	-7.4	23.8	-6.3	17.5

Figura 35. Risultati ottenuti dalla modellazione

Nel 2011 è stato pubblicato un report su *Journal of Environmental Management* riguardante gli effetti della vernice contenente biossido di titanio sulla concentrazione ed emissioni di inquinanti. Tale vernice è stata applicata all'interno di unità adibite ad allevamento di suini. In particolare, un'unità è stata presa come riferimento mentre la seconda (circa 260 m<sup>2</sup>) è stata rivestita con circa 70 g·m<sup>-2</sup> di TiO<sub>2</sub> e irradiata con 10 lampade UV-A. Infine, i parametri locali (temperatura e umidità relativa) e le concentrazioni di inquinanti sono stati monitorati in entrambe le unità per circa 75 giorni.

Nella figura seguente vengono riportati i risultati ottenuti per quanto riguarda le concentrazioni medie di inquinanti.

Pollutant	Reference unit (mg m <sup>-3</sup> )	Experimental unit (mg m <sup>-3</sup> )
NH <sub>3</sub>	1.90	1.92
N <sub>2</sub> O	1.48	1.48
CO <sub>2</sub>	2075	2134
CH <sub>4</sub>	16.63 <sup>a</sup>	12.04 <sup>b</sup>
PM <sub>10</sub>	0.058 <sup>A</sup>	0.048 <sup>B</sup>
PM <sub>2.5</sub>	0.02	0.02

Figura 36. Concentrazioni medie misurate in entrambe le unità

Come si può bene vedere dalla tabella precedente, sono stati ottenuti risultati ottimi nella riduzione del metano (CH<sub>4</sub>) tramite vernice fotocatalitica. Ciò è molto importante dal punto di vista del contributo all'effetto serra. Basti pensare, infatti, che il potenziale di riscaldamento del metano è 23 volte più grande rispetto a quello della CO<sub>2</sub>. Per gli altri inquinanti, invece, si sono ottenute riduzioni meno significative. La concentrazione di PM<sub>10</sub>, infine, ha subito una riduzione di circa **0,01 mg·m<sup>-3</sup>**.



## 6 Considerazioni conclusive sull'efficacia delle vernici fotocatalitiche

Tra le diverse tecniche per l'abbattimento degli ossidi di azoto in ambito stradale una possibilità è quella di utilizzare le vernici fotocatalitiche, che sono applicate su materiali da costruzione tramite opportuni foto-catalizzatori. Attualmente sono disponibili numerosi prodotti commerciali in grado di svolgere questa funzione, grazie alla facilità di applicazione, impatto immediato e basso costo rispetto ad altri metodi per la rimozione di NO<sub>x</sub> atmosferico.

Tuttavia, gli studi sul campo disponibili mostrano risultati molto contrastanti in termini di prestazioni nel mondo reale, con efficienze di rimozione riportate che vanno da meno del 2% fino all'80%, quest'ultimo valore riferito a specifici casi in cui le condizioni a contorno risultavano ottimali, come ad esempio in alcune applicazioni in galleria dove i parametri fondamentali di illuminazione, temperatura e umidità subiscono fluttuazioni minori rispetto all'esterno. L'applicazione di vernici con proprietà fotocatalitiche per la rimozione di NO<sub>x</sub> risulta quindi un'opzione praticabile solo in casi specifici, a condizione cioè che determinate e stringenti condizioni d'uso e parametri a contorno, non sempre controllabili dall'utente finale, vengano rispettati.

Dagli studi emerge che le condizioni che influenzano l'efficacia o meno delle vernici dipendono da molti fattori di seguito specificati.

**Il materiale di supporto** ha dimostrato di avere un impatto significativo sulle prestazioni complessive, il che significa che lo stesso fotocatalizzatore a base di TiO<sub>2</sub> può funzionare per un tempo più lungo se applicato al cemento rispetto al vetro o all'asfalto e se applicato con un diverso metodo di incorporazione.

