

NO_x


Fotocatalisi

Importanti passi della ricerca sulla vita utile del trattamento fotocatalitico per conglomerati bituminosi

COVERLITE®:

LA STIMA DELLA VITA UTILE



Vieni a leggere i contenuti extra multimediali su www.stradeeautostrade
Inquadra il codice QR qui sopra seguendo le istruzioni di pag. 10.

*Loretta Venturini**

30 Gennaio 2011: primo blocco del traffico a Milano per l'intervento in corso. Risultato? Gli spalti dello stadio Meazza erano comunque gremiti e i musei hanno registrato un'affluenza da record.

Sembra che solo la cultura dei cittadini milanesi ne abbia tratto profitto perché, dal punto di vista della salute, la domenica a piedi non è stata sufficiente. Infatti, da lunedì 31 Gennaio è scattata la seconda fase del piano antismog "Aria Pulita", messo a punto da Palazzo Marino, con la limitazione del traffico per le auto di diversa immatricolazione. Solo i veicoli alimentati a gas (GPL o metano) e quelli elettrici possono circolare liberamente.

Resta il fatto che in atmosfera vi è presenza di sostanze che nella naturale composizione dell'aria non sono presenti o sono presenti a un livello di concentrazione inferiore.



Figura 1 - La posa in opera trattamento fotocatalitico Coverlite®



Figura 2 - Il processo fotocatalitico del trattamento superficiale a base di biossido di titanio

Le immissioni producono un effetto nocivo sull'uomo, sugli animali, sulla vegetazione e sui materiali. Sicuramente, come molte altre città e Paesi italiani, Milano è attenta alla salvaguardia dell'ambiente e della salute dei propri cittadini [9-12].

Infatti, negli ultimi dieci anni sono stati adottati diversi provvedimenti per il contenimento dell'inquinamento atmosferico come, oltre alla regolazione del traffico ed al blocco della circolazione, carburanti ecologici, dispositivi catalitici e incentivi statali per la sostituzione dei vecchi autoveicoli. Questi provvedimenti si sono rivelati insufficienti per il rispetto degli standard fissati a livello europeo ed internazionale e, comunque, non sempre i Comuni e le Istituzioni hanno intrapreso o sperimentato tutte le tecnologie antismog presenti sul mercato [14]. Vista la precaria situazione ambientale, Ricerca e Sviluppo e anche Istituzioni Accademiche hanno manifestato sempre maggiore interesse per tutte quelle tecnologie in grado di apportare un miglioramento alla qualità dell'aria. Tra le diverse soluzioni studiate ci sono i materiali fotocatalitici che costituiscono uno dei più recenti e proficui filoni applicativi [18].

Studiata per la prima volta in Giappone e in Cina negli anni Settanta, paragonabile concettualmente alla fotosintesi clorofilliana delle piante, l'effetto della fotocatalisi è quello di accelerare e favorire le reazioni chimiche delle sostanze inquinanti gassose sospese in atmosfera che, sfruttando la proprietà di fotocatalizzatore del biossido di titanio, in presenza di luce ed acqua, si trasformano in sali inerti, completamente innocui per la salute. Tali sali sono quindi dilavati dagli agenti meteorici o dalla pulizia della superficie trattata.

Strade & Autostrade

aprile 2011

Il biossido di titanio che presenta capacità fotocatalitica è quello con forma cristallina tipo anatase e l'azione fotocatalitica è innescata dall'azione della luce solare o artificiale, con paragonabili caratteristiche [22]. A conclusione del processo di abbattimento, dopo la fotocatalisi avviene il processo chimico della fotomineralizzazione e la trasformazione in sali delle sostanze inquinanti (nitrati di calcio, carbonati di sodio, calcare, ecc.) e acqua, eliminando in modo definitivo gran parte della componente inquinante (Figura 2).

Tra i prodotti fotocatalitici presenti in commercio, ne esiste uno dedicato alle pavimentazioni in conglomerato bituminoso costituito da una micro-emulsione polimerica additivata con biossido di titanio. Tale miscela penetra nelle macro e nelle micro rugosità del conglomerato bituminoso, conferendo alla pavimentazione elevate caratteristiche fotocatalitiche. Il nome commerciale di tale brevetto è Coverlite® ed è il frutto di quattro anni di ricerca sviluppati da Impresa Bacchi srl in collaborazione con il Politecnico di Milano e l'Università la Sapienza di Roma.

