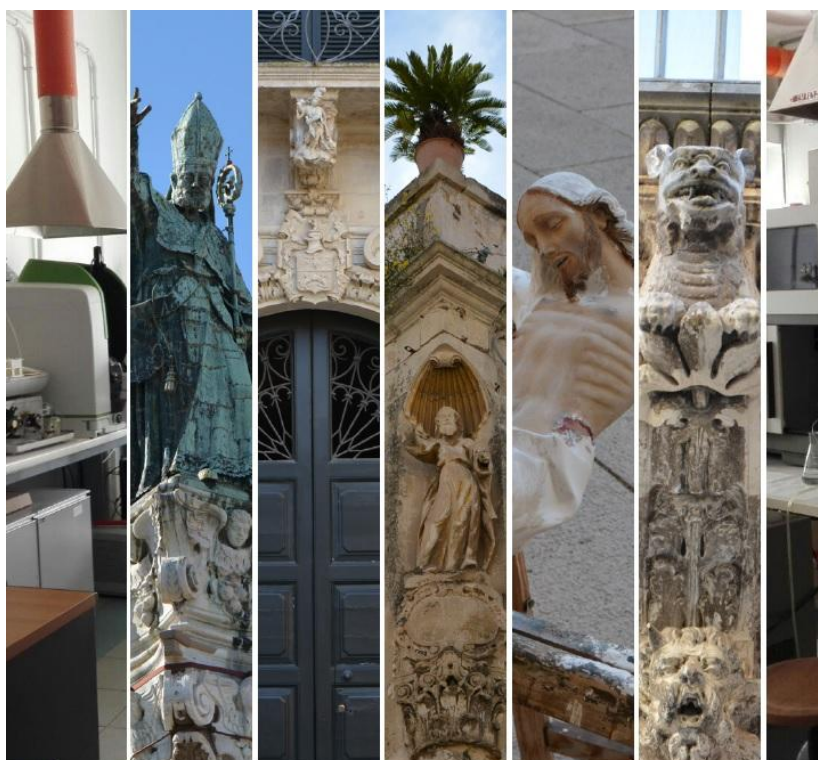


Atti del XVI ABC
Congresso Nazionale di
Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

*“Dall'emergenza alla salvaguardia:
la chimica per un nuovo modello di sviluppo”*

Lecce, 26-29 Giugno 2016



www.congressodabc.it

ISBN:978-88-86208-93-2

Editore: Alessandra Genga

Co-editore: Cosimino Malitesta

Curatore: Cosimino Malitesta

Publicato online il 27 Giugno 2016 a Lecce

presso l'Università del Salento

ISBN 978-88-86208-93-2



9 788886 208932

La Chimica ha un ruolo fondamentale fra le discipline scientifiche nella salvaguardia e protezione dell'habitat naturale e nel miglioramento della qualità della vita. Inoltre la determinazione delle modifiche chimiche subite dall'ambiente come conseguenza delle attività antropiche, rappresenta una conoscenza di primaria importanza per la comprensione delle ragioni alla base dei *cambiamenti climatici*.

La Chimica poi contribuisce all'innovazione tecnologica, alla ricerca di nuovi materiali e di processi industriali puliti e, allo stesso tempo, nel settore dei Beni Culturali, offre strumenti metodologici per la salvaguardia e valorizzazione. La Chimica, quindi, si pone come fulcro per una società basata sullo *sviluppo sostenibile*.

Il XVI Congresso Nazionale della Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali vuole dunque mettere in risalto questi aspetti offrendo occasione di confronto e dibattito a ricercatori del mondo accademico e di strutture pubbliche e private, professionisti, studenti universitari, dottorandi e assegnisti di ricerca.

A tutti i partecipanti auguriamo un buon lavoro,

Il Comitato Organizzatore

Comitato Scientifico

Lucia Toniolo, PoliMi
Maria Concetta Bruzzoniti, UniTo
Nicola Cardellicchio, CNR IAMC
Raffaele Cucciniello, UniSalerno
Maurizio Ferretti, UniGe
Alessandra Genga, UniSalento
Francesca Caterina Izzo, UniVenezia
Cosimino Malitesta, UniSalento
Fabrizio Passarini, UniBo
Maria Grazia Perrone, UniMi
Andrea Piazzalunga, Waters
Antonio Proto, UniSalerno
Erika Ribechini, UniPi
Lucia Spada, CNR IAMC

Comitato Organizzatore

Cosimino Malitesta, UniSalento
Alessandra Genga, UniSalento
Angela Calia, CNR IBAM
Nicola Cardellicchio, CNR IAMC
Piera Ielpo, CNR, Ordine dei Chimici di Bari
Barbara Introna, UniSalento
Elisabetta Mazzotta, UniSalento
Luigia Sabbatini, UniBa
Maria Siciliano, UniSalento
Tiziana Siciliano, UniSalento
Lucia Spada, CNR IAMC

Segreteria Organizzativa

Lucia Spada e Maria Siciliano
segreteria.congresso.abc@unisalento.it

Sede del Congresso

Sala Congressi del Rettorato dell'Università del Salento
Grand Hotel Tiziano e dei Congressi

Indice

SCI Position Paper

Posizione della Società Chimica Italiana riguardo ai cambiamenti climatici **13**

Plenary Lectures

Senza una 'Nuova Chimica' non c'è sostenibilità

Walter Ganapini **17**

L'alleanza scienza, tecnologie e arti per un nuovo Rinascimento

Daniele Malfitana **19**

Environmental cycling of persistent organic pollutants – long-range transports and atmosphere-surface exchange

Gerhard Lammel **20**

New analytical approaches to the study of cultural heritage

Maria Teresa Domenech Carbo **21**

Contributi orali

Caratterizzazione e valutazione di fenomeni di contaminazione ambientale (acqua, aria, suolo, biota)

Caratterizzazione chimica e nutrizionale dei mitili allevati nei mari di Taranto per lo sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile

C. Annicchiarico, F. Biandolino, M. Calò, N. Cardellicchio, A. Di Leo, A. Fedele, S. Giandomenico, I. Parlapiano, G. Portacci, E. Prato, L. Spada **24**

Nitration of Pollen Aeroallergens by Nitrate Ion in Conditions Simulating the Liquid Water Phase of Atmospheric Particles.

Alessandra Ghiani, Maurizio Bruschi, Sandra Citterio, Ezio Bolzacchini, Luca Ferrero, Giorgia Sangiorgi, Riccardo Asero, Maria Grazia Perrone **26**

Particolato carbonioso ed aerosol organico secondario in un sito rurale della provincia di Brindisi

Barbara Introna, Alessandra Genga, Cosimino Malitesta, Maria Siciliano, Tiziana Siciliano, Aldo Giove, Silvana Iacobellis **28**

Un *hotspot* e diffusione della contaminazione a Trieste: qualità dell'aria, deposimetria e composizione dei suoli

Pierluigi Barbieri, Sabina Licen, Arianna Tolloi, Sara Briguglio, Gianpiero Barbieri, Paolo Plossi, Franco Sturzi **30**

Deposizione di traccianti aerosolici su superfici verticali in esperimento controllato

Piera Ielpo, Alessandra Genga, Livia Giotta, Maria Siciliano, Francesca Di Nicola, Maria Lisa Vincenti, Patrick Conry, Riccardo Buccolieri, Tiziana Siciliano, Ludovico Valli, Harindra J. S. Fernando, Silvana Di Sabatino **31**

Saharan dust impact on PM10 e PM1 over a site in South Italy

Alessandra Genga, Maria Siciliano, Tiziana Siciliano, Fabio Paladini, Maria Rita Perrone **33**

I sistemi di valutazione della qualità dell'aria di ARPA Puglia

Roberto Giua, Lorenzo Angiuli, Angela Morabito, Alessandra Nocioni, Stefano Spagnolo **35**

Il controllo di qualità sulle reti di monitoraggio di ARPA Puglia

Livia Trizio, Lorenzo Angiuli, Fiorella Mazzone, Roberto Giua **37**

L'uso della modellistica nella valutazione della qualità dell'aria <i>Angela Morabito, Roberto Giua, Annalisa Tanzarella, Ilenia Schipa, Francesca Intini</i>	39
Tecnologie per la valorizzazione dei rifiuti: riduzione degli impatti ambientali	
Impiego della Mayenite nella catalisi ossidativa del Tricloroetilene <i>Adriano Intiso, Raffaele Cucciniello, Stefano Castiglione, Antonio Proto, Federico Rossi</i>	42
Integrazione di metodologie di impatto ambientale (LCA, MFA) in processi industriali ed in sistemi di gestione dei materiali di scarto, con particolare attenzione alla Provincia di Macerata (Italia) <i>Esmeralda Neri, Xavier Gabarrell Durany, Fabrizio Passarini, Massimiliano Boccarossa, Joan Rieradevall, Eva SevignéItoiz, Carles Gasol M.</i>	44
“Intorno” alla nocciola: caratterizzazione di guscio e cuticolamediante pirolisi analitica e metodi cromatografici <i>Marco Mattonai, Sara Rapiti, Domenico Licursi, Anna Maria Galletti Raspolli, Erika Ribechini</i>	46
Metodologie analitiche innovative per la diagnostica ambientale	
PM deliquescence, crystallization and hygroscopic growth: from the satellite remote sensing towards the Last Supper of Leonardo Da Vinci. <i>Luca Ferrero, Luca D'Angelo, Grazia Rovelli, Marco Casati, Cristiana Rizzi, Maria G. Perrone, Giorgia Sangiorgi, Mattia Caglio, Ezio Bolzacchini</i>	49
Analysis and detection of diuron and sulfonamides in seawater by passive sampling <i>Caterina Marcoaldi</i>	51
Applicazione delle tecniche spettroscopiche NDIRS, FTIR e ¹³ C NMR per la determinazione del rapporto degli isotopi stabili del carbonio in campioni di interesse ambientale <i>Concetta Pironti, Raffaele Cucciniello, Oriana Motta, Iliara Zarrella, Livio Petretta, Federica Camin, Antonio Proto</i>	53
XPS as a complementary technique of ICP-MS and IC-MS in PM chemical characterization. A case study <i>Simona Rella, Elisabetta Mazzotta, Cosimino Malitesta</i>	55
Siti inquinati: caratterizzazione, analisi di rischio, contaminanti emergenti	
Approccio integrato allo studio di ecosistemi marini contaminati: il caso del Mar Piccolo di Taranto <i>Nicola Cardellicchio</i>	57
Modelling ecological and human exposure to POPs in Venice lagoon: application of MERLIN-Expo tool <i>Elisa Giubilato, Artur Radomyski, Andrea Critto, Philippe Ciffroy, CélineBrochot, Lisa Pizzol, Antonio Marcomini</i>	59
Sostanze pericolose emergenti: monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo <i>Stefania Balzamo, Elisa Calabretta, Massimo Peleggi, Monica Potalivo, Maria Gabriella Simeone, Vanessa Ubaldi, Fiorella Aste, Serena Bernabei, Marilena Insolubile</i>	61
Valutazione e gestione del rischio chimico: sostenibilità dei processi	
Valutazione ed ottimizzazione di processi chimici attraverso una prospettiva di ciclo di vita <i>Daniele Cespi, Fabrizio Passarini, Ivano Vassura, Fabrizio Cavani, Raffaele Cucciniello, Maria Ricciardi, Carmine Capacchione, Antonio Proto</i>	64
Valorizzazione dei sottoprodotti di processi industriali consolidati: Produzione del glicidolo e di value-added products da impianti per epicloroidrina	

Raffaele Cucciniello, Daniele Cespi, Maria Ricciardi, Carmine Capacchione, Ivano Vassura, Alessandra Genga, Fabrizio Passarini, Antonio Proto **66**

Nanotechnology Risk Control and Sustainability Assessment

Elena Semenzin, Vrishali Subramanian, Danail Hristozov, Alex Zabeo, Ineke Malsch, Eamonn McAlea, Finbarr Murphy, Martin Mullins, Toon van Harmelen, Tom Lighthart, Igor Linkov and Antonio Marcomini **68**

Nanomateriali, Inquinamento indoor, Impatto odorigeno

Photoactive colloidal nanocrystals for environmental remediation and cultural heritage protection
Roberto Comparelli **71**

Photocatalysis in darkness, it is possible! Activity of NP-TiO₂ supported on a new persistent luminescence phosphor

V. Caratto, E. Sanguineti, F. Locardi, S. Alberti, M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, A. Profumo, G.A. Costa, M. Ferretti **73**

Catalizzatori supportati su vetro a base di ossidi metallici per l'abbattimento di ozono: un'indagine preliminare ad un loro utilizzo in campo.

Marco Minella, Giuseppe Locatto, Davide Vione, Claudio Minero **75**

Quantitative Structure-Activity Relationships to predict the cytotoxicity of heterogeneous nanoparticles

Ester Papa, Alessandro Sangion **77**

Heterogeneous photo-Fenton decontamination reactions with nanometric magnetite

Davide Vione, Marco Minella, Khalil Hanna, Claudio Minero **79**

Single particle ICP-MS for nanoparticle analysis in environmental matrices

Renato Riscassi, Angelo Piron, Stephan Chady **81**

Degradation of emerging organic pollutants by photocatalysis employing nanocomposite TiO₂-based catalysts

Sapia Murgolo, Giuseppe Mascolo, Rosalba Gerbasi, Francesca Visentin, Naida ElHabra **83**

La chimica dell'ambiente e I cambiamenti climatici

Risk assessment of chemical contaminants in the context of climate change

Marco Pesce, Andrea Critto, Silvia Torresan, Elisa Giubilato and Antonio Marcomini **86**

Tecniche analitiche non invasive e micro-invasive per la caratterizzazione materica dei beni culturali

Il dipinto su tela S. Maria delle Grazie: il dilemma risolto

Eugenio Caponetti, Maria Luisa Saladino, Gabriella Chirco, Francesco Armetta, Vincenzo Renda, Felice Filizzola, Ilaria Carocci, Stefano Ridolfi **89**

L'altare policromodella Chiesa di S. Maria ad Undas (Idro, BS): un'indagine diagnostica mediante fotografia multispettrale e spettroscopia Raman.

F. Mazzini, L. De Ferri, G. Pojana **91**

Analytical pyrolysis of modern inks: the felt-tip pens employed by Lina Bo Bardi

Giulia Germinario, Inez Dorothé van der Werf, Antonio Mirabile, Patrizia Moretti, Costanza Miliani, Luigia Sabbatini **93**

Caratterizzazione chimica dei supporti pergamenei e dei leganti pittorici dell'Exultet I e del Benedizionale di Bari

Inez Dorothé van der Werf, Cosima Damiana Calvano, Giulia Germinario, Tommaso R.I. Cataldi, Luigia Sabbatini **95**

La metodologia di estrazione “soft” NH ₃ –EDTA e il micro-campionamento con matrice Ag-gel associato ad analisi SERS per lo studio e l’identificazione dei materiali pittorici nei Beni Culturali <i>Livia Lombardi, Ilaria Serafini, Claudia Fasolato, Paolo Postorino, Fabio Sciubba, Camilla Montesano, Roberta Curini, Marcella Guiso, Armandodoriano Bianco</i>	97
La piccola mummia con sarcofago del Museo Egizio di Torino (cat. 2247/2): una sfida complessa per la diagnostica a supporto della lettura archeologica del reperto <i>Anna Piccirillo, Gianna Ferraris di Celle, Bianca Ferrarato, Debora Angelici, Matilde Borla, Christian Greco, Gessica Racca, Alessandro Re, Alessandro Lo Giudice, Paolo Gallo, Rosa Boano, Monica Gulmini</i>	99
Eosina: studio della degradazione di un pigmento storico di notevole importanza in campo artistico <i>Francesca Sabatini, Pietro Tognotti, Chiara Anselmi, Annalisa Cheli, Costanza Miliani, Ilaria Degano</i>	101
Identificazione del pattern molecolare dei coloranti antrachinonici, ottenuti dai Coccidi, nei materiali artistici, attraverso una nuova metodologia “soft” di estrazione <i>Ilaria Serafini, Livia Lombardi, Fabio Sciubba, Marcella Guiso, Armandodoriano Bianco</i>	103
Study of the Technique and of the Materials of 17th-Century Polychrome Wood statues from Naples. <i>Daniela Fico, Giuseppe E. De Benedetto</i>	105
Sviluppo e valutazione di materiali avanzati e metodi di conservazione	
Nanofluids and chemical hydrogels for the selective removal of overpaintings and undesired graffiti from Street Art <i>Rodorico Giorgi, Michele Baglioni, Yvonne Shashoua, Isabelle Brajer, Piero Baglioni</i>	108
From biomass to restoration a new green approach to the cleaning of paintings <i>Silvia Prati, Chiara Samorì, Paola Galletti, Loris Giorgini, Laura Mazzocchetti, Rocco Mazzeo, Giorgia Sciutto, Francesca Volpi, Emilio Tagliavini</i>	109
Synthesis and characterization of silicananocapsules for the incorporation of biocide with cultural heritage applications <i>Ludovica Ruggiero, Elisabetta Zendri, Laura Crociani, Laura Falchi, Eleonora Balliana, Paolo Guerriero, Alessandro Galenda, Naida ElHabra</i>	111
A cleaning method for remove soluble salts from mortars and lithic materials <i>Giulia Torrielli, Laura Gaggero, Valentina Caratto, Simona Scrivano</i>	113
Visible Light Photopolymerization of Nanocomposite based on Methacrylic-Siloxane Resin and TiO ₂ Nanocrystals for Protection of Carbonate Stones <i>Carola Esposito Corcione, Chiara Ingrosso, Francesca Petronella, Roberto Comparelli, Marinella Striccoli, Angela Agostiano, Mariaenrica Frigione, M. Lucia Curri</i>	115
Innovative nanocomposites for stone protection: Nano-Cathedral project <i>Francesca Gherardi, Marco Roveri, Sara Goidanich, Lucia Toniolo</i>	117
Monitoraggio ambientale e conservazione del patrimonio culturale	
Il degrado indotto dall’inquinamento atmosferico sulle superfici lapidee: dalla caratterizzazione alla conservazione <i>Paola Fermo</i>	120
Biodeterioramento in ambienti archivistici e librari: tecniche multidisciplinari per l’identificazione e la caratterizzazione di contaminazioni fungine indoor <i>Anna Micheluz, Sabrina Manente, Giovanna Cristina Varese, Giampietro Ravagnan</i>	121

Life Cycle Assessment of the restoration of historical building <i>Martina Pini, Paolo Neri, Anna Maria Ferrari</i>	123
Studio dell'influenza dei principali ioni del particolato atmosferico sulla corrosione di acciaio Cor-Ten tramite test di invecchiamento accelerato <i>Raffo Simona, Nobili Lara, Vassura Ivano, Bernardi Elena, Morcillo Manuel</i>	125
Studio multianalitico dell'influenza della radiazione UVB sulla degradazione di mock-up pittorici in materiali artistici contemporanei <i>Alessandro Ciccola, Marcella Guiso, Claudia Fasolato, Donatella Capitani, Fabio Sciubba, Paolo Postorino, Armandodoriano Bianco</i>	127

Contributi poster

Valutazione del trend di contaminazione e del rischio associato al consumo di mitili allevati nel Mar Piccolo e nel Mar Grande di Taranto <i>Giulia Granafei, Cristina Annicchiarico, Fabrizio Basile, Maria Calò, Nicola Cardellicchio, Michele Conversano, Antonella Di Leo, Alessandra Fedele, Santina Giandomenico, Daniela Greco, Lucia Spada.</i>	130
Valutazione dei livelli di policlorobifenili, policlorodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani nei sedimenti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto ed identificazione delle probabili fonti di contaminazione <i>Giulia Granafei, Cristina Annicchiarico, Giuseppe Bagnuolo, Giuliana Bianco, Maria Calò, Nicola Cardellicchio, Francesco Cardellicchio, Ruggiero Ciannarella, Antonella Di Leo, Alessandra Fedele, Santina Giandomenico, Vito Lo Caputo, Giuseppe Mascolo, Lucia Spada</i>	132
Sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile: indagine chimico-fisica e nutrizionale del prodotto allevato nelle aree marino costiere di Taranto <i>C. Annicchiarico, F. Biandolino, M. Calò, N. Cardellicchio, A. Di Leo, A. Fedele, S. Giandomenico, I. Parlapiano, G. Portacci, E. Prato, L. Spada</i>	134
Particolato atmosferico (PM10, PM0.5) ed effetti biologici precoci in bambini di 6-8 anni residenti a Lecce (MAPEC_LIFE study) <i>Marcello Guido, Antonella De Donno, Tiziana Grassi, Elisabetta Ceretti, Ilaria Zerbini, Sara Levorat, Samuele Vannini, Tania Salvatori, Annalaura Carducci, Marco Verani, Tiziana Schilirò, Cristina Pignata, Silvia Bonizzoni, Alberto Bonetti, Mattia De Giorgi, Francesco Bagordo, Umberto Gelatti & MAPEC_LIFE Study Group.</i>	136
Caratterizzazione morfologica e chimica di polveri atmosferiche <i>Tiziana Siciliano, Alessandra Genga, Maria Siciliano, Cosimino Malitesta, Alessandra Nocioni, Roberto Giua</i>	138
Caratterizzazione fisica e chimica di microplastiche in un'area costiera dell'Alto Adriatico <i>D. Marchetto, A. Latella, D. Vallotto, G. Pojana</i>	140
Sintesi di substrati a base carburo di silicio e studio delle loro proprietà adsorbenti nei confronti di inquinanti ambientali <i>Luca Rivoira, Marta Appendini, Massimo Del Bubba, Barbara Onida, Gian Domenico Sorarù, Maria Concetta Bruzzone</i>	142
Effetto della ZTL di Milano sulle concentrazioni di Black Carbon <i>C. Rizzi, L. Ferrero, M. Casati, M.G. Perrone, G. Sangiorgi, Mattia Caglio, E. Bolzacchini</i>	144
Prediction and screening of the human biotransformation half-lives of heterogeneous substances by in silico approaches <i>Ester Papa, Alessandro Sangion'and Paola Gramatica</i>	146

Cadmium concentrations in grains of durum wheat cultivars <i>Marzia Vergine, Maria Siciliano, Alessio Aprile, Erika Sabella, Alessandra Genga and Luigi De Bellis</i>	148
Sperimentazione in campo nell'ambito del progetto PON04a2_B EDOC@WORK 3.0: risultati preliminari delle concentrazioni indoor ed outdoor di NO ₂ ed SO ₂ in un sito ad elevata criticità ambientale <i>Daniela Caracciolo, Pierina Ielpo, Paola Fermo, Chiara Nomellini, Cristina Mangia, Umberto Rizza, Vito Felice Uricchio, Cosimino Malitesta</i>	150
Treatment of asbestiform waste by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) <i>V. Caratta, C. Belfortini, L. Gaggero and M. Ferretti</i>	152
Urban mining: analisi delle riserve in uso e delle implicazioni ambientali associate al recupero di metalli essenziali nel settore energetico <i>Luca Ciacci, Fabrizio Passarini</i>	154
Adsorbimento di metalli pesanti su biochar: studio dell'influenza del pH <i>Chiara Di Felice, Maria Concetta Bruzzoniti, Daniele Fabbri, Elisa Venturini, Lara Nobil, Fabrizio Passarini, Ivano Vassura</i>	156
Studio della validità e degli aspetti critici degli indici di stabilità termica del biochar prodotto da diverse biomasse <i>Ivano Vassura, Roberto Conti, Laura Ferroni, Daniele Fabbri</i>	158
Emissioni odorogene diffuse:determinazione di solfuro di idrogeno nei radiello mediante plasma accoppiato induttivamente - spettrometria di massa <i>Nunzia Diaferia, Francesco Natali, Donatella Chionna, Serafina Cotrone, Filippo Sturdà, Antonella Romano, Roberto Bucci.</i>	160
Studio del probabile impatto ambientale legato ad una discarica di rifiuti solidi urbani <i>Lara De Giorgi, Giovanni Leucci</i>	162
Caratterizzazione geofisica di un sito inquinato da idrocarburi <i>Lara De Giorgi, Giovanni Leucci</i>	164
Determinazione dei silicati in acqua: validazione della tecnica analitica spettrofotometrica a flusso continuo <i>Francesco Natali, Mariangela Spinelli, Nunzia Diaferia, Laura Carroccia, Maria Rosaria Vadrucci, Filippo Sturdà, Antonella Romano, Roberto Bucci</i>	166
Optimization of an analytical method to identify Diuron and Isoproturon in Sea Sediments by HPLC-MSMS <i>Antonio Pennetta, Daniela Fico, Giuseppe E. De Benedetto, Donatella Chionna, Nunzia Diaferia, Romina Ramingo, Filippo Sturdà, Antonella Romano, Roberto Bucci</i>	168
Zeolite and sepiolite as TiO ₂ and N-doped TiO ₂ supports for photocatalytic removal of pollutants from natural waters <i>G Vinci, A Speltini, F Maraschi, A Profumo, M Sturini, V Caratto, E. Sanguineti, M. Ferretti</i>	170
QSAR modeling of the PBT behaviour and the Aquatic Toxicity Index of PPCPs <i>Paola Gramatica, Alessandro Sangion, Stefano Cassani, Ester Papa</i>	172
The methodological approach to a health impact assessment (HIA) for promoting A sustainable and healthy community in Val d'Agri (Basilicata - Italy) <i>Demarinis Loiotile, G. de Gennaro, S. Petraccone</i>	174

- Functionalization of metal oxide nanoparticles with catecholate type ligands to improve the dispersion stability and to reduce the environmental impact
Elena Badetti, Andrea Brunelli, Alessandro Bonetto, Antonio Marcomini **176**
- Characterization of pristine and modified CuO nanoparticles with a safer-by-design approach
Alessandro Bonetto, Andrea Brunelli, Elena Badetti, Antonio Marcomini, Simona Ortelli, Carlo Baldisserri, Magda Blosi, Luca Viale, Anna Luisa Costa **178**
- On the stability of colloidal calcium hydroxide nanoparticles dispersions for stone conservation
Andrea Brunelli, Elena Badetti, Gianpietro Basei, Alex Zabeo, Antonio Marcomini, Giulia Gheno, Renzo Ganzerla **180**
- New synthesis of Fe₃O₄-TiO₂nanopowders for removal of organic pollutants in water
S. Villa, V. Caratto, F. Locardi, S. Alberti, M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, F. Canepa, M. Ferretti **182**
- Le matrici xilografiche della Scuola del Libro di Urbino: un approccio scientifico per la conservazione
Maria Letizia Amadori, Chiara Pozzati, Gianpiero Adami, Nicola Macchioni, Chiara Capretti **184**
- Il corallo nell'arte decorativa siciliana: nuove acquisizioni scientifiche sulla tecnica esecutiva
Maria Letizia Amadori, Antonella Casoli, Alessandra Messina, Mauro Sebastianelli **186**
- Bronzi dorati: studio dei meccanismi di corrosione attraverso la radiazione di sincrotrone (XPS su nanoscala)
Chiavari, E. Bernardi, L. Robbiola, J. Esvan, G. Masi, S. Raffo, M.C. Bignozzi, J. Avila, M.C. Asensio, C. Martini **188**
- Il cortile della Biblioteca Marciana di Venezia: studio preliminare dei materiali costitutivi e dei loro prodotti di degrado attraverso spettroscopia Raman
G.C. Lodi, L. de Ferri, G. Pojana **189**
- Applicazioni della Spettroscopia di Riflettanza a Fibre Ottiche (FORS) per la caratterizzazione di materiali di interesse storico-artistico
Cherian, E.S. Ferrari, V. Quagliani, L. De Ferri, D. Manzini, G. Pojana **191**
- Le vernici e i trattamenti superficiali di strumenti musicali ad arco prodotti a Cremona tra il XVII e il XVIII secolo: indagini non-invasive e micro-invasive
Giacomo Fiocco, Monica Gulmini, Marco Malagodi, Tommaso Rovetta **193**
- Analisi FTIR per l'individuazione del contenuto di ampolle in vetro rinvenute nella cappella del castello aragonese di Taranto
Mariateresa Lettieri, Maria Teresa Giannotta, Federico Giletti **195**
- Il Molino Coratelli: indagini micro-geofisiche per la diagnostica strutturale
De Giorgi Lara, Leucci Giovanni **197**
- Study of stability of Roman Bath, in Sagalassos (Turkey)
Malfitana D., Leucci G., Mazzaglia A., Cacciaguerra G., De Giorgi L., Barone S., Fragalà G., Pavone P. D., S. Russo **199**
- Corals, pearls and shells in museum collections: micro-Raman spectroscopy for their authentication
Laura Bergamonti, P.P. Lottici **201**
- Multi-technique study of historical copper coins
Álvarez-Romero C.; Doménech-Carbó M.T. Osete-Cortina L.; Martínez-Bazán M.L.; Doménech-Carbó A., Pasíes-Oviedo T.; Buendía-Ortuño M. **203**

Tecniche microscopiche ed approccio multianalitico per lo studio della pittura parietale in Puglia <i>Giovanni Quarta, Angela Calia, Maria Teresa Giannotta, Mariateresa Lettieri, Maurizio Masieri, Davide Melica</i>	205
Materiali bituminosi in campioni archeologici provenienti da siti dell'Italia Meridionale: nuove metodiche e prospettive <i>Sibilla Orsini, Ilaria Degano, Marta Colombo, Carlo Tozzi, Erika Ribechini, Maria Perla Colombini</i>	207
Non-invasive analytical technique to characterize geomaterials and their decay through physical properties: the implemented contact sponge method <i>Simona Scrivano, Laura Gaggero</i>	209
Analisi delle ceneri in frammenti di pipe del XIX secolo provenienti dallo scavo archeologico dell'Immigration Depot - Aapravasi Ghat, Mauritius, Oceano Indiano. <i>Riccardo Trazzi, Elisabetta Zendri, Giulia Ricci, Diego Calaon, KrishSeetah, Giada Furlan, Moira Zanabon</i>	211
Archeometria e conservazione nei siti archeologici: il caso di Hierapolis (Turchia) <i>Cantisani Emma, Bracci Susanna, Vettori Silvia, Caggia Piera, Ismaelli Tommaso, Riminesi Cristiano, Sacchi Barbara, Scardozzi Giuseppe</i>	213
Studio attraverso spettroscopia FTIR-ATR e analisi TG-DSC di materiali di natura cerosa risalenti alla prima metà del XX secolo <i>F. C. Izzo, C. Zanin, L. Falchi, E. Balliana, E. Zendri</i>	215
Indagini non-invasive e micro-invasive a confronto nello studio dei coloranti della collezione di tessuti "copti" del Museo Egizio di Torino <i>Monica Gulmini, Ambra Idone, Patrizia Davit, Chiara Ricci, Federico Natale, Maurizio Aceto, Cinzia Oliva, Matilde Borla, Christian Greco</i>	217
Effect of Al(III) and Alizarin on Silk Crystal Structure <i>Maria Luisa Saladino, Caglar Demirbag, Alberto Spinella, Eugenio Caponetti</i>	219
Travertine stone: photocatalytic coatings by N-doped TiO ₂ <i>L. Bergamonti, G. Predieri, Y. Paz, P.P. Lottici, F. Bondioli</i>	221
Applicazioni di TiO ₂ nanostrutturato per la protezione di superfici lapidee in ambiente esterno <i>Calia, M. Lettieri, D. Colangiuli, A. Licciulli, M. Masieri</i>	223
First results on the study of Nano-Calcium Carbonate for restoration: synthesis and characterization <i>Francesca Volpi, Irene Bonacini, Silvia Prati, Giuseppe Falini, Giorgia Sciutto, Rocco Mazzeo</i>	225
Pirolisi analitica per la caratterizzazione e identificazione di materiali proteici in campioni di interesse storico-artistico <i>E. Ribechini, S. Orsini, F. Parlanti, I. Bonaduce</i>	226
Monitoraggio dei parametri ambientali e dei gas all'interno della grotta del <i>Ploutonion</i> di Hierapolis di Phrygia (Turchia) <i>Riminesi Cristiano, Cantisani Emma, Vettori Silvia, Bracci Susanna, Sacchi Barbara, D'Andria Francesco</i>	228
I monumenti in marmo nel sito archeologico di Hierapolis di Phrygia: relazione tra fenomeni di degrado e parametri ambientali. <i>Vettori Silvia, Riminesi Cristiano, Cantisani Emma, Bracci Susanna, Sacchi Barbara, Ismaelli Tommaso, Scardozzi Giuseppe</i>	230

Posizione della Società Chimica Italiana riguardo ai cambiamenti climatici

Premessa

Variazioni significative del clima, rispetto alle medie di lungo periodo, sono oggiben evidenti e comprovate da indiscutibili osservazioni scientifiche. Tali variazioni influenzeranno sempre di più gli ecosistemi terrestri e marini, condizionando pesantemente attività umane quali la pesca e l'agricoltura, la disponibilità di risorse naturali, come l'acquadolce, oltre a determinare problemi specifici alle regioni costiere a causa dell'innalzamento del livello del mare. Il cambiamento climatico rappresenta una delle principali minacce per uno sviluppo sostenibile e per questo motivo è stato incluso negli obiettivi dell'Agenda 2030 dell'ONU, nella quale si esprime l'urgenza di ridurre le emissioni di gas serra e di adottare adeguati piani di adattamento agli impatti negativiprevisti dagli attuali modelli climatici.

