Elena Chianese
Dipartimento di Scienze per l'Ambiente
Università di Napoli "Parthenope"
Guido Barone, Giuseppina Pironti
Dipartimento di Chimica
Università di Napoli "Federico II"
Angelo Riccio
Dipartimento di Scienze Applicate
Università di Napoli "Parthenope"
elena.chianese@uniparthenope.it

VERNICI AL TiO_2 E ABBATTIMENTO DEL $PM_{2,5}$

Tra i materiali di nuova generazione, particolare interesse suscitano le vernici al TiO_2, grazie alla loro capacità di degradare molti inquinanti dell'atmosfera. In questo lavoro vengono presentati i risultati ottenuti testando la capacità di dette vernici di degradare il $PM_{2,5}$ emesso col fumo di sigaretta, al variare di parametri come distanza, illuminazione e quantità di particolato.

Tra le varie classi di inquinanti dell'atmosfera, il particolato prodotto dalla combustione (nei motori delle auto, dalle sigarette, dalle candele, nel riscaldamento civile ecc.) risulta essere particolarmente pericoloso*; ciò perché esso è costituito da particelle prevalentemente al di sotto del micrometro, che possiedono dunque un'elevata capacità di penetrazione nell'apparato respiratorio e che possono avere effetti ancora non del tutto noti, in dipendenza dalla natura delle sostanze di cui le particelle stesse sono costituite [1, 2].

Si ricorda che i limiti di concentrazione corrispondono a 40 $\mu g/m^3$ e 50 $\mu g/m^3$ come media annua e giornaliera rispettivamente e si riferiscono alla concentrazione del solo PM10 in ambiente urbano [3, 4]

Oltre che fissare dei limiti alle emissioni, è fondamentale contenere i livelli di concentrazione delle sostanze pericolose, e dunque anche del particolato, utilizzando materiali in grado di interagire con esse degradandole; a tal fine sono stati messi in commercio materiali da costruzione (malte, cementi, vernici, pavimentazioni per usi interni ed esterni) che prendono il nome di prodotti "eco-attivi".
Tra questi, i materiali fotocatalitici sembrano essere particolarmente promettenti; essi sono indicati con il Codice ST001 nell'elenco dei Sistemi e delle Tecnologie innovative, redatto dal Ministero dell'Ambiente (DM del 1 aprile 2004 in attuazione della legge 16 gennaio 2004 n. 45) e definiti come: "malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti fotocatalizzatori, come biossido di tita-

nio, per la riduzione di ossidi di azoto, VOC, batteri, particolato ed altri inquinanti atmosferici".

La degradazione delle sostanze inquinanti consiste in un processo di ossidazione superficiale catalizzato dagli additivi contenuti nei materiali eco-attivi; tali additivi giocano il ruolo di catalizzatori la cui attività è innescata dalla radiazione elettromagnetica [5, 6].

Il processo di ossidazione, possibile grazie alla generazione di cariche negative (elettroni mobili) e cariche positive (vacanze positive) nel materiale attivato, genera prodotti diversi in dipendenza della natura della sostanza degradata e del supporto sul quale viene applicato il prodotto attivo.

Le sostanze organiche, ad esempio, vengono ossidate a CO_2 mentre le sostanze inorganiche (come ossidi di azoto, ossidi di zolfo, composti contenenti ammonio) vengono trasformati in sali minerali inerti come carbonati, nitrati e solfati di calcio o sodio; tale azione ossidante è attiva anche nei confronti delle pareti cellulari di microrganismi, come batteri o funghi.

Il ricorso a materiali con le caratteristiche citate risulta essere particolarmente utile nell'applicazione in ambienti confinati come ambienti domestici, ambienti di lavoro, scuole ecc., per i quali oltre al contributo dovuto alle sostanze prodotte in esterno è determinante anche il contributo delle emissioni dirette (fornelli per la cottura dei cibi, sistemi di aerazione mal funzionanti, evaporazione di solventi dal mobilio, ecc.).