La lunga ricerca sviluppata ha permesso di verificare che [22]:

- ◆ non tutti i biossidi di titanio presentano adeguata capacità fotocatalitica, anche a parità di struttura cristallina;
 - ◆ i prodotti fotocatalitici non sempre presentano adeguata capacità fotocatalitica perché le diverse materie prime miscelate tra loro possono inibire l'azione fotocatalitica, anche se realizzati con un biossido di titanio attivo;
 - ◆ non tutti i prodotti fotocatalitici sono idonei per uso stradale, con particolare riferimento alla pavimentazione in conglomerato bituminoso.
- Le maggiori necessità affrontate durante la sperimentazione sono state quelle di:
- ◆ evitare il contatto tra bitume e biossido di titanio;
 - ◆ non modificare le caratteristiche fisico-meccaniche della pavimentazione trattata;
 - ◆ garantire al trattamento capacità antimog;
 - ◆ garantire una vita utile proporzionata alla pavimentazione;
 - ◆ verificare gli effetti sull'ambiente.



Figura 3 - Una pavimentazione trattata con Coverlite®

Il contatto tra bitume e TiO₂

Avendo il bitume natura organica, il contatto con il catalizzatore potrebbe accelerarne l'ossidazione, portando la pavimentazione a una degradazione anticipata.

Pertanto, il trattamento è stato progettato in modo che la microemulsione polimerica consenta l'ancoraggio del biossido di titanio al conglomerato bituminoso senza che avvenga il contatto bitume-TiO₂, grazie alla propria interposizione con effetto incollante.

Le caratteristiche

Coverlite® è stato concepito in modo da non interferire con le caratteristiche prestazionali e superficiali della pavimentazione. In particolare, non influenza le resistenze meccaniche, il colore, la vita utile e la drenabilità (eventuale). La ricerca ha verificato e confermato che Coverlite® è applicabile su ogni tipo di conglomerato bituminoso (normale, modificato, drenante-fonoassorbente, vergine o riciclato, ecc.), di strade, autostrade, parcheggi, piazzali, piste ciclabili, marciapiedi, pavimentazioni di aree industriali, zone di stoccaggio, porti e aeroporti.

Le caratteristiche antimog

Per quanto concerne la capacità fotocatalitica, si è proceduto anche alla redazione di un protocollo interno per la verifica di laboratorio che, oltre a considerare la normativa in vigore, tiene in considerazione i seguenti elementi distintivi:

- ◆ caratteristiche della pavimentazione di supporto (conglomerato bituminoso), il cui legante ha origini organiche;
- ◆ differenti condizioni di inquinamento atmosferico, delle temperature, dell'umidità e del vento (considerando che la peggior situazione corrisponde a "calma di vento");
- ◆ strumentazioni di laboratorio per la verifica dell'abbattimento che devono essere sufficientemente sensibili per poter verificare la differenza tra i vari prodotti;
- ◆ condizioni di porosità superficiale (un conglomerato bituminoso presenta maggiore porosità rispetto ad una superficie in ceramica o in calcestruzzo);
- ◆ caratteristiche degli analizzatori in commercio per la determinazione della concentrazione di inquinanti.

Le prove di laboratorio hanno confermato la caratteristica antimog del prodotto che evidenzia un abbattimento iniziale $\geq 35\%$. Tale percentuale è stata peraltro comprovata nel Novembre 2010 da ICMQ (ente certificatore ufficiale) e dalla relativa Asserzione Ambientale Autodichiarata. Si evidenzia che il trattamento è già stato utilizzato con successo su alcune pavimentazioni come, ad esempio, quelle del Tunnel di Via del Nord a Milano (Figura 3), parcheggio Clienti IpercCoop di Vigonza (PD), il Viale Bologna a Ferrara e che nuovi importanti cantieri saranno realizzati nel 2011.

La vita utile del trattamento

Con lo scopo di confermare in laboratorio, mediante metodologie ripetibili e riproducibili, quanto già verificato direttamente in situ con applicazioni su grande scala e sottoposte a traffico veicolare da almeno tre anni, è stato sviluppato a fine 2010 un ulteriore processo sperimentale che ha riguardato la verifica della vita utile del trattamento, intesa come la durata delle capacità fotocatalitiche nel tempo.