La **Società Chimica Italiana**, nella consapevolezza della gravità della presente situazione, ma anche fiduciosa nell'impegno congiunto delle istituzioni internazionali:

- plaude all'accordo raggiunto alla **Conferenza di Parigi delle Nazioni Unite "COP-21"**, mirato a intraprendere il percorso verso un'economia a basse emissioni di gasclimalteranti e a strutturare un piano di adattamento ai cambiamenti globali in corso;
- condivide e ribadisce quanto affermato su questo argomento dalle omologhe **Società Chimiche Internazionali**, quali **American Chemical Society**¹, **Royal Society of Chemistry**² ed **EuCheMS**³;
- individuain una **drastica riduzione nell'utilizzo di combustibili fossili** la strategia prioritaria per ottenere una mitigazione dei cambiamenti climatici tramite la diminuzione delle emissioni di gas serra.

Il contributo della comunità scientifica chimica italiana

Il problema generale del rapporto dell'uomo con il suo ambiente è prima di tutto di tipo culturale. Comprendere questo intrinseco e imprescindibile rapporto, incentivare una relazione che non sia di solo sfruttamento e, al tempo stesso, riconoscere che l'attività umana non è qualcosa di estraneo, ma parte integrante dell'ambiente naturale, è un compito culturale cui la comunità dei chimici può e deve dare un essenziale contributo, partendo dalla scuola e da una corretta educazione ambientale.

Di seguito vengono presentati alcuni aspetti più specificamente relativi al problema dei cambiamenti climatici, a cui la ricerca chimica – in particolare quella condotta dalla comunità scientifica italiana – offre un peculiare apporto.

¹Si veda il <http://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/about.html> ed anche il "Position Statement 2013-2016": <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/policy/publicpolicies/promote/globalclimatechange/climate-change.pdf>

²Cfr. in particolare:1) "Climate Communique"<https://royalsociety.org/~media/policy/Publications/2015/21-07-15-climate-communique.pdf> (sottoscritto con altre società scientifiche);2) "Statement"(congiuntamenteall'"Institution of Chemical Engineers"):<http://www.rsc.org/campaigning-outreach/global-challenges/climate-change/>

³European Association for Chemical and Molecular Sciences, lettera al Parlamento ed alla Commissione Europea, 3/11/2014(http://www.euchems.eu/wp-content/uploads/EuCheMS_letter_greenhouse.pdf): "EuCheMS concorda con gli argomenti chimici che portano alla conclusione per cui è estremamente verosimile che i presenti aumenti di biossido di carbonio ed altri gas serra in atmosfera, così come l'incremento delle temperature globali che è avvenuto negli ultimi 100 anni si presentano come risultato dell'attività umana"

Un'importante attività scientifica è stata dedicata alla ricostruzione del clima nel passato (paleoclima), mediante stratigrafie chimiche, fisiche ed isotopiche in sedimenti marini e carote di ghiaccio. Questi studi hanno consentito di mettere in relazione le variazioni della temperatura con la concentrazione di gas a effetto serra (soprattutto metano e biossido di carbonio), con il carico di polveri nell'atmosfera, e con l'effetto di fattori ambientali, quali i parametri orbitali, l'attività solare, le eruzioni vulcaniche e gli eventi meteoritici. I risultati ottenuti da queste ricerche interdisciplinari, caratterizzate da un determinante contributo chimico, hanno consentito di riscontrare come l'attuale concentrazione di CO₂ in atmosfera sia la più alta raggiunta negli ultimi 800 000 anni.

È stato anche evidenziato lo stretto nesso tra riscaldamento globale e inquinamento della biosfera, due delle maggiori minacce per la salute umana e ambientale: non solo alcuni gas derivanti da attività civili e industriali, quali biossido di carbonio, metano, monossido di diazoto, esafluoruro di zolfo, alocarburi (CFC, HFC, PFC), ma anche alcune componenti dell'aerosol antropogenico, come il black carbon, contribuiscono al riscaldamento globale. Al contrario, altre componenti come il solfato di ammonio e il nitrato di ammonio si contrappongono all'effetto dei gas serra tramite fenomeni diretti (diffusione radiazione solare) e indiretti (formazione e modificazione di nubi). La caratterizzazione chimica dell'atmosfera è risultata un elemento indispensabile per un accurato calcolo del bilancio radiativo complessivo, determinato dalle diverse "forzanti" che incidono sul clima, permettendo di effettuare affidabili previsioni sull'evoluzione dei cambiamenti globali.

Inoltre, sono stati compiuti studi sulla distribuzione e sulla tossicità di specie chimiche presenti nell'ambiente, in funzione dei mutamenti nel clima, per prevedere come queste sostanze possano agire sulla capacità di adattamento degli organismi viventi alle future condizioni climatiche, aumentandone la vulnerabilità. Una delle sfide su cui si sta misurando la ricerca chimica è dunque quella di ampliare la valutazione del rischio attraverso l'integrazione degli effetti dei cambiamenti climatici sulle variabili ambientali degli ecosistemi acquatici (temperatura, salinità, pH e concentrazione di nutrienti). Questi fattori alterano, direttamente o indirettamente, il comportamento e la salute di organismi viventi.

Oltre agli effetti negativi sul turismo e sul settore agroalimentare, non meno importante è quello che i cambiamenti globali potranno esercitare sui materiali e specialmente sul patrimonio culturale, in particolare quello esposto direttamente all'ambiente esterno, un aspetto assai rilevante per l'Italia: gli esiti di alcuni progetti internazionali hanno identificato tra i principali responsabili di un incremento dei processi di deterioramento, connessi a fenomeni di ossidazione (in misura proporzionale alla vulnerabilità specifica dei manufatti) l'aumento medio delle temperature e delle precipitazioni; un effetto secondario, non meno preoccupante, è l'incremento complessivo dello sviluppo di biofilm e della colonizzazione microbica.

Queste considerazioni sugli impatti dei cambiamenti climatici debbono produrre una risposta rigorosa in termini di ripensamento complessivo dei processi produttivi, per limitarne al massimo l'emissione di gas serra.

L'impegno dell'industria chimica, i cui processi sono generalmente ad alta intensità energetica e di materia, si sta dirigendo da tempo verso l'obiettivo di una maggiore sostenibilità, secondo i principi della **Green Chemistry** e dell'ecologia industriale: un dato recente mostra una diminuzione del 57% delle emissioni specifiche di gas serra, calcolato a parità di

produzione rispetto al 1990⁴. Un ambito particolare su cui molte ricerche sono avviate, è quello volto a individuare nuove vie per la cattura e il riciclo del biossido di carbonio, come reattivo di partenza per la sintesi di nuovi composti. Ma più in generale, considerando il ciclo di vita dei prodotti e dei sistemi, la ricerca chimica sta contribuendo ad ampliare lo spettro degli impatti derivanti da diversi scenari possibili, in modo da favorire le alternative migliori in termini di risultati complessivi da un punto di vista ambientale.

Infine, dato che le emissioni di gas serra per usi energetici in Italia superano l'80% del totale delle emissioni climalteranti⁵, ne consegue che il fattore chiave per un loro contenimento è la transizione verso una decarbonizzazione dell'economia, attraverso un miglioramento dell'efficienza dei processi e dei servizi che consenta un risparmio energetico, e una produzione di energia che diminuisca progressivamente l'utilizzo di combustibili fossili. Molte ricerche in campo chimico sono in corso per lo sfruttamento di fonti di energia rinnovabile, in particolare quella della radiazione solare, mediante nuovi dispositivi materiali che possano aumentare l'efficienza di conversione rispetto alle soluzioni già in commercio, o possano essere costituiti da composti organici, anch'essi rinnovabili. Così come si sta rivelando determinante, per poter sopperire alle fluttuazioni delle sorgenti solare o eolica, la ricerca chimica mirata alla messa a punto di nuovi dispositivi atti all'immagazzinamento di energia elettrica.

Conclusioni e raccomandazioni

La **Società Chimica Italiana** possiede al suo interno riconosciute competenze ed esperienze, adeguate a studiare la dinamica e gli effetti dei cambiamenti climatici già in corso a livello globale e le possibili azioni di mitigazione e adattamento. Consapevole del ruolo importante che svolge all'interno della società civile italiana, riafferma con forza l'esigenza di intraprendere un percorso di strutturale ripensamento dei processi produttivi, che vada nella direzione di un **abbattimento delle emissioni di gas climalteranti**.

In questa prospettiva, invita i decisori politici a dare rapida attuazione agli impegni assunti alla recente Conferenza di Parigi, accelerando in particolare la **transizione verso le fonti di energia rinnovabili e una maggiore efficienza energetica, svincolandosi progressivamente dall'utilizzo dei combustibili fossili**.

A tale scopo, **offre la propria disponibilità**, oltre alle competenze scientifiche e tecnologiche multidisciplinari negli ambiti sinteticamente richiamati in questo documento, affinché il nostro Paese possa distinguersi nel perseguire obiettivi sostanziali di sostenibilità e si impegni concretamente per garantire un avvenire migliore alla generazione presente e a quelle future.

⁴ Federchimica, "Responsible Care. 21° Rapporto Annuale", 2015: http://www.federchimica.it/docs/default-source/responsible-care/rc_2015-navigabile.pdf.

⁵ ISPRA, "Emissioni nazionali di gas serra", 2015: http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/rapporti/Rapporto_220_2015.pdf

Plenary Lectures

Senza una 'Nuova Chimica' non c'è sostenibilità

Walter Ganapini

Direttore Generale Arpa Umbria

1) Il contesto

Papa Francesco apre l'Enciclica citando i versi del Cantico di S. Francesco « Laudato si', mi' Signore, per sora nostra matre Terra, la quale ne sustenta et governa, et produce diversi fructi con coloriti flori et herba », per poi entrare immediatamente 'in medias res': "Questa sorella protesta per il male che le provochiamo, a causa dell'uso irresponsabile e dell'abuso dei beni che Dio ha posto in lei. Siamo cresciuti pensando che eravamo suoi proprietari e dominatori, autorizzati a saccheggiarla. La violenza che c'è nel cuore umano ferito dal peccato si manifesta anche nei sintomi di malattia che avvertiamo nel suolo, nell'acqua, nell'aria e negli esseri viventi. Per questo, fra i poveri più abbandonati e maltrattati, c'è la nostra oppressa e devastata terra, che « geme e soffre le doglie del parto » (Rm 8,22). Dimentichiamo che noi stessi siamo terra (cfr Gen 2,7). Il nostro stesso corpo è costituito dagli elementi del pianeta, la sua aria è quella che ci dà il respiro e la sua acqua ci vivifica e ristora".

Ci deve preoccupare l'assetto del mondo in cui viviamo, dove una finanza dissennata distrugge persone, valori, risorse naturali e culturali, al punto che 63 famiglie detengono una ricchezza pari a quella di 3,5 miliardi di persone, metà della Umanità. Arretrano diritti figli di decenni di lotte ed impegno, aumentano criminalmente le diseguaglianze; l'accesso a risorse basiche quali acqua e cibo viene negato a miliardi di persone. E' di fatto ormai vacua nozione quella di Democrazia. Dopo ventennali guerre finanziarie epocali, con la Terra 'fallita' circondata da una nuvola di 'derivati tossici' pari a 10 volte il PIL globale (più di 750.000 miliardi di \$ contro 76.000 di PIL), ora siamo alle guerre guerreggiate a macchia di leopardo, ormai sempre per il controllo di risorse energetiche, minerarie ed alimentari 'strategiche' per la sempre più ristretta cerchia neofeudale dei potenti.

Va focalizzato il contesto di una società complessa, assillata dall'incertezza che mette in crisi la presunta linearità dei nessi causali governanti sia fenomeni ambientali che relazioni tra organismi umani, biologici e sociali e da una cultura finalizzata a massimizzare consumi e profitti, a scapito della larga maggioranza dell'Umanità. Già dalla 'Primavera silenziosa' di Rachel Carson (metà '60) in poi si sarebbe dovuto percepire come l'esito più preoccupante delle attività antropiche impattanti sui sistemi naturali avrebbe potuto essere un cambiamento climatico causato dal riscaldamento globale che, oltre a modificare i sistemi naturali (circolazione oceanica; livello del mare; ciclo dell'acqua; ciclo del Carbonio e dei nutrienti; qualità dell'aria; produttività e struttura degli ecosistemi naturali; produttività delle terre agricole, praterie e foreste; distribuzione geografica, comportamento, abbondanza e sopravvivenza di specie animali e vegetali), avrebbe modificato frequenza ed intensità di fenomeni estremi (ondate di caldo e di freddo, siccità, alluvioni) tale da generare, ove non mitigati da cambiamenti negli stili di vita, conseguenze pesanti, anche sanitarie, sugli insediamenti umani.

Colpisce constatare come poche voci venissero dalla scienza a denunciare la sottovalutazione del bio-accumulo di inquinanti emessi da attività antropiche e dispersi per diluizione in acque, aria, suolo e da lì riconcentrati nelle catene alimentari il cui terminale è l'uomo (es.: Morbo di Minamata). Colpisce la protervia con cui si fu sordi ai segnali del Club di Roma di Aurelio Peccei poi guidato da Umberto Colombo, a partire dal rapporto 'Limits to the Growth', scritto a inizi '70 dai coniugi Meadows (MIT), titolato in italiano "I limiti dello sviluppo" (quasi che l'unico 'sviluppo' dovesse identificarsi nella 'crescita'). Colpisce verificare l'indifferenza verso gli 'early warnings' di persone e comunità, tradottisi poi in 'late lessons' spesso macchiate da sofferenze ed alti costi anche

economici, mentre lungo fu il percorso tra il rivendicare la priorità 'Prevenzione' e l'affermazione del 'Principio di Precauzione' .

In Italia i primi contributi conoscitivi ('70) nel merito di cicli produttivi, materie prime, additivi, sia come esposizione professionale ad agenti inquinanti che come impatti sull'ambiente vennero dalla Medicina del Lavoro di Benedetto Terracini e dagli studi biometrici di Giulio Maccacaro .

Già per i nativi d'America "noi abbiamo ricevuto la Terra in prestito dai nostri figli", ma difficile è risultato diffondere tale consapevolezza in una 'società dei consumi' identificata da Giorgio Nebbia come 'società dei rifiuti' per arrivare, con il 'Rapporto Bruntland', alla definizione di 'Sostenibilità'.

Oggi sappiamo, anche alla luce degli 'Accordi di Parigi 2015' venuti quasi un quarto di secolo dopo l'Earth Summit di Rio '92 da cui emersero la Convenzione sul Clima ed i mai applicati 'Protocolli di Kyoto', che dobbiamo sviluppare nuove modalità di produzione e consumo, nuovi modelli e stili di vita capaci di assicurare a tutta l'Umanità condizioni di vita accettabili in logica di equità intra- ed inter-generazionale, base di ogni ragionamento sulla sostenibilità. Ciò si ottiene incrementando l'efficienza nell'uso delle risorse limitate di cui disponiamo ("fare di più con meno"), puntando al "disaccoppiamento" tra qualità della produzione di beni e correlata quantità di risorse consumate, minimizzando il ricorso a fonti energetiche fossili la cui combustione genera i gas serra che portano al riscaldamento globale studiato da Sherwood Rowlands, Nobel per la Chimica '76. Ci deve guidare l'etica della convivenza, non la logica del dominio sulle altre persone come sulla natura: di qui la necessità di una adesione convinta all'approccio partecipativo alle nuove scelte di sviluppo, la cui preconditione necessaria è un lavoro culturale con gli attori sociali ed economici, di informazione ed educazione democratica al 'valore ambiente/casa di tutti' ed all'approccio globale di prevenzione come base di politiche industriali e territoriali fondate sulla citata scala di valori .

- Da Green Economy ..
- e Blue Economy ..
- all'Economia Circolare
- Dalle Chimiche primaria e fine ..
- alla Green Chemistry ..
- alla Chimica del controllo e del risanamento ambientali ..
- fino alla Chimica delle Cleaner Technologies per Cleaner Products ..
- o Smart Products per Smart Citizens che vogliono una Smarter Planet

L'alleanza scienza, tecnologie e arti per un nuovo Rinascimento

Daniele Malfitana
Direttore IBAM-CNR

Environmental cycling of persistent organic pollutants – long-range transports and atmosphere-surface exchange

Gerhard Lammel

Max-Planck-Institut für Chemie

Large-scale distribution and fate of contaminants result from the combined effects of the substance's physicochemical properties and environmental features variable in space and time, such as winds, ocean currents, deposition to and volatilisation from seawater, vegetation and soil surfaces, and substance degradation kinetics. Model simulations allow to assess the significance of individual processes and geospheric features, large scale budgeting and the quantification of persistence and long-range transport potential. Field experiments can quantify local trace substance fluxes and lifetimes.

A comprehensive multicompartmental model is used to study global-scale and long term chemodynamics of anthropogenic organic substances in the Earth system. Model components are atmosphere and ocean general circulation models, which include dynamic sub-models for atmospheric aerosols and the marine biogeochemistry, two-dimensional surface compartments (topsoil, vegetation surfaces, ice, and temporal snow cover) and intercompartmental mass exchange process parameterisations. Air-sea and air-soil exchange of pollutants are experimentally studied in receptor areas i.e., far from primary sources, using gradient and micrometeorological techniques. Exposure to PCBs and DDT is found transient everywhere and hardly anywhere in steady state. Meridional migration patterns, vertical profiles and other features of the evolution of environmental exposure are presented and discussed. Under reduced primary emissions and far from source areas, the direction of air-sea and air-soil exchanges has been changing. These processes are highlighted for central Europe, the Mediterranean, the global ocean and the Arctic.

New analytical approaches to the study of cultural heritage

Maria Teresa Domenech Carbo

UnivPolitecn Valencia

Since the first reported technical examinations of cultural artefacts conducted in the late 18th century, analytical techniques applied in archaeometry and conservation science have constantly grown. Classical methods and advanced instrumental techniques are applied nowadays in multi-technique analytical strategies in order to gain information on chemical composition, alteration processes, manufacture technique, dating or authentication of objects. The present contribution illustrates the current analytical trends with three case studies: 1) An authentication case study: Antonio Palomino vs. Vicente Guillo paintings in the vaulted ceiling of the Sant Joan del Mercat church (Valencia, Spain), 2) Dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles methodology and 3) New Insights into the Maya Blue Technology.

Relazioni orali

Caratterizzazione e valutazione di fenomeni di contaminazione ambientale (acqua, aria, suolo, biota)

Caratterizzazione chimica e nutrizionale dei mitili allevati nei mari di Taranto per lo sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile

C. Annicchiarico, F. Biandolino, M. Calò, N. Cardellicchio, A. Di Leo, A. Fedele, S. Giandomenico, I. Parlapiano, G. Portacci, E. Prato, L. Spada
lucia.spada@iamc.cnr.it

CNR – Istituto per L'Ambiente Marino Costiero, UOS di Taranto, Via Roma 3, 74123 Taranto

1. Introduzione

Il progetto SMMIET (Sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile tarantina, finanziato dal MIPAAF (Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali) ha avuto come obiettivo quello di incentivare pratiche produttive sostenibili ed ecocompatibili, finalizzate ad una corretta gestione, conservazione e valorizzazione delle risorse marine. Nell'ambito del progetto, il presente studio ha avuto come obiettivo quello di valutare sia la qualità delle aree adibite a molluschicoltura sia le caratteristiche chimiche e nutrizionali dei mitili. I risultati ottenuti dalle analisi condotte su acque, sedimenti e organismi sono stati valutati dal punto di vista ecotossicologico e confrontati con le vigenti normative Nazionali e Comunitarie. Le indagini hanno riguardato 10 stazioni di allevamento, 5 nel Mar Piccolo II Seno e 5 nel Mar Grande di Taranto (Fig. 1).



Fig. 1 – Stazioni di campionamento dei molluschi bivalvi e dei sedimenti presso gli impianti di allevamento

2. Risultati e discussione

Dall'analisi dei parametri chimico-fisici, si è evidenziato che le acque del Mar Piccolo presentano valori salinità inferiori rispetto a quelle del Mar Grande a causa dell'apporto di acque dolci provenienti da sorgenti sottomarine (citri). Differenze di salinità si sono riscontrate anche tra le acque superficiali e le acque di fondo con valori che oscillano dal 34.2 al 37.8 ‰. Si è riscontrato un buon livello di ossigenazione in superficie specialmente nel II Seno del Mar Piccolo dove nel complesso le concentrazioni di nutrienti al fondo sono risultate superiori rispetto alla superficie. Relativamente ai sedimenti, le analisi dei metalli pesanti hanno confermato maggiori concentrazioni di mercurio, piombo, cadmio, rame e zinco nel II Seno del Mar Piccolo rispetto

all'area del Mar Grande, in accordo con indagini effettuate in precedenza. Dall'analisi di inquinanti organici quali gli IPA, i risultati ottenuti sono al di sotto dei valori di intervento ISPRA, pur essendo più elevati nella stazione 5. In tale sito è stata riscontrata anche la più alta concentrazione di idrocarburi C>12. Il Mar Piccolo II Seno è risultato maggiormente interessato dalla contaminazione da pesticidi organoclorurati, a causa della presenza di corsi d'acqua superficiali e dei citri che apportano inquinanti di origine terrigena. Tra i metaboliti del DDT, il *p,p'* DDE è stato il composto maggiormente presente. Dall'analisi dei composti organostannici, valutati come somma di TBT, DBT e MBT, superamenti dei limiti ISPRA si sono riscontrati in quattro stazioni del II Seno ed in una stazione del Mar Grande. La somma dei PCB totali ha superato solo nella stazione 1 del II Seno il limite ISPRA.

Dalle indagini effettuate sui mitili si sono osservati valori di metalli pesanti e IPA al di sotto dei limiti previsti del Regolamento CE 1881/2006 [1], relativamente alla commercializzazione dei molluschi bivalvi. Concentrazioni di pesticidi clorurati non determinabili si sono riscontrate in tutti i campioni analizzati ad eccezione della stazione 1 che ha mostrato concentrazioni apprezzabili di *o,p'* DDT e *p,p'* DDD, valori comunque sempre al di sotto del limite di legge. L'isomero *p,p'* DDE è risultato essere presente in tutti i campioni di mitili analizzati. I dati ottenuti dall'analisi dei PCB dimostrano livelli inferiori ai limiti previsti dal Regolamento CE n. 1259/2011 [2]. Il PCB 153 è risultato essere il congenere presente in concentrazione maggiore con una percentuale compresa tra 38 e 51 % rispetto al totale dei congeneri esaminati. L'analisi di parametri nutrizionali (proteine, acidi grassi, etc.) ha confermato la buona qualità dei mitili che presentano un buon profilo lipidico, basso contenuto di colesterolo e una preziosa fonte di proteine.

3. Conclusione

Lo studio condotto ha evidenziato alcune criticità delle aree marino costiere dei Mari di Taranto. Nonostante un certo livello di inquinamento dei sedimenti delle aree analizzate, i risultati delle indagini condotte sui molluschi bivalvi non hanno mostrato superamenti dei limiti imposti dalle vigenti normative nazionali e comunitarie per la commercializzazione dei molluschi. Le analisi di tipo "nutrizionale" hanno confermato la qualità dei mitili come alimento. Il continuo monitoraggio dei molluschi, associato a tracciabilità e introduzione del "marchio di qualità" potrebbero rilanciare un settore così importante per l'economia tarantina.

Bibliografia

- [1] Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 (GUCE 20-12-2006) che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.
- [2] Regolamento (CE) n. 1259/2011 della Commissione del 2 dicembre 2011 (GUCE 03-12-2004) che modifica il regolamento (CE) n. 1881/2006 per quanto riguarda i tenori massimi per i PCB diossina-simili e i PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.

Nitration of Pollen Aeroallergens by Nitrate Ion in Conditions Simulating the Liquid Water Phase of Atmospheric Particles.

Alessandra Ghiani¹, Maurizio Bruschi¹, Sandra Citterio¹, Ezio Bolzacchini¹, Luca Ferrero¹,
Giorgia Sangiorgi¹, Riccardo Asero², Maria Grazia Perrone¹ grazia.perrone@unimib.it

¹Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e Scienze della Terra, Università di Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italia

²Ambulatorio di Allergologia, Clinica San Carlo, Paderno Dugnano, Milan, Italy

1. Introduction

Pollen aeroallergens are present in atmospheric particulate matter (PM) where they can be found in coarse biological particles such as pollen grains (aerodynamic diameter $d_{ac} > 10 \mu\text{m}$), as well as fragments in the finest respirable particles (PM_{2.5}; $d_{ac} < 2.5 \mu\text{m}$). Possible chemical transformations of pollen allergenic proteins in atmospheric PM is thought to be very important to explain the observed increase of allergic pathologies in urban environments associated to high concentrations of atmospheric pollutants and PM (D' Amato et al., 2007).

Among the various chemical modifications that allergenic proteins may undergo in the atmosphere, the nitration of the aromatic ring of the amino-acid tyrosine (yielding to 3-nitrotyrosine) has been proposed to be very relevant in allergic pathologies due to the potential enhancement of the allergenicity of such nitrated proteins (Gruijthuijsen et al., 2006). Previous studies investigated protein nitration by atmospheric gaseous pollutants such as nitrogen dioxide and ozone (Shiraiwa et al., 2012). However, protein nitration in the bulk PM phase due to the reaction of proteins with nitrate ions contained in PM has never been investigated so far.

2. Materials and methods

We have carried out a batch study to investigate if protein nitration can occur in the presence of nitrate ion, under the characteristic pH and concentration conditions that really occurs in the liquid water phase of atmospheric particles. Nitrate concentration and pH of the liquid particles at the deliquescence point, and in more diluted conditions simulating the evolution into fog/cloud droplets, were estimated by model simulations (Extended Aerosol Inorganic Model, E-AIM) (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>) based on experimental measures of the chemical composition of PM_{2.5} and meteorological parameters (temperature, RH) in a typical urban site. Experiments have been carried out on the Bovine serum albumin (BSA) protein, a well-defined model protein commonly used in laboratory experiments, and the recombinant *Phleum pratense* allergen (Phl p 2), a major timothy grass (*Phleum pratense*) pollen allergen, both in darkness and under UV-A light exposure (range 4-90 W m⁻²) to take into account thermal and/or photochemical nitration processes. The degree of protein nitration in the acidic nitrate solutions has been determined by a biochemical test (Slot Blot Analysis), and modifications in the Phl p 2 allergenicity after treatment with nitrate solutions have been evaluated by immunoblot analyses using sera from grass-allergic patients. The overview of experimental design is shown in Figure 1.