Un'ulteriore applicazione potrebbe essere il controllo delle caratteristiche degli ambienti destinati ai fumatori (punti di fumo); la Legge Antifumo n. 3/2003 impone infatti il divieto assoluto di fumare in ambienti pubblici, ma indica anche la necessità di predisporre dei luoghi in cui sia consentito fumare, purché questi abbiano delle specifiche caratteristiche (devono essere dotati di impianti per il ricambio di aria, devono essere contrassegnati come locali destinati ai soli fumatori, devono essere separati dai locali limitrofi, non devono essere aree di passaggio per i non fumatori ecc.).

L'individuazione di materiali in grado di contenere i livelli degli inquinanti atmosferici anche in ambienti confinati consentirebbe quindi (in associazione a tutte le altre possibili applicazioni) di controllare la qualità dell'aria, mantenere pulite le pareti (la degradazione delle sostanze aerodisperse impedisce che esse possano aderire alle superfici sporcandole) in ambienti interessati da livelli significativi dei prodotti della combustione, rendendone anche più semplice una nuova destinazione d'uso.

Scopi e programmazione delle misure effettuate

In questo lavoro sono presentati i risultati di uno studio condotto su vernici contenenti TiO_2 (si è utilizzata la vernice Fotodecor fornita dalla ditta Global Engineering and Trade Srl di Milano [7]); nello specifico, è stata determinata l'efficacia di dette vernici nella riduzione delle polveri $PM_{2,5}$ provenienti dal fumo di tabacco prodotto in un ambienti confinati (le sperimentazioni non sono state condotte anche sulla frazione PM_{10} essendo il $PM_{2,5}$ la frazione più consistente del fumo da tabacco [8, 9]); in particolare, tale efficacia è stata testata in funzione della distanza dalla sorgente di $PM_{2,5}$, della quantità di $PM_{2,5}$ (ovvero del numero di sigarette) e della luminosità dell'ambiente in questione.

Le polveri sono state campionate usando il DustScan Scout® Aerosol Monitor, misuratore portatile di particelle basato sul principio del *light scattering* (sorgente luminosa a 670 nm) ossia sulla diretta dipendenza tra lo scattering subito da un fascio di luce che impatta su particelle solide e la concentrazione delle particelle solide stesse.

Le condizioni meteorologiche dell'ambiente sono state continuamente monitorate, al fine di assicurare che i dati confrontati fossero stati raccolti in condizioni paragonabili di temperatura ed umidità, mediante una stazione meteorologica portatile, modello La Crosse WS3500.

I campionamenti sono stati eseguiti all'interno della stanza-studio 2Mc27/28 del Dipartimento di Chimica del Complesso Universitario di

