



Centro Interuniversitario Sperimentale  
di Ricerca Stradale



# APPLICAZIONE A CARATTERE SPERIMENTALE DI MALTE E RIVESTIMENTI FOTOCATALITICI SU UN TRATTO DELLA AUTOSTRADA A14

## *Rapporto finale*

**Prof. Maurizio Bocci**

Ordinario di *Costruzioni di strade*

Dipartimento ICEA

Facoltà di Ingegneria – Università Politecnica delle Marche

**Prof. Gabriele Fava**

Ordinario di *Tecnologie per il controllo dell'inquinamento*

Dipartimento SIMAU

Facoltà di Ingegneria – Università Politecnica delle Marche

---

Luglio 2013

## Indice

<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>Capitolo 1. Riepilogo delle attività svolte</b>	<b>7</b>
1.1 Galleria "del Cavallo" .....	7
1.2 Primo intervento .....	8
1.3 Secondo intervento .....	9
1.4 Terzo intervento .....	10
1.5 Applicazione su pavimentazione autostradale .....	11
<b>Capitolo 2. Applicazione n° 1</b>	
<b>Pittura su superfici interne della galleria "del Cavallo" e su di un tratto di muro di sostegno e barriere tipo New Jersey</b>	<b>12</b>
2.1 Caratteristiche della galleria .....	12
2.2 Strumentazione impiegata .....	13
2.3 Metodi .....	14
2.3.1 Materiali impiegati: superficie interna della galleria	14
Materiali impiegati: superficie paramenti esterni	
2.3.2 (muro di sostegno e barriere New Jersey) .....	14
2.3.3 Localizzazione dei punti di campionamento .....	15
2.3.4 Date e periodi di misurazione .....	16
2.3.5 Strategie di campionamento .....	17

2.4	Risultati .....	18
2.4.1	Monitoraggi .....	18
2.4.2	Campionatori passivi di tipo Radiello® .....	22
2.4.3	Pannelli adsorbenti di accumulo .....	24
2.4.4	Analisi all'interno della galleria in condizioni di traffico, carreggiata nord e sud .....	27
2.5	Valutazione della prima applicazione .....	32
2.6	APPENDICE 1 – Documentazione fotografica .....	33
2.7	APPENDICE 2 – Dati meteorologici .....	38
2.8	APPENDICE 3 – Dati di traffico .....	43
2.9	APPENDICE 4 – Analisi campionamenti di aria .....	47

### Capitolo 3. Applicazione n° 2

	<b>Pittura su superfici interne della galleria “del Cavallo”</b>	<b>53</b>
3.1	Prove di abbattimento di NO <sub>x</sub> .....	55
3.2	Analisi delle immagini dei campioni esposti in galleria ..	58
3.3	Analisi dei campionamenti di aria .....	61
3.4	Valutazione della seconda applicazione .....	63
3.5	APPENDICE 1 – Legenda dei campioni .....	64

### Capitolo 4. Applicazione n° 3

	<b>Applicazione di un rasante fotocatalitico su superfici interne della galleria “del Cavallo”</b>	<b>67</b>
4.1	Metodologia di indagine .....	67
4.2	Campagna di indagine .....	68
4.3	Dati meteorologici .....	68
4.4	Dati di traffico .....	70

4.5	Rasante fotocatalitico: materiale, campionatura di prova ed installazione dei campioni in galleria .....	74
4.6	Prove in laboratorio di fotocatalisi .....	76
4.7	Analisi per immagini dei campioni .....	78
4.8	Campionamenti discreti: atmosfera in galleria .....	89
4.9	Considerazioni sullo stato di conservazione della galleria .....	91
4.10	Valutazione della terza applicazione .....	96
4.11	APPENDICE 1 – Documentazione fotografica .....	97
 <b>Capitolo 5. Applicazione su pavimentazione autostradale</b>		<b>103</b>
5.1	Ambito della sperimentazione .....	103
5.2	Caratteristiche del tappeto di usura .....	104
5.3	Prodotti fotocatalitici impiegati .....	105
5.4	Metodologia di indagine .....	107
5.5	Valutazione delle condizioni ambientali .....	108
5.6	Risultati delle analisi di laboratorio .....	109
5.7	Analisi dei risultati .....	115
 <b>Conclusioni</b>		<b>124</b>
 <b>Bibliografia</b>		<b>127</b>

## Introduzione

Le attività svolte, nell'ambito del progetto di ricerca che vede coinvolti Autostrade per l'Italia S.p.A., Regione Marche e Università Politecnica delle Marche, hanno riguardato la sperimentazione di materiali fotocatalitici applicati in ambito autostradale.

Le indagini sono state condotte con applicazioni su superfici verticali (piedritti e volta di galleria, superfici murarie) e sulla pavimentazione stradale.

Per quanto riguarda lo studio su superfici verticali, ci si è avvalsi di un campo prove allestito al km 196 dell'autostrada A14, nei pressi del casello di Senigallia. L'applicazione di materiale fotocatalitico ha interessato le pareti della galleria in carreggiata Nord, un tratto del muro di sostegno in carreggiata Sud ed un tratto di barriera spartitraffico tipo New Jersey.

Per l'applicazione sulla pavimentazione stradale, il campo prove è stato realizzato al km 242+600 della carreggiata Sud (tra il casello di Ancona Sud ed il casello di Loreto), dove era aperto il cantiere per i lavori di ampliamento alla terza corsia ed era già stato posato un tappeto di usura drenante.

I materiali fotocatalitici applicati all'interno del tunnel, dovendo essere attivati tramite lampade in grado di emettere nel campo UV-A, hanno richiesto l'installazione di una apposita linea di illuminazione.

Le valutazioni hanno riguardato essenzialmente i livelli di concentrazione dei più comuni inquinanti, quali sostanze organiche volatili e composti inorganici gassosi, e dei traccianti ritenuti utili ai fini dello studio dell'attività fotocatalitica. Oltre alle analisi ambientali, sono stati condotti studi riguardo allo stato di conservazione delle superfici (pulizia) ed alla durabilità delle applicazioni fotocatalitiche tramite tecniche di analisi per immagini.

Così come previsto in fase di approccio allo studio ed in fase di progettazione del monitoraggio, i livelli di concentrazione di sostanze inquinanti sono stati rilevati tramite campionamenti attivi e passivi, puntuali e in continuo. Le tecniche impiegate sono state, in occasione di ciascuna campagna di indagine relativa ad ogni singola applicazione, progettate ed adattate in funzione sia delle particolari condizioni ambientali che si verificano in galleria, sia in funzione degli aspetti su cui focalizzare l'attenzione, quale l'efficacia del sistema di attenuazione, l'impatto sulle condizioni locali e la persistenza di eventuali vantaggi derivanti dai processi in atto. Sono stati pertanto analizzati i fattori

che, all'interno della galleria ed in corrispondenza della pavimentazione oggetto della sperimentazione, potrebbero influenzare il processo di fotocatalisi.

Gli studi condotti hanno riguardato l'acquisizione ed il trattamento di dati relativi a tre successive applicazioni di materiale fotocatalitico all'interno della galleria e a tre diversi prodotti impiegati nel trattamento della pavimentazione autostradale.

Nel presente documento, che costituisce il rapporto finale della sperimentazione, vengono riportati tutti i risultati ottenuti e descritti nel dettaglio i metodi di indagine adottati, le fasi operative, le tecniche di campionamento adottate e progettate per i vari casi di studio.

## Capitolo 1

### Riepilogo delle attività svolte

La sperimentazione di prodotti fotocatalitici applicati in ambito autostradale e, in particolare sulle pareti di una galleria, si è svolta all'interno del tunnel "del Cavallo", all'altezza del km 196 dell'Autostrada A14. L'applicazione sullo strato d'usura della pavimentazione stradale è stata realizzata in una tratta della stessa A14, nella zona di Ancona Sud, interessata dai lavori per la realizzazione della terza corsia.

Le due esperienze, nelle loro fasi di applicazione dei prodotti fotocatalitici, della installazione della strumentazione e del successivo monitoraggio sono qui di seguito descritte.

Il periodo interessato dalla ricerca va dal gennaio 2008 al giugno 2013.

Nel dettaglio le operazioni in galleria sono state sviluppate nei periodi:

- 1) indagini preliminari e selezione dei prodotti: gennaio 2008 – novembre 2009;
- 2) prima applicazione del rivestimento: novembre 2009;
- 3) seconda applicazione: settembre 2011;
- 4) terza applicazione: giugno 2012.

Per quanto riguarda la sperimentazione sulla pavimentazione, le operazioni hanno avuto inizio nel settembre 2010 e si sono concluse nel marzo 2012.

#### 1.1 Galleria "del Cavallo"

La sperimentazione in galleria può essere schematicamente suddivisa in tre fasi, relative ad ognuna delle tre diverse applicazioni del rivestimento fotocatalitico. Va anche segnalata una fase preliminare di programmazione della sperimentazione, acquisizione di elementi bibliografici e selezione dei prodotti, antecedente alla prima applicazione.

Al fine di consentire una rapida individuazione delle innumerevoli attività svolte, vengono qui riportati i momenti più significativi, le date, i tempi, le indagini effettuate in galleria ed in laboratorio.

Per quanto concerne la fase preliminare, le operazioni hanno avuto inizio nel gennaio del 2008, con la caratterizzazione dei livelli di inquinamento dell'aria nel sito di intervento.

In data 8 gennaio 2008 sono stati installati i primi pannelli con carboni attivi ed i campionatori Radiello®. Nei giorni 17, 31 gennaio, 14, 28 febbraio, 18, 23 aprile, 5, 22 maggio, 24 giugno 2008 sono stati prelevati e analizzati in laboratorio i campioni di carboni attivi ed i campionatori Radiello®. Il 30 ottobre 2008 sono stati installati ulteriori

pannelli in una nuova posizione ed effettuati i consueti prelievi dai campionatori precedentemente collocati.

Nell'arco di tempo compreso tra il giorno 11 novembre ed il 13 novembre 2008 è stato eseguito un primo monitoraggio dell'aria in continuo, con installazione delle necessarie apparecchiature per il campionamento.

Nei giorni 2, 10, 12, 15, 19 dicembre 2008 sono stati effettuati nuovi prelievi dai pannelli di carboni attivi.

In data 18 giugno 2009 è stato condotto un sopralluogo in occasione dei lavori di ripristino dell'intonaco sulle pareti della galleria. Nuovo sopralluogo in data 25 giugno 2009 e prelievo di campioni di carboni attivi. Nei giorni 2 e 13 luglio 2009 sono stati effettuati ulteriori sopralluoghi durante lo svolgimento di lavori di ripristino degli intonaci.

## 1.2 Primo intervento

Il 13 novembre 2009 è stato compiuto un sopralluogo durante lo svolgimento delle operazioni di spruzzatura del rivestimento fotocatalitico.

È da questa data che si può considerare iniziata la fase relativa alla prima applicazione.

Durante la ricognizione nel cantiere, con chiusura totale della carreggiata Nord dell'Autostrada A14, sono state effettuate riprese fotografiche delle pareti appena trattate con vernice fotocatalitica e dell'installazione delle plafoniere sulla volta, per la nuova (aggiuntiva) linea di illuminazione con lampade UV-A.

Sono stati prelevati campioni dai pannelli con carboni attivi e campionatori Radiello®, installati all'interno del by-pass tra le due gallerie di carreggiata Nord e Sud, ed in prossimità dell'uscita dalla galleria Nord.

In data 26 novembre 2009 è stato effettuato un sopralluogo per il prelievo di campioni e la ricognizione dello stato delle pareti della galleria.

Nei giorni 20, 21, 22 gennaio 2010 si è proceduto ad un monitoraggio in continuo dell'aria, con installazione di apposita strumentazione all'interno del by-pass e cicli di accensione e spegnimento della linea di illuminazione UV-A.

In data 22 gennaio si è quindi proceduto alla rimozione delle installazioni ed al prelievo dei dati registrati.

Nelle date 4, 18 febbraio, 4, 18, 31 marzo, 15, 29 aprile, 6, 13 maggio sono stati effettuati nuovi sopralluoghi in galleria per la verifica delle condizioni di conservazione delle superfici trattate e per il prelievo di campioni.

Nel periodo dal 14 al 20 maggio è stato nuovamente eseguito un monitoraggio in continuo dell'aria all'interno della galleria. Le apparecchiature sono state installate, in questa occasione, all'interno di un box di servizio posto all'uscita della galleria Nord, negli spazi tra le due carreggiate.

In data 14 maggio sono stati eseguiti i consueti campionamenti ed è stata installata l'apparecchiatura necessaria all'acquisizione dei dati in galleria. Nel periodo interessato dal monitoraggio in continuo sono state nuovamente disposte fasi di accensione e di spegnimento delle lampade UV-A.

In data 27 maggio 2010 è stato effettuato un nuovo sopralluogo per le operazioni di campionamento.

Il giorno 18 novembre 2010 è stato organizzato un incontro tecnico alla presenza dei rappresentanti degli installatori dell'impianto d'illuminazione, dei fornitori della pittura

fotocatalitica, del personale tecnico di Autostrade per l'Italia® S.p.A. e dell'Università Politecnica delle Marche.

A seguito del deterioramento riscontrato sulle pareti della galleria, considerata la necessità di apportare modifiche all'impianto di illuminazione UV-A, si è proceduto alla programmazione dei lavori per gli interventi sul sistema illuminante e per una nuova applicazione di materiale fotocatalitico.

### 1.3 Secondo intervento

Nel settembre 2011 si è proceduto con la spruzzatura di una nuova pittura fotocatalitica e con il riposizionamento della linea di illuminazione nel campo UV-A. Le plafoniere sono state rimosse dalla volta e installate su una canaletta sospesa, analogamente alla tradizionale illuminazione presente in galleria.

Le nuove operazioni di monitoraggio e campionamento hanno previsto l'attuazione di una diversa strategia che ha comportato l'installazione di "tessere" di materiale plastico (dimensioni 16x12,5 cm), asportabili dalla superficie della galleria ad intervalli di tempo programmati.

Nella settimana dal 12 al 17 settembre 2011 sono state completate le operazioni di pulizia e applicazione della nuova pittura.

Il 12 settembre 2011 sono stati installati 3 nuovi pannelli per l'alloggiamento delle "tessere" rimovibili di superficie esposta. I porta campioni, in totale venti, presenti sul pannello sono stati spruzzati con la vernice (rivestimento fotocatalitico), insieme alle superfici della galleria.

Alle prime ore del 16 settembre 2011 sono stati posizionati (fissati su di un terzo pannello) i campioni ("tessere"), delle stesse dimensioni dei precedenti, già preparati in laboratorio con applicazione dello stesso materiale (vernice), ma in condizioni controllate. In data 20 settembre 2011 sono iniziate le analisi sui campioni preparati nei laboratori dell'Università Politecnica delle Marche, con lo stesso materiale applicato in galleria.

Il giorno 12 ottobre 2011 è stato effettuato un sopralluogo in galleria. Vengono prelevati n° 5 campioni dai pannelli, in sostituzione dei quali sono affissi campioni preparati in laboratorio. Nello stesso giorno sono prelevati campioni di aria, anche tramite trappole filtranti, sia nella galleria Nord che in quella in carreggiata Sud.

In data 26 ottobre 2011 nuovo sopralluogo in galleria. Vengono prelevati ulteriori campioni dai pannelli.

Il giorno 9 novembre 2011 è stato effettuato un altro sopralluogo. Nuovi campioni sono asportati e sostituiti da altri preparati in laboratorio.

Il 13 dicembre 2011 ed il 25 gennaio 2012 nuovi sopralluoghi in galleria. Viene ripetuta la consueta operazione di prelievo di campioni.

Lo stesso 25 gennaio, presso l'Università Politecnica delle Marche, si tiene un incontro tecnico al fine di puntualizzare con Autostrade per l'Italia lo stato di avanzamento delle operazioni di monitoraggio di questa seconda applicazione di materiale fotocatalitico.

In data 28 febbraio 2012 sono stati prelevati i campioni rimanenti dai pannelli installati in galleria. Nel pomeriggio vengono fatte spegnere le lampada della linea UV-A.

Parallelamente ai sopralluoghi eseguiti per il prelievo di campioni di pittura, sono stati effettuati campionamenti di aria nelle gallerie delle due carreggiate. Il primo campionamento è stato eseguito in occasione del sopralluogo successivo all'installazione, il 12 ottobre 2011. I successivi campionamenti si sono svolti nei giorni 12 e 13 ottobre, 17

e 18 ottobre, 26 e 27 ottobre, 14 e 15 novembre, 16 e 17 novembre, 17 e 18 novembre, 29 e 30 novembre, 5 e 6 dicembre, 13 e 14 dicembre, 15 e 16 dicembre, 20 e 21 dicembre 2011. Nel 2012 nei giorni 6 e 7 marzo, 20 e 21 marzo, 12 e 13 aprile, 17 e 18 aprile.

Dalle prove eseguite sui campioni di rivestimento prelevati in galleria, così come dai campionamenti di aria è stata rilevata la totale assenza di attività foto catalitica. Questo fenomeno è stato attribuito a "problemi" nella miscelazione dei componenti del materiale applicato. Si è pertanto deciso di procedere con l'applicazione di un nuovo prodotto fotocatalitico (terza fase).

#### 1.4 Terzo intervento

Le operazioni di applicazione del nuovo rivestimento superficiale, diverso dai precedenti (rasante fotocatalitico) hanno avuto luogo nella settimana tra il 18 ed il 23 giugno 2012.

Nei primi due giorni si è proceduto alla pulizia e al lavaggio delle pareti, sulle quali è presente la precedente applicazione di pittura bianca fotocatalitica. Al termine di questa fase, si è proceduto all'applicazione del nuovo prodotto, tramite tecnica a spruzzo, secondo le indicazioni della scheda tecnica e sulla base della preliminare messa a punto delle modalità operative, effettuata in data 15 giugno, nelle aree di pertinenza di Autostrade S.p.A., presso il casello di Ancona Sud-Osimo.

Nelle successive giornate, tra mercoledì e sabato, sono ultimate le operazioni di applicazione del rasante, in due mani successive. Ulteriore lavoro di manutenzione agli impianti di illuminazione presenti in galleria è stato effettuato, in parallelo, dal personale di Autostrade S.p.A..

Prima dell'inizio delle procedure di applicazione del rasante, due pannelli, supporto per n° 20 campioni asportabili singolarmente, sono stati installati sul piedritto e la volta della galleria, ad altezze di 0,80 m e 2,00 m da terra. I campionatori in PVC e legno, preparati di precise dimensioni (16x12,5 cm), sono stati disposti in maniera alternata e sono stati sottoposti all'applicazione del rasante con le stesse modalità (contemporaneamente) del trattamento sulle pareti della galleria.

Nella notte di sabato 23 giugno è stato compiuto un sopralluogo per l'installazione di rilevatori di particolato all'interno della galleria Nord.

Nella giornata di lunedì 25 giugno è stata effettuata una ricognizione in galleria e sono stati acquisiti i dati relativi alle misure di particolato, registrati dalla centralina posizionata all'interno del box di servizio nelle aree di pertinenza della strada.

Lunedì 2 luglio, alle ore 15:00, si è proceduto ad acquisire nuovamente i dati registrati dalla centralina e a prelevare campioni di aria, tramite bombole in depressione, durante la percorrenza delle due gallerie (direzione Nord e direzione Sud).

Nella mattina del 3 luglio, Autostrade S.p.A. ha disattivato le lampade della linea UV-A.

Giovedì 12 luglio, in mattinata, sono stati di nuovo acquisiti i dati registrati dal *datalogger* all'interno del box di servizio. In questo stesso giorno, è stata ripristinata l'accensione della linea dell'impianto di illuminazione di tipo UV-A.

Giovedì 19 luglio, in occasione di una chiusura totale al traffico della tratta Ancona Nord – Senigallia, è stato effettuato un sopralluogo nella notte. Oltre ad una attenta ricognizione sullo stato delle pareti, con acquisizione di documentazione fotografica, si è proceduto al prelievo delle prime n° 4 tessere dai pannelli installati in galleria durante le operazioni di applicazione del nuovo materiale.

Lunedì 23 luglio e martedì 24 luglio sono prelevati due campioni di aria durante la percorrenza dei tunnel Nord e Sud.

Lunedì 30 luglio e martedì 31 luglio vengono campionati ulteriori due volumi di aria. Analogamente, mercoledì 1 agosto e giovedì 2 agosto.

Nella mattinata di martedì 7 agosto sono stati prelevati n° 4 campioni dai pannelli presenti all'interno del tunnel Nord. In occasione del sopralluogo, sono stati prelevati due campioni di aria di entrambi i tunnel. All'interno della galleria Nord si è proceduto anche ad una analisi del particolato tramite la strumentazione GRIMM®.

Nel primo pomeriggio di martedì 18 settembre, in occasione di una nuova installazione di un cantiere nella corsia di marcia, carreggiata Nord, sono stati prelevati n° 4 campioni dai pannelli e volumi di aria, analogamente al precedente sopralluogo.

Martedì 10 novembre, in corrispondenza della chiusura della tratta autostradale comprendente la galleria, è stato effettuato un sopralluogo durante il quale sono stati prelevati n° 4 campioni di rasante e n° 2 volumi di aria, l'uno in galleria Nord, l'altro nella Sud. Ulteriori campioni di aria sono stati prelevati nei giorni giovedì 22 novembre e venerdì 23 novembre.

Secondo le stesse modalità, durante la percorrenza delle gallerie, sono stati campionati altri due volumi di aria giovedì 29 novembre e venerdì 30 novembre.

A distanza di quindici giorni (lunedì 17 dicembre e martedì 18 dicembre), sono stati prelevati e analizzati nuovi campioni di aria.

## 1.5 Applicazione su pavimentazione autostradale

Tre diversi materiali fotocatalitici per pavimentazioni stradali sono stati applicati nella carreggiata Sud della A14, tra il casello di Ancona Nord e quello di Loreto-Porto Recanati. L'applicazione dei tre prodotti, su tre aree che interessano la corsia di marcia lenta e la corsia di emergenza, è avvenuta il giorno 26 settembre 2010.

A partire dal giorno successivo, 27 settembre 2010, si sono susseguiti sopralluoghi durante i quali sono state estratte carote dalla pavimentazione. I campioni così ottenuti sono stati analizzati nel laboratorio di fotocatalisi.

I successivi sopralluoghi con prelievo di campioni sono stati eseguiti nei giorni 13 ottobre 2010, 11 novembre 2010, 23 dicembre 2010, 3 maggio 2011, 7 marzo 2012.

## Capitolo 2

### Applicazione n° 1

### Pittura su superfici interne della galleria “del Cavallo” e su di un tratto di muro di sostegno e barriere tipo New Jersey

La valutazione sperimentale del rivestimento fotocatalitico sulla superficie interna della galleria autostradale “del Cavallo”, è iniziata a partire dalle operazioni di applicazione della pittura, secondo le tempistiche descritte nella precedente capitolo.

I risultati della indagine condotta nel periodo antecedente la prima applicazione sono serviti come base per il confronto con il comportamento del rivestimento fotocatalitico allo scopo di valutare, su campo, l'efficienza di rimozione di inquinanti da traffico all'interno della galleria.

Le modalità applicative e la realizzazione dell'insieme pittura-illuminazione sono state scelte e gestite direttamente dalla società Autostrade per l'Italia S.p.A..

La strategia di campionamento-analisi inizialmente scelta ed adottata nel periodo antecedente la pitturazione, è stata successivamente integrata con ulteriori modalità analitiche in grado di fornire conoscenze aggiuntive del complesso sistema relazionale: emissioni da traffico-fotochimica-variabili meteo-proprietà dei materiali.

In questo capitolo si fornisce la sintesi dei risultati conseguiti a seguito delle indagini condotte sulla prima applicazione del rivestimento fotocatalitico.

#### 2.1 Caratteristiche della galleria

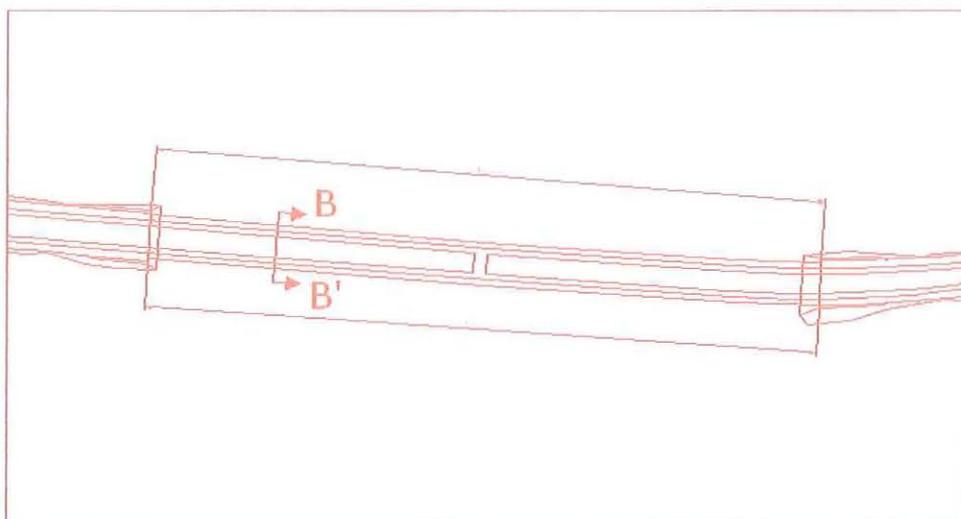
Dapprima, si riportano le caratteristiche principali del tunnel oggetto di studio.

La galleria è ubicata nella carreggiata Nord dell'Autostrada A14, poco prima del casello di Senigallia.

<i>Denominazione galleria</i>	galleria “del Cavallo”, a due canne separate
<i>Ubicazione</i>	km 196 – carreggiata nord
<i>Lunghezza (canna nord)</i>	499 m
<i>Ubicazione by-pass</i>	Mediano
<i>Pendenza</i>	±1 - 2% (salita tratto iniziale fino by-pass c.a., discesa tratto rimanente)
<i>Area Sezione</i>	c.a. 33 m <sup>2</sup>

Perimetro Sezione	c.a. 26,1 m
Larghezza (piano stradale)	9,31 m
Superficie interna (trattata con mat. CIM)	9500 m <sup>2</sup>
Rapporto lunghezza/sezione	15,1 m <sup>-1</sup>

Tab. 2.1 – Caratteristiche della galleria



### SEZ BB'

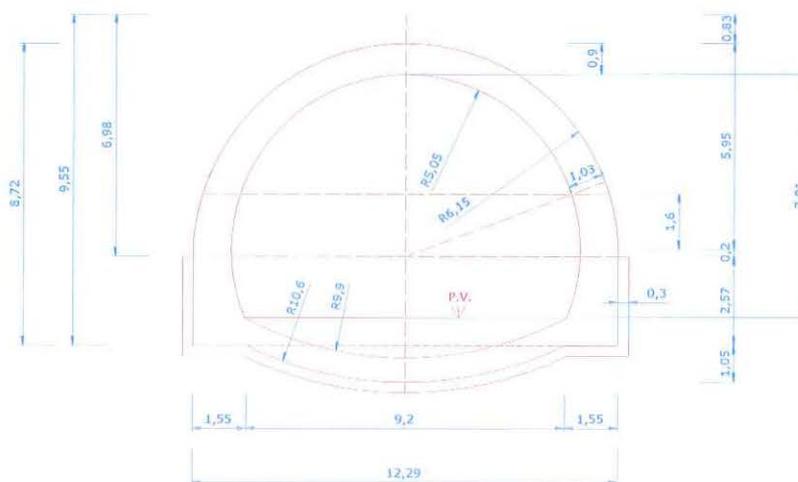


Fig. 2.1 – Pianta e sezione della galleria, carreggiata nord

## 2.2 Strumentazione impiegata

Le analisi chimiche sui campioni prelevati in galleria sono state eseguite impiegando strumentazione fissa di laboratorio, in dotazione presso l'Università Politecnica delle Marche.

Per alcuni parametri è stato possibile allocare direttamente nel bypass della galleria una strumentazione portatile in grado di eseguire il monitoraggio con frequenza di misura dell'ordine dei minuti. Ci si è potuto avvalere, sostanzialmente, di strumenti impiegabili in modalità mobile o fissa come indicato in dettaglio nella seguente tabella.

Strumentazione impiegata	Modalità di uso
Analizzatore di NO/NO <sub>x</sub> in chemiluminescenza, Monitor Labs Mod. 8841	Laboratorio fisso
Analizzatore VOC con tecnica PID mod. ppbRAEplus (VOC reattivi)	Laboratorio fisso e mobile
Analizzatore Multigas Monitor IR foto acustico Bruël&Kjær Mod. 1302 (CO, CO <sub>2</sub> , idrocarburi alifatici CH, H <sub>2</sub> O)	Laboratorio fisso e mobile
Gas Cromatografo C. Erba Mod. GC8000Top (Benzene, Toluene, Xileni, VOC totali )	Laboratorio fisso
Cromatografia ionica DIONEX mod. 4500i (Acetati, Cloruri, Nitriti, Nitrati, Solfati, Ossalati)	Laboratorio fisso

*Tab. 2.2 – Strumentazione impiegata*

## 2.3 Metodi

### 2.3.1 Materiali impiegati: superficie interna della galleria

La superficie interna della galleria è stata trattata con una idropittura cementizia autopulente antismog ed antimuffa.

Si tratta di una idropittura cementizia in polvere contenente biossido di titanio, di colore bianca, appartenente alla linea fotocatalitica per interni ed esterni. L'applicazione operativa, secondo le informazioni indicate dal fornitore, deve avvenire secondo le seguenti modalità:

- a) applicazione di un primer che funge da supporto e aggancio per la pittura su superfici quali conglomerato cementizio armato, pitture, intonaci e rasanti a base di resine sintetiche o rivestimenti plastici;
- b) applicazione della idropittura dopo 12 ore dall'applicazione del primer.

### 2.3.2 Materiali impiegati: superficie paramenti esterni (muro di sostegno e barriere New Jersey)

Per le superfici esterne è stato messo in opera un prodotto simile, ma fornito da un'altra Azienda, con le seguenti modalità:

- a) applicazione di un fissativo non infiammabile e che non emette fumi nocivi;
- b) applicazione della componente di base fotocatalitica dopo 1 o 2 h direttamente sul fissativo;

c) applicazione di un attivatore foto catalitico, dopo che la superficie precedentemente trattata risulti asciutta al tatto.

### 2.3.3 Localizzazione dei punti di campionamento

Si è provveduto all'installazione di pannelli con tessuto di carbone attivo, quali campionatori passivi, nei seguenti punti:

- n° 1 pannello [pannello 1] al km 196, circa 50 m dopo l'uscita dalla galleria "del Cavallo", direzione Nord;
- n° 1 pannello [pannello 2] prima del cavalcavia n° 149, 200 m dopo l'immissione dal casello di Senigallia, direzione Sud;
- n° 1 pannello [pannello 3] al km 196, posizionato all'interno del bypass tra le due gallerie (carreggiata Nord e carreggiata Sud) "del Cavallo".

Nello schema seguente si riporta l'esatta ubicazione dei campionatori sull'arteria autostradale.

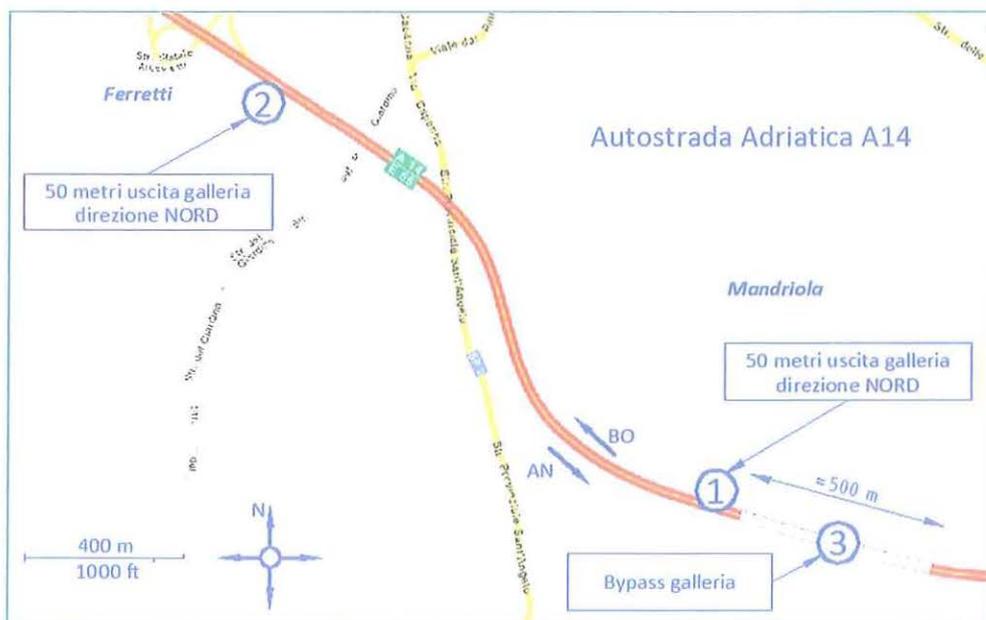


Fig. 2.2 - Mappa con ubicazione dei pannelli campionatori installati

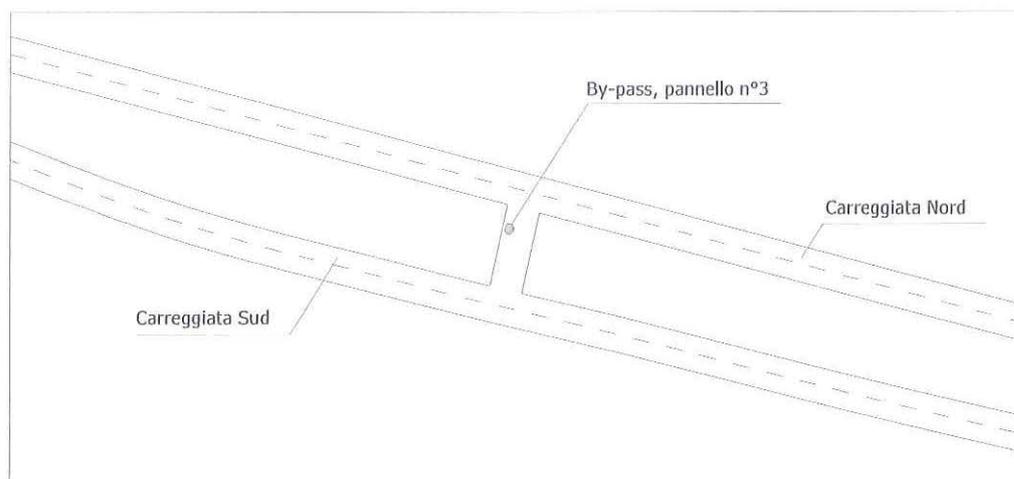


Fig. 2.3 – Posizionamento del pannello n° 3, by-pass galleria

#### 2.3.4 Date e periodi di misurazione

Le misure sono state eseguite con cadenza temporale come precedentemente descritto e schematicamente riassunto in tabella.

DATA	NOTE
08.01.2008	Installazione dei primi pannelli e campionatori Radiello®
17.01.2008	
31.01.2008	
14.02.2008	
28.02.2008	
18.04.2008	
23.04.2008	
05.05.2008	
22.05.2008	
24.06.2008	
30.10.2008	Montaggio pannelli "bis" + prelievi
11.11.2008	Installazione app. monit. continuo + campionamenti vari
13.11.2008	Rimozione app.
02.12.2008	
10.12.2008	
12.12.2008	
15.12.2008	
19.12.2008	
18.06.2009	Sopralluogo per lavori di ripristino galleria
25.06.2009	Sopralluogo per lavori di ripristino galleria + rimozione ultimo campione "Cattivi"
02.07.2009	Sopralluogo per lavori di ripristino galleria

13.07.2009	Sopralluogo per lavori di ripristino galleria
13.11.2009	Sopralluogo per lavori di ripristino galleria + campionamenti vari. Applicazione della pittura fotocatalitica
26.11.2009	
20.01.2001	Installazione app. monit. continuo (luci UV-A accese)
21.01.2010	Campionamenti + spegnimento luci UV-A ore 10:00 e riaccensione ore 17:00
22.01.2010	Prelievo app. monit. continuo
04.02.2010	
18.02.2010	
04.03.2010	
18.03.2010	
31.03.2010	
15.04.2010	
29.04.2010	
06.05.2010	
13.05.2010	
14.05.2010	Installazione app. monit. continuo + campionamenti vari (luci UV-A accese)
15.05.2010	Spegnimento luci UV-A ore 12:00
16.05.2010	Accensione luci UV-A ore 12:00
19.05.2010	Spegnimento luci UV-A ore 10:30
20.05.2010	Recupero app. mon. continuo e campionatori Radiello® + accensione luci UV-A (ore 15:00)
27.05.2010	

*Tab. 2.3 – Date sopralluoghi e campionamenti*

### 2.3.5 Strategie di campionamento

La strategia iniziale di campionamento è stata basata sull'impiego di pannelli adsorbenti di carbone attivo che consentono di quantificare l'accumulo dei principali inquinanti da traffico e su campionatori tipo Radiello®, in grado di fissare gli inquinanti aerodispersi. A queste tecniche è stata aggiunta una ulteriore modalità operativa in grado di ridurre gli effetti della non contemporaneità delle analisi condotte in condizione "fotocatalitiche" (galleria direzione nord, pittura fotocatalitica e lampade accese) da quelle condotte prima della applicazione della pittura o, successivamente, in condizioni di lampade spente. A questo scopo, sono stati prelevati volumi di aria nella galleria, in direzione Nord ed in direzione Sud, in condizioni di quasi contemporaneità per ridurre gli effetti derivanti dalle condizioni meteo e di traffico. I campioni sono stati raccolti in bombole di acciaio, di circa

tre litri e portati in laboratorio per le analisi chimiche che di norma sono state eseguite entro due ore dai prelievi. Essi rappresentano la qualità dell'aria al momento del prelievo. È stato, inoltre, realizzato un ulteriore sistema di campionamento basato su un prelievo integrato sull'intero percorso della galleria, con trappole per l'adsorbimento degli inquinanti gassosi. Percorrendo a velocità costante entrambe le carreggiate è stato possibile "filtrare" un uguale volume di aria, a rappresentare le condizioni locali di qualità dell'aria.