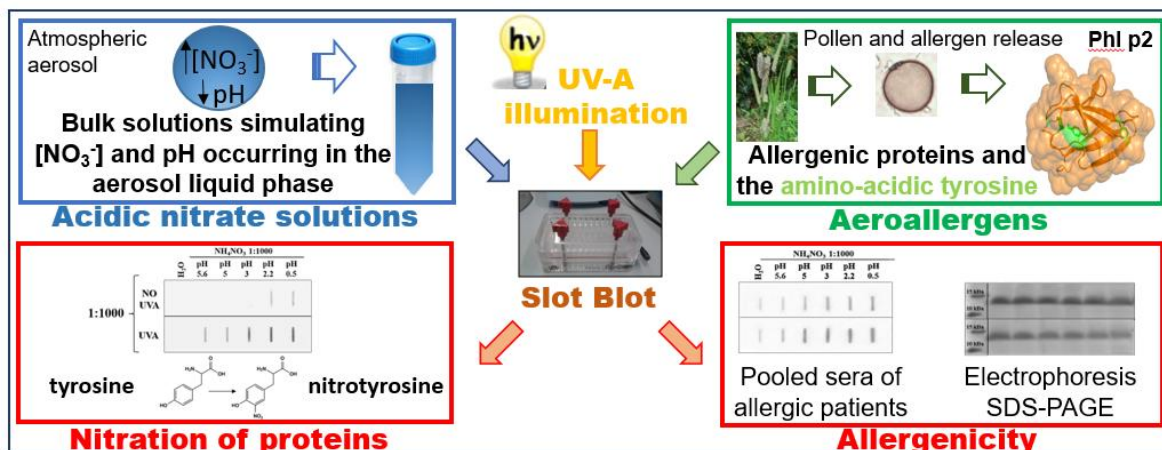


Figure 1. Overview of experimental design: protein nitration in bulk solutions and allergenicity.

2. Results and discussion

Experimental results in bulk solutions showed that protein nitration can occur in acidic nitrate solutions in the darkness only at very low pH (pH < 3 for BSA; pH < 2.2 for Phl p 2), but not in high concentrated nitrate solutions (13.3mol kg^{-1}) close to saturation. We supposed that protein hydration might be too limited in the nitrate solutions close to saturation, whereas it has been observed that protein hydration is necessary so that nitration reaction can occur (Shiraiwa et al., 2012).

Protein nitration was much more relevant under UV-A light exposure, where it was observed for both diluted and concentrated nitrate solutions, in the pH range 5.6-0.5, due to a photoligation mechanism greatly strengthened by low pH. The maximum light exposure condition tested in laboratory (90 W m^{-2}) is representative of the UV-A irradiation in the atmosphere in a summer sunny day, but nitration has also been observed by using a low (4 W m^{-2}) irradiance.

We found that nitration occurring in the acidic nitrate solutions enhance protein allergenicity modifying its immunological properties. However, very acidic pH and UV-A irradiation seemed to cause protein degradation, which, on the contrary, can lead to a decrease in the allergenic response.

3. Conclusion

Our experimental results add new knowledge about allergenic protein nitration in the bulk liquid water phase of atmospheric particles induced by the nitrate ion at acidic pH, an aspect that has never been investigated before. Further studies will be needed to fully understand both protein nitration and protein degradation in air, and how they can combine in altering the allergic response to the allergenic protein present in the atmospheric environment.

Bibliografia

D'Amato, G., et al., 2007. *Allergenic pollen and pollen allergy in Europe*. *Allergy*, 62(9), 976-990

Gruijthuijsen, Y.K., et al., 2006. *Nitration enhances the allergenic potential of proteins*. *Int. Arch. Allergy Immunol.*, 141, 265-275

Shiraiwa, M., et al., 2012. *Multiphase chemical kinetics of the nitration of aerosolized protein by ozone and nitrogen dioxide*. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6672-6680

Particolato carbonioso ed aerosol organico secondario in un sito rurale della provincia di Brindisi

Barbara Introna¹ barbara.introna@unisalento.it, Alessandra Genga¹, Cosimino Malitesta¹, Maria Siciliano¹, Tiziana Siciliano¹, Aldo Giove², Silvana Iacobellis²,

¹Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche ed Ambientali, Università del Salento, Lecce, Puglia, 73100, Italy

²Enel Ingegneria e Ricerca S.p.A., Tuturano - Brindisi, 72020, Italy

1. Introduzione

Nel presente studio si è analizzata la frazione carboniosa, costituita dal Carbonio Organico (OC) e dal Carbonio Elementare (EC), presente nel particolato atmosferico (PM10 e PM2.5), campionato in un sito rurale della Provincia di Brindisi nel periodo di Settembre-Ottobre 2015. L'obiettivo è stato quello di caratterizzare le componenti carboniose del particolato, per poterne distinguere l'origine primaria o secondaria. Il monitoraggio della frazione di PM10 è stato effettuato campionando ogni 24 ore, mentre la frazione PM2.5 è stata campionata sia ogni 24 ore che 6 ore. Inoltre, si sono studiate le correlazioni con i parametri meteorologici (temperatura, direzione e velocità del vento) caratterizzanti il periodo di campionamento. Si è proceduto anche con un confronto con i dati riportati in letteratura del rapporto OC/EC in diversi luoghi diversi periodi dell'anno. Infine, si è effettuata una valutazione statistica dei risultati ottenuti.

2. Risultati e discussione

Il campionamento di PM10 e PM2.5 in un sito rurale nella provincia di Brindisi si è tenuto nel periodo dal 17 Settembre 2015 al 20 Ottobre 2015. Sono stati rilevati campioni con una concentrazione media di PM10 pari a $23 \mu\text{g m}^{-3}$ e di PM2.5 pari a $11 \mu\text{g m}^{-3}$, valori che rientrano nei ranges previsti dalla normativa vigente (EU-Direttiva 2008/50/CE). Confrontando i dati ottenuti con quelli misurati in diversi siti della regione Puglia [1], si osserva che essi rientrano nell'intervallo di valori previsto per un sito di background ($5.9-78.8 \mu\text{g m}^{-3}$) ed inoltre sono in accordo con i dati europei [2]. Le concentrazioni di PM10 e PM2.5 risultano inversamente correlate alla velocità del vento. Ciò è dovuto, probabilmente, all'assenza di particolari sorgenti emmissive, con conseguente effetto di diluizione del vento e dispersione delle polveri. In alcuni giorni di campionamento si è notato che le concentrazioni di PM10 hanno superato la soglia di concentrazione di $40 \mu\text{g m}^{-3}$ prevista dalla normativa. Si è osservato un accordo tra i valori misurati ed i dati rilevati dalle centraline Arpa sulle altre province pugliesi (www.arpa.puglia.it/web/guest/progtarantosalento). Da ciò emerge che nelle date interessate vi è stato un fenomeno in atmosfera che ha interessato l'intera regione, non dovuto a sorgenti locali. L'ipotesi che in alcuni giorni di campionamento i superamenti potessero essere causati da fenomeni di Saharan Dust è stata confermata dall'analisi delle mappe (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/BSC-DREAM/>) ed all'osservazione delle back trajectories (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). Le stime delle concentrazioni medie, ottenute per l'intero periodo di campionamento per il PM10 e per il PM2.5, sono rispettivamente per l'OC $3 \pm 3 \mu\text{g m}^{-3}$ e $2.3 \pm 1.9 \mu\text{g m}^{-3}$, per l'EC $0.27 \pm 0.13 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0.24 \pm 0.12 \mu\text{g m}^{-3}$, per il TC $4 \pm 3 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3 \pm 2 \mu\text{g m}^{-3}$ e per il rapporto medio OC/EC 11 ± 5 e 9 ± 4 . Considerando la distribuzione in massa dell'OC e dell'EC, le due componenti hanno caratterizzato il PM10 per il 14% e per il 1.4% rispettivamente, ed il PM2.5 per il 19% e il 2.4% rispettivamente, per cui l'OC ha dato il maggior contributo al carbonio totale. È evidente che la distribuzione della componente organica prevale nella frazione *fine* dove è concentrata per il 70% in OC e l'89% in EC mentre nella frazione *coarse* è concentrata per il 30% in OC e l'11% in EC (Figura 1).

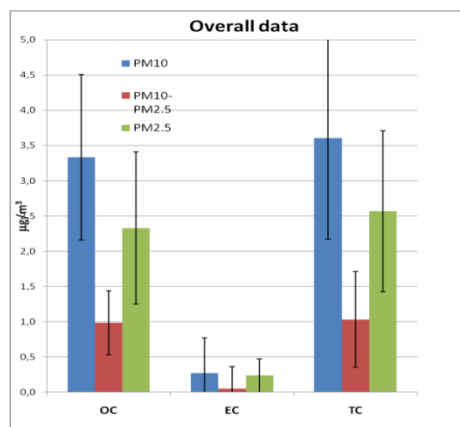


Fig. 1 – Distribuzione in massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) del Carbonio Organico (OC), del Carbonio Elementare (EC) e del Carbonio Totale (TC) nel PM 10, nel PM 10-2.5 e nel PM2.5

Attraverso il rapporto minimo di OC/EC si è proceduto alla stima del carbonio organico di origine secondaria. Si è osservato che il carbonio organico di origine primaria sia essenzialmente *fine* mentre il secondario abbia una distribuzione con una percentuale di 65% in *fine* e 35% *coarse*. Si è successivamente valutata la variazione di andamento delle frazioni carboniose ogni 6 ore. La concentrazione di OC sembra aumentare nelle ore notturne e diminuire durante il giorno, mentre l'EC risulta essere maggiore nelle prime ore del mattino. Infine, si è proceduto con una valutazione statistica dei dati, effettuando l'Analisi delle Componenti Principali e l'Analisi di Cluster di tipo non gerarchico, al fine di evidenziare similitudini composizionali fra i campioni di PM2.5 campionati ogni 6 ore. Da ciò si evince che nei giorni in cui si è verificato il fenomeno di Saharan Dust vi sia una differenza rispetto ai restanti giorni, sulla base di un contributo legato principalmente alla frazione meno volatile e meno ossidabile del carbonio organico.

3. Conclusione

Nel presente studio si è effettuato un campionamento sul particolato carbonioso ed aerosol organico secondario in un sito rurale della provincia di Brindisi. I valori ottenuti sono stati confrontati sia con quelli dell'intera regione Puglia, che con quelli riportati in letteratura a livello europeo. E' stato evidenziato che le concentrazioni del particolato possono dipendere da diversi fattori, quali quelli meteorologici, le sorgenti locali e il trasporto a lungo raggio di aerosol. Si è proceduto anche con l'analisi dei dati di campionamento ogni 6 ore, ed infine con un trattamento statistico dei dati. Sviluppi futuri riguardano la speciazione dei composti organici e la loro evoluzione temporale. E' necessario, inoltre, allargare la caratterizzazione chimica del PM al fine di studiare le sorgenti emissive che insistono sul sito.

Bibliografia

- [1] Contini D., Cesari D., Donateo A., Chirizzi D., Belosi F. (2014) Characterization of PM10 and PM2.5 and Their Metals Content in Different Typologies of Sites in South-Eastern Italy, *Atmosphere* 5, 435-453.
- [2] Putaud, J.P.; Van Dingenen, R.; Alastuey, A.; Bauer, H.; Birmili, W.; Cyrys, J.; Flentje, H.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hansson, H.C. (2010) European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban and kerbside sites across Europe., *Atmos. Environ.* 44, 1308-1320.
- [3] C. Pio, M. Cerqueira, R.M. Harrison, T. Nunes, F. Mirante, C. Alves, C. Oliveira, A. Sanches de la Campa, B. Artinano, M. Matos (2011) OC/EC ratio observed in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos Environ* 45, 6121-6132.

Un hotspot e diffusione della contaminazione a Trieste: qualità dell'aria, deposimetria e composizione dei suoli

Pierluigi Barbieri¹, Sabina Licen¹, Arianna Tolloi¹, Sara Briguglio¹, Gianpiero Barbieri², Paolo Plossi³, Franco Sturzi⁴

¹DSCF- Università degli Studi di Trieste, via Giorgieri, 1 Trieste

²ARCOSolutions srl – spinoff del DSCF, via Giorgieri, 1 Trieste

³Provincia di Trieste, via Sant'Anastasio, 3 Trieste

⁴ARPA-FVG via Cairoli 14 Palmanova (UD)

La valutazione della contaminazione ambientale associata a emissioni in atmosfera da un impianto industriale situato in un rione della città di Trieste, si è finora appoggiata principalmente sull'esame di concentrazioni medie annuali e sulla frequenza dei superamenti di parametri rilevati da stazioni istituzionali di monitoraggio, nonché su dati deposimetrici [1] e sullo studio di gradienti di concentrazioni di inquinanti aerodispersi [2]. L'elaborazione di un modello concettuale sulla dispersione degli inquinanti e sulla valutazione dello stato dell'ambiente ha recentemente portato l'attenzione alla composizione chimica dei suoli, considerando aree pubbliche anche relativamente lontane dalla sorgente industriale. Le evidenze raccolte [3] e gli approfondimenti in corso mostrano un articolato ed inatteso quadro di contaminazione ambientale stratificata ed articolata in ambito urbano, che richiede un approccio gestionale che non può appoggiare sul solo approccio "command and control", ma che deve far leva anche su efficace comunicazione ambientale e su indicazioni preventive comportamentali per minimizzare i rischi di esposizione ai contaminanti.

Bibliografia

[1] ARPA-FVG,

2016 http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/ufficio_stampa/allegati/Puntuale_TS_servola_2015_31mar2016_dd16mag2016.pdf

[2] Licen S, Tolloi A, Briguglio S, Piazzalunga A, Adami G, Barbieri P. "Small scale spatial gradients of outdoor and indoor benzene in proximity of an integrated steel plant." *Sci Total Environ.* 2016 May 15;553:524-31

[3] Comune di Trieste, 2016

http://documenti.comune.trieste.it/foto-comunicati/OS%2031_5_16-1.pdf

Deposizione di traccianti aerosolici su superfici verticali in esperimento controllato

Pierina Ielpo,^{1,2} p.ielpo@isac.cnr.it, piera.ielpo@ba.irsra.cnr.it, Alessandra Genga³, Livia Giotta³, Maria Siciliano³, Francesca Di Nicola³, Maria Lisa Vincenti³, Patrick Conry⁴, Riccardo Buccolieri³, Tiziana Siciliano³, Ludovico Valli³, Harindra J. S. Fernando⁴, Silvana Di Sabatino⁵

¹Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Italy

²Istituto di Ricerca sulle Acque - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bari, Italy

³Università del Salento, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche ed Ambientali, Lecce, Italy

⁴University of Notre Dame, Environmental Fluid Dynamics Laboratories, Notre Dame, IN, USA

⁵Università di Bologna, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, Bologna, Italy

1. Introduzione

Il destino delle particelle solide in atmosfera è di fondamentale importanza per l'implementazione di modelli previsionali della qualità dell'aria. Una significativa porzione delle particelle in atmosfera vengono depositate su superfici solide e per questi motivi i processi di deposizione rappresentano un serbatoio chiave nel budget aerosolico. Le superfici verticali, ovvero quelle prevalenti in ambiente urbano, sono particolarmente importanti per i modelli di dispersione urbana. Il deterioramento delle stesse ad opera della deposizione degli aerosol è un aspetto cruciale per le municipalità sia da un punto di vista economico che culturale. La deposizione secca è generalmente rappresentata mediante la velocità di deposizione che quantifica il trasferimento delle particelle dall'atmosfera alla superficie solida. La velocità di deposizione (v_d) è definita come:

$$v_d = -\frac{J}{C_\infty}$$

Numerosi fattori possono influenzare la velocità di deposizione, come ad esempio la dimensione della particella, la rugosità della superficie, la diffusività turbolenta, le forze gravitazionali, le forze termoforetiche ed i moti Browniani. Poiché la velocità di deposizione può variare approssimativamente da 10^{-5} a 10^{-1} m s⁻¹ (Guha, 2008), la conoscenza della velocità di deposizione accurata in funzione delle condizioni ambientali di background è necessaria tanto per il modelling quanto per il design della qualità dell'aria. Questo lavoro descrive un esperimento in campo semi controllato al fine di studiare la deposizione secca in ambiente urbano.

2. Set up sperimentale ed analisi

L'esperimento è stato condotto nel campus dell'Università del Salento dal 25 al 27 Ottobre 2014. L'area scelta era compresa tra due costruzioni universitarie formanti un canyon urbano. Una piccola parete situata tra queste due costruzioni e parallela all'asse del canyon è stata scelta come area focus per l'esperimento. Quattro test di emissione di aerosol della durata di 1 ora ciascuno sono stati condotti usando un generatore di aerosol (TechSistemas, France) operante con una soluzione di fluoresceina (tracciante). Durante ogni test un pannello era appeso al muro con campioni (10x10cm) dei seguenti materiali: vetro autopulente (AG), vetro standard (SG), marmo (M), ceramica (C) e pietra leccese (L) che sono stati selezionati per le loro speciali applicazioni in ambito edilizio e per la conservazione dei beni culturali. 12 campioni di ciascun materiale sono stati affissi su ciascun pannello. Durante l'esperimento sono stati usati 3 campionatori di particolato a basso volume (Tecora, Italy; Zambelli, Italy) con filtri in teflon da 47 mm posti a diversa distanza dal pannello, al fine di monitorare la concentrazione di fluoresceina aerodispersa. Strumenti meteorologici sono stati settati per misurare il flusso di turbolenza quando esso passa attraverso il canyon. In particolare sono stati usati 3 anemometri sonici (3 Gill Instruments R3-50's, 1 Gill Instruments WindMaster, and 1 Campbell Scientific CSAT3), due sensori di temperatura ed una fotocamera a raggi infrarossi.

Le concentrazioni di fluoresceina depositata sulle piastrelle dei vari materiali e sui filtri in teflon sono state determinate per via spettrofluorimetrica (Jobin Yvon-Horiba Fluorolog) in seguito ad estrazione della stessa mediante una soluzione acquosa di NH₃ (pH 11). Dai valori di concentrazione di fluoresceina sui campioni e da quelle sui filtri sono state ottenute le velocità di deposizione mediante la formula sopra citata.

3. Conclusioni

L'analisi ha mostrato che la velocità di deposizione è dipendente da diversi parametri come il galleggiamento, la velocità e direzione del vento e la turbolenza. In particolare quando la velocità del vento era parallela o puntava contro (test 1, 2 e 4) il pannello, la velocità di deposizione era prevalentemente dell'ordine di 10^{-3} 10^{-4} m/s. Come discusso in Conry et al (2016) ed in Di Nicola et al (2016) ciò è dovuto alle condizioni di galleggiamento vicino al pannello e quindi alla forza termoforetica ad esso associata. Basse velocità di deposizione furono invece trovate durante il test 3 quando la direzione del vento era opposta al pannello. In merito alle proprietà dei materiali, il test 1 ha mostrato le maggiori differenze essendo il pannello non irradiato a causa di condizioni meteo nuvolose, con i vetri che hanno mostrato le velocità di deposizione più elevate. Negli altri test (condizioni di sole e riscaldamento del pannello) il comportamento qualitativo dei materiali in termini di velocità di deposizione era simile, cioè il marmo ha mostrato velocità di deposizione più grandi rispetto ai vetri, seguiti dalla ceramica ed infine dalla pietra leccese. Questo suggerisce che, sotto condizioni di riscaldamento, la velocità di deposizione può essere considerata piuttosto indipendente dalle proprietà del materiale.

Gli autori ringraziano D. Corsini e S. Francioso (Servizio Ambiente della Provincia di Lecce) e D. Manigrassi (A.E.R. Counsulting s.r.l.) per il supporto tecnico dato a questa attività di ricerca.

Bibliografia

Guha, A., 2008: Transport and Deposition of Particles in Turbulent and Laminar Flow. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 40, pp. 311-341.

P. Conry, S. Di Sabatino, F. Di Nicola, M.L. Vincenti, R. Buccolieri, P. Ielpo, L. Giotta, A. Genga, L. Valli, G. Rispoli and H.J.S. Fernando: Dry Deposition onto Vertical Surfaces in the Urban Environment, 17th *International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes*, Budapest, Hungary, European Association for the Sciences of Air Pollution, 9-12 May 2016.

Di Nicola F., Vincenti M.L., Conry P., Buccolieri R., Ielpo P., Genga A., Giotta L., Fernando H.J.S., Di Sabatino S., 2016. Dry deposition onto vertical surfaces in the urban environment. *Proc. 17th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes*, Budapest (Hungary), 9-12 May 2016.

Saharan dust impact on PM10 e PM1 over a site in South Italy

*Alessandra Genga*¹ alessandra.genga@unisalento.it, *Maria Siciliano*¹, *Tiziana Siciliano*², *Fabio Paladini*³, *Maria Rita Perrone*³

¹*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche e Ambientali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

²*Dipartimento di Beni Culturali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

³*Dipartimento di Matematica e Fisica, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

1. Introduction

Desert dust represents a large fraction of the naturally occurring tropospheric particles. It is made of particles having diameters up to several microns and, therefore, it is able to scatter and absorb both the solar and terrestrial radiation affecting the Earth–atmosphere energy balance, besides leading to adverse health effects. Large amounts of desert dust are transported every year across North Africa and the Mediterranean to Europe. Desert dust particles are commonly lifted to high altitudes above the ground level before being transported over long distances. Therefore, they may remain trapped in the upper troposphere without affecting the surface, if they do not penetrate inside the planetary boundary layer.

Integrating nephelometers are currently used to characterize the aerosol scattering properties. Nephelometer measurements combined with simultaneous PM10 and PM1 mass concentration measurements, and chemical speciation analyses have been used in this study to investigate the relationships between particle scattering properties and chemical composition and mass concentrations of PM10 and PM1 samples [1].

2. Results and discussion

Measurements have been performed from December 2011 to November 2012 at a Central Mediterranean site (40.33°N; 10.11°E) affected by anthropogenic pollution from the industrialized European Countries, dust particles from the African deserts, and marine particles from the Mediterranean Sea. A LED-based integrating nephelometer (model Aurora 3000, ECOTECH, Australia) was used to measure particle scattering and hemispheric backscattering coefficients at 450, 525, and 635 nm, respectively. A low volume (2.3 m³ h⁻¹) HYDRA-FAI dual sampler was used to simultaneously collect 24-h PM10 and PM1 samples on 47-mm-diameter quartz fibrefilters, pre-heated for 1 h at 700 °C. Organic and elemental carbon, inorganic ions, and selected metals were measured in the collected samples to characterize the composition of the PM10, PM1, and (PM10-PM1) fractions. The thermal optical transmittance technique by means of the Sunset Carbon Analyzer Instrument was used with the NIOSH5040 protocol to determine EC and OC mass concentrations in a 1.5 cm² punch of the filter sample. Soluble ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) were analyzed via High Performance Ion Chromatography (HPIC, Dionex DX-500 System). Eight trace elements (Ni, Cu, V, Mn, As, Pb, Cr, Sb) were analyzed via Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GF-AAS, Perkin Elmer Analyst 600 System). Four trace elements (Fe, Al, Zn and Ti) were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Varian Liberty 110 spectrometer). The Positive Matrix Factorization (PMF) technique and the mass closure analysis have been applied to the chemically speciated PM10 and PM1 samples to identify main natural and anthropogenic sources. Analytical back trajectories combined with a statistical cluster analysis have been used to determine the contribution of long range transported air masses. Figure 1 shows the 24-h scattering coefficient at 450 nm, retrieved from nephelometer measurements, versus a) PM10 and b) PM1 mass concentrations for the main airflow types reaching the study site at 271 m above sea level. Different symbols and colours have been used for data and corresponding fitting regression lines associated with different airflows. Linear correlation coefficients (R) and slopes (σ_{PM}) of the fitting regression lines are also provided in the Figure.

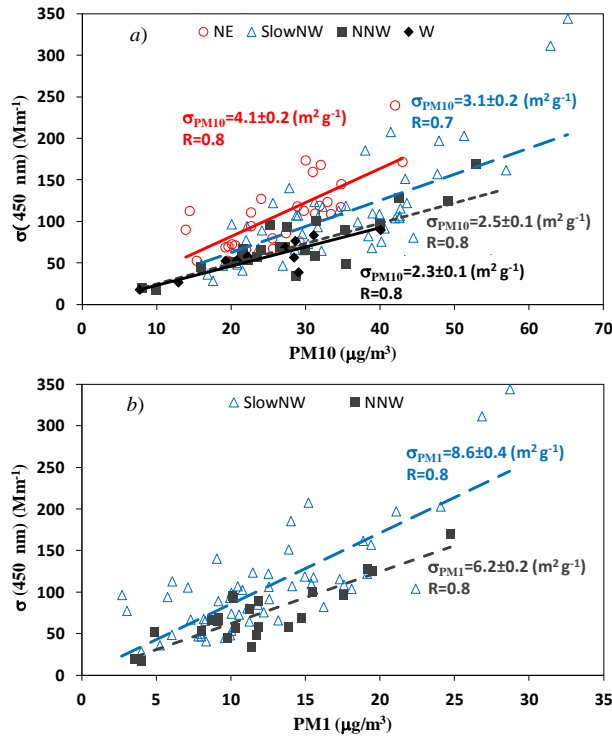


Fig 1. Scattering coefficient versus a) PM_{10} and b) PM_1 mass concentrations.

Note that $\sigma_{\text{PM}_{10}}$ represents the PM_{10} mass scattering cross section. Figure 1a shows that $\sigma_{\text{PM}_{10}}$ varies significantly with airflows as a consequence, of the change of the main particle sources. In fact, σ_{PM} on average decreases with the increase of the particle size as the value of σ_{PM_1} (Fig. 1b) clearly reveal. Results on the relationships between mass scattering cross sections and chemical speciation of PM_1 and PM_{10} sample will also be provided.

3. Conclusion

In conclusion, it has been shown that the scattering Angström exponent could represent an important tool to infer a significant advection of coarse mode particles up to the ground level.

Bibliografia

[1] M.R. Perrone, A. Genga, M. Siciliano, T. Siciliano, F. Paladini, P. Burlizzi (2016) Saharan dust impact on the chemical composition of PM_{10} and PM_1 samples over south-eastern Italy Arab J Geosci 9:127

I sistemi di valutazione della qualità dell'aria di ARPA Puglia

Roberto Giuar giua@arpa.puglia.it, *Lorenzo Angiuli, Angela Morabito, Alessandra Nocioni, Stefano Spagnolo*

Agenzia Regionale per la Protezione e Prevenzione dell'ambiente, Apulia, Italy

1. Introduzione

La Direttiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo del 21 maggio 2008, relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, recepita dal nostro paese con il Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155, prevede esplicitamente che la qualità dell'aria ambiente nel territorio sia valutata attraverso misurazioni in siti fissi, che possono essere integrate da tecniche di modellizzazione e/o da misurazioni indicative al fine di fornire informazioni adeguate sulla distribuzione nello spazio della qualità dell'aria ambiente.

La stessa Direttiva include i criteri per la collocazione dei punti di campionamento, nei quali devono essere misurate le concentrazioni degli inquinanti normati, i metodi di campionamento da impiegare e i livelli critici, valori obiettivo e valori limite, che costituiscono delle soglie al di sopra delle quali gli Stati membri sono vincolati a predisporre dei piani per la qualità dell'aria, per ottenere il rientro nei livelli di concentrazioni previsti.

Oltre a porre delle importanti questioni che riguardano l'omogeneità e la qualità di tali dati, in relazione al confronto con i livelli di riferimento, la necessità di formulare dei piani di risanamento della qualità dell'aria presuppone un'attività non solo "passiva" (ovvero la misurazione delle concentrazioni nell'aria di determinate sostanze chimiche, in punti fissi di prelievo), ma anche di indagine del territorio, al fine di conoscere e valutare le sorgenti emissive, sia di tipo antropico che naturale, e determinare la diffusione di tali emissioni, per un "source apportionment" di quanto misurato nell'aria in relazione alla possibile esposizione a rischio della popolazione.

Lo sforzo richiesto alle Agenzie ambientali è, di conseguenza, notevolissimo, per la necessità di implementare tecniche di vario tipo, con una interconnessione fra misure, stime, risultati di calcoli e scenari emissivi/espositivi, con la necessaria collaborazione fra professionalità differenti (chimici, fisici, statistici, ingegneri, ecc.).

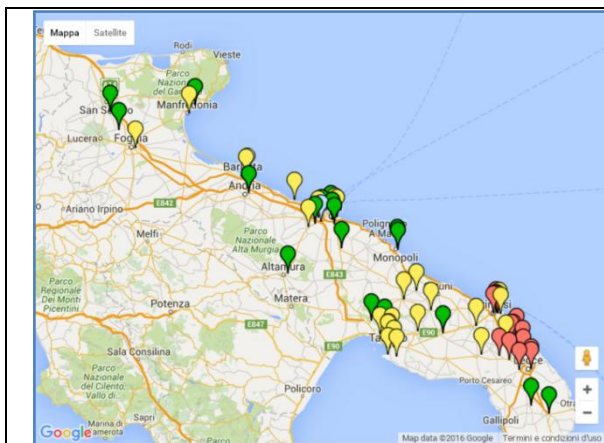
2. Risultati e discussione

Arpa Puglia gestisce attualmente una rete regionale formata da 53 centraline distribuite su tutto il territorio regionale nelle quali sono rilevati, oltre agli inquinanti previsti dalla normativa (PM10, PM2.5, NOx, O₃, benzene, CO, SO₂, benzo(a)pirene, metalli pesanti) anche parametri meteorologici e altri parametri indicativi quali H₂S e IPA.

