



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

### **Attività 3**

#### **Attività sperimentale in campo**

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



#### **Autori:**

Patrizio Tratzi, Marco Torre, Mattia Perilli, Andrea Imperiali, Francesca Vichi, Valerio Paolini, Francesco Petracchini, Paola Procida, Claudia Lapiello

Firma del direttore  
**Ing. Francesco Petracchini**





## Indice

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE E PREMESSE .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>VERNICI FOTOCATALITICHE/MATERIALI FOTOCATALITICI.....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA ATTRAVERSO CAMPIONATORI PASSIVI.....</b>	<b>14</b>
1.1	ANALISI DELLE SPECIE CHIMICHE ADSORBITE.....	17
1.1.1	<i>Ossidi di azoto.....</i>	17
1.1.2	<i>Analisi spettrofotometrica.....</i>	18
1.1.3	<i>Analisi tramite cromatografia ionica.....</i>	19
<b>4</b>	<b>ANALISI SPERIMENTALE.....</b>	<b>21</b>
4.1	INDIVIDUAZIONE DEL SITO E DEI PUNTI DI MONITORAGGIO .....	21
4.2	STESA DELLA VERNICE .....	27
4.2.1	<i>Materiale utilizzato.....</i>	27
4.2.2	<i>Posa della vernice.....</i>	30
4.3	DEFINIZIONE DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO.....	32
4.4	ANALISI DEI RISULTATI DELLE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO .....	33
4.4.1	<i>Centraline di riferimento.....</i>	45
4.4.2	<i>Discussioni dei risultati.....</i>	49
4.4.2.1	<i>Metodologia di riferimento.....</i>	49
4.4.2.2	<i>Analisi dei dati.....</i>	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>RIFERIMENTI.....</b>	<b>62</b>



## Indice delle figure

Figura 1. Processi fondamentali dell'attività di fotocatalisi .....	9
Figura 2. Schema di eccitazione del $TiO_2$ .....	10
Figura 3. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in $TiO_2$ (Guo <i>et al.</i> , 2019) .....	11
Figura 4. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli $NO_x$ (Dalton <i>et al.</i> , 2002).....	12
Figura 5. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli $NO_x$ (Dalton <i>et al.</i> , 2002) .....	12
Figura 6. Funzionamento dei campionatori passivi.....	15
Figura 7. Campionatore passivo Radiello montato .....	16
Figura 8. Individuazione e localizzazione del cantiere e del sito di prova sperimentale.....	21
Figura 9. Individuazione e localizzazione del sito di installazione del materiale fotocatalitico: lato carreggiata.....	22
Figura 10. Individuazione e localizzazione del sito di installazione del materiale fotocatalitico: lato esterno alla carreggiata (background).....	23
Figura 11. Condizioni sperimentali: sezione di prova e di riferimento .....	24
Figura 12. Posizione dei campionatori passivi rispettivamente lato interno e lato esterno della carreggiata.....	25
Figura 13. Punti di campionamento della sezione di background.....	26
Figura 14. Punti di campionamento della sezione di prova.....	26
Figura 15. Edilcol PF10.....	28
Figura 16. Stesa della vernice.....	31
Figura 17. Supporto in cls posto lungo la carreggiata con applicazione della vernice fotocatalitica .....	32
Figura 18. Andamento delle concentrazioni di $NO_2$ - lato carreggiata e prima della stesa della vernice.....	36
Figura 19. Andamento delle concentrazioni di $NO_2$ - lato carreggiata e dopo la stesa della vernice.....	36
Figura 20. Andamento delle concentrazioni di $NO_2$ - lato esterno carreggiata (background) e prima della stesa della vernice .....	37
Figura 21. Andamento delle concentrazioni di $NO_2$ - lato esterno carreggiata (background) e dopo la stesa della vernice .....	37
Figura 22. Andamento dei parametri temperatura e umidità relativa - sito di prova.....	38
Figura 23. Andamento dei parametri temperatura e umidità relativa - centralina di Cinisello Balsamo.....	38
Figura 24. Andamento dell'Irradianza globale al suolo - media oraria centralina di Cinisello Balsamo .....	39
Figura 25. Andamento dell'Irradianza globale al suolo e UV - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo .....	39
Figura 26. Spettro tipico UV-A e UV-B in $W/m^2$ .....	40
Figura 27. Velocità del vento - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo .....	40
Figura 28. Direzione del vento - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo .....	41



Figura 29. Distribuzione per classi di velocità del vento (media oraria, espressa in m/s).....	42
Figura 30. Distribuzione per classi di irradianza nello spettro UV (media oraria, espressa in W/m <sup>2</sup> ).....	43
Figura 31. 1: Pannello per intonaco a calce PCO (photocatalytic oxidation), 2: Pannello di riferimento, 3: Pannello in policarbonato PCO (photocatalytic oxidation) .....	44
Figura 32. Localizzazione della centralina di traffico urbano di Cinisello Balsamo usata come riferimento.....	45
Figura 33. Andamento delle concentrazioni di NO <sub>2</sub> per le centraline di Cinisello Balsamo (media oraria) .....	46
Figura 34. Andamento delle concentrazioni suddiviso per campagna di monitoraggio.....	47
Figura 35. Applicazione vernice contenente TiO <sub>2</sub> .....	49
Figura 36. Temperatura e umidità relativa.....	50
Figura 37. Velocità e direzione del vento .....	50
Figura 38. Numero veicoli prima e dopo l'applicazione della vernice .....	51
Figura 39. Concentrazione NO <sub>x</sub> sezione di prova (sopra) e sezione di riferimento (sotto).....	51
Figura 40. Andamento della concentrazione media degli NO <sub>2</sub> .....	52
Figura 41. Riepilogo dell'andamento delle concentrazioni di NO <sub>2</sub> - media con confronto del transito dei veicoli - media .....	54
Figura 42. Andamento orario dei transiti della sola Carreggiata Sinistra (direzione Ovest).....	55
Figura 43. Confronto tra transiti medi (veicoli totali/ora) e irraggiamento medio UV (espresso in W/m <sup>2</sup> ) .....	55



### Indice delle tabelle

Tabella 1. Dati tecnici della vernice fotocatalitica utilizzata durante le prove.....	29
Tabella 2. Struttura della campagna di misura .....	32
Tabella 3. Prospetto dei campioni.....	33
Tabella 4. Concentrazioni degli NO <sub>2</sub> misurate dai passivi.....	34
Tabella 5. Media delle concentrazioni di NO <sub>2</sub> per campagna di monitoraggio .....	35
Tabella 6. Riepilogo dai dati medi giornalieri e cumulati per i principali parametri .....	41
Tabella 7. Stazioni fisse di misura, anno 2021 - utilizzate per confronto.....	45
Tabella 8. Distribuzione delle concentrazioni di NO <sub>2</sub> mediate sul periodo di riferimento delle campagne sperimentali .....	46
Tabella 9. Confronti tra dati sperimentali e dati centraline (traffico e fondo).....	47
Tabella 10. Riepilogo delle campagne di misura.....	53
Tabella 11. Calcolo dei rapporti tra lato interno e lato esterno.....	53
Tabella 12. Andamento dei flussi di traffico - Autostrada A4 Tratto Cormano - Sesto S. Giovanni.....	54
Tabella 13. Tasso di abbattimento delle concentrazioni di NO <sub>2</sub> .....	56



## 1 Introduzione e premesse

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

Questa attività consiste nella valutazione in situ della qualità dell'aria prima e dopo l'applicazione dei materiali fotocatalitici.

In accordo con il committente si è proceduto all'individuazione dei possibili siti di applicazione del materiale fotocatalitico secondo i criteri di idoneità del sito all'analisi sperimentale considerando le caratteristiche di ripetibilità e significatività: in particolare l'analisi sperimentale ha riguardato l'applicazione del materiale fotocatalitico su idoneo supporto in calcestruzzo rappresentato dalla base delle barriere fonoassorbenti installate lungo la tratta ricompresa nell'intervento di potenziamento autostradale A4 Torino - Venezia (potenziamento alla 4° corsia dinamica).

Sono state effettuate quattro campagne di misurazione con due esposizioni con una durata ciascuna superiore a 4 giorni con campionatori passivi: due prime campagne ante operam (prima della stesa della vernice) e due successive campagne post operam (dopo la stesa della vernice).

Viene fornito di seguito un elenco preliminare delle misurazioni che sono state seguite per ciascuna campagna:

- Monitoraggio degli ossidi di azoto, con campionatori diffusivi seguiti da cromatografia ionica e/o con analizzatori a chemiluminescenza, con metodologia analoga a quella adottata nel precedente studio dall'Università delle Marche.
- Monitoraggio dei parametri meteo-climatici e degli altri principali macroinquinanti, con particolare riguardo ai composti per i quali è attesa una variazione dovuta al materiale fotocatalitico (es. monossido di carbonio) e per quelle specie che possono influire sull'abbattimento di altri inquinanti (es. ozono).

**L'obiettivo dell'Attività 3** consiste quindi in una duplice verifica, come riportato di seguito:

1. **Valutazione dell'utilizzo di vernici fotocatalitiche in un'applicazione in ambito autostradale e cioè in campo**, in particolare valutazione dei risultati relativi alle prestazioni di abbattimento dei composti NO<sub>x</sub> in un contesto reale, significativo e ripetibile;



## **2. Aggiornamento e/o verifica dei risultati ottenuti dal precedente studio svolto dall'Università delle Marche**

*"Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013".*

Il presente documento nelle sue parti iniziali (dal capitolo 1 al capitolo 2) richiama i risultati dell'Attività 1 relativa all'analisi dello stato dell'arte relativamente a pubblicazioni scientifiche, rapporti tecnici e casi studio sull'applicazione dei materiali fotocatalitici.

Nei capitoli 1 e 2 sono quindi descritti in modo generale gli ossidi d'azoto (NO e NO<sub>2</sub>) e i principi alla base dell'uso delle vernici fotocatalitiche come sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto in laboratorio e soprattutto in scenari reali.

Il capitolo 3 fornisce le indicazioni preliminari, basate sulla metodologia di analisi sperimentale delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> ritenuta idonea al contesto sperimentale in atto fornendo tutte le informazioni relative alla tipologia e alle modalità di campionamento effettuato.

Il capitolo 4, quindi riporta l'analisi sperimentale vera e propria e costituita dalle campagne di monitoraggio effettuate sul campo. Vengono presentati in ordine: la scelta del luogo della sperimentazione e dei punti di monitoraggio (paragrafo 4.1), le caratteristiche del prodotto fotocatalitico utilizzato e le modalità di applicazione (paragrafo 4.2), la descrizione delle campagne di monitoraggio effettuate (paragrafo 4.3), l'analisi dei dati e la discussione dei risultati ottenuti (paragrafo 4.4).

Infine l'ultimo capitolo, relativo alle conclusioni, cioè il capitolo 5 richiama in parte le considerazioni conclusive già espresse durante l'Attività 1 e qui meglio richiamate e aggiorna alcune delle conclusioni del precedente lavoro dell'Università delle Marche ampliando il bacino d'analisi.





## 2 Vernici fotocatalitiche/materiali fotocatalitici

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

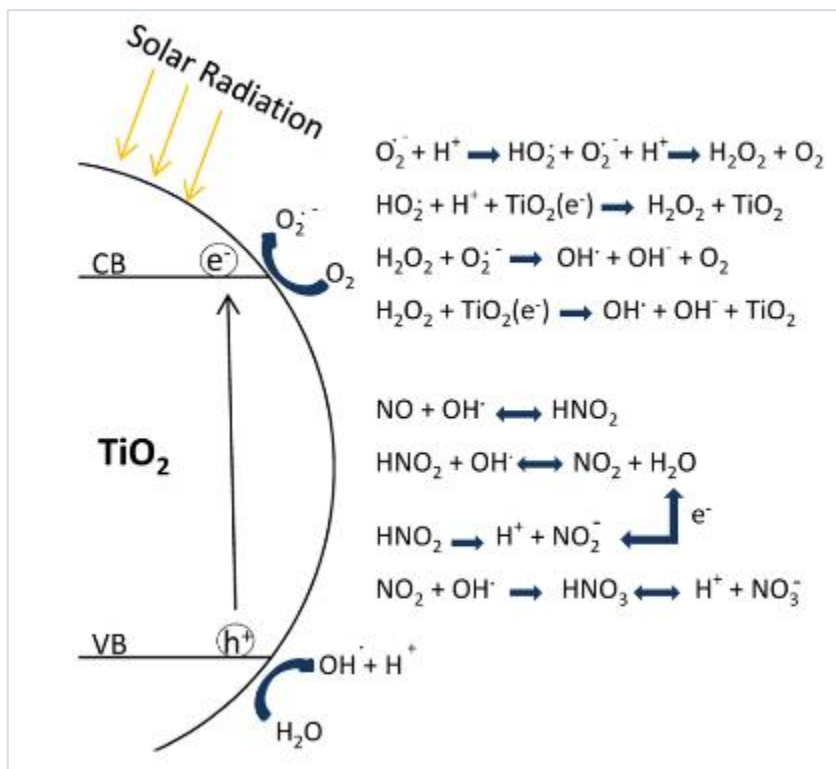


Figura 1. Processi fondamentali dell'attività di fotocatalisi

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



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

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

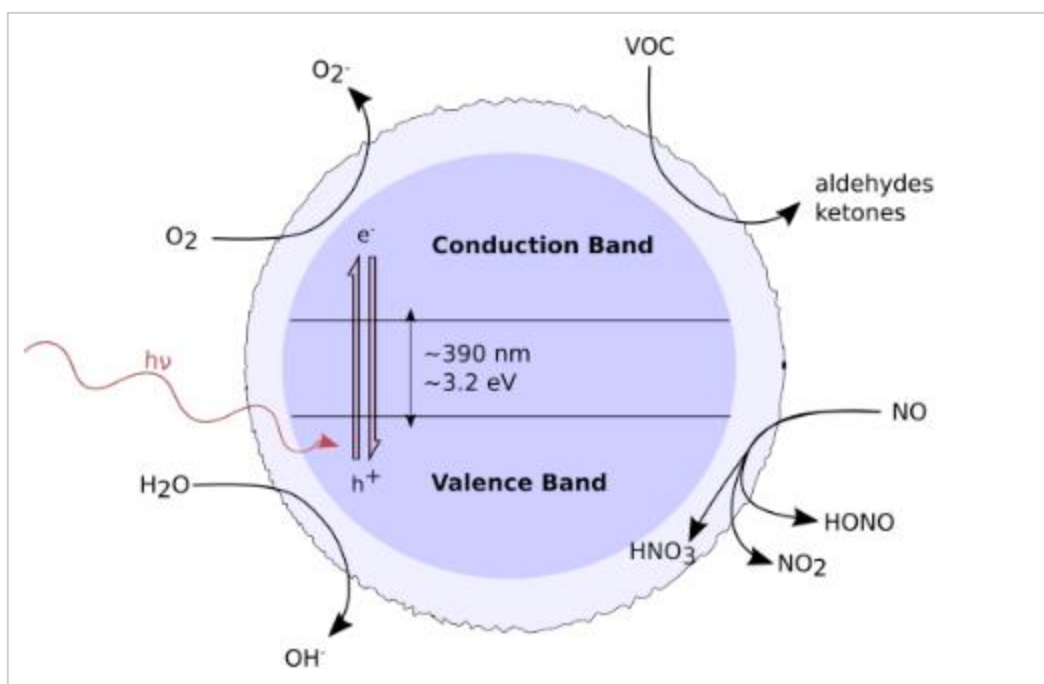


Figura 2. Schema di eccitazione del  $\text{TiO}_2$

Il  $\text{TiO}_2$  si trova principalmente in natura sotto forma di uno dei seguenti minerali: rutilo, anatasio e brookite. Tutti e tre i tipi sono, in generale, composti da ottaedri di  $\text{TiO}_6$  con diverse distorsioni. Le caratteristiche dei legami  $\text{Ti} - \text{O}$  giocano un ruolo molto importante nelle proprietà delle diverse fasi di  $\text{TiO}_2$  (come le proprietà strutturali ed elettroniche). Tra queste tre fasi, la fase rutilica è quella più stabile, mentre le altre due fasi sono quelle metastabili. In base alle diverse caratteristiche delle tre fasi di  $\text{TiO}_2$ , queste sono state ampiamente utilizzate in diversi campi. Attualmente, il grande interesse per la fotocatalisi del  $\text{TiO}_2$  è ancora concentrato sulle applicazioni di conversione

attraverso energia solare, che si svolgono principalmente con fasi a base di rutilo e anatasio. Uno svantaggio del  $\text{TiO}_2$  come fotocatalizzatore è il suo caratteristico gap di banda, tra 3,20 e 3,02 eV (corrispondenti a 384 e 410 nm); ciò vale a dire che il  $\text{TiO}_2$  può adsorbire solo il  $\approx 5\%$  dello spettro solare.

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

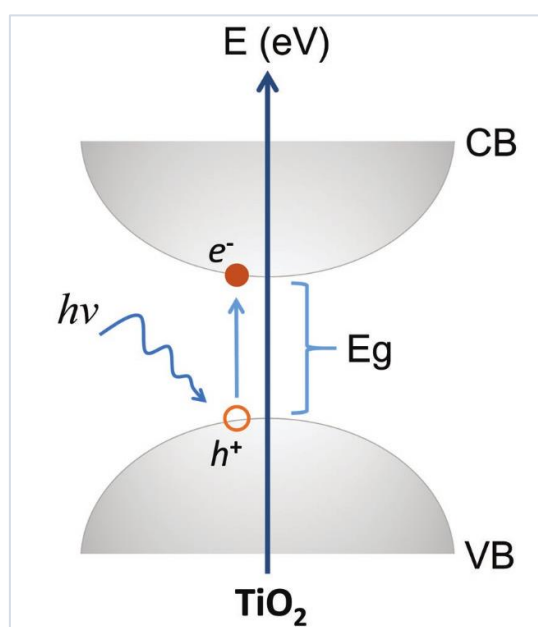


Figura 3. Diagramma schematico dell'eccitazione degli elettroni in  $\text{TiO}_2$  (Guo *et al.*, 2019)

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

Le figure seguenti riassumono il processo di rimozione fotocatalitica specifico per gli  $\text{NO}_x$ .