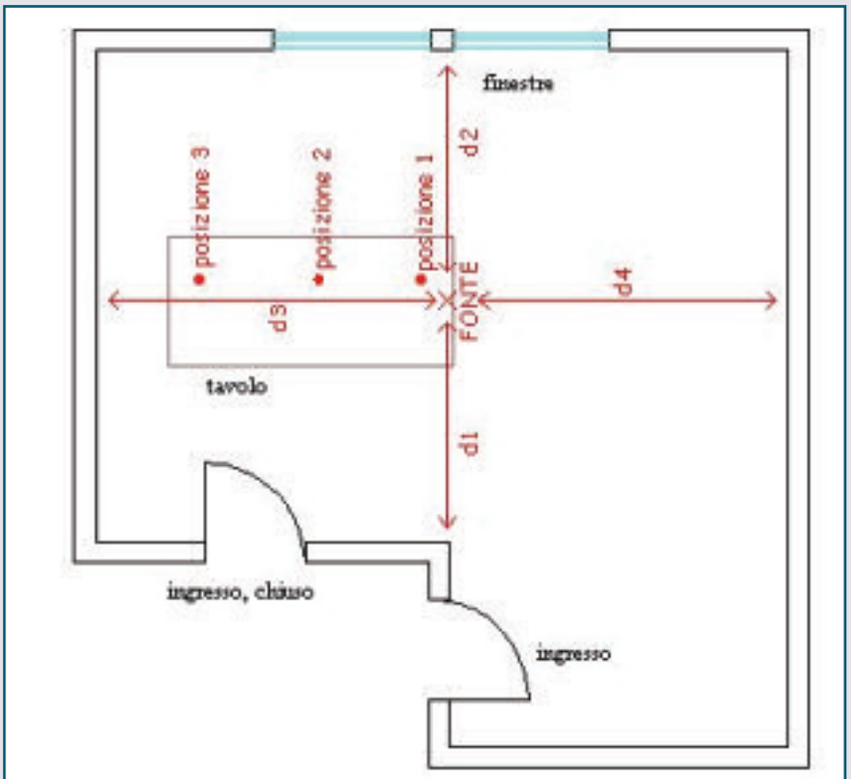

Fig. 1 - Piantina dell'ambiente di misura e collocazione della fonte

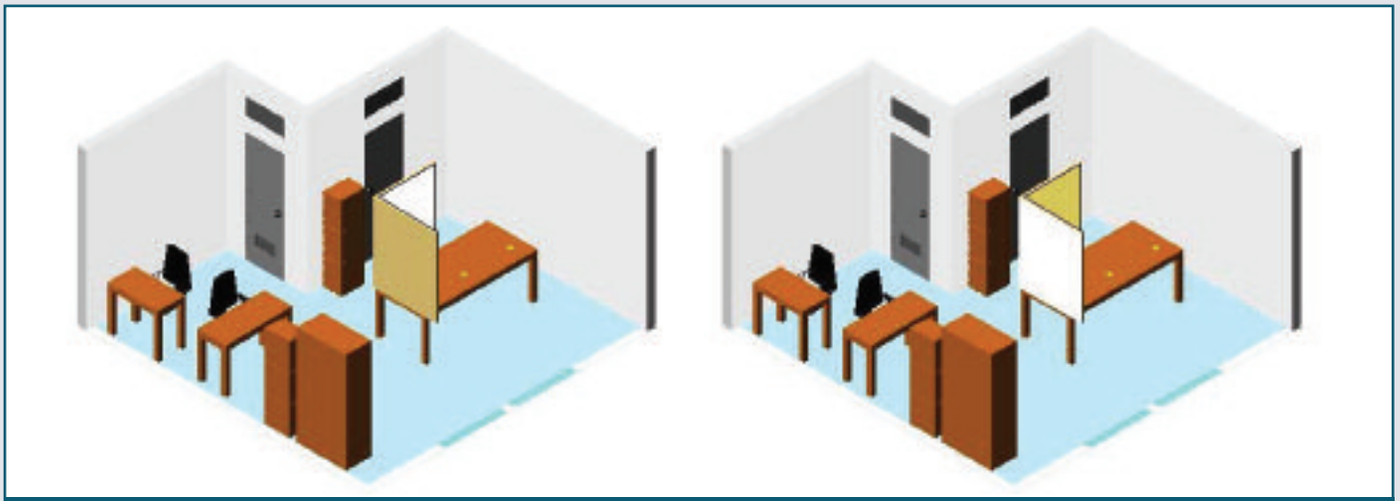

Fig. 2 - Posizione dei pannelli durante le misure con attività fotocatalitica (sx) e per il riferimento (dx)

Monte S. Angelo dell'Università "Federico II"; la stanza è stata scelta per la sua ubicazione, in vista di una buona esposizione alla luce solare e dell'aerazione necessaria per un buon ricambio d'aria.

La presenza di fumatori nell'ambiente è stata "simulata" lasciando bruciare una o più sigarette contemporaneamente. Tale scelta, che ha consentito di escludere le variazioni dovute alle diverse caratteristiche dei fumatori, è giustificata dal fatto che la gran parte delle polveri viene prodotta durante la sola combustione della sigaretta e non è significativamente influenzata dalle aspirazioni ed espirazioni del fumatore [9].

