



*L'importanza della qualità dell'aria e il controllo dell'inquinamento:  
l'utilizzo dei materiali fotocatalitici,  
una delle più importanti soluzioni per raggiungere l'obiettivo*

## FOTOCATALISI PER L'AMBIENTE URBANO

Giovanni Da Rios\*  
Federico Fiori\*\*  
Susanna Lambrugo\*\*\*

I provvedimenti tradizionali adottati per il contenimento dell'inquinamento atmosferico (quali regolazione del traffico, carburanti ecologici, dispositivi catalitici, blocco della circolazione) non sono più sufficienti al rispetto degli standard fissati a livello europeo e internazionale.

Rivestono un interesse sempre maggiore tutte le tecnologie in grado di apportare un contributo al mantenimento della qualità dell'aria: tra queste i materiali fotocatalitici costituiscono uno dei più recenti filoni applicativi e di ricerca. L'effetto di fotocatalisi è in grado di accelerare le reazioni chimiche delle sostanze inquinanti sospese in atmosfera che, venendo a contatto con la superficie fotocatalitica, si riducono a elementi inerti e vengono smaltite in forma salina dagli agenti meteorici.

### I principi della fotocatalisi

La possibilità di realizzare materiali anti-inquinanti si basa sulla capacità di un fotocatalizzatore - il Biossido di Titanio - di accelerare le reazioni di ossidazione delle sostanze inquinanti in atmosfera in presenza di luce e di aria. La configurazione elettronica e la particolare struttura cristallina del Biossido di Titanio lo rendono particolarmente adatto all'impiego come fotocatalizzatore [1].

### Il Biossido di Titanio

La struttura di un atomo si compone di un nucleo centrale, composto da protoni e neutroni, attorno al quale si muovono gli elettroni secondo delle traiettorie, anche dette orbite. Gli elettroni orbitanti sull'orbita più esterna sono detti elettroni di valenza, e sono quelli che rendono possibile la formazione di legami tra differenti atomi.



Figura 1



Il range energetico all'interno del quale si trova una determinata orbita è detto "banda energetica", in particolare nel caso della banda occupata dagli elettroni di valenza (la banda più lontana dal nucleo) si parla di "banda di valenza". La banda successiva alla banda di valenza è detta "banda di conduzione" e il salto energetico tra la banda di valenza e la banda di conduzione si dice "band gap". L'energia necessaria agli elettroni di valenza per passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione è detta "band-gap energy" e gli elettroni in grado di superare il band gap sono denominati "elettroni di conduzione". Solo gli elettroni di conduzione sono in grado di muoversi liberamente e di formare legami.

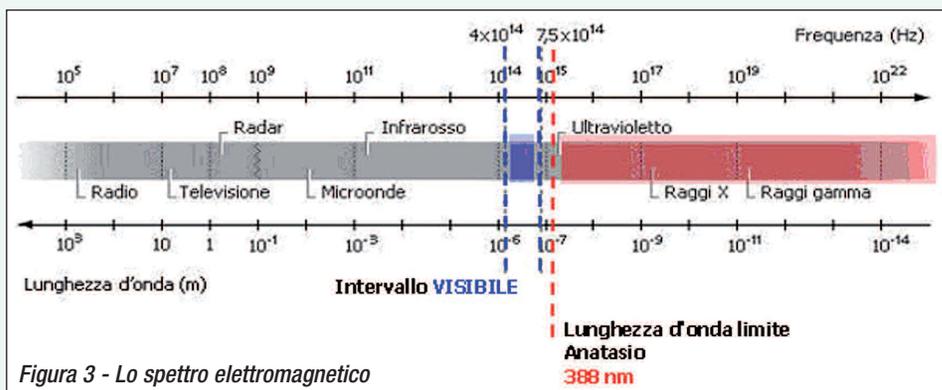


Figura 3 - Lo spettro elettromagnetico

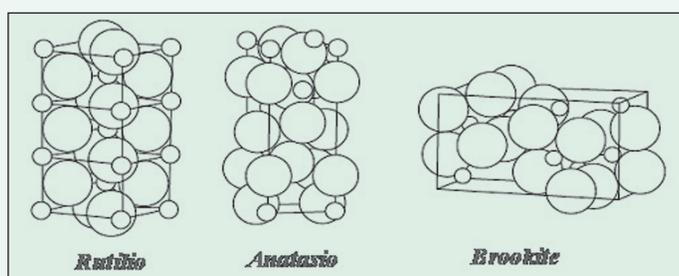


Figura 2 - Le tre differenti strutture cristalline del Biossido di Titanio

Quando il Biossido di Titanio, nell'isotopo del Rutile o dell'Anatasio, viene irradiato con luce di lunghezza d'onda pari a 413 nm (o inferiore) e 388 nm (o inferiore); rispettivamente, gli elettroni di valenza passano alla banda di conduzione e simultaneamente si creano un numero di vacanze positive pari al numero di elettroni di conduzione. Lo stato eccitato di un semiconduttore è generalmente instabile, ovvero la configurazione elettronica tende a tornare allo stato iniziale; nel caso del Biossido di Titanio la configurazione elettronica rimane stabile per un tempo sensibilmente più lungo. Per questa ragione il Biossido di Titanio è considerato un ottimo fotocatalizzatore. Esso presenta in natura tre differenti strutture cristalline (Figura 2) - Rutile, Anatasio e Brookite - che presentano la medesima formula chimica ( $\text{TiO}_2$ ) ma differente struttura cristallina. Il Rutile è generalmente impiegato come pigmento bianco per le vernici mentre l'Anatasio è l'isotopo normalmente impiegato come fotocatalizzatore. A una prima analisi, il Rutile parrebbe essere il candidato più adatto all'impiego come fotocatalizzatore presentando un valore di "band gap" pari a 3.0eV, mentre l'Anatasio è caratterizzato da un "band gap" di 3.2eV, reagendo a una sollecitazione luminosa di lunghezza d'onda pari o inferiore a 413 nm, più prossima alla radiazione visibile rispetto alla lunghezza d'onda di riferimento per l'Anatasio, pari a 388 nm. La ragione della miglior efficacia fotocatalitica dell'Anatasio è da ricercarsi alla differente posizione della banda di conduzione all'interno della struttura dei due isotopi che consente all'isotopo in oggetto di presentare una maggiore attività fotocatalitica rispetto al Rutile [2]. L'Anatasio - allo stato attuale il miglior fotocatalizzatore conosciuto - presenta, in sintesi, un band gap di 3.2eV che corrisponde a una lunghezza di 388 nm; l'assorbimento di raggi ultravioletti con lunghezza d'onda inferiore pone la molecola in uno stato eccitato e quindi fotoattivo (Figura 2). Il range di lunghezza d'onda in corrispondenza del quale l'Anatasio risulta fotoattivo è quindi inferiore a circa 400 nm: questo comporta che solo il 4% della luce solare e lo 0,1% della luce generata da lampade a fluorescenza siano efficaci nell'attivazione del

fotocatalizzatore. La possibilità di mettere a punto un fotocatalizzatore sensibile a lunghezze d'onda superiori a 400 nm, quindi alla luce visibile, costituisce un tema di ricerca di grande interesse, potendone portare un incremento non trascurabile dell'efficienza.

E' stata presa in considerazione la possibilità di ottenere un fotocatalizzatore sensibile a lunghezze d'onda superiori a 400 nm attraverso il drogaggio delle molecole di Anatasio. Il drogaggio di una molecola consiste nella sostituzione di alcuni ioni all'interno del reticolo con un agente di drogaggio o con l'inserimento di un agente di drogaggio negli interstizi del reticolo cristallino stesso. L'incorporamento di elementi estranei all'interno del reticolo ne causa una distorsione con la conseguente alterazione delle bande energetiche: l'obiettivo del drogaggio dell'Anatasio è l'ottenimento di una band gap energy tale da consentire anche alla luce della lunghezza d'onda del visibile di generare lo stato eccitato responsabile della fotocatalisi.