Difatti il materiale fotocatalizzatore - TiO<sub>2</sub> miscelato direttamente all'interno del calcestruzzo, o utilizzato tramite soluzioni in sospensione per la realizzazione di rivestimenti in cemento (malte cementizie), presenta una durata e un'efficacia maggiore di applicazioni realizzate mediante semplice verniciatura del materiale fotocatalitico. Per quanto riguarda l'influenza del tipo e della percentuale di TiO<sub>2</sub> incorporato, l'anatasio (10-30 nm) ha mostrato una maggiore degradazione di NO<sub>x</sub> del rutilo (10-40 nm), a causa delle sue particelle sferiche e della maggiore superficie specifica. Altresì è stato osservato che la granulometria è il fattore predominante per quanto riguarda la formazione della tessitura superficiale finale (rugosità). In relazione a questo aspetto, quanto più rugosa è la superficie tanto maggiore è l'efficienza nella degradazione degli NO<sub>x</sub>.

Anche il supporto può influenzare l'attività avendo una superficie più ruvida che migliora il tasso di deposizione (sebbene ciò possa influire sulla durabilità), o attraverso miglioramenti della superficie, come l'inclusione di diversi aggregati quali frammenti di vetro, che aumentano la trasmissione della luce, o materiali pozzolanici che preservano



la porosità. La selettività dell' $\text{NO}_2$  può a sua volta essere fortemente influenzata dal materiale di supporto. Con il supporto ottimale, la produzione di  $\text{NO}_2$  che si verifica durante l'ossidazione di  $\text{NO}$ , può essere soppressa.

Ad esempio, il cemento può essere prodotto con un'elevata **porosità** dell'area superficiale e con pori delle dimensioni ottimali e specifiche per adsorbire  $\text{NO}_2$  e quindi sopprimere l' $\text{NO}_2$  prodotto quando vengono ossidate fotocataliticamente grandi quantità di  $\text{NO}$ . Conseguentemente, la porosità del materiale di supporto, che non necessariamente può dipendere dall'operatore che gestisce le attività di applicazione delle vernici fotocatalitiche, è un altro dei numerosi parametri che vanno potenzialmente a inficiare o ridurre l'efficacia delle vernici stesse.

In condizioni ambientali molto **umide**, ossia con umidità relativa superiore al 70%, le reazioni a catena di fotocatalisi degli  $\text{NO}_x$  procedono più lentamente, al punto che può avvenire il rilascio di  $\text{NO}_2$ , più dannoso dell' $\text{NO}$ , prima della sua conversione a  $\text{HNO}_3$ . Un eccesso di umidità può anche portare alla formazione di altri sottoprodotti, quali ozono,  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dannosi per la qualità dell'aria o per la formazione di ozono troposferico. Inoltre, le reazioni fotocatalitiche non sono selettive per gli  $\text{NO}_x$  e i radicali coinvolti possono piuttosto reagire con altri inquinanti, quali ad esempio i VOC, la cui ossidazione ad aldeidi può portare all'avvelenamento permanente della superficie fotocatalitica. Alcuni studi hanno trovato una relazione più complessa con l'umidità relativa. È stato riscontrato che abbassare il livello di umidità al di sotto del 10% ha un effetto negativo sul tasso di riduzione dell' $\text{NO}_x$  da parte del fotocatalizzatore, ma l'aumento dell'umidità fino a livelli alti riduce il tasso di riduzione della superficie. Ciò è attribuito alla competizione per i siti di adsorbimento tra acqua e  $\text{NO}_x$  a concentrazioni più elevate, nonché al fatto che l'acqua è necessaria per la creazione di radicali idrossilici, un reagente nell'intrappolamento di  $\text{NO}_x$ , e quindi umidità molto bassa può anche essere limitante.

L'esatto livello di umidità in cui cambia dalla promozione all'inibizione della rimozione di  $\text{NO}_x$  sembra essere correlato alla superficie del materiale e ad altre condizioni ambientali. L'impatto dell'umidità relativa sembra essere un fattore chiave nelle prestazioni: come descritto in numerosi studi di laboratorio, le prestazioni diminuiscono in modo significativo nell'intervallo 70%-80% di umidità relativa. In Europa, ad esempio, l'UR media su 12 mesi è risultata compresa tra il 74% e il 78% negli anni 1980-2016, suggerendo una bassa performance delle vernici fotocatalitiche a livello generale a causa degli alti livelli di umidità.