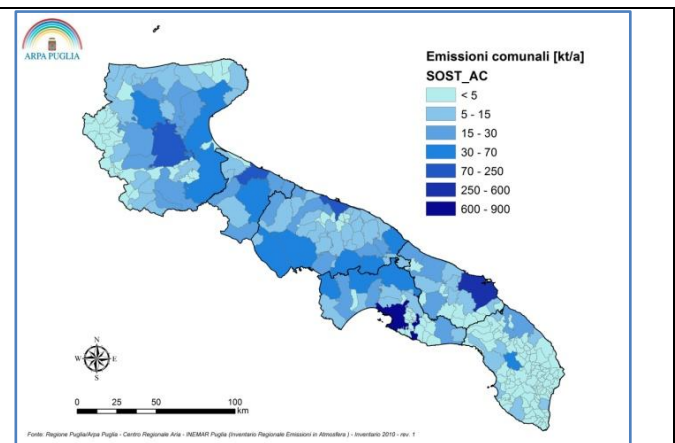
ARPA gestisce inoltre l'inventario regionale delle emissioni, che raccoglie le informazioni sulla quantità e tipologia di inquinanti emessi da tutte le sorgenti emissive, sia di tipo localizzato che diffuso. I dati sulle emissioni di tipo industriali sono, inoltre, raccolte in uno specifico catasto (CET), che include sia i risultati degli autocontrolli delle aziende, che le misure in continuo effettuate dai sistemi automatici presenti sui camini più rilevanti, che i risultati dei controlli fatti dall'Agenzia.

I dati prodotti dai data base emissivi sono utilizzati per il funzionamento dei vari modelli diffusionali, implementati dall'Agenzia, che permettono sia un approccio di tipo analitico (che ricostruisce le concentrazioni pregresse degli inquinanti in un dato periodo temporale) che predittivo (che permette di stimare le concentrazioni che saranno verosimilmente presenti nei giorni successivi alla data odierna).

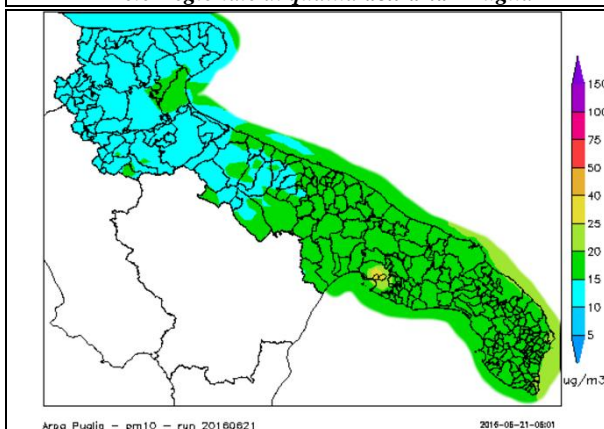
Inoltre, l'Agenzia effettua campagne di monitoraggio di inquinanti, sia "tradizionali" che no (es. microinquinanti organici) con mezzi mobili, campionatori vento-selettivi, campionatori ad alto volume, i cui risultati confluiscono a definire il quadro sullo stato della qualità dell'aria a livello locale e regionale.



Rete Regionale di qualità dell'aria - Puglia



Mappa PM10 anno 2010 – INEMAR Puglia



Arpa Puglia - pm10 - run 20160821 2016-08-21-08:01

Previsione giornaliera PM10- Puglia



Campionatore vento-selettivo

3. Conclusione

Il quadro complessivo degli strumenti implementati da ARPA Puglia per la valutazione della qualità dell'aria a livello regionale e locale costituisce un buon esempio di integrazione di tecniche sedimentate e innovative e di professionalità differenti, per l'ottemperanza alla normativa europea e l'ottenimento delle informazioni da fornire alle autorità competenti a livello regionale e nazionale.

Bibliografia

[1] **Parlamento Europeo(2008)** Direttiva 2008/50/CE del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita, Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 11.6.2008, L 152/1-44.

[2] **Angiuli L., Trizio L., Mazzone F., (2015)** Relazione annuale sulla qualità dell'aria in Puglia, http://www.arpa.puglia.it/web/guest/rapporti_annuali_qa, 1-90.

[3] **Morabito A., Schipa I., Tanzarella A., (2013)** Valutazione modellistica della qualità dell'aria nella regione Puglia, <http://www.arpa.puglia.it/web/guest/modellistica>, 1-73.

[3] **Bevere M., Giua R., Pastore R., Spagnolo S., Valentini E., (2015)** Inventario regionale delle emissioni in atmosfera INEMAR Puglia, Presentazione della metodologie dei risultati 2007-2010, <http://www.inemar.arpa.puglia.it/relazioni.asp?anno=2010>, 1-69.

Il controllo di qualità sulle reti di monitoraggio di ARPAPUGLIA

*Livia Trizio l.trizio@arpa.puglia.it, Lorenzo Angiuli, Fiorella Mazzone, Roberto Giua
ARPA PUGLIA, C.so Trieste 27 70126 Bari Italy*

1.Introduzione

Il D. Lgs. 155/10, all' art. 17 co. 4, stabilisce che “Le Regioni e le province autonome o, su delega, le Agenzie regionali per la protezione dell'ambiente, effettuano le attività di controllo volte ad accertare che il gestore delle stazioni di misurazione rispetti le procedure di garanzia di qualità di cui al comma...”. Lo stesso decreto, al comma seguente stabilisce che “Il laboratorio nazionale di riferimento organizza programmi di intercalibrazione su base nazionale ai quali devono partecipare tutti i gestori delle stazioni di misurazione...”.

La Regione Puglia ha deliberato l'adeguamento della Rete Regionale di monitoraggio della Qualità dell'Aria al D. Lgs. 155/10, con l'adozione di due distinti atti. Con la D.G.R. n. 2979/2011 è stata effettuata la zonizzazione del territorio regionale e la sua classificazione in 4 aree omogenee; con la D.G.R. 2420/2013 è stato invece approvato il Programma di Valutazione (PdV) contenente la riorganizzazione della rete regionale della qualità dell'aria.

Attualmente la RRQA è composta da 53 stazioni fisse di cui 41 di proprietà pubblica e 12 private. La RRQA così ridefinita rispetta i criteri sulla localizzazione fissati dal D. Lgs. 155/10 e dalla Linea Guida per l'individuazione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria redatta dal Gruppo di lavoro costituito nell'ambito del Coordinamento ex art. 20 del D. Lgs. 155/2010.

La verifica della qualità dei dati prodotti dagli analizzatori di ossidi di azoto (NO_x) e ozono (O₃) della rete di monitoraggio della qualità dell'aria è stata avviata da ARPA nel 2013. Nel corso del 2014 è stato dato avvio alla verifica degli analizzatori di monossido di carbonio, mentre nel 2015 è stata avviata la verifica dei flussi di campionamento degli analizzatori di PM.

Nel 2014 ISPRA ha emesso le “Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D. Lgs. 155/10 come modificato dal D. Lgs. 250/2012.”

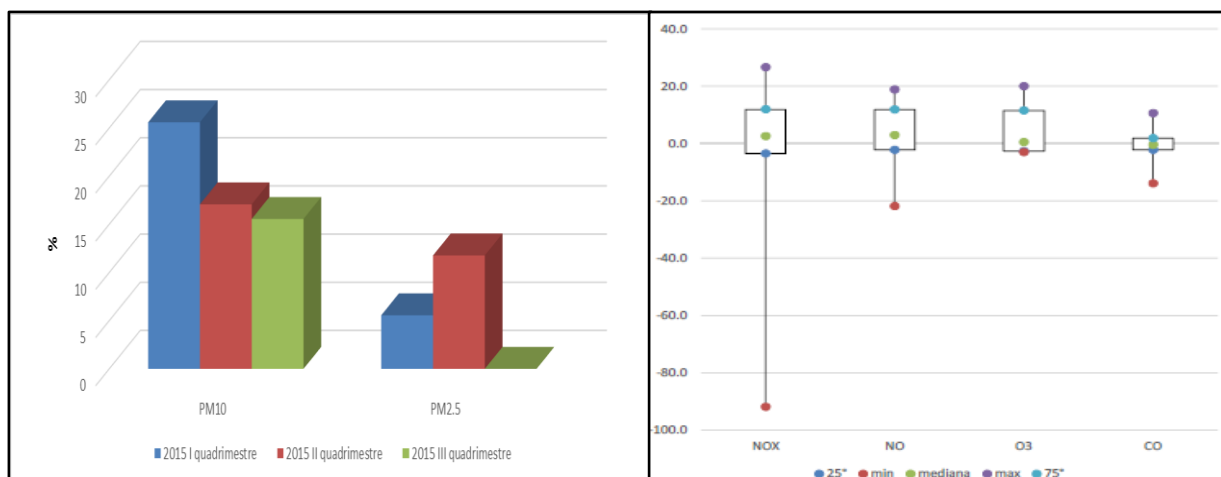
2. Risultati e discussione

Per l'esecuzione delle attività di taratura degli analizzatori di ossidi di azoto, ozono e monossido di carbonio sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- Per l'ozono viene utilizzato il calibratore di modello API 400A. Al fine di realizzare una catena metrologica, nel marzo il calibratore di ozono viene inviato annualmente a un centro LAT .
- Per la taratura degli NO_x e degli NO vengono utilizzate bombole certificate ACCREDIA;
- Per la verifica del flusso di campionamento degli analizzatori di PM è stato utilizzato un flussimetro modello TECORA-FlowCal, certificato con cadenza annuale.

I risultati dei controlli effettuati hanno mostrato diverse criticità con scostamenti percentuali a volte di gran lunga superiori a quelli previsti dalla norma (5% rispetto al valore certificato) e che hanno richiesto attività di manutenzione correttiva al fine di ripristinarne le corrette funzionalità. In figura 1a sono mostrate le percentuali di analizzatori di PM₁₀ e PM_{2.5} con scostamento maggiore del 5%

nell'arco del 2015. In figura 2b è mostrato il box plot degli errori percentuali di NO_x, CO ed O₃ sempre nel 2015.



Dai grafici appare evidente come vi siano situazioni anomale molto importanti soprattutto per gli ossidi di azoto; gli errori sugli analizzatori di ozono e monossido di carbonio sono invece meno consistenti ma in molti casi superiori a quanto previsti dalle linee guida ISPRA.

3. Conclusione

I dati rilevati dopo le attività di controllo confermano l'importanza di avere una catena metrologica e di applicare in maniera scrupolosa le norme di riferimento. La partecipazione a circuiti di interconfronto permette di capire l'accuratezza e l'affidabilità degli strumenti usati come riferimento per il controllo degli analizzatori della RRQA.

Nel 2016 ARPA PUGLIA ha acquisito nel suo parco strumenti per il controllo qualità anche un generatore di aria di zero e un diluitore per effettuare la verifica di linearità e l'efficienza del convertitore di molibdeno per gli NO_x, così come previsto dalle linee guida ISPRA.

Bibliografia

[1]ISPRA (2014) Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012

L'uso della modellistica nella valutazione della qualità dell'aria

*Angela Morabito a.morabito@arpa.puglia.it, Roberto Giua, Annalisa Tanzarella, Ilenia Schipa,
Francesca Intini*

¹Agenzia Regionale per la Protezione e Prevenzione dell'ambiente, Apulia, 73100, Italy

1. Introduzione

La valutazione della qualità dell'aria ambiente rappresenta una premessa conoscitiva indispensabile per la gestione delle relative criticità e la conseguente pianificazione delle politiche di intervento. A tal fine l'impiego dei modelli matematici si è ulteriormente consolidato negli ultimi quindici anni. L'evoluzione della normativa, più esplicita rispetto al ruolo complementare dei modelli, unitamente alle aumentate prestazioni di calcolo e alla disponibilità di strumenti modellistici più avanzati ha permesso di fornire un quadro integrato e più completo della qualità dell'aria. Il D. Lgs. n. 155/2010, in recepimento della direttiva 2008/50/CE, riconosce infatti l'importanza dell'utilizzo dei modelli in varie fasi, quali il completamento e la spazializzazione delle misure puntuali delle postazioni delle reti, i processi di valutazione e previsione della qualità dell'aria, il supporto all'individuazione delle azioni di risanamento. Tali condizioni hanno creato un generale incremento dell'utilizzo di modelli di qualità dell'aria anche presso le Agenzie di Protezione Ambientale e, su progressivo impulso di vari fattori sia di contesto generale che locale, l'attività di modellistica di qualità dell'aria si è notevolmente evoluta negli ultimi anni sia sotto il profilo organizzativo che tecnico, in termine di dati, strumenti e prodotti.

2. Risultati e discussione

A partire dal 2015 Arpa Puglia si è dotata di un sistema modellistico fotochimico in grado di ricostruire lo stato della QA sull'intera regione ai sensi del D.Lgvo 155/2010. Il cuore del sistema modellistico previsionale, gestito dal Centro Regionale Aria (CRA) di Arpa Puglia, è il FARM (Flexible Air quality Regional Model), un modello fotochimico euleriano tridimensionale in grado di simulare il trasporto, la dispersione, le trasformazioni chimiche e la deposizione di inquinanti aeriformi e del particolato. Tale sistema è stato utilizzato per realizzare la prima valutazione modellistica della qualità dell'aria sulla regione Puglia, ai sensi del D.lgs 155/2010, relativamente all'anno 2013.

Lo stesso sistema modellistico è stato quest'anno implementato in modalità operativa così da fornire giornalmente una valutazione prognostica dello stato della QA per il giorno corrente ed i due successivi.

Tale sistema è alimentato giornalmente con i dati delle emissioni in aria, forniti dagli inventari emissivi di ARPA (Inemar Puglia, <http://www.inemar.arpa.puglia.it/>) e di ISPRA, con le previsioni meteorologiche, fornite dal Servizio Agenti Fisici della Direzione Scientifica di Arpa Puglia (www.arpa.puglia.it/web/guest/serviziometeo), e con le condizioni al contorno, acquisite dal sistema modellistico fotochimico nazionale Quale Aria.

Sono inoltre in fase di implementazione e di messa a punto ulteriori prodotti giornalieri destinati sia agli addetti ai lavori sia al pubblico in genere. Tra questi: la valutazione della qualità dell'aria relativa al giorno precedente, sul territorio regionale e sull'area di Taranto, ottenuta assimilando nelle previsioni modellistiche le misure validate delle concentrazioni in aria ambiente degli inquinanti, disponibili e registrati dalla rete di monitoraggio regionale di ARPA Puglia; la previsione delle intrusioni sahariane e la previsione a +72 ore del contributo industriale primario sull'area di Taranto ottenuta con il modello lagrangiano a particelle SPRAY.

3. Conclusione

La valutazione modellistica della QA sulla regione Puglia prodotta relativamente all'anno 2013 ha evidenziato la presenza di criticità in alcune aree del territorio regionale.

D'altro canto questa stessa valutazione ha rappresentato un'utile base di partenza per l'implementazione del sistema previsionale, attualmente in fase di tuning e messa a punto.

Bibliografia

[1] **M.Mircea, L. Ciancarella, G. Briganti, G. Calori, A. Cappelletti, I. Cionni, M. Costa, G. Cremona, M. D'Isidoro, S. Finardi, G. Pace, A. Piersanti, G. Righini, C. Silibello, L. Vitali, G. Zanini**, (2014) Assessment of the AMS-MINNI system capabilities to predict air quality over Italy for the calendar year 2005. *Atmospheric Environment*, 84, 178-188.

[2] **Silibello, C., Bolignano, A., Sozzi, R., Gariazzo, C.** (2014) Application of a chemical transport model and optimized data assimilation methods to improve air quality assessment. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7, 3, 283-296. doi: 10.1007/s11869-014-0235-1

Tecnologie per la valorizzazione dei rifiuti: riduzione degli impatti ambientali

Impiego della Mayenite nella catalisi ossidativa del Tricloroetilene

Adriano Intiso aintiso@unisa.it, Raffaele Cucciniello, Stefano Castiglione, Antonio Proto, Federico Rossi

Dipartimento di Chimica e Biologia, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 84084 Fisciano (SA)

1. Introduzione

L'inquinamento derivante da composti organici clorurati, come ad esempio il tricloroetilene (TCE), rappresenta un problema di notevole importanza per l'ambiente e per la salute umana.

In virtù delle sue caratteristiche chimico-fisiche (elevata densità e scarsa solubilità in acqua), il TCE appartiene alla famiglia degli inquinanti Dense Non Aqueous Phase Liquid (DNAPL), i quali sono difficilmente rimovibili se presenti in falda^[1].

Le strategie di bonifica maggiormente impiegate per la rimozione di tale inquinante dalla falda e dai terreni contaminati sono il Pump and Treat (P&T) e il PRB (Permeable Reactive Barriers)^[2].

La completa distruzione di tali specie avviene mediante incenerimento termico oppure tramite l'impiego di sistemi catalitici. In questo contesto, la catalisi ossidativa è una via alternativa che permette di operare a basse temperature (250-550 °C), riducendo notevolmente i costi energetici^[3].

La mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) è un ossido di calcio e alluminio che presenta una struttura nano-porosa cubica a corpo centrato; una caratteristica unica della mayenite è la presenza di ioni O^{2-} e O_2^{2-} liberi per cella unitaria, spesso chiamati "free oxygens" o "excess oxygens". Di recente, Ruzsak et al hanno valutato la sua capacità ossidativa per la decomposizione selettiva dell' N_2O ^[4]. In questo lavoro, la mayenite è stata impiegata come catalizzatore nel processo di ossidazione del TCE in fase gas.

2. Risultati e discussione

Per valutare l'attività catalitica della mayenite, il materiale è stato provato a differenti temperature comprese nell'intervallo 20-500 °C. Gli esperimenti sono stati condotti a pressione ambiente in un reattore in quarzo (L= 160 mm, 24 mm o.d., 20 mm i.d.); la concentrazione del TCE nell'aria in ingresso (8400 ppm) e il GVSH (Gas hourly space velocity, 60 h^{-1}) sono uguali per tutte le prove.

In uscita dal reattore, la presenza di TCE residuo e di eventuali sottoprodotti organici nel gas è stata valutata tramite GC-MS (Agilent 7890A, DB 17-MS column). In Figura 1 è riportata la conversione % del TCE in funzione della temperatura.

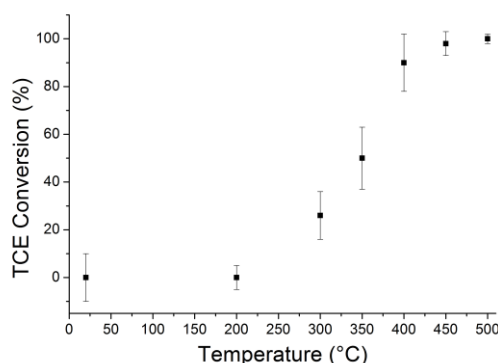


Fig. 1 – Conversione del TCE in funzione della Temperatura

Per temperature inferiori a 300°C non si osserva degradazione del contaminante e la concentrazione del TCE in uscita e in ingresso è la stessa. L'attività catalitica della mayenite inizia intorno ai 300°C, dove il 26% del TCE introdotto è ossidato. Come si nota in Fig.1, la conversione è strettamente influenzata dalla temperatura; la completa distruzione del TCE si raggiunge intorno ai 450°C. In uscita dal reattore la concentrazione di CO_x è stata determinata tramite una sonda NDIRS (Non-Dispersive infrared spectrometer).

Entrambe le tecniche impiegate dimostrano che l'unico prodotto contenente carbonio in uscita dal reattore è la CO₂. Non si osserva formazione di CO o di altri sottoprodotti organici.

La quantificazione dei prodotti clorurati derivanti dal TCE è stata condotta mediante GC-MS in modalità sim ($m/z = 70$), cromatografia ionica e titolazione iodometrica.

Sia la titolazione iodometrica, sia le analisi gas-cromatografiche non rilevano la formazione di cloro libero o di altre specie ClO_x. La cromatografia ionica mostra che il cloruro formatosi è presente solo all'interno della mayenite. In conclusione è possibile affermare che dalla decomposizione del TCE gli unici prodotti trovati sono la CO₂ e il Cl⁻.

Prove di riciclabilità del catalizzatore sono state condotte a 450°C nelle condizioni ottimali di reazione.

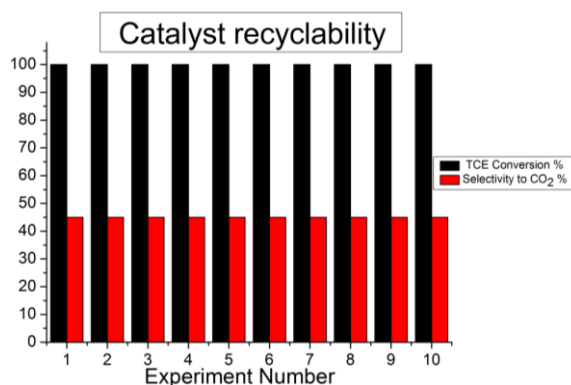


Fig. 2 – *Stabilità della Mayenite per diversi cicli catalitici*

Come mostrato in Figura 2, il catalizzatore presenta elevata riciclabilità e può essere usato per più di 10 cicli senza ridurre la sua efficienza e selettività verso la CO₂.

3. Conclusione

In conclusione, i nostri risultati mostrano che la mayenite è un catalizzatore efficiente per l'ossidazione del TCE. Il contaminante è totalmente convertito in CO₂ e il cloruro prodotto viene completamente inglobato nella struttura della mayenite. La presenza di specie come O²⁻ e O₂²⁻ all'interno della mayenite, giustifica l'elevata efficienza del catalizzatore e impedisce la formazione di coke. Infine la mayenite mostra elevata riciclabilità e può essere impiegata per diversi cicli senza perdere efficienza e selettività, lavorando a temperature inferiori rispetto ai sistemi catalitici presenti in letteratura che impiegano metalli nobili^[5].

Bibliografia

- [1] **F. Rossi, R. Cucciniello, A. Intiso, O. Motta, N. Marchettini, A. Proto** (2015) Determination of the trichloroethylene diffusion coefficient in water. *AIChE J.* 61, 3511-3515.
- [2] **J. Russell Boulding** (1996) EPA Environmental Engineering Sourcebook, CRC Press, 87-100
- [3] **M. Romero-Sáez, D. Divakar, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos** (2016) Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior. *App. Cat. B: Environ* 180, 210–218
- [4] **M. Ruzsak, M. Inger, S. Witkowski, M. Wilk, A. Kotarba, Z. Sojka** (2008) Selective N₂O Removal from the Process Gas of Nitric Acid Plants Over Ceramic 12CaO * 7Al₂O₃ Catalyst *Catal. Lett.* 126, 72-77.
- [5] **N. Blanch-Raga, A. Eduardo Palomares, J. Martinez-Triguero, M. Puche, G. Fetter, P. Bosch** (2014) The oxidation of trichloroethylene over different mixed oxides derived from hydrotalcites. *App. Cat. B: Environ.* 160-161, 129-134.

Integrazione di metodologie di impatto ambientale (LCA, MFA) in processi industriali ed in sistemi di gestione dei materiali di scarto, con particolare attenzione alla Provincia di Macerata (Italia)

*Esmeralda Neri*¹ esmeralda.neri@unibo.it, *Xavier Gabarrell Durany*², *Fabrizio Passarini*³,
*Massimiliano Boccarossa*⁴, *Joan Rieradevall*², *Eva Sevigné Itoiz*⁵, *Carles Gasol M.*⁶,

¹Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Italy

²Institute of Environmental Science and Technology,

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB); Department of Chemical, Biological and Environmental Engineering,

Xarxa de Referència en Biotecnologia (XRB), School of Engineering (ETSE), Spain

³Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale "Energia e Ambiente", Università di Bologna, Italy

⁴Sezione regionale del catasto dei rifiuti, dipartimento provinciale ARPAM Pesaro, Italy

⁵Centre of Environmental Policy, Imperial College London, South Kensington Campus, London, UK

⁶Inèdit Innovació S.L. UAB Research Park. Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Spain

1. Introduzione

Un approccio specifico per valutare l'impatto causato dalle attività antropiche sia a scala locale che a scala globale, considerando tutto il ciclo di vita dei processi o dei sistemi che riguardano la gestione dei rifiuti, è l'applicazione integrata delle metodologie Material Flow Analysis (MFA), Life Cycle Assessment (LCA) e dello strumento CO₂ZW® [1]. Questi tre strumenti sono stati combinati ed adattati al fine di valutare al meglio il carbon footprint derivante dalla gestione dei rifiuti in una regione in Italia.

2. Risultati e discussione

Questo lavoro si occupa della valutazione del carbon footprint derivante dalla gestione dei rifiuti urbani nella Provincia di Macerata, che è composta da 57 comuni per un totale di 321905 abitanti, nella Regione Marche, in Italia, utilizzando l'inventario di dati forniti dalla sezione regionale del catasto dei rifiuti di ARPA Marche [2] [3]. È stata scelta questa provincia, situata al centro di Italia, anche perché offre un buon esempio di gestione di diverse tipologie di rifiuto raccolto, grazie alla presenza di 11 "eco aree" e differenti sistemi di gestione dei rifiuti per le stesse frazioni. COSMARI (Consorzio obbligatorio per lo smaltimento dei rifiuti) è il primo consorzio formato ed operante nella Regione Marche, nel contesto della pianificazione e miglioramento a seguito del D. Lgs. 22 del 5 febbraio 1997 (c.d. Decreto Ronchi).

I flussi di rifiuti derivanti dalla raccolta dei singoli comuni appartenenti alla Provincia, sono stati analizzati con la metodologia del Material Flow Analysis, considerando la tipologia di raccolta, la tipologia di rifiuto raccolto e il destino finale e/o il recupero del rifiuto stesso considerando le distanze di trasporto e le tipologie di trattamento.

Lo strumento CO₂ZW® è stato utilizzato per calcolare il carbon footprint della gestione dei rifiuti nell'area oggetto di studio. Questo strumento tiene in considerazione il numero di abitanti, la quantità di rifiuti trattati e la tipologia di trattamento. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi all'Italia elaborati con lo stesso strumento integrando l'inventario nazionale con report nazionali sulla gestione dei rifiuti urbani redatti da ISPRA (Istituto per la Protezione e la Ricerca Ambientale) [4].

Inoltre, al fine di stimare l'impatto evitato dovuto ai processi di riciclo della carta in Italia è stata scelta la metodologia LCA (Life Cycle Assessment) consequenziale. A tal fine è stato studiato nel dettaglio il caso della raccolta della carta in Italia, le sue relazioni con import ed export e il mercato locale.

3. Conclusione

I risultati mostrano il vantaggio di utilizzare dati locali del caso studio e come possono variare sulla base dell'uso di fattori specifici per le emissioni evitate e la sua rilevanza a livello nazionale.

Inoltre, l'utilizzo congiunto di tre strumenti di valutazione di impatto ambientale, ovvero MFA, LCA e CO₂ZW® fornisce un vantaggio aggiuntivo grazie alla valutazione contemporanea dei flussi di materia coinvolti nel sistema oggetto di studio e degli impatti che il sistema può avere sull'ambiente nell'arco temporale in esame e in futuro, grazie all'applicazione della metodologia LCA di tipo consequenziale.

Bibliografia

- [1] **R. Farreny, S. Colman, C. M. Gasol, J. Rieradevall, E. Seigné, X. Gabarrell**(2013) CO₂ZW®, Carbon Footprint Tool for Waste Management in Europe, User Guide.
- [2] **Regione Marche Servizio Ambiente e Agricoltura P.F. “Ciclo dei Rifiuti, Bonifiche ambientali, Rischio industriale”, ARPAM Dipartimento provinciale di Pesaro – Sezione Regionale Catasto Rifiuti**(2015) Rifiuti Marche 2014 Prevenzione Produzione gestione.
- [3] **M. Boccarossa, L. Girometti**(2015) Il ruolo della Sezione Regionale del Catasto dei Rifiuti nell'acquisizione ed elaborazione dei dati specifici. La produzione di RSU, le raccolte differenziate e gli indicatori di gestione dal 2009 al 2014 con considerazioni tratte dall'analisi merceologiche.
- [4] **ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale** (2015) Rapporto Rifiuti Urbani.

“Intorno” alla nocciola: caratterizzazione di guscio e cuticola mediante pirolisi analitica e metodi cromatografici

Marco Mattonai mmattonai@gmail.com, Sara Rapiti, Domenico Licursi, Anna Maria Galletti
Raspolli, Erika Ribechini
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa,
Via Moruzzi 13, 56124 Pisa, Italy

1. Introduzione

Il crescente interesse verso l'impiego delle biomasse, sia vergini che di scarto, per la produzione di biocombustibili e composti a valore aggiunto origina dai numerosi vantaggi che questa classe di materiali presenta rispetto a quelli di origine fossile. Oltre alla loro rinnovabilità ed alla “greenhouse-neutrality”, infatti, le biomasse sono anche caratterizzate da un basso contenuto di eteroatomi, che rende di scarso impatto le emissioni di composti a base di azoto e zolfo. L'impiego di biomassa di scarto, inoltre, presenta il vantaggio di non entrare in competizione con i più importanti processi di consumo dei materiali vergini, come l'industria alimentare [1-3]. Un altro importante vantaggio della biomassa risiede nella sua grande reperibilità su tutto il pianeta. La quantità di biomassa disponibile in Italia è stata stimata superare i 25 milioni di tonnellate, con un contributo di circa il 20% da parte dei processi agro-industriali.

Un mercato di grande interesse è quello della nocciola, per la quale l'Italia è superata a livello mondiale solo dalla Turchia. La nocciola italiana, prevalentemente impiegata nel settore dolciario, è prodotta principalmente in Lazio, Piemonte, Campania e Sicilia, e viene esportata a livello internazionale. La nocciola viene tipicamente venduta priva dei due rivestimenti di cui è naturalmente dotata – il guscio e la cuticola (Fig. 1).

La rivalorizzazione di questi materiali costituisce una importante prospettiva, che richiede una caratterizzazione preliminare dettagliata della loro composizione e delle loro potenzialità. Nel presente lavoro, la composizione della matrice lignocellulosica di guscio e cuticola è stata determinata sia tramite metodi standardizzati che mediante pirolisi analitica con derivatizzazione *in-situ* accoppiata a gascromatografia e spettrometria di massa. È stata inoltre eseguita un'estrazione della frazione solubile di entrambi i materiali, seguita a caratterizzazione mediante HPLC-DAD.