Le ricerche inerenti le possibilità di drogaggio dell'Anatasio è ampia e comprende tentativi di drogaggio con tungsteno, ferro, carbonio, azoto e zolfo. Particolarmente significative risultano le esperienze di drogaggio con azoto e carbonio. In Figura 4 sono riportati i risultati ottenuti in termini di miglioramento delle prestazioni con riferimento a  $\text{TiO}_2$  drogato con azoto (Figura 4A [3]) e con carbonio (Figura 4B [4]).

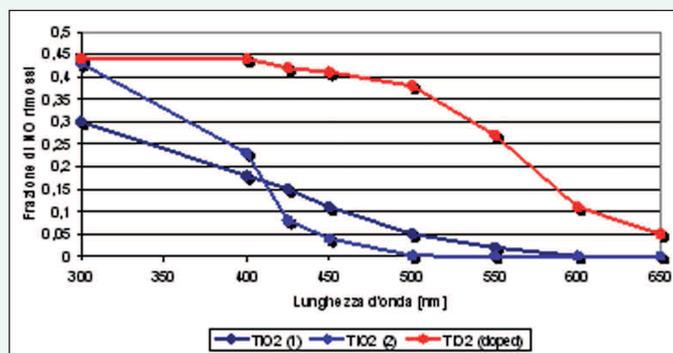


Figura 4A - Le esperienze di drogaggio del Biossido di Titanio con azoto

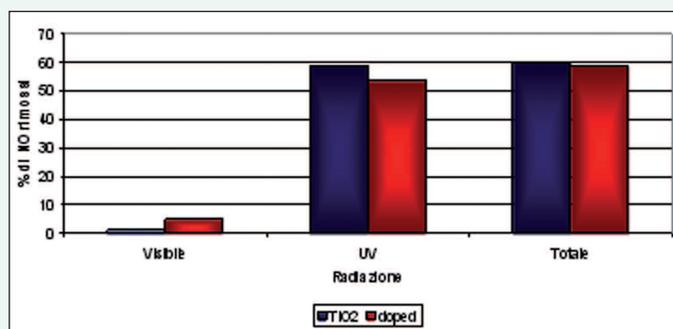


Figura 4B - Le esperienze di drogaggio del Biossido di Titanio con carbonio

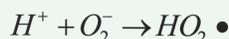
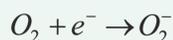
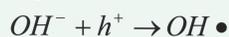


La possibilità di applicare sistemi di drogaggio all'Anatasio per migliorarne l'efficienza è, allo stato attuale, tuttora tema di ricerca, presentando le sperimentazioni risultati spesso contraddittori; nel caso del drogaggio con carbonio, per esempio a un aumento della resa fotocatalitica in corrispondenza della sollecitazione visibile, corrisponde una diminuzione della resa complessiva. Appare chiaro come ciascuna soluzione debba essere valutata in funzione del problema che è chiamata a risolvere.

## Il potere ossidante del Biossido di Titanio: il caso degli NO<sub>x</sub> (Ossidi di Azoto)

Le reazioni di degrado degli inquinanti che vengono a contatto con la superficie fotocatalitica in presenza di luce e aria sono legate alla formazione sulla superficie fotocatalitica di composti chimici altamente reattivi. Quando il Biossido di Titanio viene irradiato con luce di lunghezza d'onda opportuna si assiste alla formazione di due elettroni di conduzione e di due vacanze positive. Nei materiali ordinari le due cariche positive e le due cariche negative tendono a ricombinarsi velocemente mentre nel TiO<sub>2</sub> il processo di ricombinazione avviene molto più lentamente.

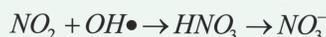
La superficie del TiO<sub>2</sub> contiene acqua adsorbita che viene ossidata dalle vacanze positive fornendo radicali OH, elementi dotati di un fortissimo potere ossidante e, allo stesso tempo, la riduzione dell'ossigeno presente in atmosfera porta alla formazione di ioni O<sub>2</sub><sup>-</sup> secondo le reazioni chimiche:



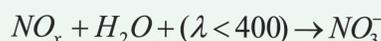
Nel complesso:



Con riferimento al caso degli Ossidi di Azoto (NO<sub>x</sub>) le due specie così formate, radicale idrossido e idroperossido, risultano essere altamente reattive, portando alla formazione di acido nitrico, secondo le reazioni:



Il Biossido di Azoto viene trasformato in acido nitrico. Il materiale di supporto al fotocatalizzatore viene scelto in modo che presenti adeguata porosità e caratteristiche alcaline, l'acido nitrico, trovandosi in ambiente alcalino, viene adsorbito in modo irreversibile sulla superficie formando ioni nitrato. La reazione complessiva avvenuta sulla superficie è del tipo:



per cui un elemento altamente inquinante è stato ridotto a una sostanza innocua, solubile e non inquinante.

## L'inquinamento urbano

Le principali fonti di emissione sono i sistemi di riscaldamento e il traffico (Figura 5); tuttavia i problemi dell'inquinamento non sono circoscritti alle aree immediatamente adiacenti le fonti di emissione - le aree urbane, quindi - poiché, una volta emessi, gli inquinanti possono attraversare lunghe distanze reagendo chimicamente tra loro e con gli elementi costituenti l'atmosfera e andando a costituire fenomeni di inquinamento di tipo complesso.

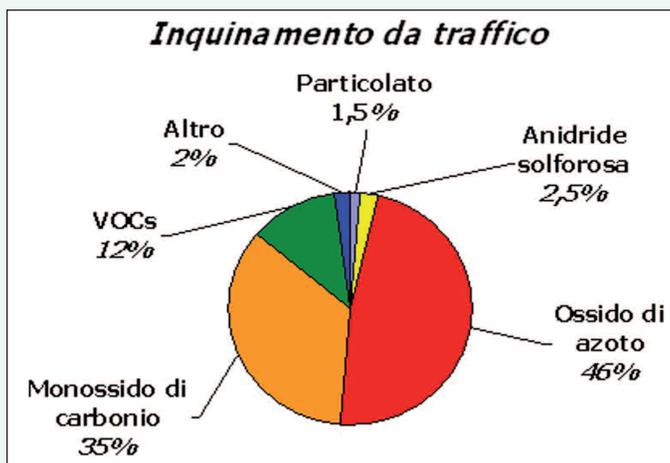


Figura 5 - Il contributo di ciascuna frazione inquinante all'inquinamento da traffico complessivo [Fonte: EPA]

Vengono definiti inquinanti atmosferici primari quei contaminanti emessi direttamente dalle fonti di emissione, tipicamente monossido di carbonio (CO), anidride solforosa (SO<sub>2</sub>), monossido di azoto (NO). Il monossido di carbonio è un gas caratterizzato da elevata tossicità, derivante dalla combustione incompleta degli idrocarburi; la principale fonte di emissione risulta quindi essere il traffico, con particolare riferimento alla frazioni di veicoli a benzina privi di dispositivi catalitici. L'anidride solforosa, o biossido di zolfo, deriva anch'essa dalla combustione di combustibili fossili, e costituisce un elemento dannoso per l'apparato respiratorio, oltre che per l'ambiente reagendo infatti con gli elementi costituenti l'atmosfera, e contribuendo al fenomeno delle piogge acide. Il monossido di azoto infine è un inquinante primario (Figura 6) che presenta di per sé caratteristiche di scarsa tossicità, ma che emesso in atmosfera dagli scarichi degli autoveicoli reagisce con l'ossigeno formando biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), inquinante secondario non emesso direttamente dalle sorgenti, se non in piccola percentuale, ma formatosi in atmosfera in seguito a reazioni chimiche coinvolgenti inquinanti primari, altamente dannoso per l'uomo e per l'ambiente.