Le misure sono state condotte in tre fasi, distinte come segue:

1. studio dell'effetto della variazione della posizione dell'osservatore dalla fonte e dai pannelli;
2. studio dell'effetto della variazione delle condizioni di luminosità;
3. studio dell'effetto della variazione della quantità di particolato, ossia del numero di sigarette.

Al fine di garantire che non ci fossero punti di accumulo preferenziale per le polveri, è stato eseguito un test di uniformità (misure distribuite uniformemente), dal quale è risultata una concentrazione di fondo omogenea in tutto l'ambiente; ciò ha consentito di scegliere senza vincoli le posizioni in cui eseguire le misure.

Le misure sono state eseguite, come precedentemente detto, variando la posizione dello strumento; in particolare le distanze usate ed evidenziate in Fig. 1, dove è riportato anche lo schema dell'ambiente, sono: 0,35 m (posizione 1), 1 m (posizione 2) e 1,90 m (posizione 3).

Poiché uno degli scopi delle misure condotte in questo lavoro era lo studio dell'effetto della distanza sulle capacità di abbattimento del materiale usato, si è scelto di applicare quest'ultimo su dei supporti mobili (2 pannelli di compensato di misure pari a 1,10 m x 1,40 m) rendendo possibili variazioni delle posizioni relative di fonte, strumento di misura e superfici attive. In particolare, i campionamenti sono stati condotti posizionando i pannelli mobili, a ridosso della fonte e spostando lo strumento di misura nelle posizioni indicate nella Fig. 1; per registrare la condizione di riferimento, ossia l'assenza di attività fotocatalitica, si è proceduto tenendo i pannelli nella stanza esponendo però verso la fonte la faccia non fotocatalitica; ciò si è reso necessario allo scopo di assicurare che le condizioni di circolazione dell'aria fossero le stesse.

Nella Fig. 2 sono riportati gli schemi delle sistemazioni usate; per ciò che concerne i pannelli, con la colorazione bianca si è indicata la superficie su cui è stata applicata la vernice e con la gialla il retro non verniciato (dunque non attivo).

Per tutte le misure, prima dell'accensione della sigaretta e per un tempo di 10 min., è stato registrato un bianco per la costruzione della linea di base dello strumento. La durata complessiva del campionamento è stata di 1 ora in ciascuna posizione; durante tutte le misure sono state registrate temperatura (T), umidità relativa (U) e pressione (P) dell'ambiente.

Effetto della distanza

Per lo studio della dipendenza dell'attività fotocatalitica dalla distanza, è stata usata come sorgente di polveri *una sigaretta* lasciata bruciare.

I dati registrati al variare della posizione dello strumento di misura sono riportati in Tab. 1, mentre i profili delle concentrazioni registrate sono riportati in Fig. 3 (per le posizioni 1 e 2) ed in Fig. 4 (per la posizione 3); i valori medi delle variabili meteorologiche registrati sono stati: T = 17°C, U = 50%, P = 995 hPa.

La percentuale di riduzione è stata calcolata rispetto al massimo, rispetto ad un valore di concentrazione mediato e rispetto al totale della concentrazione di $PM_{2,5}$ registrata durante tutta la misu-

ra; quest'ultimo risultato è stato ottenuto confrontando i valori areali corrispondenti alle curve, ossia in seguito ad integrazione delle stesse.

È possibile osservare che nelle posizioni 1 e 2 l'abbattimento delle polveri è più pronunciato rispetto alla posizione 3. In quest'ultima posizione l'efficienza di abbattimento non supera il 20÷36%, a differenza della posizione 2 in cui l'efficienza è superiore al 40÷45%. L'apparente diminuzione dell'efficacia di abbattimento rilevata in corrispondenza della posizione più lontana, può essere in realtà associata al fatto che le polveri vi arrivano già parzialmente ridotte a causa degli effetti di diluizione; quest'ultima potrebbe quindi parzialmente mascherare la degradazione dovuta al materiale fotocatalitico.