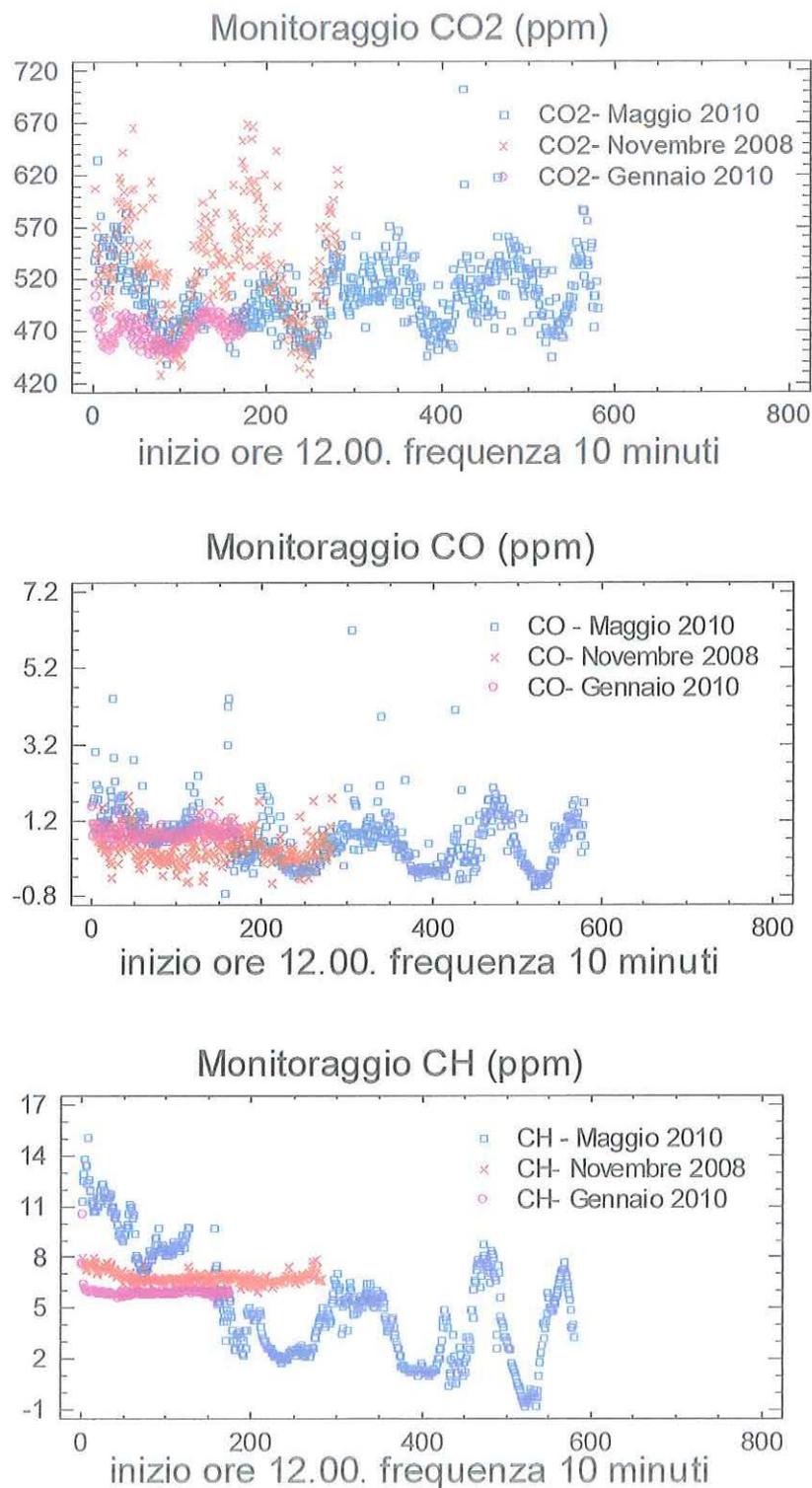
L'insieme dei risultati ottenuti seguendo le differenti strategie di campionamento-analisi sono stati sintetizzati nelle tabelle e grafici successivi, al fine di una necessaria semplificazione descrittiva.

## 2.4 Risultati

### 2.4.1 Monitoraggi

I risultati dei monitoraggi di anidride carbonica, ossido di carbonio ed idrocarburi totali (CO<sub>2</sub>, CO, CH) effettuati prima e dopo il trattamento, per intervalli temporali di due o più giorni consecutivi, sono illustrati nei grafici sotto riportati.

Complessivamente, solo per il valore della CO<sub>2</sub>, le differenze osservate risultano statisticamente significative nei valori medi, mentre per tutti gli altri parametri solo le varianze mostrano andamenti diversi. Le variazioni nei dati meteorologici dei differenti periodi monitorati (radiazione luminosa esterna, nuvoloso, pioggia, direzione e velocità del vento e le conseguenti condizioni dispersive interne alla galleria), le differenti condizioni di traffico (densità e tipologia) possono giustificare la scarsa evidenza degli effetti del processo fotocatalitico in corso. La statistica descrittiva dei valori acquisiti, riassunta nelle tabelle a seguire, descrive numericamente l'insieme dei dati registrati. Una correlazione fra parametri può essere tentata analizzando l'andamento delle polveri sottili (da >0.23 μm fino a <10 μm) monitorate all'interno della galleria in condizioni di lampade UV-A accese (ON) e spente (OFF) con quello della CO<sub>2</sub>. Complessivamente, l'andamento delle polveri (0.23 μm, p023) segue quello registrato per la CO<sub>2</sub>, tendendo a confermare la provenienza dei due inquinanti dalla stessa sorgente emissiva, ovvero il traffico. In aggiunta, nei periodi di lampada ON, si osserva un incremento della frazione fina (0.23 μm) rispetto a quella più grossa (1.0 - 5.0 μm), segnale possibilmente indicativo di reazioni di trasformazioni chimiche in atto. Ugualmente, il contenuto assoluto di acqua sembra variare significativamente, anche se tale variazione può essere attribuita semplicemente alle condizioni meteo. Questa circostanza, osservata anche nei prelievi contemporanei in galleria Nord e Sud, può indicare l'umidità relativa come ulteriore parametro riconducibile al processo di fotocatalisi ossidativa.



Graf. 2.1 – Monitoraggio CO<sub>2</sub>, CO e composti CH

Si propone, ora, il confronto fra le statistiche dei monitoraggi dei parametri gassosi (CO, CO<sub>2</sub>, idrocarburi totali CH e umidità H<sub>2</sub>O) e particolati (PM > 0.23 fino a PM10) raccolti nel periodo antecedente e successivo alla realizzazione del rivestimento fotocatalitico all'interno della galleria.

### Statistica del monitoraggio del 11-12 novembre 2008

	CO	CO2	CH	H2O
---				
Count	282	282	282	282
Average	0.492762	529.652	3.82365	12239.0
Median	0.4345	528.0	3.77	11800.0
Standard deviation	0.42531	51.1623	0.360933	1217.21
Skewness	0.619854	0.265241	0.68728	0.46246
Stnd. skewness	4.24951	1.8184	4.71175	3.17047
Kurtosis	0.698298	-0.333224	0.807136	-1.1722
Stnd. kurtosis	2.39364	-1.14224	2.76672	-4.01811

### Statistica del monitoraggio del 20-22 gennaio 2010

	CO	CO2	CH	H2O
--				
Count	350	350	350	350
Average	0.84034	467.125	2.90271	8069.86
Median	0.82	466.5	2.85	8125.0
Standard deviation	0.214835	28.8015	0.48449	354.51
Skewness	1.19462	-11.9722	13.0191	-3.60824
Stnd. skewness	9.12409	-91.439	99.4352	-27.5584
Kurtosis	5.13403	193.962	204.716	19.6478
Stnd. kurtosis	19.6059	740.703	781.773	75.0312

	p0_23	p0_5	p0_8	p0_90
--				
Count	630	630	630	630
Average	74.6661	34.6866	16.132	12.0427
Median	73.39	32.51	13.42	9.58
Standard deviation	17.581	14.0962	11.007	10.1485
Skewness	1.02998	3.05234	5.81284	6.89366
Stnd. skewness	10.5541	31.2771	59.5639	70.639
Kurtosis	5.9589	21.2872	54.0048	69.2806
Stnd. kurtosis	30.5303	109.064	276.692	354.957

	p1_0	p3_0	p5	p10
--				
Count	630	630	630	630
Average	9.50549	3.66024	1.78886	0.558222
Median	7.19	2.22	0.78	0.0
Standard deviation	9.55118	8.21071	6.96495	4.57557
Skewness	7.85645	10.9353	12.0384	13.2033
Stnd. skewness	80.5046	112.054	123.357	135.294
Kurtosis	84.0427	136.35	158.211	189.63
Stnd. kurtosis	430.591	698.584	810.593	971.565

### Statistica del monitoraggio del 14-18 maggio 2010

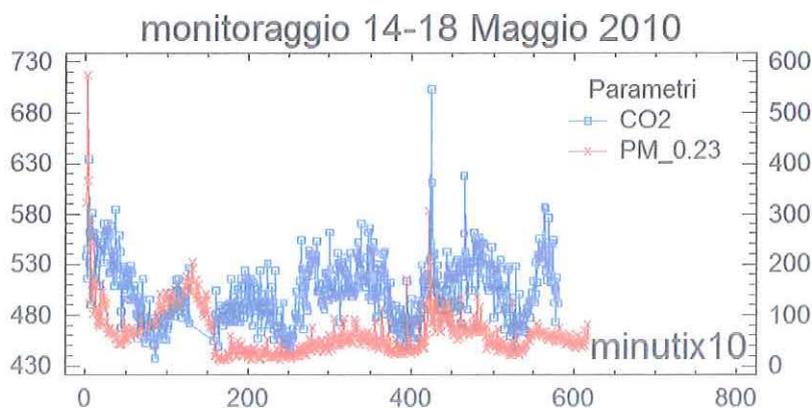
	CO	CO2	CH	H2O
Count	551	551	551	551
Average	6.71368	503.412	30.0327	13071.0
Median	6.7	501.0	29.6	13000.0
Standard deviation	0.771633	31.9673	3.25907	1089.18
Skewness	1.64322	0.867225	0.508334	0.0978942
Stnd. skewness	15.7469	8.31059	4.87135	0.938117
Kurtosis	7.16104	2.63121	-0.470557	-1.14615
Stnd. kurtosis	34.312	12.6074	-2.25467	-5.49175

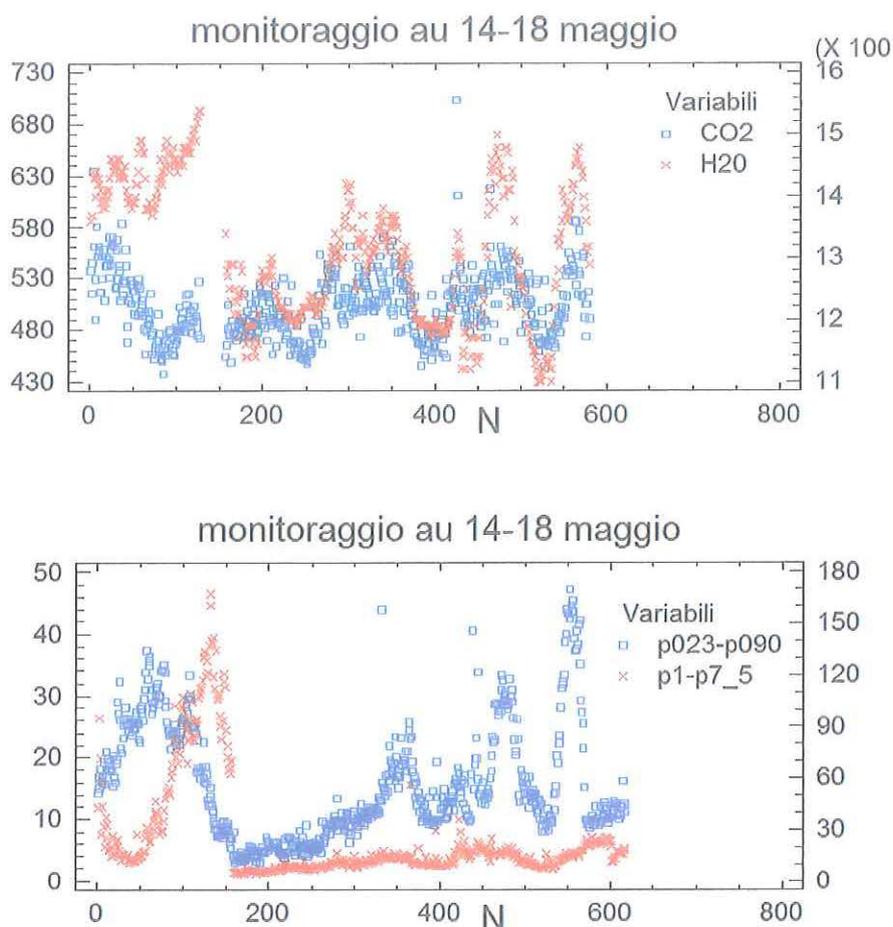
### Statistica del monitoraggio del 14-18 maggio 2010

	p023	p050	p080	p090
Count	617	617	617	617
Average	65.788	52.411	50.628	50.0111
Median	53.48	37.41	35.71	35.24
Standard deviation	50.5583	48.9249	48.6828	48.4491
Skewness	3.37132	3.76484	3.82154	3.86294
Stnd. skewness	34.1875	38.1781	38.7531	39.1728
Kurtosis	21.979	25.3636	25.9529	26.4583
Stnd. kurtosis	111.441	128.602	131.59	134.153

	p1	p3	p5	p10
Count	617	617	617	617
Average	49.1415	40.0837	30.0767	21.7618
Median	34.36	27.93	21.13	11.89
Standard deviation	48.0116	42.9212	39.0365	34.0701
Skewness	3.93981	5.17894	6.02089	5.66653
Stnd. skewness	39.9524	52.5179	61.0559	57.4624
Kurtosis	27.4227	43.3696	52.8425	47.4632
Stnd. kurtosis	139.043	219.899	267.929	240.654

### Andamento parallelo di CO<sub>2</sub> e Polveri Sottili

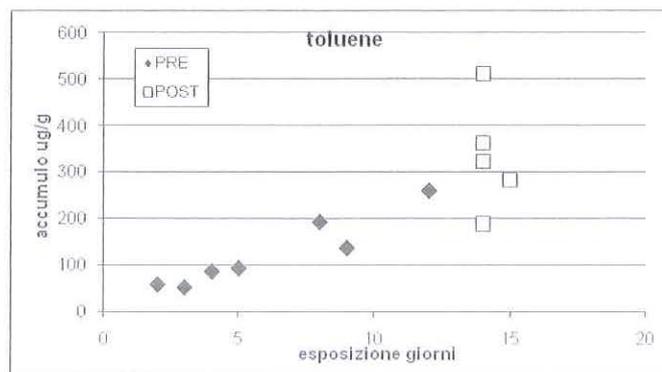
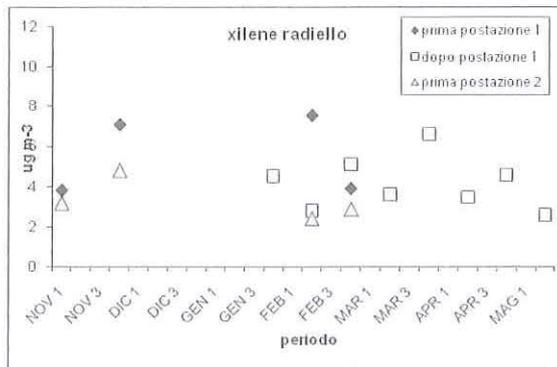
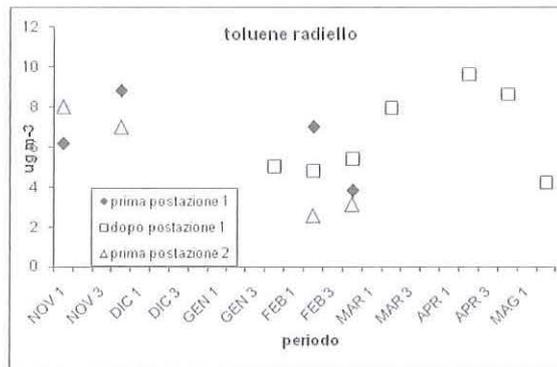
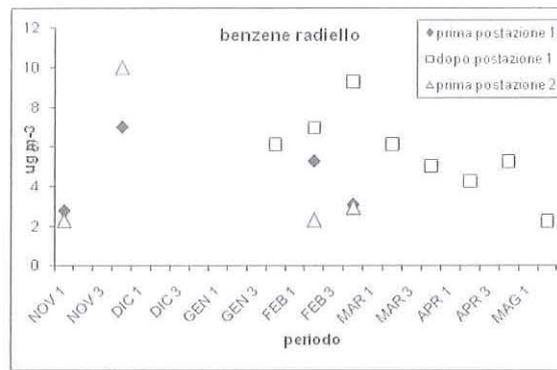




Graf. 2.2 – Monitoraggio delle polveri sottili in sovrapposizione all'andamento della CO<sub>2</sub>

#### 2.4.2 Campionatori passivi tipo Radiello®

La strategia scelta per valutare l'effetto del processo fotocatalitico sui microinquinanti da traffico quali Benzene, Toluene e Xileni (BTX), utilizzando il campionatore passivo RADIELLO®, ha fornito risultati inferiori alle attese. Nessuna differenza significativa è stata osservata. Inoltre, i rapporti fra i tre componenti non sono variati nei periodi antecedenti e successivi. È stato osservato, tuttavia, come la camera diffusiva del campionatore, nelle condizioni operative in galleria e con l'intervallo temporale scelto (quindici giorni) risulti parzialmente o completamente ricoperto dal particolato carbonioso presente in atmosfera. In queste condizioni, i valori analitici non possono essere considerati rappresentativi della situazione effettiva, in quanto probabilmente soggetti ad errore di sottostima.

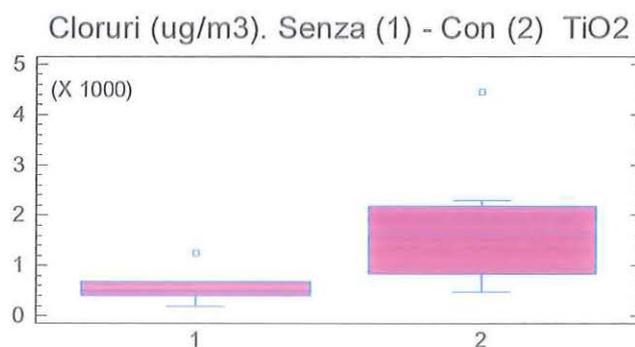
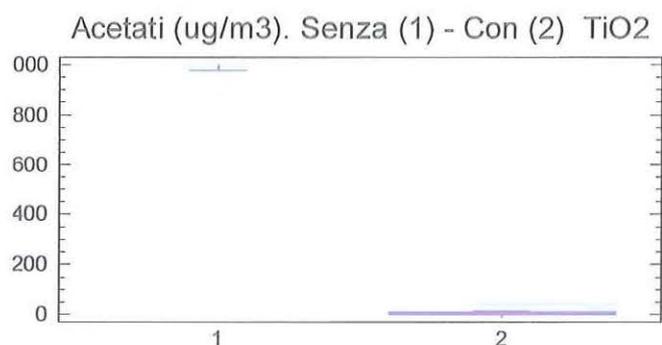


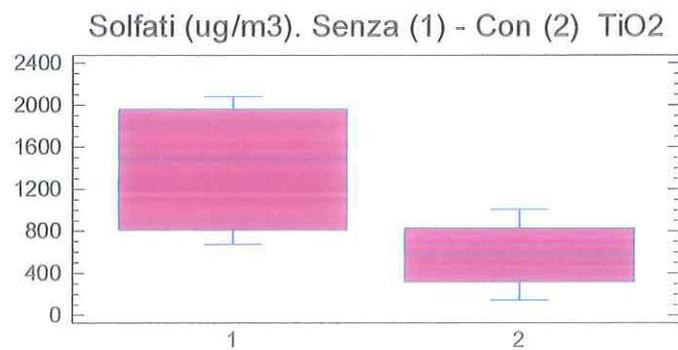
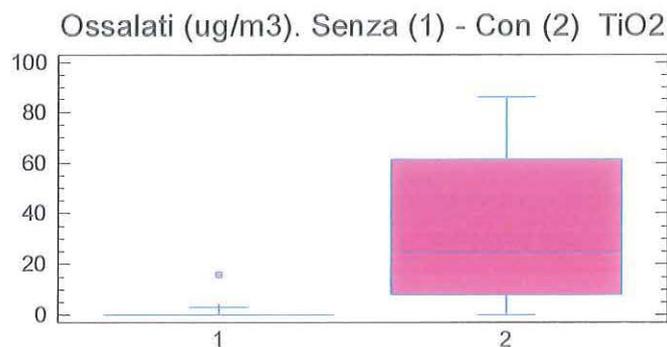
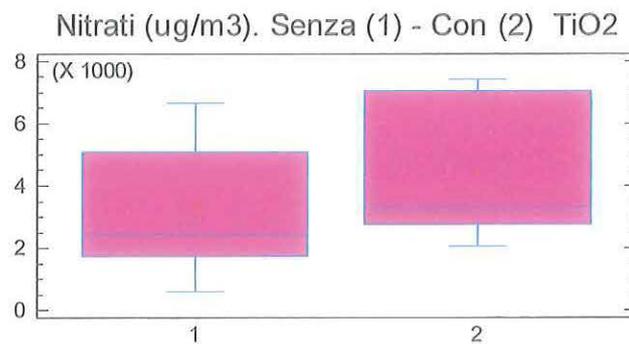
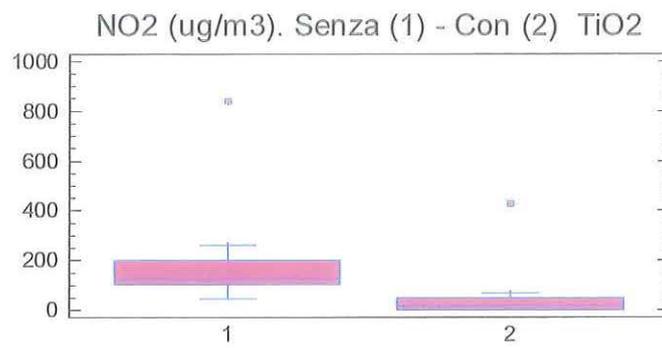
Graf. 2.3 – Analisi da campionatori di tipo Radiello®

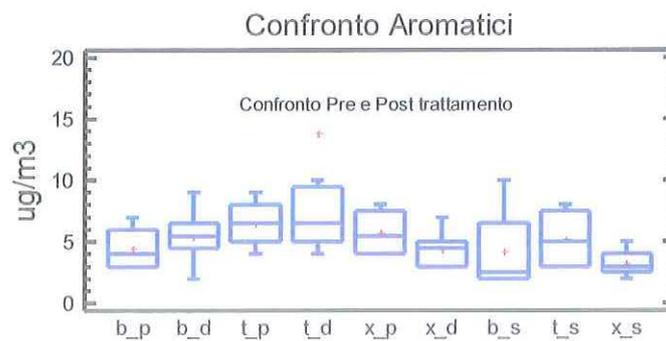
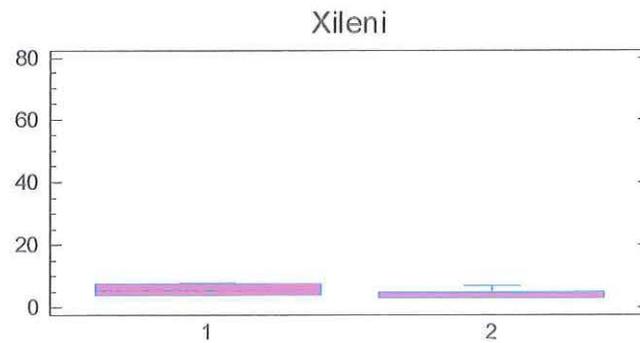
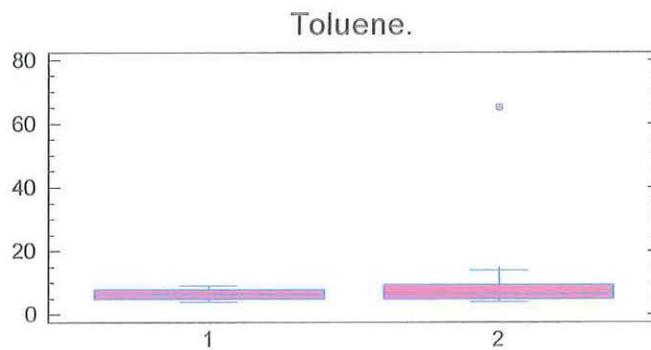
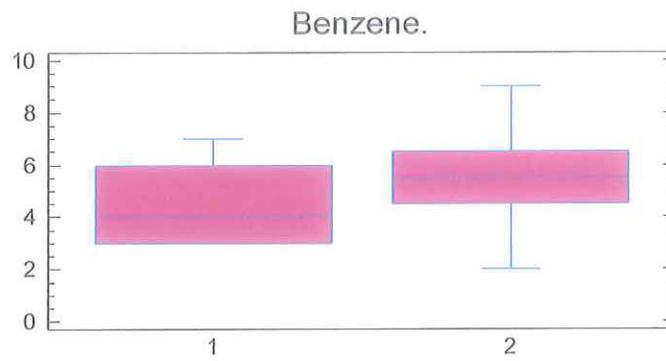
### 2.4.3 Pannelli adsorbenti di accumulo

Una migliore comprensione dei processi indotti dalle lampade UV-A, unitamente alla pittura fotocatalitica adottata, viene fornita dall'analisi dei dati sulla deposizione degli inquinanti accumulati nel tempo sul pannello n° 1, posto all'uscita dalla galleria in direzione Nord. I risultati riassunti nei grafici sotto riportati, indicano come, a partire dal dicembre 2008, periodo successivo alla accensione delle lampade UV-A all'interno della galleria, i valori di accumulo dei vari composti monitorati risultino significativamente diversi da quelli ottenuti in precedenza. In particolare, a fronte di una netta diminuzione di parametri quali acetati, nitriti e solfati, si riscontra un altrettanto significativo aumento di cloruri, nitrati ed ossalati. Non significativi appaiono, anche in questo caso, i valori relativi ai BTX. Una giustificazione può essere cercata nel fenomeno di adsorbimento seguito da successivi rilasci e/o decomposizioni dei composti che tendono quindi ad un equilibrio temporale più che ad un accumulo.

I grafici che seguono illustrano il confronto fra i valori cumulati dei composti raccolti sui pannelli adsorbenti di carbone attivo nel periodo precedente (1) e successivo (2) alla realizzazione della superficie fotocatalitica all'interno della galleria.





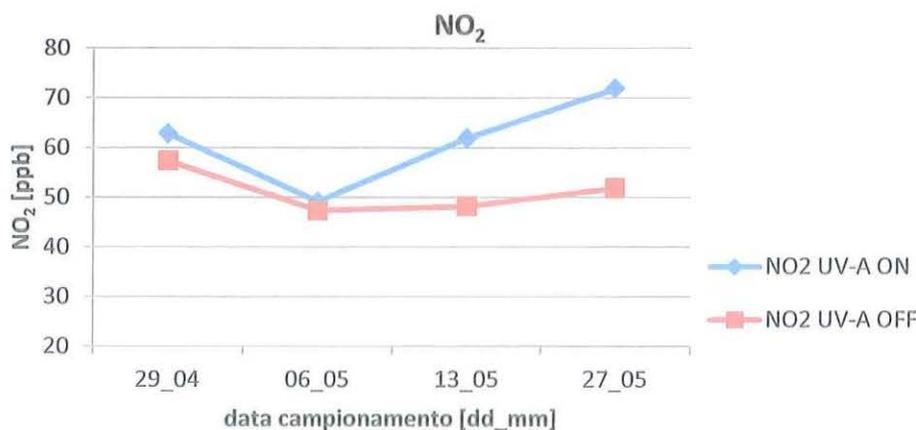


Graf. 2.4 – Analisi di acetati, cloruri, nitriti, nitrati, ossalati, solfati, benzene, toluene, xileni e aromatici

#### 2.4.4 Analisi all'interno della galleria in condizioni di traffico, carreggiata nord e sud

Nell'ultimo periodo di controllo si è deciso di procedere a prelievi quasi simultanei di volumi di aria all'interno della galleria in direzione Nord (trattata con materiale fotocatalitico) ed in direzione Sud (non trattata), al fine di ridurre i contributi di variabilità indotti da fattori meteo e di traffico. I campionamenti sono stati realizzati con l'intento di poter monitorare sia la fase gassosa sia quella particolata. Nel primo caso, volumi uguali di aria sono stati prelevati tramite bombola di acciaio. Le analisi hanno riguardato tutti i parametri gassosi. Per ogni campionamento, le analisi hanno interessato CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. La bombola contrassegnata con la sigla "UV-A ON" è relativa alla canna della galleria della carreggiata Nord, galleria illuminata da luce nel campo degli UV-A. L'altra, con sigla "UV-A OFF", è relativa alla carreggiata Sud, galleria illuminata in modo tradizionale. Le differenze, inizialmente significative, si sono ridotte nel tempo, ad indicare una perdita di efficacia. In particolare, si riportano gli andamenti di NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O. La CO<sub>2</sub> mostra un incremento relativo iniziale di circa il 12%, fino a quasi annullarsi (2%) in concomitanza del progressivo accumulo di "sporco" sulle pareti della galleria Nord, ben percepibile anche a vista. Parallelamente, si osserva l'andamento contrapposto del NO<sub>2</sub>. Accanto alle capacità ossidative del sistema entrano in gioco apparentemente altri fenomeni fisici legati, comunque, al complesso processo di trasformazione in atto. Interessante è anche il diverso valore della umidità nelle due canne, circostanza che può indicare una differente idrofilia delle due superfici.

Andamento e variazioni percentuali dei valori di NO<sub>2</sub> (UV-A ON ÷ UV-A OFF)



Graf. 2.5 – Sovrapposizione NO<sub>2</sub> in condizioni di lampade UV-A accese e spente

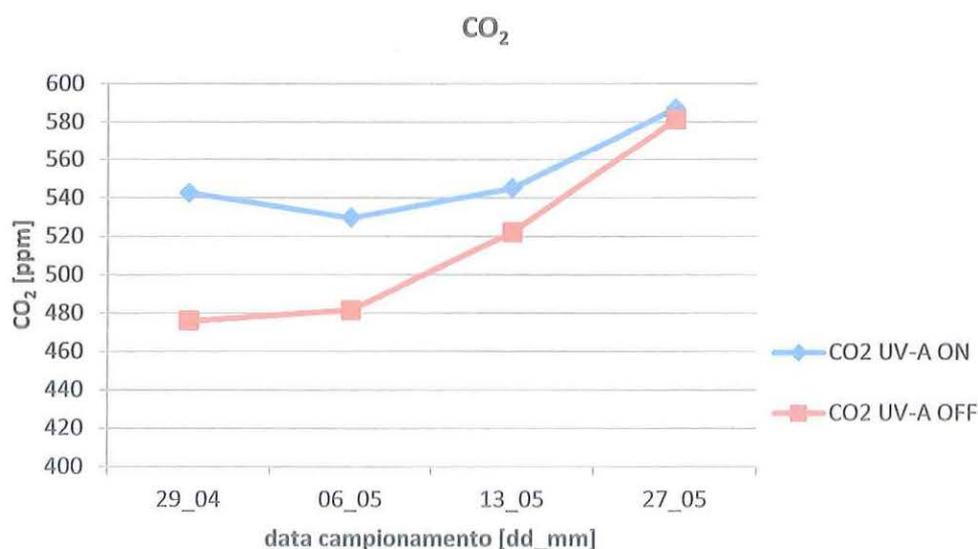
	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. NO <sub>2</sub> [%]	8,70	3,70	22,06	27,85

Tab. 2.4 – Variazione percentuale tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento e variazioni percentuali dei valori di CO<sub>2</sub> (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. CO <sub>2</sub> [%]	12,30	9,07	4,19	0,98
UV-A ON	542,611	529,667	545,000	587,000
UV-A OFF	475,875	481,600	522,170	581,250
AMBIENTE	444,583	493,889	438,880	480,750

Tab. 2.5 – Valori misurati dai campionamenti di CO<sub>2</sub> (variazione UV-A ON in riferimento ad UV-A OFF)



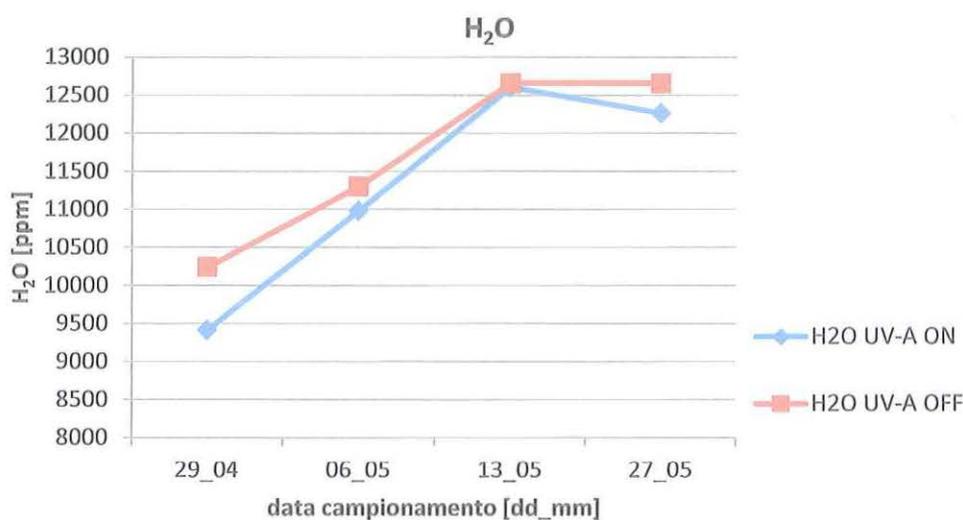
Graf. 2.6 - Sovrapposizione CO<sub>2</sub> in condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento e variazioni percentuali dei valori di H<sub>2</sub>O (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. H <sub>2</sub> O [%]	-8,78	-2,94	-0,46	-3,23

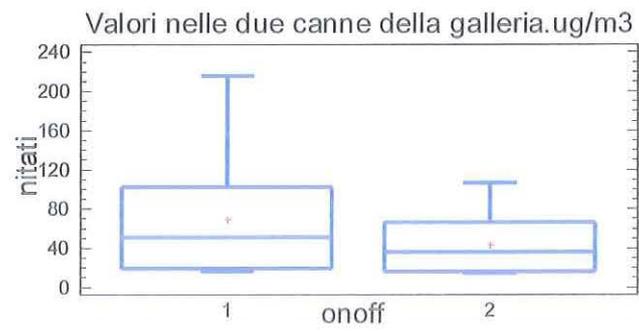
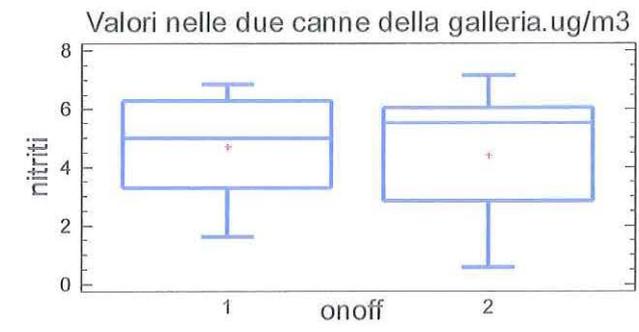
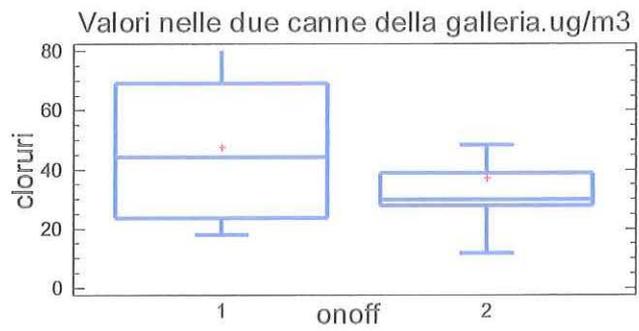
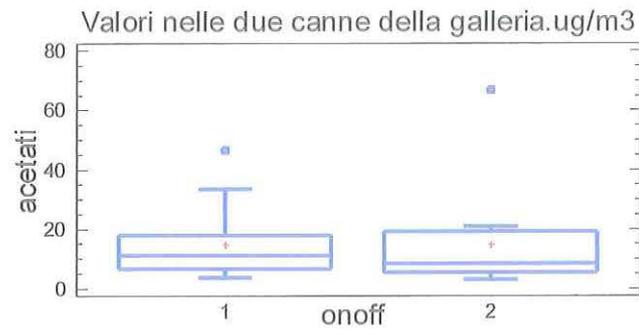
UV-A ON	9412	10978	12600	12263
UV-A OFF	10238	11300	12658	12658
AMBIENTE	9520	12711	12213	14638

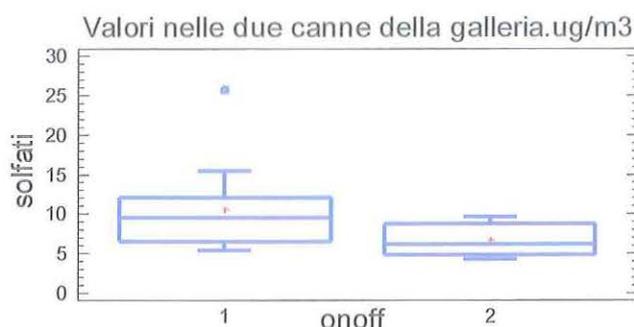
Tab. 2.6 – Valori misurati dai campionamenti di H<sub>2</sub>O (variazione UV-A ON in riferimento ad UV-A OFF)



Graf. 2.7 - Sovrapposizione H<sub>2</sub>O in condizioni di lampade UV-A accese e spente

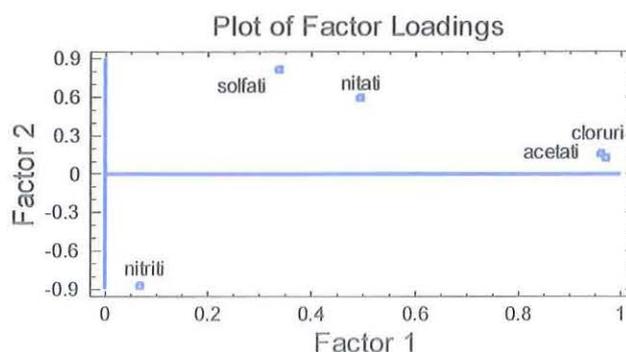
L'analisi di inquinanti, anche in forma di particolato, è stata realizzata con la seconda modalità di campionamento che prevede la filtrazione di una sezione longitudinale delle due canne della galleria tramite trappola adsorbente.