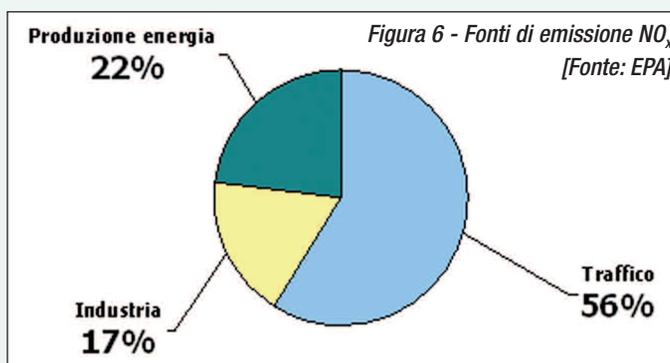


Figura 6 - Fonti di emissione NO<sub>x</sub> [Fonte: EPA]

Il biossido di azoto si forma in atmosfera in seguito a reazioni chimiche che coinvolgono NO e O<sub>2</sub> e svolge a sua volta un ruolo fondamentale nella formazione del cosiddetto smog fotochimico, costituendo l'intermedio di base per la formazione di una serie di inquinanti dannosi per la salute quali l'ozono, l'acido nitrico, l'acido nitroso e il perossiacetilnitrato.

I meccanismi di interazione dei composti inquinanti nella troposfera responsabili dello smog fotochimico sono complessi e come tali danno luogo a un'ampia gamma di effetti, tra i quali l'acidificazione delle piogge, l'eutrofizzazione, il bioaccumulo, il danneggiamento delle costruzioni (Figura 7) e delle opere d'arte (erosione, annerimento).

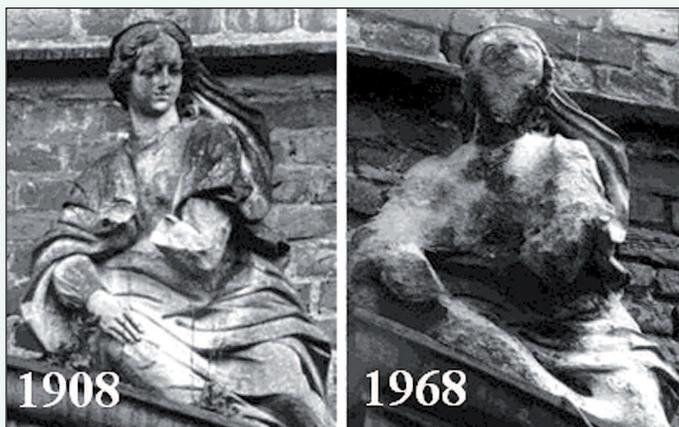


Figura 7 - Il degrado causato dalle piogge acide, Westfalia (Germania)

Vanno inoltre considerati ulteriori elementi inquinanti quali i Composti Organici Volatili (VOCs) e il particolato. Il termine “particolato” indica qualsiasi sostanza, solida o liquida fatta eccezione per l’acqua, in sospensione nell’atmosfera: polline, fumo, ceneri volanti, polvere, ecc.. L’impatto negativo del particolato sulla salute e sull’ambiente è funzione della natura chimica e della dimensione delle particelle, dimensione che varia da 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ . Particelle di dimensioni inferiori a 1 mm possono penetrare nei polmoni alterandone le funzionalità, così come particelle a pH non neutro contribuiscono all’aggressione chimica ai materiali urbani. Il particolato derivante da traffico è imputabile alla combustione dei carburanti ma anche a cause secondarie quali ad esempio l’usura dei pneumatici, dei freni e delle frizioni.

I Composti Organici Volatili (Volatile Organic Compounds) sono responsabili dell’alterazione dei livelli di ozono negli strati inferiori dell’atmosfera. I VOC infatti, analogamente a quanto descritto per NO e NO<sub>2</sub>, interagiscono con la luce solare e gli elementi presenti in atmosfera determinando un significativo contributo nella formazione di smog fotochimico. Sulla base dei complessi meccanismi di trasporto e di trasformazione chimica che regolano la formazione degli inquinanti secondari appare chiaro come sia auspicabile mettere a punto tecnologie tali da diminuire le concentrazioni di inquinanti emessi o da intercettare le sostanze inquinanti il più vicino possibile al luogo della loro emissione. I materiali fotocatalitici si inseriscono all’interno di questa seconda tipologia di interventi, volti cioè a intercettare gli elementi inquinanti in prossimità delle sorgenti di emissione.

## Le possibili applicazioni

Le applicazioni dei materiali fotocatalitici, in relazione alle caratteristiche il Biossido di Titanio attribuisce alle superfici sulle quali viene applicato, sono varie e molteplici. L’applicazione di un fotocatalizzatore a una superficie attribuisce infatti alla superficie stessa non solo caratteristiche anti-inquinanti ma anche caratteristiche autopulenti, antinebbia, antibatteriche, antimuffa e deodoranti.

La capacità del fotocatalizzatore di accelerare le reazioni di degrado delle sostanze organiche ne ha favorito l’impiego nell’ambito del trattamento delle acque, le caratteristiche antibatteriche sono state sfruttate

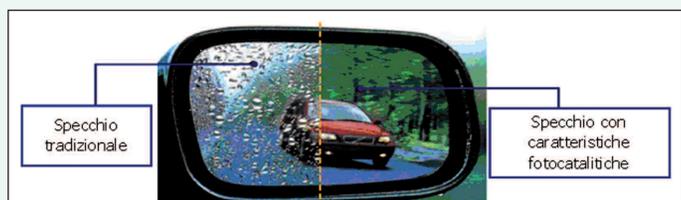


Figura 8 - Le caratteristiche di super-idrofilia dei materiali fotocatalitici

in applicazioni indoor quali ad esempio le sale operatorie, l’effetto antinebbia (superidrofilia) attribuito dal Biossido di Titanio [5] alle superfici ha favorito le applicazioni nel campo dei vetri e dei cristalli (Figura 8). Le applicazioni outdoor dei materiali fotocatalitici sono state realizzate in funzione, in primo luogo, delle caratteristiche di tali materiali di mantenere inalterato il loro aspetto nel tempo (Figura 9), quindi in funzione delle caratteristiche anti-inquinanti [1].

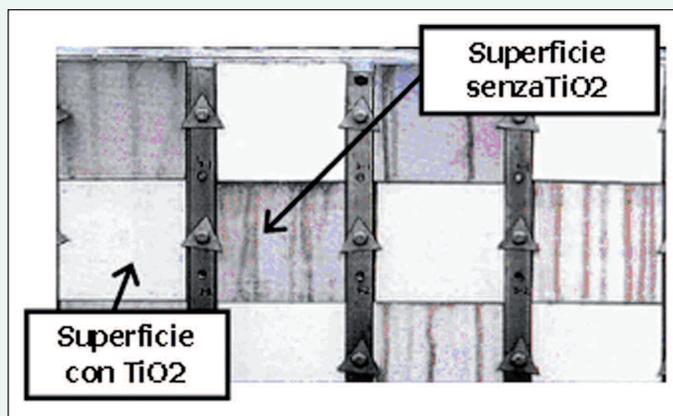


Figura 9 - La caratteristica di autopulizia dei materiali fotocatalitici

Le applicazioni di cementi e intonaci fotocatalitici, in virtù delle loro proprietà autopulenti, sono molteplici: dalla chiesa Dives in Misericordia (Roma) su progetto di Richard Meier (Figura 10), all’Hotel de Police della città di Bordeaux, alla Cite de la Musique di Chambéry, ecc..