I valori più alti di efficienza si registrano in posizione 2 (sia per quanto riguarda il valore massimo di concentrazione che il valore medio e la quantità totale); ciò può essere dovuto, come per il caso dell'influenza della diluizione, a fattori diversi quali l'effetto della fluidodinamica, la limitata estensione della superficie trattata rispetto all'area totale dell'ambiente, il difficile controllo sulle evoluzioni del fumo prodotto durante la combustione spontanea della sigaretta.

Essendosi registrato un migliore risultato, tale sistemazione fonte-pannelli-strumento è stata scelta per condurre la seconda e terza serie di misure.

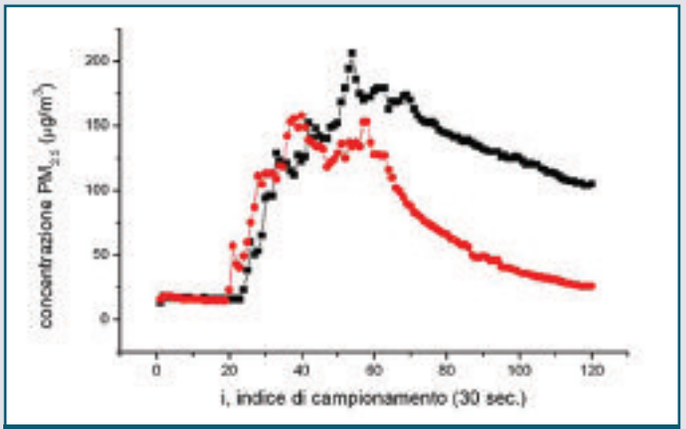

Fig. 4 - Concentrazioni registrate in assenza (nero) ed in presenza (rosso) di attività fotocatalitica nella posizione 3

Effetto delle condizioni di luminosità

Lo scopo di questa serie di misure è stato valutare l'efficienza dell'attività fotocatalitica in funzione dell'esposizione a radiazione UV. I campionamenti sono stati tutti condotti con una sigaretta sistemando lo strumento nella posizione di massima efficienza (posizione 2 come risultato dalla prima serie di misure), ma in tre diversi momenti della giornata. Data l'ubicazione della stanza si è constatato che nelle ore del mattino c'era maggiore luminosità, media luminosità in tarda mattinata e scarsa luminosità nel pome-

Tab. 1 - Abbattimenti percentuali delle polveri in dipendenza dalla variazione della posizione

	Riduzione del valore max di concentrazione(%)	Riduzione del valore medio di concentrazione (%)	Riduzione della concentrazione totale di $PM_{2,5}$ (%)
Posizione 1	40	33	43
Posizione 2	42	41	45
Posizione 3	23	20	36