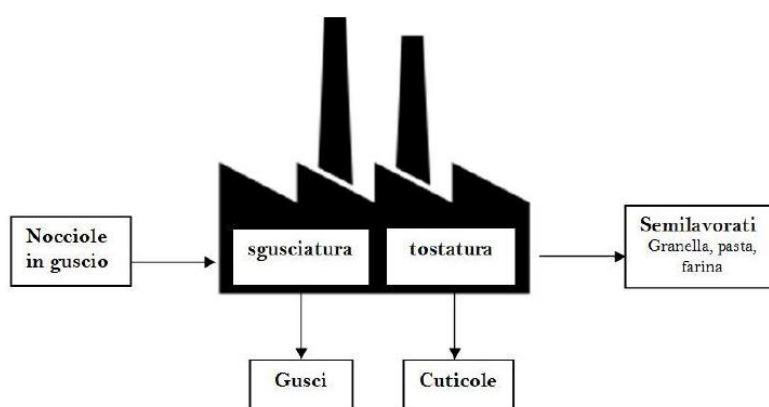


Fig. 1 – Fasi di lavorazione della nocciola.

2. Risultati e discussione

Primariamente, sia la cuticola che il guscio sono stati sottoposti ad analisi composizionale secondo il metodo ufficiale NREL [4]. Tale analisi ha rivelato che la cuticola possiede, rispetto al guscio, un quantitativo minore di frazione polisaccaridica ed uno maggiore di estrattivi in etanolo.

L'analisi mediante Py-GC/MS ha fornito, nel caso del guscio, i segnali tipici di un materiale lignocellulosico. I prodotti di pirolisi sono stati identificati e la loro provenienza è stata attribuita alla componente polisaccaridica (frazione H) o a quella ligninica (frazione L). L'integrazione dei segnali ha permesso di stimare il rapporto H/L, ottenendo un valore di 1.2. Tale valore è tipico di un materiale lignocellulosico [5], ed è concorde con i risultati ottenuti con il metodo NREL. La pirolisi della cuticola, invece, ha fornito risultati discordi con l'analisi composizionale, fornendo un rapporto H/L di 5.5 che indica una forte prevalenza della componente cellulosica su quella ligninica. La discrepanza nei risultati è stata attribuita alla presenza, nella cuticola, di una considerevole percentuale di estrattivi.

È stata quindi condotta un'estrazione di entrambi i materiali con etanolo, impiegando un bagno ad ultrasuoni per favorire la dissoluzione. Le soluzioni ottenute sono state poi analizzate mediante HPLC-DAD per determinare composti di natura polifenolica. Lo studio di entrambi i materiali rivela la presenza acidi fenolici e flavonoidi, in accordo con i risultati che possono essere trovati in letteratura [6]. Inoltre, l'estratto della cuticola si è rivelato ricco di procianidine, molecole ottenute dalla oligomerizzazione di composti flavonoidi della famiglia delle catechine [7].

3. Conclusione

Il presente lavoro evidenzia le potenzialità per un recupero integrale della biomassa di scarto della lavorazione della nocciola. Il guscio, in particolare, presenta le caratteristiche di un materiale lignocellulosico, e possiede quindi le potenzialità di impiego per la produzione di numerosi composti ad alto valore aggiunto così come per la sintesi di carboni attivi.

La cuticola, d'altra parte, presenta un elevato contenuto di composti polifenolici. Queste molecole attraggono un interesse crescente per le loro proprietà antibatteriche, antinfiammatorie ed antiossidanti. Numerosi studi sono volti al recupero di polifenoli e flavonoidi da matrici vegetali per la loro applicazione in campo farmaceutico e nutritivo, ed in questa ottica la cuticola rappresenta una fonte economica e reperibile.

Bibliografia

- [1] **P. Basu** (2010) Biomass gasification and pyrolysis, Academic Press, London
- [2] **D. L. Klass** (1998) Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, London
- [3] **J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic** (2007) Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbon to fuels and chemicals, *Agewandte Chemie* 46, 7164-7183
- [4] **A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton** (2008) Summative Mass Closure, Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-48825
- [5] **D. Tamburini, J. J. Lucejko, M. Zborowska, F. Modugno, W. Pradzynski, M. P. Colombini** (2015) Archaeological wood degradation at the site of Biskupin (Poland): Wet chemical analysis and evaluation of specific Py-GC/MS profiles, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 115, 7-15
- [6] **H. Ciemniowska-Zytkiewicz, V. Verardo, F. Pasini, J. Brys, P. Koczon, M. F. Caboni** (2015) Determination of lipid and phenolic fraction in two hazelnut (*Corylus avellana L.*) cultivars grown in Poland, *Food Chemistry* 168, 615-622
- [7] **Y. Hamauzu, C. Kume, H. Yasui, T. Fujita** (2007) Reddish Coloration of Chinese Quince (*Pseudocarya sinensis*) Procyanidins during Heat Treatment and Effect on Antioxidant and Antiinfluenza Viral Activities, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 1221-1226

Metodologie analitiche innovative per la diagnostica ambientale

PM deliquescence, crystallization and hygroscopic growth: from the satellite remote sensing towards the Last Supper of Leonardo Da Vinci.

[Luca Ferrero¹luca.ferrero@unimib.it](mailto:luca.ferrero@unimib.it), Luca D'Angelo¹, Grazia Rovelli¹, Marco Casati¹, Cristiana Rizzi¹, Maria G. Perrone¹, Giorgia Sangiorgi¹, Mattia Caglio¹, Ezio Bolzacchini¹

¹Department of Earth and Environmental Sciences, University of Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italy.

1. Introduction

Atmospheric aerosols deliquescence and crystallization relative humidity (DRH and CRH) are rarely measured compared to the worldwide number of hygroscopicity measurements; this feature comes from the lack of an efficient method able to capture the whole complexity of chemical composition of aerosols. The aerosol chemical composition determines, in fact, the relative humidity at which the aerosol deliquescence or crystallization occurs [1].

The level of aerosol hydration impacts a wide range of aerosol properties (both physical-chemical and optical) and processes; it is of fundamental importance in several areas of aerosol research such as climate forcing, visibility, atmospheric aerosol chemistry, energy saving in data centers, etc.[1-3].

Among them, the knowledge of both DRH and CRH are crucial for a correct parameterization of the aerosol hygroscopic growth in two very different fields of study: the satellite remote sensing of atmospheric pollution[4] and the cultural heritage [5].

2. Method

In this work, the aerosol deliquescence and crystallization relative humidity (DRH and CRH) were determined on PM_{2.5} samples. Particulate matter was collected in the Po Valley through a FAI-Hydra dual sampler (2.3 m³ h⁻¹, PTFE filters, Ø=47 mm) during the last decade (2003-2013).

DRH and CRH were determined in a new developed aerosol exposure chamber (AEC) measuring both aerosol conductivity (Agilent 34411A 6½ digital multimeter) and aerosol mass (Sartorius microbalance, 0.1 µg sensitivity) changes while varying the RH at constant temperature [6].

Temperature and RH in the AEC are constantly monitored by means of a DMA 572.1 thermo-hygrometric sensor (LSI Lastem). In the AEC it is possible to achieve up to 0.5% sensitivity in terms of RH variation.

Up to six conductivity cells can be housed in the AEC, in order to perform simultaneously conductivity measurements. The method was validated through the analysis of pure aerosol types (i.e. pure (NH₄)₂SO₄) generated for this purpose (Topas Aerosol Generator).

Ambient PM_{2.5} samples were also chemically analysed by ion chromatography (IC, Dionex ICS-90 and ICS-2000).

3. Results and conclusions

Results evidenced first a good agreement between the conductivity and the gravimetric method for DRH and CRH (RMSE=2.7% and 2.3% for DRH and CRH, respectively).

Collected data evidenced the hysteresis behavior of ambient particles and variability in both DRH and CRH between the two seasons.

In particular, summer samples showed higher DRH (71.4±1.0%) and CRH (62.6±1.2%) than the winter ones (on average DRH at 55.2±0.7% RH and CRH at 46.9±0.6% RH). Conversely, the mass hygroscopic growth factor at 90% RH was higher for winter samples (2.76±0.06) with respect to the summer ones (1.91±0.11).

The measured chemical composition of PM_{2.5} samples suggested that this seasonal behavior was due to the variability in the chemical compositions of aerosol. In winter samples nitrates were the most abundant ionic species (22.7±1.7%), followed by ammonium (7.9±0.4%) and sulfates

($5.6\pm 0.6\%$). Indeed, during summer the inorganic ionic fraction ($33.0\pm 1.6\%$ of the total $PM_{2.5}$ mass) was dominated by sulfates ($16.9\pm 1.0\%$) while the content of nitrates ($4.3\pm 0.7\%$) and ammonium ($7.2\pm 0.4\%$) was considerably lower.

Since hysteresis behavior affects optical properties of aerosols, the growth factor was calculated within the hysteresis loop for both upper and lower branches and applied to the standard remote sensing algorithms [4] showing that differences in hygroscopic growth factor could introduce error in the satellite estimation of ground $PM_{2.5}$ up to 24%.

The same hysteresis behaviour is fundamental for a second, very different application, related to the hazards for cultural heritage induced by deposited aerosol. The knowledge of DRH and CRH and ambient T and RH conditions allowed to determine in the Po Valley the time of wetness (TOW: percentage of time in which aerosol was “wet”) and number of dissolution and crystallization cycles (N_{cy} : when RH decrease under MCRH starting from a condition in which aerosol was “wet”). TOW is related to presence of liquid water on stone surfaces able to trigger “chemical” decay-mechanisms. N_{cy} is instead related to mechanical stress occurring during crystallization.

Results pointed out that, depending on the season, different hazards can be present: high TOW ($89\pm 11\%$) and low N_{cy} (3 ± 3 cycles/month) were found in winter; in summer, low TOW ($20\pm 13\%$) and high N_{cy} (11 ± 5 cycles/month) were present. Fall and spring resulted the most damaging seasons for stones since they had both TOW and N_{cy} . The proposed method takes into account both climatic data and PM hydration characteristic and it proves to be an efficient tool to make hazard assessment with an heritage climatology approach [5].

This last approach, in the context of an indoor environment, find an important application on the conservation of the Last Supper of Leonardo Da Vinci. First results and perspective from an ongoing sampling campaign in the Cenacolo Vinciano will be also discussed.

References

- [1] Martin S.T. (2000), *Chem. Rev.* 100:3403–3454.
- [2] Ferrero L. et al., (2013), *Environ. Sci. Technol.* 47:3856-64.
- [3] Martin S.T. et al., (2003), *Geophys. Res. Lett.* 30(21), doi:10.1029/2003GL017930.
- [4] D’Angelo L. et al., (2016), *Atmospheric Research* 176–177, 87–95.
- [5] Casati M. et al., (2015), *Aerosol Air Qual. Res.*, doi: 10.4209/aaqr.2014.11.0289.
- [6] Ferrero L. et al., (2015), *Int. J. Environ. Sci. Te.* doi:10.1007/s13762-014-0680-2.

ANALYSIS AND DETECTION OF DIURON AND SULFONAMIDES IN SEAWATER BY PASSIVE SAMPLING

*caterina.marcoaldi@enea.it*⁴

*ENEA-Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile,
Roma, S. Maria di Galeria, 00123, Italy*

1. Introduction

The aim of this study is to assess the performance of POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) passive sampling for the analysis of diuron and sulfonamides in seawater, with a critical evaluation of the analytical method of detection and quantification.

Colonisation by fouling organisms is a problem for any structure placed in the aquatic environment and can be controlled by chemical biocides and non-biocidal technologies. The majority of vessel hulls are protected by antifouling (AF) paints containing biocides. Diuron is frequently detected in coastal waters and it is quite resistant to degradation in seawater. It exerts its antifouling action by inhibiting photosynthesis and impairing electron transport within chloroplasts, with potential toxic effects on several non-target species among primary producers [1]. Sulfonamides pharmaceutical drugs are used to treat infections in humans and they are the most consumed veterinary antibiotics in the European Union. Their low degradation rates and the development of bacterial resistance raised widespread concern. Monitoring by passive sampling (PS) is based on mass transfer due to the different chemical potentials of analytes between a given environmental compartment and the collection medium inside a dosimeter. The flow of analytes from the sample surrounding the dosimeter into the inside part of the trap placed in the sampler is completely free. The main driving force and separation mechanism is based on the differences in concentration [2]. Therefore, passive sampling techniques are characterized by a simple construction and easy maintenance. Several designs of passive samplers have been proposed. POCIS consists of a solid sequestration phase enclosed between two hydrophilic microporous polyethersulfone membranes. Two configurations are commercially available: pharmaceutical-POCIS (pharm-POCIS) and pesticide-POCIS (pest-POCIS). The sorbent in POCIS samplers is usually based on polystyrene divinylbenzene combined with active carbon in the case of pest-POCIS, or Oasis™ HLB sorbent in pharm-POCIS. These passive samplers are used to sample polar hydrophilic compounds with octanol/water partition coefficients $\log K_{ow} < 3$ [3].

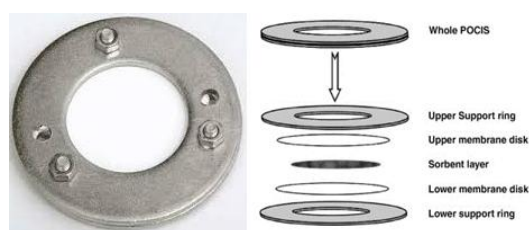


Fig.1 POCIS sampler

2. Results and discussion

We compared two different commercially available configurations (pest- and pharm-POCISs) for sampling different classes of contaminants, spanning a wide range of polarity ($0.05 \leq \log K_{ow} \leq 2.68$). Some sulfonamides have been extracted and analysed from pharm-POCIS, with UPLC-QToF detection. Diuron has been sampled and analysed with both pest- and pharm-POCIS and two chromatographic methods of detection, GC-MS and UPLC-QToF.

Pest-POCIS laboratory calibration for diuron has been conducted in parallel in a double synthetic marine water system with two blank tests.

Samples of water were taken at regular intervals and extracted with SPE (Oasis-HLB), until complete exhaustion. At the end, the POCIS samplers were analyzed according to a previously optimized method. Mass balance for diuron was taken into account. The value obtained from the extraction of POCIS was comparable to the expected value. The accumulation of analyte in the sampler proved linear within 5 days of exposure. Blanks showed no signs of background contribution.

The work continued with pharm-POCIS to calculate the sampling rates of 7 polar contaminants (5 sulfonamides, diuron and trimethoprim), commonly found in seawater. The experiment, conducted for 20 days and the concentration factor was calculated according to the ratio between the analyte concentration within the POCIS and the mean concentration of the same analytes in water during the corresponding exposure time. A steady increase in sampling rates occurred in the first 6 days followed by a linear uptake. The relationship between logK_{ow} and the R_s shows an increase of the sampling rates with the hydrophobicity of the compounds.

A first environmental application took place in the Gulf of La Spezia.

3. Conclusion

A selective and sensitive method has been developed for the determination of the sampling rates for diuron and some sulfonamides. The results of the study allowed to obtain a fast, efficient and sensitive method of determination, able to comply with the Environmental Quality Standards (EQS) established for this analytes in the Water Framework Directive. Passive sampling appears very useful for the determination of time-weighted average concentrations and the response time of the sampler can be chosen according to the desired length of the sampling period. The main advantage of passive sample collection/enrichment technology results from the considerable simplification of sample collection in situ (eliminating the use of other auxiliary devices) besides it seems to be an interesting alternative to generally applicable dynamic methods. We performed an extensive laboratory calibration of POCIS samplers and we carried out kinetic uptake studies without analytically complex procedures, ensuring the reproducibility of the method. Samplings from La Spezia showed that POCIS samplers compared very well with respect to the more traditional (active sampling).

Bibliografia

- [1] G. Di Landa, G. Ansanelli, R. Ciccoli, C. Cremisini (2006) Occurrence of antifouling paint booster biocides in selected harbors and marinas inside the Gulf of Napoli: A preliminary survey. *Marine Pollution Bulletin* 52, 1541-1546.
- [2] A. Kot, B. Zabiega, J. Namieśnik (2000) Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry* 19, 446-459.
- [3] I. Ibrahim, A. Togola, C. Gonzalez (2013) Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 3679-3687.

Applicazione delle tecniche spettroscopiche NDIRS, FTIR e ¹³C NMR per la determinazione del rapporto degli isotopi stabili del carbonio in campioni di interesse ambientale

Concetta Pironti¹ cpironti@unisa.it, Raffaele Cucciniello¹, Oriana Motta², Ilaria Zarrella², Livio Petretta¹, Federica Camin³, Antonio Proto¹

¹Dipartimento di Scienze Chimica e Biologia, Università degli Studi di Salerno, Fisciano, 84084, Italia

²Dipartimento di Medicina, Chirurgia e Odontoiatria, Università degli Studi di Salerno, Fisciano, 84084, Italia

³Centro di Ricerca ed Innovazione, Fondazione Edmund Mach (FEM), San Michele all'Adige, 38010, Italia

1. Introduzione

Negli ultimi anni il rapporto degli isotopi stabili del carbonio è diventato un parametro fondamentale in diversi campi di ricerca: come geochimica, medicina, chimica alimentare e chimica dell'ambiente. I rapporti isotopici vengono utilizzati per la valutazione dell'origine geografica degli alimenti, per la sicurezza ed il riconoscimento di frodi alimentari. In ambito medico, è possibile diagnosticare l'infezione da *Helicobacter pylori* grazie ad un'analisi non invasiva che misura il $\delta^{13}\text{CO}_2$ del respiro del paziente¹. Di grande interesse per l'ambiente è l'utilizzo del rapporto isotopico per identificare e differenziare le fonti degli inquinanti in atmosfera². In letteratura, infatti, sono riportati alcuni studi scientifici in cui si sfruttano i rapporti isotopici per valutare le fonti d'origine del particolato atmosferico³ e di altri inquinanti. Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio viene espresso in valori di δ riferito ad uno standard internazionale, la V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite), come descritto dal protocollo IUPAC 2014:

$$\delta = (\text{R}_{\text{campione}} - \text{R}_{\text{standard}}) / \text{R}_{\text{standard}}$$

Dove R è il rapporto tra l'isotopo pesante e l'isotopo più leggero.

La tecnica principalmente utilizzata per le analisi isotopiche è la Spettrometria di Massa Isotopica (IRMS), che presenta un'elevata sensibilità ed accuratezza per la misura.

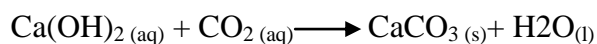
Negli ultimi anni sono stati condotti studi preliminari per l'applicazione di tecniche alternative che presentino costi ridotti ed una maggiore accessibilità per gli operatori. In particolare la Spettroscopia Infrarossa Non Dispersiva (NDIRS) è utilizzata per misurare il rapporto isotopico dell'anidride carbonica in atmosfera ($^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$) con elevata precisione. Nel 2006 il gruppo di ricerca del Prof. Proto ha impiegato per la prima volta la spettroscopia FTIR (Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier) per la determinazione del rapporto isotopico del carbonio⁴. Per ottenere un'accurata analisi FTIR, con l'utilizzo di uno spettrometro comunemente disponibile in molti laboratori di analisi, si sfrutta l'assorbimento di CO_2 su film di polistirene atattico: l'assorbimento permette di osservare due bande ben risolte per lo stretching antisimmetrico ν_3 degli isotopomeri $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$, ottenendo una precisione $\pm 2.5\%$.

Recentemente, per le analisi di campioni alimentari è stata introdotta la Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) per la determinazione dei valori $\delta^{13}\text{C}$ in maniera sitospecifica. Quest'ultima tecnica presenta la possibilità vantaggiosa di determinare i rapporti isotopici senza sottoporre il campione a trattamenti preliminari che potrebbero indurre variazioni isotopiche (dovute a combustione, separazione cromatografica, etc.).

Il lavoro presentato, quindi, ha l'obiettivo di introdurre l'utilizzo delle tecniche spettroscopiche (NDIRS, FTIR e NMR) per la determinazione del rapporto degli isotopi stabili del carbonio in campioni di interesse ambientale e culturale, attraverso un confronto con le comuni analisi condotte con IRMS.

2. Risultati e discussione

Una delle problematiche ambientali maggiormente affrontate riguarda la riduzione delle immissioni in atmosfera di gas serra, in particolare dell'anidride carbonica, e numerosi studi sono incentrati su strategie di cattura e di sequestro della CO_2 atmosferica. Nel nostro gruppo di ricerca sfruttando un substrato a base di $\text{CaO} / \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ in rapporto 75/25 % in peso, l'anidride carbonica è stata catturata sotto forma di carbonato di calcio:



L'analisi isotopica della CO₂ campionata, liberata mediante trattamento del carbonato di calcio con acido, ha permesso la definizione della sorgente di immissione in atmosfera.

In questo lavoro sono presentati gli sviluppi analitici connessi alla determinazione del rapporto isotopico della CO₂ utilizzando tecniche spettroscopiche che ne permettono la determinazione in campioni caratterizzati da proprietà chimiche differenti, quali carbonati e bicarbonati. Lo studio è stato successivamente ampliato rispetto alla determinazione del rapporto isotopico di materiali a base di carbonato e bicarbonato di calcio. I materiali sono stati caratterizzati mediante analisi ai Raggi X ed il rapporto isotopico di ciascuno è stato valutato mediante analisi NDIRS, FTIR e IRMS.

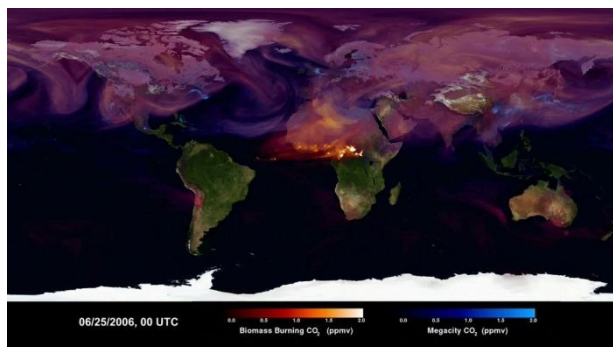


Fig. 1- Distribuzione dell'anidride carbonica in atmosfera pubblicata dalla NASA grazie a dati raccolti dal satellite "Orbiting Carbon Observatory-2".

I campioni, inoltre, sono stati analizzati mediante analisi spettroscopica di risonanza magnetica nucleare (NMR). La caratterizzazione spettroscopica ha permesso di condurre studi in soluzione per i carbonati solubili, ed allo stato solido per campioni insolubili in soluzione acquosa. È stato valutato per la prima volta il rapporto degli isotopi stabili dei carbonati mediante analisi ¹³C NMR ed è stata costruita una retta di calibrazione, utilizzando un riferimento interno marcato isotopicamente, quale acetato di sodio (CH₃¹³CO₂Na) ed un agente rilassante. I vantaggi della caratterizzazione spettroscopica ¹³C NMR sono principalmente l'uso di quantità minime di campione, analisi immediate del campione senza alcun tipo di pretattamento.

3. Conclusione

Il lavoro svolto mostra che NDIRS, FTIR e NMR sono valide tecniche come alternative all'analisi IRMS per la determinazione del δ¹³C. Il vantaggio dell'uso delle tecniche spettroscopiche NDIRS e FTIR in alternative alla spettrometria di massa isotopica è legato principalmente ai costi più bassi ed alla facile accessibilità alla strumentazione; mentre la spettroscopia ¹³C NMR permette di ottenere analisi immediate senza pretrattamento del campione.

Bibliografia

- [1] **O. Motta, F. De Caro, F. Quarto, A. Proto.**(2009) *Journal of Infection* 59, 90-94.
- [2] **A. Proto, R. Cucciniello, F. Rossi, O. Motta.**(2014) *Environ. Sci. Poll. Res.*21, 3182-3186.
- [3] **D. Widory, S. Roy, Y. Le Moullec, G. Goupil, A. Cocherie, C. Guerrot.**(2004) *Atmos. Environ.* 38, 953-961.
- [4] **R.Zanasi, D. Alfano, C. Scarabino, O. Motta, R. Viglione, A.Proto.** (2006)*Anal.Chem*, 78,3080-3083

XPS as a complementary technique of ICP-MS and IC-MS in PM chemical characterization. A case study

*Simona Rella, Elisabetta Mazzotta, Cosimino Malitesta
Laboratorio di Chimica DiSTeBA, Università del Salento, Lecce, 73100, Italy*

Chemical characterization of PM has been performed by a battery of analytical tools, each able to shed light on a set of chemical species contributing to composition of PM and to its impact on human and environment health. Microscopic (SEM-EDX), spectroscopic (ICP, XRF, etc.) and chromatographic techniques with mass spectrometric detection are employed at this purpose. Generally, those directly applied on samples produces only elemental information, while chemical speciation is obtained after some treatment of samples (selective extraction in water matrices, extraction with organic solvents, etc.).

Apparently, less attention has been paid to direct chemical analysis of PM surface. This is a bit surprising as surface is certainly the part involved in PM catalysis of atmospheric chemistry and the one containing the species firstly involved in human health impact.

X-ray Photoelectron Spectroscopy is a well established surface analytical technique of application in several fields. Even if it was applied to PM investigation quite early [1], its use is not so systematic.

Within the framework of the Italian National Program for Research in Antarctica (PNRA), XPS results relevant to the first application of the technique to PM collected in Antarctica have been obtained [2]. Peculiar features of the study will be evidenced in this communication. In addition, the complementary nature of XPS findings in respect to ICP-MS [3] and IC-MS [4] ones obtained on the same or similar samples will be illustrated, underlining the piece of information added by XPS application.

References

- [1] ARAKTINGI, Y.E., BHACCA, N.S., ROBINSON, J.W. & PROCTOR, W.G. **1971**. Analysis of airborne particulates by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). *Spectroscopy Letters*, 4, 365–376
- [2] S. Rella and C. Malitesta, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of aerosol particles in Antarctica, *Antarctic Science*, **2015**, 27, 493
- [3] A. Bazzano, F. Soggia and M. Grotti, Source identification of atmospheric particle-bound metals at Terra Nova Bay, Antarctica, *Environmental Chemistry*, **2015**, 12, 245
- [4] E. Barbaro, R. Zangrando, T. Kirchgeorg, A. Bazzano, S. Illuminati, A. Annibaldi, S. Rella, C. Truzzi, M. Grotti, A. Ceccarini, C. Malitesta, G. Scarponi, A. Gambaro, An integrated study of chemical composition of Antarctic aerosol to investigate natural and anthropogenic sources, *Environmental Chemistry*, **2016**, in stampa

Siti inquinati: caratterizzazione, analisi di rischio, contaminanti emergenti

Approccio integrato allo studio di ecosistemi marini contaminati: il caso del Mar Piccolo di Taranto

Nicola Cardellicchio

CNR – Istituto per l’Ambiente Marino Costiero – U.O.S., Taranto, Via Roma 3 74123 Taranto

1. Introduzione

La contaminazione dei sedimenti marini è un problema comune a tutte le coste italiane influenzate da attività antropiche. Secondo una recente indagine in Italia vi sono migliaia di siti inquinati di diversa tipologia tra cui 54 SIN - Siti di Interesse Nazionale per le bonifiche. Attualmente i SIN, che includono aree marino costiere, sono in tutto 25, distribuiti lungo tutta la costa italiana. Si tratta di aree di grande complessità comprendenti porti, tratti costieri e lagunari, fortemente alterati da attività antropiche e per le quali diventa prioritaria una caratterizzazione dettagliata per l'individuazione di interventi di ripristino ambientale. Tra i SIN, il Mar Piccolo ed il Mar Grande di Taranto, bacini costieri siti nella parte più interna del Golfo di Taranto, rivestono particolare importanza anche per la loro rilevante valenza economica. In quest'area, con l'insediamento industriale e lo sviluppo di attività portuali, sono stati modificati gli equilibri ecologici: la contaminazione riguarda principalmente i sedimenti con ripercussione poi sulle reti trofiche. Il risanamento di sedimenti contaminati rappresenta dunque un argomento di notevole attualità, in relazione agli ingenti volumi da gestire e/o trattare e alla presenza contemporanea, nella maggior parte dei casi, di composti xenobiotici provenienti da diverse fonti. Nell'ambito del SIN Taranto, in particolare, il Mar Piccolo rappresenta un ecosistema di studio modello, particolarmente fragile dal punto di vista ecologico, il cui recupero è di fondamentale importanza per lo sviluppo di attività socio economiche quali la mitilicoltura. Da tempo sono state messe in evidenza allarmanti situazioni di contaminazione dovute, in particolare, alla presenza di policlorobifenili (PCB) e mercurio, in alte concentrazioni nei sedimenti. Nuove criticità hanno riguardato di recente la contaminazione dei mitili destinati al consumo umano, che ha indotto l'Autorità competente a sospenderne la produzione e la commercializzazione con gravi impatti di natura socio-economica e rischi potenziali per la salute pubblica. Per tutte queste motivazioni il Mar Piccolo rappresenta un laboratorio naturale ove sperimentare approcci di studio integrati e tecnologie di ripristino ambientale esportabili in altre aree marino costiere. Dal gennaio 2012 il CNR ha lanciato il progetto nazionale RITMARE (Ricerca Italiana per il Mare); il progetto ha individuato come sito di studio il SIN di Taranto (legge nazionale 426/98), area costiera di grande interesse scientifico sia per gli impatti ambientali che per gli importanti risvolti socio-economici.