Figura 10 - Dives in Misericordia, Roma

L’applicazione di materiali fotocatalitici alle superfici urbane è andata assumendo, nel corso del tempo, una valenza sempre più ambientale, oltre che estetica, e grande attenzione si è posta alla messa a punto di materiali fotocatalitici tali da poter garantire un’applicazione efficace e duratura e da massimizzare l’effetto anti-inquinante. In relazione alle considerazioni espresse in precedenza, relative all’esigenza di intercettare le sostanze inquinanti in prossimità delle fonti di emissione, particolare importanza riveste lo studio della possibilità di applicare i materiali fotocatalitici al contesto delle infrastrutture stradali. Per rendere evidente l’opportunità di applicare i materiali fotocatalitici al contesto urbano occorre far riferimento a un modello di dispersione degli inquinanti definito quale “Canyon”. Un “canyon stradale” è la tipica struttura urbana costituita da una strada fiancheggiata da due file di edifici all’interno della quale la dispersione degli inquinanti è fortemente influenzata dalle caratteristiche geometriche e dalle caratteristiche del moto dell’aria. La caratteristica del canyon è quella di favorire l’instaurarsi di una circolazione d’aria di tipo fortemente locale (Figura 11), costituita da un vortice elicoidale con asse paralle-

lo all'asse longitudinale del canyon e contenuto all'interno del canyon stesso. Il tipo di circolazione che si instaura all'interno del canyon può limitare il trasporto degli inquinanti al di fuori dello stesso, influenzando il fenomeno di dispersione.

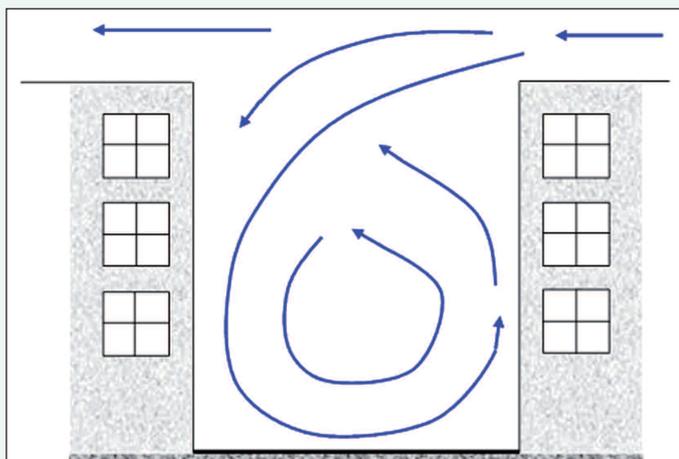


Figura 11 - Il modello di circolazione d'aria di tipo "canyon"

Alla luce di quanto descritto appare chiaro come la possibilità di applicare rivestimenti fotocatalitici alle superfici del "canyon" costituisca una chance per il miglioramento della qualità dell'aria che non può essere ignorata, consentendo di intercettare gli inquinanti in prossimità delle fonti di emissione. Analogamente occorre considerare tutti i punti critici delle reti stradali in corrispondenza dei quali le condizioni ambientali e di traffico creano delle concentrazioni di inquinanti particolarmente significative, quali tunnel, sottopassi, autostrade urbane, caselli autostradali, aree di servizio, stazioni di scambio intermodale, terminali di trasporto, ecc..

L'efficacia della tecnologia fotocatalitica è proporzionale all'ampiezza delle superfici trattate essendo connessa alla quantità di materiale inquinante che entra in contatto con la superficie fotocatalitica stessa. Per tale ragione la ricerca ha rivolto la propria attenzione alle messa a punto di materiali fotocatalitici tali da consentirne l'applicazione alle superfici più differenti, allo scopo di massimizzare l'area della superficie fotocatalitica complessiva.

Con riferimento alle applicazioni connesse al sistema "strada", con funzione primariamente anti-inquinante, i principali campi applicativi risultano essere: intonaci, strutture cementizie, pavimentazioni, piste ciclabili, marciapiedi, barriere antirumore, elementi di arredo, segnaletica, ecc (Figura 12).

L'impiego del Biossido di Titanio sulla superficie di elementi cementizi costituisce l'applicazione, seppur innovativa, più tradizionale del fotocatalizzatore. Il cemento costituisce infatti un substrato che ben si adatta alle applicazioni fotocatalitiche, in relazione alle sue caratteristiche chimiche e fisiche. Le modalità di applicazione del fotocatalizzatore al substrato sono molteplici: il  $TiO_2$  può essere aggiunto alla miscela cementizia generando un "cemento fotocatalitico" oppure può essere applicato alla superficie cementizia in accordo con differenti metodologie e impiegando diversi materiali, di matrice sia cementizia e non



Figura 12 - Specchi fotocatalitici

cementizia, quali ad esempio malte di cemento, intonaci, soluzioni acquose, cementi areati, ecc.. L'attività fotocatalitica risulta essere influenzata sia dalle caratteristiche del substrato che dalle modalità di applicazione, quali ad esempio grado di maturazione del calcestruzzo all'atto dell'applicazione del fotocatalizzatore [6], con evidente differenza tra il trattamento di elementi esistenti o elementi nuovi, granulometria degli aggregati [brevetto] in relazione alla porosità superficiale, classe di resistenza del cemento (Figura 13), tipologie degli aggregati, ecc..

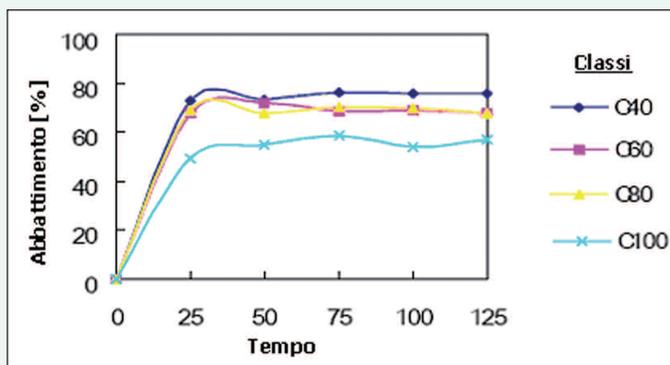


Figura 13 - Influenza della classe del cemento sull'efficacia fotocatalitica del materiale [6]

Alcuni studi sono stati condotti in merito alla possibilità di utilizzare materiali riciclati per il confezionamento di strutture fotocatalitiche, in particolare vetro, ceneri e materiali da demolizione. L'effetto di vetro in parziale sostituzione della sabbia all'interno della miscela ha mostrato risultati di interesse in termini di incremento della resa fotocatalitica (Figura 14), in relazione alle elevate capacità di conduzione della luce delle particelle di vetro [7, 8].

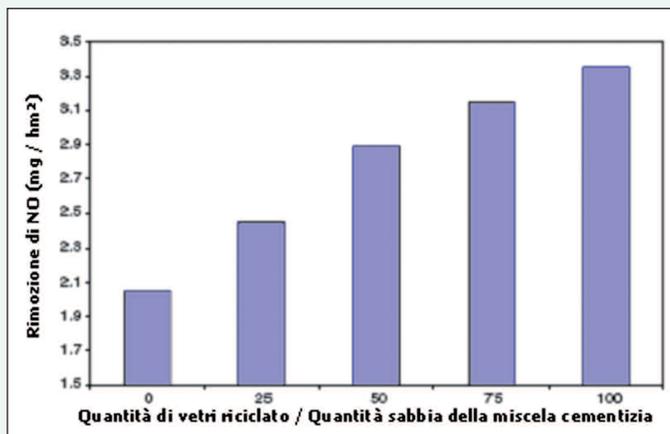


Figura 14 - L'effetto della presenza di vetro riciclato nella miscela fotocatalitica

Il problema della durabilità dell'effetto anti-smog delle superfici fotocatalitiche è connesso al loro progressivo sporcamento: lo sporco e i prodotti stessi delle reazioni di ossidazione degli inquinanti si depositano sulla superficie inibendo le reazioni connesse alla fotocatalisi. Numerose analisi hanno mostrato come il fenomeno non sia irreversibile ma che l'azione fotocatalitica possa essere ripristinata in modo efficace per mezzo del lavaggio della superficie e quindi tramite l'asportazione dei prodotti della fotocatalisi e dello sporco accumulatisi sul materiale. Il grafico di Figura 15 mostra, ad esempio, come il lavaggio di una superficie fotocatalitica di tipo cementizio [9] abbia riportato la capacità fotocatalitica a livelli prossimi a quello corrispondente alla superficie nuova.