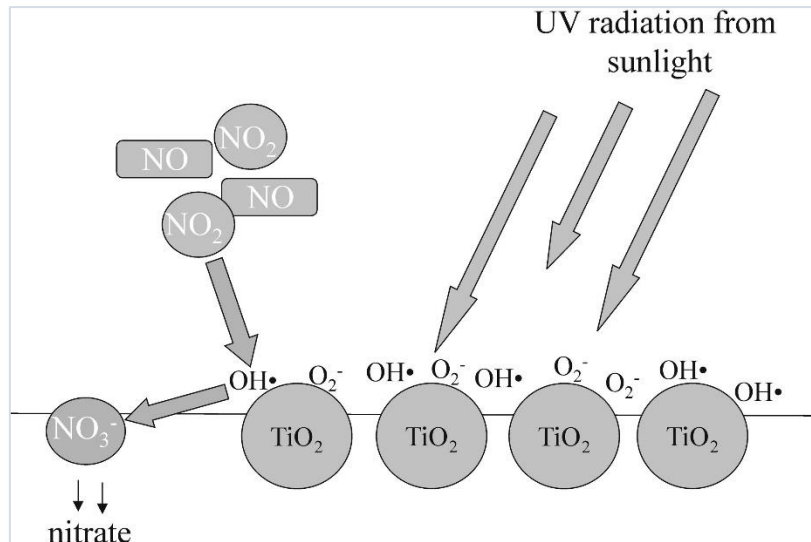


Figura 4. Schema del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub> (Dalton *et al.*, 2002)

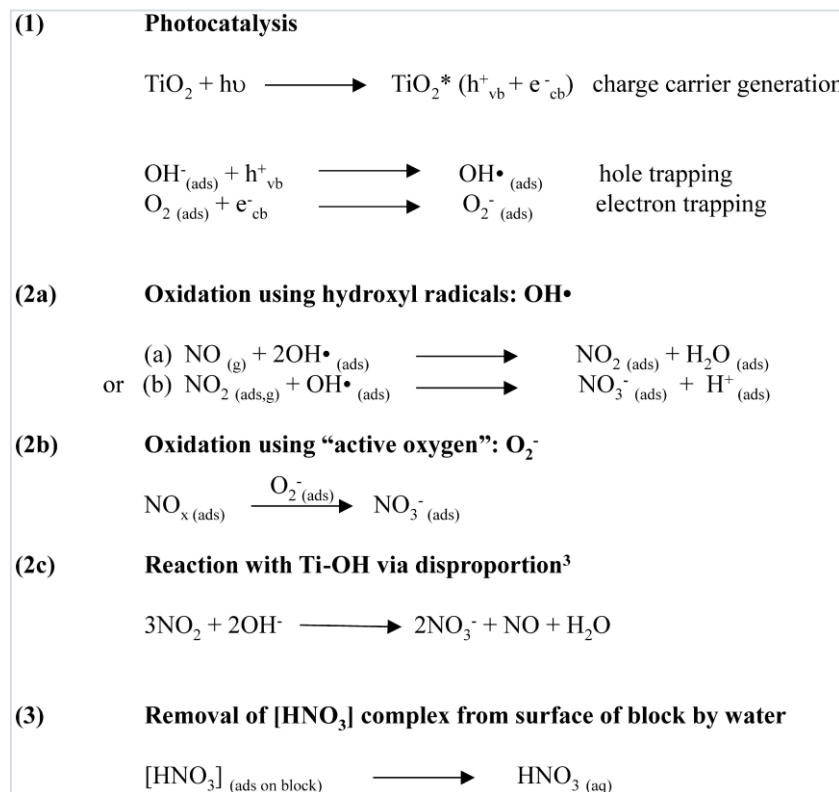


Figura 5. Schema di reazione del processo di rimozione fotocatalitica degli NO<sub>x</sub> (Dalton *et al.*, 2002)

Un'applicazione possibile è quindi quella di rivestire i materiali da costruzione con rivestimenti fotocatalizzatori, per rimuovere gli agenti inquinanti dall'aria ambiente circostante. Questo metodo può essere chiamato *passive air purification*. L'obiettivo principale è la riduzione dei livelli di ossido di azoto (NO<sub>x</sub>). I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico, rientrano nelle "Linee Guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla



*prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale*”, indicate nel D.M. del 1 aprile 2004, dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> “Linee guida per l'utilizzo dei sistemi innovativi nelle valutazioni di impatto ambientale. (GU Serie Generale n.84 del 09-04-2004)” - <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2004/04/09/04A03600/sg>



### 3 Monitoraggio della qualità dell'aria attraverso campionatori passivi

L'uso dei campionatori passivi per lo studio dell'inquinamento in ambienti interni o in ambienti di lavoro anche esterni è noto ed ampiamente in uso da lungo tempo; già agli inizi degli anni '70 hanno cominciato ad apparire in letteratura esempi di campionamenti effettuati utilizzando la metodica del campionamento passivo. Da allora numerosi altri dispositivi per il campionamento passivo sono stati sviluppati in laboratorio e quindi applicati in indagini di campo, principalmente per l'analisi di inquinanti organici negli ambienti di lavoro.

Un campionario passivo tipico è quello a tubo di diffusione, che sfrutta per l'appunto il processo fisico di diffusione degli inquinanti. All'interno del campionario è presente un composto in grado di reagire con l'inquinante da monitorare; il prodotto che si forma in seguito alla reazione si accumula nel dispositivo e, a fine campionamento, può essere analizzato quantitativamente.

Nelle tecniche di campionamento attivo l'analisi di volumi di aria contenenti la sostanza in esame permette di risalire alla concentrazione presente. Nel caso del campionamento passivo la quantità complessiva di inquinante raccolto è riferita al volume campionato che è funzione sia del flusso equivalente di campionamento (pochi centimetri cubici di aria al minuto), che del tempo di esposizione; quest'ultimo può variare da qualche ora ad un mese in funzione dei livelli di presenza dell'inquinante e del tipo di campionario utilizzato.

I tubi di diffusione sono utilizzati frequentemente per effettuare i monitoraggi ambientali; in sede di posizionamento solo l'estremità inferiore viene aperta e quindi resa accessibile all'aria, per prevenire che la pioggia o la polvere entrino all'interno; i tubi vengono sigillati prima e dopo l'esposizione.

Il funzionamento di un campionario passivo, mostrato per semplicità in può, in generale, essere descritto facendo riferimento alla prima legge di Fick, che stabilisce che il flusso diffusionale di una determinata specie è direttamente proporzionale al coefficiente di diffusione del gas in aria e alla differenza di concentrazione attraverso la barriera di diffusione, mentre è inversamente proporzionale al cammino diffusionale. Dando per assodato che la concentrazione dell'inquinante sia zero sulla superficie delle reticelle impregnate e che la concentrazione all'ingresso del tubo sia la concentrazione in atmosfera, si può parlare di un flusso di campionamento anche se non si ha a che fare con un movimento di masse d'aria vero e proprio.

I campionatori passivi utilizzati per valutare l'aria ambiente non possono essere utilizzati per verificare il rispetto dei limiti di legge: essi forniscono infatti valori di concentrazione mediati su più giorni o settimane, ma rappresentano comunque un'ottima soluzione per risalire alla distribuzione media di un inquinante in una determinata area geografica e per individuare criticità locali.



Gli inquinanti per i quali sono stati studiati sistemi di campionamento sono  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$ , benzene, formaldeide e VOC in generale. Vengono anche utilizzati per fare delle misurazioni di sostanze per le quali non esiste una strumentazione automatizzata tecnicamente valida o conveniente dal punto di vista economico. Uno dei principali vantaggi di questi strumenti consiste essenzialmente nel basso costo, anche dovuto al fatto che non vi sono spese di manutenzione o di elettricità. Dato che per i risultati analitici bisogna fare riferimento ad un laboratorio, la controindicazione principale dei campionatori passivi è la stessa di tutti i dispositivi a lettura non immediata: i tempi di risposta più lunghi.

Vari studi effettuati sia in laboratorio che durante campagne di misura hanno dimostrato che l'applicabilità di un metodo passivo, oltre che dipendere dal limite di rivelabilità, è fortemente influenzata da un certo numero di fattori, che vanno dalla temperatura all'umidità relativa e soprattutto alla velocità del vento.

Per quanto riguarda la campagna di monitoraggio svoltasi nell'area del porto di Trieste, il tipo di campionatore passivo adottato, denominato Radiello® (Figura 2), è un sistema dotato di simmetria radiale al cui interno viene inserita una cartuccia adsorbente specifica a seconda dell'inquinante di interesse. Il corpo diffusivo a simmetria radiale contenente la cartuccia, fissata ad un supporto in policarbonato, è stato esposto all'aria ambiente su supporti come per esempio pali e lampioni ad un'altezza compresa tra 1 e 2 m sopra il livello del suolo. Al termine della campagna di monitoraggio la cartuccia è stata trattata in laboratorio per determinare la quantità di analita adsorbito. In questo modo è possibile risalire attraverso la portata di campionamento, fornita dal produttore, alla concentrazione media dell'inquinante nel periodo di esposizione.

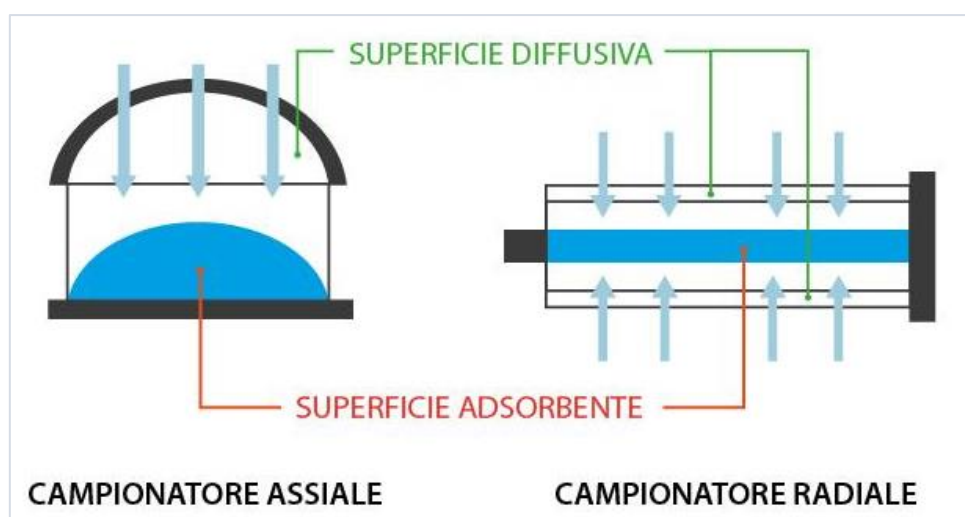


Figura 6. Funzionamento dei campionatori passivi



Figura 7. Campionatore passivo Radiello montato

Spinte dal gradiente di concentrazione  $dC/dl$ , le molecole gassose attraversano la superficie diffusiva e si diffondono verso la superficie adsorbente lungo il percorso diffusivo. Le molecole, che possono essere intrappolate dal materiale adsorbente, vengono infine adsorbite secondo l'equazione:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dl}$$

Con  $dm$  pari alla massa adsorbita durante il tempo  $dt$  e  $D$  il coefficiente di diffusività. Se la concentrazione sulla superficie adsorbente è minima al punto da poter essere ignorata, l'equazione può essere approssimata a:

$$C = \frac{m}{t \cdot Q}$$

Dove  $Q$  è il tasso di campionamento ed ha le stesse dimensioni di un flusso di gas (ad esempio, se  $m$  è espresso in  $\mu\text{g}$ ,  $t$  in minuti e  $C$  in  $\mu\text{g/L}$ , allora  $Q$  si esprime in  $\text{L/min}$ ).

Pertanto, se  $Q$  è costante e misurato, per calcolare la concentrazione di aria ambiente è necessario solo quantificare la massa di analita intrappolato dal materiale adsorbente e prendere nota del tempo di esposizione del campionatore diffusivo. Per migliorare la sensibilità analitica, la massa raccolta  $m$  dovrebbe essere aumentata aumentando  $Q$ . Dato che  $D$  è un termine costante, si può solo provare a migliorare la costante geometrica del campionatore. Sfortunatamente, nel comune campionatore di simmetria assiale, se la superficie diffusiva si ingrandisce, anche la superficie di adsorbimento deve essere ingrandita, al fine di mantenere le due superfici parallele a una distanza fissa. Poiché gli analiti possono essere recuperati dal campionatore assiale solo mediante estrazione con solvente, qualsiasi aumento della superficie di adsorbimento porta ad un aumento proporzionale del volume del solvente di





estrazione, quindi il miglioramento di  $Q$  viene annullato dall'effetto della diluizione. Anche la lunghezza del percorso diffusivo potrebbe essere ridotta, ma con un valore critico di circa 8 mm la legge di diffusione non è più valida nel caso di valori di bassa velocità dell'aria, poiché la velocità di adsorbimento diventa superiore alla velocità di ingresso delle molecole dell'analita sulla superficie diffusiva.

La struttura radiale di dei campionatori *Radiello* permette di aumentare  $Q$  perché sia la superficie diffusiva che quella adsorbente sono cilindriche, e le molecole di aria si muovono assialmente verso il letto adsorbente, coassiale con la superficie diffusiva.

Il tasso di campionamento  $Q$  è anche funzione del coefficiente diffusivo  $D$ , che è una proprietà termodinamica di ogni specie chimica e varia con la temperatura  $T$  e con la pressione  $p$ . Conseguentemente:

$$Q = f(T, p)$$

È quindi fondamentale la registrazione del parametro temperatura, in quanto in generale correggere per la temperatura atmosferica porta a risultati che ben poco si discostano dallo standard, soprattutto in circostanze come quella presa in esame dove il campionamento avviene al livello del mare.

## 1.1 Analisi delle specie chimiche adsorbite

### 1.1.1 Ossidi di azoto

La cartuccia è realizzata in polietilene microporoso rivestito con trietanolamina (TEA). Il biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) è chemioassorbito su TEA come ioni nitrito. Il nitrito viene quantificato mediante cromatografia ionica. Il campionamento è selettivo per le molecole gassose: qualsiasi nitrito nell'aria non attraverserà la membrana diffusiva.

Il tasso di campionamento per gli ossidi di azoto può essere calcolato secondo la seguente equazione:

$$Q_k = Q_{298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^7$$

La concentrazione di ossidi di azoto è calcolata secondo la seguente equazione:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{Q_k \cdot t}$$

Dove  $m_{\text{NO}_2}$  è la massa di nitriti in ng che si trova sulla cartuccia, mentre  $t$  è il tempo di esposizione in minuti e  $Q_k$  è il tasso di campionamento ad una specifica temperatura.



L'eluizione della cartuccia è effettuata con l'aggiunta di 5 mL di acqua distillata nel tubo di plastica che racchiude la cartuccia, con conseguente agitazione per un minuto.

### 1.1.2 Analisi spettrofotometrica

Un fascio di luce fatto passare attraverso una soluzione colorata subisce una riduzione di intensità, in quanto parte della luce viene assorbita dalla soluzione. A seconda della sostanza, l'assorbimento avviene su determinate lunghezze d'onda. Per la selezione della lunghezza d'onda dallo spettro totale di una lampada alogena al tungsteno (intervallo VIS), di una lampada al deuterio (intervallo UV) o di una lampada allo xeno vengono usati i monocromatori (ad esempio filtri soppressori di interferenze a banda stretta, griglie). L'intensità dell'assorbimento può essere evidenziata attraverso la trasmittanza. Quando la luce non viene assorbita da una soluzione si parla di trasmittanza del 100%, quando invece l'assorbimento di luce attraverso una soluzione è completo si ha una trasmittanza dello 0%. La misura generalmente usata per indicare l'assorbimento della luce è l'assorbanza ( $A$ ), poiché questa è direttamente correlata con la concentrazione della sostanza da esaminare. Assorbanza e trasmittanza sono legate dalla seguente equazione:

$$A = -\log(T)$$

Gli esperimenti di Bouguer (1698–1758) e di Lambert (1728–1777) hanno dimostrato che l'assorbanza dipende dallo spessore della cuvetta. Beer (1825–1863) ha scoperto che l'assorbanza è una funzione della concentrazione dell'analita. La combinazione di queste due osservazioni fisiche ha portato alla legge di Lambert-Beer, che viene descritta dalla seguente equazione:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Con  $\varepsilon_{\lambda}$  = coefficiente di estinzione molare in L/mol\*cm,  $d$ =passo ottico della cuvetta in cm e  $c$ =concentrazione dell'analita in mol/L. Per mezzo di diversi reattivi, la componente che deve essere analizzata in un campione viene convertita in un composto colorato durante una reazione specifica. Oltre al reattivo selettivo per un parametro da determinare, è utilizzata una serie di altre sostanze indispensabili per la reazione. Queste sono per esempio soluzioni tampone per portare il pH a un valore ottimale e sostanze che mascherano o riducono l'effetto di ioni interferenti. Le reazioni cromatiche si basano nella maggior parte dei casi su procedimenti analitici normati, che sono stati ottimizzati per un trattamento semplice, un procedimento veloce e tempi di reazione più brevi.

Il biossido di azoto viene convertito quantitativamente in ione nitrito. Vengono utilizzati due reattivi, il sulfanilamide sciolto in acido cloridrico e diluito in acqua, e l'N-(1-naftil)etilendiammina dicloridrato (NEDA) anche quest'ultimo sempre disciolto in acqua. Dopo aver misurato 0,5 mL dell'eluato del campione da analizzare, a questo vengono aggiunti 5 mL di soluzione di sulfanilamide e, in seguito a mescolamento e all'attesa di 5 minuti, viene aggiunto 1 mL



di soluzione di NEDA. Dopo un tempo di reazione di 10 minuti, è possibile misurare l'assorbanza del campione ad una lunghezza d'onda di 537 nm.

### 1.1.3 Analisi tramite cromatografia ionica

Per l'esecuzione della taratura e dell'analisi in cromatografia ionica è possibile fare riferimento alla UNI EN16339:2013 e ai metodi analitici standardizzati per la misura di anioni nelle acque tramite cromatografia ionica quali ad esempio la UNI EN ISO 10304-1:2009 o il metodo APAT-IRSA Manuale 29/2003 Metodo 4020. La concentrazione di NO<sub>2</sub> nell'aria ambiente alle condizioni reali di campionamento è calcolata con la seguente equazione:

$$C = \frac{m_c - m_b}{Q \cdot t} \cdot 10^6$$

Dove:

C = la concentrazione di NO<sub>2</sub> alle condizioni ambientali in µg/m<sup>3</sup>;

m<sub>c</sub> = massa di nitrito trovato nel campione in µg (concentrazione misurata dal cromatografo moltiplicata per volume di soluzione estraente);

m<sub>b</sub> = media della massa di nitrito del bianco di laboratorio in µg (concentrazione misurata dal cromatografo moltiplicata per volume di soluzione estraente);

Q = portata di campionamento per diffusione all'interno del campionatore che per il modello Ring è pari a 74,0 ml/min per una temperatura media di campionamento pari a 25 °C;

t = tempo di campionamento in minuti.

Qualora la temperatura media di campionamento sia sensibilmente differente da 25 °C (ad esempio inferiore a 10 °C o superiore a 30 °C) provocherà una variazione della portata di campionamento per diffusione il cui nuovo valore è calcolato con la seguente equazione:

$$Q_T = Q_{25} \cdot \left( \frac{273 + T}{298} \right)^{1,8}$$

Dove:

Q<sub>T</sub> = è la portata di campionamento per diffusione alla temperatura T in °C;

Q<sub>25</sub> = è la portata di campionamento per diffusione alla temperatura di 25 °C.



La concentrazione di NO<sub>2</sub> calcolata alle condizioni ambientali deve poi essere convertita alle condizioni standard previste dalla normativa comunitaria di 20 °C e 101,3 kPa secondo la seguente equazione:

$$C_{STP} = C \cdot \frac{T}{293} \cdot \frac{101,3}{P}$$

Dove:

C<sub>STP</sub> = concentrazione di NO<sub>2</sub> alle condizioni standard di temperatura e pressione in µg/m<sup>3</sup>;

C = la concentrazione di NO<sub>2</sub> alle condizioni ambientali in µg/m<sup>3</sup>;

T = temperatura media durante l'esposizione in gradi K;

P = pressione media durante l'esposizione in kPa.

Durante il periodo di esposizione dei campionatori passivi sono stati registrati i dati meteo medi di temperatura, pressione ambientale ed umidità relativa al fine del loro utilizzo per le correzioni delle portate di campionamento e per l'espressione dei risultati alle condizioni standard. A tale scopo potranno essere utilizzati i dati meteo misurati nella stazione di monitoraggio dove avviene il confronto con il metodo di riferimento.



## 4 Analisi sperimentale

### 4.1 Individuazione del sito e dei punti di monitoraggio

In accordo con il Committente è stato individuato il sito di installazione del materiale fotocatalitico come riportato di seguito.

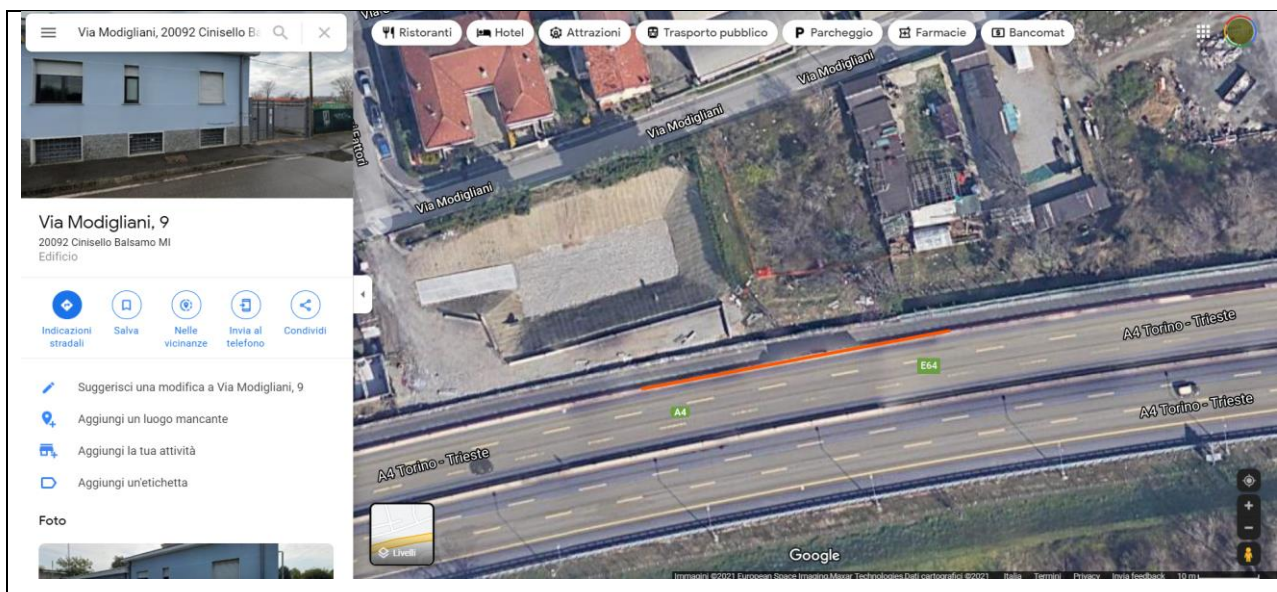


Figura 8. Individuazione e localizzazione del cantiere e del sito di prova sperimentale

In particolare è stato scelto, all'interno del tratto della A4 Torino - Venezia di stendere le vernici sulla base in calcestruzzo delle barriere fonoassorbenti (per le caratteristiche della stesa e le informazioni specifiche relative alla superficie verniciata si faccia riferimento al paragrafo 4.3).