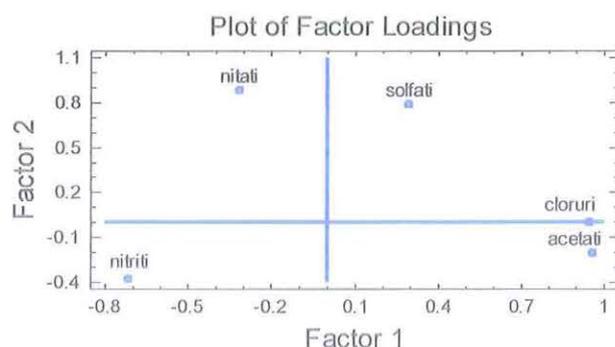


Graf. 2.8 - Confronto tra valori di acetati, cloruri, nitriti, nitrati solfati misurati con trappole filtranti in galleria nord e sud

La diversa reattività chimica all'interno delle due canne (in presenza o in assenza di pittura fotocatalitica) è stata ricercata attraverso una analisi multivariata delle concentrazioni osservate. Nei grafici di sintesi riportati, si osserva come, nella prima condizione, ovvero canna direzione Sud (Graf. 2.28), quindi in assenza di pittura fotocatalitica, due sono i fattori principali responsabili della varianza dei dati analitici. Il primo e più importante vede la combinazione dei soli cloruri ed acetati (circa il 57% di varianza), mentre il secondo fattore contiene i solfati ed i nitrati (circa il 25% di varianza). Osservando, invece, i risultati relativi alla canna direzione Nord (lampade UV-A ON) il primo fattore (circa il 50% di varianza) associa alla già vista correlazione fra cloruri ed acetati anche quella di nitriti con segno negativo (Graf. 2.29), ad indicare la diversa reattività chimica all'interno delle due canne.



Graf. 2.28 – Analisi in galleria carreggiata sud



Graf. 2.9 – Analisi in galleria carreggiata nord

## 2.5 Valutazione della prima applicazione

L'insieme dei risultati ottenuti, integrando i monitoraggi all'interno della galleria, le analisi condotte con le differenti strategie di campionamento (Radiello®, accumulo sui pannelli, volumi di aria prelevati direttamente in sito, trappole filtranti), mostra e conferma come i valori delle concentrazioni osservate siano influenzati da molti e complessi fattori, quali flussi e tipologie di traffico, fattori meteorologici, processi di dispersione degli inquinanti gassosi, formazione e distribuzione granulometrica di quelli particolati ed efficacia del sistema ossidativo radiazioni UV-A e superficie fotocatalitica.

Si può concludere che, pure in diverse condizioni meteo caratterizzanti i periodi di indagine (soleggiato, nuvoloso, pioggia, direzione ed intensità del vento insistenti diversamente sulle due canne), le condizioni in grado di ridurre l'inquinamento atmosferico all'interno della galleria autostradale siano state raggiunte. I dati di accumulo sui pannelli adsorbenti installati, le concentrazioni misurate sui campioni di atmosfera prelevati ed i risultati conseguiti con le trappole filtranti indicano processi ossidativi fotocatalitici interscorsi.

Tali processi non risultano tuttavia evidenziabili tramite la modalità monitoraggi, nei tre periodi durante i quali la strumentazione analitica è stata posta nel by-pass della stessa galleria.

L'efficacia ossidativa misurata nei prelievi in bombola, sia come produzione di CO<sub>2</sub> che come variazione di NO<sub>x</sub>, risulta sicuramente inferiore a quella ottenuta nel microcosmo realizzato in laboratorio, seguendo le indicazioni della norma UNI 11247. Inoltre, l'efficienza in galleria appare diminuire nel tempo fino ad annullarsi.

Le condizioni della pittura della galleria appaiono significativamente deteriorate nel tempo, come visibile nella sezione seguente relativa alle riprese fotografiche, circostanze che, unitamente alla tipologia irradiante delle lampade installate, possono giustificare risultati ottenuti.

Per una più accurata quantificazione dell'effetto indotto dalla messa in opera dei materiali fotocatalitici in ambito autostradale è stato pertanto ritenuto necessario procedere ad una pulizia della galleria e ad una nuova pitturazione, contemporaneamente alla misurazione dell'efficacia irradiante delle lampade impiegate.

## 2.6 APPENDICE 1 - Documentazione fotografica



*Fig. 2.4 – Campionamento pannello n° 1, carreggiata nord, 12/02/2008*



*Fig. 2.5 – Monitoraggio in continuo, carreggiata nord, 11/11/2008*



*Fig. 2.6 – Applicazione vernice e accensione lampade UV-A, by-pass e carreggiata nord, 13/11/2009*



*Fig. 2.7 – Accensione lampade UV-A, carreggiata nord, 13/11/2009*



*Fig. 2.8 – Lampada UV-A, prova accensione, carreggiata nord, 13/11/2009*



*Fig. 2.9 – Pannello n° 1, carreggiata nord, 13/11/2009*



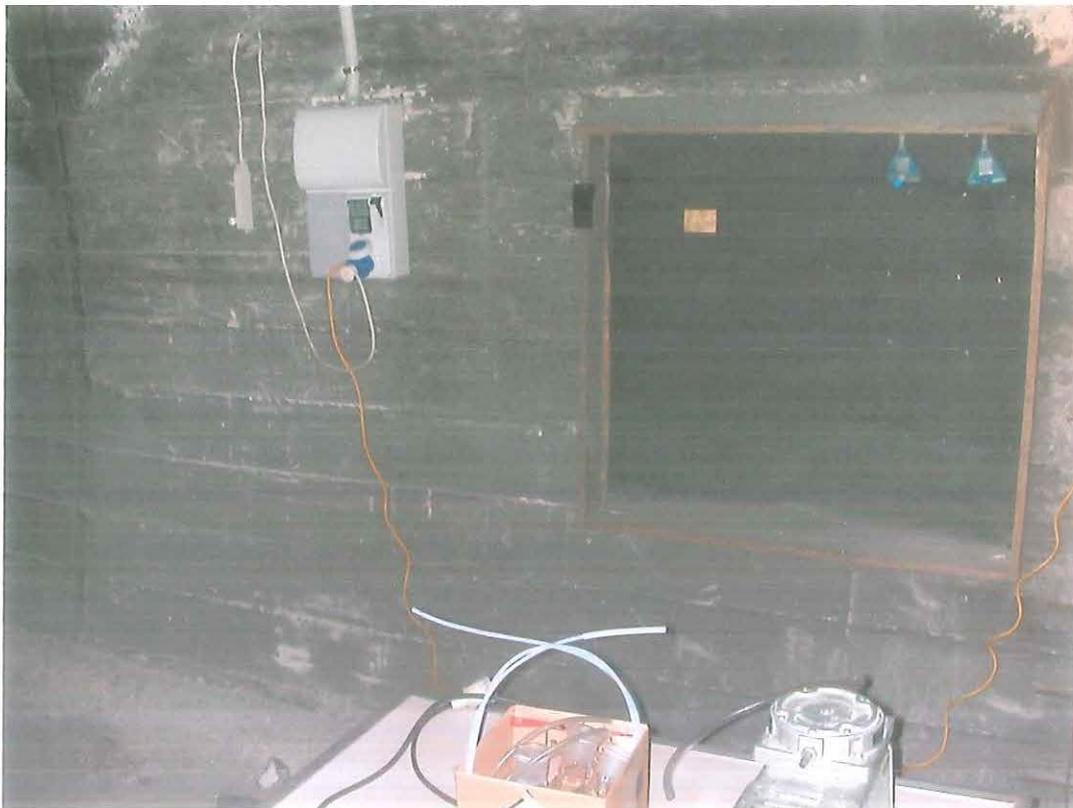
*Fig. 2.10 – Carreggiata nord, 20/01/2010*



*Fig. 2.11 – Pannello n° 1, carreggiata nord, 20/01/2010*



*Fig. 2.12 – Strumentazione installata in galleria, box di servizio, carreggiata nord, 20/01/2010*



*Fig. 2.13 – Strumentazione installata in galleria, by-pass, 14/05/2010*

## 2.7 APPENDICE 2 - Dati meteorologici

I dati sono relativi alla stazione meteorologica ubicata nei pressi della galleria “del cavallo”, ad eccezione dei dati riferiti alle località Colombaraccia e Morignano, forniti da Autostrade per l'Italia®.

Nelle elaborazioni dei dati, di seguito proposte, il vento è espresso in chilometri percorsi, ottenuto dal valore di velocità media del giorno moltiplicato per il tempo, in ogni direzione.

intervallo date	n° giorni	Sommatoria T [T*d]	Sommatoria vento [km]
21 gen ÷ 4 feb	15	37	3240
4 feb ÷ 18 feb	15	61	3624
18 feb ÷ 4 mar	15	131	3264
4 mar ÷ 18 mar	15	77	4128
18 mar ÷ 31 mar	16	170	2688
31 mar ÷ 15 apr	14	158	3744
15 apr ÷ 29 apr	15	202	2832
29 apr ÷ 13 mag	15	241	2880
13 mag ÷ 21 mag	8	136	2352

Tab. 2.7 – Temperatura, vento in intervalli quindicinali e settimanali

<b>mese</b>	<b>T media [°C]</b>
gen 2009	3
feb 2009	6
mar 2009	10
apr 2009	13
mag 2009	18
giu 2009	21
lug 2009	23
ago 2009	24
set 2009	20
ott 2009	14
nov 2009	11
dic 2010	7
gen 2010	3
feb 2010	6
mar 2010	8
apr 2010	12
mag 2010	17

*Tab. 2.8 – Temperatura media mensile*

intervallo date	n° giorni	Provenienza vento			
		Ovest	Est	Sud	Nord
21 gen ÷ 4 feb	15	2401	1420	1234	2658
4 feb ÷ 18 feb	15	2250	1479	1111	2637
18 feb ÷ 4 mar	15	1806	2030	1483	2346
4 mar ÷ 18 mar	15	1655	2202	1180	2654
18 mar ÷ 31 mar	16	1392	2079	1405	2059
31 mar ÷ 15 apr	14	1804	2152	1568	2310
15 apr ÷ 29 apr	15	1812	2045	1334	2463
29 apr ÷ 13 mag	15	1540	2356	1855	2011
13 mag ÷ 21 mag	8	1482	1745	967	2239
13 mag ÷ 21 mag Loc. Colombaraccia	8	1036	1228	1339	927
13 mag ÷ 21 mag Loc. Morignano	8	1093	1177	1145	1147

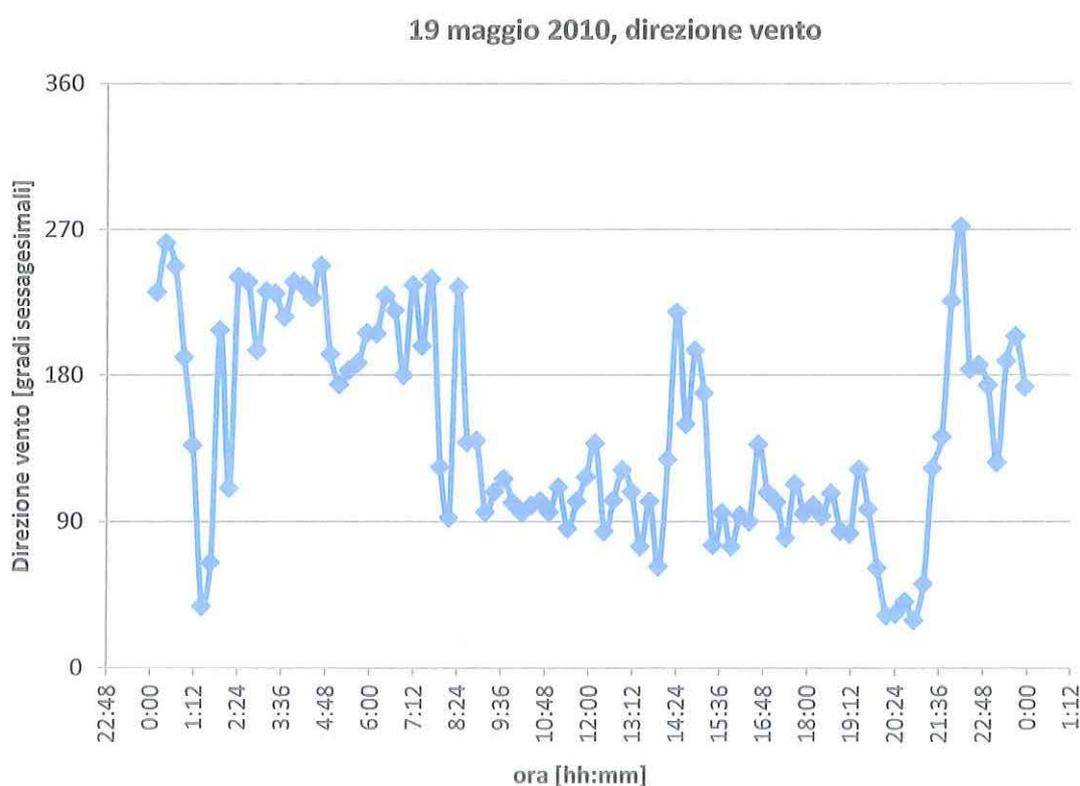
Tab. 2.9 – Direzione di provenienza del vento in intervalli quindicinali e settimanali

intervallo date	n° giorni	analisi dati Nord, Est provenienza		analisi dati Nord, Ovest provenienza	
		Nord- Ovest	Sud-Est	Nord-Est	Sud-Ovest
21 gen ÷ 4 feb	15	1238		257	
4 feb ÷ 18 feb	15	1158		387	
18 feb ÷ 4 mar	15	316		540	
4 mar ÷ 18 mar	15	452		999	
18 mar ÷ 31 mar	16		-20	667	
31 mar ÷ 15 apr	14	158		506	
15 apr ÷ 29 apr	15	418		651	
29 apr ÷ 13 mag	15		-345	471	
13 mag ÷ 21 mag	8	494		757	
13 mag ÷ 21 mag Loc. Colombaraccia	8		-301		-109
13 mag ÷ 21 mag Loc. Morignano	8		-30	54	

Tab. 2.10 - Direzione di provenienza del vento in intervalli quindicinali e settimanali

Si propone l'esempio dell'andamento della direzione del vento in località Morignano, in corrispondenza del tratto di autostrada A14 (km 197), in prossimità dell'uscita di Senigallia. Il 19 maggio 2010 era in corso il monitoraggio con strumentazione installata nel by-pass della galleria. Dal grafico si percepisce l'andamento tipico della variazione di direzione del vento nell'arco delle ventiquattro ore, in corrispondenza della stazione meteo in Morignano.

Nelle ore notturne si nota una prevalenza da Ovest Sud-Ovest (circa 250°), mentre nelle ore diurne da Est (circa 90°). Essendo la galleria orientata in direzione Sud-Est Nord-Ovest, correnti che soffiano da Ovest Sud-Ovest potrebbero favorire un fenomeno di confinamento internamente alla canna della carreggiata Nord, contrapponendosi all'effetto pistone dovuto al traffico veicolare. Analogamente, correnti da Sud non dovrebbero favorire un significativo ricambio del volume d'aria della galleria.

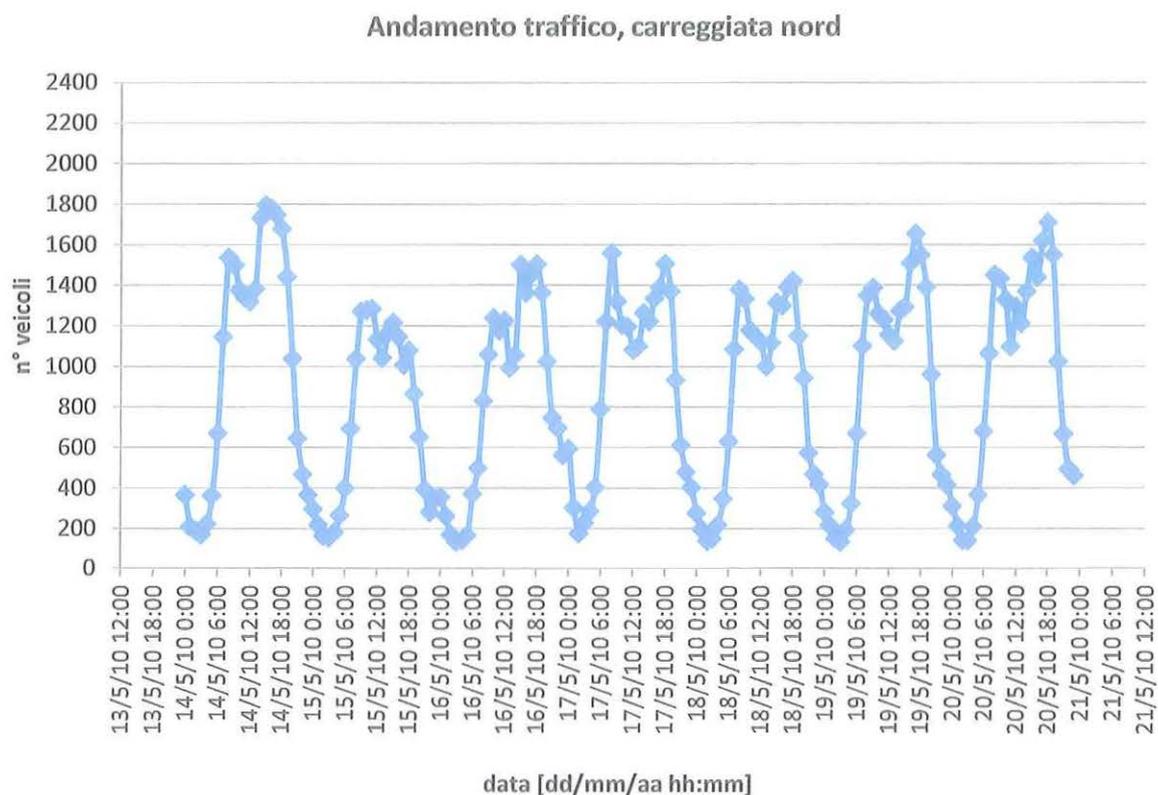


Graf. 2.10 – Andamento della direzione di provenienza del vento nel giorno 19 maggio 2010

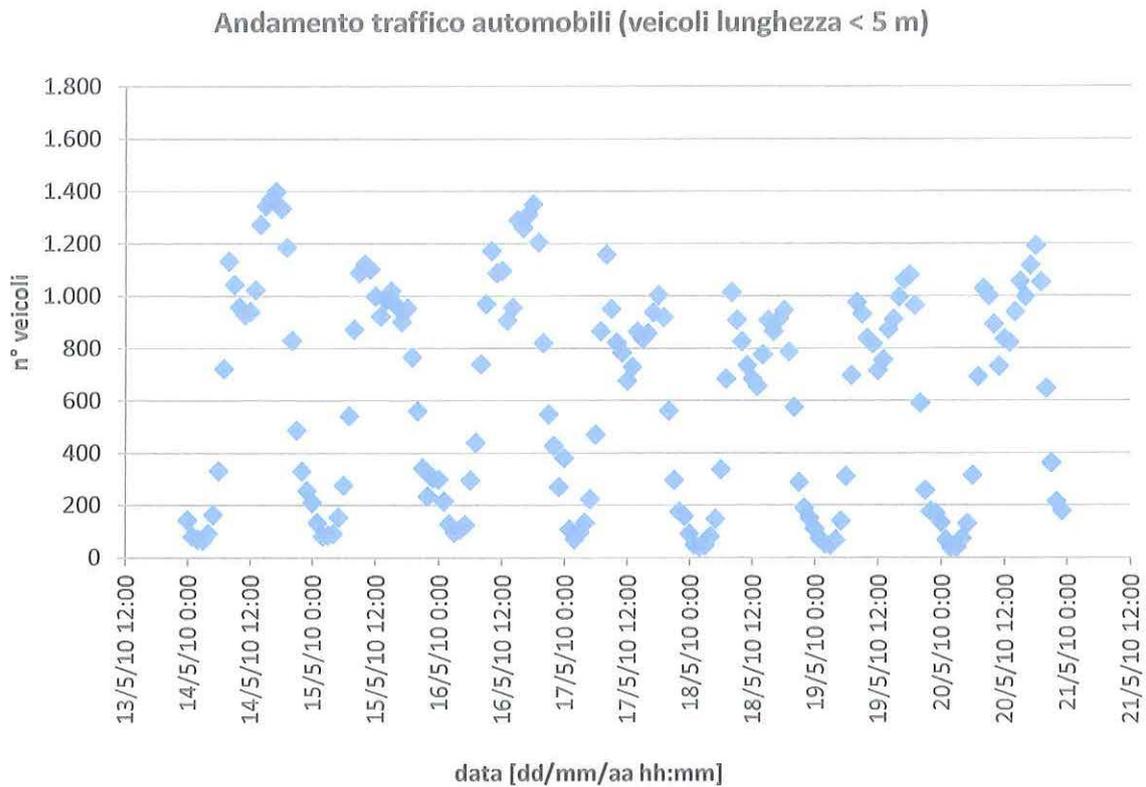
## 2.8 APPENDICE 3 - Dati di traffico

I dati relativi al traffico autostradale, di seguito illustrati, sono riferiti all'intervallo temporale dal 13 maggio al 21 maggio 2010, periodo comprendente il monitoraggio effettuato con strumentazione installata nel by-pass.

Le seguenti elaborazioni provengono da dati forniti da Autostrade per l'Italia®.



Graf. 2.11 – Andamento del traffico totale registrato in galleria, in carreggiata nord



Graf. 2.12 – Andamento del traffico di automobili registrato in galleria, in carreggiata nord

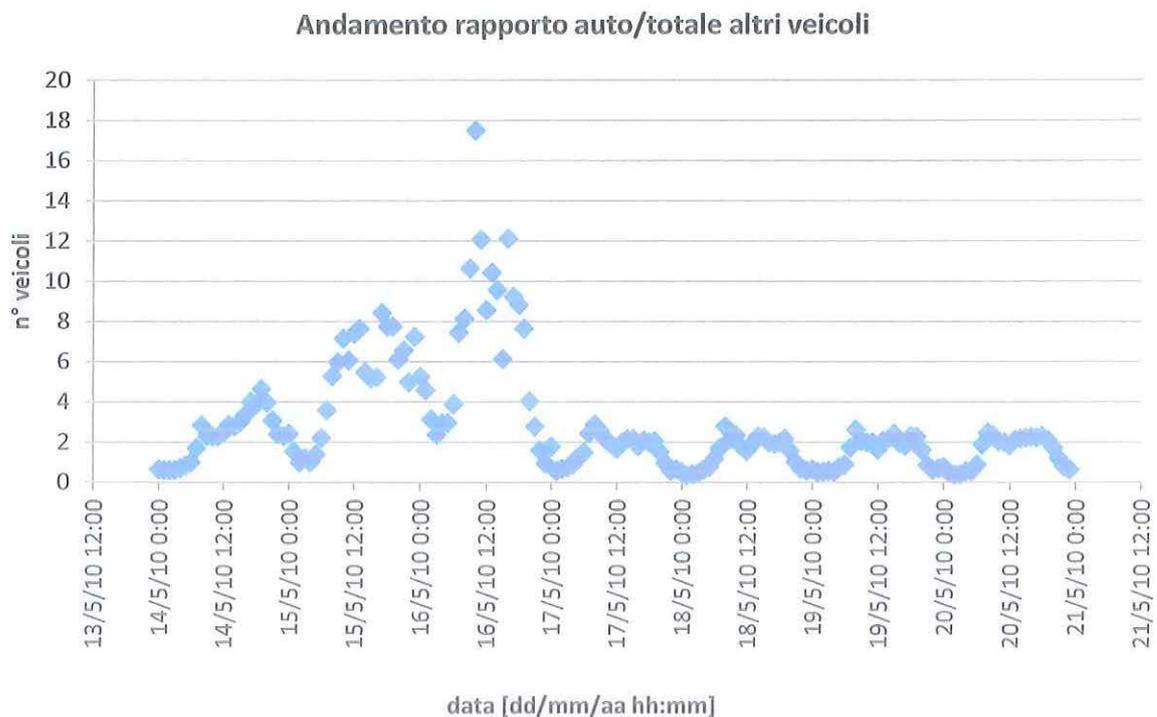


Fig. 2.13 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale altri veicoli, galleria, in carreggiata nord

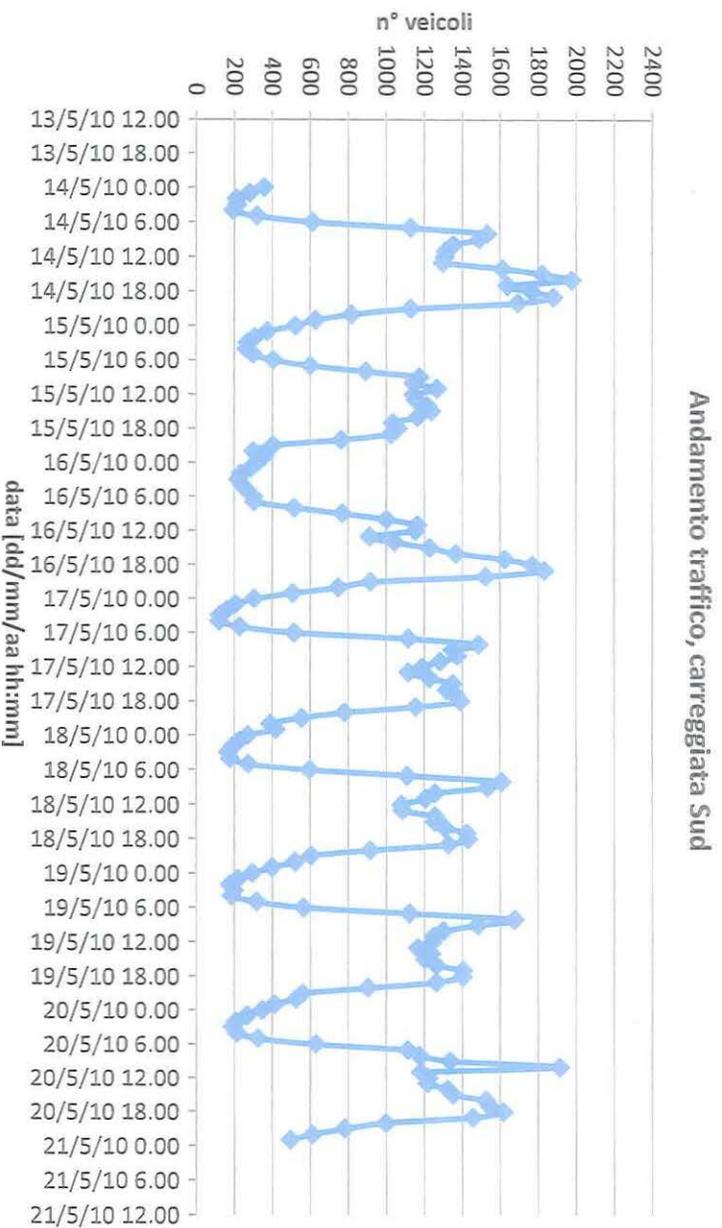


Fig. 2.14 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale altri veicoli, galleria, in carreggiata Sud

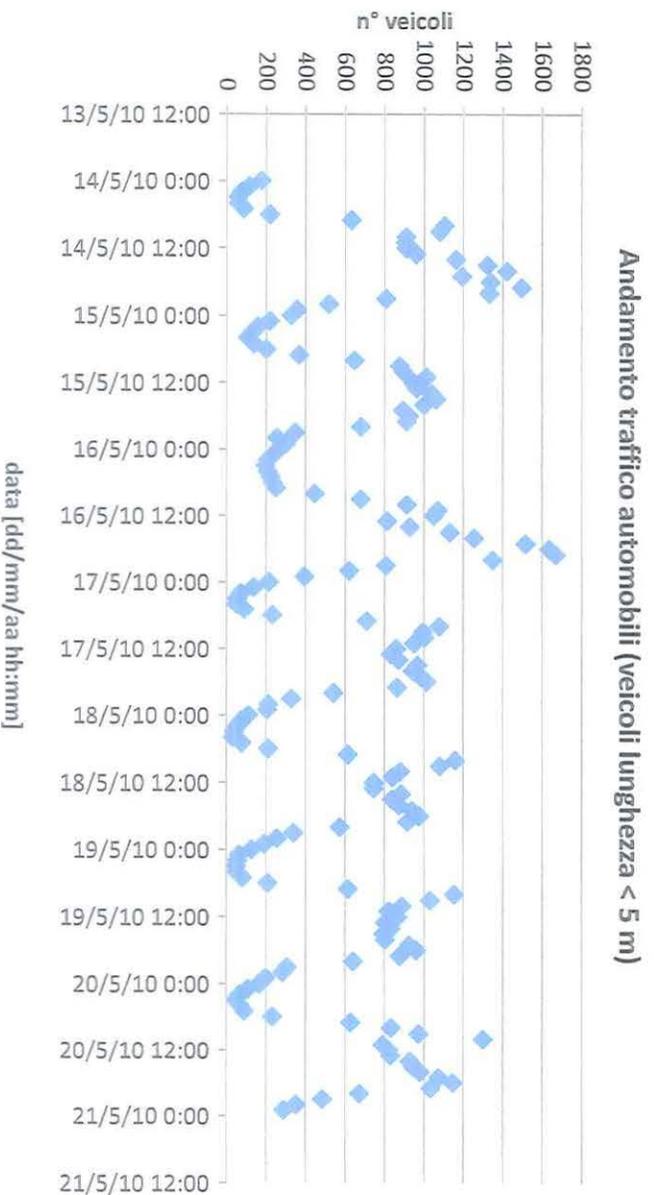


Fig. 2.15 – Andamento del traffico di automobili registrato in galleria, in carreggiata Sud

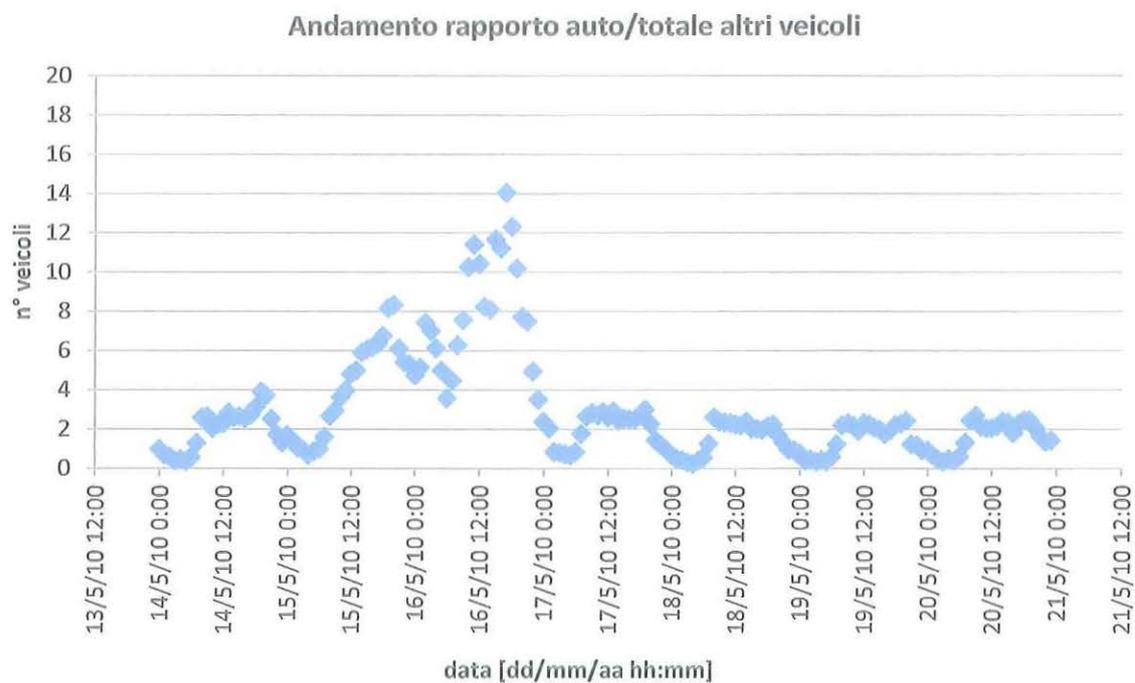


Fig. 2.16 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale altri veicoli, galleria, in carreggiata Sud

## 2.9 APPENDICE 4 - Analisi campionamenti di aria

Si riportano, in questa sezione, in maniera più diffusa, i dati relativi ai campionamenti effettuati in galleria nei giorni:

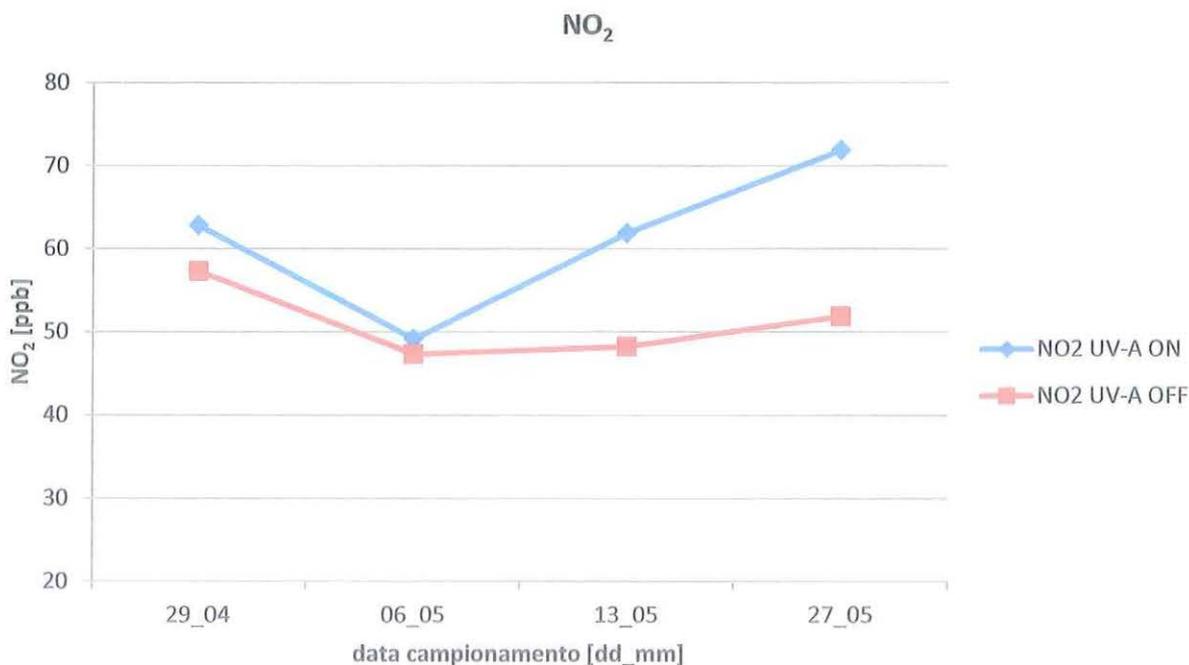
- 29 aprile 2010;
- 6 maggio 2010;
- 13 maggio 2010;
- 27 maggio 2010.

Per ogni campionamento, le analisi hanno interessato le due bombole con aria prelevata nelle due gallerie. L'una, contrassegnata con la sigla "UV-A ON", è relativa alla galleria della carreggiata Nord, galleria illuminata da luce nel campo degli UV-A, l'altra, con sigla "UV-A OFF", è relativa alla carreggiata Sud, galleria illuminata in modo tradizionale.