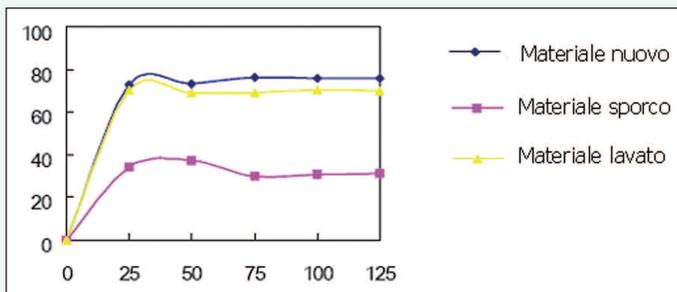


Figura 15 - Il ripristino dell'attività fotocatalitica tramite lavaggio della superficie [6]

In riferimento alle reali condizioni di applicazione dei materiali fotocatalitici si può intuire come in un contesto outdoor l'efficienza fotocatalitica del materiale sia naturalmente ripristinata dalle precipitazioni atmosferiche e dagli eventuali lavaggi periodici, come ad esempio nel caso delle pavimentazioni.

Alla luce di quanto descritto appare chiaro quanto in linea teorica l'applicazione di materiali fotocatalitici outdoor sia auspicabile e quanto sia vasta la gamma delle possibili applicazioni, tra questa l'impiego di materiali fotocatalitici per la costruzione e il trattamento delle pavimentazioni stradali.

## Le pavimentazioni fotocatalitiche

Le pavimentazioni stradali costituiscono un elemento primario del tessuto urbano, sono caratterizzate da un'ampia superficie complessiva e da una distribuzione capillare oltre che dall'importante caratteristica di costituire la sede di emissione degli stessi inquinanti da traffico, oltre a costituire una delle superfici del canyon stradale.

La messa a punto di pavimentazioni con caratteristiche fotocatalitiche costituisce un duplice problema: la pavimentazione infatti è chiamata in primo luogo a svolgere la propria funzione strutturale e inoltre a garantire un'efficace azione fotocatalitica.

Lo sviluppo delle tecnologie connesse al cemento fotocatalitico [10] ha fatto sì che la prima applicazione di materiali con caratteristiche anti-smog alle pavimentazioni abbia riguardato le pavimentazioni a masselli. La tecnologia dei masselli offre la possibilità di impiegare come substrato un materiale cementizio che, come precedentemente descritto, favorisce l'attività fotocatalitica. Le tecniche realizzative dei masselli fotocatalitici devono tener conto del sostanziale spreco di

risorse nel confezionamento di un interno massello con caratteristiche fotocatalitiche, in quanto le parti effettivamente attive sono le sole esposte al sole e all'aria, per questa ragione la ricerca si è concentrata nella messa a punto di uno strato superficiale additivato con Biossido di Titanio e con caratteristiche di porosità tali da massimizzare l'efficienza fotocatalitica.

La ricerca inerente i masselli fotocatalitici è molto ampia, così come sono numerose le applicazioni, dall'Europa al Giappone dove sono state realizzate le prime esperienze applicative.

Un esempio di applicazioni sperimentali di pavimentazioni in masselli fotocatalitici a livello europeo è quello condotto nella città di Antwerp (Figura 16) nell'ambito del programma di ricerca del Belgian Road Research Centre su questa tipologia di pavimentazioni. La sperimentazione ha interessato un'area di circa 10.000 m<sup>2</sup> e ha previsto un monitoraggio post posa sull'area oggetto dell'intervento e il prelievo di masselli nel corso del tempo. La misura in laboratorio dell'efficacia fotocatalitica dei masselli usurati ha mostrato, nel corso di due anni, la sostanziale persistenza dell'azione fotocatalitica [11].

La soluzione delle pavimentazioni in masselli fotocatalitici costituisce la più semplice applicazione della tecnologia connessa al Biossido di Titanio alle pavimentazioni; tuttavia appare chiaro che non tutte le pavimentazioni possono essere costruite con masselli, le soluzioni costruttive devono essere messe a punto in funzione del contesto di applicazione.

L'applicazione diretta del Biossido di Titanio alle superfici bituminose è impedita dalla natura stessa del bitume che, essendo un materiale organico, finirebbe con l'essere degradato per effetto delle reazioni di ossidazione accelerate dallo stesso fenomeno della fotocatalisi. L'interposizione di un supporto tra bitume e Biossido di Titanio costituisce, unitamente alle modalità realizzative, l'elemento discriminante tra le differenti tipologie di pavimentazione fotocatalitica: esistono infatti soluzioni costruttive che impiegano un supporto di natura cementizia e altre che fanno uso di un materiale non cementizio.

La soluzione rappresentata dal supporto cementizio è apparsa la più semplice essendosi il cemento ampiamente dimostrato un substrato efficace. Le modalità applicative della tecnologia che impiega la malta di cemento come supporto al Biossido di Titanio per le pavimentazioni stradali sono differenti, in funzione del contesto di applicazione e delle performance richieste alla pavimentazione: strati sottili di malta fotocatalitica sopra la pavimentazione esistente, strati di usura in

conglomerato bituminoso open graded parzialmente o totalmente intasato con malta cementizia fotocatalitica, strati di usura in calcestruzzo fotocatalitico.



Figura 16 - La sperimentazione nella città di Antwerp (Belgio) [11]



Figura 17 - Un esempio di masselli fotocatalitici



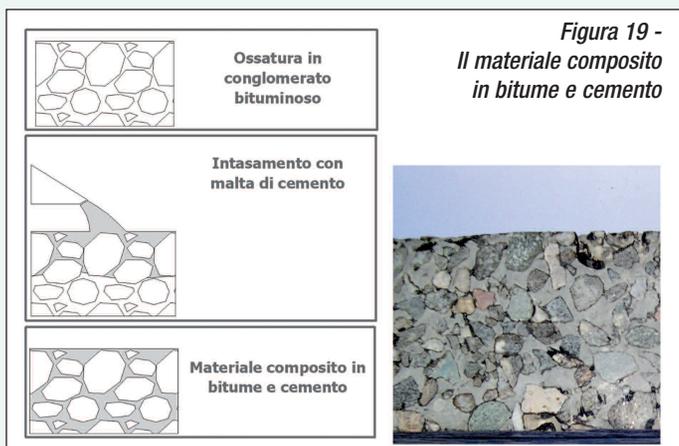
Le pavimentazioni in strato sottile di malta fotocatalitica costituiscono una soluzione efficace per quelle parti dell'infrastruttura stradale non soggette a carichi di traffico elevati, quali le piste ciclabili (Figura 18), i marciapiedi e i piazzali di sosta ad esempio. Lo strato fotocatalitico viene applicato sulla superficie della pavimentazione esistente dopo opportuna pulizia della stessa. La durabilità della pavimentazione è commisurata al carico di traffico dal quale è interessata e l'efficacia fotocatalitica dalla composizione della malta e dal grado di pulizia della superficie. Particolare attenzione va riposta inoltre alla verifica delle condizioni di aderenza offerte dalla pavimentazione.