Essendo il processo fotocatalitico autorigenerante, e quindi infinito, con il termine durata si intende solamente "per quanto tempo il trattamento rimane sulla pavimentazione".

Prima di tutto, si è proceduto alla stesura di una procedura che potesse permettere la simulazione e la valutazione in laboratorio delle variazioni delle proprietà fotocatalitiche di abbattimento nel tempo, per una pavimentazione trattata e trafficata.

A tale scopo, i due parametri analizzati sono stati:

- ◆ l'"Indice di Abbattimento Fotocatalitico - Ic" che permette di valutare l'attività fotocatalitica del prodotto applicato;
- ◆ il "British Pendulum Number - BPN" che permette di valutare l'aderenza pneumatico-pavimentazione.

La sperimentazione è stata eseguita in diverse fasi che sono di seguito descritte.

Strade & Autostrade

aprile 2011

La fase 0

La prima operazione è stata la produzione direttamente in impianto di conglomerato bituminoso tipo usura vergine con bitume normale. Tale scelta ha permesso d'ottenere un campione conforme e di elevate quantità (sufficiente all'esecuzione delle numerose prove). Quindi, una parte del campione è stata immediatamente sottoposta a una serie di prove di prequalifica per la caratterizzazione fisico-meccanica (% bitume, curva granulometrica, addensamento con pressa giratoria, resistenza a compressione Marshall e a trazione indiretta); la restante parte è stata utilizzata per le fasi successive.

La fase 1

Dopo la fase di prequalifica, è stata confezionata una serie di piastre in conglomerato bituminoso tipo usura di dimensioni 30x40x5 cm. La compattazione è stata eseguita con il compattatore a rullo pneumatico (Roller Compactor - UNI EN 12697-33) che simula l'azione svolta in situ da un rullo semovente. Ogni piastra realizzata rappresenta uno stralcio di pavimentazione reale.

La fase 2

Durante la seconda fase si è proceduto al trattamento delle piastre. L'applicazione di Coverlite® è avvenuta per spruzzatura e la quantità utilizzata corrisponde a quella prevista dal protocollo di posa in opera del prodotto. Alcune piastre non sono state trattate per essere utilizzate come termine di paragone e di confronto. La fase 2 è terminata con l'essiccazione della lastra.



Figura 4 - La piastra confezionata con compattatore a rullo pneumatico, trattata e carotata

La fase 3

Prima della simulazione veicolare, durante la fase 3 si è proceduto alla verifica dell'aderenza-pneumatico-pavimentazione, sia per la pavimentazione non trattata, sia per quella trattata. Alle stesse condizioni, ovvero in assenza di traffico, si è proceduto anche alla verifica della capacità fotocatalitica delle piastre trattate. Per tale scopo, prima di sottoporre le piastre dedicate all'abbattimento dei NO_x ai cicli di ormaiola, si è proceduto al carotaggio delle stesse e all'esecuzione della prova per la determinazione dell'abbattimento alla condizione iniziale di zero cicli (corrispondente alla condizione di assenza di traffico). Successivamente, le carote sono state riposte all'interno delle proprie sedi per l'esecuzione dei cicli di carico (Figura 4).

La fase 4

La simulazione del traffico veicolare su tutte le piastre è stata eseguita con l'ausilio della macchina ormaiola (Wheel Tracking Device - UNI EN 12697-22). Tale macchina è stata progettata con lo scopo di simulare il traffico veicolare e di misurarne gli effetti dal punto di vista della resistenza all'ormaiamento. Per la sperimentazione in oggetto, l'ormaiola è stata utilizzata per misurare l'azione abrasiva del traffico veicolare nei confronti di Coverlite®.

La temperatura durante le prove di simulazione del traffico è stata mantenuta a 20°C, sia per evitare un'eccessiva deformazione della piastra che altrimenti non avrebbe permesso la successiva esecuzione di Skid Test e della prova per la misura dell'indice di abbattimento, sia per poter eseguire un elevato numero di cicli di carico prima della distruzione del campione. Le piastre sottoposte ad ormaiamento sono state:

- ◆ tre non trattate per le prove BPN;
- ◆ otto trattate per le prove BPN;
- ◆ otto trattate per le prove Ic.