**Andamento e variazioni percentuali dei valori di NO<sub>2</sub> (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. NO <sub>2</sub> [%]	8,70	3,70	22,06	27,85

Tab. 2.11 – Variazione percentuale tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

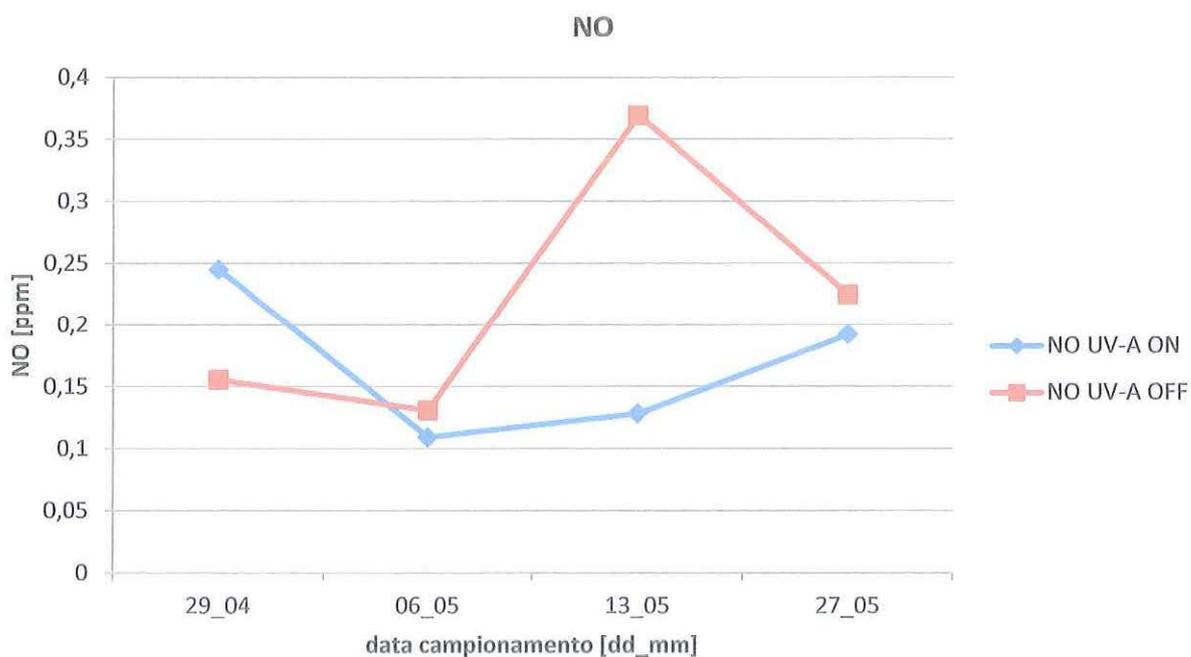


Graf. 2.17 – Sovrapposizione valori di NO<sub>2</sub> tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento dei valori di NO (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
NO [ppm] UV-A ON	0,24479	0,10920	0,12831	0,19201
NO [ppm] UV-A OFF	0,15561	0,13100	0,36946	0,22477

*Tab. 2.12 – Valori di NO in condizioni di lampade UV-A accese e spente*

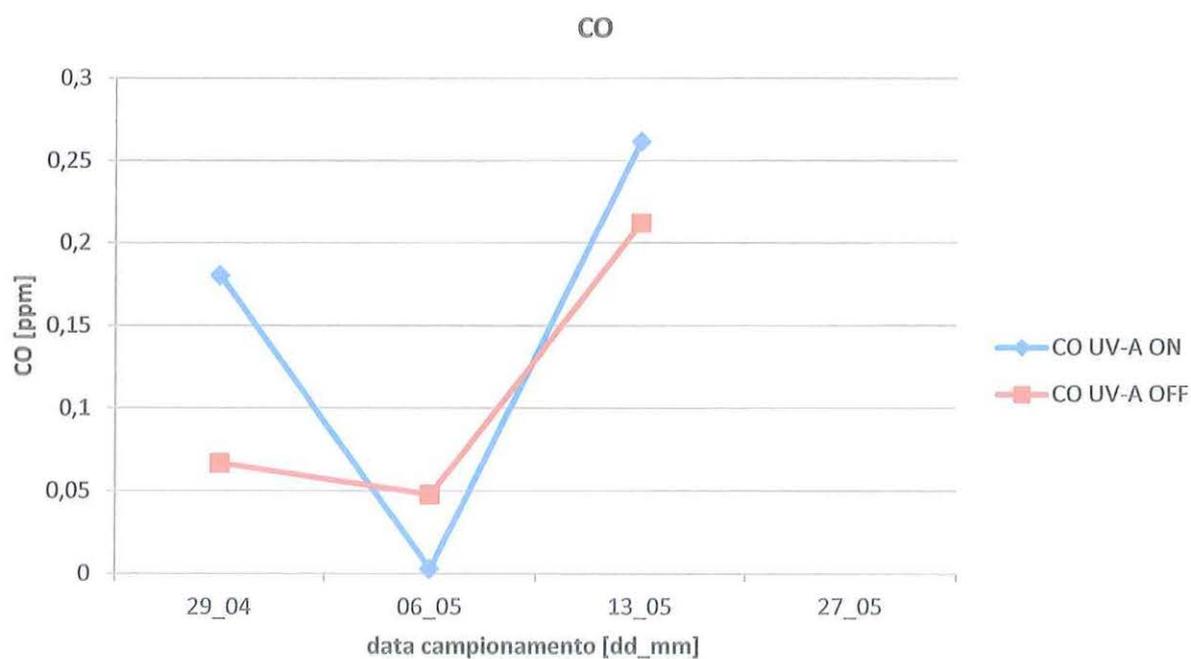


*Graf. 2.18 - Sovrapposizione valori di NO tra condizioni di lampade UV-A accese e spente*

**Andamento dei valori di CO (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
CO [ppm] UV-A ON	0,1801	0,0030	0,2616	8,7275
CO [ppm] UV-A OFF	0,0669	0,0479	0,2122	8,8992

Tab. 2.13 - Valori di CO in condizioni di lampade UV-A accese e spente

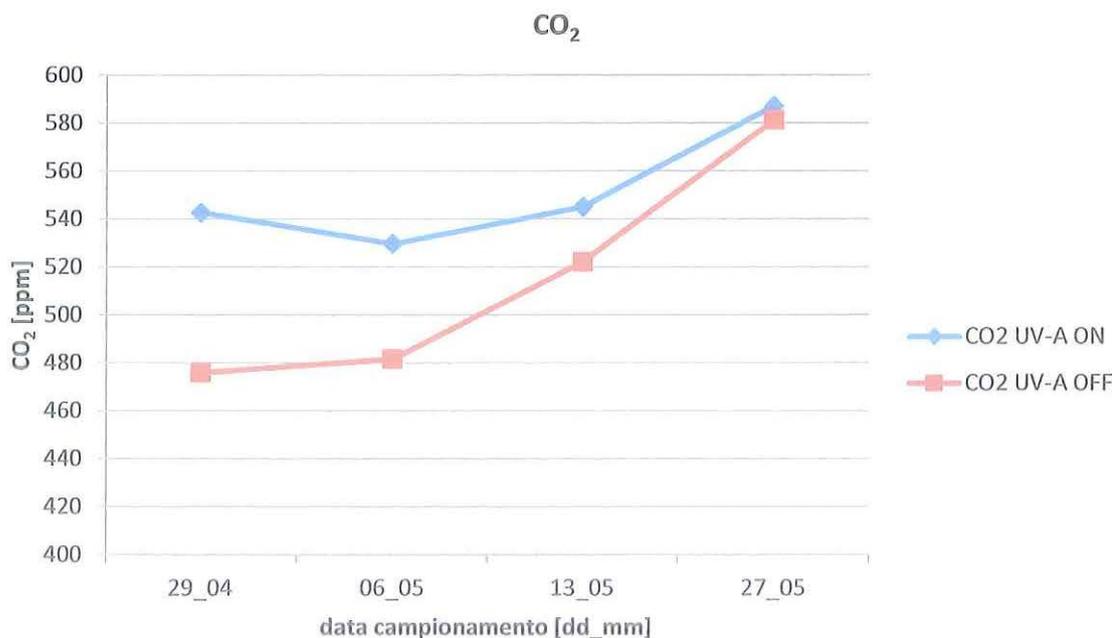


Graf. 2.19 - Sovrapposizione valori di CO tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento e variazioni percentuali dei valori di CO<sub>2</sub> (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. CO <sub>2</sub> [%]	12,30	9,07	4,19	0,98
UV-A ON	542,611	529,667	545,000	587,000
UV-A OFF	475,875	481,600	522,170	581,250
AMBIENTE	444,583	493,889	438,880	480,750

Tab. 2.14 - Valori di CO<sub>2</sub> in condizioni di lampade UV-A accese e spente (variazione UV-A ON in riferimento ad UV-A OFF)

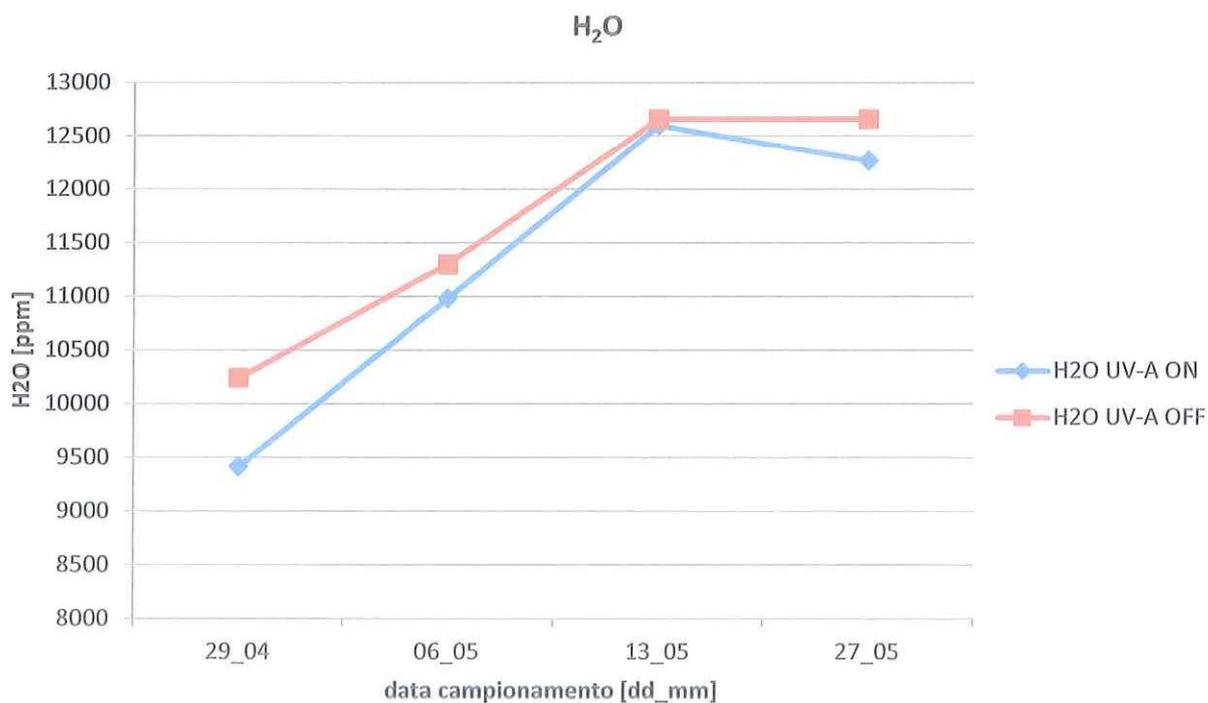


Graf. 2.20 - Sovrapposizione valori di CO<sub>2</sub> tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento e variazioni percentuali dei valori di H<sub>2</sub>O (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
var. H <sub>2</sub> O [%]	-8,78	-2,94	-0,46	-3,23
UV-A ON	9412	10978	12600	12263
UV-A OFF	10238	11300	12658	12658
AMBIENTE	9520	12711	12213	14638

Tab. 2.15 - Valori di H<sub>2</sub>O in condizioni di lampade UV-A accese e spente (variazione UV-A ON in riferimento ad UV-A OFF)

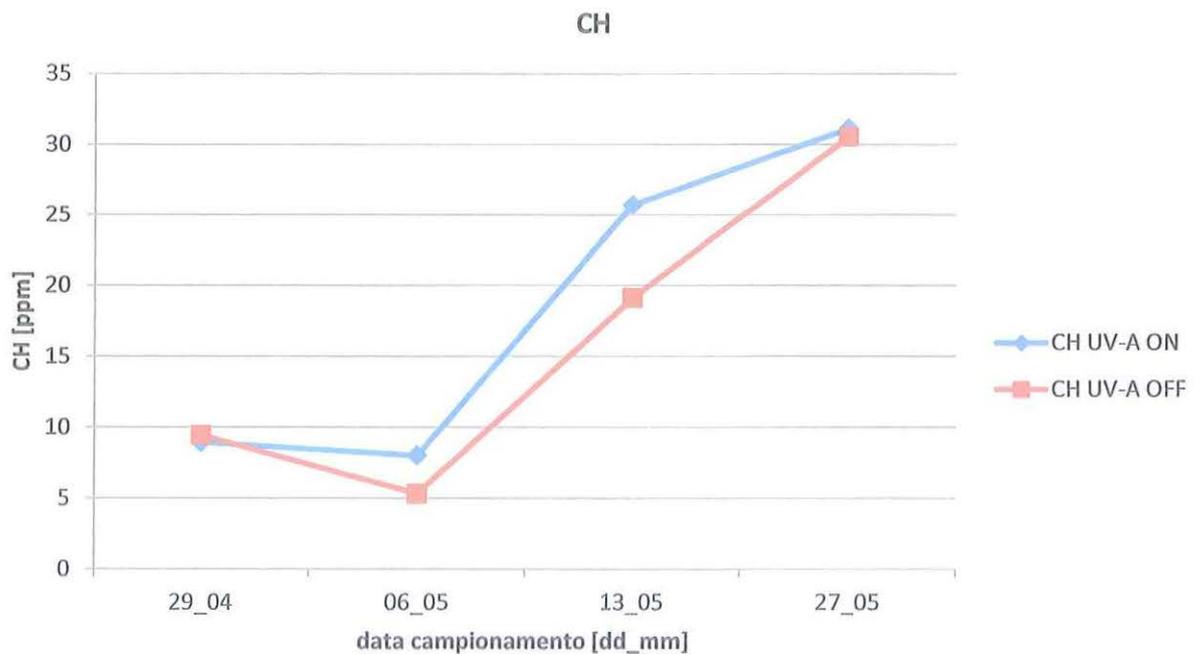


Graf. 2.21 - Sovrapposizione valori di H<sub>2</sub>O tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

**Andamento dei valori di CH (UV-A ON ÷ UV-A OFF)**

	29 aprile	6 maggio	13 maggio	27 maggio
CH [ppm] UV-A ON	8,950	7,999	25,730	31,138
CH [ppm] UV-A OFF	9,463	5,329	19,110	30,550

Tab. 2.16 - Valori di CH in condizioni di lampade UV-A accese e spente



Graf. 2.22 - Sovrapposizione valori di CH tra condizioni di lampade UV-A accese e spente

## Capitolo 3

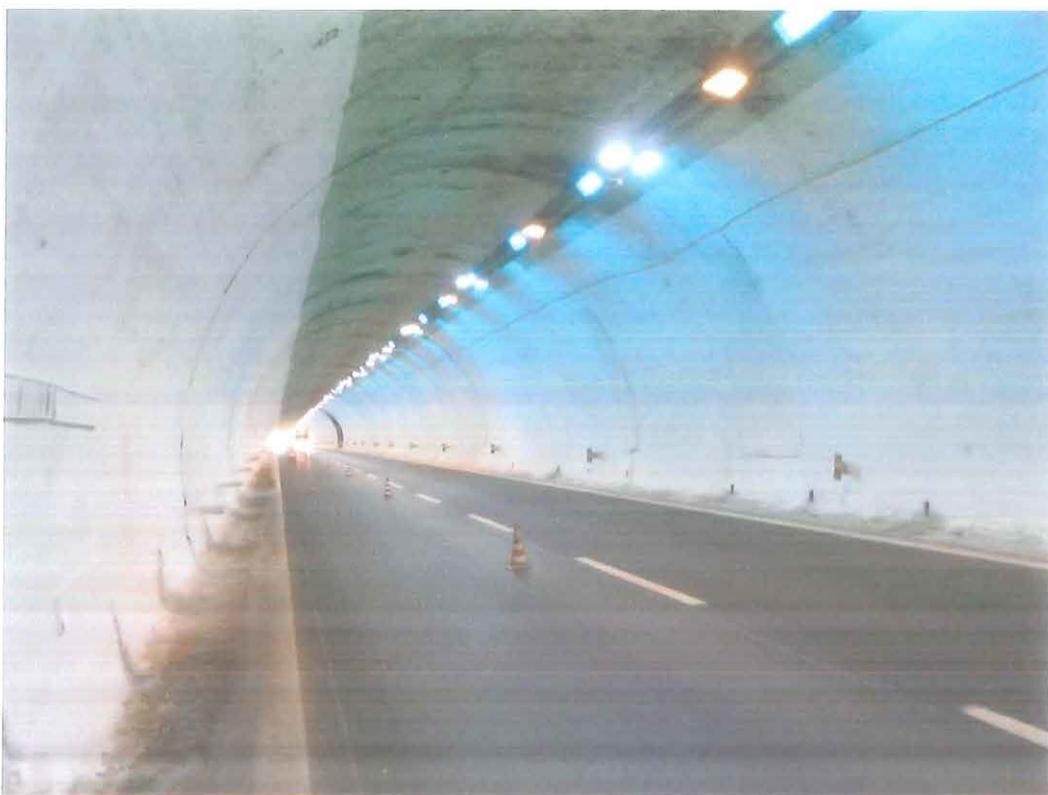
### Applicazione n° 2

#### Pittura su superfici interne della galleria “del Cavallo”

Conclusa la campagna di indagine relativa alla prima applicazione, si è proceduto ai lavori che hanno previsto l'adeguamento della linea d'illuminazione UV-A.

Stabilito che la priorità è illuminare le superfici della galleria, trascurando, in questa fase, eventuali sperimentazioni sulla pavimentazione stradale, le due linee di lampade UV-A sono state accorpate alla canaletta sospesa del nuovo impianto di illuminazione a led ed orientate direttamente verso le pareti.

In occasione di queste attività, la galleria è stata anche oggetto di lavori di manutenzione e di pulizia delle superfici, al fine di applicare la nuova pittura fotocatalitica.



*Fig. 3.1 – Galleria nord, pittura fotocatalitica della 2° fase applicata*

Permanendo gli stessi obiettivi d'indagine della precedente campagna, alcune nuove tecniche sono state affiancate a quelle già adottate in precedenza. In particolare, sono stati pianificati i campionamenti di aria, attraverso l'impiego di bombole in depressione, ed è stata prevista l'installazione di pannelli su cui posizionare campioni asportabili di superficie della galleria (trattati come la superficie della galleria).

Durante le operazioni di pulizia e applicazione della nuova pittura, sono stati installati tre pannelli in grado di ospitare ciascuno dieci o venti campioni "tessera" rettangolari allo scopo di effettuare prelievi di vere porzioni di superficie (trattata ed esposta ai gas presenti in galleria come il resto delle pareti) da analizzare in laboratorio.

Alcuni campioni "tessera" sono stati fissati al pannello tramite una vite prima dell'applicazione della pittura, altri, preparati in precedenza in laboratorio, sono stati applicati ai pannelli prima della riapertura al traffico della galleria.

I campioni "tessera" sono costituiti da un supporto in PVC o in legno, di dimensioni 16x12,5 cm, preparati in laboratorio ed idonei ad essere trattati con la pittura applicata sulle superfici della galleria.

Il pannello installato a differente altezza dal manto stradale ha consentito di valutare l'influenza sia della distanza dalla sorgente illuminante sia della differente esposizione della superficie.

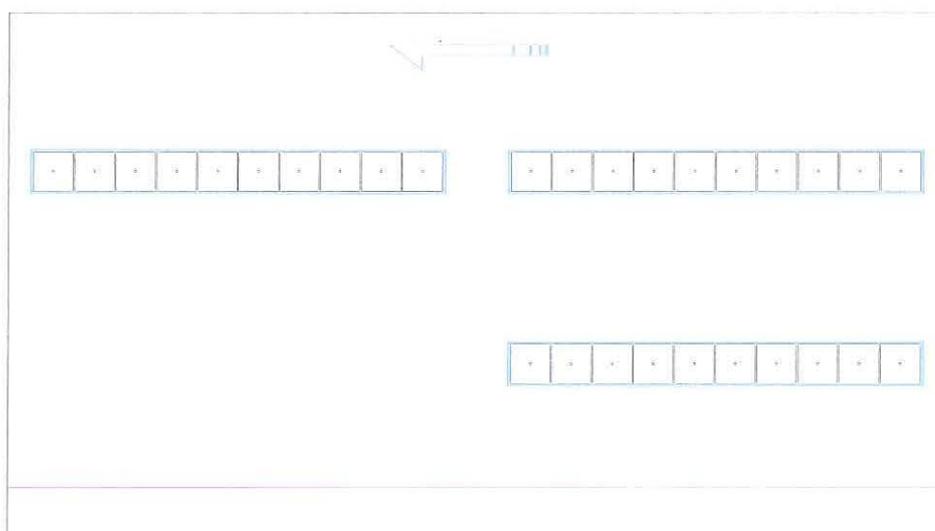


Fig. 3.2 – Schema dei pannelli affissi all'interno della galleria

I due diversi tipi di materiale (PVC e legno) utilizzati per i supporti hanno permesso di valutare l'incidenza della permeabilità all'acqua del supporto stesso. Questa scelta è stata operata dopo aver rilevato affioramenti non trascurabili di acqua sulla superficie interna della galleria e percolazioni di acqua attraverso la calotta. La presenza di acqua in quantità notevole, in particolare quando prossima alla saturazione, può costituire un fattore inibente del processo fotocatalitico. Ad ogni sopralluogo in cui sono stati prelevati dei campioni si è proceduto a rimpiazzare quelle asportate con nuove "tessere" che risulteranno essere campioni "parziali", ovvero esposti per intervalli brevi, non cumulativi. La storia del singolo campione è considerata acquisita nel tempo che intercorre tra un prelievo ed il successivo. In questo modo è possibile modulare la scelta dei campioni in funzione delle caratteristiche su cui approfondire lo studio. Sono stati alternati campioni realizzati con e senza primer, con diverse miscele e campioni "bianco", senza biossido di

titanio. I campioni che sono stati installati sui pannelli sono elencati e descritti nella tabella riportata in appendice a questo capitolo.

Lo stesso tipo di studio è stato approntato anche nella carreggiata Sud, non trattata con la vernice fotocatalitica. In completa analogia ai pannelli della galleria Nord, sono stati installati altri due pannelli con lo scopo di avere dei campioni esposti ad un ambiente senza illuminazione UV-A e senza materiali fotocatalitici applicati sulle pareti.

I campioni prelevati di volta in volta dai pannelli sono stati sottoposti alle prove di laboratorio secondo la normativa UNI 11247.

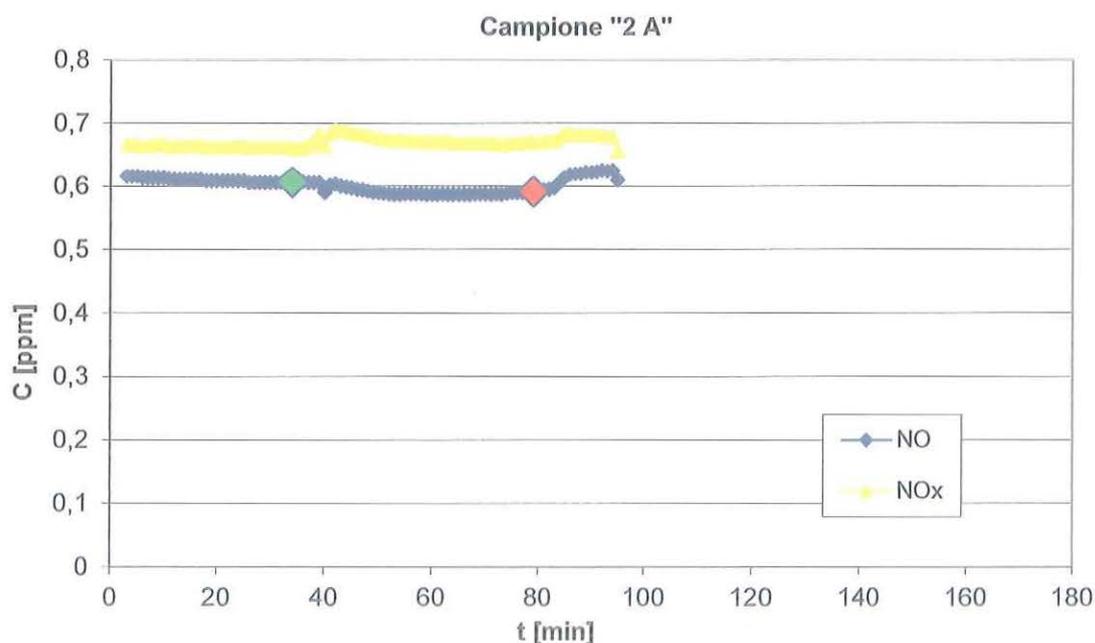
Nel paragrafo seguente sono riportati alcuni test eseguiti su campioni esposti e non esposti in galleria.

### 3.1 Prove di abbattimento di $\text{NO}_x$

#### Campioni pittura + polimero

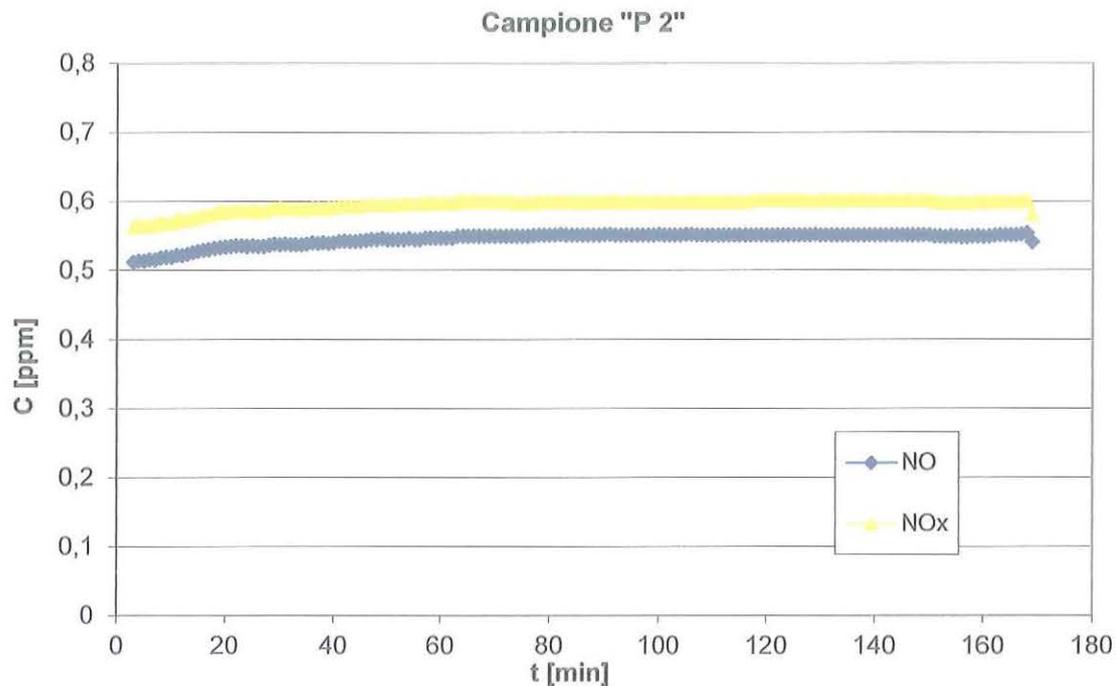
**Campione "2A":** supporto PVC, verniciato da *Autostrade*, esposto in galleria, tunnel Nord, pannello alto, dal 15/9/2011 al 12/10/2011.

Prova del 14/10/2011.



Graf. 3.1 - Analisi  $\text{NO}_x$ , Curve NO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$

**Campione "P2":** supporto PVC, verniciato in laboratorio il 15/9. Non esposto.  
Prova del 28/9/2011.

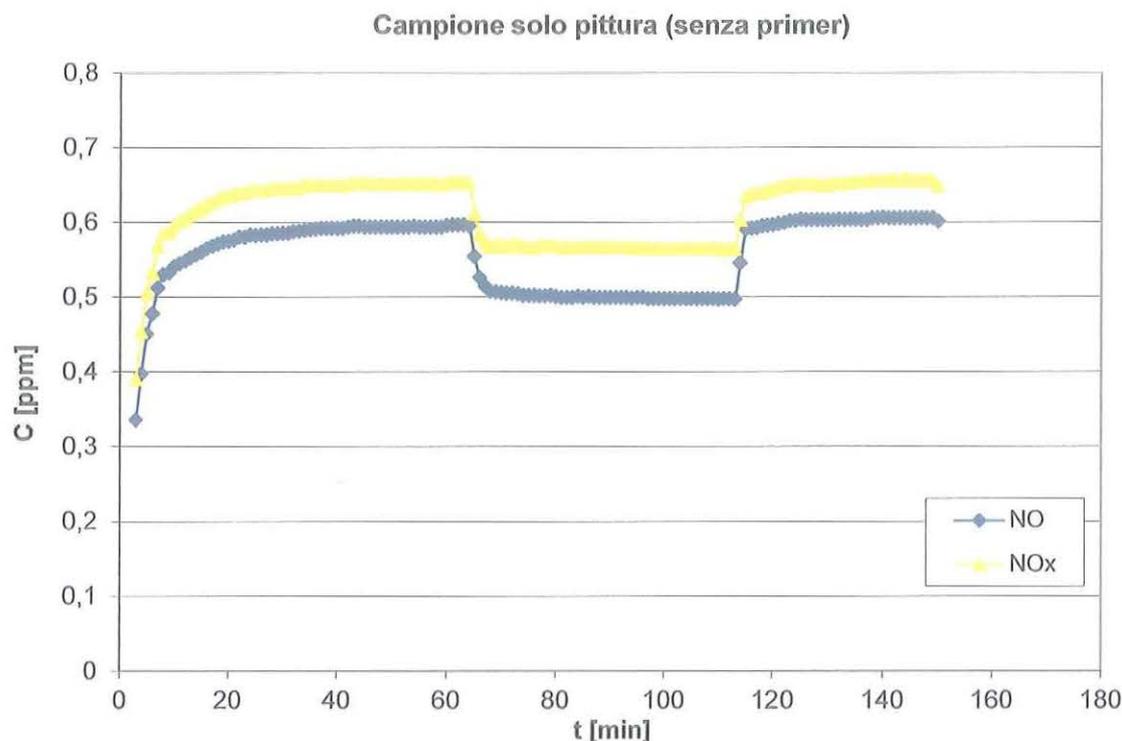


Graf. 3.2 - Analisi NO<sub>x</sub>. Curve NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>

### Campioni vernice senza polimero

**Campione "4A":** supporto PVC, verniciato in laboratorio il 28/10 (10 vernice + (4 + 2) acqua). Non esposto.

Prova del 9/11/2011.



Graf. 3.3 - Analisi  $NO_x$ . Curve NO,  $NO_x$ ,  $NO_2$

Dalle prove eseguite è emerso come il materiale impiegato, anche nei campioni preparati in, manifesti limitate (pressoché nulle) capacità di abbattimento di  $NO_x$ .

A seguito dei numerosi e ripetuti riscontri negativi, sia sui campioni prelevati dalla galleria che su quelli preparati in laboratorio, si è cercato di risalire alle cause del fenomeno.

Nel corso di un incontro con il fornitore sono stati valutati i possibili errori compiuti nella preparazione della pittura e/o nell'uso inadatto dei componenti.

Verifiche condotte nel laboratorio dell'Università Politecnica della Marche hanno indicato nel polimero abbinato alla pittura il principale responsabile della inefficienza riscontrata.

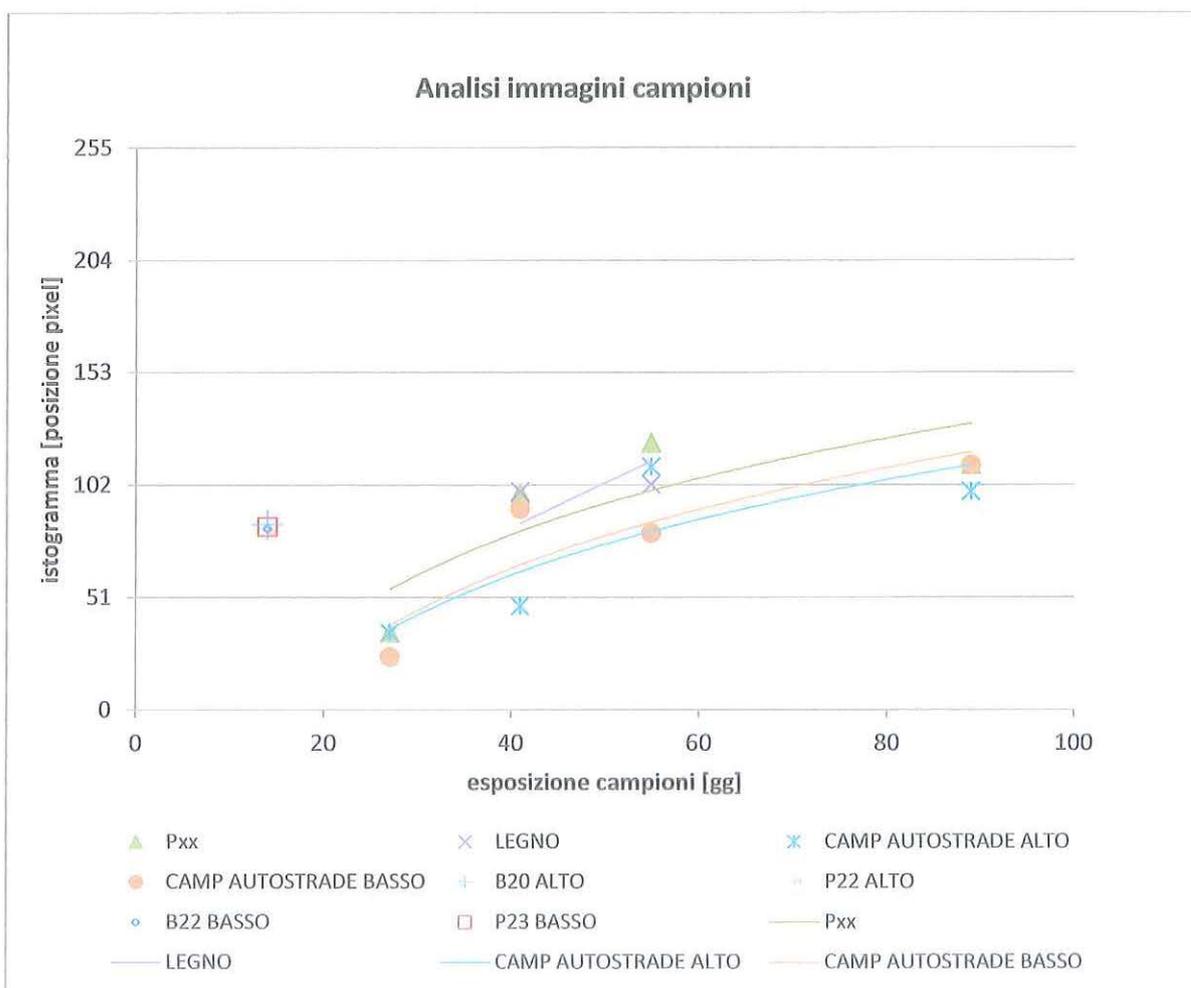
Accertata la totale assenza dell'attività fotocatalitica del prodotto applicato in galleria sono state sospese tutte le attività di monitoraggio in attesa di procedere ad un nuovo rivestimento delle pareti con un altro materiale.

### 3.2 Analisi delle immagini dei campioni esposti in galleria

Nell'ambito di questa campagna di indagine è stata messa a punto una procedura di analisi per immagini utile per la valutazione della velocità di accumulo dello "sporco" sulle pareti della galleria.

Tra le tecniche possibili, ci si è avvalsi del viraggio di colore dei campioni, secondo l'ipotesi che se una superficie risulta attiva tenderà a mantenere più a lungo la propria colorazione, in quanto meno soggetta a deterioramento superficiale o al formarsi di una patina superficiale coprente.

Analizzando le riprese fotografiche, è stato associato ad ogni campione un punteggio che descrive il grado di bianco della superficie. Comparando questo punteggio tra campioni con differente età, è stato quantificato l'andamento nel tempo della conservazione del colore. Questa tecnica, assieme ad altre attuabili, rende possibile correlare lo stato di conservazione superficiale con l'efficienza fotocatalitica, misurata secondo la norma.



Graf. 3.4 – Analisi per immagini dei campioni

Dall'analisi del grafico si può notare come si possa registrare una veloce tendenza a sporcarsi del materiale. Dopo circa 60 giorni, arriva ad una situazione di pressoché saturazione. Alcune delle immagini sulle quali ci si è basati nell'elaborazione sono illustrate qui di seguito.



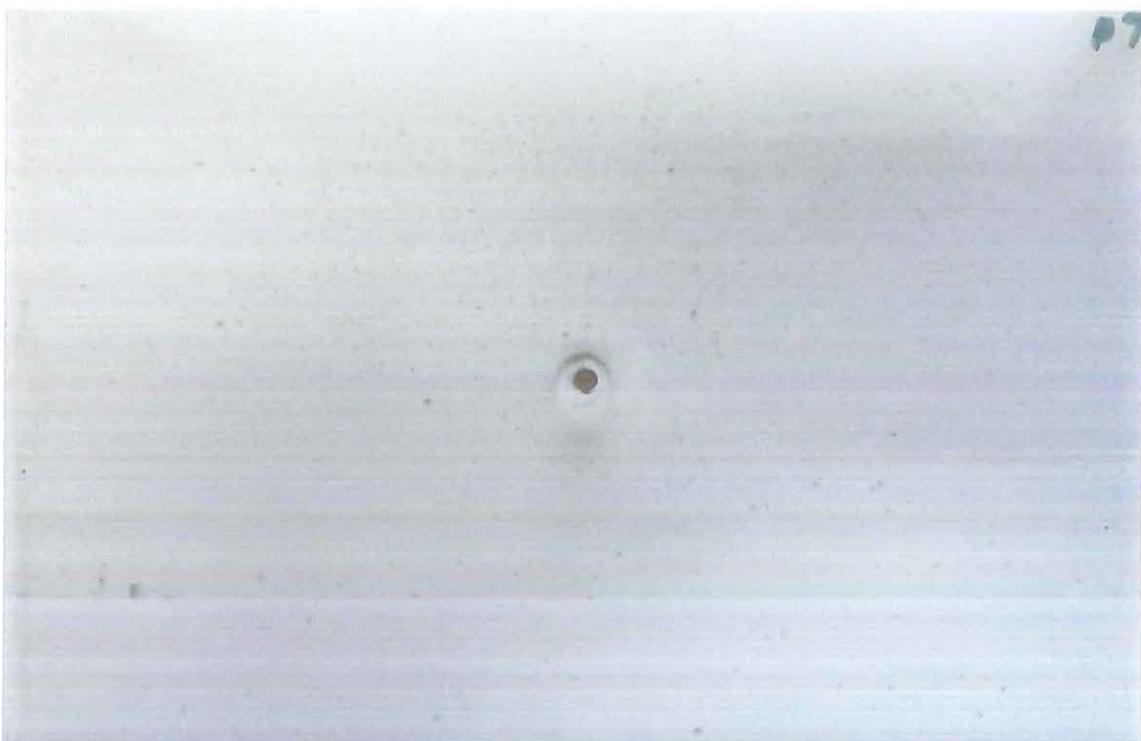
*Fig. 3.3 – Immagine del campione P23. Tunnel Sud, pannello basso, 14 giorni di esposizione, supporto PVC, pitturato in laboratorio*



*Fig. 3.4 - Tunnel Nord, pannello alto, 27 giorni di esposizione, supporto PVC, pitturato in situ*



*Fig. 3.5 - Tunnel Nord, pannello alto, 55 giorni di esposizione, supporto PVC, pitturato in situ*



*Fig. 3.6 - Tunnel Nord, pannello alto, 89 giorni di esposizione, supporto PVC, pitturato in laboratorio*

### 3.3 Analisi dei campionamenti di aria

In questo paragrafo si illustrano i risultati ottenuti sui campioni di aria di galleria prelevati tramite bombole in depressione, durante la percorrenza a velocità costante e a distanza da veicoli in transito.

Il campionamento con le bombole è stato effettuato sia in direzione Nord che in direzione Sud, per un confronto tra una carreggiata e l'altra. I campioni sono stati sottoposti ad analisi di CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, composti organici volatili (CH) e NO<sub>x</sub>.

Data campionamento	Tunnel Nord	Tunnel Sud	Val. rif. [ppm]	Tunnel Nord		Tunnel Sud		Val. rif. [ppm]	NOTE meteo
	CO <sub>2</sub> [ppm]	CO <sub>2</sub> [ppm]		H <sub>2</sub> O [ppm]	T satur. [°C]	H <sub>2</sub> O [ppm]	T satur. [°C]		
12÷13 ott 2011	523,33	634,14	446,60	12183	14,0	14029	17,0	16140	sereno
17÷18 ott 2011	523,63	547,43	465,00	8178	8,0	8659	9,5	10177	sereno
26÷27 ott 2011	646,14	490,60	460,40	12843	15,0	12860	15,0	13240	pioggia
14÷15 nov 2011	607,33	535,71	507,86	7725	7,0	7520	6,5	9617	sereno
16÷17 nov 2011	525,29	537,83	482,17	7270	6,0	7987	8,0	8978	sereno
17÷18 nov 2011	528,20	611,75	478,17	7984	8,0	9119	9,5	9417	sereno
29÷30 nov 2011	532,64	635,13	507,63	8051	8,0	8218	8,0	9191	sereno/nebbia
5÷6 dic 2011	472,50	603,86	500,88	9698	11,0	9716	11,0	9959	nuvoloso
13÷14 dic 2011	594,29	617,50	506,14	8029	8,0	9027	9,5	8586	sereno/nuvoloso
15÷16 dic 2011	491,82	530,14	471,00	7446	6,5	7173	6,0	8943	sereno
20÷21 dic 2011	486,86	846,17	474,63	4487	0,0	6190	4,0	5141	sereno

Tab. 3.1 - Misure dai campionamenti di aria, analizzati con strumento Bruël&Kjær®

**Strumentazione di laboratorio  $NO_x$  analyzer Rancon Instruments**

Data campionamento	galleria NORD		Galleria SUD	
	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppb]	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppb]
12 e 13 ott 2011	0,374	32,94	1,042	31,11
17 e 18 ott 2011	0,436	43,05	0,719	28,37
26 e 27 ott 2011	0,781	64,97	0,307	53,99
14 e 15 nov 2011	0,780	27,45	0,477	30,20
16 e 17 nov 2011	0,464	44,84	0,548	46,67
17 e 18 nov 2011	0,419	26,54	0,473	37,52
29 e 30 nov 2011	-	-	-	-
5 e 6 dic 2011	0,274	28,37	0,131	30,20
13 e 14 dic 2011	0,662	29,28	0,697	94,25
15 e 16 dic 2011	0,447	27,45	-	-
20 e 21 dic 2011	0,378	27,45	0,168	28,37

Tab. 3.2 - Tabella valori di NO e NO<sub>2</sub> da campionamenti aria

### **3.4 Valutazione della seconda applicazione**

L'aspetto determinante di questa seconda applicazione è stata certamente la mancanza di attività fotocatalitica a causa delle modalità operative adottate.