In particolare le caratteristiche del sito (accessibilità del cantiere e condizioni di sicurezza garantite lato carreggiata) sono tali da poter effettuare durante le campagne di monitoraggio due misurazioni in parallelo:

1. Misurazione dei valori degli inquinanti lato carreggiata, cioè in prossimità della superficie carrabile nelle condizioni rispettivamente non trattata e trattata con la vernice (sezione di prova);
2. Misurazione dei valori degli inquinanti nel lato esterno alla carreggiata e corrispondente ad una situazione di background (sezione di riferimento).

La scelta del sito di installazione del materiale fotocatalitico garantisce rappresentatività dei risultati e quindi la loro trasferibilità in altri scenari simili a quello di prova. Come riportato nella relazione dell'Attività 1, le applicazioni in ambito stradale sono soggette a numerosi fattori e variabili che non risultano controllabili in fase di operatività del materiale stesso quali ad esempio: umidità relativa e temperatura dell'aria ambiente, potenza irradiata sulla



superficie trattata che dipende dall'angolo d'irraggiamento, dal sito d'installazione e dal numero di ore totali di luce, condizioni meteorologiche al contorno come velocità del vento, piovosità, copertura nuvolosa nonché gli agenti esterni come sporco e abrasione che risultano altrettanto determinanti nella perdita di efficienza dei supporti rivestiti con i materiali fotocatalitici. Nelle figure seguenti sono riportate le immagini relative ai punti di interesse per la misurazione degli inquinanti secondo quanto riportato nel punto elenco precedente:



Figura 9. Individuazione e localizzazione del sito di installazione del materiale fotocatalitico: lato carreggiata



Figura 10. Individuazione e localizzazione del sito di installazione del materiale fotocatalitico: lato esterno alla carreggiata (background)

Su queste due sezioni del sito d'installazione del materiale fotocatalitico sono stati installati i campionatori passivi: in prossimità della superficie verniciata e subito all'esterno di quest'ultima, come riportato nelle figure successive, dove sono esplicitate la sezione di prova corrispondente al supporto in cls della barriera fonoassorbente e la sezione di riferimento, esterna alla carreggiata e corrispondente ai campionamenti di background.



	<p><b>Sezione di prova:</b></p> <p>supporto della barriera in cls lato interno alla carreggiata esposta alle condizioni di traffico - applicazione della vernice fotocatalitica come da sezioni precedenti.</p>
	<p><b>Sezione di riferimento:</b></p> <p>supporto della barriera in cls lato esterno alla carreggiata non esposta alle condizioni di traffico (rappresenta le condizioni di background) - su questa sezione non è stata prevista quindi l'installazione della vernice fotocatalitica ed è esterna alla careggiata di riferimento. Non risente quindi delle condizioni di traffico.</p>

Figura 11. Condizioni sperimentali: sezione di prova e di riferimento





**Posizione dei campionatori passivi lungo la sezione di prova:** lato interno alla carreggiata esposta alle condizioni di traffico.



**Posizione dei campionatori passivi lungo la sezione di riferimento:** lato esterno della carreggiata non esposta alle condizioni di traffico (rappresenta le condizioni di background).

Figura 12. Posizione dei campionatori passivi rispettivamente lato interno e lato esterno della carreggiata



Figura 13. Punti di campionamento della sezione di background



Figura 14. Punti di campionamento della sezione di prova



## 4.2 Stesa della vernice

### 4.2.1 Materiale utilizzato

Di seguito vengono riportate le caratteristiche del prodotto utilizzato durante la sperimentazione, in particolar modo sono riportati il nome del prodotto, le caratteristiche tecniche e le modalità d'impiego del prodotto stesso. Le informazioni sono tratte "tal quale" dalla scheda tecnica del produttore<sup>2</sup>.

<b>PRODOTTO</b>	Pittura fotocatalitica in polvere, a base minerale, con principio TX Active® di Italcementi <sup>3</sup> .
<b>CARATTERISTICHE</b>	Subito attiva con la semplice presenza di luce naturale o artificiale (UV), possiede elevate proprietà disinquinanti (NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , etc), batteriostatiche (virus e batteri), sanificanti (muffe e funghi), disodorizzanti (fumo e cattivi odori). Estremamente durevole, versatile e semplice da utilizzare, migliora il mantenimento estetico delle superfici trattate impedendo allo sporco di attaccarsi (effetto autopulente) ed aumentando la resistenza all'invecchiamento. Ecologica e sicura, grazie alla sua particolare natura e formulazione, è esente da solventi e praticamente priva di Composti Organici Volatili (COV).
<b>CAMPI D'IMPIEGO</b>	Finitura protettiva e decorativa di intonaci cementizi e fibrocemento. Per esterni ed interni, civili abitazioni, edifici pubblici, industriali, tunnel. Raccomandata per il mantenimento estetico delle superfici, è ideale per miglioramento della qualità dell'aria e la sanificazione degli ambienti interni.

<sup>2</sup> Reperibile al seguente indirizzo: <https://www.edilcol.com/wp-content/uploads/2017/01/ST-PF-10-ITA.pdf>

<sup>3</sup> <https://www.italcementi.it/it/txactive-principio-attivo>



**PF 10 PHOTOCATALYTIC**  
**...aria nuova.**



**TX ACTIVE**  
by Italcementi

Pittura in polvere contenente il principio "TX Active" by Italcementi

**L'inquinamento dell'aria e gli effetti sulla salute**

Come è noto, l'inquinamento atmosferico è strettamente connesso all'aumento delle malattie respiratorie e cardiovascolari. Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità, oltre 2 milioni di decessi l'anno sono dovuti alla cattiva qualità dell'aria, soprattutto in ambiente urbano, con dati in costante crescita.

Vivere in un ambiente più sano è quindi necessario ed oggi possibile, anche grazie all'abbinamento della fotocatalisi ai materiali da costruzione, ed alle incredibili proprietà e facilità d'utilizzo della pittura fotocatalitica PF 10 di Edilcol con principio "TX ACTIVE" by Italcementi.

**PER INTERNI**  
Abitazioni, edifici pubblici e luoghi affollati

**PER ESTERNI**  
Edifici industriali, commerciali, tunnel e strutture cementizie in genere

Figura 15. Edilcol PF10<sup>4</sup>

<sup>4</sup> <https://www.edilcol.com/it/prodotti/pf-10/>



Tabella 1. Dati tecnici della vernice fotocatalitica utilizzata durante le prove

Aspetto	Premiscelato fine in polvere	
Colore	Bianco o colorato	
Finezza	≈ 50 μm - classe S1	UNI 1062-1
Temperatura di applicazione	+ 5 °C/+ 30 °C	
Acqua di impasto	≈ 60% - 70% in funzione della modalità di applicazione (rullo, pennello o airless)	
Tempo di vita dell'impasto (pot life)	≈ 1 h a 20 °C	
Applicazione	a rullo, pennello, airless	
Tempo di attesa per seconda mano	≈ 2-4 h	
Massimo spessore da applicare	≈ 0,5 mm	
Indurimento finale	28 giorni	
Potere coprente	≈ 0,98	ISO 6504-1
Contenuto di Composto Organici Volatili e Semivolatili (VOC e SVOC)	< 0,1%	UNI-EN ISO 11890-2
Permeabilità all'acqua liquida	< 0,5 kg/m <sup>2</sup> ·h <sup>0,5</sup>	UNI-EN 1062-3
Permeabilità al vapore - coefficiente di trasmissione	700 g/m <sup>2</sup> ·giorno	UNI-EN ISO 7783
Resistenza agli alcali per applicazione su supporti cementizi	ottima	UNI 10795 appendice A
Resistenza all'invecchiamento	ottima	UNI-EN ISO 4628-1
Attività fotocatalitica (determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici) - metodo di prova a ricircolo	> 90%	Progetto di norma UNI 04-2010
Attività fotocatalitica (determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici) - metodo di prova a flusso continuo	> 30%	UNI 11247-2010



#### 4.2.2 Posa della vernice

Il materiale è stato preparato e quindi installato seguendo scrupolosamente le prescrizioni riportate dal produttore, in particolare la superficie corrispondente al muro di sostegno delle barriere fonoassorbenti (in calcestruzzo) è stata preparata mediante la stesa di un primo strato di fissativo (vedi istruzioni) come di seguito riportato:

<p><b>PREPARAZIONE</b></p>	<p>La superficie di applicazione deve essere complanare, uniforme, pulita, senza polvere, grasso o sali che possono impedire al prodotto di aderire perfettamente al substrato. Su calcestruzzo, fibrocemento o intonaci cementizi non omogenei, applicare il <i>fissativo RM 50<sup>5</sup></i> ed attendere la relativa asciugatura prima di procedere all'applicazione (entro 1 ora circa). Impastare il contenuto del secchio con circa il 60%-70% di acqua pulita e miscelare in maniera intensiva, con idoneo strumento, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e privo di grumi. Lasciare riposare per 5 minuti circa e rimescolare nuovamente prima dell'applicazione.</p>
<p><b>APPLICAZIONE</b></p>	<p>Applicare il prodotto a mano con rullo o pennello, sul substrato opportunamente preparato, in due mani, per uno spessore finale massimo di circa 0,5 mm. Dopo l'applicazione della prima mano attendere circa 2-4 ore fino a quando la pittura appare asciutta al tatto, quindi procedere con la seconda mano. Il prodotto può essere anche applicato a spruzzo, mediante idonea apparecchiatura airless o similare. Il prodotto, una volta impastato, va utilizzato entro 1-2 ore.</p>

<sup>5</sup> Fissativo: <https://www.edilcol.com/it/prodotti/rm-50/>



Figura 16. Stesa della vernice

### 4.3 Definizione delle campagne di monitoraggio

I campionatori passivi sono stati posizionati tutti a breve distanza l'uno dall'altro, come riportato in Figura 12, Figura 13 e Figura 14, disposti tra i 2 e i 4 metri d'altezza in parte lungo la carreggiata autostradale, in corrispondenza della porzione che è stata poi verniciata con la vernice fotocatalitica, e in parte oltre le barriere della carreggiata stessa, per effettuare un campionamento di background il più coerente possibile. Per ognuna delle due sezioni sono stati quindi predisposti due punti di campionamento distinti.



Figura 17. Supporto in cls posto lungo la carreggiata con applicazione della vernice fotocatalitica

La superficie interessata dall'applicazione della vernice fotocatalitica è rappresentata dal supporto in calcestruzzo delle barriere fonoassorbenti, come riportato in Figura 17, in particolare la stesa della vernice ha riguardato un'area totale pari a 25 m<sup>2</sup>. La campagna di monitoraggio sperimentale è quindi costituita da due periodi di diversa durata temporale e corrispondenti a prima della verniciatura (condizione: substrato non trattato e cioè 1a e 2a campagna di monitoraggio ante operam), e due periodi analoghi a seguito della verniciatura (condizione: substrato trattato e cioè 3a e 4a campagna di monitoraggio post operam), come riassunto in Tabella 2:

Tabella 2. Struttura della campagna di misura

Condizione	Durata	Data inizio	Campagna	Classificazione
Non trattato	48 ore	26 agosto 2021	1a campagna	Ante operam
Non trattato	4 giorni	28 agosto 2021	2a campagna	Ante operam
Trattato	8 giorni	01 settembre 2021	3a campagna	Post operam
Trattato	24 ore	09 settembre 2021	4a campagna	Post operam





#### 4.4 Analisi dei risultati delle campagne di monitoraggio

Di seguito è riportato il prospetto dei campioni prelevati durante le diverse campagne di monitoraggio: prima/dopo la stesa della vernice (indicati rispettivamente con A - ante operam e P - post operam), lato interno alla carreggiata/lato esterno alla carreggiata (indicati rispettivamente con C - lato interno alla carreggiata e B - lato esterno alla carreggiata o lato di background). Sono riportate quindi le concentrazioni degli NO<sub>2</sub> espresse come µg/m<sup>3</sup>, l'andamento dei parametri meteo (temperatura e umidità relativa) e viene inoltre fornita la stima delle medie della concentrazione degli NO<sub>2</sub> nelle due campagne di monitoraggio.

Tabella 3. Prospetto dei campioni

<b>campione</b>	<b>inizio campionamento</b>	<b>fine campionamento</b>	<b>ore:min</b>	<b>descrizione</b>
AC1	8/26/21 11:30	8/28/21 10:00	46:30	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AC2	8/26/21 11:30	8/28/21 10:00	46:30	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AC3	8/26/21 11:30	8/28/21 10:00	46:30	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AC4	8/26/21 11:30	8/28/21 10:00	46:30	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AB5	8/26/21 11:00	8/28/21 10:00	47:00	lato esterno prima della stesa della vernice
AB6	8/26/21 11:00	8/28/21 10:00	47:00	lato esterno prima della stesa della vernice
AB7	8/26/21 11:00	8/28/21 10:00	47:00	lato esterno prima della stesa della vernice
AB8	8/26/21 11:00	8/28/21 10:00	47:00	lato esterno prima della stesa della vernice
AC9	8/28/21 10:15	9/1/21 10:00	95:45	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AC10	8/28/21 10:15	9/1/21 10:00	95:45	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AC11	8/28/21 10:15	9/1/21 10:00	95:45	lato carreggiata prima della stesa della vernice
AB12	8/28/21 10:15	9/1/21 10:40	96:25	lato esterno prima della stesa della vernice
AB13	8/28/21 10:15	9/1/21 11:20	97:05	lato esterno prima della stesa della vernice



<b>campione</b>	<b>inizio campionamento</b>	<b>fine campionamento</b>	<b>ore:min</b>	<b>descrizione</b>
AB14	8/28/21 10:15	9/1/21 11:20	97:05	lato esterno prima della stesa della vernice
PC15	9/1/21 12:15	9/10/21 9:50	213:35	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
PC16	9/1/21 12:15	9/10/21 9:50	213:35	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
PC17	9/1/21 12:15	9/10/21 9:50	213:35	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
PB18	9/1/21 11:00	9/10/21 9:40	214:40	lato esterno dopo della stesa della vernice
PB19	9/1/21 11:00	9/10/21 9:40	214:40	lato esterno dopo della stesa della vernice
PB20	9/1/21 12:20	9/10/21 9:40	213:20	lato esterno dopo della stesa della vernice
PB21	9/10/21 10:10	9/11/21 10:00	23:50	lato esterno dopo della stesa della vernice
PC22	9/10/21 10:25	9/11/21 10:15	23:50	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
PC23	9/10/21 10:25	9/11/21 10:15	23:50	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
PC24	9/10/21 10:25	9/11/21 10:15	23:50	lato carreggiata dopo della stesa della vernice
bianco	26/08/2021			campione di bianco effettuato in campo

Tabella 4. Concentrazioni degli NO<sub>2</sub> misurate dai passivi

	<b>NO<sub>2</sub></b> <b>(µg/m<sup>3</sup>)</b>
AC1	33,9
AC2	29,0
AC3	30,7
AC4	34,7
AB5	14,0
AB6	16,2
AB7	20,4
AB8	16,5
AC9	31,2



	<b>NO<sub>2</sub></b> <b>(µg/m<sup>3</sup>)</b>
AC10	27,9
AC11	29,2
AB12	20,8
AB13	23,0
AB14	19,2
PC15	51,6
PC16	37,3
PC17	34,6
PB18	31,1
PB19	31,3
PB20	22,6
PB21	28,6
PC22	51,4
PC23	50,8
PC24	47,1

Nella tabella successiva sono infine riportate le concentrazioni mediate sulle campagne di monitoraggio in funzione delle concentrazioni calcolate per ogni set di passivi analizzati. Le concentrazioni sono espresse in funzione della tipologia di intervento e punto di monitoraggio: prima della stesa della vernice e dopo della stesa della vernice e lato carreggiata vs lato esterno alla carreggiata (concentrazioni che cioè individuano le condizioni di background).

Tabella 5. Media delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> per campagna di monitoraggio

esposizione	lato carreggiata		lato esterno	
	48 h	prima vernice	32,1 µg/m <sup>3</sup>	prima vernice
4 gg	prima vernice	29,4 µg/m <sup>3</sup>	prima vernice	21,0 µg/m <sup>3</sup>
8 gg	dopo vernice	41,2 µg/m <sup>3</sup>	dopo vernice	28,5 µg/m <sup>3</sup>
24 h	dopo vernice	49,8 µg/m <sup>3</sup>	dopo vernice	28,6 µg/m <sup>3</sup>

Di seguito sono quindi riportati gli andamenti delle concentrazioni puntuali misurate lungo la carreggiata e all'esterno della carreggiata stessa in funzione dei passivi installati nelle condizioni ante operam e post operam.