Per ogni piastra, i cicli totali di ormaiamento eseguiti sono stati pari a 20.000. L'esecuzione di un numero significativamente maggiore (per la verifica dell'abbattimento fotocatalitico) avrebbe compromesso l'esecuzione delle prove di attrito radente a causa dell'eccessiva deformazione della piastra stessa (Figura 5). Per ogni piastra, i cicli di ormaiamento sono stati divisi in sottocicli al termine dei quali sono state eseguite prove per la misurazione dei parametri BPN e Ic. In particolare, i controlli sono



Figura 5 - La piastra trattata sottoposta a cicli



Figura 6 - La piastra non trattata sottoposta prova di attrito radente

stati eseguiti alla fine dei seguenti cicli: 1.000, 2.500, 5.000, 10.000 e 20.000.

La verifica del cambiamento delle condizioni di aderenza superficiale è stata eseguita mediante Skid Test e ha permesso di determinare la variazione della resistenza dell'attrito radente in conformità con la norma UNI EN 13036 (Figura 6).

Viste le differenti dimensioni della ruota ormaiatrice e del pattino dello Skid Tester, i cicli sulle relative lastre sono stati eseguiti in doppio e su due tracce parallele. La traccia totale finale è risultata così dimensionalmente sufficiente alla verifica dell'aderenza; il doppio passaggio della ruota gommata permette,

infatti, di ricoprire una superficie con larghezza pari a 10 cm contro i 7 cm di larghezza del pattino.

La valutazione dell'attività fotocatalitica è regolamentata oggi giorno dalla norma "UNI 11247: 2010 - Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo".

Ma, come riportato poco sopra, la procedura di verifica dell'abbattimento fotocatalitico è stata conforme al protocollo interno che risulta essere maggiormente sensibile e presenta le seguenti caratteristiche: flusso del gas inquinante NO_x pari a 1,5 l/min, luce con emissione a 365 nm e irradianza pari a 20 ± 1 W/m², umidità iniziale pari al 50% e concentra-



Figure 7A e 7B - L'esecuzione di prova di laboratorio per la determinazione della capacità fotocatalitica

Strade & Autostrade

aprile 2011

zione del gas inquinante NO_x pari a $0,55 \pm 0,05$ ppm di cui $0,15 \pm 0,05$ ppm di NO_2 e $0,4 \pm 0,05$ ppm di NO (Figure 7A e 7B).

La strumentazione utilizzata per il rilievo è la medesima della Norma vigente per i materiale inorganici dispersi in matrici a base di cemento e/o calce o ceramiche.

Anche per questa tipologia di analisi si è dovuto procedere all'esecuzione di doppi cicli paralleli di ormaimento per garantire il consumo uniforme della carota di diametro pari a 10 cm.

La fase 5

Tutti i risultati ottenuti nelle fasi precedenti sono stati analizzati e riportati su grafici esplicativi.

I risultati BPN

All'aumentare del numero di cicli di passaggio della ruota dell'ormaiola su una lastra non trattata, la verifica della variazione media del BPN ha portato ai risultati riportati nella Figura 8. Il valore medio iniziale di BPN è stato pari a circa 69 ed è evidente come la variazione di aderenza diminuisca molto velocemente entro i primi 2.500 cicli (con circa 55 BPN): successivamente assume una pendenza inferiore e costante. Alla fine dei 20.000 cicli, il valore BPN corrisponde a circa 51. Infatti, dopo l'asportazione del bitume superficiale, l'azione della ruota comporta una lisciatura della microtessitura e solo successivamente, e in modo più lento, avviene la lisciatura della macrotessitura superficiale.

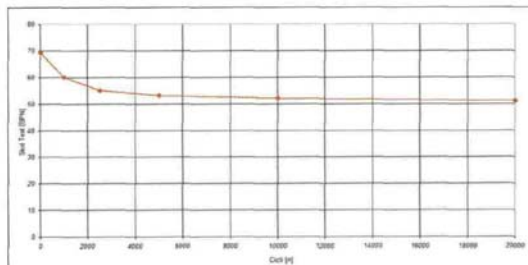


Figura 8 - La curva media di degrado per piastre non trattate

Confrontando il grafico ottenuto con quello di riferimento della variazione BPN standard, in uso nei programmi di gestione e manutenzione di infrastrutture viarie (ad esempio il software dTims), si può stimare che la vita della pavimentazione non trattata a 20.000 cicli è pari a circa tre/cinque anni. Per quanto concerne le piastre trattate con Coverlite®, i risultati medi ottenuti dalle misurazioni effettuate all'aumentare del numero di cicli sono riportati nella Figura 9.