Dalle verifiche eseguite in laboratorio il primer, impiegato in aggiunta alla pittura fotocatalitica, si è rivelato inibente del processo fotocatalitico. Lo stesso prodotto, su campioni preparati escludendo il primer, ha presentato valori ben misurabili.

L'inefficacia del prodotto ha fatto perdere di interesse anche i dati ottenuti dai campionamenti di aria.

Si è ritenuto pertanto necessario procedere all'applicazione di un nuovo materiale a diversa formulazione. Fra i prodotti commerciali disponibili è stato scelto un nuovo formulato, non più a base pittura ma rasante, in quanto accreditato di una maggiore efficacia.

### 3.5 APPENDICE 1 – Legenda dei campioni

Prodotti applicati su supporto tessere in PVC o legno, 12,5x18,5 cm

sigla	supporto	preparazione	ambiente e periodo di esposizione
<b>Campioni + PRIMER*, verniciati in lab, Strade il 15/9</b>			
<b>P1</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 12/10 pannello alto, t. NORD
<b>P3</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 12/10 pannello alto, t. NORD
<b>P4</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 12/10 pannello alto, t. NORD
<b>P5</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	Non esposto
<b>P6</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 9/11 pannello alto, t. NORD
<b>P8</b>	PVC	Vernic. in lab, strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	in t. SUD, pannello basso, dal 9/11, Ancora esposto
<b>Campioni verniciati in galleria, direttamente in cantiere</b>			
<b>5B</b> (originale 5Basso)	PVC	Vernic. in cantiere	dal 15/9 al 9/11 pannello basso, t. NORD
<b>3A</b> (originale 3Alto)	PVC	Vernic. in cantiere	dal 15/9 al 26/10 pannello alto, t. NORD
<b>4B</b> (originale 4Basso)	PVC	Vernic. in cantiere	dal 15/9 al 26/10 pannello basso, t. NORD
<b>P2</b> (originale 2Alto)	PVC	Vernic. in cantiere Pitt. fotocat. + PRIMER* 3 mani	dal 15/9 al 12/10 pannello alto, t. NORD
<b>1B</b> (originale 1Basso)	PVC	Vernic. in cantiere	dal 15/9 al 12/10 pannello basso, t. NORD
<b>6A</b> (originale 6Alto)	PVC	Vernic. in cantiere	dal 15/9 al 9/11 pannello alto, t. NORD
<b>Pittura fotocatal.</b>	-	Vernice in polvere	quantità circa equivalente

			all'asportato dai campioni
<b>Campioni + PRIMER*, verniciati in lab. Strade il 15/9</b>			
L1	Legno (compensato betulla)	Vernic. in lab. strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 26/10 pannello alto, t. NORD
L2	Legno (compensato betulla)	Vernic. in lab. strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 15/9 al 9/11 pannello alto, t. NORD
L6	Legno (compensato betulla)	Vernic. in lab. strade Pitt. fotocat. + PRIMER* unica mano	dal 26/10 pannello alto, t. NORD ANCORA IN GALLERIA
<b>Campioni CIMAX + PRIMER*, verniciati in lab, il 25/10</b>			
P20	PVC	Vernic. in lab Pitt. fotocat. + PRIMER* (10 vernice + 6 acqua + 2 primer)	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10, Ancora esposto
P21	PVC	Vernic. in lab Pitt. fotocat. + PRIMER* (10 vernice + 6 acqua + 2 primer)	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10, Ancora esposto
P22	PVC	Vernic. in lab Pitt. fotocat. + PRIMER* (10 vernice + 6 acqua + 2 primer)	in t. SUD, pannello alto, dal 26/10 al 9/11
P23	PVC	Vernic. in lab Pitt. fotocat. + PRIMER* (10 vernice + 6 acqua + 2 primer)	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10 al 9/11
<b>Campioni "bianchi", verniciati in lab, il 25/10</b>			
B20	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. SUD, pannello alto, dal 26/10 al 9/11
B21	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10, Ancora esposto
B22	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10 al 9/11
B23	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. SUD, pannello basso, dal 26/10, Ancora esposto
<b>Campioni solo Pittura fotocatalitica, verniciati in lab. il 28/10</b>			
FOTOCAT 1A	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat. 10 vernice + (4 + 2) acqua	Non esposto
FOTOCAT 1B	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat. 10 vernice + (4 + 2) acqua	Non esposto
FOTOCAT 2A	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat. 10 vernice + (4 + 2) acqua	Non esposto
FOTOCAT 2B	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat.	Non esposto

		10 vernice + (4 + 2) acqua	
<b>FOTOCAT 4A</b>	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat. 10 vernice + (4 + 2) acqua	Non esposto
<b>FOTOCAT 4B</b>	PVC	Vernic. in lab., Pitt. fotocat. 10 vernice + (4 + 2) acqua	Non esposto
<b>Campioni "bianchi", verniciati in lab. il 4/10</b>			
<b>B1</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 12/10, Ancora esposto
<b>B2</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 12/10, Ancora esposto
<b>B4</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 26/10, Ancora esposto
<b>B5</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 12/10, Ancora esposto
<b>B6</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello basso, dal 12/10, Ancora esposto
<b>B7</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 26/10, Ancora esposto
<b>B8</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello basso, dal 26/10, Ancora esposto
<b>B9</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	in t. NORD, pannello alto, dal 9/11, Ancora esposto
<b>B10</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	Non esposto
<b>B11</b>	PVC	Idropittura bianca (no TiO <sub>2</sub> )	Non esposto

(\*) polimero, fornito al laboratorio in bottiglia, impiegato nell'applicazione della vernice nella prima mano.

## Capitolo 4

### Applicazione n° 3

### Applicazione di un rasante fotocatalitico su superfici interne della galleria “del Cavallo”

La sperimentazione sviluppata in questa fase riguarda lo studio della fotoattività del terzo materiale impiegato, un rasante fotocatalitico applicato a spruzzo sulle superfici interne della galleria.

Come già puntualizzato in occasione delle precedenti campagne di indagine, gli ambienti di galleria sono caratterizzati da una propria fluidodinamica in cui incidono soprattutto l'effetto pistone generato dai veicoli transitanti ed il gradiente di temperatura che determina l'umidità relativa.

Le tematiche coinvolte e su cui indagare in uno studio di questo tipo sono molteplici e hanno visto necessaria l'analisi di aspetti quali l'andamento del traffico, per la valutazione delle emissioni da traffico veicolare, i dati meteorologici, le condizioni climatiche locali.

Per questa terza fase, sono stati nuovamente considerati i dati di meteorologici e di traffico, in parte già impiegati per la prima e seconda applicazione. Le elaborazioni sono richiamate nei paragrafi che seguono.

#### 4.1 Metodologia di indagine

La metodologia adottata per il compimento delle operazioni di monitoraggio è stata progettata sulla base delle esperienze maturate in occasione delle precedenti campagne. Nuove tecniche di campionamento sono state affiancate alle precedenti, in ragione della conoscenza acquisita delle singolari condizioni dei due tunnel (carreggiata Nord e carreggiata Sud). Le variazioni che si sono presentate in questa ultima fase sono le modalità di applicazione del materiale fotocatalitico, il sistema di illuminazione sia tradizionale sia in grado di attivare il processo di fotocatalisi, le condizioni meteorologiche, il traffico veicolare.

Quali campionatori istantanei sono state impiegate bombole in metallo con le quali si è proceduto a campionare per aspirazione un volume di aria di circa 1 litro in un punto centrale del tunnel. Questa metodologia di campionamento è stata attuata in entrambe le canne della galleria. I vantaggi offerti da questo tipo di prelievi risiedono nella sostanziale costanza delle condizioni meteorologiche, in quanto eseguiti contemporaneamente. Resta, invece, la variabile dovuta al traffico che potrebbe essere sensibilmente diverso, anche se di essa si è tenuto conto.

Le analisi atte a rilevare e quantificare la presenza di inquinanti catturati su tessuto filtrante e in bombola sono state effettuate entro le due ore dai prelievi, al massimo dodici, nei casi di campionamento in notturna.

L'installazione dei pannelli dotati di tessere removibili, attraverso cui prelevare porzioni di superficie della galleria ne consente la verifica al trascorrere del tempo.

In occasione dell'applicazione del rasante sui piedritti e sulla volta è stata svolta anche un'attività di monitoraggio in continuo con sensori misuratori di polveri a controllo remoto.

## 4.2 Campagna di indagine

La problematica che si pone, dovendo indagare su di un tunnel stradale, è isolare e selezionare le variabili di processo, comprendere le condizioni operative, gli aspetti che hanno influenza sul processo e discernere i parametri che governano la fenomenologia dell'area di studio.

La metodologia elaborata e messa a punto in occasione di questa campagna sperimentale ha previsto l'asportazione di campioni "tessera" rappresentativi della superficie dei piedritti e della volta, a prefissati intervalli di tempo.



*Fig. 4.1 – Galleria con rasante fotocatalitico ed illuminazione supplementare UV-A*

Il criterio scelto per il controllo dell'effettiva efficacia in atto è stato individuato nella valutazione della capacità del rasante applicato di attivare il processo di fotocatalisi. A questa misura si è aggiunto uno studio dell'analisi per immagini delle superfici prelevate.

## 4.3 Dati meteorologici

Oltre ai dati riguardanti i giorni di pioggia, per la valutazione dei campionamenti singoli, maggiore interesse deriva dal regime di venti che insiste sulla zona, in quanto ciò influisce notevolmente sulle correnti interne al tunnel.

Le osservazioni hanno mostrato che, in un giorno di tempo stabile, in condizioni di rimescolamento, l'area è interessata da rotazioni di venti dovute all'instaurarsi della cella avveviva con tipiche brezze di mare e di terra.

Se si considera l'esposizione della galleria, si osserva che i venti prevalenti persistono maggiormente in direzione contraria al flusso in carreggiata Nord, favorendo, in questo modo, una sorta di effetto tappo che determina un'amplificazione della concentrazione di inquinanti.

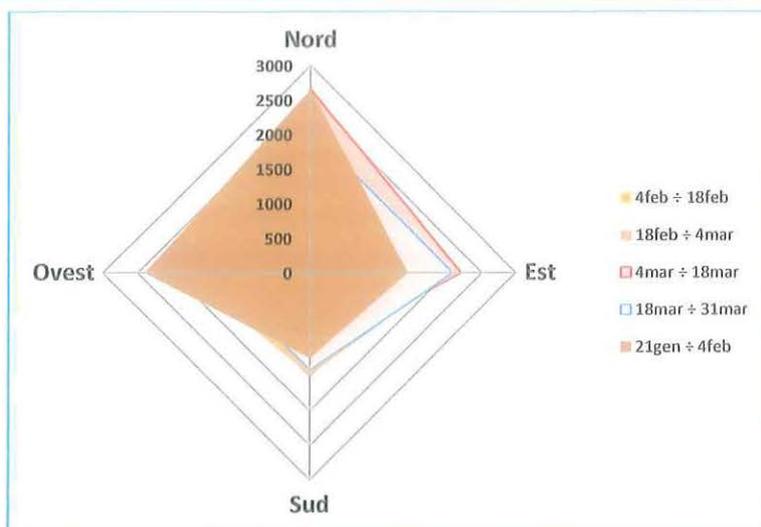
Si riportano le osservazioni raccolte durante la prima metà dell'anno (2010), condizioni che sono rappresentative dell'esposizione dell'infrastruttura.

Nella tabella è indicata la direzione del vento. Ad ognuno dei periodi di investigazione è associato un valore, quantificazione adimensionale della ricorrenza nel tempo del vento proveniente da quella direzione, con l'approssimazione assunta di distinguere quattro quadranti in totale.

Periodo	Giorni	Analisi dei dati Nord, Est		Analisi dei dati Nord, Ovest	
		Nord-Ovest	Sud-Est	Nord-Est	Sud-Ovest
21 Gen ÷ 4 Feb	15	1238		257	
4 Feb ÷ 18 Feb	15	1158		387	
18 Feb ÷ 4 Mar	15	316		540	
4 Mar ÷ 18 Mar	15	452		999	
18 Mar ÷ 31 Mar	16		-20	667	
31 Mar ÷ 15 Apr	14	158		506	
15 Apr ÷ 29 Apr	15	418		651	
29 Apr ÷ 13 Mag	15		-345	471	
13 Mag ÷ 21 Mag	8	494		757	

*Tab. 4.1 – Esempio di quantificazione della ricorrenza della direzione del vento*

I dati, incrociati e sovrapposti tra loro evidenziano un sostanziale effetto tappo, come descritto anche in precedenza e ben interpretabile dal grafico seguente.

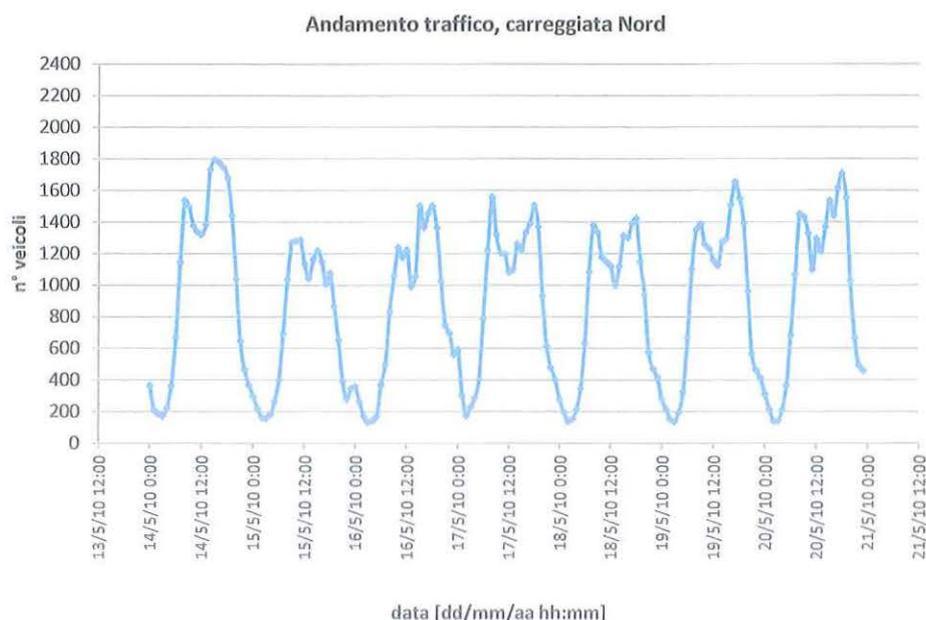


Graf. 4.1 – Quantificazione della ricorrenza della direzione del vento

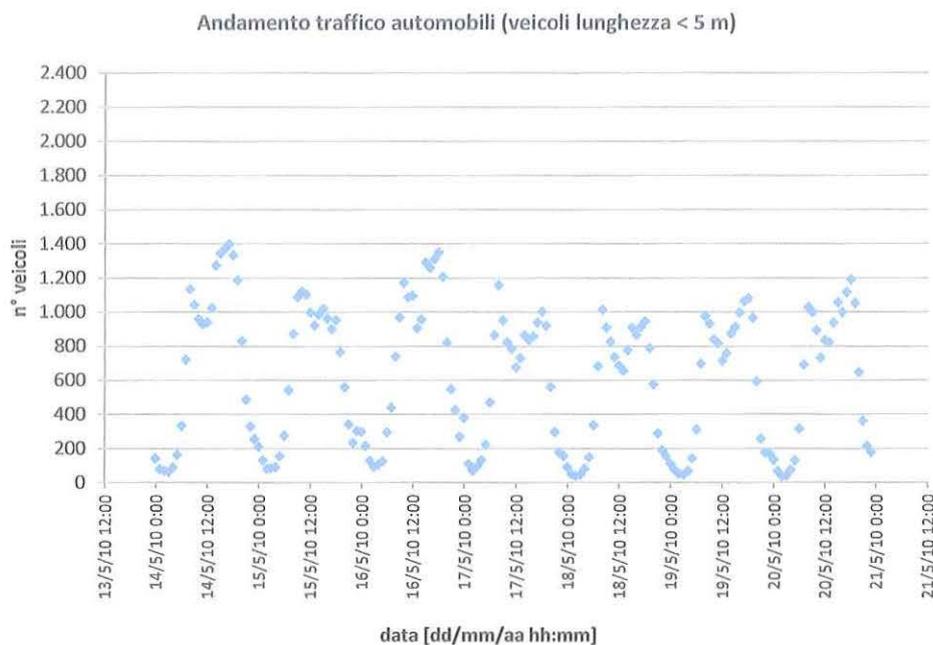
#### 4.4 Dati di traffico

I dati di traffico sono stati forniti da Autostrade per l'Italia. I flussi di traffico, su base oraria e separati per categorie di veicoli, sono stati raggruppati in due principali categorie: veicoli leggeri e pesanti, scegliendo come discriminante la lunghezza del veicolo pari a 5 metri.

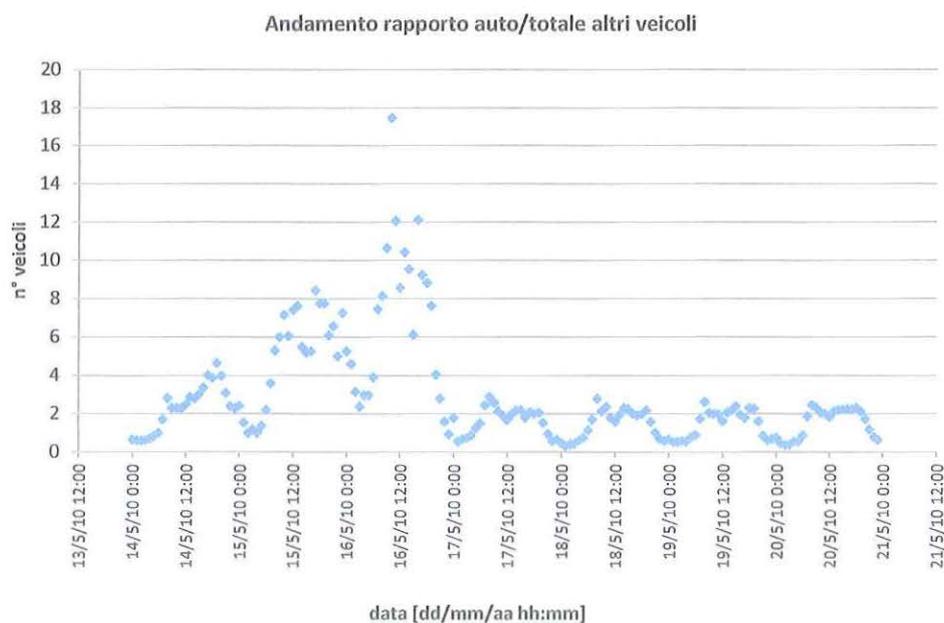
Dai dati riportati nel grafico, per due settimane tipiche prese in considerazione, si deduce che il numero di autoveicoli e di mezzi pesanti sono paragonabili, durante i giorni feriali, mentre, come ci si poteva attendere, considerando anche le normative che bloccano la circolazione dei mezzi pesanti durante la domenica, le automobili sono prevalenti nel fine settimana.



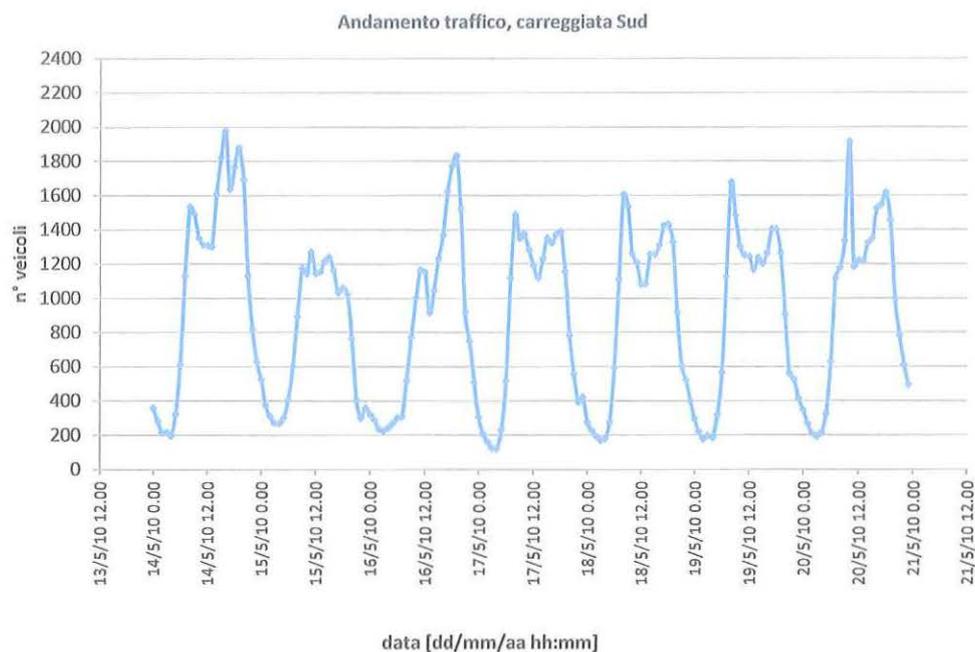
Graf. 4.2 – Andamento del traffico totale registrato in galleria, carreggiata Nord



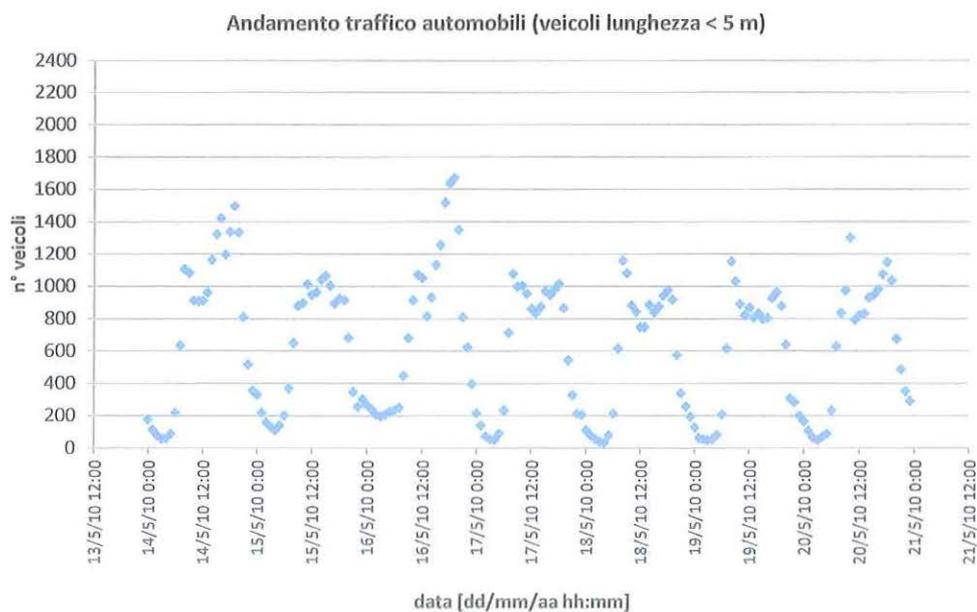
Graf. 4.3 – Andamento del traffico di automobili registrato in galleria, carreggiata Nord



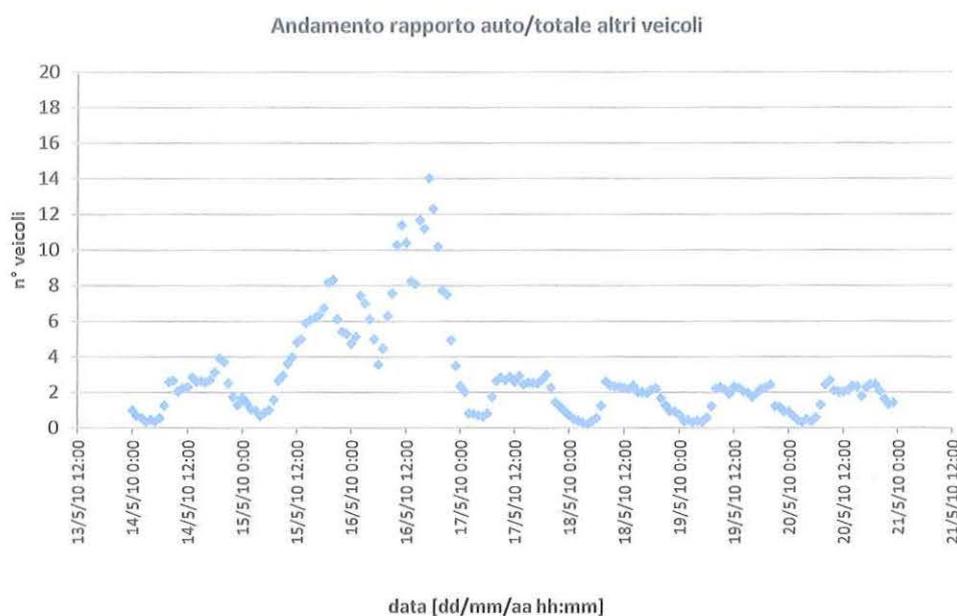
Graf. 4.4 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale veicoli, galleria carreggiata Nord



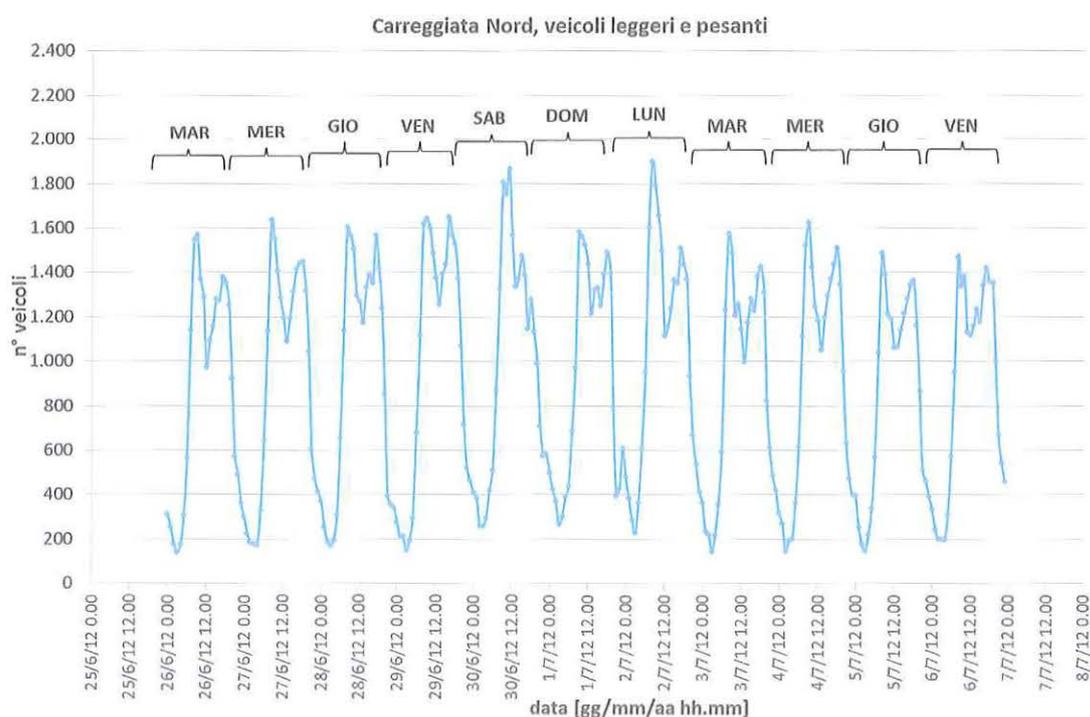
*Graf. 4.5 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale veicoli, galleria carreggiata Sud*



*Graf. 4.6 – Andamento del traffico di automobili registrato in galleria, carreggiata Sud*



*Graf. 4.7 – Andamento del rapporto n° automobili su n° totale veicoli, galleria carreggiata Sud*



*Graf. 4.8 – Andamento del traffico totale registrato in galleria, carreggiata Nord, nel periodo dell'ultima applicazione di materiale fotocatalitico*

#### 4.5 Rasante fotocatalitico: materiale, campionatura di prova ed installazione dei campioni in galleria

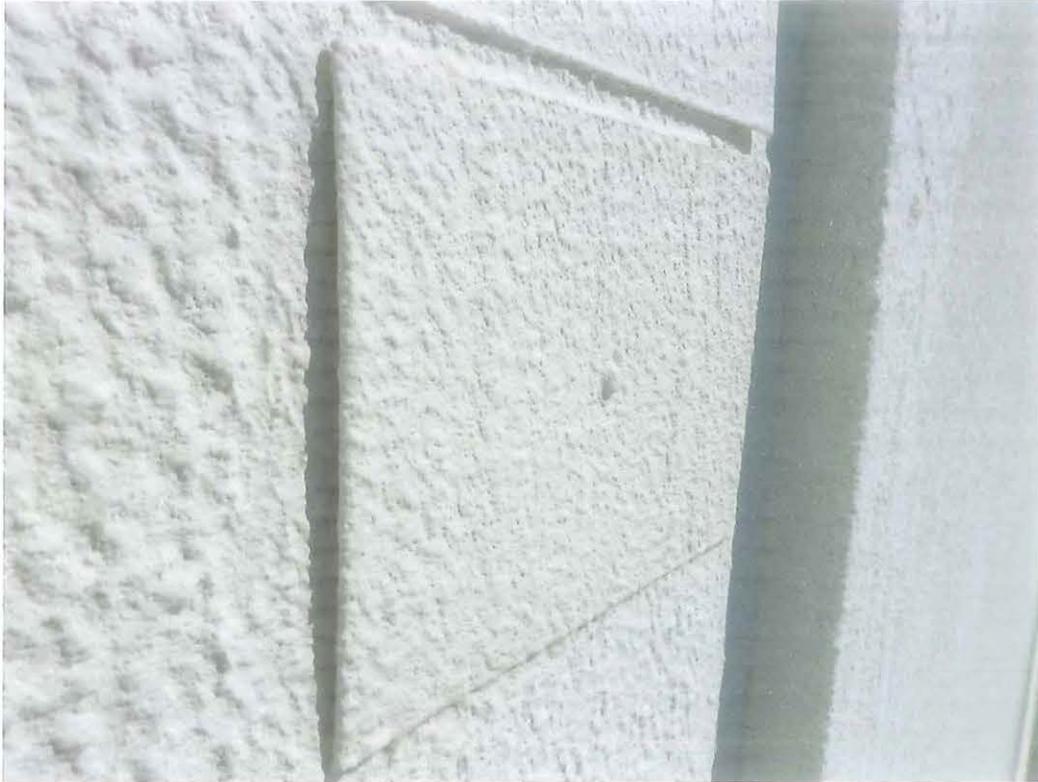
Il materiale scelto nell'ambito di questa applicazione è un rasante costituito da aggregati di dimensioni massime 0,7 mm, un legante cementizio e biossido di titanio.

Il prodotto va miscelato e applicato a spruzzo, servendosi di ugelli in grado di erogare una pressione adeguata e con diametro non inferiore a 6 mm.

L'applicazione è una fase delicata poiché la superficie finale avrà un aspetto imputabile al metodo adottato. Per questo motivo prima di procedere al trattamento della galleria è stata fatta una applicazione di prova su di una parete di un box di servizio esposta ad irraggiamento solare (fig. 4.2). Sulla stesa parete sono stati installati quattro campioni: tessere in legno ed in PVC di dimensioni 12,5x16 cm. I campioni, fissati sulla superficie verticale del pannello prefabbricato del box, sono stati prelevati a ventiquattro ore dall'applicazione e sottoposti a prove in laboratorio di fotocatalisi, venendo così a costituire il "punto zero" della applicazione in galleria.



*Fig. 4.2 – Applicazione di prova del rasante su box di servizio*



*Fig. 4.3 – Campione removibile installato sulla parete del box di servizio*

La scelta di applicare il rasante sia su supporto in legno, sia su supporto in PVC, è essenzialmente dovuta al voler verificare eventuali differenze di comportamento da parte del materiale fotocatalitico in presenza di un materiale impermeabile e di un materiale permeabile all'acqua (traspirante).

In galleria sono stati utilizzati gli stessi pannelli già affissi in occasione della precedente applicazione, a due differenti altezze, rispettivamente 0,80 m e 2,00 m da terra.

Come descritto in precedenza, è stato scelto di posizionare i pannelli a metà distanza tra by-pass e foro d'uscita, lato corsia di marcia lenta, secondo lo schema in figura 4.4.

I prelievi delle tessere, sono avvenuti in occasione di quattro sopralluoghi successivi all'applicazione del materiale.

A distanza di circa un mese dalla messa in opera, sono stati prelevati i primi quattro campioni. Le date successive sono state intervallate alquanto regolarmente di circa trenta giorni, compatibilmente con le esigenze del gestore dell'infrastruttura in quanto ad ogni prelievo era necessario chiudere al traffico la corsia di marcia lenta.

In occasione di ogni sopralluogo sono state effettuate riprese fotografiche per la valutazione dell'accumulo di particelle carboniose principale causa dell'annerimento.

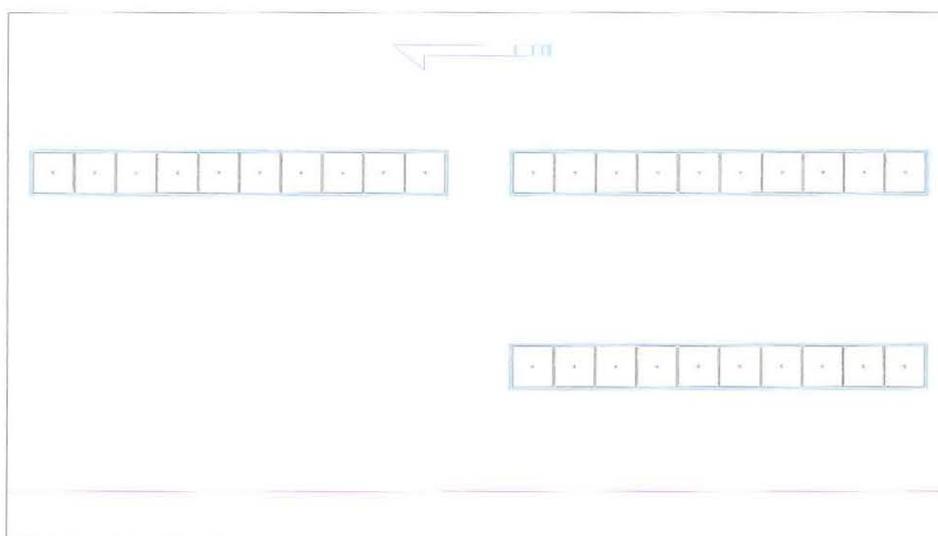


Fig. 4.4 - Schema pannelli affissi in galleria, tunnel Nord

#### 4.6 Prove in laboratorio di fotocatalisi

I campioni prelevati sono stati preparati secondo l'apparato di prova allestito sulla base delle prescrizioni di norma UNI 11247.

Le riprese fotografiche eseguite su ciascuna tessera prelevata ad ogni campionamento, forniscono la base per una ricostruzione della superficie esposta anche al fine di una normalizzazione dei campioni.

I risultati sui campioni prelevati a distanza temporale di trenta giorni l'uno dall'altro sono riassunti in tabella e nei grafici che seguono. In occasione del quinto campionamento sono state effettuate riprese fotografiche per la valutazione, a distanza di un anno, delle condizioni generali del manufatto.

Campionamento	Data	Intervallo esposizione [giorni]
1	19 luglio	26
2	7 agosto	45
3	18 settembre	87
4	10 novembre	140
5	20 giugno	362

Tab. 4.2 - Date ed intervalli di campionamento in galleria

n°	SUP. RASANTE [%]	AREA campione rasante [cm <sup>2</sup> ]	AREA	Flusso [Ncm <sup>3</sup> /min]	Pressione [psi]	C <sub>iniz</sub> tracc. [ppm]	η [%]	η normal. su superf. [%]	ΔNO <sub>2</sub> [ppm]
			12,5x8 cm						
1B lug PVC	76,93	76,93	0,7693	2100	5	0,600	68,88	89,53	0,0429
				1500	4,5	0,830	70,81	92,04	0,0495
6A lug PVC	62,43	62,43	0,6243	1500	3	0,520	60,77	97,34	0,0689
7B ago PVC	75,41	75,41	0,7541	1500	2,5	0,310	66,06	87,60	0,0231
				2100	5	0,550	60,30	79,96	0,1538
				1500	4,5	0,840	64,25	85,20	0,0701
2B ago L	90,47	117,72	1,1772	1500	3	0,500	77,16	65,54	0,0453
2A ago PVC	92,08	92,08	0,9208	1500	3	0,550	66,12	71,80	0,0264
				1500	4,5	0,800	67,03	72,70	0,0710
3B set PVC	84,34	91,09	0,9109	1500	2,5	0,360	60,81	64,99	0,0385
				2100	5	0,630	55,10	60,48	0,0673
10B set L	83,14	83,14	0,8314	1500	3	0,457	48,04	65,14	0,0702
4A nov PVC	93,58	93,58	0,9358	1500	3	0,360	54,00	57,71	0,0187
4B nov L	91,15	91,15	0,9115	1500	3	0,500	50,28	55,16	0,0259
9A nov L	117,56	117,56	1,1756	1500	3	0,500	57,89	49,24	0,0374

Tab. 4.3 - Risultati delle analisi in laboratorio di fotocatalisi

Non sempre è stato sempre possibile conservare tutta l'area originariamente messa in opera a causa di qualche rottura durante l'asportazione dal pannello. I valori molto elevati di efficienza ottenuti al primo campionamento, dopo 26 giorni di esposizione al traffico, vanno calando, nei successivi prelievi, a 45, 87 e 140 giorni. Nonostante alcune zone risultino interessate da accumulo di particelle carboniose (come emerge dalle successive analisi per immagini) l'efficienza rimane comunque elevata, permettendo di concludere che la attività fotocatalitica intrinseca non risulta penalizzata in maniera eccessiva. Va rammentato che, trattandosi di ambiente chiuso, le pareti non subiscono alcun lavaggio né per dilavamento da acque meteoriche, né manuale.