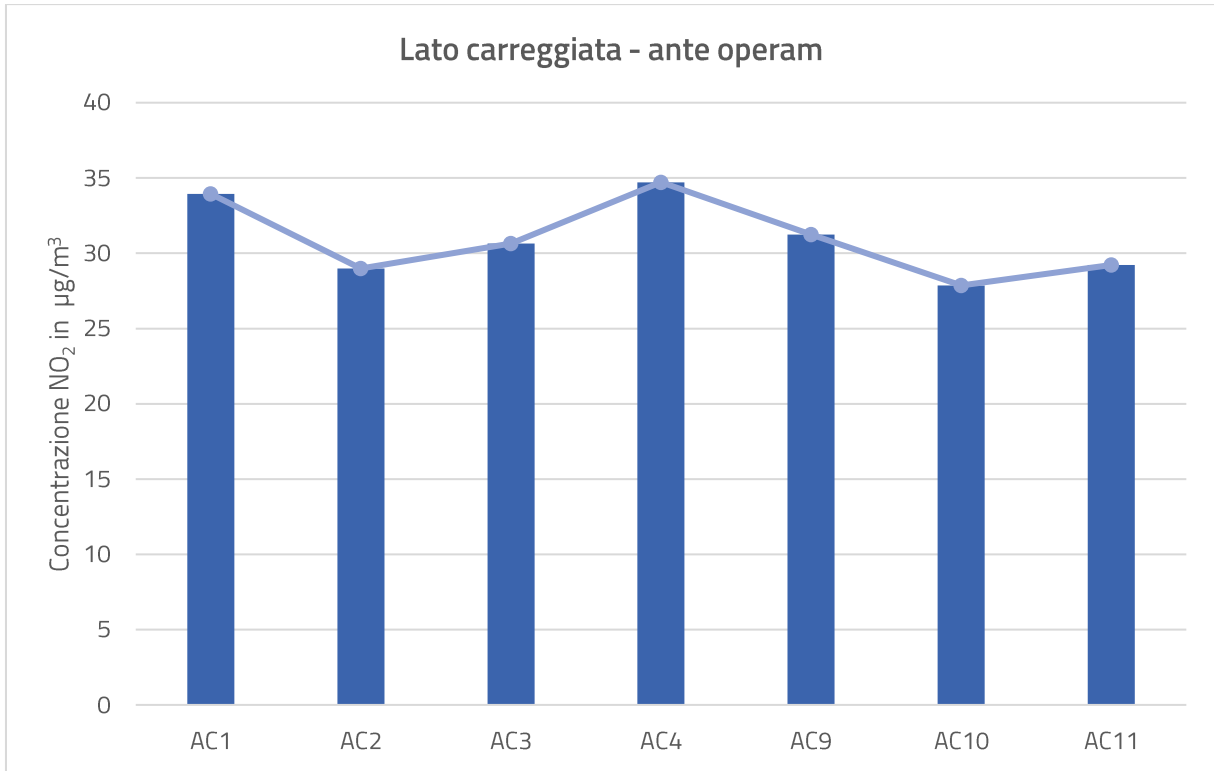


Figura 18. Andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> - lato carreggiata e prima della stesa della vernice

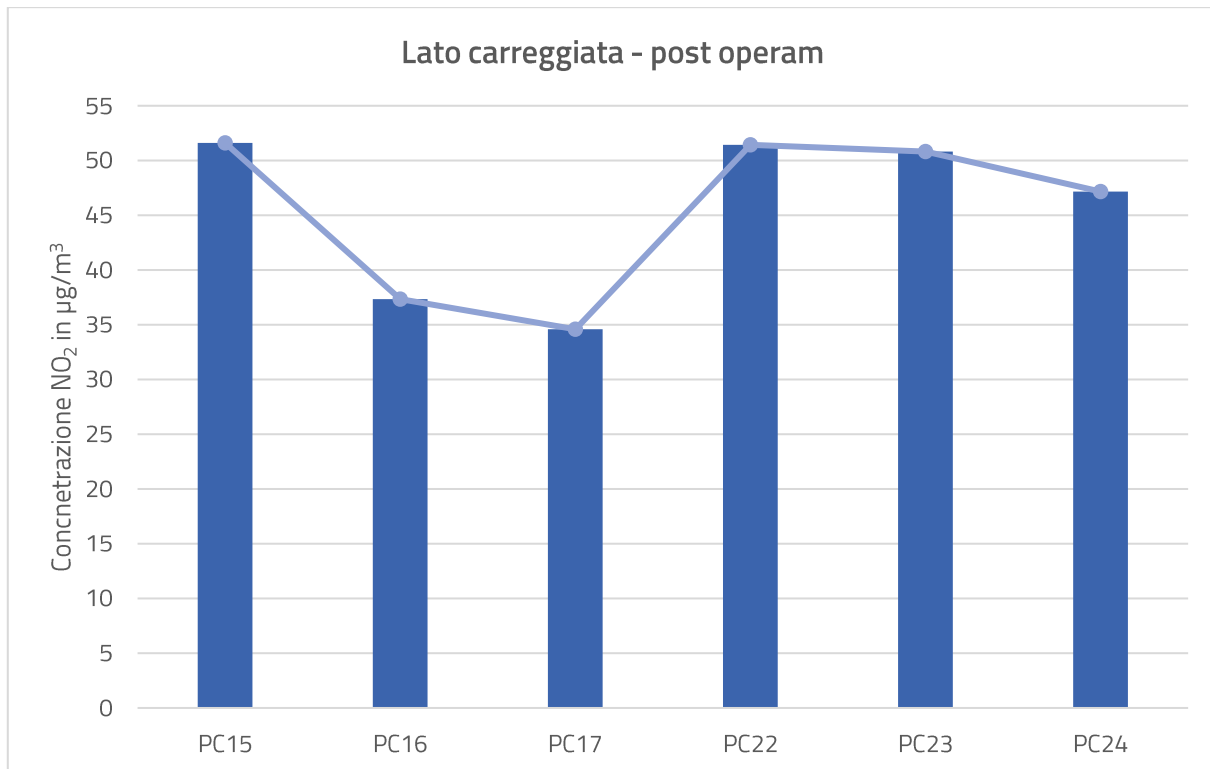


Figura 19. Andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> - lato carreggiata e dopo la stesa della vernice

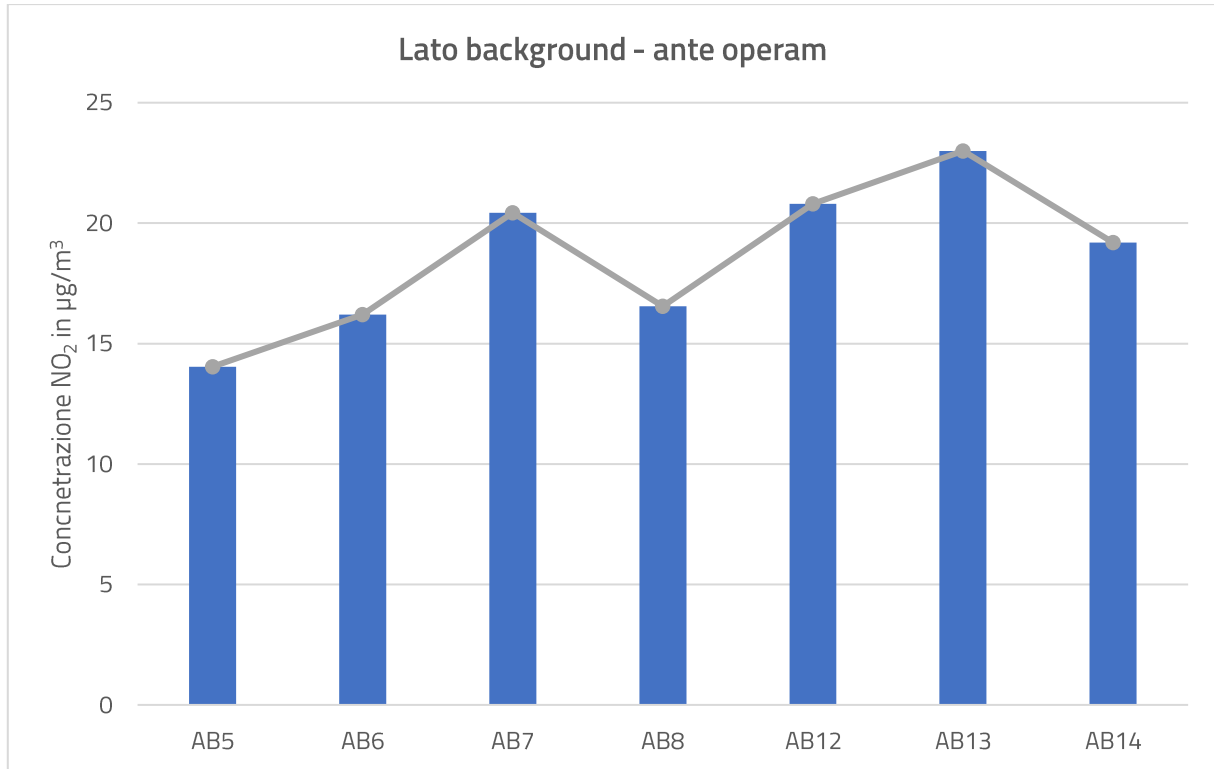


Figura 20. Andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> - lato esterno carreggiata (background) e prima della stesa della vernice

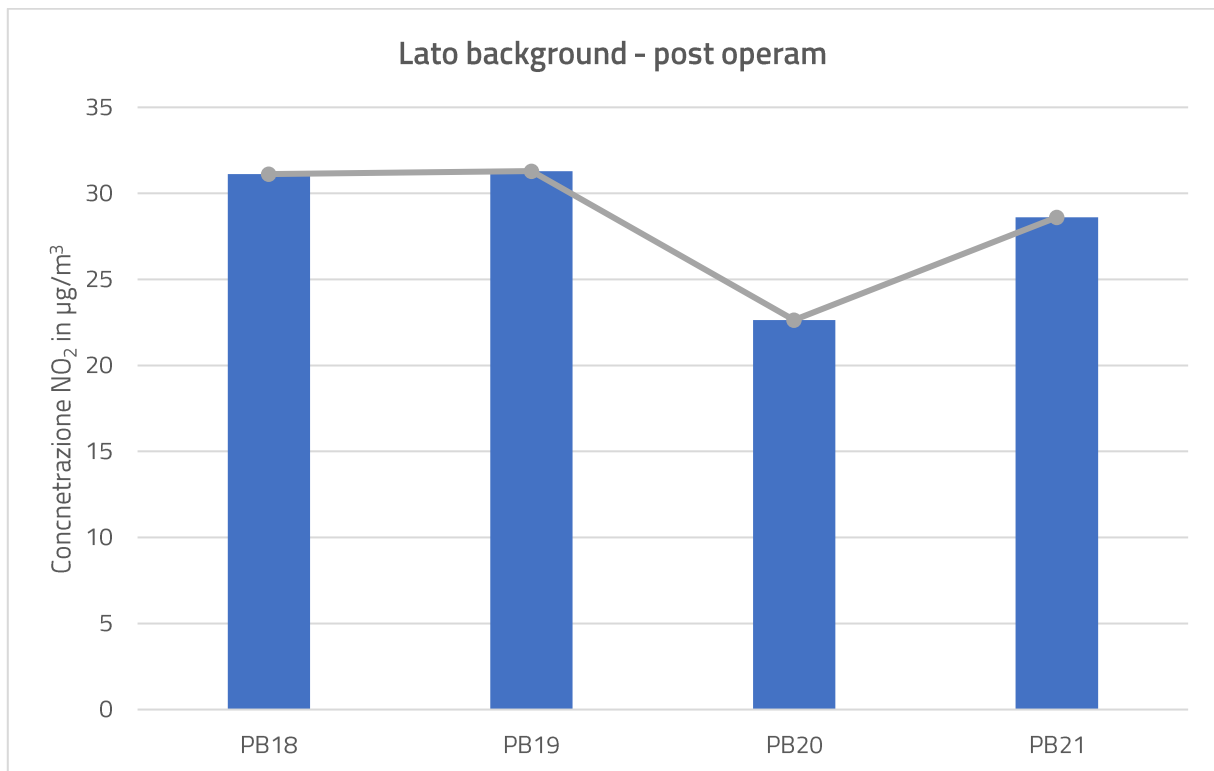


Figura 21. Andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> - lato esterno carreggiata (background) e dopo la stesa della vernice

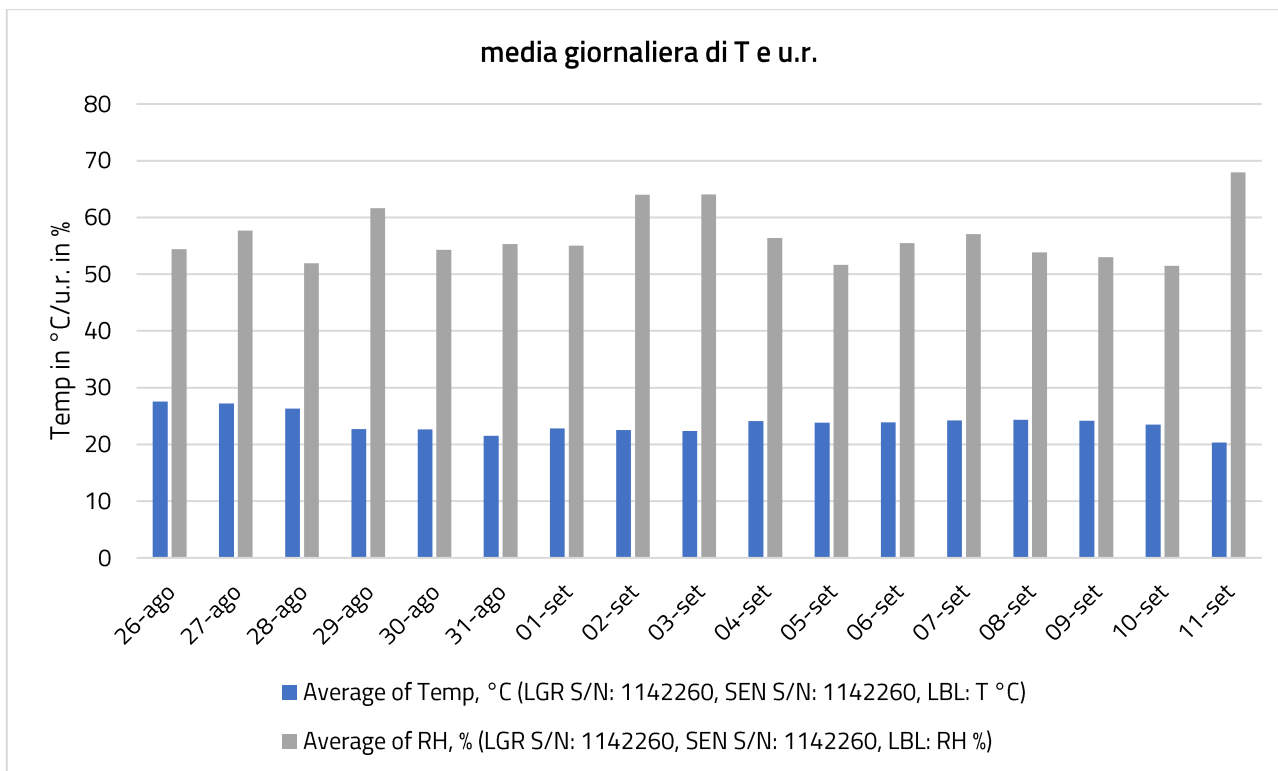


Figura 22. Andamento dei parametri temperatura e umidità relativa - sito di prova

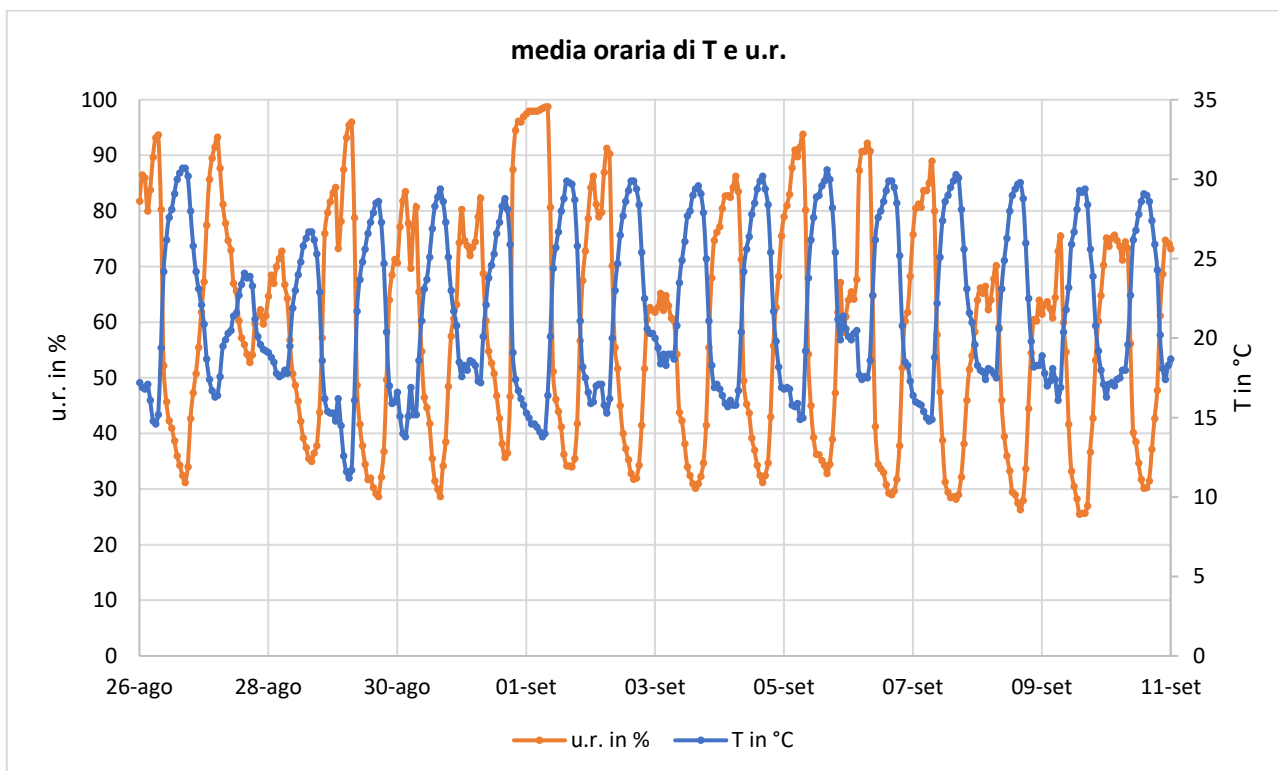


Figura 23. Andamento dei parametri temperatura e umidità relativa - centralina di Cinisello Balsamo

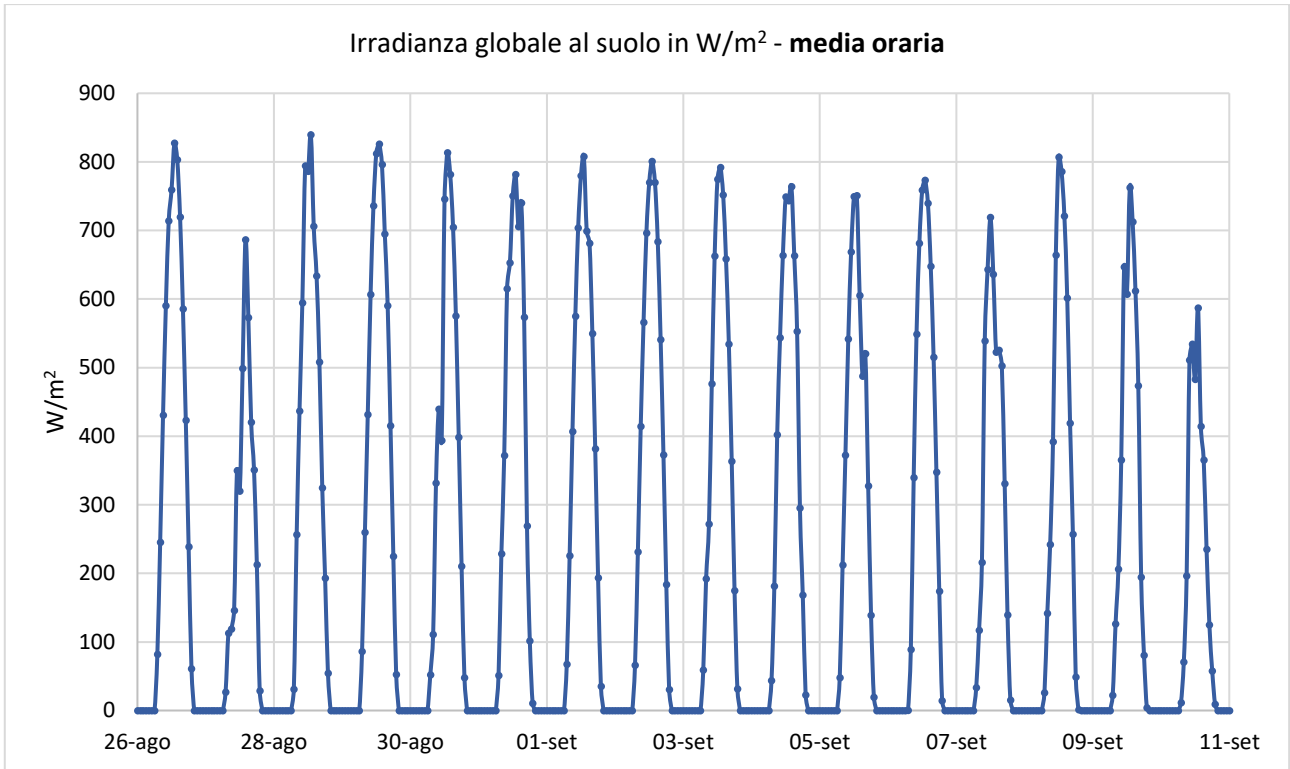


Figura 24. Andamento dell'Irradianza globale al suolo - media oraria centralina di Cinisello Balsamo