Per quanto riguarda l'influenza delle **precipitazioni** sulla superficie catalitica, va fatto notare che secondo un recente studio (Yu *et al.*, 2018) non solo l'umidità superficiale ma anche l'umidità all'interno della matrice del substrato influisce sulle prestazioni fotocatalitiche, indicando quindi la necessità di un periodo di essiccazione maggiore per il recupero delle prestazioni di depurazione dopo un periodo di pioggia. Nello studio citato, il campione (corrispondente



a pannelli realizzati con diversi substrati e trattati con la stessa vernice fotocatalitica) è stato bagnato in superficie mediante lavaggio mentre la condizione di superficie asciutta è stata ottenuta essiccando il campione a 60 °C in forno. I risultati mostrano che l'efficienza di rimozione degli NO<sub>x</sub> è inferiore quando il pannello è bagnato: nello studio viene riportato un abbattimento del 4% rispetto all'8% del pannello asciutto. Confrontando i risultati del pannello dopo 2 anni di esposizione all'esterno con quelli del pannello appena preparato è risultato che l'efficienza di degradazione degli NO<sub>x</sub> si è drasticamente ridotta. Ciò può essere spiegato con la disattivazione e la potenziale perdita di siti attivi fotocatalitici sia per la degradazione del fotocatalizzatore, sia per la variazione delle caratteristiche delle superfici del supporto dove è applicata la vernice dovuta agli agenti atmosferici.

A supporto delle considerazioni circa l'effetto dell'umidità sono riportate anche le conclusioni del precedente studio svolto dall'Università delle Marche ("**Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della Autostrada A14 - Rapporto finale**") che valutando la qualità dell'aria in galleria ha evidenziato risultati decisamente inferiori rispetto a quelli attesi, in quanto nella realtà di campo si riscontrano condizioni e fattori inibenti il processo fotocatalitico.

L'analisi per immagini dei campioni ha quantificato ed evidenziato un deterioramento delle caratteristiche superficiali mostrando una superficie trattata via via più grigia. Tra le cause della presenza di aree di colorazione più scura vi è senza dubbio la diffusa infiltrazione di acqua che nel caso oggetto di studio ha interessato pressoché l'intera superficie della galleria. È stato possibile accertare in laboratorio che le condizioni di umidità relativa della superficie costantemente elevata e prossima alla saturazione sono quelle più sfavorevoli all'attività fotocatalitica del rivestimento, in particolare se costituita da malta (rasante). Sono state quindi le condizioni di umidità che nella galleria hanno influito in maniera decisiva sulla capacità del materiale di attivare un significativo processo di abbattimento degli inquinanti e di conservarlo per un tempo sufficiente al miglioramento, misurabile, della qualità dell'aria ambiente.

È stato altresì dimostrato che l'irraggiamento, in particolare nella regione UV, ha un impatto sul tasso di riduzione degli NO<sub>x</sub>. Questo può infatti variare anche a seconda di dove sono installate le superfici fotocatalitiche, delle caratteristiche locali del sito, come l'altezza degli edifici circostanti, il grado di copertura e, più in generale, la latitudine. La luce UV è in genere indicata come il 3%-5% della radiazione solare totale, ma questo è solo il caso a mezzogiorno per latitudini inferiori a 35°, il che esclude l'Europa, metà dell'Asia e la maggior parte degli Stati Uniti. In particolare per l'Italia, l'estensione in latitudine va dal 35° al 47° parallelo, riducendo quindi significativamente l'irradiazione UV a disposizione per la fotocatalisi.



Ulteriori fattori che possono influenzare il rendimento della vernice sono la **degradazione** della stessa **per via meccanica (fenomeni di abrasione e/o sporcamento)** e le alte concentrazioni di **NO<sub>x</sub>**.