Se si confrontano i valori restituiti dalle superfici diversamente esposti agli scarichi veicolari, è possibile notare una leggera differenza di efficienza, in favore del pannello superiore, tuttavia mai maggiore di circa sei punti percentuali. In tabella sono riportati anche i valori di concentrazione iniziale del tracciante in quanto possibile causa di variazione di efficienza.

Il rivestimento con il rasante ha mostrato differenze tra i materiali impiegati, con il supporto in legno maggiormente sensibile all'umidità rispetto al supporto in PVC, in accordo con le indicazioni ottenute con le pitture

#### 4.7 Analisi per immagini dei campioni

I campioni tessera prelevati sono stati sottoposti anche ad analisi per immagini.

Il tipo di analisi proposta, consiste in una serie di operazioni da ripetere per ogni nuovo campione allo scopo di valutare, nel modo più oggettivo possibile, lo stato di conservazione della superficie esposta in galleria. Due sono state le tecniche adottate:

1. la stima del viraggio del campione, con l'obiettivo di quantificare lo sporcarsi del campione in termini di cambiamento del tono di colore iniziale del materiale;
2. il conteggio delle particelle nere, ovvero l'accumulo di particelle carboniose sulla superficie del prodotto applicato.

Entrambe le misure sono state eseguite in parallelo, per ciascun campione prelevato.



Fig. 4.5 – Campione 1 A, 26 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose

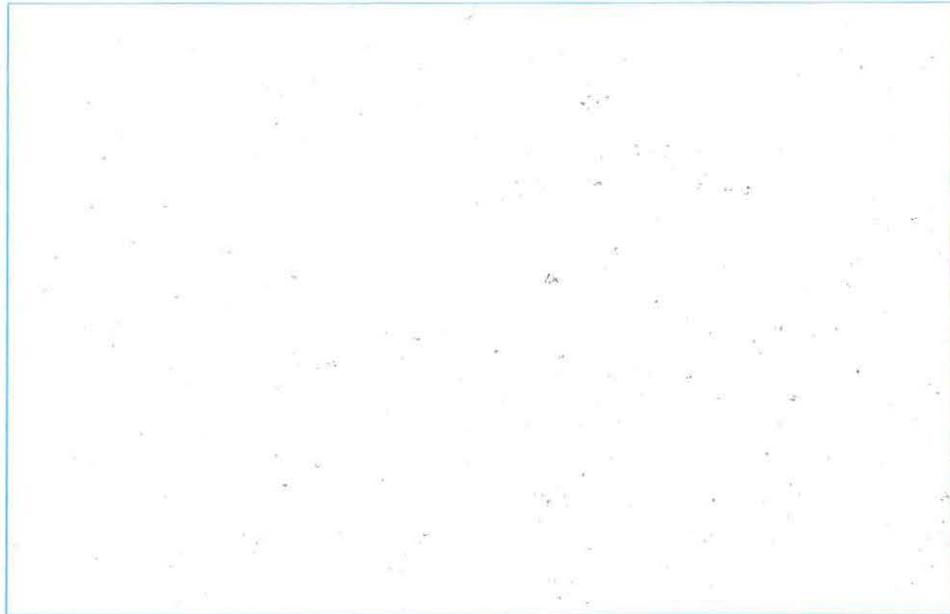


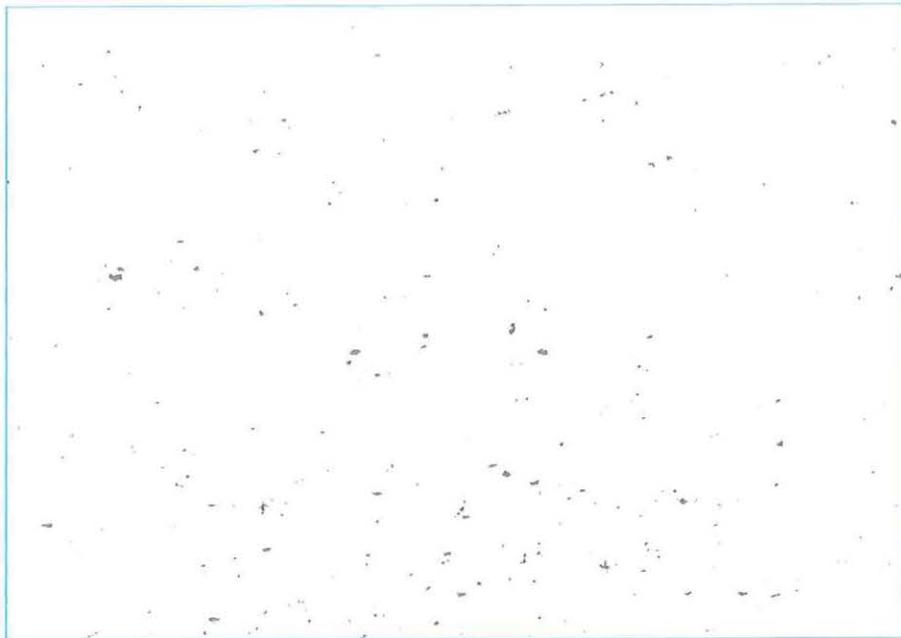
Fig. 4.6 – Campione 1 B, 26 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose



Fig. 4.7 – Campione 6 A e relativo istogramma, 26 giorni di esposizione, analisi viraggio



Fig. 4.8 – Campione 8 B, 26 giorni di esposizione, analisi viraggio



*Fig. 4.9 – Campione 2 A, 45 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose*



*Fig. 4.10 – Campione 2 B, 45 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose*



Fig. 4.11 – Campione 2 A, 45 giorni di esposizione, analisi viraggio

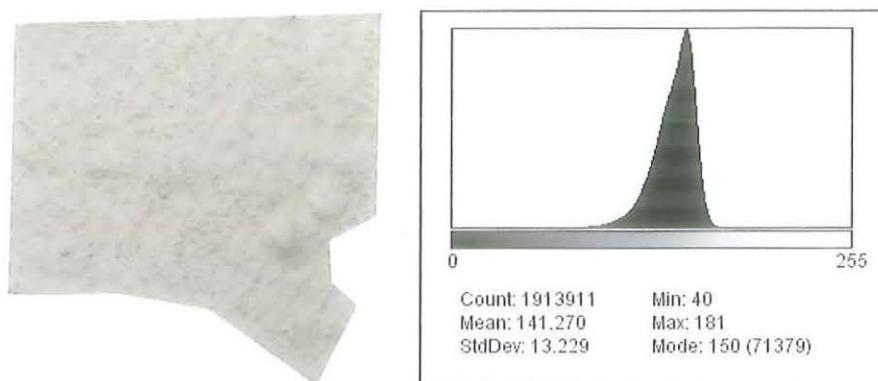


Fig. 4.12 – Campione 2 B e relativo istogramma, 45 giorni di esposizione, analisi viraggio



Fig. 4.13 – Campione 10 A, 87 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose



Fig. 4.14 – Campione 2 B, 87 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose

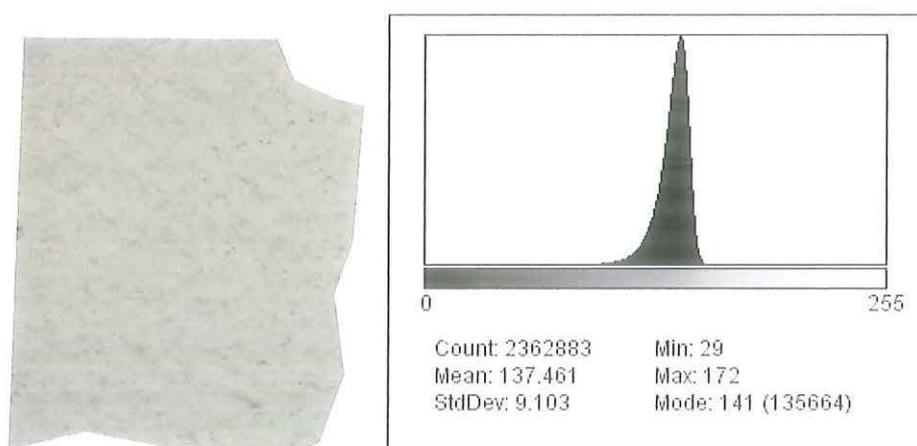
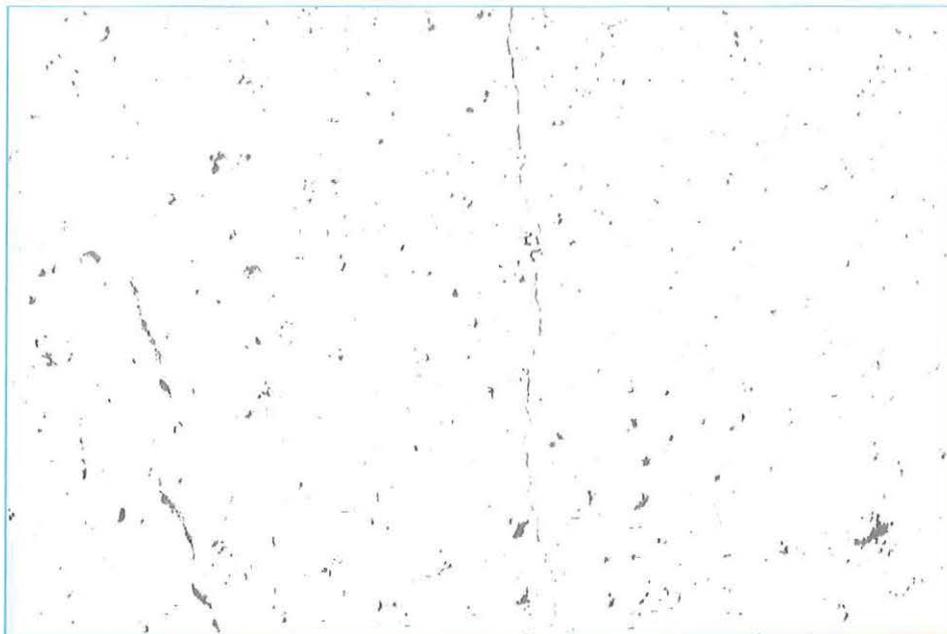


Fig. 4.15 – Campione 10 A e relativo istogramma, 87 giorni di esposizione, analisi viraggio



Fig. 4.16 – Campione 3 B, 26 giorni di esposizione, analisi viraggio



*Fig. 4.17 – Campione 4 A, 140 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose*



*Fig. 4.18 – Campione 4 B, 140 giorni di esposizione, analisi particelle carboniose*

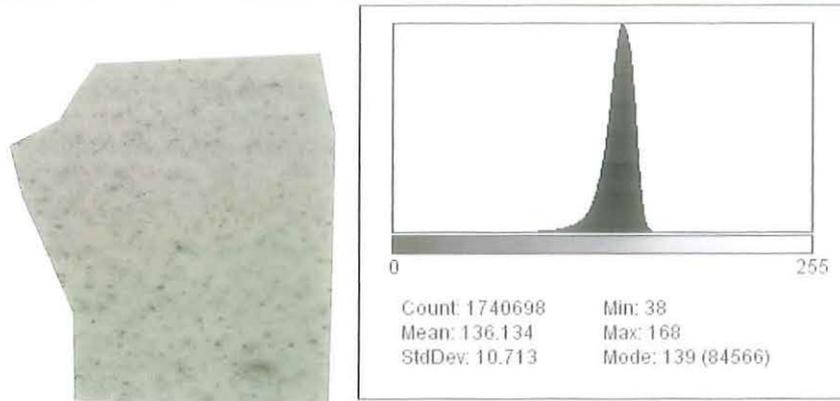


Fig. 4.19 – Campione 4 A e relativo istogramma, 140 giorni di esposizione, analisi viraggio

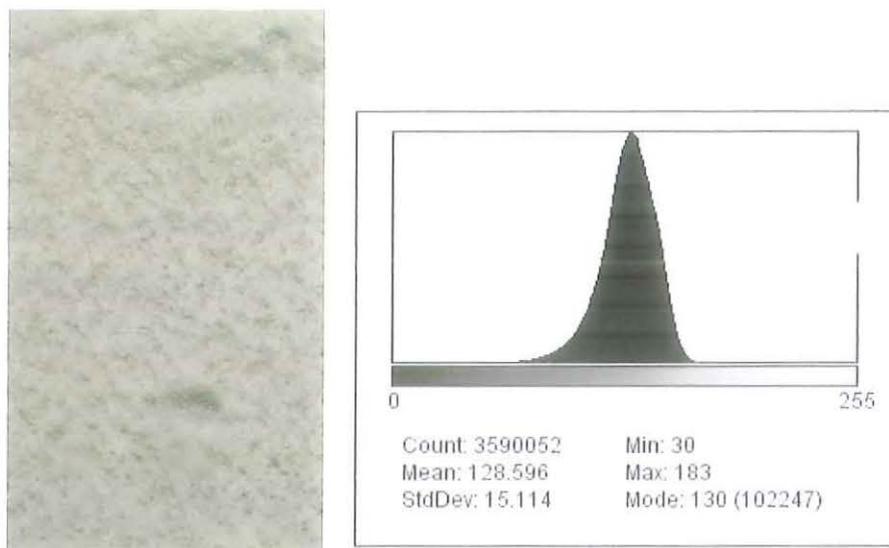
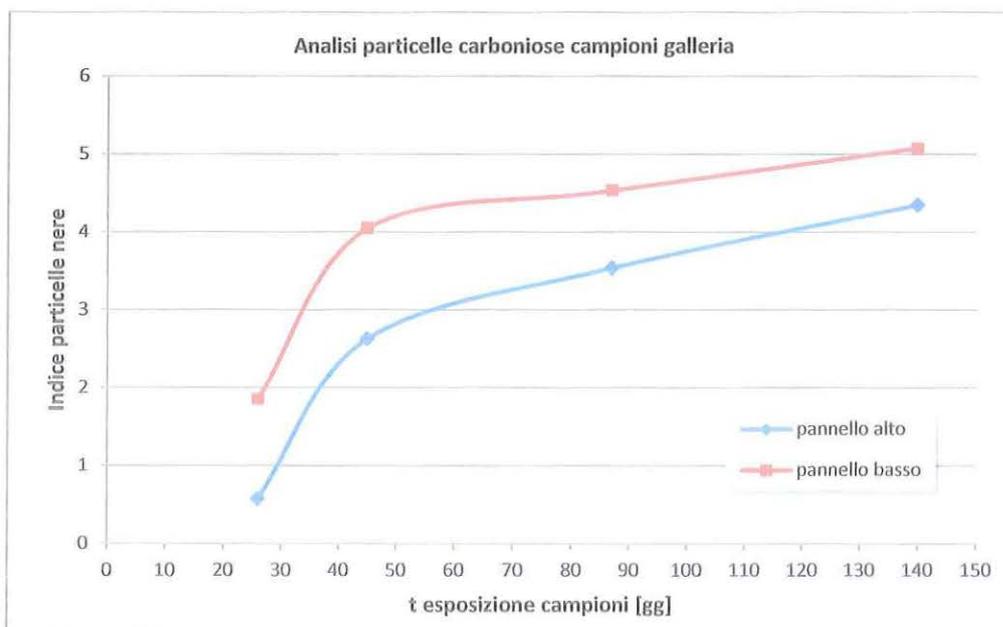
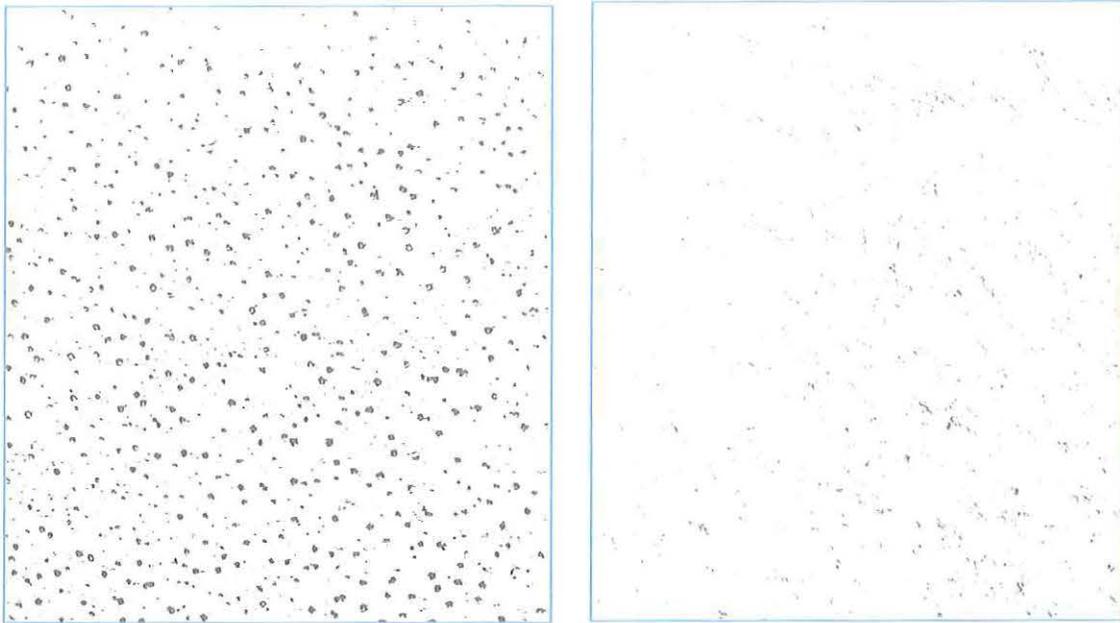


Fig. 4.20 – Campione 4 B e relativo istogramma, 140 giorni di esposizione, analisi viraggio



Graf. 4.9 – Analisi per immagini sui campioni ad ogni prelievo



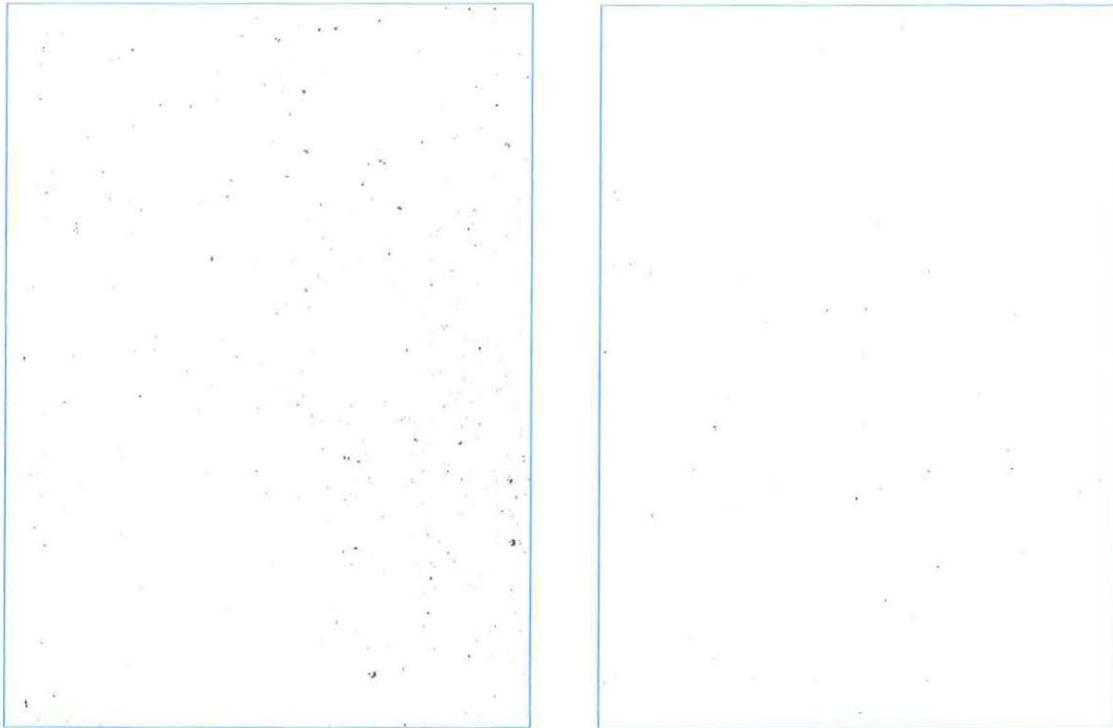
*Fig. 4.21 - Elaborazione delle immagini per l'individuazione delle particelle nere. Sulla sinistra campione 18 B, pittura della seconda applicazione (28/2/2012, 121 giorni di esposizione). Sulla destra, campione 4B, rasante, terza applicazione (10/11/2012, 140 giorni di esposizione)*

Quale esempio del comportamento dei prodotti in opera, rappresentato dalle immagini in figura, sulla superficie della pittura della seconda sperimentazione, sono individuabili numerosi e distribuiti centri di deposizione delle particelle, con piccoli avvallamenti uniformemente distribuiti sulla superficie.

Nel campione di rasante, invece, si possono rilevare zone interessate da particelle in accumuli di diversa entità e più cospicui in corrispondenza delle asperità più in rilievo, data la maggior scabrezza superficiale risultante dalla posa in opera a spruzzo del prodotto. Per questi campioni esposti all'ambiente di galleria per 121 e 140 giorni, le aree nere sono stimate al 4,28% per il campione pittura ed al 2,02 % per il rasante.

Oltre al confronto tra tipologie di applicazioni, è anche possibile operare la stessa verifica su campioni esposti per un minor lasso di tempo, circa un mese, per verificare il comportamento iniziale dei due differenti materiali a confronto.

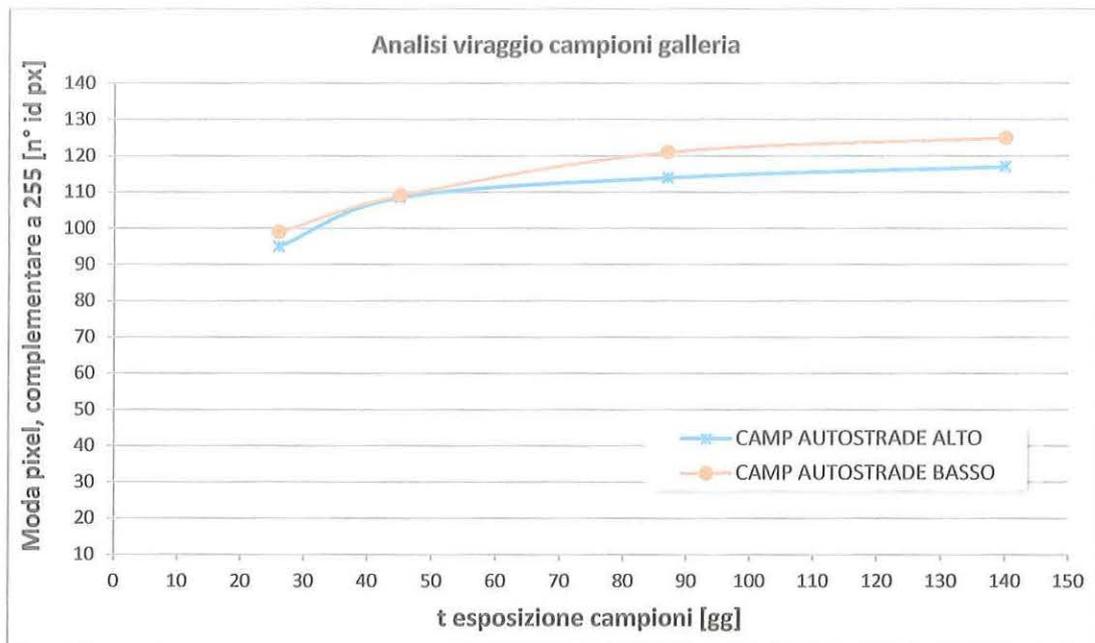
In questo caso, le aree stimate dalla analisi per immagini sono 0,29 % per il campione pittura, installato sul pannello superiore per 27 giorni, e 0,06 % per il campione rasante, sempre proveniente dal pannello superiore, dopo 26 giorni di esposizione.



*Fig. 4.22 - Elaborazione delle immagini per l'individuazione delle particelle nere. Sulla sinistra campione P3, pittura della seconda applicazione (12/10/2011, 27 giorni di esposizione). Sulla destra, campione 1A, rasante, terza applicazione (19/07/2012, 26 giorni di esposizione)*

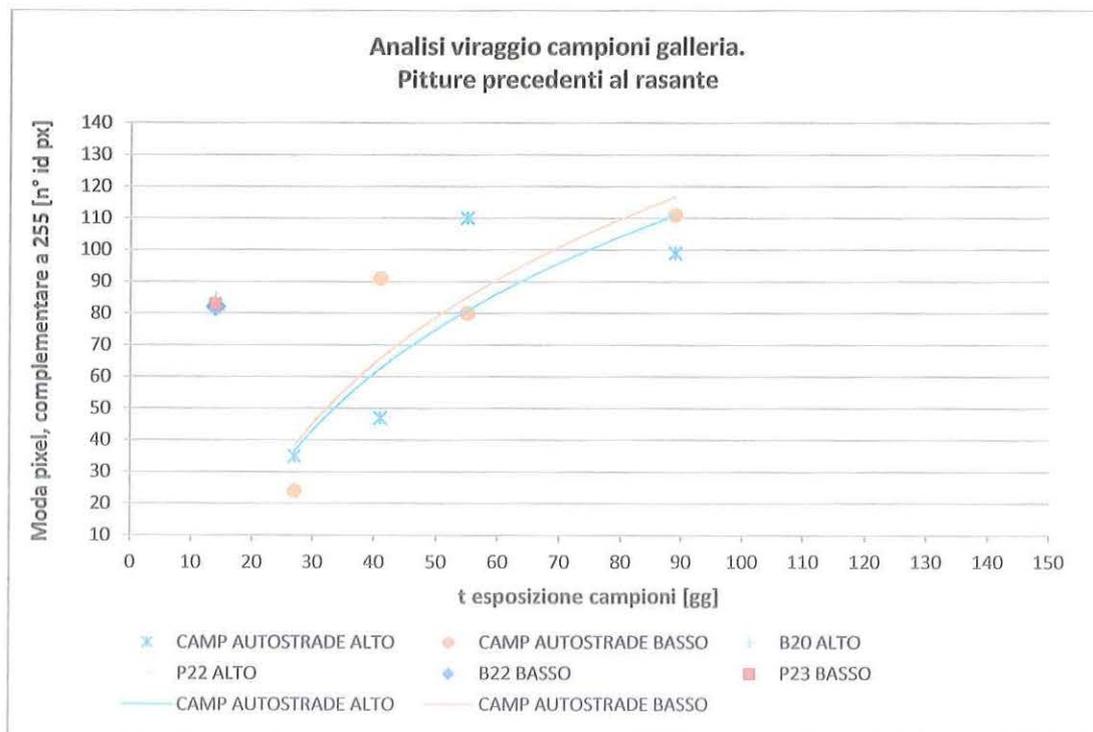
Dai dati raccolti analizzando le immagini sia in termini di accumulo di particelle, sia tramite la colorazione di porzioni dei campioni stessi emerge l'evoluzione in relazione al tempo di esposizione in galleria.

Come evidenziato dai grafici l'andamento dell'accumulo delle particelle carboniose e la variazione di colore presentano andamenti simili.



Graf. 4.10 – Andamento indice di viraggio dei campioni, campioni prelevati dal pannello in alto (curva in azzurro) ed in basso (curva in arancione)

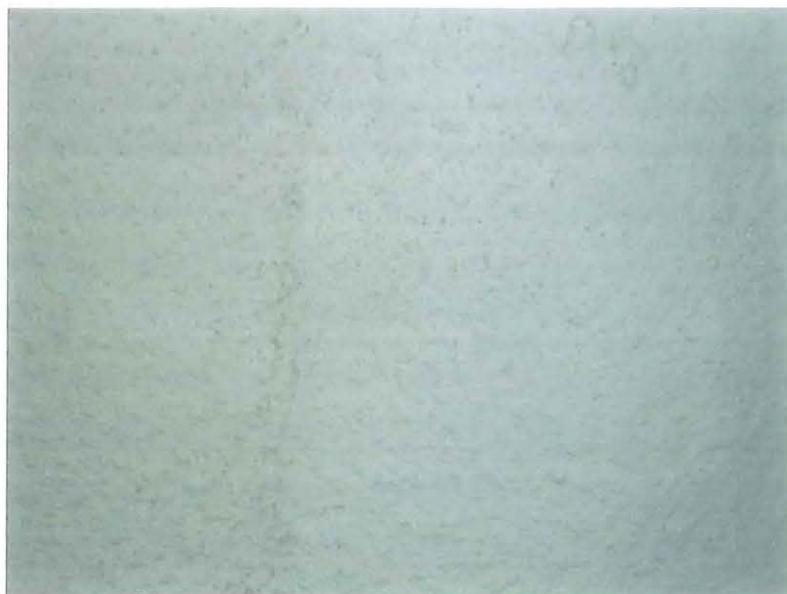
Il rasante mostra un andamento temporale quasi piatto per entrambe le modalità di verifica, quindi con bassa velocità di degrado. Il pannello in basso si assesta su valori più elevati, come prevedibile data la collocazione.



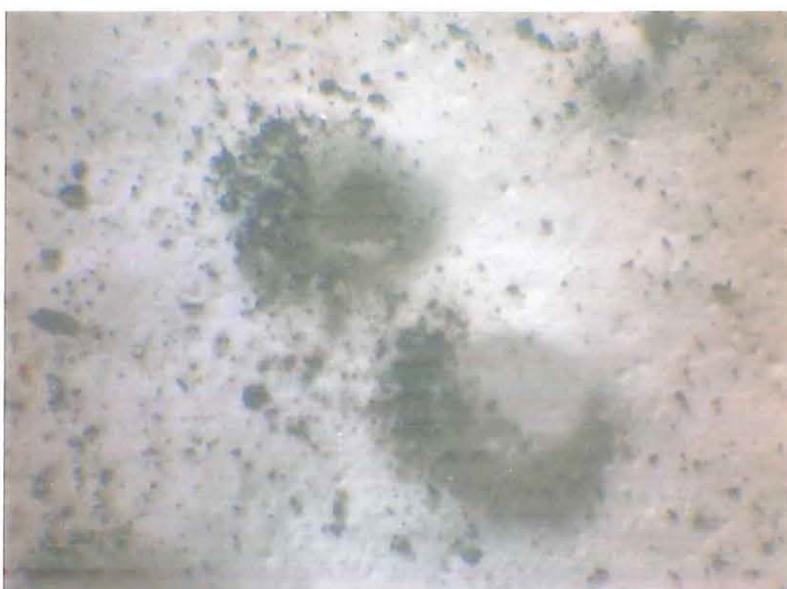
Graf. 4.11 – Andamento del viraggio di campioni di pitture di precedente applicazione

Il confronto del rasante con le applicazioni precedenti (pitture) evidenzia la minore rapidità di passaggio alla colorazione grigia.

Oltre ai conteggi con le analisi per immagini, si rende tanto necessario quanto utile esprimere una valutazione della superficie della galleria a vista.



*Fig. 4.23 – Particolare del rasante applicato su piedritto*



*Fig. 4.24 – Particolare del deposito di particelle in corrispondenza di crateri di diametro inferiore a 1 mm*

L'effetto che si ha, entrando in una galleria trattata ed illuminata è la particolare lucentezza e brillantezza, soprattutto nei primi giorni dall'applicazione.

In seguito, con il passare del tempo e con l'esposizione al traffico, le superfici della galleria accumulano particelle carboniose in corrispondenza di asperità, a livello di rugosità del materiale e virano il proprio colore.

Tuttavia, nonostante l'accumulo, le proprietà fotocatalitiche dei campioni tessera del rasante, misurate secondo la norma UNI 11247, rimangono elevate.

#### 4.8 Campionamenti discreti: atmosfera in galleria

I campioni di aria prelevati con bombole in depressione con cui è stata aspirata aria a circa metà tunnel, sono stati analizzati per conoscere i livelli di CO, CO<sub>2</sub>, composti CH, H<sub>2</sub>O, tramite analizzatore fotoacustico, e NO, NO<sub>x</sub>, con analizzatore in chemiluminescenza. I risultati sono riassunti nella tabella che segue.

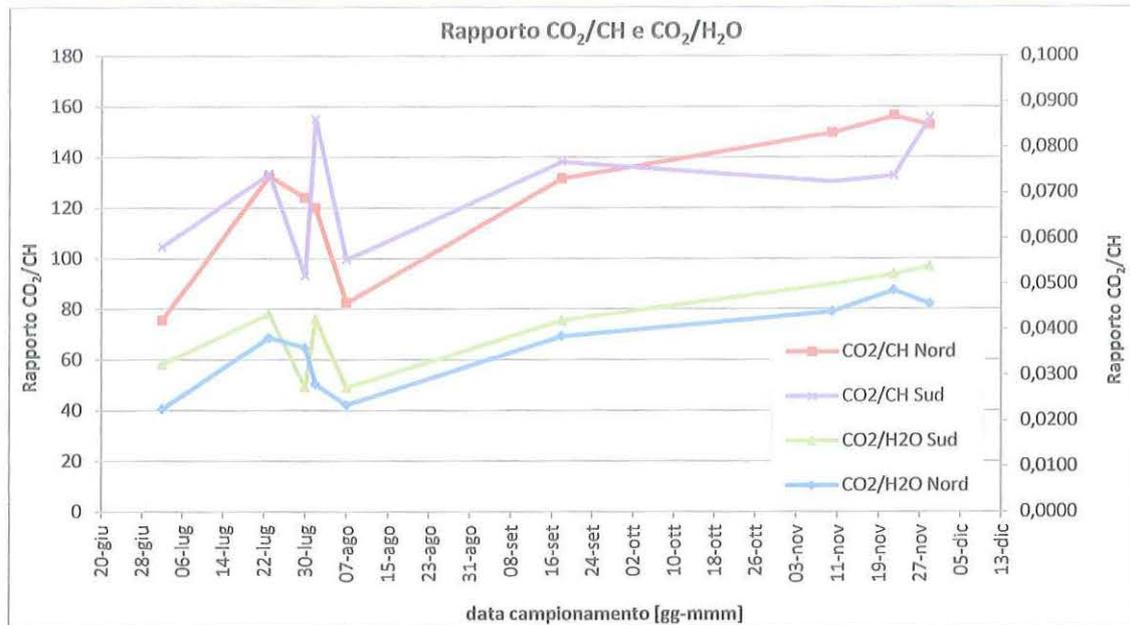
Data campion.	Tunnel Nord	Tunnel Sud	Tunnel Nord	Tunnel Sud	Tunnel Nord	Tunnel Sud	Tunnel Nord		Tunnel Sud	
	CO <sub>2</sub> [ppm]	CO <sub>2</sub> [ppm]	CH [ppm]	CH [ppm]	H <sub>2</sub> O [ppm]	H <sub>2</sub> O [ppm]	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /CH	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /CH
2 lug	507,00	554,40	6,72	5,30	22'525	17'140	0,0225	75,45	0,0323	104,53
23 e 24 lug	624,14	707,00	4,71	5,30	16'357	16'300	0,0382	132,51	0,0434	133,40
30 e 31 lug	614,00	416,60	4,95	4,47	17'063	15'240	0,0360	124,04	0,0273	93,20
1 e 2 ago	436,33	494,75	3,64	3,19	15'592	11'725	0,0280	119,87	0,0422	155,09
7 ago	526,67	510,60	6,38	5,13	22'467	18'740	0,0234	82,55	0,0272	99,53
18 sett	503,75	523,75	3,83	3,79	13'075	12'475	0,0385	131,53	0,0420	138,19
10 nov	576,14	418,50	3,85	4,12	13'129	12'233	0,0439	149,65	-	-
22 e 23 nov	505,00	540,00	3,23	4,07	10'400	10'367	0,0486	156,62	0,0521	132,69
29 e 30 nov	473,00	516,13	3,07	3,29	10'414	9'688	0,0456	152,74	0,0537	155,75

Tab. 4.4 – Analisi da campionamenti aria, strumento Bruël&Kjær®

Da queste analisi si può osservare come il valore di CO<sub>2</sub> risulti mediamente più elevato in carreggiata Sud, a segnalare la maggior capacità di rimozione del rasante fresco. I valori dei parametri CO e CH non mostrano differenze. L'umidità atmosferica in galleria evidenzia invece, a differenza della CO<sub>2</sub>, una prevalenza di acqua nella canna con rasante. Il fenomeno può essere attribuito a due diversi fattori: il processo chimico in atto che genera acqua, ovvero l'orario di campionamento nei prelievi nelle due direzioni, Nord e Sud.

Dopo aver ripercorso singolarmente i campionamenti effettuati nell'arco di sei mesi di monitoraggio, risulta più utile osservare un quadro complessivo dei dati ottenuti, volgendo l'attenzione sui rapporti interni CO<sub>2</sub>/CH e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O chiavi di lettura per un confronto più immediato dei parametri nel loro andamento nel tempo.

L'andamento temporale è illustrato nel grafico seguente, nonché nel quadro sinottico di tabella 4.5.



Graf. 4.12 – Sovrapposizione rapporto CO<sub>2</sub>/CH e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Campionamento	galleria NORD		Galleria SUD	
	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppb]	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppb]
1	0,670	80	0,544	60
2	0,725	64	0,492	48
3	0,552	43	0,293	40
4	0,238	28	0,509	45
5	0,401	40	0,309	36
6	0,348	8	0,211	22
7	0,216	20	-	-
8	0,370	32	0,273	20

Tab. 4.5 - Tabella valori di NO e NO<sub>2</sub> da campionamenti aria

Campionamento	Galleria Nord	Galleria Sud
	NO/NO <sub>x</sub>	NO/NO <sub>x</sub>
1	0,82	0,94
2	0,96	0,89
3	0,98	0,75
4	0,81	1,01
5	0,94	0,86
6	1,00	0,93
7	0,92	-
8	0,94	0,96

Tab. 4.6 - Tabella valori di NO e NO<sub>2</sub> da campionamenti aria

Nella tabella 4.6 è messo in evidenza il rapporto NO/NO<sub>2</sub>, parametro potenzialmente utile sullo stato dei processi all'interno del tunnel Nord e del tunnel Sud.

I campionamenti sono elencati in ordine temporale crescente. Nel ramo Nord il rapporto tende a 1,00 con il trascorrere del tempo. Questo fenomeno si ipotizza essere determinato dall'attività fotocatalitica in atto nel tunnel Nord. Va comunque sottolineato che la illuminazione UV-A è risultato in funzione, solo fino ai primi di novembre. Perciò, non si può considerare il periodo in cui non risultava presente l'attivazione da parte delle lampade dedicate. Inoltre, si può aggiungere che da alcune misurazioni effettuate a circa 2 metri di altezza dalla pavimentazione, è stata rilevata un'irradianza media di 0,035 W/m<sup>2</sup>, ben inferiore ai 20 W/m<sup>2</sup>, indicato della normativa di riferimento per le prove di efficienza.