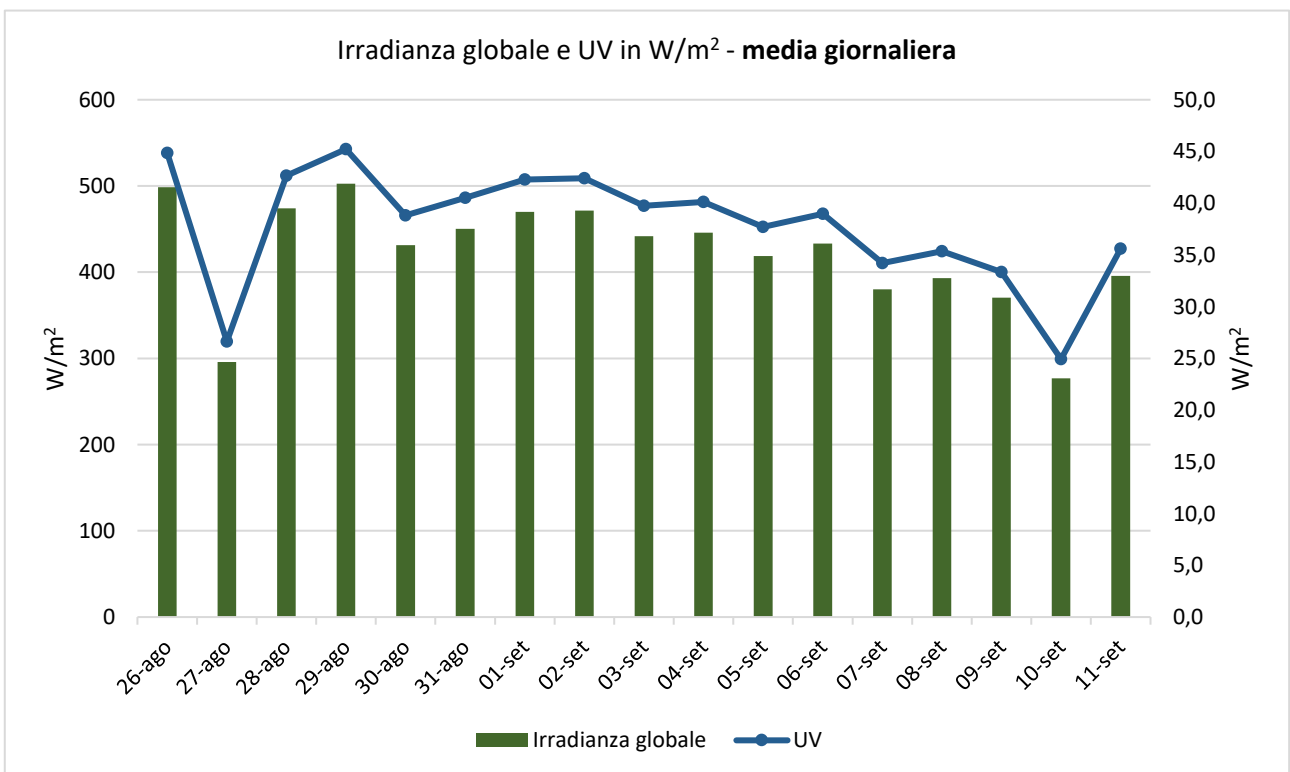


Figura 25. Andamento dell'Irradianza globale al suolo e UV - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo

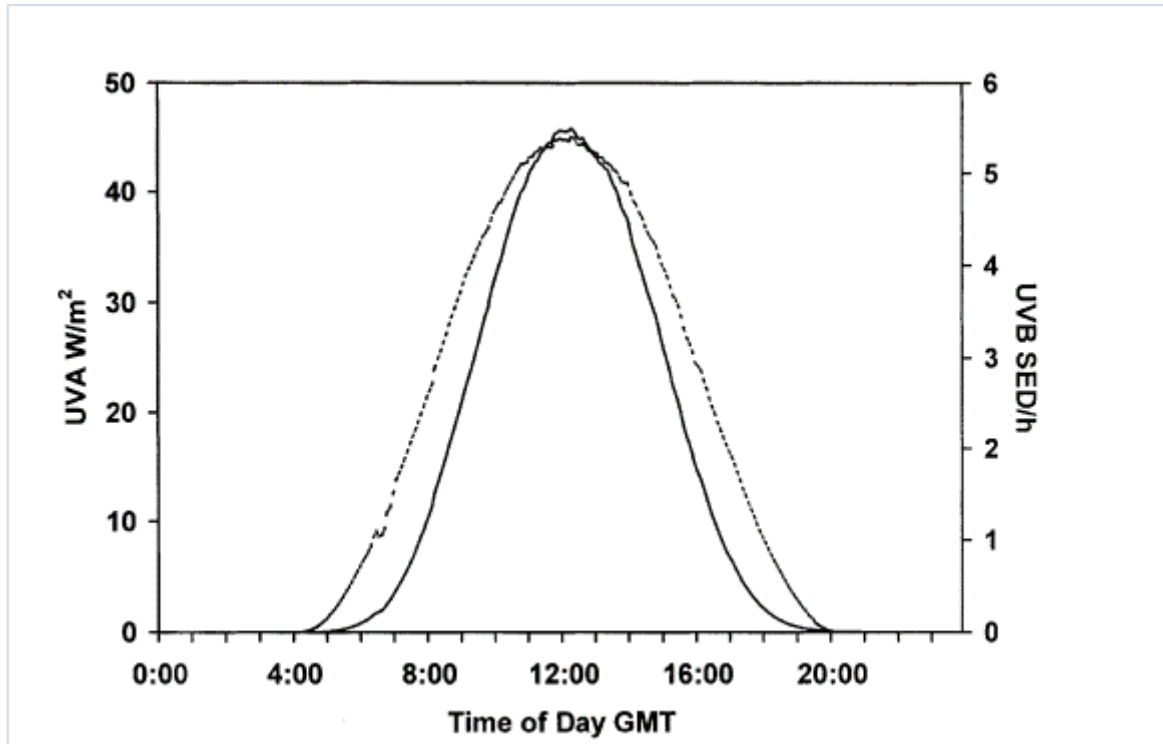


Figura 26. Spettro tipico UV-A e UV-B in W/m²

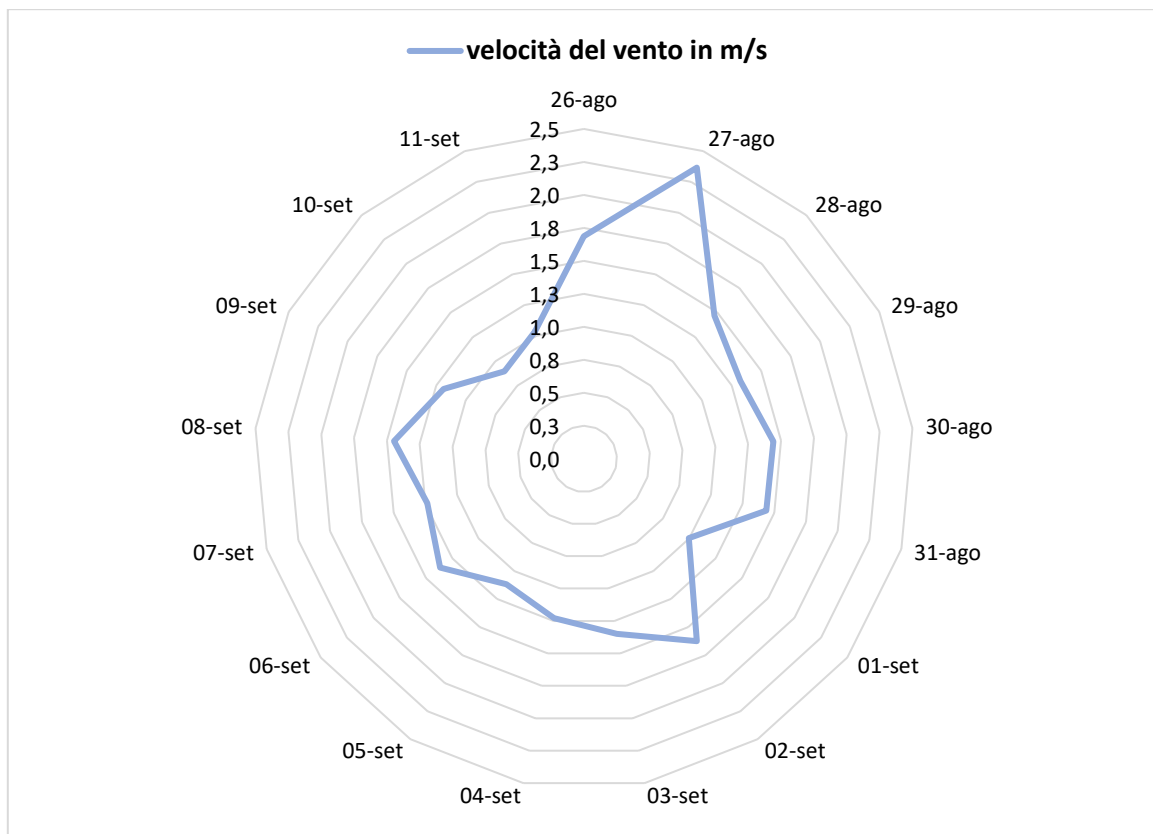


Figura 27. Velocità del vento - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo



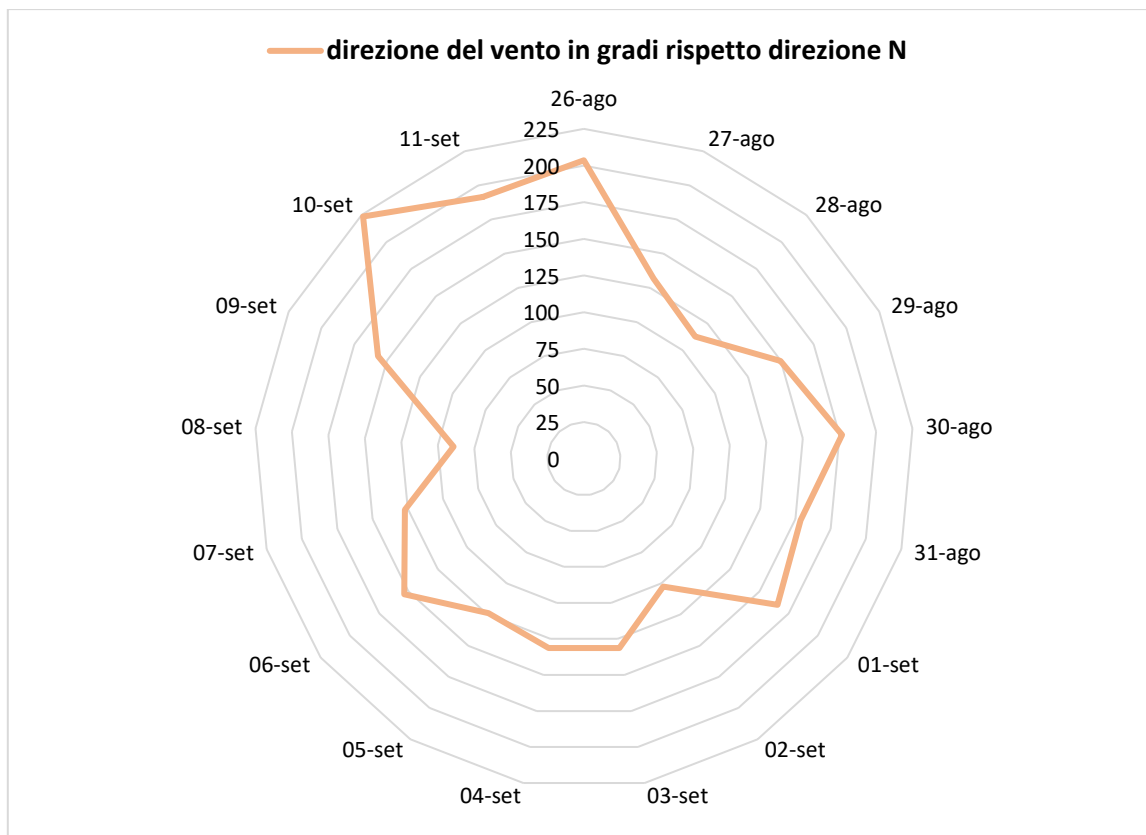


Figura 28. Direzione del vento - media giornaliera centralina Cinisello Balsamo

Infine si riportano tre parametri di fondamentale importanza per la valutazione dell'attività fotocatalitica e rappresentati cioè dalla potenza irraggiata nello spettro UV (calcolata come media durante il periodo di irraggiamento giornaliero ed espressa in  $W/m^2$ , il tasso di precipitazione giornaliero cumulato (calcolato come somma del tasso di precipitazione orario cumulato ed espresso in mm) e il valore dell'umidità relativa espresso in % e calcolato come valore medio giornaliero:

Tabella 6. Riepilogo dai dati medi giornalieri e cumulati per i principali parametri

Data	u.r. in %	precipitazione cumulate in mm	UV in $W/m^2$
26-ago	59,2	0,0	44,9
27-ago	69,6	0,0	26,6
28-ago	56,2	0,0	42,6
29-ago	58,6	0,0	45,2
30-ago	57,3	0,0	38,8
31-ago	67,3	2,0	40,5
01-set	68,3	0,2	42,3
02-set	59,3	0,0	42,4
03-set	50,9	0,0	39,8



Data	u.r. in %	precipitazione cumulate in mm	UV in W/m <sup>2</sup>
04-set	59,0	0,0	40,1
05-set	60,8	0,0	37,7
06-set	56,3	1,2	39,0
07-set	55,8	0,0	34,2
08-set	49,9	0,0	35,4
09-set	50,2	0,0	33,3
10-set	57,0	0,0	24,9
11-set	60,3	0,2	35,6

Analizzando i valori riportati in tabella si vede che il tasso di umidità relativa rientra nel range 49,9% - 69,6% con un valore medio nel periodo oggetto della sperimentazione pari a 58,6%. Si noti come sia riportato in letteratura scientifica che un alto livello di umidità relativa u.r. influenza negativamente l'efficienza dell'attività fotocatalitica: con valori critici dell'u.r. a partire dal 60% fino anche all'80% (valori mai registrati durante la sperimentazione).

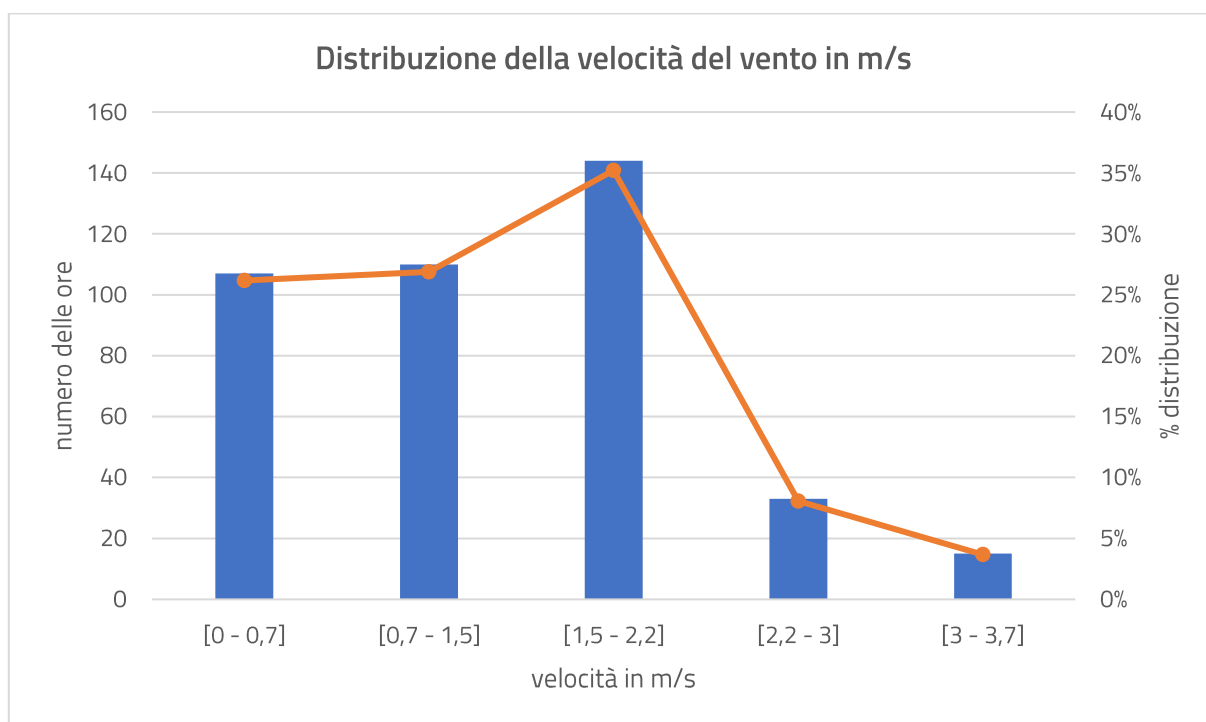


Figura 29. Distribuzione per classi di velocità del vento (media oraria, espressa in m/s)

Per quanto riguarda la velocità del vento (come riportato nei rispettivi grafici) nel periodo oggetto del monitoraggio sperimentale si verificano velocità comprese nell'intervallo: 0,9 - 2,4 m/s con una velocità media complessiva pari a circa 1,4 m/s. Si fa presente che secondo Gallus et al. una velocità del vento pari a circa 1 m/s fornisce già una buona efficienza di circolazione del flusso d'aria all'interfaccia della superficie fotocatalitica garantendo un tempo di



reazione e di contatto tra gas e superficie attiva sufficiente a realizzare il processo di fotocatalisi e quindi già un effetto di rimozione "teorico" degli  $\text{NO}_x$  dovuto all'effetto fotocatalitico non trascurabile. Velocità maggiori diminuiscono il tempo di contatto dei gas con la superficie fotocatalitica ma innescano fenomeni di trasporto e diffusione turbolenti non lineari.

Per quanto riguarda l'irradianza globale al suolo, circa il 9% dell'irraggiamento della radiazione solare al di fuori dell'atmosfera è da considerarsi nello spettro UV (Brian L. Diffey, 2002), come quindi calcolato nelle precedenti tabelle. In letteratura scientifica Folli et al. ad esempio, hanno riportato che un'irradianza UV con un valore di  $6,9 \text{ W/m}^2$  può fornire già la potenza necessaria all'attivazione dei processi di catalisi e quindi realizzare un adeguato abbattimento di  $\text{NO}_x$ . Nel caso della sperimentazione in oggetto, si riportano nel grafico di Figura 30 le classi di distribuzione della potenza irraggiata al suolo (nello spettro UV) espressa in  $\text{W/m}^2$ . Si fa notare quindi come il numero di ore di luce che hanno presentato un valore della potenza irraggiata al suolo maggiore rispetto il citato valore di attivazione (assunto pari a  $6,9 \text{ W/m}^2$ ) è di circa l'84%.

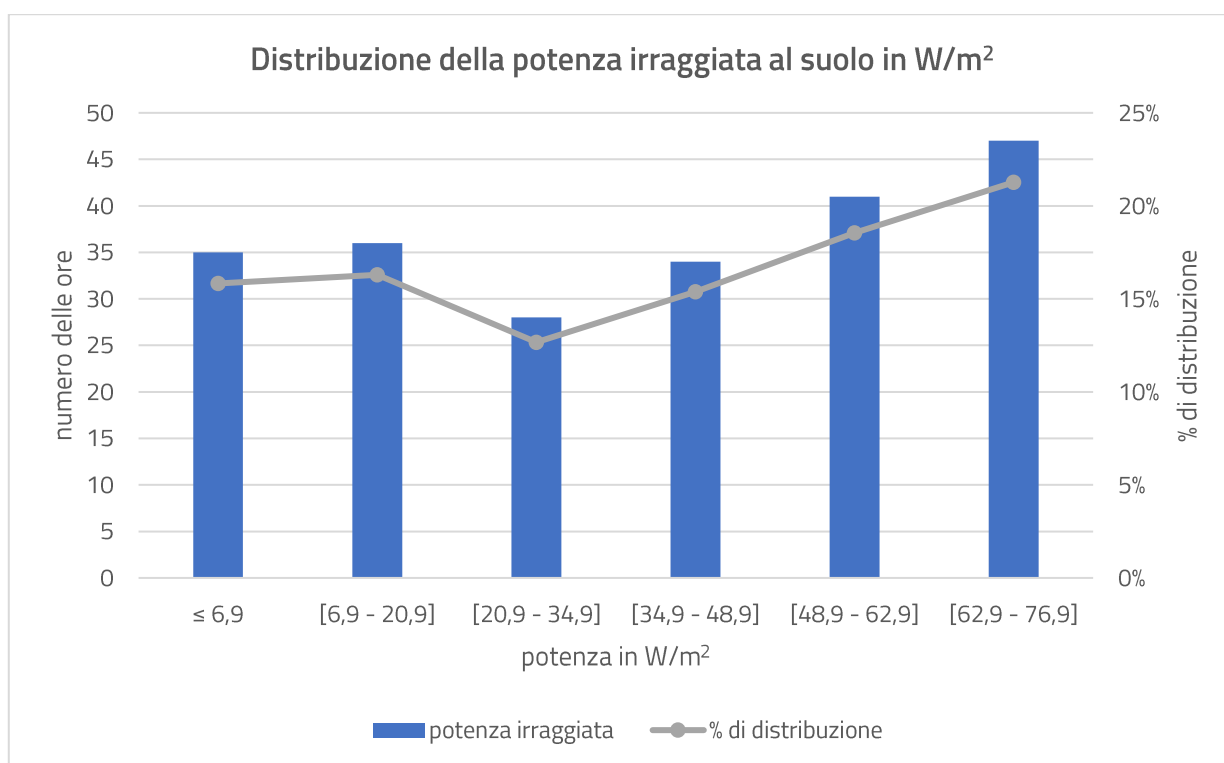


Figura 30. Distribuzione per classi di irradianza nello spettro UV (media oraria, espressa in  $\text{W/m}^2$ )

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

recupero delle prestazioni di depurazione dopo un periodo di pioggia. Nello studio citato il campione (corrispondente a pannelli realizzati con diversi substrati e trattati con la stessa vernice fotocatalitica, come visibile in Figura 31) è stato bagnato in superficie mediante lavaggio mentre la condizione di superficie asciutta è stata ottenuta essiccando il campione a 60 °C in forno. I risultati mostrano che l'efficienza di rimozione degli NO<sub>x</sub> è inferiore quando il pannello è bagnato: nello studio viene riportato un abbattimento del 4% rispetto all'8% del pannello asciutto. Confrontando i risultati del pannello dopo 2 anni di esposizione all'esterno con quelli del pannello appena preparato è risultato che l'efficienza di degradazione degli NO<sub>x</sub> si è drasticamente ridotta. Ciò può essere spiegato con la disattivazione e la potenziale perdita di siti attivi fotocatalitici sia per la perdita del fotocatalizzatore, sia per la modifica della superficie stessa dovuta agli agenti atmosferici.