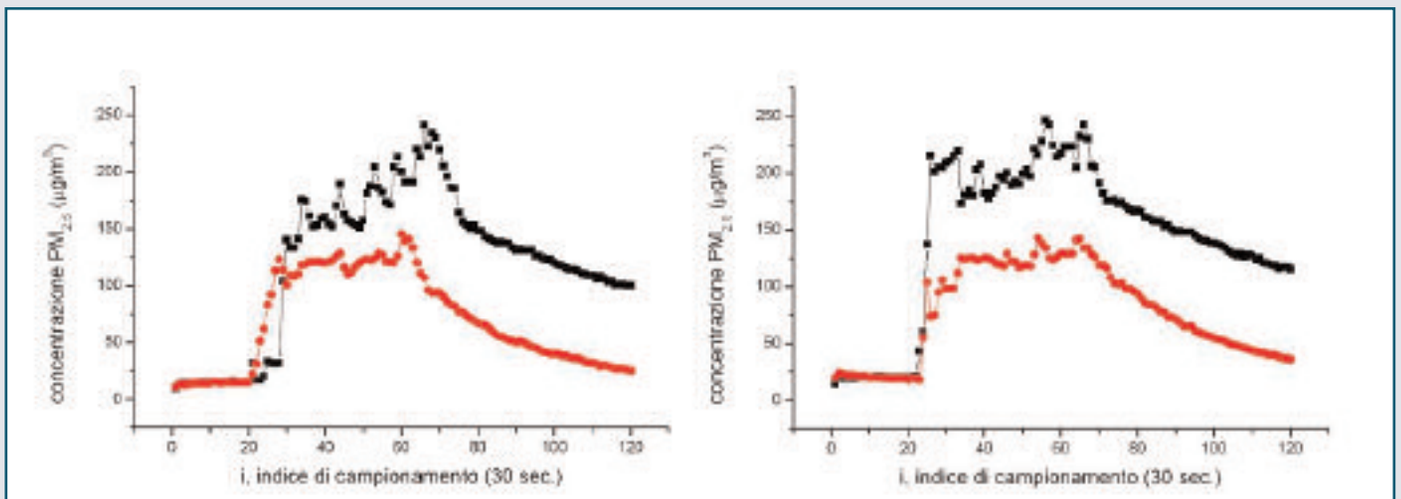

Fig. 3 - Concentrazioni registrate in assenza (nero) ed in presenza (rosso) di attività fotocatalitica nelle posizioni 1 (sx) e 2 (dx)

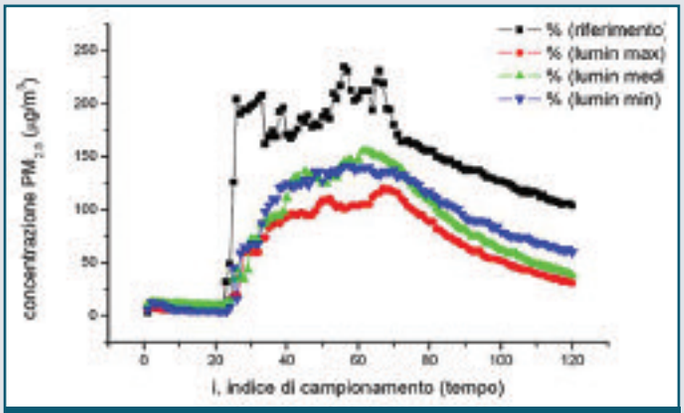

Fig. 5 - Andamenti dei profili di concentrazione al variare delle condizioni di luminosità

riggio; i valori medi delle variabili meteorologiche misurati durante i campionamenti sono stati: T = 16 °C, U = 52%, P = 1016,5 hPa. Dall'osservazione della Fig. 5 (in cui è riportata la concentrazione di polveri in funzione dell'indice di campionamento, corrispondente a 30 secondi) e dall'analisi dei dati riportati in Tab. 2, si evince, come atteso, che nella condizione di massima luminosità l'attività fotodegradativa delle vernici è più intensa e perciò in grado di abbattere, entro un'ora, più della metà della concentrazione di particolato inizialmente presente proveniente dalla combustione di una sigaretta (riduzione percentuale pari al 53%).
Nelle condizioni di media e scarsa luminosità l'efficienza assume un valore inferiore, ma comunque significativo; tale risultato sta ad indicare che basta anche poca luce affinché il processo fotodegradativo abbia luogo.