Figura 18 - La pista ciclabile in malta fotocatalitica rossa in strato sottile, Segrate (MI)

Le pavimentazioni in conglomerato bituminoso intasato con malta fotocatalitica costituiscono una soluzione in grado di unire all'azione anti-smog anche una funzione strutturale [12]. Questa particolare tipologia di pavimentazioni adatta la tecnologia delle pavimentazioni bitume-cemento, già sperimentata in differenti contesti alla necessità di realizzare pavimentazioni fotocatalitiche sulle quali il Biossido di Titanio sia applicato mediante un substrato cementizio. La pavimentazione è costituita da un'ossatura in conglomerato bituminoso open graded, con numero, dimensione e distribuzioni di vuoti tali da permettere la penetrazione della malta al loro interno e di formare un materiale composito (Figura 19).

Lo strato così costituito presenta caratteristiche prossime a quelle di una pavimentazione rigida [13] tanto migliori quando migliori risultano essere le caratteristiche della malta impiegata e il grado di uniformità di intasamento, e può essere impiegato anche per elevati volumi di traffico, per carichi lenti e pesanti.



La funzione fotocatalitica può essere attribuita alla pavimentazione in accordo con differenti modalità: intasando l'intero strato con malta fotocatalitica, intasando l'interno strato con malta di cemento ma attribuendo caratteristiche fotocatalitiche alla malta solo nella parte superficiale dello strato o per mezzo di applicazioni superficiali.

Una tecnologia intermedia tra le due precedentemente descritte è rappresentata dalle pavimentazioni in bitume e cemento parzialmente intasate (Figure 20A e 20B). Questa soluzione prevede l'intasamento dello strato bituminoso con malta fotocatalitica come per il caso precedente ma per una profondità ridotta, di circa 1,5 cm [14, 15].



Figure 20A e 20B - La pavimentazione parzialmente intasata con malta fotocatalitica [16] in una realizzazione a Milano

La funzione strutturale degli strati così costituiti viene svolta dal conglomerato bituminoso costituente l'ossatura della pavimentazione, per questa ragione il materiale deve essere confezionato con materiali, inerti e bitume, di caratteristiche tali da garantire adeguate performance durante la vita utile della pavimentazione. Numerose sono le applicazioni sperimentali della pavimentazioni in oggetto, tra queste la pavimentazione della pavimentazione del casello autostradale di Beinasco (Figura 21).



Figura 21 - L'applicazione sperimentale del casello di Beinasco (MI)



	Obiettivo	$\Delta t$	Concentrazioni limite	
SO <sub>2</sub>	Protezione salute umana	1h	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Protezione salute umana	24h	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [da non superare più di 3 volte l'anno]	
	Protezione ecosistemi	anno civile e inverno	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [1 Ottobre - 31 Marzo]	
	Soglia di allarme	3 h consecutive	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Protezione salute umana	1h	250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [da non superare più di 18 volte l'anno]	
NO <sub>2</sub>	Protezione salute umana	1 anno civile	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Soglia di allarme	3 h consecutive	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
NO <sub>x</sub>	Protezione della vegetazione	1 anno civile	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
PM10	Protezione salute umana	24 h	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [da non superare più di 35 volte l'anno]	
CO	Protezione salute umana	1 anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Protezione salute umana	8 h [media mobile max giornal.]	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
<b>Valori bersaglio</b>				
O <sub>3</sub>	Protezione salute umana	8 h [media mobile max giornal.]	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [da non superare più di 25 volte l'anno come media su 3 anni]	
	Protezione vegetazione	AOT40 [sulla base dei valori orari da Maggio a Luglio]	18.000 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )*h [come media su 5 anni]	
	<b>Obiettivi a lungo termine</b>			
	Protezione salute umana	8 h [media mobile max giornal.]	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Protezione vegetazione	AOT40 [sulla base dei valori orari da Maggio a Luglio]	6.000 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )*h	
	Soglia di informazione	1h	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Soglia di allarme	1h	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

Tabella - Gli standard di qualità dell'aria

La buona riuscita di un intervento non può prescindere dalla valutazione del contesto in cui è inserito, in termini di volumi e tipologie di traffico, e dagli obiettivi che si intendono perseguire. La tipologia di pavimentazione più adeguata deve essere scelta in modo da soddisfare le esigenze del caso in termini di performance strutturali e funzionali, scelta la tipologia più opportuna per il caso in esame l'efficienza fotocatalitica sarà poi data dalla qualità del materiale impiegato.

La realizzazione di una pavimentazione fotocatalitica di tipo intasato rende necessaria la costruzione di un nuovo strato superficiale: parte della pavimentazione esistente viene quindi rimossa, viene steso lo stato open graded con caratteristiche differenziate in funzione del tipo di applicazione, quindi lo strato viene intasato con la malta, ulteriori lavorazioni superficiali sono condotte allo scopo di garantire adeguate caratteristiche di aderenza e macrotestitura [17].

La problematica connessa alla realizzazione di pavimentazioni bituminose fotocatalitiche, prive di un substrato cementizio per il Biossido di Titanio, ha costituito un problema complesso dovendo il substrato presentare caratteristiche tali da non essere danneggiato a suo volta dalle reazioni fotocatalitiche e da garantire performance paragonabile a quella di un substrato cementizio, ulteriormente complicato il problema nel caso in cui la pavimentazione bituminosa in esame debba presentare caratteristiche sia fotocatalitiche che drenanti. Le soluzioni realizzative attualmente proposte prevedono l'impiego di resine o vernici inorganiche tali da svolgere la funzione di adesione del fotocatalizzatore alla pavimentazione e di substrato di separazione tra pavimentazione bituminosa e Biossido di Titanio, oltre che elemento tale da non alterare le caratteristiche superficiali relativamente ad aderenza, regolarità ed eventualmente permeabilità.

Sono in avanzato sviluppo anche alcuni percorsi progettuali di ricerca mirati alla definizione di un conglomerato bituminoso "ecologico" che abbinati caratteristiche drenanti, anti-rumore e fotocatalitiche.

## Il controllo dei livelli di inquinamento

In ambito non solo europeo ma genericamente internazionale sono stati ormai consolidati alcuni indicatori numerici direttamente esplicativi dei livelli di accettabilità della qualità dell'aria. In Tabella sono rappresentati i principali parametri di valutazione degli standard da conseguire.

Sorge quindi il problema di misurare l'efficacia delle tecnologie adottabili per limitare o abbattere l'aero-inquinamento, anche in specifica relazione all'azione di fotocatalisi attesa.

La quantificazione della capacità di un materiale fotocatalitico di ossidare le sostanze inquinanti diminuendone le concentrazioni in atmosfera è argomento complesso.

Le misure in vera grandezza sono quanto mai complesse in funzione dell'elevato numero di parametri che entrano in gioco nell'influenzare le reazioni di ossidazione: velocità e direzione del vento, condizioni meteorologiche, carico di traffico, ecc.. L'efficienza delle reazioni di fotocatalisi è infatti fortemente influen-

zata da numerosi parametri non dipendenti dalle caratteristiche del materiale fotocatalitico, quali temperatura, umidità, irradiazione, concentrazione di inquinanti [18].

Caratteristiche del vento, traffico e condizioni ambientali influenzano i livelli di concentrazione di inquinanti nell'aria, la concentrazione di ciascun inquinante influenza la resa fotocatalitica in conformità con i processi eterogenei di tipo Langmuir-Hinshelwood: la resa aumenta all'aumentare delle concentrazioni iniziali fino al raggiungimento di una concentrazione limite oltre il quale l'efficienza non aumenta più. Le condizioni ambientali influenzano direttamente le reazioni di fotocatalisi in modo più o meno complesso: esiste un range di temperature ottimali al di fuori delle quali l'efficienza della fotocatalisi decresce, allo stesso modo condizioni di umidità troppo elevata ostacolano le reazioni di ossidazione degli inquinanti, causando l'acqua la saturazione dei siti disponibili. L'irradiazione dell'area interessata è inoltre fondamentale in funzione alle problematiche esposte in precedenza. La complessità del fenomeno in esame rende necessario lo studio della capacità fotocatalitica in scala di laboratorio, in modo da potersi ricondurre a condizioni standard e da rendere i risultati ottenuti confrontabili tra loro. Agli standard di prova giapponesi ha fatto seguito nel 2007 l'emanazione in Italia di differenti norme di prova ciascuna su alcune tipologie di materiale, con riferimento in particolare al caso del ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), UNI11247, e dei microinquinanti organici (BTEX: benzene, toluene, etilbenzene e o-xilene), UNI11238. In generale le prove prevedono una sorgente di gas inquinante in ingresso a una camera di reazione opportunamente irradiata, all'interno della quale è posto il materiale fotocatalitico, e un analizzatore in grado di misurare la concentrazione di inquinante e le sue variazioni nel flusso di fluido in uscita dalla camera.