Figura 31. 1: Pannello per intonaco a calce PCO (photocatalytic oxidation), 2: Pannello di riferimento, 3: Pannello in policarbonato PCO (photocatalytic oxidation)

Nel periodo oggetto del monitoraggio sperimentale non si sono verificate precipitazioni se non per 6 ore sulle 410 ore totali di campionamento (con una punta massima di 1,8 mm di pioggia cumulata).

Considerando quindi le condizioni al contorno specifiche dell'attività sperimentale oggetto della seguente relazione le condizioni di luce sono state sufficienti ad attivare il materiale fotocatalitico il maggiore numero di ore possibili durante tutto il periodo della sperimentazione con un valore della potenza irraggiata al suolo sufficientemente alto e idoneo ad attivare il processo di fotocatalisi (per l'84% delle ore di luce, la potenza irraggiata è stata difatti maggiore del valore di soglia di attivazione dei processi fotocatalitici). Il tasso di umidità relativa rientra nel range 49,9% - 69,6% con un valore medio nel periodo oggetto della sperimentazione pari a 58,6%, range ottimale per l'efficienza dell'attività fotocatalitica (viste le considerazioni precedenti).



#### 4.4.1 Centraline di riferimento

Contestualmente ai dati provenienti dalla campagna di misura sperimentale (riferiti alle concentrazioni di NO<sub>2</sub>) vengono ora presentati i dati provenienti dalle misurazioni effettuate dalle centraline ARPA presenti nelle vicinanze del sito di prova. In particolare vengono riportati i dati forniti dalla centralina individuata come centralina di traffico urbano di Cinisello Balsamo e dalle centraline individuate come centraline di fondo urbano di Rho e Cormano. La rete di monitoraggio di ARPA Lombardia è comunque disponibile al seguente link: <https://www.arpalombardia.it/Pages/Aria/qualita-aria.aspx> mentre le caratteristiche delle centraline di riferimento utilizzate per la validazione dei risultati sperimentali sono di seguito riportate:

Tabella 7. Stazioni fisse di misura, anno 2021 - utilizzate per confronto

Nome stazione	Tipo zona	Tipo stazione	Altitudine (in m slm.)
Cinisello Balsamo	Urbana	Traffico	154
Cormano	Urbana	Fondo	152
Rho	Urbana	Fondo	158

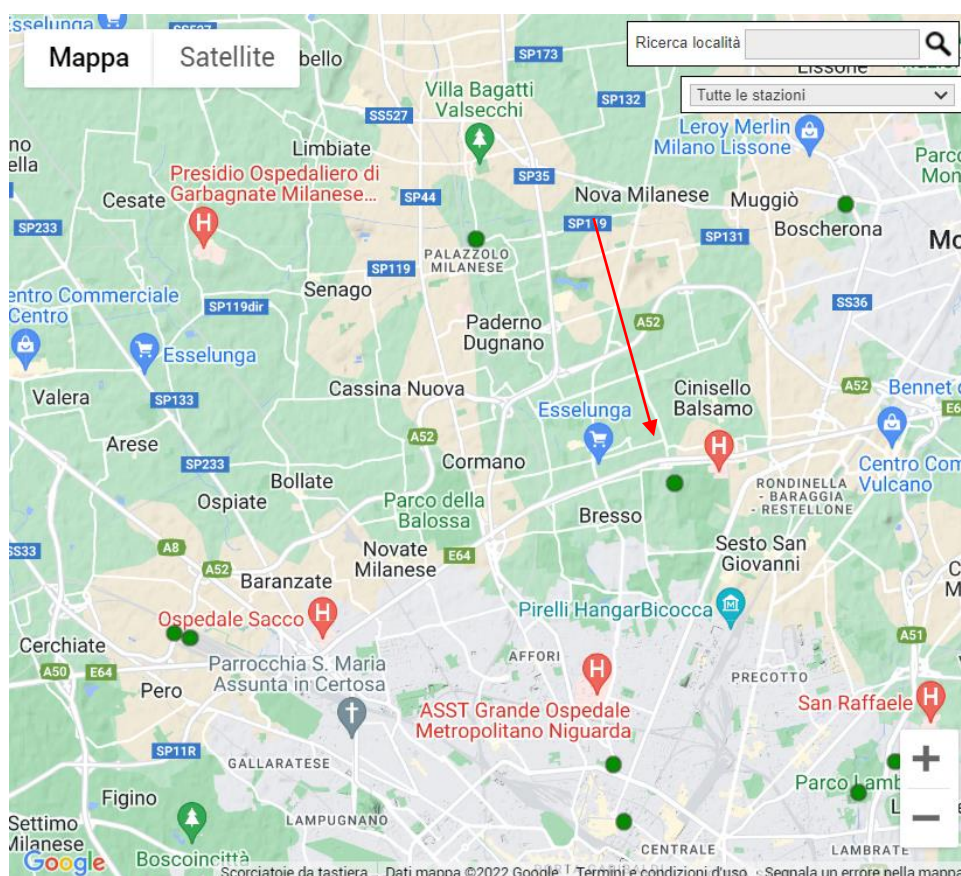


Figura 32. Localizzazione della centralina di traffico urbano di Cinisello Balsamo usata come riferimento



Di seguito sono infine riportate le medie di riferimento per quanto riguarda le concentrazioni degli NO<sub>2</sub> per tutte e tre le centraline. Il confronto tra le medie delle centraline e i dati provenienti dalla sperimentazione sul campo è riportato nella tabella seguente (Tabella 9):

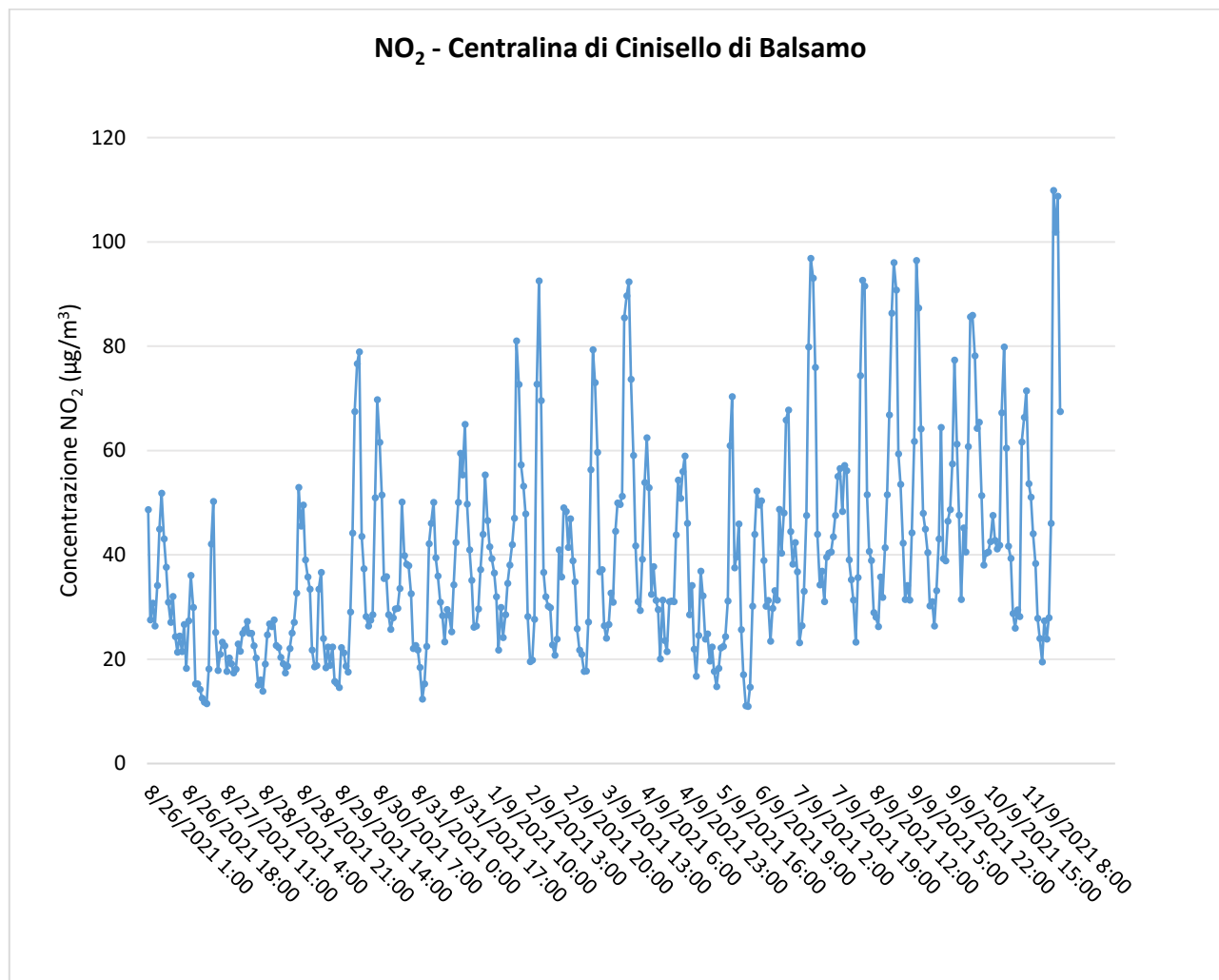


Figura 33. Andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> per le centraline di Cinisello Balsamo (media oraria)

Tabella 8. Distribuzione delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> mediate sul periodo di riferimento delle campagne sperimentali

Periodo di riferimento	Cinisello Balsamo	Cormano	Rho
	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
1a campagna	22,9	15,5	15,5
2a campagna	34,2	21,9	23,0
3a campagna	43,7	31,1	32,4
4a campagna	48,2	nd.	46,4

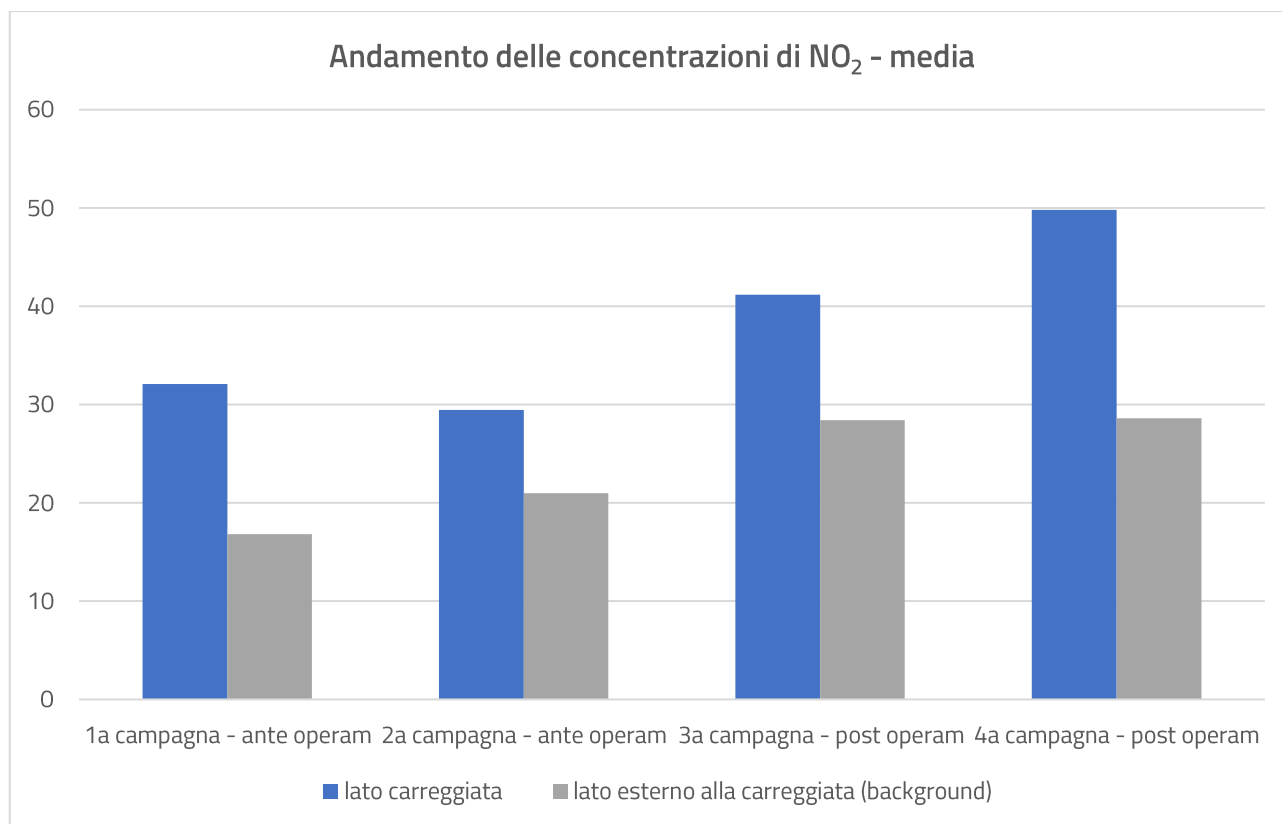


Figura 34. Andamento delle concentrazioni suddiviso per campagna di monitoraggio

Nel grafico di Figura 34 è mostrato l'andamento delle concentrazioni in funzione del punto di monitoraggio durante le quattro campagne di monitoraggio e corrispondenti allo stato ante operam, prima della stesa della vernice (1a e 2a campagna di monitoraggio) e allo stato post operam, dopo la stesa della vernice (2a e 3a campagna di monitoraggio).

Tabella 9. Confronti tra dati sperimentali e dati centraline (traffico e fondo)

Periodo di riferimento	rapporto rispetto alla centralina di traffico (media)	rapporto rispetto alle centraline di fondo (media)
	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
1a campagna	32,1 (+40%)	16,8 (+8,4%)
2a campagna	29,4 (-14%)	21 (-6,5%)
3a campagna	41,2 (-5,8%)	28,4 (-10,5%)
4a campagna	49,8 (+3,2%)	28,6 (-38,3%)



Nella Tabella 9 sono riportate le medie elaborate e confrontate tra i valori sperimentali misurati sul campo e i valori provenienti dalle centraline di riferimento ARPA. Dal confronto si evince che sia per quanto riguarda la centralina di traffico che per quanto riguarda le centraline di fondo i valori forniti dai campionatori passivi installati nelle due differenti sezioni (sezione di prova e sezione di riferimento) risultano allineati ai sistemi di rilevamento delle centraline considerando le differenze tra i due sistemi di misura e gli eventuali fenomeni locali, come:

- l'accumulo di inquinanti in prossimità della zona del sito di campionamento lungo la carreggiata. Quest'effetto è mitigato e presente in maniera minore nelle campagne di misura effettuate in un arco temporale più lungo. In questo caso gli effetti di accumulo sono mediati dal maggior tempo di esposizione e campionamento dei campionatori passivi;
- la differente scala temporale dei sistemi di misura: i sistemi di rilevamento installati presso le centraline ARPA effettuano un monitoraggio in tempo reale mediante l'utilizzo di opportuni analizzatori e restituiscono un dato mediato ogni ora rappresentativo quindi dell'andamento delle concentrazioni in esame.



#### 4.4.2 Discussioni dei risultati

I risultati presentati dal presente report sono in linea con applicazioni effettuate in contesti del tutto simili come ad esempio l'applicazione già presentata nel report relativo all'Attività 1 e di seguito nuovamente riportata e utilizzata quindi come **metodologia di riferimento**.

##### 4.4.2.1 Metodologia di riferimento

Per quanto il confronto sperimentale la metodologia di riferimento consiste nel caso studio riportato nell'Attività 1 ed effettuato presso un tratto autostradale situato a Gyeongbu in Corea, in cui è stata applicata una miscela contenente biossido di titanio al muro di contenimento della sezione stradale, seppur con differenti condizioni al contorno (ad esempio: differente estensione di superficie trattata).

La sezione di prova del tratto autostradale situato a Gyeongbu in Corea, ossia la sezione di tratto autostradale su cui è stata applicata la vernice fotocatalitica misurava una lunghezza di circa 150 metri e 1,9 metri di altezza. Di contro, invece, la sezione presa come riferimento (ossia la sezione di tratto autostradale considerata come bianco, cioè senza applicazione del materiale fotocatalitico) misurava una lunghezza di circa 200 metri e 1,9 metri di altezza. Nella figura seguente è rappresentata la configurazione del sito con relativa installazione di sensori per la misurazione della concentrazione di NO<sub>x</sub>.