Effetto della variazione della quantità

Lo scopo dell'ultima serie di misure è stato quello di valutare l'efficienza degradativa delle vernici aumentando il numero di sigarette, per cui sono state usate due e poi tre sigarette lasciate bruciare contemporaneamente. La modalità di campionamento prescelta è rimasta invariata (posizione 2) e le misure sono state condotte nella condizione di massima luminosità. Anche in questo caso, per ogni misura, è stato registrato un riferimento. Le variabili meteorologiche medie associate a questa serie di misure sono state pari a: T = 16 °C, U = 60%, P = 1012,5 hPa. All'osservazione dei profili di concentrazione riportati in Fig. 6 e dal confronto tra i dati delle efficienze calcolate, riportati in Tab. 3, risulta che all'aumentare del numero di sigarette e dunque della quantità di particolato emesso, l'efficienza diminuisce; ciò può essere spiegato col fatto che l'area superficiale ricoperta dalle vernici e dunque il numero di siti attivi disponibili per la catalisi resta costante nel corso di tutti i campionamenti e dunque, in termini relativi, diminuisce rispetto alla quantità di polveri che deve essere abbattuta. È però interessante notare che in termini assoluti la quantità di polveri degradate è in realtà maggiore in presenza di un maggior numero di sigarette (e dunque di particolato stesso); infatti ad esempio con tre sigarette bruciate contemporaneamente (Caso 3) la concentrazione massima diminuisce di circa 179 $\mu g/m^3$.

Commento di sintesi

Le misure condotte durante il lavoro descritto, consentono di confermare la validità delle vernici testate, contenenti TiO_2, come sistema di abbattimento di polveri fini (frazione $PM_{2,5}$) emesse col fumo da siga-

Tab. 2 - Elaborazione dati relativi all'influenza della luminosità

	Media fondo ($\mu g/m^3$)	Concentrazione max ($\mu g/m^3$)	Valore mediato sul periodo di accensione ($\mu g/m^3$)	Riduzione del valore medio (%)	Riduzione della concentrazione totale di $PM_{2,5}$(%)
Riferimento	9	235	177	-	-
Luminos max	9	122	92	49	53
Luminos media	9	152	107	38	40
Luminos min	9	145	119	34	37

Tab. 3 - Elaborazione dei dati relativi all'effetto della variazione delle quantità di polveri

	Media fondo ($\mu g/m^3$)	Concentrazione max ($\mu g/m^3$)	Valore mediato sul periodo di accensione ($\mu g/m^3$)	Riduzione del valore medio (%)	Riduzione della concentrazione totale di $PM_{2,5}$(%)
Caso 1	20	143	111	41	45
Caso 1(rif)	20	246	188	-	-
Caso 2	18	281	194	34	38
Caso 2(rif)	20	510	292	-	-
Caso 3	27	412	277	26	22
Caso 3(rif)	27	579	377	-	-

Nella tabella il Caso 1 si riferisce alle misure effettuate usando come sorgente una singola sigaretta, il Caso 2 alle misure effettuate con 2 sigarette e il Caso 3 con 3 sigarette; per tutti i casi il riferimento consiste nella stessa misura effettuata in assenza di attività fotocatalitica (pannelli girati)