2 Obiettivi e risultati

Il presente lavoro descrive i principali risultati ottenuti nel corso del progetto caratterizzato da ricerche multidisciplinari rivolte allo sviluppo di protocolli operativi per definire il funzionamento del bacino del Mar Piccolo, identificare le fonti di contaminazione, gli impatti antropici e le strategie per il recupero ambientale. Uno degli obiettivi principali del progetto RITMARE è stato soprattutto lo sviluppo di metodologie di studio standardizzate da applicare ad altre aree costiere marine contaminate del Mar Mediterraneo

Il progetto ha previsto 1) di approfondire le problematiche sui rapporti tra forzanti antropiche e qualità dell'ecosistema marino con particolare riferimento alla contaminazione da inquinanti organici persistenti (es. PCB) e metalli tossici; 2) la messa a punto di protocolli di monitoraggio ambientale e valutazione del rischio chimico-ecotossicologico associato alla contaminazione di sedimenti marini; 3) l'ottimizzazione di tecniche analitiche avanzate per la determinazione di nuove classi di contaminanti emergenti soprattutto se interferenti endocrini; 4) la valutazione della biodisponibilità e rilascio di inquinanti da sedimenti, anche attraverso simulazione di esperimenti di risospensione; 5) lo studio del bioaccumulo in organismi bioindicatori; 6) la valutazione e

sperimentazione di tecnologie di bonifica e/o messa in sicurezza a basso impatto ambientale per la decontaminazione di sedimenti.

Tra le tecnologie di decontaminazione in situ, in particolare sono state sperimentate tecniche di capping con differenti tipologie di materiali e bioremediation in situ mediante opportuni consorzi batterici. Per i trattamenti ex situ, sono state prese in considerazione la separazione granulometrica delle varie frazioni e le tecnologie di “sediment washing” con solventi o soluzioni chelanti.

I risultati ottenuti hanno consentito di avere un quadro conoscitivo esauriente per la elaborazione di un progetto integrato di recupero del bacino del Mar Piccolo di Taranto.

3. Conclusioni

In questo contesto, nell'ambito del progetto RITMARE una task force di ricercatori ha contribuito alla elaborazione di un modello concettuale del Mar Piccolo individuando le principali problematiche ambientali e le soluzioni di bonifica. Allo stesso tempo, concentrandosi su aspetti di studio multidisciplinari e nuovi approcci metodologici, lo studio pilota potrebbe essere applicato anche ad altri ambienti marini costieri e costituire un supporto conoscitivo per l'adozione di politiche di gestione integrata della fascia costiera.

Modelling ecological and human exposure to POPs in Venice lagoon: application of MERLIN-Expo tool

Elisa Giubilato¹, Artur Radomyski¹, Andrea Critto¹, Philippe Ciffroy², Céline Brochot³,
Lisa Pizzol¹, Antonio Marcomini^{1*} (marcom@unive.it)

¹Università Ca' Foscari di Venezia, Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Via Torino 155,
30172 Mestre - Venezia, Italy

²Electricité de France (EDF) R&D, National Hydraulic and Environment Laboratory, 6 quai Watier, 78400 Chatou,
France

³ Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Unité Modèles pour l'Ecotoxicologie et la
Toxicologie (METO), Parc ALATA BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

1. Introduction

Many industrial and urban pollution sources have been affecting the lagoon of Venice through the release of chemical contaminants like PCBs and PCDD/Fs, which might still constitute a hazard for aquatic species and for local population through the consumption of contaminated seafood. Various exposure models are currently available and have been applied to the assessment of PCBs and dioxins, however they usually do not allow to perform integrated ecological and human exposure modelling, they do not address the kinetic aspects of contaminant distribution in human body and do not incorporate advanced functionalities for uncertainty and sensitivity analysis.

The main objective of this work was to test the feasibility of reconstructing complex, long term exposure scenarios for the Venice lagoon with a new tool called MERLIN-Expo (<http://merlin-expo.eu/>), developed under the FP7 project "4FUN" and designed with all the above mentioned functionalities. MERLIN-Expo is a simulation platform providing a library of multimedia and physiologically-based pharmacokinetic (PBPK) models which can be coupled in order to estimate ecological and human exposures in complex scenarios. The software enables end-users to apply a set of functionalities for uncertainty and sensitivity analysis and to run dynamic deterministic and probabilistic simulations in order to address different exposure and chemical fate issues [1].

2. Methods

The Phytoplankton, Invertebrate and Fish models implemented in MERLIN-Expo library were coupled to create an aquatic food web representative of Venice lagoon ecosystem and to dynamically simulate bioaccumulation and biomagnification of dioxins and PCBs. Concentrations of PCB and dioxins in sediment and water, reconstructed from concentrations in dated sediment cores [2], were used as inputs to run long term simulations for several decades. Simulated concentrations in edible aquatic species were then used by MERLIN-Expo to estimate daily human intake of chemicals via ingestion of local fish and shellfish. Finally, the PBPK model simulated time trends of 2,3,7,8-TCDD and PCB126 in human tissues of a group of high fish consumers from local population. To allow the comparison with available biomonitoring data, simulations covered the period from 1924 to 1998 (about 27000 days).

2. Results

MERLIN-Expo provided time-dependent concentrations of target chemicals in aquatic organisms included in the Venice lagoon food web. Simulated chemical concentrations in biota were evaluated against monitoring data collected in 1998 for four aquatic species (*Tapes philippinarum*, *Carcinus mediterraneus*, *Chelon labrosus*, and *Zosterisessor ophiocephalus*) and they were found to be quite consistent with measured concentrations, with some differences depending on the species and target chemicals [3].

Lifelong chemical concentrations in human blood were simulated and estimated data for 1998 were compared to real human biomonitoring data measured in adult men (22 high fish consumers) in Venice municipality. Despite the uncertainties associated with the assessment framework and data availability, results showed that MERLIN-Expo can be used to reconstruct real biomonitoring data

with a good approximation, that means comparable orders of magnitude between simulated and measured concentrations.

Full chain exposure assessment was then complemented by uncertainty analysis (Monte Carlo approach) based on available functionalities in MERLIN-Expo, to explore the propagation of input data uncertainty on model results [4].

The comparison of exposure estimates against benchmark values for ecological and human targets allowed to perform a preliminary risk assessment, which did not highlight any condition of significant risk for the considered substances and exposure routes.

3. Conclusion

The assessment of ecological and human exposure to PCBs and dioxins in Venice lagoon demonstrated that MERLIN-Expo is a promising tool for the detailed assessment of exposure in higher tier risk assessment procedures, to complement or support the interpretation of existing monitoring data or to explore complex exposure scenarios. Further developments of the present work can include the testing of model performance on various chemical classes and on changing exposure conditions. A full ecological and human health risk assessment will require the inclusion of a wider set of chemical contaminants and different exposure pathways besides seafood ingestion.

References

- [1] Ciffroy P., Alfonso B., Altenpohl A., Banjac Z., Bierkens J., Brochot C., Critto A., De Wilde T., Fait G., Fierens T., Garratt J., Giubilato E., Grange E., Johansson E., Radomyski A., Reschwann K., Suciu N., Tanaka T., Tediosi A., Van Holderbeke M., Verdonck F. (2016). Modelling the Exposure to chemicals for Risk assessment: a comprehensive Library of multimedia and PBPK models for Integration, Prediction, uNcertainty and Sensitivity analysis – The MERLIN-Expo tool. *Sci. Total Environ.*, in press.
- [2] Frignani, M., Bellucci, L.G., Favotto, M., Albertazzi, S. (2005). Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. *Environ. Int.*, 31: 1011–1022.
- [3] Giubilato E., Radomyski A., Critto A., Ciffroy P., Brochot C., Pizzol L., Marcomini A. (2016). Modelling ecological and human exposure to POPs in Venice lagoon –Part I: Application of MERLIN-Expo tool for integrated exposure assessment. *Sci. Total Environment*, in press.
- [4] Radomyski A., Giubilato E., Ciffroy P., Critto A., Brochot C., Marcomini A. (2016). Modelling ecological and human exposure to POPs in Venice lagoon – Part II: Quantitative uncertainty and sensitivity analysis in coupled exposure models. *Submitted to Sci. Total Environ.*

Sostanze pericolose emergenti: monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo

Stefania Balzamo¹ stefania.balzamo@isprambiente.it, Elisa Calabretta¹, Massimo Peleggi¹, Monica Potalivo¹, Maria Gabriella Simeone¹, Vanessa Ubaldi¹, Fiorella Aste², Serena Bernabei¹, Marilena Insolubile¹,

¹ISPRA, Via di Castel Romano,100, Roma 00128, Italia ²Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Via Cristoforo Colombo,44, Roma 00147

1. Introduzione

La direttiva 39/2013/UE (recepita in Italia con D.Lgs. 172/2015) prevede all'art.8, paragrafo 11 l'istituzione del monitoraggio di sostanze, come inserite nella lista di controllo (watch list) presente nella Decisione di esecuzione 2015/495 della Commissione europea. Tale elenco ha lo scopo di facilitare i futuri esercizi di definizione delle priorità di intervento e di riesaminare periodicamente le liste delle sostanze prioritarie per la classificazione dello stato chimico dei corpi idrici ai sensi dell'art. 16, paragrafo 2 della Direttiva 2000/60/CE (WFD)[1].

Il coordinamento del monitoraggio, D.Lgs172/2015, è stato affidato a ISPRA con il compito di individuare i criteri per la scelta dei punti di campionamento, le strategie per la campagna sperimentale e infine una relazione finale sugli esiti del monitoraggio stesso.

Gli elementi così definiti sono stati portati alla discussione con i rappresentanti delle Regioni e delle provincie autonome per raccogliere le loro proposte relativamente alla selezione delle stazioni di monitoraggio e della loro disponibilità all'esecuzione delle analisi.

Con riferimento alla campagna di misurazione, sentite le regione e in collaborazione con il Sistema Nazionale della Protezione dell'Ambiente (SNPA) si è stabilito di affidare le analisi a due laboratori delle Agenzie Regionali. L'esito di questa consultazione ha portato alla definizione del piano come discusso nel successivo paragrafo.

2. Risultati e discussione

Per la definizione del disegno del piano di monitoraggio sono stati presi in considerazione il tempo di esecuzione previsto dalla decisione, sei mesi dalla data di pubblicazione della stessa; il numero di stazione previsto, circa 20; la tipologia delle sostanze richieste. In particolare sulla tipologia delle sostanze sono state considerate la disponibilità di tecniche di analisi e dei relativi metodi, l'eventuale influenza delle condizioni climatiche relativamente ad una loro maggiore probabilità di dispersione in ambiente e l'analisi delle pressioni nel punto di prelievo.



Fig.1 Stazioni selezionate per l'analisi delle sostanze dell'elenco di controllo

L'esito di questa analisi ha portato alla definizione del set di stazioni come rappresentate in fig.1.

Dopo aver approfondito le caratteristiche chimiche delle sostanze della lista di controllo e dei fattori che potevano provocare la presenza di tali sostanze sono stati definiti i punti e i periodi di campionamento (tabella 1).

Sostanze da monitorare	Raggruppamenti delle sostanze	Punti di campionamento a rischio potenziali/ possibili	Periodo di campionamento	Frequenza	Metodi di analisi [2]	Limite di Quantificazione del metodo (ng/l)
<i>Antibiotici macrolidi (eritromicina, Claritromicina, Azitromicina) Diclofenac</i>	Farmaci destinati ad uso umano con picco di emissione nella stagione fredda (macrolidi, medicinali antinfiammatori)	Aree fortemente urbanizzate impattate dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico	Gennaio-febbraio -marzo	Almeno una volta l'anno	SPE — LC-MS-MS	90
2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo EE2	Prodotti chimici industriali e medicinali per l'uomo inclusi gli ormoni a rilascio continuo (contraccettivi, ormoni umani, farmaci per il trattamento di malattie croniche)	Aree fortemente urbanizzate impattate dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico	Tutto l'anno, ma principalmente nella stagione secca	Almeno una volta l'anno	SPE — LC-MS-MS oppure GC-MS	3160 0,035
Oxadiazon Tri-allate	Erbicidi, ormoni animali	Zone rurali con elevata attività agricola Zone parzialmente urbane	Aprile –maggio-giugno	Secondo il piano di monitoraggio sui pesticidi	LLE/SPE — GC-MS oppure LC-MS-MS	88 670
Imidacloprid Thiacloprid Clothianidin Thiamethoxam Acetamiprid Methiocarb	Insetticidi	Zone rurali con intensa attività agricola	Giugno-Luglio-Agosto	Secondo il piano di monitoraggio sui pesticidi	SPE — LC-MS-MS	9
E2 Estrone	Farmaci veterinari	Zone rurali con elevata attività agricola, pastorizia o allevamento di animali	Luglio- Agosto	Almeno una volta l'anno	SPE — LC-MS-MS	0,4 0,4
4-metossicinnamato di 2-etilesile	Crema solari	Aree fortemente urbanizzate su cui insistono effluenti degli impianti di trattamento delle acque di scarico. Laghi balneabili, zone costiere molto turistiche e a basso mescolamento (come ad esempio il Mare Adriatico Italiano)	Agosto-	Almeno una volta l'anno	SPE — LC-MS-MS	6000

Tab.1 – Elenco di sostanze di controllo da sottoporre a monitoraggio a livello dell'Unione europea (Decisione di esecuzione 2015/495 della Commissione europea)

3. Conclusione

A dicembre del 2016 dovrà essere inviata alla Commissione europea la relazione con la descrizione delle scelte fatte e i risultati dei campionamenti eseguiti sul territorio italiano. Verranno quindi discussi i criteri utilizzati per la scelta delle stazioni e i primi risultati.

Bibliografia

[1] **Raquel N. Carvalho, Lidia Ceriani, Alessio Ippolito and Teresa Lettieri**(2014)Development of the 1st Watch List under the Environmental Quality Standards Directive - JRC science e policy reports

**Valutazione e gestione del rischio chimico:
sostenibilità dei processi**

Valutazione ed ottimizzazione di processi chimici attraverso una prospettiva di ciclo di vita

*Daniele Cespi*¹ daniele.cespi2@unibo.it

Fabrizio Passarini^{1,2}, Ivano Vassura^{1,2}, Fabrizio Cavan^{1,2}, Raffaele Cucciniello³, Maria Ricciardi³, Carmine Capacchione³, Antonio Proto³

¹Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" – Università di Bologna

²Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale "Energia e Ambiente" – Università di Bologna

³Dipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA), Italy

1. Introduzione

Il concetto di sostenibilità ha assunto un valore sempre più importante negli ultimi anni, a causa della crescente consapevolezza dell'esaurimento delle risorse disponibili e della maggiore attenzione alle tematiche di tipo ambientale. Anche la ricerca nel campo dell'industria chimica si è mossa nella direzione di rendere i processi di sintesi più sostenibili, spostando l'attenzione sulla ricerca di materie prime rinnovabili e sulla riduzione degli impatti derivanti dai processi. Il 2016 è ufficialmente riconosciuto come il 25° anniversario della Green Chemistry [1]. Di fatti, nel 1991 il termine venne coniato per la prima volta a sottolineare l'imminente nascita di una disciplina alternativa alla chimica tradizionale, volta a valorizzarne gli aspetti ambientali. L'ufficializzazione avvenne nel 1998, anno in cui Anastas e Warner ne misero le basi definendo i 12 principi fondamentali [2]. Tuttavia, l'applicazione di tali principi risulta un approccio principalmente qualitativo, che andrebbe pertanto verificato in maniera quantitativa attraverso l'adozione di strumenti di valutazione specifici. Tra questi, la metodologia di analisi LCA (Life Cycle Assessment) ed il suo approccio olistico risultano essenziali all'identificazione dei potenziali benefici ed impatti ambientali a seguito dell'applicazione di uno o più principi. Il valore aggiunto di una LCA risiede nella capacità di analizzare tutta la filiera produttiva, dall'estrazione delle materie prime alla sintesi industriale del chemical (approccio *from cradle-to-gate*) evitando pertanto di spostare eventuali ripercussioni ambientali e valutandone la sostenibilità complessiva. Da anni il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" ha avviato una collaborazione interna e con altri centri di ricerca al fine di valutare la fattibilità ambientale di diversi processi di rilevanza industriali. Molte tematiche sono state trattate in dettaglio, tutte riconducibili ai principi fondamentali della Green Chemistry. Tra queste la sostituzione di un feedstock tradizionale con uno alternativo avente un minore numero di stadi coinvolti nel processo produttivo al fine di verificare l'incidenza dell'efficienza catalitica sull'intero processo produttivo dell'acrilonitrile [3]. Oppure, come suggerito dal 7° principio, verificare la rilevanza ambientale legata al rimpiazzo di materie prime fossili con building blocks di origine naturale (appartenenti cioè alla bio-based industry), come nel caso dell'acroleina da glicerolo [4]. Inoltre, grazie alla collaborazione con istituzioni straniere, è stato anche possibile indagare il settore della chimica farmaceutica attraverso la combinazione della LCA e di metriche verdi (ad esempio la Process Mass Intensity - PMI) al fine di individuare i benefici raggiunti in fase di commercializzazione a seguito di una riduzione dei solventi impiegati nel processo produttivo [5]. In questo lavoro, si intendono presentare i principali risultati emersi dall'applicazione di una LCA a due casi studio: *i*) la sintesi di bio-butadiene [6] ed *ii*) il recupero di sottoprodotti nella sintesi di epiclorigidrina per produrre molecole ad alto valore aggiunto [7].

2. Risultati e discussione

Il butadiene rappresenta una delle maggiori commodities al mondo, con una produzione stimata a 12Mt nel 2015 grazie alla sua rilevanza nella produzione industriale di pneumatici. Viene principalmente sintetizzato attraverso il cracking di nafta, insieme ad altri building blocks dell'industria chimica (ed. etilene). Tuttavia, il crescente interesse verso l'impiego di materie prime rinnovabili, ha portato alla ribalta due processi sviluppati tra il 1920 ed il 1930 in grado di sfruttare

l'ingente quantità di bio-etanolo prodotta al mondo (105 GL nel 2013). In particolare, si tratta di una conversione diretta (Lebedev) ed a doppio stadio (Ostromisslensky) del bio-alcol estratto dalla fermentazione di diverse matrici, come: canna zucchero (Brasile), mais (Stati Uniti) ed un mix di cereali e mais (Europa). Una analisi di LCA è stata applicata al fine di confrontare i diversi scenari modellati in termini di impronte di carbonio e di acqua, di consumo di risorse (rinnovabili e non) ed attraverso l'utilizzo di un indicatore cumulativo. I risultati, confermano una non neutralità dei flussi di carbonio legata agli scenari a biomassa (che necessitano ingenti quantitativi di energia e massa in fase di coltivazione) ed uno spiccato consumo di acqua nello scenario statunitense (uso di mais). Tuttavia, l'indicatore cumulativo di impatti mostra un trend complessivamente inferiore degli scenari alternativi rispetto al tradizionale da fossile, suggerendo lo sviluppo industriale delle vie che impiegano una conversione diretta del bio-etanolo in bio-butadiene (meno dispendiosa in termini economici ed ambientali rispetto alla via a doppio stadio).

Come già anticipato, il secondo esempio vuole dimostrare che strumenti tipici di una LCA possono essere combinati con indicatori di sostenibilità quali le *green process metrics* (E-factor, Atom economy e PMI) al fine di eseguire un'analisi *at early stage* di nuove vie sintetiche sviluppate su scala di laboratorio. È il caso del recupero della frazione di beta-monocloroidrina (β -MCH), scartata durante la sintesi di epicloroidrina (a causa della sua scarsa capacità di subire una seconda clorurazione), al fine di produrre una molecola ad alto valore aggiunto come il glicidolo (impiegato nella sintesi di farmaci e coloranti). L'analisi condotta in fase preliminare, prendendo in considerazione alcuni elementi fondamentali di una LCA (come l'impronta di carbonio ed acqua, consumo di risorse ed impatto cumulativo) e gli indici semplificati riportati sopra, ha confermato una serie di vantaggi ambientali emersi dal confronto della via tradizionale, in cui la β -MCH subisce un incenerimento, con la via alternativa dove la frazione non viene scartata bensì recuperata a dare glicidolo. Inoltre, tale soluzione è stata posta a paragone con lo scenario consolidato di sintesi di glicidolo da alcol allilico, dimostrando un notevole beneficio ambientale.

3. Conclusione

Risulta evidente come un approccio olistico sia indispensabile quando il settore chimico industriale e la chimica verde siano sotto indagine. In questo lavoro, abbiamo proposto degli esempi che dimostrano l'utilità e la versatilità della metodologia che può da un lato essere combinata con altre metriche più semplificate, dall'altro essere adottata sia in fase preliminare che per investigare un processo consolidato su scala industriale al fine di ottimizzarne dei parametri.

Bibliografia

- [1]. Anastas P. T., Han B., Leitner W. and Poliakoff M., *Green Chem.*, 2016, **18**, 12–13.
- [2]. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3]. Cespi D., Passarini F., Neri E., Vassura I., Ciacci L. and Cavani F., *J Clean Prod.*, **2014**, 69, 17-25.
- [4]. Cespi D., Passarini F., Mastragostino G., Vassura I., Larocca S., Iaconi A., Chierigato A., Dubois J.-L. and Cavani F., *Green Chem.*, **2015**, 17, 343 - 355.
- [5]. Cespi D., Beach E., Swarr T., Passarini F., Vassura I., Dunn P. and Anastas P., *Green Chem.*, **2015**, 17, 3390-3400.
- [6]. Cespi D., Passarini F., Vassura I. and Cavani F., *Green Chem.*, **2016**, 18, 1625-1638.
- [7]. Cespi D., Cucciniello R., Ricciardi M., Capacchione C., Vassura I., Passarini F. and Proto A., *Green Chem.*, **2016**, Submitted.

Valorizzazione dei sottoprodotti di processi industriali consolidati: Produzione del glicidolo e di value-added products da impianti per epicloroidrina

Raffaele Cucciniello¹ rcucciniello@unisa.it, Daniele Cespi², Maria Ricciardi¹, Carmine Capacchione¹, Ivano Vassura², Alessandra Genga³, Fabrizio Passarini², Antonio Proto¹

¹Dipartimento di Chimica e Biologia, Università di Salerno, Fisciano (SA), 84084, Italy

²Dipartimento di Chimica Industriale, Università di Bologna, Bologna, 40136, Italy

³Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche ed Ambientali, Università del Salento, Lecce, 73100, Italy

1. Introduzione

I processi industriali, anche i più consolidati, possono essere implementati e migliorati. Il secondo principio della Green Chemistry prevede la progettazione dei processi in maniera tale da massimizzare l'incorporazione di tutti i composti impiegati nel prodotto finale, in modo da ridurre la produzione di rifiuti. Questo principio, come riportato da R. Sheldon in una recente pubblicazione[1], ha sostanzialmente rivoluzionato il mondo industriale negli ultimi 25 anni aprendo la strada ad un'economia circolare "waste free".

In questo contesto, una realtà industriale consolidata riguarda la produzione di epicloroidrina, composto utilizzato per la preparazione di resine epossidiche, con un mercato annuo di circa 1926 kt nel 2017. Nel 2011 la Solvay ha avviato la produzione di epicloroidrina da glicerolo, storicamente prodotta da propene, quindi da derivati del petrolio. In questo processo, il 2-cloro-1,3-propandiolo rappresenta il principale sottoprodotto come mostrato in figura 1. La resa del processo in 2-cloro-1,3-propandiolo è pari al 7% in moli rispetto al glicerolo[2].

Considerando il costante aumento del mercato mondiale dell'epicloroidrina e le ingenti quantità prodotte è di notevole interesse la ricerca di metodologie sintetiche per la conversione e la valorizzazione del 2-cloro-1,3-propandiolo. È stata recentemente riportata la conversione di questo sottoprodotto di reazione in glicidolo [3], molecola reattiva e polifunzionale impiegato in reazioni di notevole interesse come ad esempio la sintesi di glicerol carbonati, polimeri e dioli [4].

2. Risultati e discussione

Nel presente lavoro è valutato l'impiego del glicidolo, nella preparazione di composti ad elevato valore aggiunto, quale 1,2-propandiolo (glicole propilenico) ed i gliceroleteri. La reazione di idrogenazione selettiva del glicidolo a 1,2-propandiolo è stata studiata in presenza di catalizzatori eterogenei a base di metalli di transizione ed è stato valutato l'effetto sulla reazione di un co-catalizzatore a carattere acido quale l'Amberlyst-15. I risultati mostrano una conversione completa del glicidolo in 1,2-propandiolo con elevata selettività (>99%) in condizioni di reazione blande.

Inoltre, la reazione di eterificazione del glicidolo con alcoli in presenza di acidi di Lewis, in particolar modo triflati di bismuto ed alluminio, ha permesso di ottenere glicerol eteri in rese elevate (>90%) aprendo la strada a nuove strategie sintetiche per la preparazione di questi prodotti, impiegabili in svariate applicazioni.

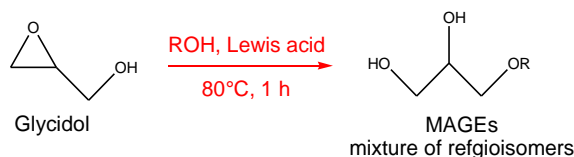


Figura 1. Schema di reazione per la produzione di glicerol eteri da glicidolo.

3. Conclusione

In questo lavoro, è proposta la valorizzazione del 2-cloro-1,3-propandiolo, sottoprodotto nella sintesi dell'epicloroidrina da glicerolo, mediante conversione in glicidolo e successiva conversione in prodotti ad elevato valore aggiunto, quali i gliceroleteri e glicole propilenico. In entrambi i casi,

sono state riscontrate conversioni quantitative (>90%) ed elevata selettività verso i prodotti di reazione desiderati.

Bibliografia

- [1] **R. Sheldon**(2016) Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. *GreenChem*, in press.
- [2] **R. Tesser, M. Di Serio, R. Vitiello, V. Russo, E. Ranieri, E. Speranza, E. Santacesaria** (2012) Glycerol chlorination in gas-liquid semibatch reactor: An alternative route for chlorohydrins production. *Ind Eng Chem Res* 51, 8768-8776.
- [3] **D. Cespi, R. Cucciniello, M. Ricciardi, C. Capacchione, I. Vassura, F. Passarini, A. Proto** (2016) Simplified early stage assessment of process intensification: glycidol as value-added product from epichlorohydrin industry wastes. *Green Chem*, in press
- [4] **R. Cucciniello, C. Pironti, C. Capacchione, A. Proto, M. Di Serio** (2016) Efficient and selective conversion of glycidol to 1,2-propanediol over Pd/C catalyst. *Catal Comm* 77, 98-102.

Nanotechnology Risk Control and Sustainability Assessment

Elena Semenzin¹ semenzin@unive.it, Vrishali Subramanian¹, Danail Hristozov¹, Alex Zabeo¹, Ineke Malsch², Eamonn McAlea³, Finbarr Murphy³, Martin Mullins³, Toon van Harmelen⁴, Tom Ligthart⁴, Igor Linkov^{1,5} and Antonio Marcomini¹

¹ Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice, Venice, Veneto, 30100, Italy

² Malsch TechnoValuation, Utrecht, 3500, The Netherlands

³ Kemmy Business School, University of Limerick, V94, Ireland

⁴ TNO, Utrecht, 3500, The Netherlands

⁵ US Army Engineer Research and Development Center, and Carnegie Mellon University, Concord, 3612, MA, USA

1. Introduction

Early identification of risks and impacts of engineered nanomaterials (ENM) over the lifecycle can enable stakeholders to minimize these concerns at an early stage of nano-enabled product development. Toward this goal, frameworks like Comprehensive Environmental Assessment [1], and Streamlined Lifecycle Risk Assessment [2], have been proposed to integrate Risk Assessment and Lifecycle Assessment, and have been applied to ENM case studies [2,3,4,5]. Further, consideration of economic and social impacts is also being increasingly recognized as important to nano-enabled product development [6].

The Sustainable Nanotechnologies Decision Support (SUNDS) system (under development in the EU SUN project, <http://www.sun-fp7.eu/>) integrates tools for evaluation of the environmental, economic and social impacts of nano-enabled products, and for supporting their development toward safety and sustainability [6]. This abstract describes the SUNDS conceptual decision framework and methodology.

2. Results and discussion

SUNDS comprises of two tiers of varying analytical complexity and data requirements. Both tiers assess the product along its lifecycle and organize most of the outputs of individual modules and sub-modules in terms of hotspots to be addressed through remedial measures (in the case of risk management) or better understanding of sustainability drivers. The basis on which authorisation can be granted within the EU REACH regulation provides a natural organization for the SUNDS framework. REACH authorization can be granted on two bases: a) Demonstration of adequate control of risk due to a substance in a use context, and b) Demonstration that benefits of using the substance significantly outweigh societal costs [7]. Risk control (RC) can be demonstrated by reducing risk to below threshold levels or by investigating feasible alternatives to the substance. Socioeconomic Analysis (SEA) can be used to demonstrate that the benefits of using a substance significantly outweigh the costs. SEA analyses all environmental, economic and social impacts, at both micro and macro levels, thus applying the Triple Bottom Line (TBL) concept of sustainability [8]. While RC and SEA are presented as either/or alternative toward REACH for Annex XIV substances, SUNDS incorporates both as necessary requirements within its two tiers to support the development of nano-enabled products.

SUNDS Tier 1 comprises of a screening-level tool (i.e. LICARA NanoSCAN) that can assist small and medium enterprises (SMEs) in checking supplier risks, competing products, market opportunities or making an internal risk and benefit analysis. LICARA NanoSCAN provides a semi-quantitative evaluation of the environmental, social and economic benefits and the ecological, occupational and consumer health risks of nano-enabled products from lifecycle perspective in comparison to conventional products with similar uses and functionality [3,9].

SUNDS Tier 2 implements an integrated RC and SEA module, in which the RC module comprises three risk sub-modules (Ecological Risk Assessment, Public Health Risk Assessment and Occupational and Consumer Human Health Risk Assessment), and SEA comprises, in addition to the risk sub-modules, also Life Cycle Impact Assessment, Economic Assessment and Social Impact

Assessment sub-modules [8]. RC module pinpoints the hotspots for risks through the lifecycle of nano-enabled products and suggests Technological Alternatives and Risk Management Measures (TARMMs) to appropriately reduce these risks [10]. SEA module pinpoints hotspots for TBL impacts based on technical thresholds and user preference profiles through the lifecycle of nano-enabled products. A comparison of the number of hotspots within the lifecycle stages will pinpoint the most affected stage(s) and guide the decision-maker on where to focus remedial action.