Come si evince dal grafico, l'aderenza iniziale media della pavimentazione trattata è pari a 64 BPN. Ovvero, rispetto la superficie non trattata, la presenza del trattamento fotocatalitico diminuisce il BPN iniziale di circa il 6-8%. Poi, il passaggio della ruota provoca una diminuzione dell'aderenza (sino a circa 1.000 cicli) e seguito da un leggero innalzamento del valore di BPN in corrispondenza dei 2.500 cicli. Tale aumento di aderenza è probabilmente dovuto all'"affioramento" di alcune microrugosità a seguito dell'asportazione di una parte minima del trattamento.

Infine, il continuo passaggio della ruota comporta una diminuzione progressiva dell'aderenza sino al valore medio finale (20.000 cicli) pari a circa 47 BPN (tale valore corrisponde a circa il 68% del valore iniziale).

Mettendo a confronto la curva media di degrado dei BPN delle lastre trattate con Coverlite® con quella delle piastre non trattate si evince che, escluso il comportamento iniziale fino a 5.000 cicli, si ha una stabilizza-

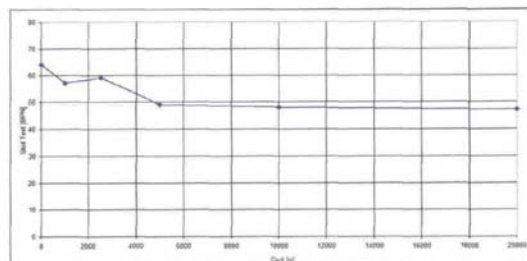


Figura 9 - La curva media di degrado BPN per piastre trattate

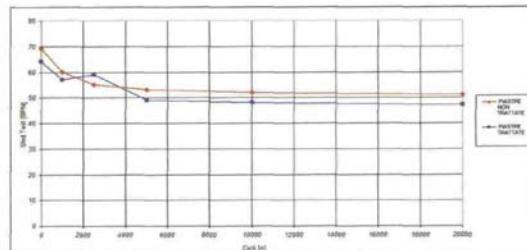


Figura 10 - Il confronto delle curve di degrado BPN

zione di entrambe le curve di degrado che è visibilmente percettibile dalla pendenza costante e similare tra le due curve (Figura 10).

La verifica della curva di degrado dell'attrito radente ha permesso di determinare come il comportamento di una pavimentazione trattata con Coverlite® è analogo a quello di una pavimentazione non trattata. Si fa notare che, anche dopo 20.000 cicli di ormaio, la presenza del trattamento superficiale è ancora percettibile anche senza l'ausilio della prova di abbattimento fotocatalitico, grazie alla differenza di BPN che si evince per la piastra trattata.

I risultati di capacità fotocatalitica

In modo del tutto analogo a quanto fatto per la determinazione delle curve di degrado del BPN, si è proceduto alla determinazione della curva di degrado della capacità di abbattimento Ic, naturalmente solo per le lastre trattate. La verifica dell'abbattimento è stata eseguita con la medesima frequenza delle prove di attrito radente e si è proceduto con l'iter procedurale previsto dal protocollo interno (Figura 11).

Al momento iniziale l'indice di abbattimento medio corrisponde a circa il 41%. Tale valore soddisfa per altro quanto dichiarato dall'Asserzione Ambientale Autodichiarata dell'Impresa Bacchi. A seguito dei passaggi di ormaio, la curva media di degrado ottenuta evidenzia un innalzamento