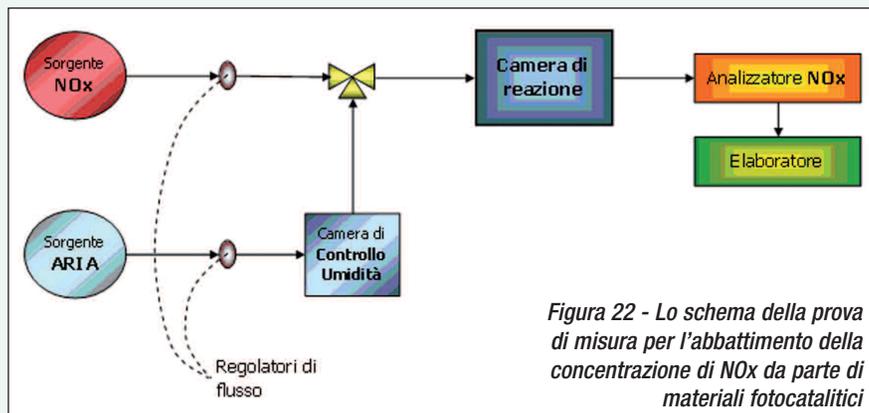
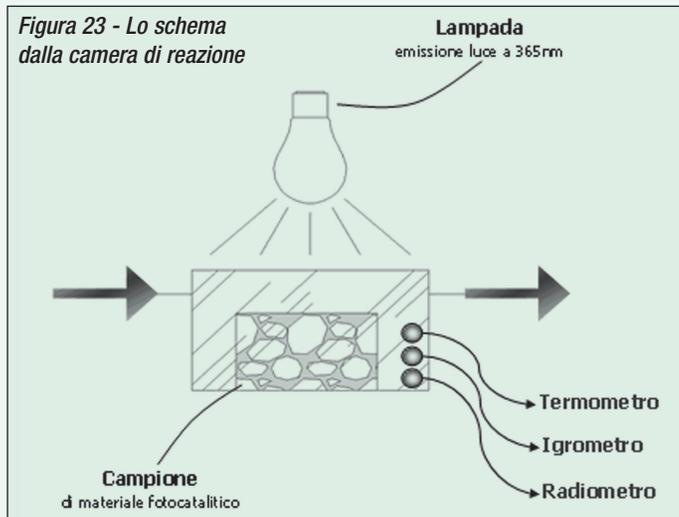


Figura 22 - Lo schema della prova di misura per l'abbattimento della concentrazione di NOx da parte di materiali fotocatalitici

In particolare, con riferimento agli ossidi di azoto, la prova viene condotta secondo lo schema di Figura 22, in condizioni di temperatura e di umidità controllate.

Un flusso di NO + NO<sub>2</sub> di composizione nota viene miscelato con un flusso di aria umidificata, entrambi di intensità costante e pari a 5 l/min., la miscela viene quindi introdotta all'interno della camera di reazione.

La camera di reazione è costituita di materiale tipo vetro/pirex e dotata di strumenti per la misura dell'umidità (igrometro), della temperatura (termometro) e del flusso radiante (radiometro). Al di sopra della camera è posto l'apparato di illuminazione di potenza pari a 300 W e emissione di luce a 365 nm (Figura 23), la distanza dell'apparato di illuminazione dalla camera di reazione viene regolato in modo che il flusso radiante intergrato tra 300 e 400 nm, misurato per mezzo del radiometro posto all'interno della camera stessa, risulti essere costante, pari al valore indicato dalla Norma di riferimento.



Il flusso in uscita dalla camera viene analizzato per mezzo di un analizzatore a chemiluminescenza, in grado di fornire le concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> nel tempo.

La prova viene condotta misurando, dopo opportuna taratura dell'apparecchiatura, la concentrazione in uscita dalla camera di reazione in condizioni di buio C<sub>b</sub>, valore che deve risultare costante per un tempo di almeno dieci minuti, quindi si procede all'accensione dell'apparato di illuminazione e alla misura del valore di concentrazione C<sub>i</sub>(t), nel tempo.

La prova si ritiene conclusa quando il valore di concentrazione C<sub>i</sub> si mantiene costante nel tempo per almeno dieci minuti. L'andamento delle concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub> e NOx nel caso del test può essere rappresentato graficamente (Figura 24).

L'attività fotocatalitica di abbattimento degli ossidi di azoto viene espressa secondo la formula di seguito riportata.

$$A_f = \frac{(C_b - C_i)}{C_b} \cdot \frac{F}{S} \cdot I$$

dove:

C<sub>b</sub> = concentrazione iniziale (buio);

C<sub>i</sub> = concentrazione finale (buio);

S = superficie del provino;

F = flusso del gas in m<sup>3</sup>/h;

I = rapporto tra l'intensità luminosa che la luce solare raggiunge in media in una giornata di Luglio, 1.000 W/m<sup>2</sup>, e l'intensità misurata sperimentalmente con radiometro I'.

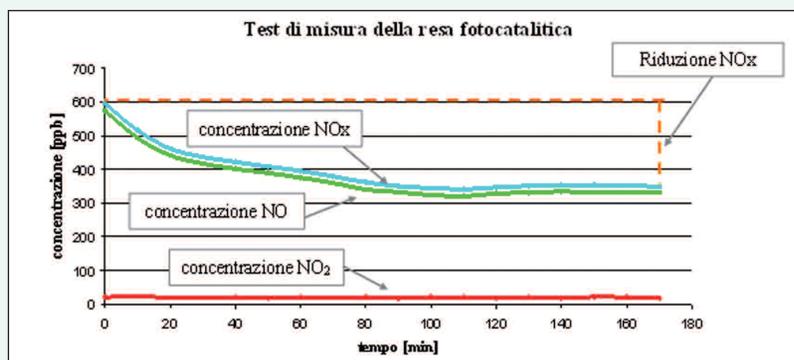


Figura 24 - L'andamento delle concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub> e NOx durante la prova

La prova in laboratorio consente la valutazione dell'attività fotocatalitica di un certo materiale in condizioni ben definite, la standardizzazione delle condizioni e delle metodologie di prova consente la confrontabilità dei risultati ottenuti.

I test di resa fotocatalitica sono ormai entrati nei Capitolati Prestazionali dei progetti di tale tipologia di pavimentazioni, anche per valutare la durabilità o il decadimento degli effetti.

La valutazione dell'effettivo impatto di una infrastruttura con caratteristiche fotocatalitiche sulla qualità dell'aria nell'ambiente circostante è invece problema più complesso: le misure sperimentali non sono in grado di dare risposte adeguate, occorre fare riferimento alla modellazione.

La dinamica della dispersione degli inquinanti negli strati bassi dell'atmosfera è argomento per il quale la ricerca specializzata ha sviluppato numerosi modelli di simulazione tali da consentire un'accurata rappresentazione dell'andamento delle concentrazioni degli inquinanti nelle tre dimensioni in funzione della topografia (geometria degli edifici, posizione delle sorgenti, ecc.), delle condizioni meteorologiche (direzione e intensità del vento, umidità, temperatura, ecc.) e dei rilasci (caratteristiche delle emissioni inquinanti).