La verniciatura su superfici verticali risente meno dei **problemi di degradazione** che possono verificarsi nel caso di asfalto mescolato a biossido di titanio, in quanto meno suscettibili ad **abrasione**. Analogamente, **alte concentrazioni di NO<sub>x</sub>** possono ridurre, anche se temporaneamente, l'efficacia della verniciatura, che può essere però recuperata anche se solo parzialmente (come esplicitato nelle successive considerazioni) con opportuni lavaggi che permettono la rimozione di nitrati dalla superficie. Il problema può presentarsi maggiormente all'interno di tunnel e gallerie, dove la concentrazione di inquinanti può essere in generale maggiore e dove non si verificano lavaggi frequenti per precipitazioni atmosferiche.

Di seguito si riportano le condizioni ed i fattori individuati dagli studi analizzati che determinano il decadimento dell'efficacia di rimozione delle vernici ed i tempi di intervento di manutenzione e sostituzione.

I **tempi di sostituzione** e di riapplicazione della vernice dipendono strettamente dalla natura del substrato su cui la vernice è applicata. Infatti, molti fattori contribuiscono all'attività complessiva della superficie oltre al componente fotocatalitico attivo e quando si considera la longevità complessiva di una superficie trattata deve essere valutata anche la durabilità strutturale della superficie di supporto. I parametri strutturali principali che influiscono sull'attività nel tempo sono la **rugosità superficiale**, il **colore**, la **porosità** e la **microstruttura del supporto**, nonché il suo **pH** e la **distribuzione delle particelle fotocatalitiche** all'interno o sulla superficie. Prendendo come esempio il cemento, questi supporti subiscono nel tempo una carbonatazione che ne altera la composizione in fase e può influenzare la superficie, il pH e la porosità, alterando le prestazioni del fotocatalizzatore.

Studi sul campo indicano che le condizioni prevalenti, ovvero le concentrazioni di inquinanti e il tasso di abrasione, alterano la durata della superficie trattata, il che significa che, ad esempio, le superfici utilizzate come parte di una superficie stradale possono usarsi più velocemente di quelle utilizzate per un marciapiede o una pista ciclabile, **o anche che le vernici utilizzate in una galleria inquinata possono disattivarsi rapidamente rispetto alle pareti dipinte in ambienti meno inquinati.**

Nello studio delle applicazioni sulla pavimentazione dell'Università delle Marche sono stati utilizzati tre prodotti, uno costituito da una boiaccia cementizia con cui è stato intasato il tappeto drenante, gli altri due simili, costituiti da micro-emulsioni a base di acqua da spruzzare sulla superficie stradale. I tre materiali analizzati hanno evidenziato tutti una perdita di efficacia piuttosto rapida. L'intasamento con la boiaccia aveva già perso gran parte della sua azione di



assorbimento solo dopo 15 giorni dalla posa in opera, quasi esclusivamente a causa dell'azione del traffico, dato che sulla corsia di emergenza il materiale risultava ancora sensibilmente attivo dopo circa 7 mesi. I due prodotti liquidi spruzzati a freddo hanno fornito risultati nettamente migliori rispetto all'intasamento con boiaccia. In particolare il trattamento tipo "A" ha mantenuto un livello di attività di circa il 50% di quella iniziale fino a 40 giorni dalla stesa, del 20% dopo 7 mesi. Il decadimento pressoché uguale sulla corsia di marcia e sulla corsia di emergenza evidenzia che la perdita di efficacia è dovuta prevalentemente agli agenti atmosferici e non al traffico.

Uno studio di Osborn et al. (*Osborn et al., 2014*) ha sviluppato e implementato un nuovo metodo di quantificazione fotocatalitica utilizzato per quantificare la durabilità a breve termine di un'applicazione a spruzzo di  $TiO_2$  su due tipologie di superfici di pavimentazione, cemento e asfalto. I risultati del lavoro hanno mostrato che nel primo mese del periodo valutato si è verificata una significativa perdita di efficienza fotocatalitica, e suggeriscono anche che la durabilità del  $TiO_2$  nelle pavimentazioni in calcestruzzo è compresa tra 6 e 11 mesi e tra 10 e 16 mesi nelle pavimentazioni in asfalto.