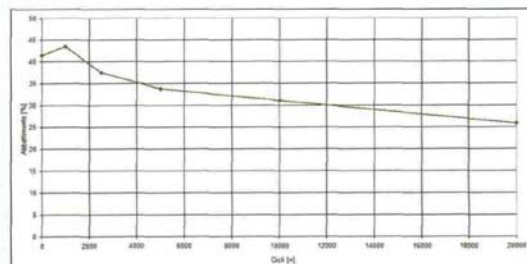


Figura 11 - La curva media di degrado Ic

Strade & Autostrade

aprile 2011

dell'indice di abbattimento a seguito dell'applicazione dei primi 1.000 cicli di carico. Tale aumento è probabilmente generato da una parziale asportazione dell'agente legante e, quindi, da una conseguente maggiore esposizione del biossido di titanio: l'indice fotocatalitico è pari al 43%. Dopo i successivi passaggi della ruota, incomincia la fase decrescente. La curva di degrado evidenzia una pendenza maggiore nel primo tratto sino a 5.000 cicli che poi si attenua con pendenza costante sino ai 20.000 cicli. A fine prova, il valore medio risulta mediamente pari al 25%, con una diminuzione della capacità fotocatalitica pari del 58% rispetto al valore iniziale.

Gli effetti sull'ambiente

Tutte le percentuali ad oggi dichiarate derivano esclusivamente da prove di laboratorio. Infatti, l'unico aspetto che ad oggi non si è riusciti a percorrere interamente riguarda i rilievi ambientali in situ per potere così disporre di dati con i quali verificare gli effetti reali del trattamento Coverlite®: ciò è dovuto sia alla reticenza delle Amministrazioni Locali, sia alla legislazione vigente ed alle restrizioni dovute al Patto di Stabilità, sia alla mancanza di fondi economici destinati alla ricerca. Infatti, i veri risultati del trattamento fotocatalitico sulla qualità dell'aria nel relativo contesto urbano possono essere effettuate solo tramite rilevazioni in vera grandezza. In particolare, sono necessari range temporali sufficientemente lunghi per la costruzione e la validazione di modelli numerici.

Con tale scopo, durante l'anno 2011, si procederà al monitoraggio di un trattamento fotocatalitico Coverlite® e si procederà all'esecuzione di un particolare protocollo di monitoraggio per confermarne e certificarne l'efficacia e la validità nel tempo.

Conclusioni

Sviluppato da Impresa Bacchi srl in collaborazione con il Politecnico di Milano e l'Università la Sapienza di Roma, Coverlite® è un prodotto fotocatalitico antismog ormai in commercio da alcuni anni. La micro-emulsione polimerica additivata con biossido di titanio è già stata utilizzata per il trattamento di diverse pavimentazioni, tra l'altro nei comuni di Milano, Ferrara, Cesena, Reggio Emilia, Monza e Cantù. Le relative capacità fotocatalitiche sono consolidate e certificate dall'Assezione Ambientale Autodichiarata (rilasciata da ICMQ) con un valore minimo dell'indice di abbattimento $\geq 35\%$. Con lo scopo di verificare e confermare quanto ottenuto da prove in situ e con l'intento di eseguire delle prove ripetibili e riproducibili, l'ultimo passo sperimentale è consistito nella verifica in laboratorio della vita utile del trattamento.

La metodologia di prova utilizzata è stata di tipo non convenzionale, non esistendo nessuna normativa di riferimento. Visti i risultati ottenuti si può comunque asserire che, comunque, tale metodologia può essere considerata un nuovo approccio per una procedura sperimentale futura.

I due maggiori problemi affrontati da sottolineare sono:

- ◆ la macchina ormaiola è stata progettata per la simulazione dei carichi e non per l'usura;
- ◆ la procedura presenta lunghi tempi di esecuzione.

La sperimentazione sul conglomerato bituminoso tratto con Coverlite® ha evidenziato che, con un numero di cicli pari a 20.000, si è simulato il comportamento di una pavimentazione per una vita utile pari a tre/quattro anni.

Dal punto di vista della resistenza di attrito radente, rispetto a una pavimentazione non trattata, si è riscontrato che la differenza dei valori di BPN è pressoché costante e pari a tre/quattro unità. Inoltre, escluso il tratto iniziale, si è potuto verificare che il comportamento della pavimentazione trattata con Coverlite® risulta analogo a quello di una pavimentazione non trattata. Infatti, la diminuzione dei valori di tessitura e, quindi, del-

la diminuzione delle caratteristiche di aderenza superficiale hanno lo stesso andamento con una traslazione verso il basso per la curva di degrado della pavimentazione trattata. La differenza di BPN dopo 20.000 cicli rispetto ad una pavimentazione non trattata conferma ancora la presenza di Coverlite®. Da prove in situ, si è potuto verificare che, a fine vita utile della pavimentazione, la differenza di attrito radente rispetto ad una pavimentazione equivalente non trattata non è così accentuata. Anzi, i due valori tendono nel tempo a coincidere.