Per il caso di inquinanti chimicamente complessi come gli NOx, composti da inquinanti sia di tipo primario sia secondario, sono stati messi a punto modelli analitici di simulazione tali da considerare le variazioni delle concentrazioni delle due componenti (NO e NO<sub>2</sub>) in funzione delle caratteristiche ambientali quali vento, temperatura, irradiazione, ecc..

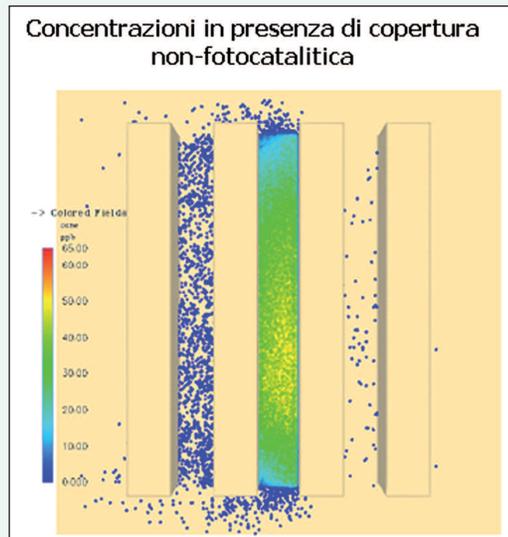
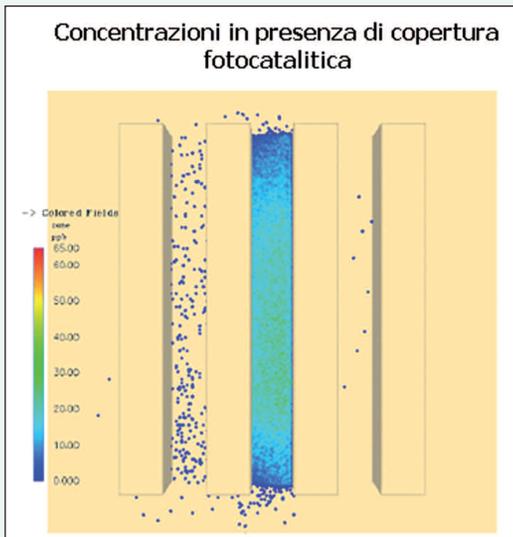


Figure 25A e 25B - La comparazione delle concentrazioni di inquinanti nel medesimo Canyon stradale in presenza o meno di coperture con caratteristiche fotocatalitiche, nell'ambito del progetto europeo Picada [18]

I modelli di simulazione consentono di analizzare il medesimo contesto in presenza o in assenza di infrastrutture fotocatalitiche, evidenziando così le differenze nelle concentrazioni di inquinanti nei due casi in esame (Figure 25A e 25B). Il materiale fotocatalitico si inserisce all'interno del modello come un elemento tale da alterare la distruzione e l'entità degli inquinanti; le caratteristiche di questa alterazione sono definite sulla base delle prove di laboratorio in condizioni precedentemente descritte.

## Le prospettive della ricerca

Le prospettive della ricerca riguardano in primo luogo lo studio della durabilità dell'efficienza fotocatalitica dei materiali applicati sulla superficie stradale, e soggetti quindi all'usura e allo sporcamento imputabili in particolare al traffico.

L'obiettivo di tale analisi è l'ottimizzazione del sistema costituito dalla pavimentazione fotocatalitica stessa, mettendo a punto tecnologie

costruttive tali da accordare la durata dell'efficacia fotocatalitica alla vita utile della pavimentazione stessa o, alternativamente, di mettere a punto sistemi costruttivi semplici ed economici tali da poter essere applicati periodicamente e mantenere un effetto fotocatalitico sempre efficiente. L'obiettivo è la messa a punto di tecnologie e tecniche costruttive tali da consentire la massimizzazione del beneficio ambientale e l'ottimizzazione del dispendio energetico necessario per ottenerlo. L'altro importante segmento di ricerca riguarda l'applicazione alle gallerie stradali: in base alle considerazioni fatte in precedenza appare chiaro come l'applicazione di materiali fotocatalitici in sotterraneo costituisca elemento di frontiera per la ricerca scientifica; occorre analizzare le problematiche e le dinamiche relative alle caratteristiche e alle diffusioni delle sostanze inquinanti in galleria oltre che l'efficacia dei materiali fotocatalitici irradiati artificialmente, allo scopo di mettere a punto veri e propri sistemi (pavimentazioni, pitture, sistemi di illuminazione e ventilazione) tali da consentire la massima efficienza nella riduzione degli inquinanti e il minimo spreco di risorse. ■

\* Professore Ordinario presso il DIAR del Politecnico di Milano

\*\* Assegnista di ricerca presso il DIAR del Politecnico di Milano

\*\*\* Dottoranda presso il DIAR del Politecnico di Milano

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications", Tokyo: BKC, Inc. 1999.
- [2]. AA.VV., "Titanium Oxide Photocatalyst", Three Bond Technical News, Issued 1, 2004, Tokyo.
- [3]. Takashi Ibusuki, "Environmental conservation by photocatalyst technology", Electrochemistry.
- [4]. Stephan P. Blöb, Lothar Elfenthal, "Doped titanium dioxide as a photocatalyst for UV and Visible Light", Rilem Symposium on photocatalysis, 2007, Florence, Italy.
- [5]. Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M., "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to create Self-Cleaning Building Materials", Lacer, n.5, 2000.
- [6]. Chunxiang Qian, Lianfang Zhao, Dafang Zu, "Photocatalytic concrete and its performance", 17<sup>th</sup> ASCE, 2004.
- [7]. Y. Murata, K. Kamitani, H. Tawara, H. Obata, Y. Yamada - "NOx removing pavement structures", US patent office, 6654489, 2002.
- [8]. C.S. Poon, E. Cheung - "NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials", Construction and building materials, 21, 2007.
- [9]. Jimmy Chai-Mei Yu - "Deactivation and regeneration of environmentally exposed titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) based products", Testing Report, Department of chemistry, The Chinese University of Honk Hong.
- [10]. L. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, G.L. Guerrini - "Photocatalysis of cementitious materials", Rilem Symposium on photocatalysis, 2007, Florence, Italy.
- [11]. G.L. Guerrini, E. Peccati - "Photocatalytic cementitious roads for depollution", Rilem Symposium on photocatalysis, 2007, Florence, Italy.
- [12]. G. Da Rios, M. Bacchi - "Le pavimentazioni in bitume cemento", "Strade & Autostrade" 2-2007.
- [13]. G. Da Rios, M. Agostinacchio, F. Fiori - "Performance and durability of grouted open grade asphalt concretes", Mairepav 5, 2007.
- [14]. E. Toraldo, S. Lambrugo - "The optimization of photocatalytic mortar for road bituminous pavement", 4th Iconf, Thessaloniki, Greece, 2004.
- [15]. M. Crispino, S. Lambrugo - "An experimental characterization of a photocatalytic mortar for road bituminous pavement", Rilem Symposium on photocatalysis, 2007, Florence, Italy.
- [16]. EP 1752429A1, "Bituminous road surface with a photocatalytic effect and a procedure for the preparation of said road surface", 14/02/2007, Bulletin 2007/07.
- [17]. M. Crispino, S. Lambrugo - "Surface characteristics and environmental performance of a photocatalytic innovative pavement", RSS, Roma, 2007.
- [18]. J.M. Hermmann, L. Réruchon, E. Puzenat, C. Guillard - "Photocatalysis: from fundamentals to self-cleaning applications", Rilem Symposium on photocatalysis, 2007, Florence, Italy.