3. Conclusions

The abstract describes a Decision Support System facilitating risk control and sustainability assessment of nano-enabled products. Application of SUNDS to two case studies is expected to be ready in the second half of 2016.

Bibliography

- [1] **C. M. Powers, G. Dana, P. Gillespie, M. R. Gwinn, C. O. Hendren, T. C. Long, A. Wang, J. M. Davis** (2012) Comprehensive Environmental Assessment: A Meta-Assessment Approach. *Environ Sci Technol*, 46, 9202-9208.
- [2] **J. A. Shatkin** (2012) Nanotechnology: health and environmental risks. CRC Press.
- [3] **C. Som, E. Zondervan-van den Beuken, T. Van Harmelen, J. Güttinger, M. Bodmer, D. Brouwer, H.B. Buist, R. Carroll, C. Coll, W. Fransman, A. Hartmanis, I. Hincapie, R. Hischier, T. Karachalios, K. Kouravelou, E. Kuijpers, T. Ligthart, D. Notter, B. Nowack, U. Seibold, G. Schneider** (2014) LICARA Guidelines for the sustainable competitiveness of nanoproducts, Dübendorf, St. Gallen, Zeist.
- [4] **U.S. EPA** (2013) Nanomaterial Case Study: A Comparison of Multiwalled Carbon Nanotube and Decabromodiphenyl Ether Flame-Retardant Coatings Applied to Upholstery Textiles (Independent Peer Review Draft). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-12/043B.
- [5] **U.S. EPA** (2010) Nanomaterial Case Studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and in Topical Sunscreen (Final). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/057F.
- [6] **V. Subramanian, E. Semenzin, D. Hristozov, A. Zabeo, I. Malsch, F. Murphy, M. Mullins, T. van Harmelen, T. Ligthart, I. Linkov, A. Marcomini** (2016) Sustainable Nanotechnology Decision Support System (SUNDS): Bridging Risk Management, Sustainable Innovation and Risk Governance. *Journal of Nanoparticle Research* 18, 89.
- [7] **ECHA** (2011) Guidance on the preparation of an application for authorization. Available at https://www.echa.europa.eu/documents/10162/13637/authorisation_application_en.pdf
- [8] **I. Malsch, V. Subramanian, E. Semenzin, D. Hristozov, A. Marcomini** (2015) Supporting decision-making for sustainable nanotechnology. *Environment Systems and Decisions* 35: 54-75.
- [9] **T. Van Harmelen, E. Zondervan-van den Beuken, D. Brouwer, E. Kuijpers, W. Fransman, H.B. Buist, T.N. Ligthart, I. Hincapie, R. Hischier, I. Linkov, B. Nowack, J. Studer, L. Hilty, C. Som** (2016) LICARA nanoSCAN - A tool for the self-assessment of benefits and risks of nanoproducts. *Environ Int* 91, 150–160.
- [10] **C. Oksel, V. Subramanian, E. Semenzin, C.Y. Ma, D. Hristozov, X. Wang, T. Wilkins, N. Hunt, A. Costa, W. Fransman, Marcomini A.** Risk management along the lifecycle of nano-enabled products. Submitted to *Environ Sci: Nano*.

Acknowledgement - The authors gratefully acknowledge support from the European Union Seventh Framework Programme [FP7/2007-2013] under ECGA No. 604305 ‘‘SUN’’.

Nanomateriali, Inquinamento indoor, Impatto odorigeno

Rel inv
Photoactive Colloidal Nanocrystals for environmental Remediation and Cultural Heritage protection

*Roberto Comparelli*¹ roberto.comparelli@cnr.it,

¹CNR-IPCF, Istituto per i Processi Chimici e Fisici, U.O.S. Bari, c/o Dip. Chimica Via Orabona 4 70126 - Bari, Italy

Nanosized semiconductors represent a promising class of materials for photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants in water and gas matrices thanks to their size/shape dependent physical-chemical properties. Indeed, nanostructured materials are characterized by a high surface-to-volume ratio leading to a high density of active sites for adsorption and catalysis and by the possibility to tune band gap and redox potential as a function of their size and shape. Wide band gap semiconductors (TiO_2 , ZnO) are potential candidate to photocatalysis as the redox potential of $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ pair falls in their band gap, thus photogenerated electron-hole (e^-/h^+) pairs can react with dissolved oxygen or water, respectively, to generate $\cdot\text{OH}$. However, they can be activated only by UV light, thus limiting the fraction of solar spectrum able to generate $\cdot\text{OH}$ to $\sim 4\%$. Current efforts in the field of designing and synthesis of photocatalysts aims at improving charge separation, inhibiting charge carrier recombination and enhancing the catalytic activity in the visible region. In this presentation a brief overview on recent advances in the synthesis of photoactive colloidal nanocrystal and their application for environmental remediation and cultural heritage protection will be reported. In particular, TiO_2 nanocrystals (NCs) have been prepared with control on size, shape and surface chemistry and have been used as nucleation seeds to promote the formation of photoactive multifunctional heterostructures and nanocomposite able to exploit solar light to promote pollutant abatement: namely TiO_2/Ag , TiO_2/Au , $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$, and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Ag}$. [1-5]

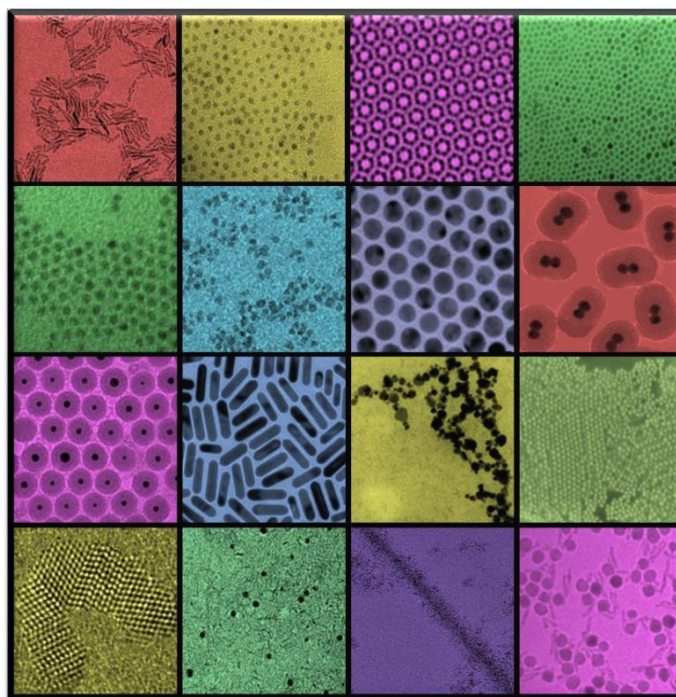


Fig.1 -Some examples of colloidal nanocrystals and heterostructures with designed size, shape and chemical composition.

The photocatalytic properties of the obtained nanomaterials have been tested in the photocatalytic degradation of several organic water pollutants (pesticides, pharmaceuticals, textile dyes) and in NO_x degradation for gas-phase catalysis.

In addition, the deposition of TiO₂ nanocrystalline coatings on lapideous materials has been investigated in order to provide surface protection and self-cleaning properties. The morphological and physical properties of both coated and uncoated stones were investigated. The degradation of an organic dye has been selected as a method to test the self-cleaning properties of the NC coated surfaces under solar irradiation.

The obtained results point out the enhanced photoactivity of nanosized catalysts, the possibility to shift their photoactivity in the visible range and their viability for several environmental related applications.[1-3]

References

- [1] **F. Petronella, A. Truppi, C. Ingrosso, T. Placido, M. Striccoli, M.L. Curri, A. Agostiano and R. Comparelli**(2016) Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants, Catal. Today in press DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.048
- [2] **F. Petronella; M.L. Curri; M. Striccoli; E. Fanizza; C. Mateo-Mateo; R.A. Alvarez-Puebla; T. Sibillano; C. Giannini; M.A. Correa-Duarte; R. Comparelli**, (2015) Direct growth of shapecontrolled TiO₂ nanocrystals ontoSWCNTs for highlyactive photocatalytic materials in the visible, Appl. Catal. B, 178, 91-99,.
- [3] **F. Petronella; S. Rtimi; R. Comparelli; R. Sanjines; C. Pulgarin; M.L. Curri; J. Kiwi**, (2014) Uniform TiO₂/In₂O₃SurfaceFilmsEffective in BacterialInactivation under Visible light, J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 279, 1-7
- [4] **F. Petronella; S. Diomedè; E. Fanizza; G. Mascolo; T. Sibillano; A. Agostiano; M.L. Curri; R. Comparelli**, (2013) Photodegradation of nalidixic acid assisted by TiO₂ nanorods/Ag nanoparticlesbasedcatalyst, Chemosphere, 91, 941-947
- [5] **A. Panniello; M.L. Curri; D. Diso; A. Licciulli; V. Locaputo; A. Agostiano; R. Comparelli; G. Mascolo**, (2012) Nanocrystalline TiO₂-based filmsontofibers for photocatalytic degradation of organicdye in aqueoussolution, Appl. Catal. B, 121-122, 190–197.
- [6] **A. Pagliarulo; F. Petronella; A. Licciulli; A. Rocca; D. Diso; A. Calia; M. Lettieri; D. Colangiuli; A. Agostiano; M.L. Curri; R. Comparelli**(2012) Photocatalitic nanostructured TiO₂ for protection of porous and compact stone, Proceeding of the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone.

Photocatalysis in darkness, it is possible! Activity of NP-TiO₂ supported on a new persistent luminescence phosphor

V. Caratto^{1,2} caratto@chimica.unige.it, E. Sanguineti¹, F. Locardi³, S. Alberti³, M. Sturini⁴, A. Speltini⁴, F. Maraschi⁴, A. Profumo⁴, G.A. Costa³, M. Ferretti^{2,3}

¹ Department of Earth, Environment and Life Sciences, University of Genoa, Genoa, Italy

² SPIN-CNR, Genoa, Italy

³ Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genoa, Genoa, Italy

⁴ Department of Chemistry, University of Pavia, Pavia, Italy

Introduction

Probably the most used photocatalytic agent is the titanium dioxide (TiO₂) in nanometric size. Generally, TiO₂ has the maximum adsorption in the UV region, at about 380 nm; consequently, the direct use of the sunlight, the simplest and cheapest radiation that can be chosen, does not allow to reach good results (UV represents only 5–8% of the solar spectrum). Recently, as alternative route to increase the photocatalytic efficiency, Li *et al.* proposed to support the TiO₂ on persistent luminescence materials (PeL), a peculiar class of compounds which can emit light even after the external excitation has been removed. Specifically, using the PeL as internal “light” for the TiO₂ excitation, the general efficiency increases and the photocatalytic process works also in the absence of an external stimulation [1]. The TiO₂ samples supported on the (3ZnO:Ga₂O₃:2GeO₂):1%Cr³⁺PeL have been prepared using a solid state reaction [2] and characterized by X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM) and Brunauer–Emmett–Teller analysis (BET).

Among the variables known to influence the preparation of the material, three were selected, namely the ratio between TiO₂ and luminescent support, temperature and time of heating treatment. A full 2³ factorial design was applied to optimize the synthesis. The responses were obtained analyzing by UV-VIS spectroscopy methylene blue (MB) solutions before and after photocatalytic treatment (ISO 10678: 2010). The best photocatalyst was tested under different illumination conditions, such as constant light illumination and alternating cycles in which the light interval was followed by darkness. The activity was also investigated on a fluoroquinolone antibiotic as representative of emerging organic contaminants (EOCs). Experiments were carried out on natural water spiked with 20 mg L⁻¹ Ofloxacin, in presence of 0.5 g L⁻¹ catalyst, under natural solar light irradiation.

Results and discussion

The photocatalytic activity was investigated testing the percent degradation of 10 mg L⁻¹ MB solutions (25 mL) in presence of the better performing catalyst (0.0125 g), after irradiation by a 300W (Ultra-Vitalux, Osram lamp). The catalyst was added to the MB solution and the suspension was left under magnetic stirring for 20 minutes in the dark, then two kind of tests were performed. After 20 minutes of equilibration in the dark, the samples were irradiated with simulated solar light for 50 minutes in the first test, while in the second test the samples were irradiated for 10 minutes alternately to 10 minutes darkness. The catalyst reached the highest value of abatement (88.8 ± 0.6%) after 50 minutes of continuous irradiation, and comparable performance (87.41 ± 0.04%) was gained by just half irradiation time (Fig. 1). Compared to the preliminary results obtained in our previous work [2], the catalyst from the optimized procedure shows an increase of about 10% abatement for the continuing light test and 17% for the alternating light experiment. Consequently, it is possible to state that the optimized synthesis conditions have positively influenced the photocatalytic behaviour of the material.

Considering the excellent results, we also tested the photocatalytic behaviour of the optimized sample on 20 mg L⁻¹ MB solutions and testing the photocatalytic activity under both continuing and alternating light irradiation.

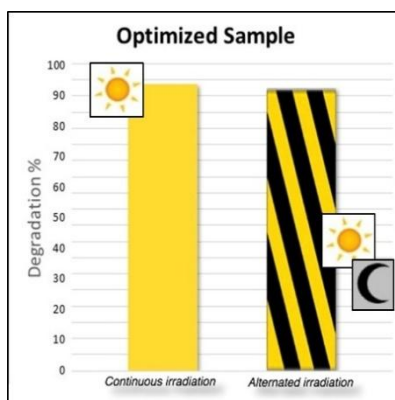


Fig. 2 Degradation (%) of MB under continuous and alternated irradiation, using the optimized catalyst sample.

The catalyst was tested also under natural solar light (Pavia, 45°11' N, 9°09' E, May 2016) for the degradation of Ofloxacin (20 mg L⁻¹) in aqueous solution. It was observed that the antibiotic was quantitatively degraded (95%) in 10 min light and 10 min dark. The degradation rate was higher compared to pure TiO₂ and, as expectable, to direct photolysis.

Conclusions

The new persistent luminescence material (3ZnO:Ga₂O₃:2GeO₂):1%Cr³⁺ combined with TiO₂ nanoparticles was studied for photo-assisted catalytic degradation of MB and Ofloxacin contaminants.

During irradiation, the phosphor is properly activated by the external illumination inducing, during the subsequent dark interval, the photoactivity of TiO₂. Consequently, the photocatalytic process in darkness was successfully promoted, providing a quantitative abatement of the target compounds with halftime irradiation. This promising result demonstrates how the new PeL can be exploited to enhance the efficiency of a conventional photocatalyst as TiO₂, also in real situations, *viz.* turbid suspensions where light penetration is hampered typical of wastewaters.

References

- [1] Li H. et al., (2012) Persistent luminescence assisted photocatalytic properties of CaAl₂O₄:(Eu,Nd)/TiO_{2-x}N_y and Sr₄Al₁₄O₂₅:(Eu,Dy)/TiO_{2-x}N_y; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 363-364, 129-133
- [2] Locardi F. et al., (2016) Photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders supported on a new persistent luminescence phosphor, Catalysis Communications 74, 24-27.

Catalizzatori supportati su vetro a base di ossidi metallici per l'abbattimento di ozono: un'indagine preliminare ad un loro utilizzo in campo.

*Marco Minella marco.minella@unito.it, Giuseppe Locatto, Davide Vione, Claudio Minero
Dipartimento di Chimiche, Università degli Studi di Torino, Torino, 10125, Italy*

1. Introduzione

L'ozono in troposfera è un agente tossico che provoca danni al sistema respiratorio ed è, insieme agli ossidi di azoto (NO_x) ed ai composti organici volatili (VOC), uno degli attori principali delle reazioni che causano lo smog fotochimico.[1] Possono inoltre esistere sorgenti emissive primarie di ozono visto il suo vasto utilizzo in importanti processi industriali, quali il trattamento dell'acqua potabile e del suolo, la disinfezione di prodotti vegetali e animali, il candeggio tessile, l'ossidazione completa dei gas di scarico derivanti dalla produzione di vari prodotti chimici organici e la sterilizzazione delle forniture mediche. La presenza di ozono in contesti *in-door* solleva il problema, tecnologicamente importante, della sua decomposizione catalitica, in quanto l'ozono è termicamente stabile fino a 523 K ed è necessario l'impiego di catalizzatori per decomporlo a temperature inferiori. Per esempio, nelle cabine d'aereo l'aria esterna deve essere purificata dall'ozono (presente negli alti strati atmosferici in concentrazioni anche significative) prima che possa essere fatta circolare. In ambienti lavorativi, l'aria di raffreddamento proveniente da fotocopiatrici e stampanti laser trasporta l'ozono generato da processi di scarica corona e deve essere trattata prima del rilascio. [2] Spesso vengono utilizzati come filtri adsorbenti sistemi a base di carbone attivo e zeoliti. La necessità del loro costante ricambio ha spinto l'interesse verso tecnologie di abbattimento basate su filtri catalitici. Tali filtri sono per lo più utilizzati nel trattamento di aria per la ventilazione e dunque devono operare a temperatura e pressione ambientali, in presenza di vapore acqueo e ad alti flussi. Esistono vari catalizzatori messi a punto a questo scopo costituiti da metalli nobili quali Au, Pt, Pd e Rh oppure da ossidi metallici di Mn, Co, Cu, Ni, Fe e Ag.[3] L'alto costo dei metalli preziosi ha spinto l'interesse verso gli ossidi metallici, utilizzati sia singolarmente che in combinazione. L'efficienza nella decomposizione dell'ozono dipende da vari fattori, tra cui la tipologia e la geometria dei supporti utilizzati ed il tempo di contatto del gas con la superficie catalitica oltre che, ovviamente, dalla natura del catalizzatore utilizzato.

Il presente lavoro indaga l'uso di ossidi di manganese, cobalto e nichel supportati su ossido di titanio e depositati su vetro sotto forma di film sottili come catalizzatori per l'abbattimento di ozono, valutando per mezzo di un reattore in flusso le loro prestazioni al variare di una serie di parametri ambientali di interesse quali l'umidità, la pressione parziale di ossigeno, la presenza di sostanze riducenti (es^o VOC) e la concentrazione stessa di O₃.

2. Risultati e discussione

I risultati delle misure effettuate hanno mostrato generalmente prestazioni migliori da parte dell'ossido di cobalto, seguite da quelle su ossido di nichel ed infine da quelle su ossido di manganese.

Si è osservato una dipendenza lineare della velocità di abbattimento dalla concentrazione di ozono, confermando l'esistenza di una cinetica del primo ordine, in conformità con quanto affermato nella maggior parte della letteratura recente sull'argomento.[3]

La pressione parziale di ossigeno nel flusso influisce debolmente sulla velocità complessiva diminuendola. Ciò può essere interpretato nell'ottica dell'instaurarsi del generico equilibrio $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$, in cui il grado di spostamento verso destra dipende dalla pressione parziale di ossigeno.

Si è constatato che l'attività dei catalizzatori diminuisce nel tempo e che il loro uso prolungato lede la loro efficienza. Al problema della disattivazione si può porre rimedio sottoponendo il materiale a un semplice trattamento termico; questo è un aspetto importante da considerare per le future applicazioni pratiche. Si potrebbe immaginare la messa a punto di sistemi che facciano uso di più

unità contenenti filtri catalitici, le quali vadano incontro a fasi consecutive di lavoro e di rigenerazione termica, in modo alternato le une rispetto alle altre. Un'alternativa è quella che prevede l'utilizzo dei catalizzatori in condizioni continue di alta temperatura. Questa scelta è stata ad esempio proposta in un brevetto di proprietà BASF relativo ad una vernice utilizzata per ricoprire i radiatori delle automobili (parte del veicolo sottoposta ad un costante riscaldamento) contenente un catalizzatore a base di ossido di manganese per l'abbattimento di ozono. [4]

Si è visto inoltre che l'umidità rappresenta una fonte di riduzione dell'attività catalitica e che l'ossido di manganese è, tra i materiali testati, quello che offre la miglior resistenza, in proporzione all'attività presentata con gas secchi, alla presenza di vapore acqueo, seguito dall'ossido di cobalto e da quello di nichel. In vista di applicazioni pratiche di questi sistemi catalitici sarebbe dunque ipotizzabile l'adozione di uno strumento di deumidificazione dell'aria, che agisca prima che il flusso raggiunga il filtro catalitico.

Infine, la presenza di concentrazioni anche piccole di composti organici volatili porta ad un miglioramento significativo dell'efficienza di abbattimento di ozono. Ciò può essere interpretato considerando il fatto che i cicli catalitici che portano alla decomposizione dell'ozono vedono come stadio cineticamente importante la conclusiva riduzione di stati ossidati del metallo di transizione [5]; tale stadio viene presumibilmente accelerato dalla presenza di composti riducenti quali i VOC.

3. Conclusione

L'utilizzo di ossidi di metalli di transizione si è rivelata una soluzione funzionale all'abbattimento dell'ozono. Questi catalizzatori presentano costi ridotti rispetto a quelli aventi come siti catalitici metalli nobili, i quali sono più difficili da reperire e meno adatti per applicazioni su larga scala.

Dal punto di vista tecnologico ulteriori sforzi saranno mirati alla preparazione di catalizzatori aventi conversioni maggiori unitamente ad una scarsa disattivazione, così da allungare il più possibile il tempo del loro utilizzo, abbattendo sia i costi legati alla loro sostituzione, sia quelli legati al trattamento necessario per il loro recupero o smaltimento, e riducendo, allo stesso tempo, l'impatto ambientale connesso alla loro dismissione.

Dal punto di vista della ricerca scientifica, necessita ancora di ulteriori approfondimenti il meccanismo dettagliato di funzionamento, anche negli aspetti legati al ruolo dell'umidità. Una piena conoscenza dei meccanismi che hanno luogo sulla superficie catalitica permetterebbe infatti di affrontare con un bagaglio conoscitivo maggiore i problemi tecnici legati al numero elevato di variabili che devono essere ottimizzate in fase di produzione dei catalizzatori.

Bibliografia

[1] **B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr.**, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Elsevier Inc. London, 2000.

[2] **C. J. Weschler, H. C. Shields, D. V. Naik** (1989) Indoor Ozone Exposures, J. Air Waste Manage. Assoc. 39, 1562-1568.

[3] **B. Dhandapani, S.T. Oyama** (1997) Gas phase ozone decomposition catalysts. Appl. Catal. B-Environ. 11, 129-166C.

[4] **J. W. Garner et al.**, Patent PCT/US03/15980.

[5] **W. Li, S. T. Oyama** (1998) Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies. J. Am. Chem. Soc. 120, 9047-9052.

Quantitative Structure-Activity Relationships to predict the cytotoxicity of heterogeneous nanoparticles

Ester Papa^{1,2} ester.papa@uninsubria.it, Alessandro Sangion^{1,2}

¹Dipartimento di Scienze Teoriche ed Applicate, Università degli studi dell'Insubria, 21100, Varese, Italy

²Laboratoire ITODYS, UMR7086, Université Paris Diderot, Paris, 75013, France

1. Introduzione

The massive growth of nanotechnology to produce innovative materials for industrial, biomedical, and daily uses, and the increasing marketing of these substances, has raised the need to identify possible safety matters related to human health and environmental quality. However, the quantification of toxicological and physico-chemical properties of nanoparticles (NPs) is still a challenging issue for experimental researchers. In fact, cost and time related issues in addition to the current ethical pressure for the reduction of animal tests, limit the possibility to generate extensive experimental data for NPs. Moreover, a clear regulatory framework to identify unsafe NPs and regulate their use at international level is still missing. Due to these reasons the use of computational chemistry in the area of nanotechnology has been highlighted in the last ten years as a key opportunity to generate data by *in silico* models [1-3], such as those based on Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR). Since 2012, the COST Action TD1204 'Modelling Nanomaterial Toxicity' (MODENA), has generated a network of researchers, and regulators to promote cooperation on the topic of computational nanotoxicology (<http://www.modena-cost.eu>). A main output of this cooperation was the creation of a large dataset with cytotoxicity data measured in different cell lines for heterogeneous nanoparticles by 9 laboratories operating within the Modena COST Action. This dataset was shared among members of the Working Group 3 (WG3 - modelling) in order to investigate the possibility to generate QSAR models on such dataset. This study shows the results that we have generated within this context.

2. Results and discussion

We applied the QSAR approach to a dataset composed of 192 heterogeneous NPs. Data were available for 11 different metals and materials (i.e. Ag, Au, Fe, Co, Ni, Si, Ce, C, Ti, Zn, PLGA-PEO), structurally characterized by experimentally measured properties, such as shape, size, surface area etc. Different responses of biological activity represented by EC₂₅ and EC₅₀ values were measured in different human cell cultures, using four cytotoxicity assays (i.e. ATP assay, LDH assay, MTT assay, and WST-1 assay).

The available data were initially investigated by principal component analysis in order to explore the structure of the data. This analysis was useful to highlight the internal correlations among experimental responses and to visualize the trend of toxicity of the NPs represented in the dataset.

Additionally, in order to model homogeneous values, data were split according to 3 assay types (i.e. ATP, LDH and MTT+WST-1), and when possible according to the treatment time and the dispersion method (i.e. 1- Stirring/Vortexing, 2- Bath Sonication, 3- Cup Horn/Tip Sonication).

QSAR models were then generated in the software QSARINS [4] by Multiple Linear Regression (MLR - Ordinary Least Squares (OLS) method).

Good results were obtained for all the studied assays (ATP, LDH and MTT+WST1), and the models had large fitting ability (R^2 mostly > 90%) and internal robustness (Q^2_{loo} and Q^2_{lmo} 30% ranges 75% and 90%). The variables Time of exposure, Primary size, Aspect Ratio, Surface Area, Dispersion protocol and the presence/absence of Coating, were selected among the most relevant to model the different cytotoxicities.

Additionally we could clearly observe that the dose-metric used to quantify the toxicity values (i.e. based on the mass, the area or the number of nanoparticles) influenced the performances of the

models in the following order moving from the worst to the best results $\mu\text{g/ml} < \text{mm}^2/\text{ml} < \text{number of NP/ml}$.

3. Conclusions

In this study we confirmed the scientific relevance of the dataset created within the MODENA COST Action starting from data generated independently by different laboratories, and without a priori supervision. The consistency of the information included in the data set was the basis for the quantification through mathematical models of robust structure-activity relationships

The experimental descriptors Aspect Ratio, Surface Area and Primary size (1° or 2° dimension) were selected in almost all the models and therefore they appear involved in defining NPs cytotoxicity. Additionally, also descriptors extracted from the periodic table such as Atomic Radius and Ionization Energy, were selected and carried relevant information to improve the modelling of the studied responses.

Finally our results showed that the metric “number of NPs/ml” was associated to the best modelling performances, and thus may be suggested as preferable metric to generate QSAR models for heterogeneous datasets.

Acknowledgements

The authors would like to thank the COST Action TD1204 MODENA, and in particular Prof. L. Tran (MODENA Leader) Dr. A. Haase (WG2 Leader) and Prof. T. Puzyn (WG3 Leader), and all the partners which contributed to generation, collection and sharing of the data.

We also thank Prof. Paola Gramatica and the University of Insubria for supporting the experience of A. Sangion as visiting PhD student at Université Paris Diderot.

Bibliography

- [1] **D. A. Winkler** (2016) Recent advances, and unresolved issues, in the application of computational modelling to the prediction of the biological effects of nanomaterials *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 299, 96–100.
- [2] **C. Oksel, C.Y. Ma, J.J. Liu, T. Wilkins, X.Z. Wang, X.Z.** (2015) (Q)SAR modelling of nanomaterial toxicity: a critical review. *Particuol.* 21, 1–19.
- [3] **Papa E, Doucet JP, Doucet-Panaye A.** (2013) Linear and Non-Linear Modelling of the Cytotoxicity of TiO₂ and ZnO Nanoparticles by Empirical Descriptors. *SAR QSAR Environ. Res.* 26, 647–665.
- [4] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich** (2013) QSARINS: A new software for the development, analysis, and validation of QSAR MLR models *J. Comput. Chem.* 34, 2121–213.

Heterogeneous photo-Fenton decontamination reactions with nanometric magnetite

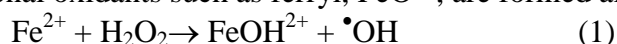
*Davide Vione*¹ davide.vione@unito.it, *Marco Minella*¹, *Khalil Hanna*², *Claudio Minero*¹

¹Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Torino, 10125, Italy

²Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 35708, France

1. Introduction

The Fenton reaction has recently become one of the most investigated and applied advanced oxidation processes for the treatment of water and wastewater. The main reasons are the operational simplicity, the low investment costs for reactor set-up, and the degradation efficiency towards several pollutants. The classic Fenton process is based on the reaction (1) between Fe^{2+} and H_2O_2 that produces hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), but the actual mechanism is more complex because additional oxidants such as ferryl, FeO^{2+} , are formed alongside $\cdot\text{OH}$. [1]



The reaction is most efficient at pH 3, thereby requiring a pH correction at the end of the treatment that also causes precipitation of the formed Fe(III), making it easier to respect the concentration limits of dissolved iron for wastewater discharge but producing a solid waste to be disposed of.

To avoid the problem of Fe precipitates, recent research has been carried out on heterogeneous Fenton processes. The latter make use of Fe(III) oxides or Fe(II,III) mixed oxides that can be recovered at the end of the reaction and recycled in further treatments. Unfortunately, Fe(III) is poorly reactive towards H_2O_2 and should undergo prior transformation into Fe(II), for instance by irradiation in the so-called heterogeneous photo-Fenton reaction. [2,3]

2. Results and Discussion

Among the iron oxides, magnetite (Fe_3O_4) is potentially very promising because its magnetic properties facilitate removal from the aqueous phase at the end of the treatment. In this work, we report on the use of nanometric magnetite to induce the degradation of a model pollutant (phenol) under heterogeneous photo-Fenton conditions. Four different specimens of nanometric magnetite were tested towards phenol degradation, which differed mainly for the surface area and for the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio. Two of them consisted of stoichiometric magnetite ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$), while the other two departed significantly from the stoichiometric conditions.