Dopo 20.000 cicli di ormaiola, per quanto concerne l'azione antismog, si è potuto verificare ancora la presenza dell'azione fotocatalitica e la percentuale di abbattimento è pari a circa il 58% del valore iniziale. In base dell'esperienza maturata grazie alle applicazioni reali, si può asserire che tale valore è superiore alla realtà (indicativamente pari al 20%).

Quindi, le curve di degrado ottenute in laboratorio dovranno comunque essere corrette e tarate in funzione della sperimentazione passata, e futura, eseguita direttamente in situ.

Per quanto riguarda gli effetti di Coverlite® sull'ambiente, la sperimentazione del relativo monitoraggio in situ permetterà nel 2011 di stimarne, confermarne e certificarne il valore. Tale monitoraggio sarà eseguito con un particolare Protocollo nell'ambito del progetto Dote, cofinanziato dalla Regione Lombardia, dal Politecnico di Milano e dall'Impresa Bacchi Srl. ■

** Dottore Ingegnere Responsabile Ricerca e Sviluppo dell'Impresa Bacchi Srl*

BIBLIOGRAFIA

- [1]. F. Sandrolini, D. Giordano - "Il biossido di titanio nei materiali da costruzione antinquinamento ed autopulenti".
- [2]. K. Desrosiers, W. Ingraham, A. Van Matre - "TiO2 photocatalysis for organics", Erve 436.
- [3]. K. Poudyal, D. Clark, A. Brag - "Titanium Dioxide Photocatalysis of Metals", ENVE 436-01.
- [4]. L. Arezzo - "Cambiamenti Climatici: cause, effetti, soluzioni", Legambiente.
- [5]. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann - "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev. 1995, 95, 1994.
- [6]. A. Masakazu - "Utilization of TiO2 photocatalysts in green chemistry", Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 7, IUPAC, 2000.
- [7]. R. Benedit, F. Dehn, J. Quaa, M. Orgas - "Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials", Lacer n. 5, 2000.
- [8]. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk - "Titanium dioxide photocatalysis, Elsevier. Journal of Photochemistry and Photobiology C", Photochemistry Reviews 1 (2000).
- [9]. Legambiente - "Inquinamento Atmosferico", 2000.
- [10]. L. Frazer - "Titanium dioxide: Environmental White Knight?", Environmental Health Perspectives, Vol. 109, No. 4, Aprile 2001.
- [11]. U. Diebold - "The surface science of titanium dioxide, Elsevier", Surface Science Reports 48 (2003).
- [12]. R. Crebelli, A. Carere - "Inquinamento atmosferico urbano: impatto sulla salute", Notiziario dell'Istituto Superiore di Sanità, Vol. 16, Gennaio 2003.
- [13]. K. Mogyorosi, I. Dekany, J.H. Fendler - "Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles", Langmuir, Vol. 19, n. 7, 2003.
- [14]. G. Zampetti, R. Guadagnini - "Mal d'aria di città", Legambiente, 2006.
- [15]. I. D'Elia, M. Contaldi, R. De Lauretis, T. Pignatelli, G. Vialetto - "Scenari di emissione di inquinanti atmosferici in Italia", Ingegneria ambientale n. 06, June 2007.
- [16]. G.L. Guerrini, E. Peccati - "Photocatalytic cementations road for depollution", Rilem Symposium on Photocatalysis, Florence, Italy, 2007.
- [17]. A. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, G.L. Guerrini - "Photocatalysis of cementations materials", Rilem Symposium on Photocatalysis, Florence, Italy, 2007.
- [18]. G. Da Rios, F. Fiori, S. Lambrogo - "Fotocatalisi per l'ambiente urbano", EDI-CEM Srl, "Strade & Autostrade" n° 69/2008.
- [19]. ESA (European Space Agency) - "Global air pollution map produced by Envisat's Schiapachy", News: Observing the Earth, 2009.
- [20]. L. Venturini, M. Bacchi - "Research, Design and Development of a Photocatalytic Asphalt Pavement, Envirod, Warsaw, Poland, 2009.