#### 4.9 Considerazioni sullo stato di conservazione della galleria

A distanza di circa un anno dalla applicazione del terzo prodotto, sono possibili alcune osservazioni. A seguito della applicazione la galleria ha acquistato nuovamente una colorazione chiara perdurata per diversi mesi. La colorazione, e quindi la lucentezza all'interno del tunnel, è andata poi diminuendo non solo a causa dell'esposizione al traffico ma anche a causa delle evidenti e diffuse infiltrazioni di acqua che interessano la volta e il piedritto della galleria, in particolare il lato destro, a monte della carreggiata Nord.



*Fig. 4.25 – Stato della galleria in carreggiata Nord a giugno 2013*

La superficie della galleria è interessata da continuo afflusso di acqua, rilevabile anche ad un semplice passaggio della mano sul rivestimento. Le zone risultate bagnate interessano non solo le aree in prossimità della banchina, in corrispondenza dei barbacani, ma anche ampie porzioni di tutta la volta, con maggiore frequenza sul lato della corsia di marcia. Le percolazioni risultano ben visibili, definendo aree più scure in cui è individuabile la zona di concentrazione dell'affioramento e l'area interessata dall'acqua.



Fig. 4.26 – Aree interessate da infiltrazione di acqua in galleria Nord



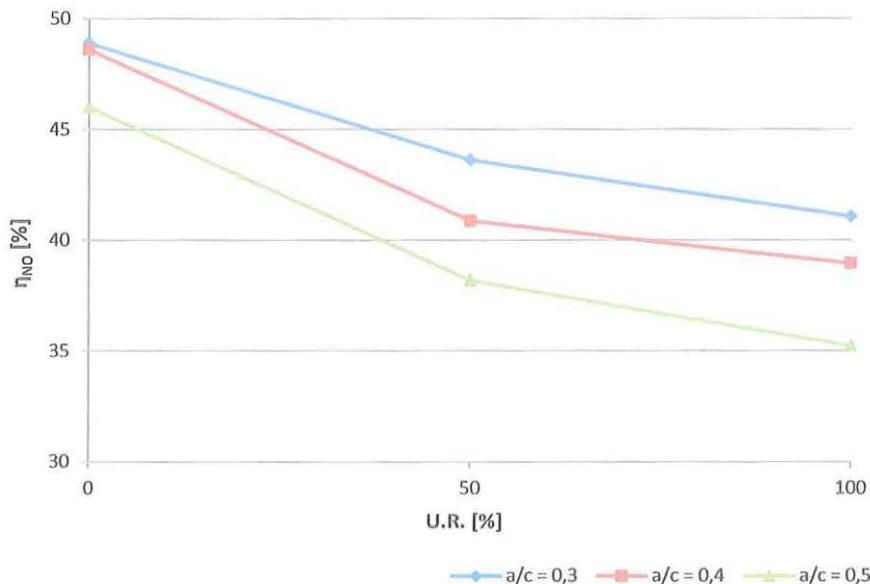
*Fig. 4.27 – Galleria Nord, percolazioni dai barbacani, lato corsia di marcia*



*Fig. 4.28 – Galleria Nord, lato corsia di sorpasso*

Se da una parte il materiale fotocatalitico, una volta attivato, assume proprietà superidrofiliche consentendo all'acqua di scorrere sulla superficie e garantendo il

dilavamento della superficie, dall'altra la quasi costante situazione di saturazione comporta una sicura compromissione dell'attività fotocatalitica del materiale. Il materiale come acclarato sperimentalmente con prove condotte in laboratorio, risente in maniera determinante della condizione di quasi saturazione. Durante la sperimentazione condotta, è stata messa in relazione l'efficienza di abbattimento con l'umidità relativa nella camera di reazione. Il grafico ben evidenzia la riduzione dell'assorbimento con la saturazione dell'aria in ingresso al reattore e indicando una condizione di *optimum*, per questo parametro.



Graf. 4.34 – Influenza dell'umidità relativa sull'efficienza di abbattimento di NO

L'alloggiamento delle lampade UV-A nella canaletta sospesa in corrispondenza della corsia di sorpasso e, perciò, in maniera asimmetrica rispetto ai piedritti, comporta un diverso grado di illuminamento delle superfici. Le misure effettuate con fotoradiometro DeltaOhm®, forniscono livelli di irradianza pari a circa  $0,03 \text{ W/m}^2$ , in corrispondenza dei pannelli porta campioni. Va ricordato che anche se il materiale può lavorare in condizioni meno favorevoli rispetto a quelle di norma ( $20 \text{ W/m}^2$ ), esse influiscono sulla possibilità di rilevare effetti particolarmente positivi nelle condizioni reali. Il materiale posto in opera in questa applicazione, infatti, ha presentato un ottimo comportamento in laboratorio anche a distanza di mesi dall'applicazione con evidenti depositi di particolato nero, ma la qualità dell'aria ambiente non è apparsa sostanzialmente modificata.

Dal punto di vista, dell'aspetto e della colorazione, il deposito delle particelle nere appare legato alla macrorugosità del materiale stesso. La applicazione a spruzzo del rasante forma piccole asperità che favoriscono fenomeni di deposizione locale. Il viraggio di colore che si registra è invece piuttosto lieve. In effetti nel confronto con le pitture della precedente applicazione, parte da valori più elevati ma sostanzialmente costanti nel tempo. Il valore iniziale più elevato è da imputarsi alla colorazione di molte aree tendenti al grigio, in ragione di zone in cui l'aggregato fine del preparato si è trovato in condizione di non essere completamente ricoperto dalla pigmentazione bianca cementizia.

#### 4.10 Valutazione della terza applicazione

A seguito del comportamento totalmente inefficiente manifestato dalla pittura impiegata nella seconda fase, al fine di completare lo studio, si è resa necessaria una ulteriore applicazione di materiale fotocatalitico. In questa terza ed ultima fase è stato impiegato un nuovo materiale. Si tratta di una malta cementizia, chiamata rasante ed applicata a spruzzo sulle pareti verticali della galleria.

I controlli sul materiale sono stati effettuati sia su campioni prelevati dalla parete di galleria sia su campioni appositamente preparati in laboratorio. I risultati ottenuti hanno evidenziato efficienze elevate con percentuali più che raddoppiate, nel confronto con le pitture precedenti.

Dal punto di vista della qualità dell'aria in galleria, i parametri che possono definirne la efficacia dal punto di vista dei microinquinanti organici (Tolueni, Xileni, Benzene) e dei degli ossidi di azoto (NO, NO<sub>2</sub>) non hanno fornito indicazioni di rilievo, o comunque in grado di indicare un benefico effetto. I monitoraggi diretti, in virtù delle concentrazioni dell'ordine delle parti per miliardo, risultano imprecisi e di complessa interpretazione, data la presenza di molteplici fattori che possono inficiare l'instaurarsi del processo fotocatalitico. Un confronto risulta invece possibile considerando i livelli di anidride carbonica e la presenza di umidità in presenza ed in assenza di trattamento. Tuttavia in questo modo è impossibile distinguere fra un adsorbimento chimico apportato dal materiale fresco e l'azione specifica intrinseca del materiale fotoattivo.

Tra le cause della non sicura apprezzabilità del processo, vi è la presenza di abbondante acqua di infiltrazione affiorante sulle pareti con evidenti percolazioni. Come documentato, la pressoché costante imbibizione di ampie aree delle pareti si ripercuote sulle condizioni di esercizio del materiale. In queste situazioni, il materiale non riesce a raggiungere efficienze significative.

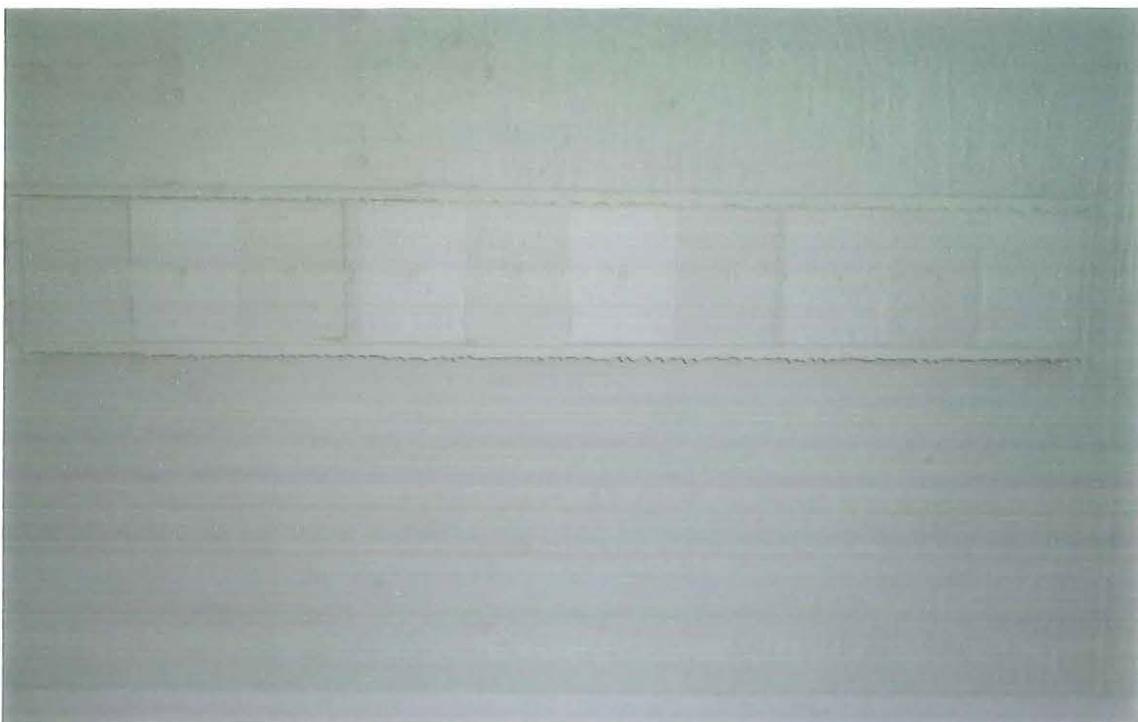
L'analisi per immagini ha descritto il grado di sporco raggiunto nei mesi di impiego, indicando la scabrezza della superficie ottenuta dalla tecnica a spruzzo impiegata una circostanza che favorisce depositi localizzati di particelle. Il confronto con le precedenti applicazioni di pittura eseguite in precedenza indica un comportamento migliore da parte del rasante, in grado di mantenere indice di grigio quasi costanti.

Un'ultima considerazione riguarda l'impianto di illuminamento. La linea dedicata, con lampade UV-A, non appare in grado di garantire uniformità di illuminazione sulle pareti. I valori di irradianza misurati sono disomogenei tra le pareti del lato della corsia di sorpasso, rispetto alle superfici della corsia di marcia, più distante dalla canaletta in cui alloggiavano le plafoniere. Queste differenze paiono aver favorito il mantenimento della colorazione iniziale più marcato per le superfici maggiormente illuminate, mentre la parete su cui sono stati installati i pannelli con campioni di rasante appare penalizzata.

#### 4.11 APPENDICE 1 - Documentazione fotografica



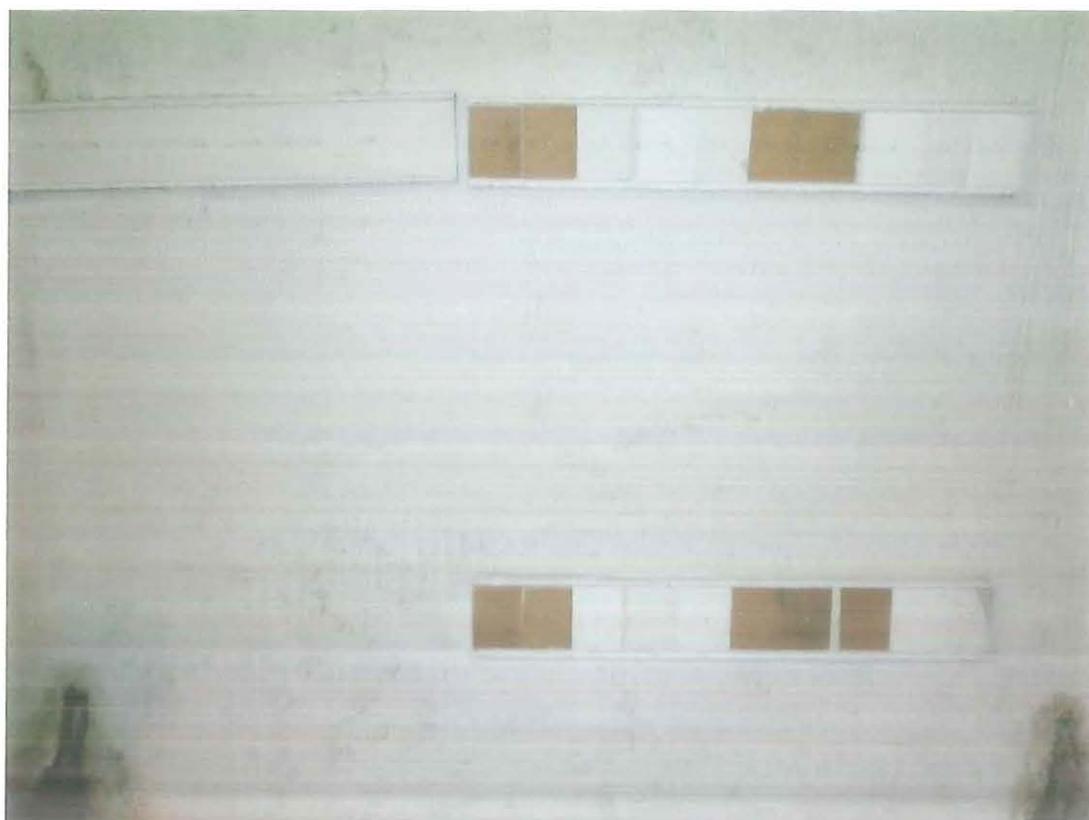
*Fig. 4.29 – Campionamento 19 luglio 2012*



*Fig. 4.30 – Campionamento 19 luglio 2012. Dettaglio pannello di supporto ai campioni*



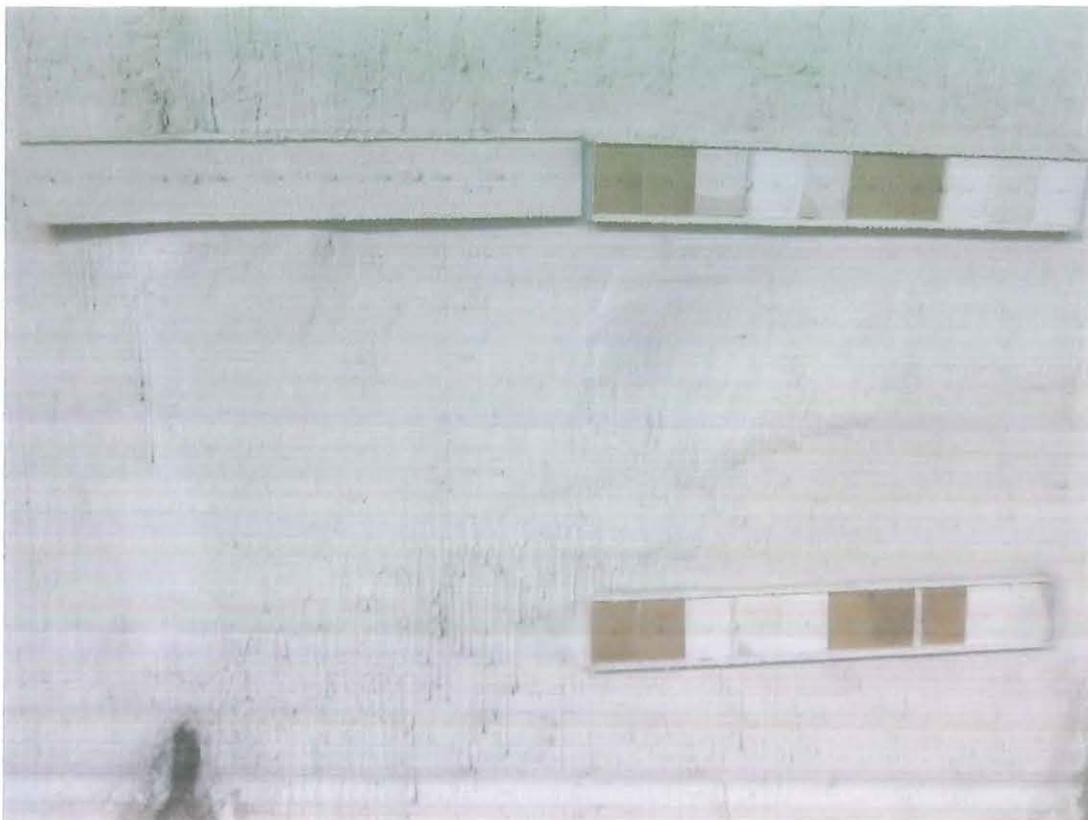
*Fig. 4.31 – Campionamento 7 agosto 2012. Superfici lato corsia di sorpasso*



*Fig. 4.32 – Campionamento 7 agosto 2012. Pannelli di supporto ai campioni*



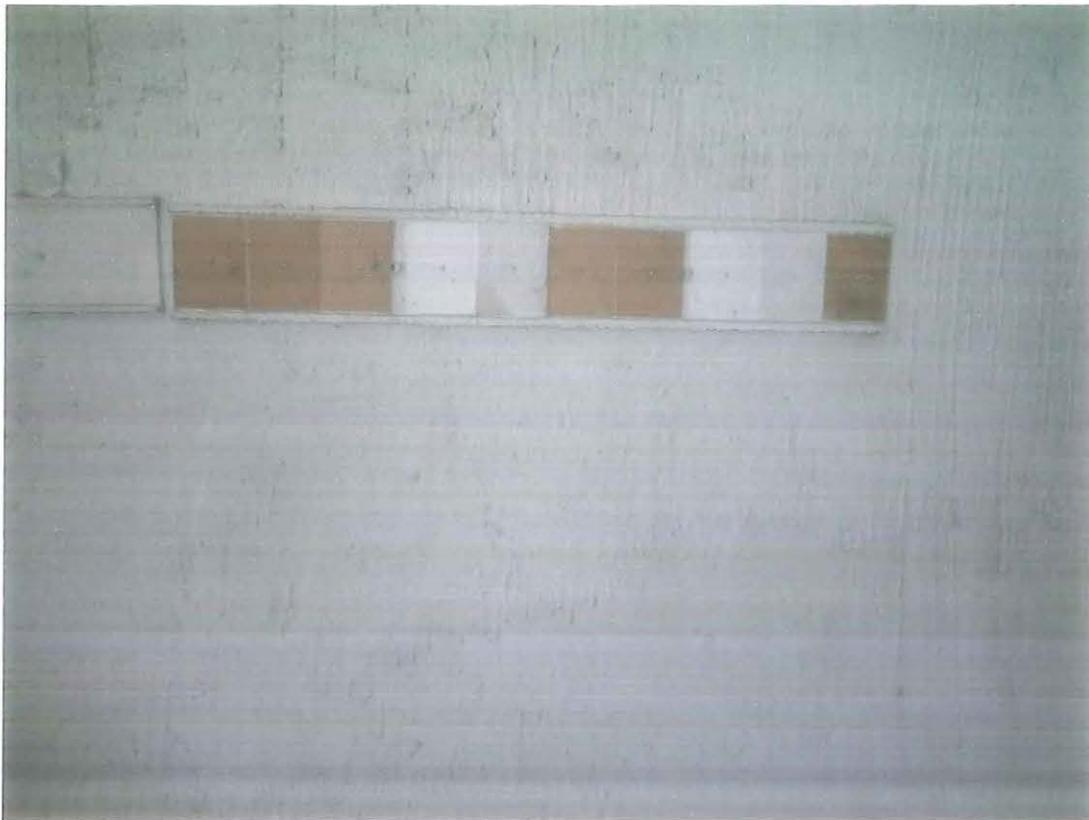
*Fig. 4.33 – Campionamento 18 settembre 2012*



*Fig. 4.34 – Campionamento 18 settembre 2012. Pannello di supporto ai campioni*



*Fig. 4.35 – Campionamento 10 novembre 2012*



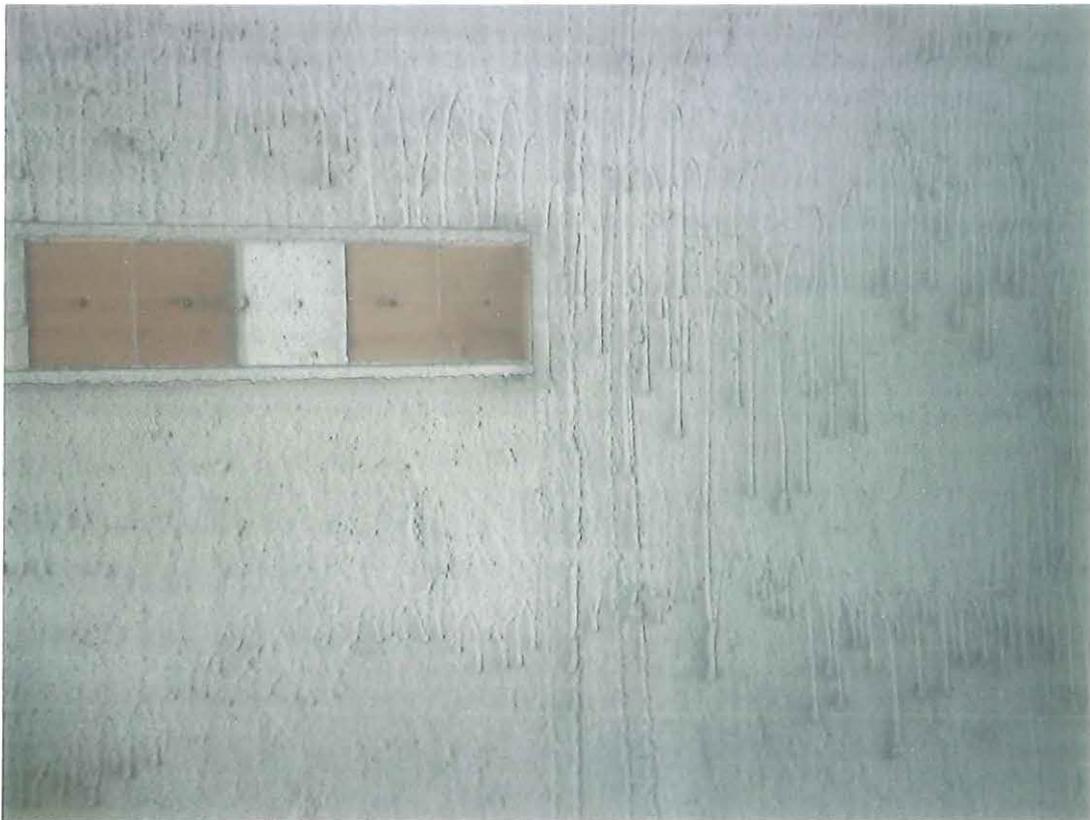
*Fig. 4.36 – Campionamento 10 novembre 2012. Pannello di supporto ai campioni*



*Fig. 4.37 – Campionamento 20 giugno 2013. Parete lato corsia di marcia*



*Fig. 4.38 – Campionamento 20 giugno 2013. Parete lato corsia di sorpasso*



*Fig. 4.39 – Campionamento 20 giugno 2013. Pannello di supporto ai campioni*

## Capitolo 5

### Applicazione su pavimentazione autostradale

#### 5.1 Ambito della sperimentazione

Il campo prove per lo studio di vari prodotti fotocatalitici applicati alla pavimentazione, pur essendo finalizzato alla valutazione di un possibile impiego in galleria, è stato realizzato in un tratto di strada all'aperto per motivi logistici e di sicurezza.

Mentre alcuni prodotti sono applicabili su qualsiasi tipo di manto stradale, altri richiedono un tappeto di usura aperto (poroso), tipo il drenante, che usualmente non viene realizzato nelle gallerie stradali. Inoltre, il campo prove avrebbe richiesto ripetuti prelievi di campioni con carotiere che sarebbero risultati più invadenti e pericolosi all'interno della galleria.

Per questo è stata scartata l'ipotesi di realizzare il campo prove nello stesso sito (galleria "del Cavallo") dove veniva sperimentato il rivestimento delle pareti e si è preferito individuare un sito all'aperto.

È stato scelto un tratto dell'Autostrada A14, al km 242+600 della carreggiata Sud, tra il casello di Ancona Sud ed il casello di Loreto, dove era aperto il cantiere per i lavori di ampliamento alla terza ed era stato posato di recente un tappeto di usura drenante.

I tre prodotti oggetto di studio sono stati applicati nella corsia di marcia e, in estensione ridotta, nella corsia di emergenza, in tre aree contigue, su un tratto in rettilineo.

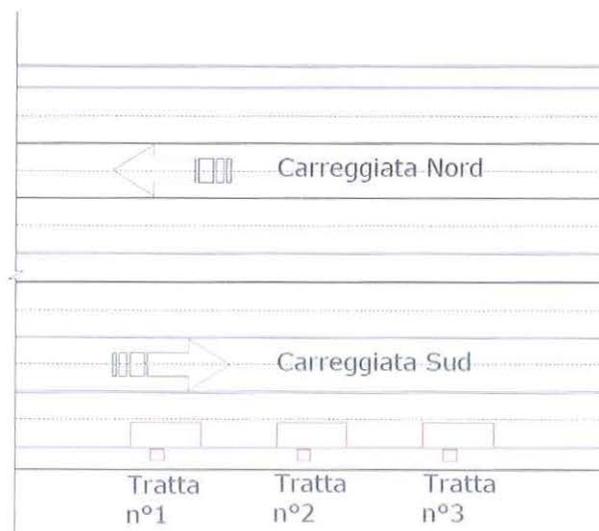


Fig. 5.1 – Schema della posizione delle aree di sperimentazione



Fig. 5.2 – Una delle aree trattate con prodotti fotocatalitici

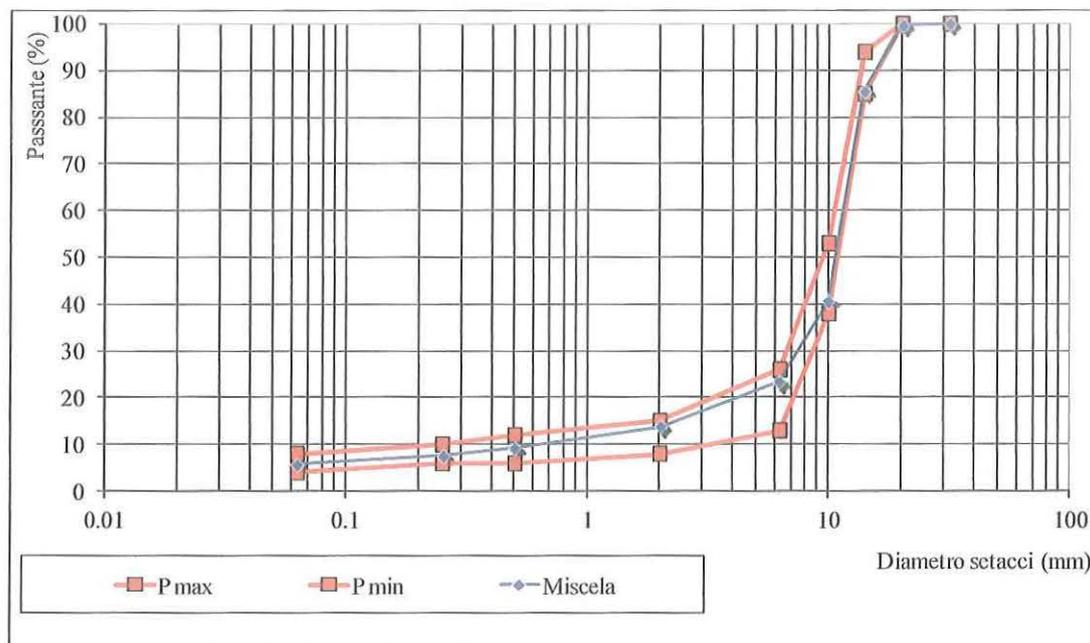
## 5.2 Caratteristiche del tappeto di usura

Nella zona individuata per la realizzazione del campo prove era stato steso solo qualche mese prima un tappeto drenante del tipo normalmente utilizzato da Autostrade per l'Italia. L'assortimento granulometrico della miscela ed il dosaggio del bitume sono riportati nella tabella 5.1.

APERTURA		Basalti Orvieto 0/2	Basalti Orvieto 4/8	Basalti Orvieto 10/16	Filler Mineraria Abruzzese	Miscela
d [mm]	vagli					
31,5	setaccio	100.0	100.0	100.0	100.0	<b>100.0</b>
20	setaccio	100.0	100.0	99.8	100.0	<b>99.9</b>
14	setaccio	100.0	100.0	79.6	100.0	<b>85.7</b>
10	setaccio	100.0	100.0	15.0	100.0	<b>40.5</b>
6,3	setaccio	100.0	49.6	0.5	100.0	<b>23.3</b>
2	setaccio	76.9	1.2	0.5	100.0	<b>13.7</b>
0,5	setaccio	38.2	1.2	0.5	100.0	<b>9.1</b>
0,25	setaccio	27.0	1.2	0.5	98.7	<b>7.7</b>
0,063	setaccio	12.7	1.2	0.5	90.1	<b>5.6</b>
fondo (<0,063)		0.0	0.0	0.0	0.0	<b>0.0</b>
Masse volumiche [kg/dm <sup>3</sup> ]		2.742	2.727	2.723	2.690	<b>2.724</b>
% di impiego in peso		12	14	70	4	
% di bitume sulla miscela						<b>4.76 %</b>

Tab. 5.1 – Conglomerato bituminoso drenante steso nella zona del campo prove

La curva granulometrica degli aggregati è riportata, insieme al fuso previsto dal Capitolato Speciale di Appalto di Autostrade per l'Italia, nella fig. 5.2.



Graf. 5.1 – Curva granulometrica e fuso di riferimento del tappeto drenante steso nella zona del campo prove

Le caratteristiche volumetriche (UNI-EN 12697-8) del conglomerato bituminoso del tappeto drenante realizzato nella tratta del campo prove sono riportate nella tabella 5.2. Si evidenzia che il contenuto dei vuoti residui è di circa il 25%.

Massa volumica massima [kg/dm <sup>3</sup> ]	2.524
Massa volumica apparente [kg/dm <sup>3</sup> ]	1.889
Contenuto di vuoti V [%]	25.13
Vuoti nella miscela di aggregati VMA [%]	33.94
Vuoti riempiti di bitume VFB [%]	25.97

Tab. 5.2 – Caratteristiche volumetriche del conglomerato bituminoso steso nella zona del campo prove

### 5.3 Prodotti fotocatalitici impiegati

Nel trattamento fotocatalitico delle pavimentazioni stradali vengono impiegate due tipologie di prodotto che prevedono due differenti tecniche di posa in opera: le miscele cementizie e le emulsioni.

Le malte cementizie sono costituite da sabbia, cemento, additivi fluidificanti e antiritiro, eventualmente da fibre e/o polimeri e naturalmente da biossido di titanio. Il prodotto è generalmente premiscelato e necessita della sola aggiunta di acqua. La posa in opera avviene mediante colamento della malta fluida all'interno dei vuoti presenti sul manto di usura stradale (Fig. 5.2). Per questo è sempre necessario che il tappeto sia costituito da

un conglomerato poroso tipo il drenante. Poiché l'azione di fotocatalisi è sviluppata solo dalla superficie della malta a contatto con l'aria (quella superficiale presente tra i granuli degli aggregati), non è necessario che l'intasamento venga realizzato in tutto lo spessore del tappeto di usura. La penetrazione della malta può essere limitata a circa 1,5 cm in modo da garantire l'ancoraggio al conglomerato bituminoso e ridurre il consumo, con evidente risparmio economico.

Per l'intasamento parziale (1,5 – 2,0 cm di penetrazione della malta) è necessario circa 1,0 kg/m<sup>2</sup> di prodotto in polvere premiscelato.



*Fig. 5.3 – Intasamento del tappeto poroso con boiaccia cementizia fotocatalitica*

L'altro tipo di prodotto è costituito da una micro-emulsione polimerica a base di acqua, additivata con biossido di titanio, applicabile mediante spruzzatura su ogni tipo di conglomerato bituminoso: con bitume normale, con bitume modificato, drenante (poroso) o di tipo chiuso tradizionale.

La spruzzatura può essere eseguita su tappeti già realizzati da tempo (tecnica a freddo) oppure immediatamente dopo la stesa del conglomerato bituminoso (tecnica a caldo). La tecnica a freddo può essere adottata con qualsiasi tipo di tappeto salvo valutare i tempi di asciugatura prima di riaprire la strada al traffico.

La tecnica a caldo può essere eseguita solo con tappeti chiusi, durante la fase di rullatura, quando il conglomerato bituminoso garantisce ancora una temperatura superiore ai 100°C.

Il dosaggio del prodotto varia in relazione al tipo di tappeto di usura: da 1 kg ogni 25 m<sup>2</sup> per i tappeti chiusi, fino ad 1 kg ogni 15 m<sup>2</sup> per i tappeti porosi (drenanti).

I materiali da sperimentare sono stati selezionati invitando a manifestare il loro interesse le principali aziende che, al momento della posa (settembre 2010), commercializzavano prodotti per il trattamento fotocatalitico delle pavimentazioni stradali.

Hanno aderito alla realizzazione del campo prove tre ditte che hanno fornito e posto direttamente in opera i propri prodotti. Due ditte hanno utilizzato materiali in fase liquida

(emulsioni) spruzzati direttamente sul tappeto drenante esistente, la terza ditta ha impiegato la boiaccia cementizia che è stata colata fino alla quasi completa saturazione dei pori.

Per questioni di riservatezza, in questo rapporto non verranno citate le tre ditte che hanno aderito alla sperimentazione, ma si farà riferimento solo a delle sigle anonime: lettere "A" per il prodotto spruzzato della ditta 1, lettera "B" per il prodotto spruzzato della ditta 2 e lettera "C" per la boiaccia cementizia della ditta 3.

I tre prodotti sono stati posati nella stessa giornata (26 settembre 2010), su tratte di circa 15 metri della corsia di marcia lenta intervallati, uno dall'altro, da tratti di circa 20 metri. Applicazioni più ridotte (circa 2 m<sup>2</sup>) sono state eseguite nella adiacente corsia di emergenza in modo da poter distinguere la perdita di efficacia dovuta agli agenti atmosferici e al transito dei veicoli da quella dovuta ai soli agenti atmosferici (sole, vento, pioggia).

#### 5.4 Metodologia di indagine

Il primo passo fondamentale, nell'ambito di questo tipo di sperimentazione, è stato quello di mettere a punto le modalità di monitoraggio del campo prove e di analisi dei dati raccolti. Come descritto per le applicazioni sulle pareti della galleria, ci si è attenuti ad un criterio di doppia analisi: da una parte la verifica dell'attività fotocatalitica del rivestimento, dall'altra la valutazione per immagini (individuazione delle "aree bianche"). La strategia è consistita nel prelievo di campioni (carote) in momenti diversi, al fine di misurare la capacità di assorbimento dei materiali e la sua evoluzione nel tempo (Fig. 5.3).



Fig. 5.4 – Prelievo di carote dal campo prove

Le carote sono state estratte in sei date diverse, nell'arco di circa 18 mesi, ad intervalli crescenti a partire dal giorno della posa in opera, come risulta dalla tabella 5.3.

riferimento	data prelievo	tempo dalla posa
prelievo n° 1	27 settembre 2010	1 giorno
prelievo n° 2	13 ottobre 2010	17 giorni
prelievo n° 3	11 novembre 2010	46 giorni
prelievo n° 4	23 dicembre 2010	88 giorni
prelievo n° 5	3 maggio 2011	218 giorni
prelievo n° 6	7 marzo 2012	527 giorni

*Tab. 5.3 – Riepilogo dei prelievi delle carote*

I provini relativi ad ognuno dei sei campionamenti che hanno interessato le tre aree del campo prove sono stati contrassegnati dalle lettere "A", "B", "C", in riferimento al tipo di materiale, seguite da un numero che indica la numerazione della carota per ogni prelievo e per ogni materiale.

I campioni indicati con la doppia lettera "AA", "BB", "CC" sono da intendersi prelevati dalla corsia di emergenza.

Le carote di diametro di 94 mm sono state successivamente preparate (tagliate) al fine di poter essere analizzate in laboratorio. In particolare, si è proceduto a renderle di dimensioni tali (altezza massima di 5 cm) da poterle allocare nel reattore di prova.

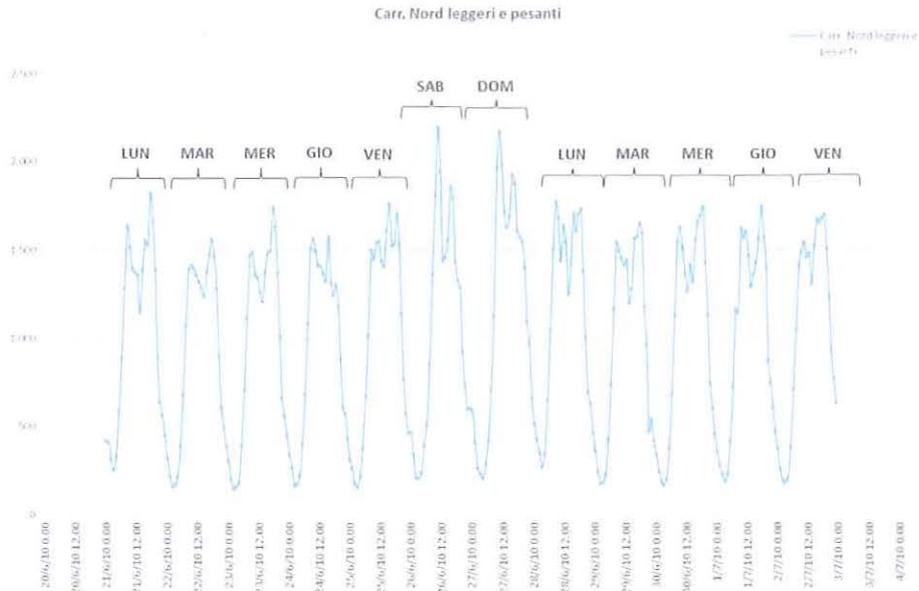
Da una parte, relativamente alle analisi di tipo ambientale, si è proceduto ad esaminare le carote valutando l'assorbimento di ossidi di azoto secondo la normativa UNI 11247, dall'altra sono state effettuate riprese fotografiche della superficie dei campioni, al fine di quantificare l'estensione residua delle aree trattate (aree bianche) che identificano la presenza di biossido di titanio. In tal senso sono state analizzate le immagini fotografiche, in modo tale da ottenere il numero di pixel bianchi e di pixel neri. Sulla base di questi dati, si è proceduto ad indicare la percentuale di bianco e l'indice di bianco, inteso come il numero di pixel riconosciuti come bianchi, a seguito della elaborazione.