Figura 35. Applicazione vernice contenente TiO<sub>2</sub>

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

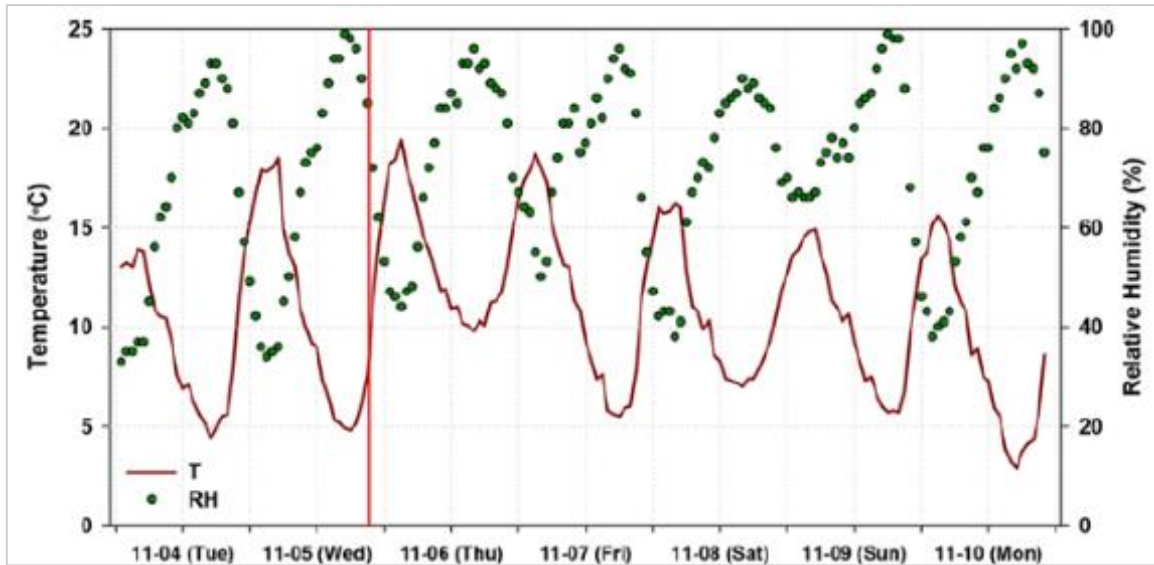


Figura 36. Temperatura e umidità relativa

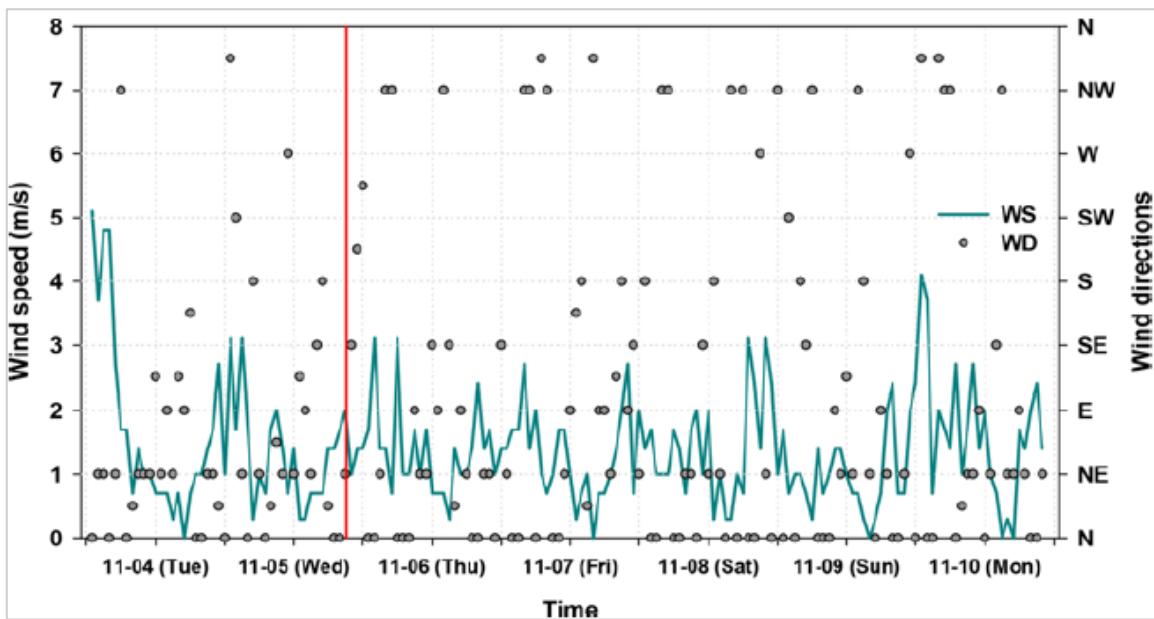


Figura 37. Velocità e direzione del vento

Per quanto riguarda le condizioni di traffico, invece, è stato stimato, mediamente, un volume di circa 86.000 veicoli al giorno. Mediamente, prima e dopo l'applicazione della soluzione sono stati stimati, rispettivamente, 3.453 e 3.686 veicoli riferiti ad un arco temporale di un'ora (Figura 38).

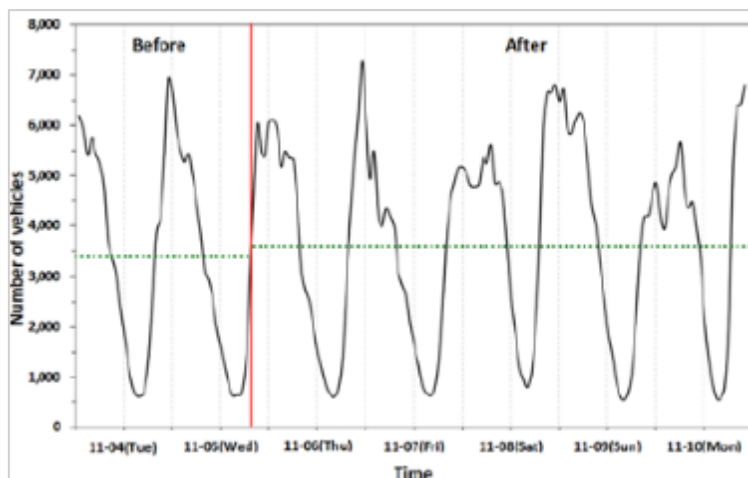


Figura 38. Numero veicoli prima e dopo l'applicazione della vernice

Considerando la sezione di prova si è osservata una riduzione di concentrazione di  $\text{NO}_x$  di circa 0,12 ppm; si è passati da una concentrazione media di  $\text{NO}_x$  di 0,55 ppm ad una di 0,43 ppm (riduzione del 22% circa). Facendo riferimento, invece, alla sezione senza vernice fotocatalitica si è osservata una riduzione media di 0,05 ppm. Ciò ha portato a stabilire che **l'effettiva riduzione di concentrazione di  $\text{NO}_x$  sia stata di solo 0,07 ppm (efficacia del solo 13% durante il periodo di analisi).**

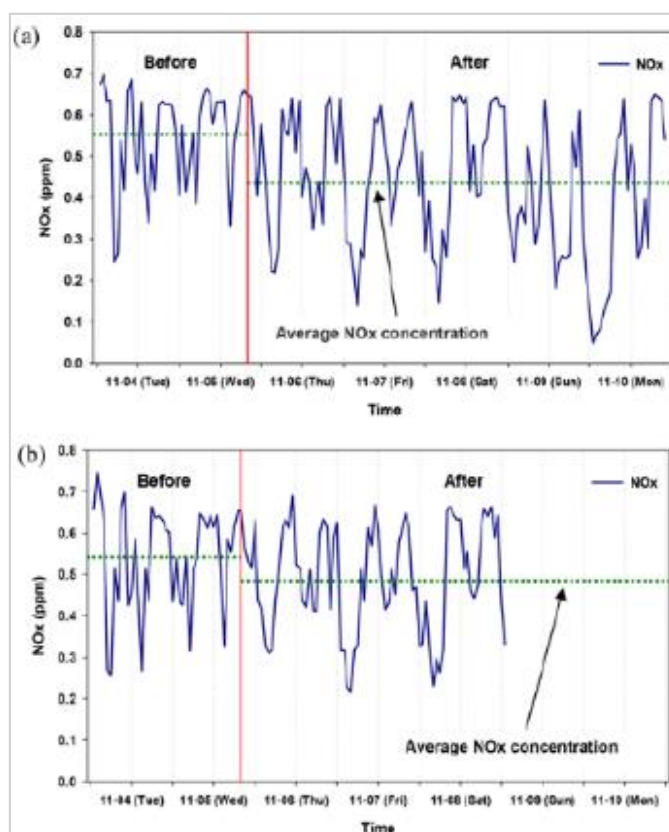


Figura 39. Concentrazione  $\text{NO}_x$  sezione di prova (sopra) e sezione di riferimento (sotto)



#### 4.4.2.2 Analisi dei dati

Sulla base della metodologia precedentemente descritta verrà quindi considerata la sezione di prova (con applicazione della vernice fotocatalitica) e verificato l'incremento e/o decremento nel tempo delle concentrazioni di  $\text{NO}_2$  rispetto alla sezione senza vernice fotocatalitica e corrispondente quindi alla sezione di riferimento (o di background).

Il campionatore passivo utilizzato è il campionatore Radiello per biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ )<sup>6</sup> che contiene la cartuccia chemiadsorbente, costituita da un supporto inerte, di materiale microporoso, di 60 mm di lunghezza e diametro 5,8 mm, impregnato di trietanolamina (TEA) umida; la cartuccia è inserita nel corpo diffusivo blu (fotoprotettivo).

Il biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) è adsorbito dalla TEA sotto forma di ioni nitrito. Lo ione nitrito può essere determinato mediante spettrofotometria nel visibile e/o determinato mediante cromatografia ionica. La captazione è selettiva per la forma gassosa: eventuali nitriti, solfiti e solfati dispersi in aria in formato particellare non sono in grado di attraversare la parete diffusiva del campionatore. In Figura 40 sono riportate le concentrazioni medie ottenute nelle diverse campagne di monitoraggio (prima e dopo la stesa della vernice) e nei diversi punti di monitoraggio (lato careggiata - sezione di prova e lato interno - sezione di background).

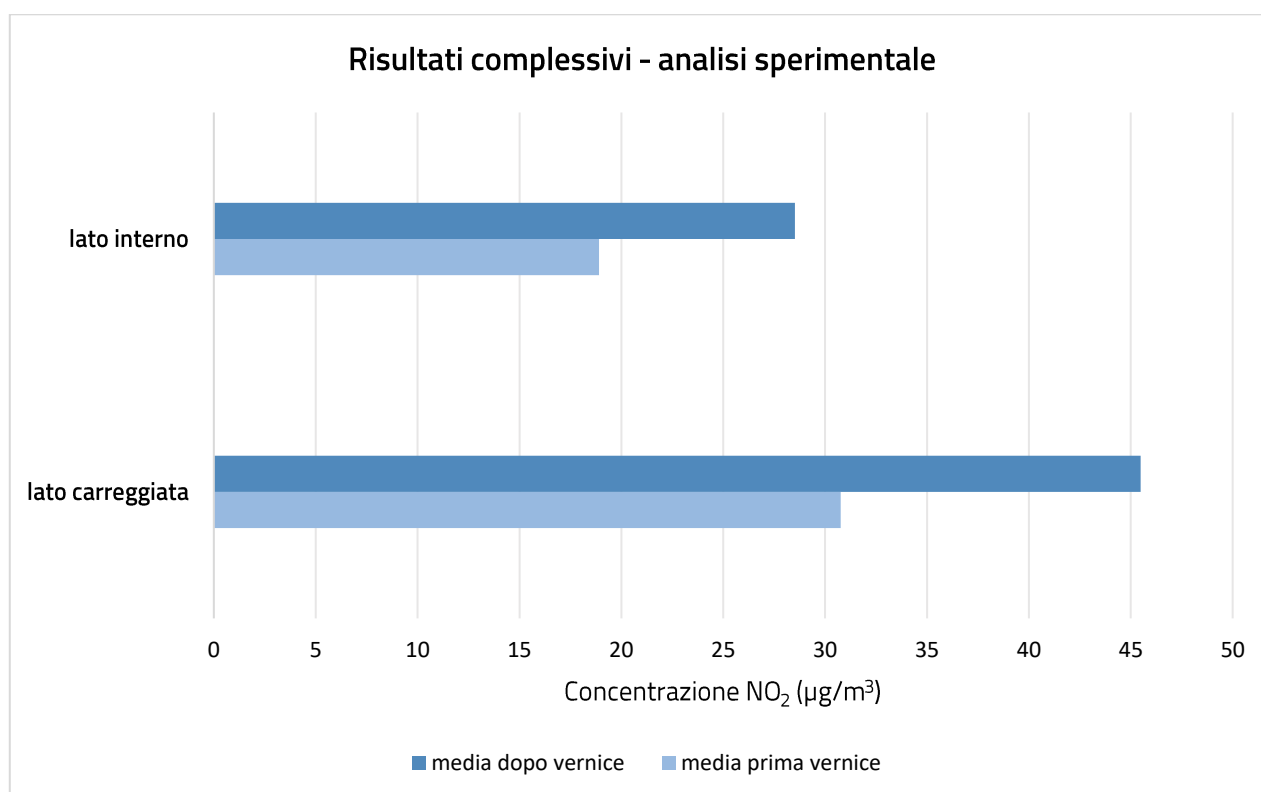


Figura 40. Andamento della concentrazione media degli  $\text{NO}_2$

<sup>6</sup> <https://radiello.com/it/>



I campionatori passivi utilizzati nel seguente studio forniscono valori di concentrazione mediati su più giorni o settimane e rappresentano un'ottima soluzione per risalire quindi alla distribuzione media di un inquinante in una determinata area geografica e per individuare criticità locali.

Nella tabella seguente sono inoltre riportate e riassunte le diverse campagne di monitoraggio a cui i risultati fanno riferimento con indicazione dello svolgimento temporale delle stesse e della tipologia, cioè: ante operam e post operam.

Tabella 10. Riepilogo delle campagne di misura

Campagna	Data inizio	Data fine	Condizione
1a campagna	26 agosto 2021	28 agosto 2021	media prima vernice
2a campagna	28 agosto 2021	01 settembre 2021	
3a campagna	01 settembre 2021	09 settembre 2021	media dopo vernice
4a campagna	09 settembre 2021	11 settembre 2021	

Le relazioni utilizzate per il calcolo degli incrementi percentuali sono riportate di seguito:

$$\Delta_{\text{sezione di prova}} = \left( \frac{C_{\text{dopo vernice}} - C_{\text{prima vernice}}}{C_{\text{dopo vernice}}} \right)_{\text{sezione di prova}}$$

$$\Delta_{\text{sezione di riferimento}} = \left( \frac{C_{\text{dopo vernice}} - C_{\text{prima vernice}}}{C_{\text{dopo vernice}}} \right)_{\text{sezione di riferimento}}$$

Di seguito sono infine riportati gli incrementi percentuali lato sezione di prova e lato sezione di riferimento (sezione di background) che saranno quindi utilizzati per verificare l'eventuale coefficiente di abbattimento per quanto riguarda la concentrazione di NO<sub>2</sub>, inoltre sono riportati anche i dati relativi ai transiti dei veicoli nel tratto oggetto di sperimentazione:

Tabella 11. Calcolo dei rapporti tra lato interno e lato esterno

	transito veicoli	lato carreggiata	lato interno
media prima vernice	85242	30,8 µg/m <sup>3</sup>	18,9 µg/m <sup>3</sup>
media dopo vernice	87576	45,5 µg/m <sup>3</sup>	28,5 µg/m <sup>3</sup>
incremento percentuale	3%	47,88%	50,79%

In particolare, i dati relativi ai transiti dei veicoli (espressi come veicoli complessivi) sono stati estrapolati a partire dall'andamento medio dei transiti giornalieri. I dati di traffico, espressi come transiti medi giornalieri e suddivisi per settimana di monitoraggio sono riportati in Tabella 12.



Tabella 12. Andamento dei flussi di traffico - Autostrada A4 Tratto Cormano - Sesto S. Giovanni

Settimana		Transiti medi Giornalieri			
dal	al	Leggeri	Medi	Pesanti	Totali
8/23/2021	8/29/2021	66794	7925	9641	<b>84361</b>
8/30/2021	9/5/2021	67666	8716	11503	<b>87885</b>
9/6/2021	9/12/2021	67110	8710	11653	<b>87473</b>

Un'analisi più dettagliata mostra inoltre che l'andamento orario dei transiti è costante nel periodo di maggiore irraggiamento solare come riportato nei grafici seguenti, dove sono mostrati l'andamento orari dei transiti (media del periodo oggetto di campagna sperimentale) - Figura 42 e il confronto tra i flussi medi orari e l'irraggiamento solare stimato come visto sopra nello spettro dell'UV e riferito alle medie orarie durante la campagna di sperimentazione (medie effettuate sul valore medio orario stimato a partire dall'irradianza globale espressa in  $W/m^2$ ) - Figura 43.

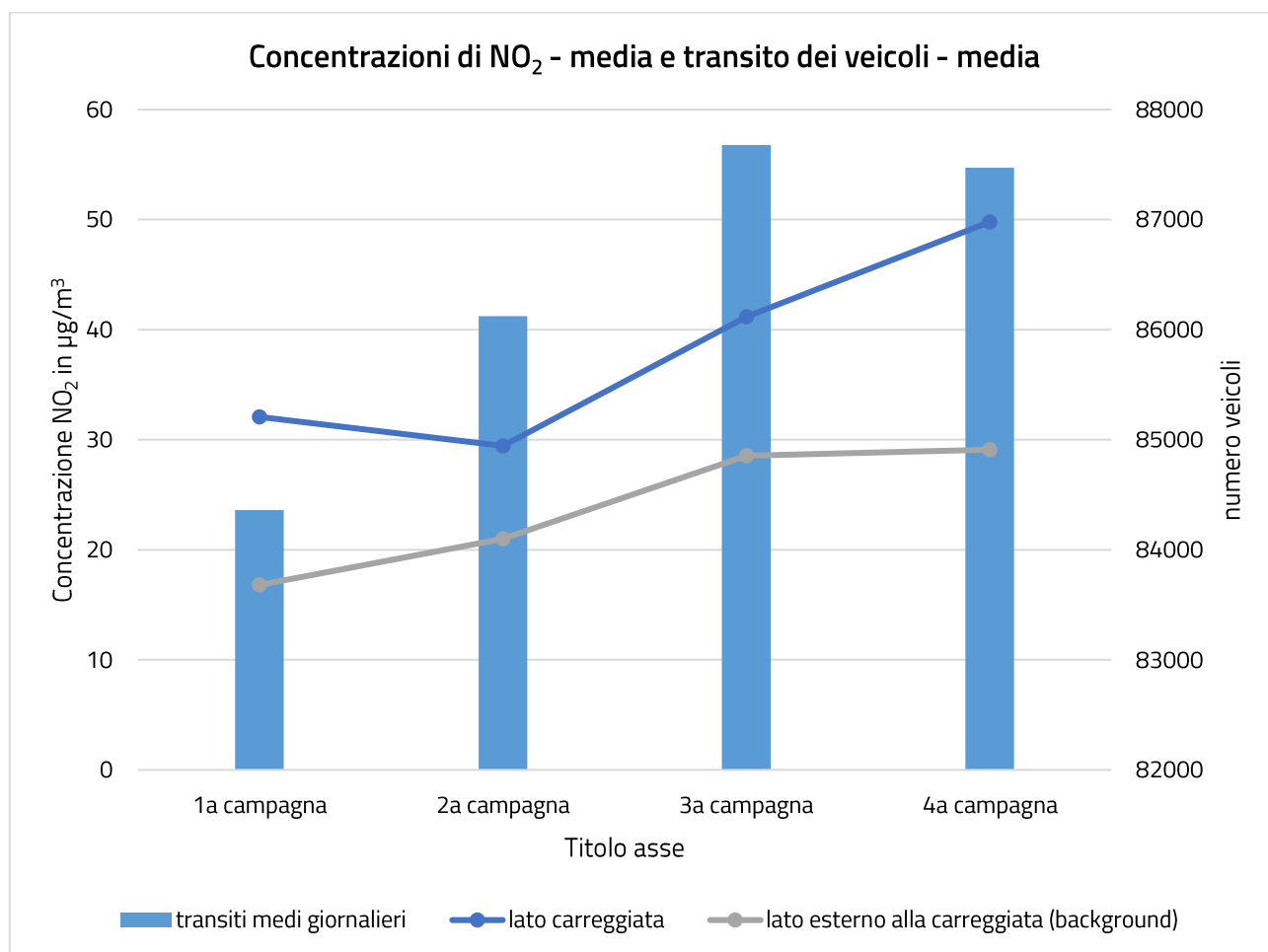


Figura 41. Riepilogo dell'andamento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> - media con confronto del transito dei veicoli - media

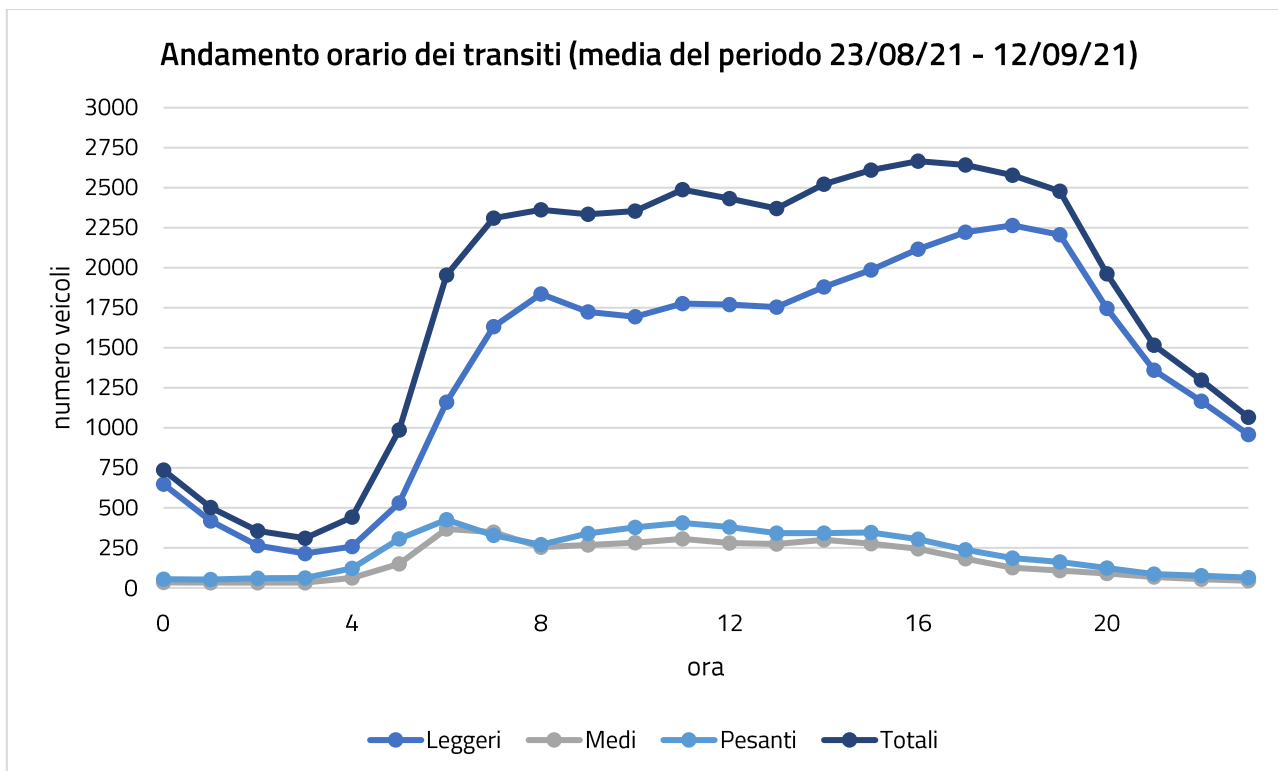


Figura 42. Andamento orario dei transiti della sola Carreggiata Sinistra (direzione Ovest)