Analogamente, lo studio di de Melo et al. (*de Melo et al., 2012*) indica che per quanto riguarda la pavimentazione trattate con vernice fotocatalitica, dopo un anno sul campo è stata verificata una notevole perdita di efficienza fotocatalitica, mediamente dell'87% per la strada e del 79% per il marciapiede. Il lavaggio della pavimentazione è risultato avere potere riattivante, con un recupero del 25% circa dell'attività, ma gli autori fanno notare che l'acqua piovana o una semplice pulizia delle superfici della pavimentazione stessa non è sufficiente per il parziale recupero dell'attività fotocatalitica ed è **necessaria una manutenzione periodica della superficie con pulizia a getto d'acqua.**

Gli agenti esterni come sporco e abrasione sono determinanti nella perdita di efficienza dei supporti rivestiti con i materiali fotocatalitici, e devono essere presi in considerazione nella definizione dei luoghi più idonei per l'applicazione della vernice fotocatalitica. Inoltre, mentre è possibile studiare la formulazione del calcestruzzo in modo che resista anche ai danni da abrasione e non solo da semplice compressione, va notato che un aumento del contenuto di cemento comporterà un aumento significativo del costo del materiale e contribuirà ad una prima riduzione dell'efficienza fotocatalitica dipendente dal minor sviluppo superficiale del rivestimento realizzato. Difatti uno dei parametri principali che influiscono sull'efficienza di abbattimento è l'area specifica a disposizione per l'interazione catalizzatore – inquinante che avviene sulla superficie del materiale stesso (*de Melo et al., 2012*).

Oltre ai problemi appena discussi legati all'abrasione o comunque ad una degradazione di tipo fisico della superficie su cui la vernice fotocatalitica è applicata, deve anche essere considerato il peggioramento dell'efficienza di riduzione



degli ossidi di azoto dovuto ad accumulo di intermediari o di **altri inquinanti** sulla superficie. Nello studio di Chen e Chu (*Chen and Chu, 2011*), in esperimenti di laboratorio è stato osservato un rapido accumulo di  $\text{HNO}_3$  e composti intermedi parzialmente ossidati sulla superficie fotocatalitica, con una conseguente diminuzione del tasso di rimozione (dal 58,5% al 34,3% per  $\text{NO}_2$ ) e un cambiamento visibile nel colore del materiale da bianco a giallo/marrone dopo ripetuti test di esposizione. Le prestazioni della superficie sono state parzialmente recuperate dopo il lavaggio. Non è stato utilizzato il test ISO standard, invece è stato costruito un reattore collegato ad uno scarico di automobile per fornire sostanze inquinanti, un metodo di test realistico, tuttavia le concentrazioni in ingresso non sono riportate nello studio.

Dagli studi disponibili che effettuano confronti quantitativi delle prestazioni, prima e dopo l'impiego sul campo o l'esposizione a  $\text{NO}_x$  in laboratorio, è chiaro che **la durabilità è un problema per questi materiali e che la loro durata sembra essere condizionata da numerosi fattori che riducono le prestazioni di abbattimento degli  $\text{NO}_x$ , causando:**

- perdite di prestazioni a breve termine, dovute principalmente all'accumulo di nitrati, che sono almeno parzialmente reversibili attraverso il lavaggio della superficie stessa;
- perdite di prestazioni a lungo termine, irreversibili, dovute all'usura abrasiva e all'avvelenamento delle superfici del materiale catalizzatore, che prevedono quindi la sostituzione.

L'efficienza di abbattimento risulta essere generalmente molto bassa, spesso al di sotto del 10%, a fronte anche di costi elevati legati all'ottimizzazione dei supporti (ad esempio, dei cementi meno soggetti ad abrasione o con una porosità uniforme e specifica) e alla manutenzione (lavaggio frequente con getto d'acqua e riapplicazione della vernice con cadenza al massimo annuale). La durata dell'efficacia di queste vernici è difatti condizionata dalla degradazione fisica del substrato e dalle interazioni con altri inquinanti presenti nelle zone di pesante traffico che vanno ad avvelenare in modo irreversibile i siti attivi della vernice fotocatalitica. **Questi processi portano quindi ad una rapida caduta dell'efficienza di abbattimento della vernice stessa, che come riportato precedentemente a seconda della tipologia di supporto utilizzato** può perdere gran parte della sua azione di assorbimento già solo dopo 15 giorni dalla posa in opera.