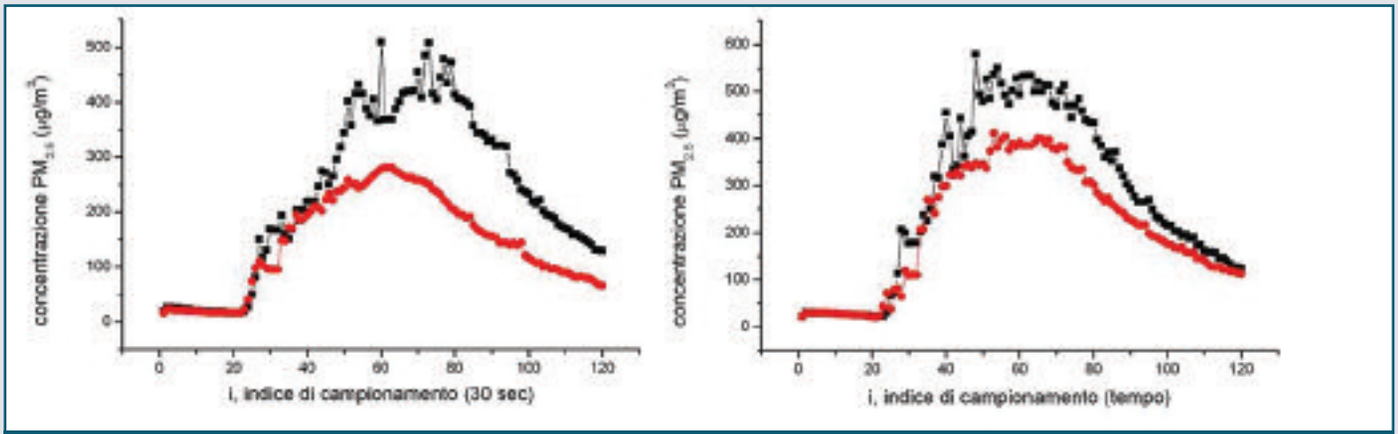

Fig. 6 - Effetto della variazione della quantità di particolato: con 2 sigarette (sx) e con 3 sigarette (dx)

retta in ambienti confinati. Tale abbattimento risulta significativo praticamente in tutte le condizioni monitorate, registrandosi infatti valori apprezzabili dell'abbattimento percentuale della concentrazione totale di $PM_{2,5}$ anche all'aumentare della distanza (minimo registrato 36%) e della quantità di polveri presenti nell'ambiente (minimo registrato 22%), nonché al diminuire della luminosità (minimo registrato 37%) e nonostante la vernice non fosse stata applicata su tutta la superficie disponibile del locale. La possibilità di ricorrere a tali soluzioni risulta essere di fondamentale importanza sia per il controllo dei livelli di polveri sottili in ambienti destinati a fumatori (sale fumatori, punti di fumo negli uffici, ecc. o anche abitazioni occupate da fumatori) sia, più in generale, in ambienti domestici nei quali sono presenti fonti dirette (cucine, combustione di incensi ecc.) o indirette (come la penetrazione, attraverso le aperture, degli inquinanti prodotti in esterno). A ciò va aggiunto che anche ambienti come musei, archivi, pinacoteche ed in generale tutti gli ambienti ospitanti beni di interesse storico-artistico nei quali a causa dell'aumento delle concentrazioni degli inquinanti atmosferici si assiste ad un sempre più importante degrado delle opere esposte, possono trovare giovamento dal ricorso a questi materiali. In tal caso inoltre, il ricorso a supporti mobili può essere utile in applicazioni di breve durata, non interferendo con le attività espositive, per consentire la rigenerazione dell'aria, affiancandosi all'areazione abituale.

Bibliografia

[1] C.H. Halios *et al., Science of the Total Environment*, 2005, **337**, 183.

[2] Z. Ning *et al., Science of the Total Environment*, 2006, **367**, 822.

[3] Italia, Decreto 2 Aprile 2002, n. 60, Recepimento della Direttiva 1999/30/CE del Consiglio Europeo del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della Direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio, 002- Suppl. Ord. n. 77 *Gazzetta Ufficiale* n . 87, 13 aprile 2002.

[4] Legge 16 gennaio 2003 n. 3, Disposizioni ordinamentali in materia di pubblica amministrazione, Art. 51 (Tutela della salute dei non fumatori) - Supplemento Ordinario n. 15 *Gazzetta Ufficiale* del 20 gennaio 2003.

[5] D.S. Bhatkhande *et al., Water Research*, 2003, **37**, 1223.

[6] Z. Zhang *et al., J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10871.

[7] Global Engineering and Trade/La fotocatalisi al servizio dell'ambiente 09/04.

[8] W.R. Ott, H.C. Siegmann, *Atmospheric Environment*, 2006, **40**, 821.

[9] E. Chianese *et al.*, *Biologi Italiani Organo Ufficiale dell'Ordine Nazionale dei Biologi*, 2007, **3**, 26.

ABSTRACT

TiO_2 Paints and $PM_{2.5}$ Degradation

Among the atmospheric pollutants, particulate matter produced by combustion processes results to be particularly dangerous, for both indoor and outdoor environments. The goal of the present work is the study of the degradation by TiO_2 paints of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) coming from tobacco smoke; particularly the dependence of photodegradation effects on distance, radiation and particulate matter quantity was studied.