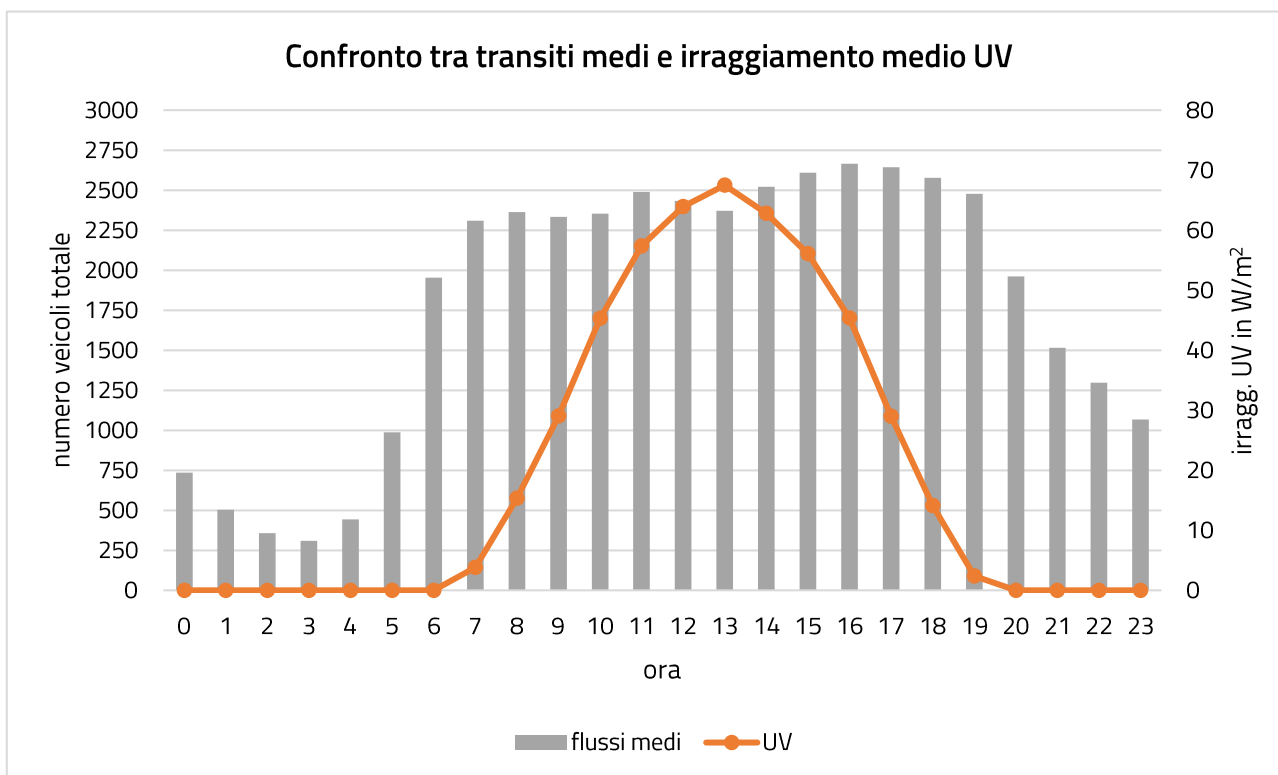


Figura 43. Confronto tra transiti medi (veicoli totali/ora) e irraggiamento medio UV (espresso in W/m²)



Come evidente dai grafici sopra riportati le condizioni di luce sono state sufficienti ad attivare il materiale fotocatalitico il maggiore numero di ore possibili durante tutto il periodo della sperimentazione.

Come risulta evidente, anche considerando l'effetto dovuto all'aumento del traffico veicolare lungo la carreggiata e quindi l'effetto dovuto all'aumento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> (effetto tenuto comunque in considerazione nel presente report e calcolato pari al 3%), considerando il solo effetto di rimozione in prossimità della superficie che ha visto l'installazione e l'applicazione del materiale fotocatalitico è possibile stimare il seguente, seppur limitato, tasso di abbattimento:

Tabella 13. Tasso di abbattimento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub>

	<b>media sul periodo di sperimentazione</b>
Tasso di rimozione degli NO <sub>2</sub>	<b>4,4% ± 1,4%</b>





## 5 Conclusioni

L'insieme dei risultati ottenuti, integrando le ricerche effettuate durante l'Attività 1 e le analisi condotte con le differenti strategie di campionamento e sperimentazione (campionatori passivi Radiello utilizzati durante la campagna sperimentale sul campo oggetto della presente relazione dell'Attività 3) mostra e conferma come i **valori delle concentrazioni degli inquinanti (NO, NO<sub>2</sub>) siano influenzati da molti e complessi fattori**, quali ad esempio:

- Processi di dispersione degli inquinanti gassosi, formazione e distribuzione granulometrica di materiale particolato che si deposita sulla superficie del campione;
- Dosaggio del fotocatalizzatore: la resa delle reazioni chimiche connesse al processo di fotocatalisi si può considerare proporzionale alla concentrazione del composto fotocatalizzatore depositato sulla superficie stessa del materiale utilizzato come supporto/legante;
- Tipologia del composto fotocatalizzatore - TiO<sub>2</sub>: attualmente, il grande interesse per la fotocatalisi del TiO<sub>2</sub> è ancora concentrato sulle applicazioni di conversione fotocatalitica, che si svolgono principalmente con fasi a base di rutilo e anatasio;
- Flussi di traffico, concentrazione iniziale dell'elemento inquinante considerato: il rendimento della degradazione delle sostanze inquinanti presenta un comportamento del tipo "a saturazione", cioè il rendimento decresce in modo costante all'aumentare della concentrazione iniziale di inquinante;
- Potenza irraggiata al suolo, intensità radiazioni UV: in funzione della copertura nuvolosa e dell'inclinazione delle superficie su cui risulta applicato il materiale fotocatalitico si riscontra comunque l'indipendenza del risultato dalle variazioni del flusso radiante all'interno del range tra 10 W/m<sup>2</sup> e 20 W/m<sup>2</sup>;
- Temperatura: è stato rilevato che variazioni del parametro all'interno di un range di valori tra 20 °C e 75 °C non risultano essere correlate a variazioni significative della resa delle reazioni della fotocatalisi;
- Flusso d'aria circolante: la portata del flusso in ingresso influenza fortemente l'attività, così come lo stato di moto in prossimità della superficie rivestita con il materiale fotocatalizzatore (regime laminare o turbolento cioè incidono sul tempo di contatto tra fase gassosa e fotocatalizzatore influenzando notevolmente la resa di fotocatalisi);
- Umidità dell'aria circostante e/o grado di precipitazione sulla superficie: quando l'umidità relativa dell'aria che circonda la superficie fotocatalitica aumenta, le molecole d'acqua si adsorbono in superficie in quantità maggiore, lasciando un minor numero di siti superficiali disponibili per l'adsorbimento e l'ossidazione delle molecole di NO e NO<sub>2</sub>.



**Non tutti questi fattori possono essere simulati in condizioni sperimentali come quelle riprodotte in laboratorio per cui l'efficacia ossidativa del materiale fotocatalitico misurata in campo e quindi in condizioni reali risulta decisamente inferiore rispetto a quella misurata in setup di laboratorio. Difatti durante la campagna di monitoraggio in campo dell'Attività 3 l'efficacia di abbattimento del rivestimento fotocatalitico misurata come variazione delle concentrazioni di NO<sub>x</sub> (in particolar modo come variazione delle concentrazioni di NO<sub>2</sub>), è risultata inferiore a circa il 5%. Tale efficacia di abbattimento è difatti inferiore rispetto ai risultati ottenuti in layout sperimentali realizzati in laboratorio e presenti in letteratura scientifica, dove sono ottenuti a seconda del tipo di test effettuato un'efficacia di abbattimento fino al 45% - Ballari et al. (2013), con valori di rimozione degli NO<sub>x</sub> fino al 65% in funzione dei diversi parametri della prova (umidità relativa, flusso e potenza irraggiata sui campioni) - Hassan et al. (2013), Martinez et al. (2011), Rhee et al. (2018).**

Pertanto la sperimentazione illustrata nel presente documento conferma, come riscontrato nell'attività di ricerca relativa allo stato dell'arte (vedi i risultati dell'Attività 1), che l'efficienza di rimozione degli inquinanti in contesti reali come applicazioni in galleria e presso tratti autostradali (come riportato nel precedente studio dell'Università delle Marche "Applicazione a carattere sperimentale di malte e rivestimenti fotocatalitici su un tratto della autostrada A14 - lug. 2013") attraverso l'uso di malte cementizie a base di rivestimenti fotocatalitici, pitture e/o rivestimenti a base di calce o asfalti appare, di molto inferiore ai coefficienti di abbattimento teorici (valutati cioè in setup sperimentali da laboratorio) e risulta velocemente diminuire nel tempo fino ad annullarsi del tutto a causa di numerosi fattori (vedi conclusioni dell'Attività 1 e successive considerazioni).

Come difatti riportato nelle conclusioni e nelle analisi effettuate nell'Attività 1 la durata dell'efficacia di queste vernici, è limitata fortemente della degradazione fisica del substrato e delle interazioni con altri inquinanti presenti nelle zone di pesante traffico che vanno ad avvelenare in modo irreversibile i siti attivi della vernice fotocatalitica. Questi processi portano quindi ad una rapida caduta dell'efficienza di abbattimento della vernice stessa.

Il presente studio aggiorna e conferma quindi le conclusioni di seguito riportate:

1. i livelli di attività dei rivestimenti fotocatalitici (in grado cioè di attivare il processo di fotocatalisi attraverso l'utilizzo di TiO<sub>2</sub>) dei materiali sperimentati (applicazione della vernice fotocatalitica su substrati in calcestruzzo) applicati in contesti reali sono decisamente inferiori (4,4% ± 1,4%) a quelli riscontrati in laboratorio sugli stessi prodotti (dove cioè è possibile controllare ed eseguire i test in condizioni di irraggiamento ed umidità controllati).



Questo perché nelle condizioni reali le variabili da considerare sono più complesse e non tutte indipendenti l'una dall'altra e risulta che la resa dell'attività fotocatalitica sia ancora più bassa rispetto all'indice di attività fotocatalitica calcolato durante l'attività sperimentale, difatti:

- nelle condizioni reali l'umidità varia continuamente in funzione della temperatura, della velocità e direzione del vento mentre, nelle analisi di laboratorio l'umidità del gas viene generalmente controllata e mantenuta costante intorno al 50%;
- non vi sono correnti d'aria che possano ridurre o aumentare la resa del fotocatalizzatore, il flusso è difatti mantenuto costante. In condizioni laminari il tempo di contatto tra flusso di gas e superficie rivestita con il materiale fotocatalizzatore è il parametro principale mentre condizioni turbolente (in regimi di flusso cioè non laminari) possono favorire entro certi limiti, rendimenti di abbattimento anche superiori;
- mentre in laboratorio il flusso radiante nello spettro UV sulla superficie del campione è sempre costante ed è quindi controllato, all'aperto l'intensità della radiazione solare non rimane costante durante il giorno e varia molto nei diversi periodi dell'anno. Inoltre il flusso radiante in laboratorio è perfettamente perpendicolare al campione e perfettamente bilanciato sui picchi di assorbimento del materiale fotocatalizzatore (banda dello spettro UV-A e in minor quantità dello spettro UV-B) mentre nelle applicazioni reali quest'ultimo dipende dall'inclinazione delle superfici di supporto e non è sempre controllabile direttamente in fase di progettazione ed è ovviamente dipendente dalle condizioni meteorologiche (copertura nuvolosa);
- sulle pavimentazioni reali si deposita spesso dello sporco che non permette il completo irraggiamento del fotocatalizzatore poiché lo scherma dai raggi solari. Quindi la realizzazione di pavimentazioni fotocatalitiche dovrebbe essere sempre accompagnata da una pulizia costante della relativa superficie di supporto che però riattiva solo parzialmente le prestazioni fotocatalitiche della superficie stessa;
- infine a differenza delle condizioni reali, il flusso d'inquinanti sulla superficie del materiale fotocatalizzatore è mantenuto costante e pari ai valori indicati dalla normativa di riferimento. Inoltre il flusso di gas in ingresso al reattore fotochimico non presenta all'interno inquinanti diversi che potrebbero rappresentare possibili interferenti nel processo di fotocatalisi ma solamente aria addizionata con la miscela di  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) in modo tale da simulare un plausibile grado di inquinamento atmosferico.

2. la tipologia di prodotto (malte cementizie, pitture e/o rivestimenti a base di calce, asfalti), il tipo e la struttura del substrato di supporto (ad esempio: se in calcestruzzo o in altro materiale) così come la tecnica di applicazione del materiale stesso sono quindi fattori che possono, più o meno rapidamente, inibire il meccanismo di assorbimento degli inquinanti in funzione dei parametri descritti precedentemente.



Considerando quindi le condizioni al contorno specifiche dell'attività sperimentale oggetto della seguente relazione le condizioni di luce sono state sufficienti ad attivare il materiale fotocatalitico il maggiore numero di ore possibili durante tutto il periodo della sperimentazione con un valore della potenza irraggiata al suolo sufficientemente alto e idoneo ad attivare il processo di fotocatalisi (per l'84% delle ore di luce, la potenza irraggiata è stata difatti maggiore del valore di soglia). Il tasso di umidità relativa rientra nel range 49,9% - 69,6% con un valore medio nel periodo oggetto della sperimentazione pari a 58,6%, range ottimale per l'efficienza dell'attività fotocatalitica (viste le considerazioni precedenti).

Come risulta evidente, anche considerando l'effetto dovuto all'aumento del traffico veicolare lungo la carreggiata e quindi l'effetto dovuto all'aumento delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> (effetto tenuto comunque in considerazione nel presente report e calcolato pari al 3% come riportato nel paragrafo relativo all'analisi dei dati), considerando il solo effetto di rimozione in prossimità della superficie che ha visto l'installazione e l'applicazione del materiale fotocatalitico **il tasso di abbattimento degli NO<sub>2</sub> risulta inferiore al 5%.**

Risulta importante sottolineare che l'andamento annuale delle concentrazioni di biossido di azoto mostra una marcata dipendenza stagionale, con valori più alti nel periodo invernale, a causa della peggiore capacità dispersiva dell'atmosfera nei mesi più freddi e della presenza di sorgenti aggiuntive come il riscaldamento domestico. Difatti prendendo in considerazione la provincia di Milano le concentrazioni medie mensili di NO<sub>2</sub> variano fino anche del 30% tra la stagione invernale e quella estiva. In questo contesto un abbattimento del 5% delle concentrazioni può dunque considerarsi all'interno della fisiologica forbice di variabilità delle concentrazioni stesse (dovuta anche cioè alle altre sorgenti, effetti meteorologici e normali processi di formazione e degradazione degli ossidi di azoto in atmosfera).

Inoltre, come riportato all'interno delle conclusioni dell'Attività 1 il fattore durabilità è uno dei parametri principali da tenere in considerazione nel caso della progettazione di interventi che prevedano l'applicazione dei materiali fotocatalitici. Come rappresentato nell'analisi dell'Attività 1, è necessaria **un'attività di manutenzione periodica della superficie con pulizia specifica a getto d'acqua (l'acqua piovana o una semplice pulizia delle superfici non sono difatti sufficienti a garantire il recupero dell'attività fotocatalitica).** Tale attività garantirebbe il recupero del solo **25 % delle proprietà di fotocatalisi della vernice fino alla riapplicazione completa della vernice a seguito di usura.**

Gli agenti esterni come sporco e abrasione e tutte le variabili analizzate in precedenza (fattori meteorologici) sono quindi determinanti nella perdita di efficienza dei rivestimenti fotocatalitici per cui l'efficienza di abbattimento all'aperto, e quindi su strada, risulta essere generalmente molto bassa, a fronte anche di costi elevati legati all'ottimizzazione dei supporti (ad esempio, dei cementi meno soggetti ad abrasione o con una porosità uniforme e



specifica) e alla manutenzione (lavaggio frequente con getto d'acqua e riapplicazione della vernice stessa con cadenza al massimo annuale).

Come già descritto nei precedenti paragrafi, la durata dell'efficacia di queste vernici risulta essere dell'ordine dei mesi, e non degli anni, negli studi analizzati svolti sul campo a causa proprio della degradazione fisica del substrato e delle interazioni con altri inquinanti presenti nelle zone di pesante traffico che vanno ad avvelenare in modo irreversibile i siti attivi della vernice fotocatalitica. Questi processi portano quindi ad una rapida caduta dell'efficienza di abbattimento della vernice stessa.



## 6 Riferimenti

1. Gallus, M., Akylas, V., Barmpas, F., Beeldens, A., Boonen, E., Boréave, A., Cazaunau, M., Chen, H., Daële, V., Doussin, J.F., Dupart, Y., Gaimoz, C., George, C., Grosselin, B., Herrmann, H., Ifang, S., Kurtenbach, R., Maille, M., Mellouki, A., Miet, K., Mothes, F., Moussiopoulos, N., Poulain, L., Rabe, R., Zapf, P., Kleffmann, J., 2015. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO<sub>x</sub> abatement results. *Build. Environ.* 84, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>;
2. Guerrini, G.L., 2012. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO<sub>x</sub> monitoring results. *Constr. Build. Mater.* 27, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.065>;
3. Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Yang, X., 2019. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Adv. Mater.* 31, 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>;
4. Kim, Y.K., Hong, S.J., Kim, H.B., Lee, S.W., 2018. Evaluation of In-Situ NO<sub>x</sub> Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete in Expressways. *KSCE J. Civ. Eng.* 22, 2274–2280. <https://doi.org/10.1007/s12205-017-0028-9>;
5. Maggos, T., Plassais, A., Bartzis, J.G., Vasilakos, C., Moussiopoulos, N., Bonafous, L., 2007. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub>-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* 136, 35–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>;
6. A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium Dioxide Photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2);
7. C.S. Poon, E. Cheung, NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials, *Const. Build. Mater.* 21 (2007) 1746- 1753. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.018>;
8. 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, Bagneux, 2007, pp. 155- 162;



9. M.M. Ballari, M. Hunger, G. Husken, H.J.H. Brouwers, Modelling and experimental study of the NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide, *Catai. Today* 151 (2010) 71- 76;
10. 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, *Catai. Today* 161 (2011) 175- 180;
11. J.V. Staub de Melo, G. Triches, 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;
12. Chen, M., Chu, J.-W., 2011. NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation on active concrete road surface - from experiment to real-scale application. *J. Clean. Prod.* 19, 1266-1272.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001>;
13. Dalton, J., Janes, P., Jones, N., Nicholson, J., Hallam, K., Allen, G., 2002. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach. *Environ. Pollut.* 120, 415-422.  
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00107-0).
14. Diffey, Brian L. "Sources and measurement of ultraviolet radiation." *Methods* 28.1 (2002): 4-13.  
[https://doi.org/10.1016/S1046-2023\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9)