In merito a considerazione di carattere economico e manutentivo dagli studi emerge che In generale, il **costo delle vernici** per uso su pareti esterne (tratti autostradali) o interne (gallerie autostradali) è relativamente contenuto (10-30 € al kg), al quale va aggiunto però il costo per la manodopera legata alla stesura e soprattutto il costo relativo a tutte le operazioni di manutenzione che per quanto riguarda le applicazioni descritte in precedenza (quindi sia per le pareti esterne che per quelle interne) sono rappresentate dai necessari lavaggi, ed eventualmente dalla sostituzione



della vernice esausta alla fine della sua vita utile. Inoltre va tenuto in conto che intervenire su tratte già molto trafficate innescherebbe cantierizzazioni che complicherebbero lo svolgimento dell'esercizio viario causando quindi un peggioramento delle condizioni di inquinamento locale dovuto a prevedibili incolonnamenti.

**In conclusione, sulla base delle considerazioni effettuate nella presente relazione,** la vernice fotocatalitica può essere un'opzione praticabile soltanto in casi molto specifici. Casi che cioè presentano fattori al contorno fortemente controllabili come le condizioni di illuminazione, il fattore di sporco delle superfici stesse lo stato d'usura. Da tener presente inoltre che i risultati presenti in letteratura scientifica e riguardanti gli studi sul campo non concordano in maniera univoca circa il rendimento di rimozione degli  $\text{NO}_x$ : è stata difatti analizzata una vasta gamma di risultati riportati in letteratura e in report tecnici sull'efficacia della tecnologia fotocatalitica in particolare negli studi sul campo, con moltissimi studi che riportano un tasso di abbattimento trascurabile per gli  $\text{NO}_x$ , <2%, ma altri che riportano un tasso di abbattimento per gli  $\text{NO}_x$  fino all'80%.

È da sottolineare, inoltre la forte influenza della sito-specificità sull'efficacia delle vernici fotocatalitiche, che richiedono un **irraggiamento UV** elevato, difficile da ottenere in gran parte del territorio italiano e spesso impossibile a seconda dell'orientamento dei supporti che, per definizione, seguono il tracciato stradale. L'**umidità** relativa dell'aria, inoltre, svolge un ruolo fondamentale per i processi chimico-fisici che concorrono alla fotocatalisi degli ossidi di azoto, e in media i valori che possono riscontrarsi sul territorio italiano tendono ad essere all'interno del range in cui l'efficacia di queste vernici si riduce notevolmente.