## 5.5 Valutazione delle condizioni ambientali

Analogamente a quanto fatto nella sperimentazione in galleria, ai risultati ottenuti sono stati sovrapposti i dati meteorologici e di traffico veicolare, in quanto questi fattori incidono direttamente sull'usura dello strato superficiale e quindi sulla rimozione del rivestimento fotocatalitico.

Si è deciso, pertanto, di analizzare i dati di traffico al fine di individuare il numero di veicoli, leggeri e pesanti, transitati sulla corsia trattata nel periodo di osservazione.

Nell'intero periodo (18 mesi) sono stati registrati circa 10 milioni di passaggi, con un transito giornaliero di circa 19'300 veicoli. Confrontando i numeri dei passaggi di ognuno dei periodi presi in considerazione, ovvero degli intervalli tra un campionamento e l'altro, nella tratta interessata si osserva un flusso omogeneo che consente di affermare che l'usura dovuta al rotolamento degli pneumatici sia stata pressoché costante nel tempo di esposizione trascorso.



Graf. 5.2 – Dati di traffico, veicoli transitanti per l'individuazione del traffico tipo di una settimana

Relativamente ai dati meteorologici, si è potuto procedere alla individuazione del numero di giorni di pioggia nei periodi di osservazione al fine di valutarne la sua eventuale incidenza.

Il periodo maggiormente interessato da eventi meteorologici è quello tra il campionamento di novembre e dicembre 2011, con 29 giorni di pioggia. Nel periodo tra il 27 settembre ed il 13 ottobre, si sono registrati 7 giorni di pioggia (su 17), dal 13 ottobre al 11 novembre 16 giorni (su 29), dall'11 novembre al 23 dicembre 29 giorni (su 42), dal 23 dicembre al 3 maggio 47 giorni (su 131), ed infine, tra il 3 maggio ed il 7 marzo 78 giorni (su 309).

Intervallo [n°]	Date	Giorni di pioggia [dd]
n° 1	27 sett 2010 ÷ 13 ott 2010	7 (su 17)
n° 2	13 ott 2012 ÷ 11 nov 2010	16 (su 29)
n° 3	11 nov 2010 ÷ 23 dic 2010	29 (su 42) di cui 4 neve
n° 4	23 dic 2010 ÷ 3 mag 2011	47 (su 131)
n° 5	3 mag 2011 ÷ 7 mag 2012	78 (su 309, 12 neve)

Tab. 5.4 – Giorni di pioggia negli intervalli di campionamento

## 5.6 Risultati delle analisi di laboratorio

I campioni prelevati dalla pavimentazione (carote) sono stati sottoposti a prove per la determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto secondo la norma UNI 11247. Sono state condotte più prove su ogni singolo campione. Dai risultati riassunti

nelle tabelle successive ed illustrati nei grafici, è possibile osservare la perdita di efficienza che si registra nel tempo.

Complessivamente i risultati ottenuti hanno evidenziato, a ventiquattro ore dall'applicazione sulla strada, una elevata efficienza, soprattutto per i prodotti tipo "A" e tipo "B" (emulsioni), leggermente inferiore per il tipo C (malta). In seguito, a distanza di soli 22 giorni dalla prima stesura, è emerso un significativo decadimento (quasi totale per la malta) che è proseguito in modo più lento (emulsioni), fino a raggiungere valori finali molto bassi dopo 200 giorni.

*Trattamento tipo "A"*

Campione	data prelievo	numero prove	$\eta$ NO [%] media	Deviazione standard
A1	27/09/2010	4	37,42	2,92
A2	27/09/2010	2	39,47	2,11
A1	13/10/2010	3	20,91	2,45
A2	13/10/2010	2	23,85	1,51
A1	11/11/2010	2	15,84	0,30
A2	11/11/2010	2	21,67	0,12
A1	23/12/2010	2	8,14	1,70
A3	23/12/2010	2	7,05	0,49
A2	03/05/2011	1	6,59	-
AA2	03/05/2011	1	6,68	-
A1	07/03/2012	1	1,77	-

*Tab. 5.5 – Dati prove in plug-flow, laboratorio di fotocatalisi*

*Trattamento tipo "B"*

Campione	data prelievo	numero prove	$\eta$ NO [%] media	Deviazione standard
B1	27/09/2010	3	41,68	2,66
B2	27/09/2010	3	39,54	3,35
B1	13/10/2010	3	32,26	2,20
B2	13/10/2010	2	25,18	4,42
B1	11/11/2010	2	26,09	3,13
B2	11/11/2010	2	25,77	2,18
B1	23/12/2010	2	3,16	0,54
B2	23/12/2010	2	5,25	0,08
B1	03/05/2011	1	1,25	-
B2	03/05/2011	1	2,57	-
BB1	03/05/2011	1	2,48	-
B3	07/03/2012	1	1,76	-

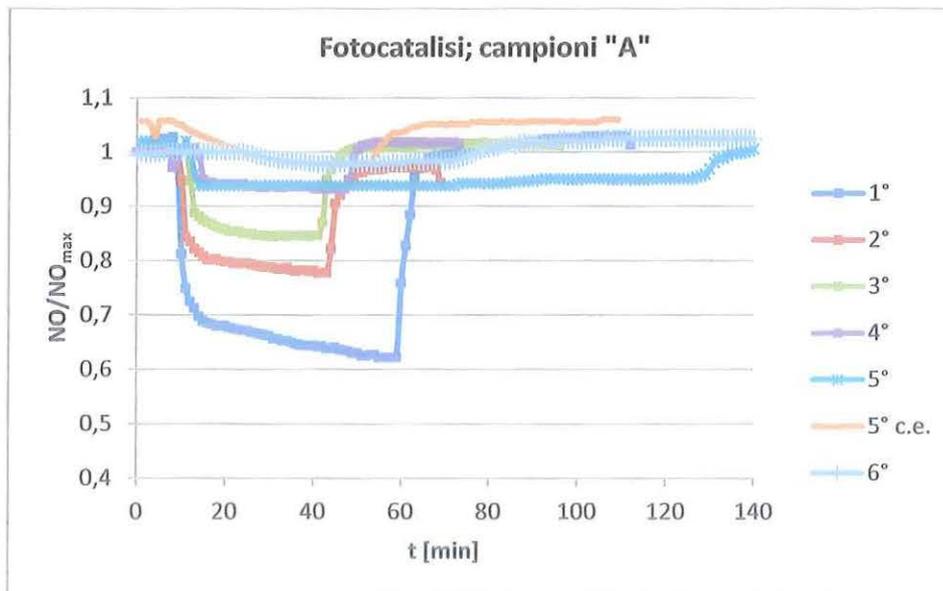
*Tab. 5.6 – Dati prove in plug-flow, laboratorio di fotocatalisi*

Trattamento tipo "C"

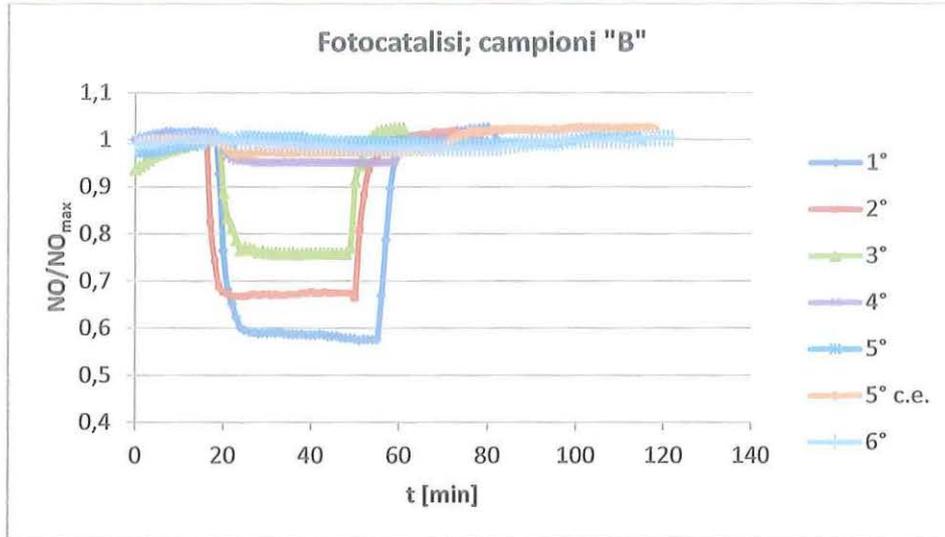
Campione	data prelievo	numero prove	$\eta$ NO [%] media	Deviazione standard
C1	27/09/2010	2	29,42	1,82
C2	27/09/2010	2	17,11	2,53
C1	13/10/2010	2	1,79	1,92
C2	13/10/2010	2	2,00	1,56
C1	11/11/2010	1	0,44	-
C2	11/11/2010	1	0,00	-
C1	23/12/2010	1	1,28	-
C2	23/12/2010	1	0,74	-
C1	03/05/2011	1	3,263	-
C2	03/05/2011	1	2,167	-
CC2	03/05/2011	1	13,476	-
C1	07/03/2012	1	0,49	-

Tab. 5.7 – Dati prove in plug-flow, laboratorio di fotocatalisi

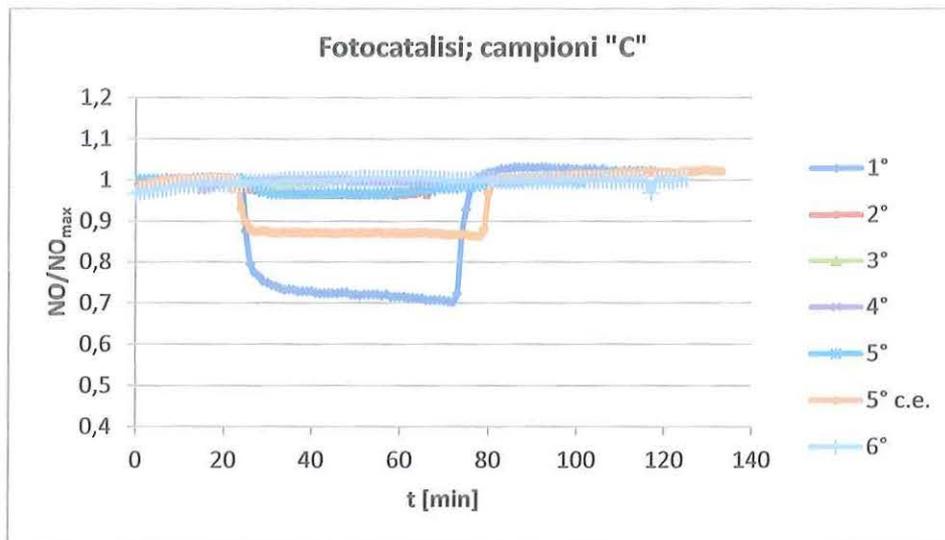
Per maggior chiarezza espositiva si riportano le curve, sovrapposte in serie temporale, che indicano i rendimenti ottenuti. Ogni curva è relativa ad una carota rappresentativa del singolo campionamento. Con chiara immediatezza è rilevabile il decadimento dell'efficienza fotocatalitica di questo tipo di applicazioni ad ogni intervallo temporale di campionamento.



Graf. 5.3 - Andamento NO - Valori normalizzati rispetto al valore massimo



Graf. 5.4 - Andamento NO - Valori normalizzati rispetto al valore massimo

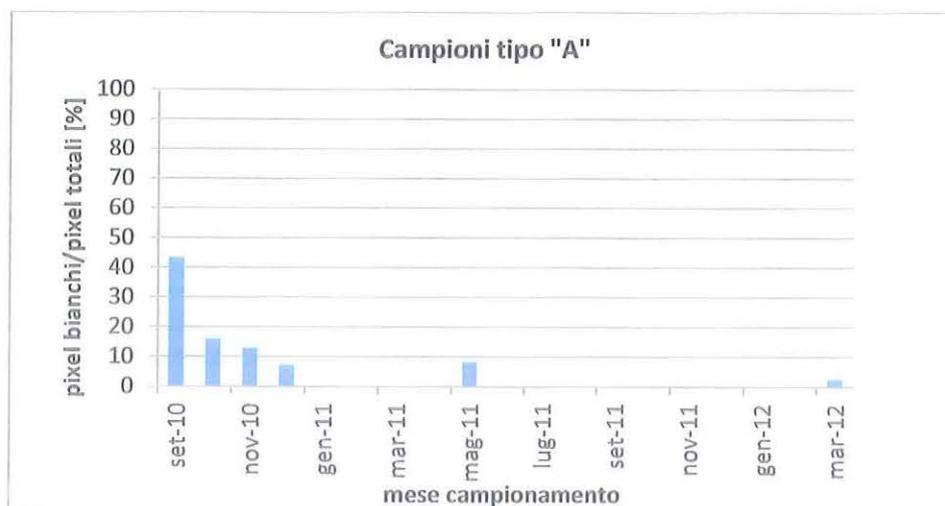


Graf. 5.5 - Andamento NO - Valori normalizzati rispetto al valore massimo

A questo punto è interessante il confronto dell'assorbimento con le analisi effettuate sulle immagini delle condizioni superficiali delle carote. L'evoluzione nel tempo del mantenimento del "bianco" indica la quantità di pigmenti bianchi rimasti sulla superficie, o comunque esposti all'interno dei pori del tappeto drenante, al contatto con l'aria. I grafici, che rappresentano l'andamento della percentuale dei punti bianchi secondo le date di campionamento, mettono in evidenza la relazione con il decadimento osservato.

Campione	data prelievo	% bianco
A1	27/09/2010	43,40
B1	27/09/2010	67,38
C1	27/09/2010	98,71
A1	13/10/2010	16,04
B1	13/10/2010	18,19
C1	13/10/2010	76,83
A1	11/11/2010	13,06
A2	11/11/2010	13,27
B1	11/11/2010	10,62
B2	11/11/2010	11,07
C2	11/11/2010	66,2
C3	11/11/2010	70,81
A2	usurati in laboratorio	20,85
B2	usurati in laboratorio	24,41
C2	usurati in laboratorio	37,05
A3	23/12/2010	7,19
B3	23/12/2010	8,35
C3	23/12/2010	67,98
A1	03/05/2011	8,12
B1	03/05/2011	7,75
C1	03/05/2011	66,32
AA2	03/05/2011	16,55
BB1	03/05/2011	22,55
CC2	03/05/2011	71,64
A1	07/03/2012	2,41
AA1	07/03/2012	2,39
B3	07/03/2012	2,15
BB2	07/03/2012	3,58
C1	07/03/2012	58,66
CC1	07/03/2012	80,21

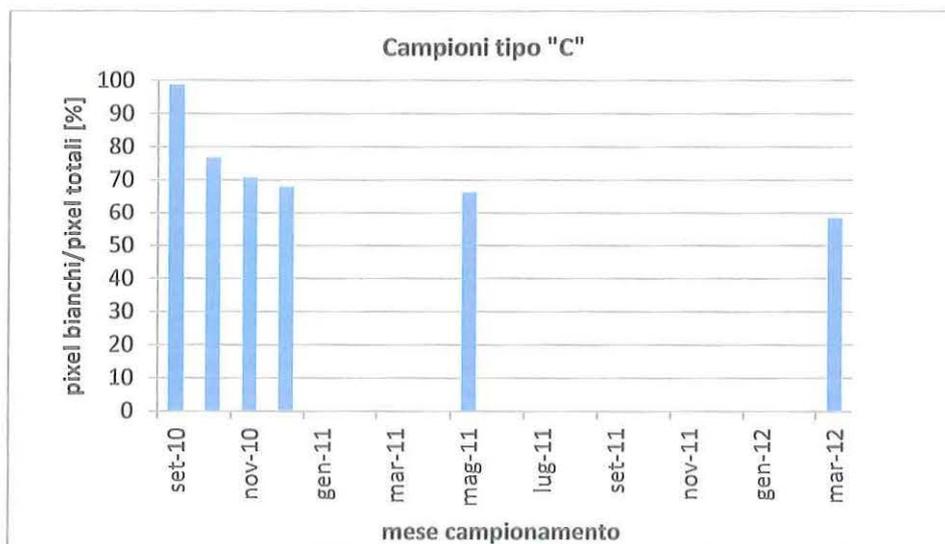
Tab. 5.8 – Percentuale di aree bianche sulla superficie dei campioni prelevati



Graf. 5.6 – Andamento nel tempo del rapporto pixel bianchi pixel totali

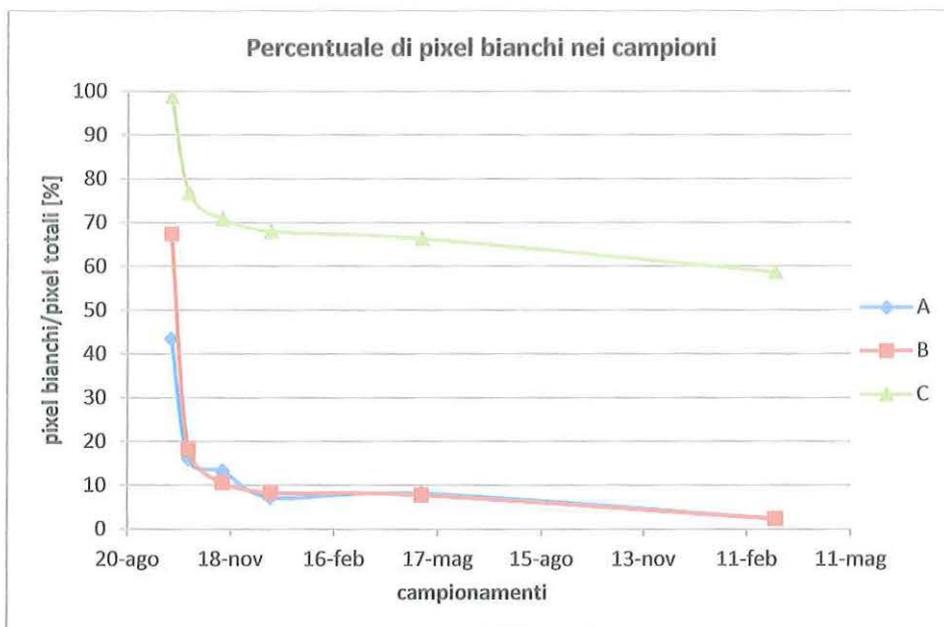


Graf. 5.7 – Andamento nel tempo del rapporto pixel bianchi pixel totali



Graf. 5.8 – Andamento nel tempo del rapporto pixel bianchi pixel totali

Le percentuali di aree bianche, quindi il numero di pixel bianchi, al variare del tempo di esposizione sono riportate nel grafico 5.9.



Graf. 5.9 – Sovrapposizione della percentuale di pixel bianchi nei campioni A, B, C

## 5.7 Analisi dei risultati

La riduzione visiva di pigmenti bianchi appare sovrapponibile pressoché perfettamente al decadimento dell'efficienza in laboratorio per i due prodotti in emulsione (Graf. 5.10 e 5.11). Una particolarità si è verificata solo nella terza carota di tipo "B" dove a fronte rapido degrado dell'indice di bianco, si osserva un rendimento ancora persistente.

Le carote prelevate sulla corsia di emergenza a maggio 2011 evidenziano per i materiali tipo "A" e tipo "B" lo stesso livello di assorbimento delle carote prelevate lo stesso giorno sulla corsia di marcia lenta, anche se per gli stessi materiali la percentuale dei pigmenti bianchi sulla corsia di emergenza resta sensibilmente più elevata (circa il doppio).

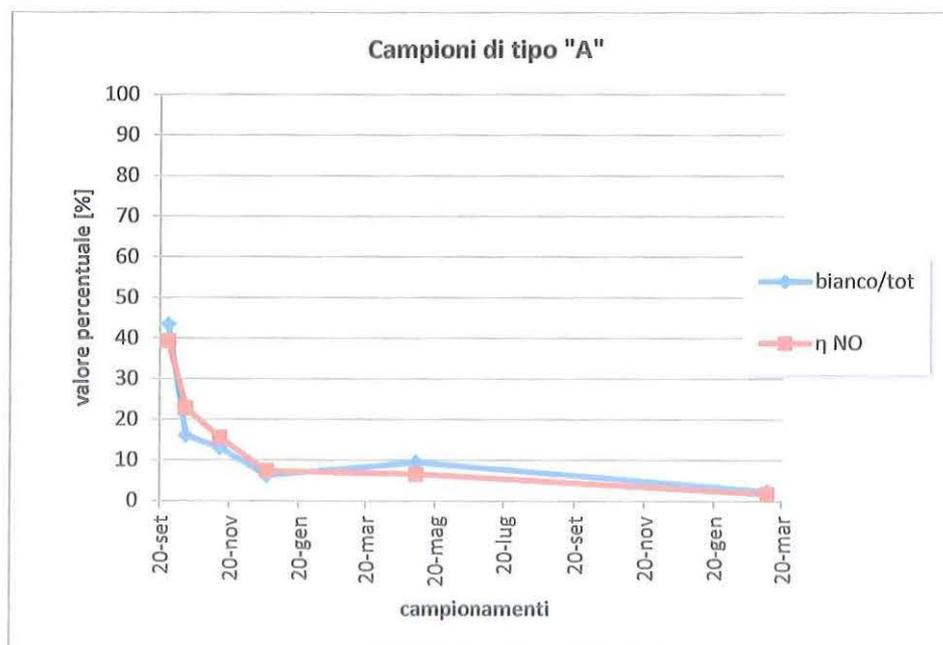
Campione A	data prelievo	bianco/totale [%]	Indice di bianco	$\eta$ NO [%]
1° Prelievo	27/09/2010	43,40	363297	38,44
2° Prelievo	13/10/2010	16,04	149911	22,38
3° Prelievo	11/11/2010	13,06	117251	18,75
4° Prelievo	23/12/2010	6,19	56061	7,60
5° Prelievo	03/05/2011	9,52	94120	6,59
5° Prelievo c.e.	03/05/2011	16,55	158172	6,68
6° Prelievo	07/03/2012	2,41	25684	1,77

Tab. 5.9 – Analisi delle superfici bianche ed efficienza di rimozione NO, campione A

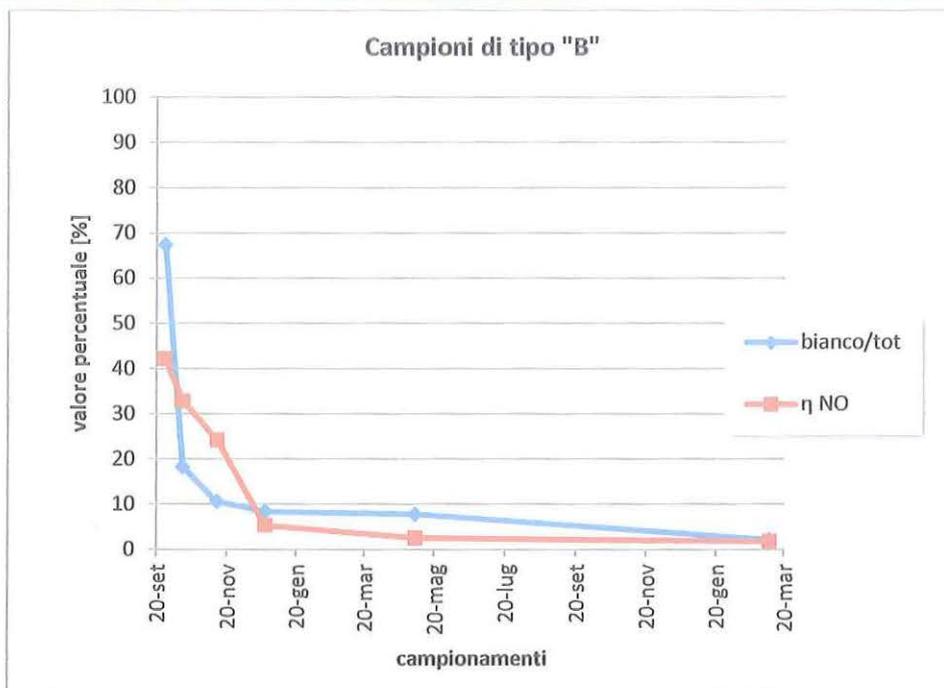
Campione B	data prelievo	bianco/totale [%]	Indice di bianco	$\eta$ NO [%]
1° Prelievo	27/09/2010	67,38	569132	40,68
2° Prelievo	13/10/2010	18,19	169416	28,72
3° Prelievo	11/11/2010	10,62	91931	25,93
4° Prelievo	23/12/2010	8,35	65685	4,20
5° Prelievo	03/05/2011	7,75	77533	1,91
5° Prelievo c.e.	03/05/2011	22,55	201244	2,48
6° Prelievo	07/03/2012	2,15	24022	1,76

Tab. 5.10 – Analisi delle superfici bianche ed efficienza di rimozione NO, campione B

Alla luce dei dati meteo si può notare come il decadimento sia stato più pronunciato nel periodo maggiormente interessato da fenomeni atmosferici e basse temperature. In effetti tra il terzo ed il quarto prelievo di carote, avvenuti rispettivamente l'11 novembre 2011 e il 23 dicembre 2011, si è registrato il più rapido decadimento di efficienza (rimozione di NO) in corrispondenza di 29 giorni di pioggia su 42, di cui 4 di neve. Questo fa ritenere che l'attività fotocatalitica del materiale in emulsione tenda a decadere più a causa dei fenomeni meteo climatici che dell'usura prodotta dal transito dei veicoli, in grado di rimuovere i pigmenti bianchi a base di  $TiO_2$ . Il prodotto "A" mantiene rispetto al prodotto "B" un livello di efficienza sensibilmente più elevato nei primi 200 giorni di esercizio, con un decadimento che scende al 17% di quello iniziale rispetto al 4,7% del prodotto "B".



Graf. 5.10 – Sovrapposizione curva aree di bianco ed efficienza di rimozione di NO



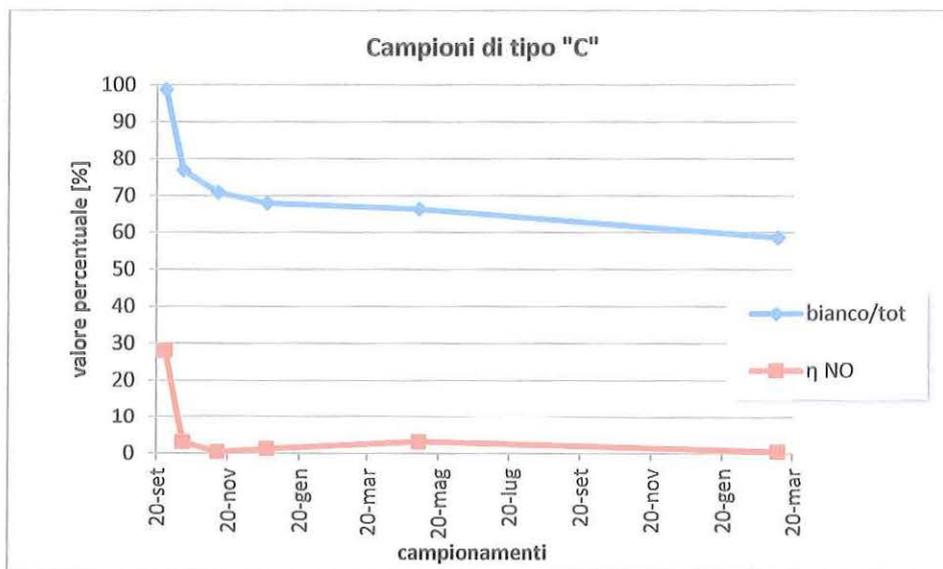
Graf. 5.11 – Sovrapposizione curva aree di bianco ed efficienza di rimozione di NO

Un comportamento notevolmente diverso si è registrato con il materiale di tipo "C". L'assorbimento di NO, già minore al momento dell'applicazione del prodotto, decade quasi completamente dopo 17 giorni (secondo prelievo di carote). Nei campioni prelevati si riscontra una sorta di film superficiale verosimilmente causato dal traffico veicolare. Il processo sembra essere inibito o ridotto rapidamente, impedendo la fotoattivazione delle molecole di biossido di titanio. Trattandosi di una malta cementizia di colore chiaro i pixel bianchi risultano maggiormente persistenti e solo in pochi casi la superficie è interessata da scartellamento, in funzione dell'usura da traffico e degli eventi meteorici. Come per gli altri materiali tipo "A" e tipo "B" resta evidente la relazione tra la riduzione dell'assorbimento e la diminuzione dei pixel bianchi. Le curve che rappresentano le aree di bianco e l'efficienza di rimozione di NO risultano spostate di un delta di settanta punti percentuali, ma l'andamento appare del tutto simile.

Le carote prelevate sulla corsia di emergenza, dopo circa 200 giorni dall'applicazione, hanno ancora un livello di assorbimento elevato (circa il 50% di quello iniziale), segno che la malta fotocatalitica risente poco dell'azione degli agenti atmosferici e molto dell'usura prodotta dai veicoli in transito.

Campione C	data prelievo	bianco/totale [%]	Indice di bianco	$\eta$ NO [%]
1° Prelievo	27/09/2010	98,71	871057	28,13
2° Prelievo	13/10/2010	76,83	688619	3,10
3° Prelievo	11/11/2010	70,81	615443	0,44
4° Prelievo	23/12/2010	67,98	603870	1,28
5° Prelievo	03/05/2011	66,32	659840	3,26
5° Prelievo c.e.	03/05/2011	71,64	662309	13,48
6° Prelievo	07/03/2012	58,66	483026	0,50

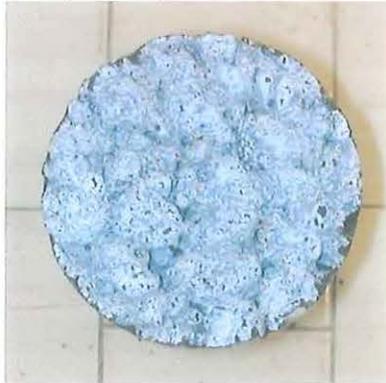
Tab. 5.11 – Analisi delle superfici bianche ed efficienza di rimozione NO, campione C



Graf. 5.12 – Sovrapposizione curva aree di bianco ed efficienza di rimozione di NO

Qui di seguito sono proposte le immagini delle superfici delle carote, una per ogni tipologia di materiale applicato, per ciascuno dei campionamenti effettuati.

**Campionamento 27 settembre 2010**



Campione "B"



Campione "A"



Campione "C"

*Fig. 5.5 – Immagini dei campioni B, A, C. Campionamento tempo "zero"*

**Campionamento 13 ottobre 2010**



Campione "A1"



Campione "B1"



Campione "C1"

*Fig. 5.6 – Immagini dei campioni A, B, C. Campionamento a 17 giorni*

**Campionamento 11 novembre 2010**



Campione "A1"



Campione "B1"



Campione "C3"

*Fig. 5.7 – Immagini dei campioni A, B, C. Campionamento a 46 giorni*

**Campionamento 23 dicembre 2010**



Campione "A3"



Campione "B2"



Campione "C1"

*Fig. 5.8 – Immagini dei campioni A, B, C. Campionamento a 88 giorni*

**Campionamento 3 maggio 2011**



Campione "A2"



Campione "AA2", corsia di emergenza



Campione "B2"



Campione "BB2", corsia di emergenza



Campione "C1"



Campione "CC1", corsia di emergenza

*Fig. 5.9 – Immagini dei campioni A, B, C. Campionamento a 219 giorni*

**Campionamento 7 marzo 2012**



Campione "A1"



Campione "AA1", corsia di emergenza



Campione "B3"



Campione "BB2", corsia di emergenza



Campione "C1"



Campione "CC1", corsia di emergenza

*Fig. 5.10 - Immagini dei campioni A, B, C. prelevati dopo 528 giorni*

## Conclusioni

Il progetto di ricerca sviluppato dal CIRS per conto di Autostrade per l'Italia S.p.A. ha riguardato l'applicazione di rivestimenti fotocatalitici in ambito autostradale, sia su pareti di manufatti che sulla pavimentazione stradale.

Il campo prove per lo studio dell'efficacia del rivestimento da applicarsi su pareti è stato realizzato all'interno della galleria "del Cavallo", nella carreggiata Nord dell'autostrada A14, poco prima del casello di Senigallia.

L'applicazione sulla pavimentazione stradale è stata sperimentata sulla carreggiata Sud, della stessa A14, nei pressi del casello di Ancona Sud, dove era stato steso di recente un tappeto drenante nell'ambito dei lavori di ampliamento dell'autostrada alla terza corsia.

La sperimentazione in galleria, per una serie di problematiche verificatesi durante le indagini, può essere schematicamente suddivisa in tre momenti distinti. Nella prima fase è stata realizzata l'applicazione di una pittura fotocatalitica su piedritti e sulla volta della galleria, ed è stato installato un impianto di illuminazione UV-A rivolto verso la superficie stradale. Nella seconda fase, è stata nuovamente applicata una pittura fotocatalitica, di diversa formulazione, con impianto di illuminazione UV-A potenziato. Nella terza fase si è proceduto all'applicazione di un rasante fotocatalitico, mantenendo lo stesso impianto di illuminazione UV-A.

Escludendo il materiale della seconda applicazione che, come documentato, a causa di un problema nella miscelazione dei componenti non è risultato attivo, sia la prima pittura sia il rasante hanno consentito di valutare il processo di assorbimento fotocatalitico del materiale in sé (in laboratorio) e nell'applicazione sulle pareti della galleria (in sito).

Per quanto concerne la pittura (prima fase) lo studio, condotto attraverso la valutazione della qualità dell'aria, ha permesso di individuare segnali di funzionamento di un sistema di questo tipo installato in galleria. Tuttavia l'impianto di illuminazione poco efficiente e le consistenti infiltrazioni di acqua, già nei primi mesi dopo l'applicazione hanno favorito l'accumulo sulle pareti di particelle nere creando condizioni poco favorevoli alla fotocatalisi. È stato possibile comunque trarre informazioni interessanti per le future applicazioni grazie ai campionamenti cumulativi, da cui, su lungo periodo, sono state individuate differenze di accumulo tra la galleria trattata (carreggiata Nord) e quella non trattata (carreggiata Sud).

L'applicazione del rasante fotocatalitico (terza fase) ha consentito di accertare che il materiale è in grado di attivarsi: le analisi, sia su campioni confezionati in laboratorio sia

su campioni prelevati dalla galleria, hanno restituito ottimi valori di efficienza in base alle determinazioni dell'indice di abbattimento prevista dalla norma UNI 11247.

Valutando per contro la qualità dell'aria in galleria si evidenziano 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, peraltro senza riduzione della capacità di abbattere inquinanti, mostrando una superficie 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 interessa 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 quindi le condizioni di umidità che nella galleria "del Cavallo" influiscono 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.

Nello studio delle applicazioni sulla pavimentazione sono stati utilizzati tre prodotti, uno costituito da una boiacca 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 boiacca 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 boiacca. 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. Tale valutazione riscontrata su un tappeto di tipo drenante potrebbe però essere diversa per tappeti chiusi a grana fine.

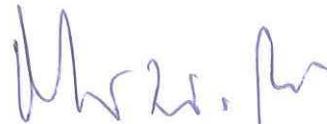
Sulla base delle analisi condotte si possono trarre le seguenti conclusioni:

- 1 – i materiali sperimentati, sia in galleria (escluso quello della seconda fase) che sulla pavimentazione stradale, sono in grado di attivare il processo di fotocatalisi;
- 2 – i livelli di attività dei due rivestimenti applicati in galleria sono decisamente inferiori a quelli riscontrati in laboratorio sugli stessi prodotti;
- 3 – affinché il sistema integrato materiale fotocatalitico – galleria possa raggiungere livelli di efficienza vicini a quelli ottenuti in laboratorio è necessario che stato originario del tunnel e gli eventuali interventi di manutenzione escludano condizioni di costante percolazione di acqua o disfacimento e scartellamento del rivestimento;
- 4 – il decadimento dell'attività fotocatalitica, nelle condizioni della sperimentazione, è piuttosto rapido sia per i rivestimenti su pareti di manufatti che per quelli sulla pavimentazione stradale;
- 5 – le malte cementizie impiegate per intasare la pavimentazione stradale hanno un'efficacia molto limitata a causa dell'azione abrasiva prodotta dai veicoli in transito;

6 – i prodotti liquidi spruzzati sulla pavimentazione (nel caso di tappeto drenante) hanno una durata maggiore delle malte in quanto meno esposti alla rimozione da parte degli pneumatici, ma comunque piuttosto limitata nel tempo a causa degli agenti atmosferici.

In definitiva, i risultati della sperimentazione confermano come la scelta di applicare o meno prodotti fotocatalitici, l'individuazione del sito e della tecnica più adeguata siano da valutare di volta in volta in relazione ai fattori che possono, più o meno rapidamente, inibire il meccanismo di assorbimento degli inquinanti. Prima di ogni decisione, inoltre, dovrebbe essere condotta una valutazione benefici – costi, sia per gli aspetti economici che per quelli ambientali.

Ancona, luglio 2013



Prof. Maurizio Bocci



Prof. Gabriele Fava

## Bibliografia

UNI 11238-2, 2007. *Determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici in aria, Parte 2: Materiali fotocatalitici ceramici per uso edile;*

UNI 11247, 2010. *Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo;*

UNI 11259, 2008. *Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici, Metodo della rodamina;*

Obee T.N.; Brown., R.T., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene, *Environmental Science Technologies* 29, 1223–1231 (1995);

Lixin Cao. et al., Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration, *Journal of Catalysis* 196, 253–261 (2000);

Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* 95 (1), 69–96 (1995);

*AASHTO Guide for Design of Pavement Structures, American Association of State Highway and transportation Officials, 1993;*

M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. *NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide;*

H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan. *Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric*, *Chemosphere* 66, 2007;

Piera, E.; et al., TiO<sub>2</sub> deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol, *Catalysis Today* 76 (2-4), 259–270, (2002);

J. Zhang, T. Ayusawa, M. Minagawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, "Investigations of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System," *Journal of Catalysis* 198, 1-8 (2001);

T. H. Lim, S. M. Jeong, S. D. Kim, J. Gyenis, "Photocatalytic Decomposition of NO by TiO<sub>2</sub> Particles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 134, 209-217 (2000);

A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium Dioxide Photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21 (2000);

C.S. Poon, E. Cheung, NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials, *Const. Build. Mater.* 21 (2007) 1746–1753;

R. Amadelli, L. Samiolo, Concrete containing TiO<sub>2</sub>: an overview of photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement, in: P. Baglioni, L. Cassar (Eds.), *Proceedings International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials-TDP, RILEM Publications, Bagnoux, 2007, pp. 155–162;*

M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, Modelling and experimental study of the NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide, *Catal. Today* 151 (2010) 71–76;

M.M. Ballari, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Experimental study of the NO and NO<sub>2</sub> degradation by photocatalytically active concrete, *Catal. Today* 161 (2011) 175–180;

J.V. Staub de Melo, G. Trichês, Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), *Build. Environ.* 49 (2012) 117–123.