## 7 Riferimenti

- CETU, 2016. The treatment of air in road tunnels. State of the art of studies and works.  
[https://www.cetu.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/cetu\\_di\\_traitement\\_de\\_l\\_air-en-19\\_07\\_2017.pdf](https://www.cetu.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/cetu_di_traitement_de_l_air-en-19_07_2017.pdf)
- World Road Association, 2017. Road tunnel operations: first steps towards a sustainable approach. Technical Committee 3.3 - Road Tunnel Operations. 2017R02EN. <https://mosen.global/wp-content/uploads/2017/11/273072017R02EN-Road-Tunnel-Sustainability.pdf>
- Ao. Univ. - Prof. Dr. Peter Sturm, 2018. Technical Paper. TP06: Options for Treating, Road Tunnel Emissions. Advisory Committee on Tunnel Air Quality.  
[https://chiefscientist.nsw.gov.au/\\_\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0011/205031/TP06\\_Options-for-Treating-Road-Tunnel-Emissions.pdf](https://chiefscientist.nsw.gov.au/___data/assets/pdf_file/0011/205031/TP06_Options-for-Treating-Road-Tunnel-Emissions.pdf)
- NSW Government, 2014. Initial report on Tunnel Air Quality Advisory Committee on Tunnel Air Quality.  
[https://www.chiefscientist.nsw.gov.au/\\_\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0017/51911/060814-FINAL-Initial-Report-Tunnel-Air-Quality-WEB.pdf](https://www.chiefscientist.nsw.gov.au/___data/assets/pdf_file/0017/51911/060814-FINAL-Initial-Report-Tunnel-Air-Quality-WEB.pdf)
- Kevin Walian, 2019. Implementation of air filter technology in road tunnels - A study regarding air purification and health. Master's thesis in civil engineering of Chalmers University of Technology.  
<https://hdl.handle.net/20.500.12380/300352>
- Li, R., Zhou, R. & Zhang, J., 2018. Function of PM<sub>2.5</sub> in the pathogenesis of lung cancer and chronic airway inflammatory diseases. Oncology Letters, p. 7506-7514. <https://doi.org/10.3892/ol.2018.8355>
- Redecam Group, 2015. [http://www.redecam.com/wp-content/uploads/2015/03/DID\\_RC.jpg](http://www.redecam.com/wp-content/uploads/2015/03/DID_RC.jpg)
- ASHRAE Handbook. (1999). Chapter 44. Control of gaseous indoor air contaminants. In 1999 HVAC Applications (pp. 44.1 - 44.21).  
[https://www.ashrae.org/file%20library/technical%20resources/ashrae%20handbook/i-p\\_a19\\_ch47.pdf](https://www.ashrae.org/file%20library/technical%20resources/ashrae%20handbook/i-p_a19_ch47.pdf)



- Cordtz, R., Schramm, J., & Rabe, R. (2013). Investigating SO<sub>3</sub> Formation from the Combustion of Heavy Fuel Oil in a Four-Stroke Medium-Speed Test Engine. *Energy & Fuels*, 6279-6286.  
<https://doi.org/10.1021/ef4014696>
- Cushman-Roisin, Benoit. (2018). Flue-gas Desulfurization ("Scrubbers").  
<http://www.dartmouth.edu/~cushman/courses/engs37/lectures.html>
- DNV GL. (2018). Alternative Fuels Insight Platform. <https://afi.dnvgl.com/>
- EPA South Australia. Use of cyclones for removing dust from gas.  
[https://www.epa.sa.gov.au/files/8233\\_guide\\_cyclones.pdf](https://www.epa.sa.gov.au/files/8233_guide_cyclones.pdf)
- Hamon Research-Cottrell, Inc. (2016). Electrostatic Precipitators.  
<http://www.hamonusa.com/hrc/products/esp>
- Jääskeläinen, H., & Khair, M. K. (2018). Exhaust Gas Recirculation.  
[https://www.dieselnet.com/tech/engine\\_egr.php](https://www.dieselnet.com/tech/engine_egr.php)
- Jet Inc. (2015). <http://jet-inc.com/wp-content/uploads/2015/10/SCR-process-flow.png>
- Kim, H. S., Kim, Y. J., & Seo, Y. R. (2015). An Overview of Carcinogenic Heavy Metal: Molecular Toxicity Mechanism and Prevention. *Journal of Cancer Prevention*, 232-240.  
<https://doi.org/10.15430/JCP.2015.20.4.232>
- Li, R., Zhou, R., & Zhang, J. (2018). Function of PM<sub>2.5</sub> in the pathogenesis of lung cancer and chronic airway inflammatory diseases. *Oncology Letters*, 7506-7514. <https://doi.org/10.3892/ol.2018.8355>
- Redecam Group. (2015). [http://www.redecam.com/wp-content/uploads/2015/03/DID\\_RC.jpg](http://www.redecam.com/wp-content/uploads/2015/03/DID_RC.jpg)
- Srivastava, R. K., Josewicz, W., & Singer, C. (2004). SO<sub>2</sub> scrubbing technologies: A review. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 20(4), 219-228. <https://doi.org/10.1002/ep.670200410>



- U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. (1987). Mechanical-shaker type baghouse filter for controlling air pollution.  
[http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/dust/chapter\\_4.html](http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/dust/chapter_4.html)
- U.S. EPA. (1999). Air Pollution Control Technology Fact Sheet. Retrieved December 2018, from  
<https://www3.epa.gov/ttnecatc1/dir1/fsncr.pdf>
- U.S. EPA. (2002). Electrostatic Precipitators. In EPA Air Pollution Control Cost Manual (pp. Section 6, Chapter 3). Research Triangle Park, NC: U.S. EPA.  
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/910118CI.PDF?Dockkey=910118CI.PDF>
- U.S. EPA. (2018). Monitoring by Control Technique - Wet Scrubber for Particulate Matter.  
<https://www.epa.gov/air-emissions-monitoring-knowledge-base/monitoring-control-technique-wet-scrubber-particulate-matter>
- U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards. (1999, November). Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), why and how they are controlled. <https://www3.epa.gov/ttnecatc1/dir1/fnoxdoc.pdf>
- U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. (1996). OAQPS Control Cost Manual (Fifth Edition ed.). Research Triangle Park, NC: U.S. EPA.  
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000H9OW.PDF?Dockkey=2000H9OW.PDF>
- Russell, H.S.; Frederickson, L.B.; Hertel, O.; Ellermann, T.; Jensen, S.S. A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO<sub>x</sub> Remediation. *Catalysts* 2021, 11, 675. <https://doi.org/10.3390/catal11060675>
- Chen, M., Chu, J.-W., 2011. NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation on active concrete road surface from experiment to real-scale application. *J. Clean. Prod.* 19, 1266–1272.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001>



- Dalton, J., Janes, P., Jones, N., Nicholson, J., Hallam, K., Allen, G., 2002. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach. Environ. Pollut. 120, 415–422.  
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00107-0)
- Jeanjean, Antoine Pierre Rene, et al. "Ranking current and prospective NO<sub>2</sub> pollution mitigation strategies: An environmental and economic modelling investigation in Oxford Street, London." Environmental Pollution 225 (2017): 587-597. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.027>
- Gallus, M., et al., 2015. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO<sub>x</sub> abatement results. Build. Environ. 84, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
- Guerrini, G.L., 2012. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO<sub>x</sub> monitoring results. Constr. Build. Mater. 27, 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.065>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Yang, X., 2019. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. Adv. Mater. 31, 190, 1997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- IPL, 2010. Dutch Air Quality Innovation Programme Concluded.  
<https://infrastructure.planninginspectorate.gov.uk/wp-content/uploads/projects/TR010019/TR010019-002594-Dutch%20Air%20Quality%20Innovation%20Programme%20concluded.pdf>
- Kim, Y.K., Hong, S.J., Kim, H.B., Lee, S.W., 2018. Evaluation of In-Situ NO<sub>x</sub> Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete in Expressways. KSCE J. Civ. Eng. 22, 2274-2280.  
<https://doi.org/10.1007/s12205-017-0028-9>
- Maggos, T., Plassais, A., Bartzis, J.G., Vasilakos, C., Moussiopoulos, N., Bonafous, L., 2007. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub>-mortar panels. Environ. Monit. Assess. 136, 35–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>



- Tremper, A., Green, D., 2016. Artworks D-NO<sub>x</sub> Paint Trial Report.  
[https://www.southwark.gov.uk/assets/attach/2407/Artworks\\_PainTrial\\_Report\\_final.pdf](https://www.southwark.gov.uk/assets/attach/2407/Artworks_PainTrial_Report_final.pdf)
- Guo, Q. et al. (2019) 'Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges', *Advanced Materials*, 31(50), p. 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- de Melo, J.V.S. et al. (2012) 'Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field', *Construction and Building Materials*, 37, pp. 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.073>
- Osborn, D. et al. (2014) 'Durability Quantification of TiO<sub>2</sub> Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements', *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(2), pp. 331–337.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000816](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000816)
- Yu, Q.L. et al. (2018) 'Field study of NO<sub>x</sub> degradation by a mineral-based air purifying paint', *Building and Environment*, 142, pp. 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.06.014>