The Fe^{2+} ions in magnetite can react with H_2O_2 in the Fenton process, but the surface of nanometric magnetite is extensively oxidised and it exposes only poorly reactive Fe(III) species. Therefore, the nanometric $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ systems were inactive toward phenol degradation in the dark. Magnetite activation is obtained under UV-A irradiation with photodissolution of the outer Fe(III) layer, formation of dissolved Fe^{2+} and exposure of surface Fe(II) that both undergo Fenton reaction with H_2O_2 . Interestingly, there was no link between the BET surface area of nanometric magnetite and its ability to catalyse the photo-Fenton degradation of phenol. In contrast, independently of the surface area, the magnetite samples with the highest $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio (S2 and S3, see Figure 1) were the most active towards phenol photodegradation, although they were not effective in the dark. The Fenton reaction has an optimum at pH 3, where all tested magnetite specimens induced total phenol degradation in less than 4 h irradiation, but significant degradation of phenol with S2 and S3 was also obtained under ~neutral conditions (Figure 1). The latter conditions are more favourable in the context of water treatment, because there is no need to consume reagents to acidify the system before the reaction and to reach back ~neutral conditions at the end of the degradation.

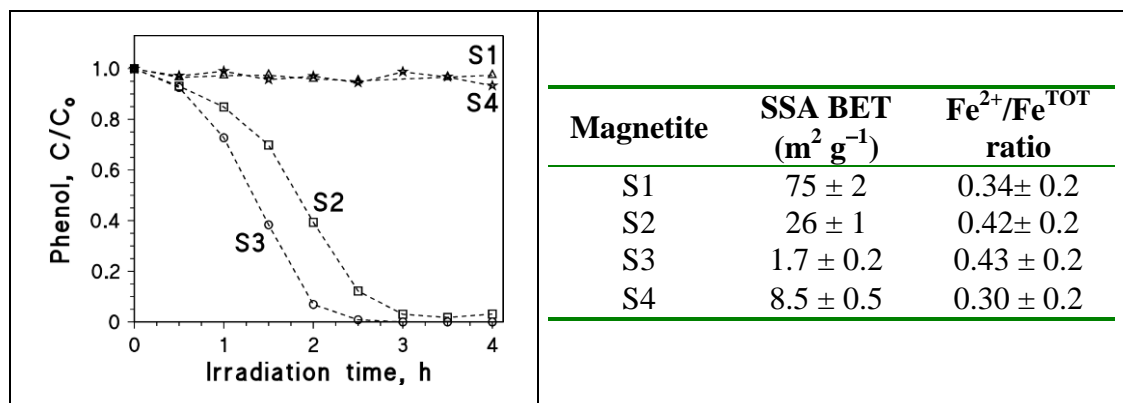


Fig. 1 – *Left: Photo-Fenton degradation of 0.1 mM phenol in the presence of different magnetite specimens (0.2 g L⁻¹ loading) and of 1 mM H₂O₂ at pH 6, under UV-A irradiation. Right: specific BET surface area and Fe²⁺ content of the used magnetite samples.*

When phenol transformation was operational, the degradation rate was initially slow but it accelerated as the reaction progressed (see Figure 1). There are two reasons for this behaviour: (i) time is needed to achieve photodissolution of the outer Fe(III) layer and to activate magnetite, and (ii) photodissolution and reduction of Fe(III) to Fe(II) is enhanced by transformation intermediates. For instance, phenol degradation was strongly enhanced by the addition of hydroquinone.

The photoactive magnetite specimens S2 and S3 are also able to activate persulfate (S₂O₈²⁻) to the sulfate radical (SO₄^{-•}) in a photo-Fenton-like process. [4] The replacement of •OH with SO₄^{-•} as reactive species offers some advantages in the presence of natural dissolved organic matter, which scavenges SO₄^{-•} to a lesser extent than •OH. More selective degradation of phenol could thus be achieved in the presence of irradiated magnetite + S₂O₈²⁻, compared to irradiated magnetite + H₂O₂.

3. Conclusions

Nanometric magnetite can be used effectively in the Fenton reaction and its magnetic properties allow easier recovery at the end of the treatment, but it requires irradiation to dissolve the outer oxidised layer of Fe(III) species. Photoactivity is independent of the surface area, but it is higher for the specimens having higher Fe²⁺/Fe³⁺ ratio than stoichiometric magnetite. Effective photodegradation was also obtained under ~neutral conditions and upon replacement of H₂O₂ with S₂O₈²⁻, yielding the more selective oxidant SO₄^{-•} in a photo-Fenton-like process.

Literature Cited

- [1] S. Enami, Y. Sakamoto, A. J. Colussi (2014) Fenton chemistry at aqueous interfaces. Proc Natl Acad Sci USA 111, 623-628.
- [2] C. Ruales-Lonfat, J. F. Barona, A. Sienkiewicz, M. Bensimon, J. Velez-Colmenares, N. Benitez, C. Pulgarin (2015) Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. Appl Catal B Environ 166, 497-508.
- [3] M. Minella, G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hanna (2014) Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. Appl Catal B Environ 154-155, 102-109.
- [4] P. Avetta, A. Pensato, M. Minella, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, K. Hanna, D. Vione (2015) Activation of persulfate by irradiated magnetite: Implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. Environ Sci Technol 49, 1043-1050.

Single particle ICP-MS for nanoparticle analysis in environmental matrices

Renato Riscassi¹, Angelo Pironi¹, Stephan Chady²

¹ Perkin Elmer Italia SpA

² Perkin Elmer Co. Woodbridge CA

1. Introduzione

Le nanotecnologie ormai non sono utilizzate solo o esclusivamente nel campo della ricerca; i nanomateriali sono ovunque. Facendo riferimento al mercato delle nanotecnologie, l'Istituto Nazionale di Standard e Tecnologie riferì che i prodotti di consumo basati sulle nanotecnologie entrano nel mercato a un tasso di 3 - 4 a settimana e una recente stima per il 2014 parla di 2.6 miliardi di dollari di beni manufatti che contengono nanotecnologie.

Il loro utilizzo sempre più massivo è fortemente legato a proprietà chimico-fisiche uniche, grazie alle quali vengono migliorate le caratteristiche del prodotto finale.

Per esempio, nell'ambito alimentare le nanoparticelle conferiscono proprietà meccanico sensoriali ai cibi, garantiscono maggiore funzionalità per massa equivalente, facilitano la dispersione del cibo e permettono un uso limitato di conservanti.

Negli integratori garantiscono un incremento dell'assorbimento dei nutrienti.

In particolare, le nanoparticelle d'argento sono utilizzate in alcuni contenitori per alimenti come agente antibatterico permettendo al cibo di avere una scadenza più lunga; TiO₂ viene utilizzato già da tempo come protezione solare.

Queste tecnologie oltre che essere di pratico utilizzo immediato sono però in grado di "invadere" l'ambiente attraverso un semplice percorso come il ciclo dell'acqua; diventa a questo punto molto importante caratterizzare le nanoparticelle, determinare non solo la presenza ma anche la concentrazione e soprattutto la distribuzione delle dimensioni e se vi sia aggregazione.

2. Risultati e discussione

In questo lavoro vengono riportate innovazioni tecnologiche sul ICP-MS che permettono, con la possibilità di leggere segnali transienti in continuo, di determinare in modo semplice e veloce la distribuzione di dimensione, la concentrazione e la dimensione media delle particelle in soluzione a cui si aggiunge anche la determinazione della concentrazione dell'elemento costituente le nanoparticelle presente in forma disciolta. La tecnica sviluppata prende il nome di SingleParticle-



Fig. 1 – Nanoparticelle di argento

Nel lavoro vengono riportati oltre alla caratterizzazione della tecnica SP-ICP-MS, alcuni esempi di valutazione di presenza di nanoparticelle in alcune matrici sia di carattere ambientale che di carattere alimentare visto che le tre grandi famiglie ambiente, alimenti e salute sono tra loro collegate in modo indissolubile.

3. Conclusione

Con l'evoluzione della SP-ICP-MS è possibile monitorare accuratamente e semplicemente nanomateriali presenti in matrici ambientali e alimentari al fine di poter controllare il ciclo vitale dei prodotti che inizia con la produzione e termina con la degradazione, al fine di scongiurare e prevenire eventuali effetti tossici sull'uomo e sull'ambiente.

Degradation of emerging organic pollutants by photocatalysis employing nanocomposite TiO₂-based catalysts

Sapia Murgolo¹ sapia.murgolo@ba.irsra.cnr.it, Giuseppe Mascolo, Rosalba Gerbasi², Francesca Visentin², Naida El Habra²

¹CNR, Istituto di Ricerca Sulle Acque, Via F. De Blasio 5, Bari, Italy

²CNR, Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia - ICMATE, Corso Stati Uniti 4, Padova, Italy

1. Introduction

In recent years TiO₂ photocatalysis has been widely studied for purifying waters from organic pollutants of emerging concern [1-2]. However, often these studies investigated the removal of individual contaminants in simple aqueous matrices at high concentrations. Further studies are needed to investigate the application of these oxidative technologies under conditions approaching those found in real systems. In this context, the aim of the present work was to examine the kinetics of both photolytic and photocatalytic degradation of a mixture of selected emerging organic pollutants at low concentration ($\mu\text{g/L}$ range) employing newly developed nano TiO₂-based catalysts. The performance of the new catalysts was investigated employing both a pilot scale flow reactor system equipped with a 40 W Hg low pressure UV lamp and several bench scale systems equipped with different light source: (i) a 14 W low-pressure Hg vapour lamp emitting at 254 nm, (ii) a simulated solar light having an emission spectrum between 320 and 700 nm and (iii) three excimer lamps emitting at 172 nm, 193 nm and 242 nm.

2. Results and discussion

The mixture of organic pollutants selected to perform the treatments was chosen in order to represent different classes of contaminants of emerging concern and include: pharmaceuticals and personal care products (trimethoprim warfarin, gemfibrozil, metoprolol, carbamazepine, iopromide, terbutaline 2,4-Dihydroxybenzophenone) and perfluorinated compounds (perfluorooctane sulfonate, PFOS, and perfluorooctanoic acid, PFOA). All tests were performed with real groundwater spiked with the target compounds at a concentration in the range 200-400 $\mu\text{g/L}$. As for the photocatalytic treatments, the investigated catalysts tested include supported catalyst based on TiO₂ film deposited on stainless steel by Metal Organic Chemical Vapour Deposition technique.

In order to evaluate the contribution of the investigated catalyst in degrading the target pollutants from the treated solutions, three distinct experiments were performed for each employed system: (i) hydrolysis (with no TiO₂ and UV radiation), (ii) photolysis (with UV radiation only) and (iii) photocatalysis (using the newly synthesized catalysts with UV radiation).

In addition, the photocatalytic performance of the newly developed nano TiO₂-based catalysts was compared to the conventional Degussa P25, employed as a suspension (50 mg/L). The residual concentration of the target compounds at various reaction times as well as the identification of transformation products were determined using an Ultimate 3000 chromatographic system (Thermo) interfaced to a high-resolution TripleTOF[®] 5600+ mass spectrometer (AB-Sciex).

Figure 1 shows the first-order kinetic constants obtained during photocatalytic treatments of CECs employing nanoTiO₂-SS, conventional suspended catalysts TiO₂ Degussa P25 (50 mg L⁻¹) and photolytic treatment. No measurable removals were observed, under all conditions, for PFOS and PFOA. Control experiments performed in the dark (data not shown) and in the presence of catalysts indicated that the amount of CECs adsorbed on the catalyst was negligible. Such a finding also demonstrated that any possible hydrolysis of the target pollutants due to the catalysts did not occur.

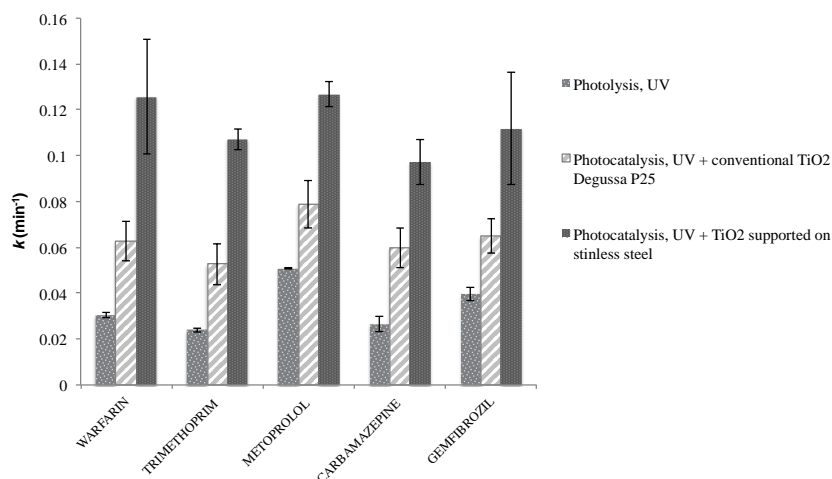


Fig. 1 – Photocatalytic performance of TiO₂ supported catalyst on stainless steel as compared to photolysis and conventional Degussa P25 for the removal of target emerging pollutants in groundwater (light source 40W Hg lamp, reactor volume: 0.5 L, treated volume: 2 L, recirculation flow rate: 6 L h⁻¹). Error bars = 1 standard deviation of three replicates.

According to the results shown in Figure 1, the nanoTiO₂-SS demonstrated a better performance in degrading the target pollutants in groundwater when compared to photolysis and photocatalysis using conventional TiO₂. The performance of the new catalyst significantly surpassed the TiO₂ Degussa P25 despite the fact that the active surface of a catalyst is reduced once deposited onto a surface. The ratio between the calculated kinetic constants $k_{\text{nanoTiO}_2\text{-SS}}/k_{\text{TiO}_2\text{DegP25}}$ indicated that the rate of removal of warfarin and trimethoprim obtained with the new catalyst was twice the one observed using TiO₂ Degussa P25 and approximately 1.6 times faster for metoprolol, carbamazepine and gemfibrozil. At the end of each photocatalytic treatment it was possible to recover the supported catalyst from the UV reactor and to reuse the same for further treatments without large losses in term of performance degradation. Specifically, after ten reactions the performance of the catalyst was in the range 75-90 % depending of the organic pollutant.

3. Conclusion

The employment of a new supported catalyst based on nanostructured TiO₂ films deposited on a stainless steel mesh (nanoTiO₂-SS) for the photocatalytic degradation of a mixture of contaminants of emerging concern in real groundwater revealed a better performance than the conventional Degussa P25 catalyst. The supported catalyst was active after several cycles of photocatalytic treatments demonstrating the possibility to be conveniently re-used for several subsequent photocatalytic treatments.

References

- [1] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35 (2009), 402-417.
- [2] S. Murgolo, F. Petronella, R. Ciannarella, R. Comparelli, A. Agostiano, M.L. Curri, G. Mascolo (2015) UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*, 240 (2015), 114-124.

La chimica dell'ambiente e i cambiamenti climatici

Risk assessment of chemical contaminants in the context of climate change

Marco Pesce¹, Andrea Critto¹, Silvia Torresan¹, Elisa Giubilato¹ and Antonio Marcomini¹ marcom@unive.it
1 Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice,
Venice, Veneto, 30100, Italy

1. Introduction to the problem

The majority of scientists agree that the current warming of the climate system is unequivocal and that human influence has been the dominant cause. The increase of atmospheric greenhouse gases (GHG) due to anthropogenic activities is causing uptake of energy by the climate system, with consequent changes in all its components. In the last decade, the effects of climate change on the environmental distribution, toxicity and impacts of contaminants on the ecosystems attracted attention of scientists [1, 2, 3]. Through the modification of climate variables (e.g. temperature, wind, precipitation patterns) and environmental conditions (e.g. salinity, pH, oxygen), climate change is affecting the exposure, uptake, toxicity and effects of contaminants for ecosystems.

Climate change is likely to change the type and quantities of chemicals that are released into the environment. For example, some classes of pesticides and fertilizers will increase in response of those pests and plants that will respectively benefit and suffer from future climates [4]. Also the transport, accumulation, and fate of chemicals in the environment will be affected as they are influenced by physico-chemical processes (e.g. runoff, flooding events, chemical speciation), which are going to be altered by climate change [5]. For example, future changes in temperature and precipitation may influence nutrient loadings at a regional scale. Changes in climate variables will also have the potential to influence POPs' long-range transport potential [6]. Moreover, climate change may affect the toxicity of chemical contaminants by altering uptake into organism and causing organisms to become more sensitive to contaminants [7]. Increased temperatures can increase metabolic rates and consequently boost the uptake of contaminants and reduce the ability of organisms to detoxify themselves [8]. Finally, climate change may also impact ecosystem processes and interactions between species, affecting the vulnerability of communities to chemical stressors [9].

As a result of these changes, future risks of chemicals could be very different than today, which justifies the interest for considering the implications of climate change in the approaches to future environmental risk assessment. This is still an emerging area characterised by a high degree of complexity and uncertainty as there are multiple factors that affect exposure, toxicity, and vulnerability. Chemistry, together with other disciplines, can provide great contribution to the subject, helping to explain the mechanisms of interactions between contaminants and climate change, and providing useful insights for the development of planning and management approaches that will consider multiple drivers of chemical risk. Future studies, in order to consider the spectrum of potential impacts of chemicals in future environmental conditions, should adopt a multi-stressor approach where tools able to foresee changes in climate variables (i.e. climate models), as well as non-climate-related drivers (e.g. land-use change models), are linked to transport and impact assessment tools such as hydrologic and ecosystem models.

2. Loadings and effects of nutrients on coastal aquatic ecosystems under a changing climate

Here we present the case study of the Zero river basin, one of the main contributors of freshwater and nutrient loading to the receiving waters of the Venice lagoon (Italy). In order to predict the effects of climate change on the nutrient loadings and their effects on the lagoon ecosystem, we applied a systematic method based on chained environmental models. The methodology (Figure 1) integrates an ensemble of climate projections, the hydrological model SWAT [10] running at a regional scale to evaluate the impacts climate change on water quantity and nutrient loadings, and the ecological model AQUATOX [11], used to assess the impacts of nutrient pollution on the

lagoon ecosystem. This approach aims at providing relevant insights into the consequences that may affect coastal and transitional water receptors in the future.

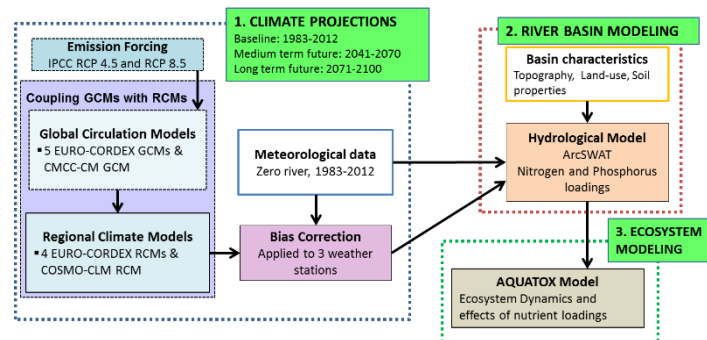


Figure 1 – Adopted methodology including (1) climate projections, (2) river basin modeling, and (3) ecosystem modeling. The methodology was applied to the Zero river basin and the receiving waters of the lagoon of Venice.

Results of climate model simulations for precipitation show an increase in the winter period and a decrease in the summer months (Figure 2A). Temperature shows a significant increase over the whole year (Figure 2B). Such changes lead to a magnification of the current water quality conditions, with a general increase of nutrient loadings during the winter period, and a reduction during the summer months (Figure 2C). The ecotoxicological effects of nutrients in the lagoon estuarine waters are under investigation by using the AQUATOX model.

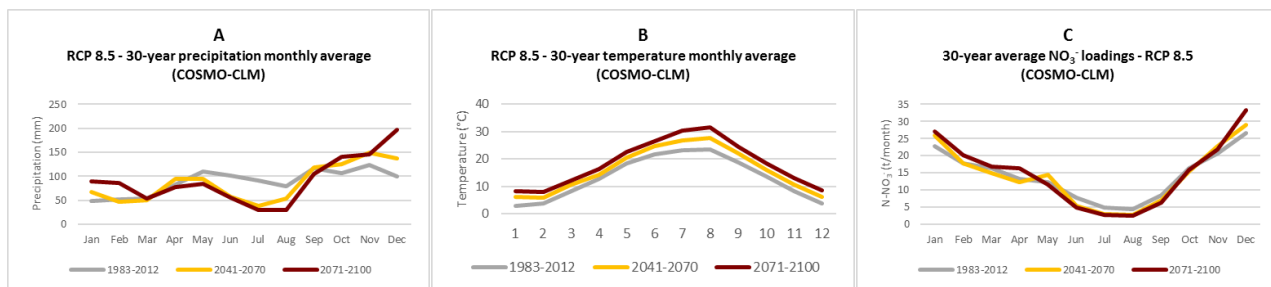


Figure 2 – 30-year monthly average of precipitation (A), temperature (B) and nitrate-nitrogen N-NO_3^- (C) for the reference period (1983-2012) and the mid (2041-2070) and long (2071-2100) projections under the regional climate model COSMO-CLM, forced by the RCP 8.5 emission scenario.

References

- [1] D. Schiedek, B. Sundelin, J.W. Readman, R.W. Macdonald (2007) Interactions between climate change and contaminants. *Marine Pollution Bulletin* 54(12), 1845–1856.
- [2] R.G. Stahl, M.J. Hooper, J.M. Balbus, W. Clements, A. Fritz, T. Gouin, S.J. Moe (2013) The influence of global climate change on the scientific foundations and applications of Environmental Toxicology and Chemistry: introduction to a SETAC international workshop. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(1), 13–9.
- [3] P.D. Noyes, M.K. McElwee, H.D. Miller, B.W. Clark, L. Van Tiem, K.C. Walcott, E.D. Levin (2009) The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environment International* 35(6), 971–986.
- [4] A.B.A. Boxall, A. Hardy, S. Beulke, T. Boucard, L. Burgin, P.D. Falloon, R.J. Williams (2009) Impacts of climate change on indirect human exposure to pathogens and chemicals from agriculture. *Env. Health Perspectives* 117(4), 508-514.
- [5] M.C. Ockenden, C.E. Deasy, C.M.H. Benskin, K.J. Beven, S. Burke, A.L. Collins, P.M. Haygarth (2016) Changing climate and nutrient transfers: Evidence from high temporal resolution concentration-flow dynamics in headwater catchments. *The Science of the Total Environment* 548/549, 325–339.
- [6] T. Teran, L. Lamon, A. Marcomini (2012) Climate change effects on POPs' environmental behaviour: A scientific perspective for future regulatory actions. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 466–476.
- [7] A.B.A. Boxall (2014) Global Climate Change and Environmental Toxicology. *Encyclopedia of Toxicology*, 736–740.
- [8] I. Sokolova, G. Lannig (2008) Interactive effects of metal pollution and temperature on metabolism in aquatic ectotherms: implications of global climate change. *Climate Research* 37, 181–201.
- [9] S.J. Moe, K. De Schamphelaere, W.H. Clements, M.T. Sorensen, P.J. Van den Brink, M. Liess (2013) Combined and interactive effects of global climate change and toxicants on populations and communities. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(1), 49–61.
- [10] J.G. Arnold, R. Srinivasan, R.S. Muttiah, J.R. Williams (1998) Large area hydrologic modeling and assessment part I: model development. *Journal of the American Water Resources Association* 34(1), 73-89.
- [11] R.A. Park, J.S. Clough, M.C. Wellman (2008) AQUATOX: Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems. *Ecological Modelling* 213(1), 1-15.

Tecniche analitiche non invasive e micro-invasive per la caratterizzazione materica dei beni culturali

Il dipinto su tela S. Maria delle Grazie: il dilemma risolto

Eugenio Caponetti^{1,2} eugenio.caponetti@unipa.it, *Maria Luisa Saladino*^{1,2}, *Gabriella Chirco*^{1,3},
Francesco Armetta^{1,2}, *Vincenzo Renda*¹, *Felice Filizzola*³, *Ilaria Carocci*⁴, *Stefano Ridolfi*⁴

¹Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italy.

²Centro Grandi Apparecchiature- ATeN Center, Università of Palermo, Via F. Marini 14, I-90128 Palermo, Italy.

³Restauratore, Via Oberdan 22, 91025 Marsala (TP), Italy

⁴Settore Industrial Liaison Office e trasferimento tecnologico/Laboratori di Ateneo, Università di Palermo, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italy.

⁵Armsensurae, Via Comparini 101, 00188, Rome, Italy

1. Introduzione

Il complesso Ecclesiale Inferiore di S. Maria delle Grazie, sottostante l'area presbiterale della celeberrima Cappella Palatina di Palermo, ha custodito, per tempo immemorabile, alcuni capolavori che, a causa della lunghissima chiusura seguita a lavori di ripristino, hanno dovuto trovare, per le vicende più varie, ricovero altrove. Tra esse, oltre al famoso, cinquecentesco Crocifisso, proveniente dal Tribunale dell'Inquisizione allo Steri dei Chiaramonte, l'affresco staccato della Vergine Odigitria, di fattura bizantineggiante, si trova il dipinto su tela da cui prende il nome la Chiesa: S. Maria delle Grazie (figura 1, sn).

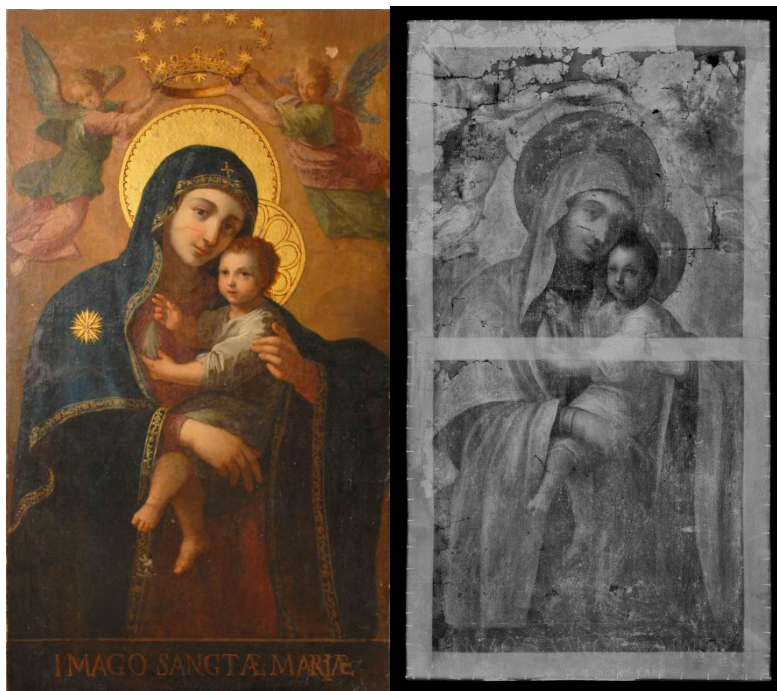


Fig. 1 – *Il dipinto su tela S. Maria delle Grazie. (sn: ripresa nel visibile; dx: radiografia)*

È documentato che il dipinto, alla data del 1584, già esisteva da tempo. Infatti, con bolla del 5 aprile 1584, Papa Gregorio XIII concesse il titolo di altare privilegiato alla Chiesa e nella visita del 10 dicembre 1599, il Giudice della Monarchia D. Giovanni de Torres Osorio, avendo trovata l'immagine "guasta per la sua antichità" dispose che si munisse con un "cerchio di legno di noce" e si coprisse con un decente baldacchino.

Risulta anche che il 20 agosto 1612 il Re di Spagna Filippo III richiese che ogni sabato venisse celebrata una Messa e si cantassero le litanie, assegnando una dote di 105 scudi annui.

Nella seconda metà del XIX sec. l'immagine era considerata copia sostitutiva della più antica pittura deteriorata e rovinata per il trascorrere del tempo, comunque preesistente al 1854 ma non precedente l'inizio del XVIII sec.

È stato tramandato che nel XIX sec. il dipinto fu sottoposto ad un intervento di restauro che ha addolcito notevolmente i tratti somatici delle due figure. Un ulteriore intervento di restauro fu indispensabile negli anni '60 del secolo scorso perché l'opera si trovava in uno stato di degrado avanzato.

La pittura ad olio su tela di S. Maria delle Grazie, così come si presenta adesso, ad un esame puramente stilistico, è variamente databile tra la seconda metà e la fine del secolo XVI, in relazione alla presenza (ancora manieristica per molteplici aspetti tecnici, compositivi e coloristici) delle figure angeliche che reggono la corona della Vergine, pur se nei primi decenni del secolo successivo permangono ancora stili e modi coloristici tardo cinquecenteschi. Sebbene i tratti iconici siano quelli tipici della tradizione bizantina, i volti della Madonna e del Bambino connotati da grande dolcezza influenzata dal gusto ottocentesco fanno ipotizzare una riedizione, seppur manomessa successivamente, di un'altra pittura.

L'**obiettivo** delle indagini scientifiche è stato quello di comprendere se l'immagine è una copia dell'800 o l'originale del '500. A tale scopo, sono stati studiati i materiali costitutivi come gli inerti dello strato preparatorio, i pigmenti e la vernice, la modalità di messa in opera ed è stato definito lo stato di conservazione. Sono state utilizzate tecniche di indagine non invasive e non distruttive, applicate in situ grazie all'uso di strumentazione portatile, nel pieno rispetto dell'integrità del dipinto.

2. Risultati e discussione

Le *tecniche di imaging* hanno permesso di individuare i diversi strati del dipinto. Particolari iconografici e problematiche conservative sono state messe in evidenza mediante riprese fotografiche a luce visibile in modalità macro e in luce radente.

L'osservazione in luce ultravioletta ha consentito di esaminare la natura dei materiali superficiali e la localizzazione di ritocchi pittorici.

L'esame attraverso Riflettografia Infrarossa a 110 e 1700 nm ed in Falso Colore ha dato informazioni sulle tecniche pittoriche ed ha permesso di individuare la presenza di disegni preparatori, ripensamenti e/o ritocchi. Infine, l'esame Radiografico ha rivelato strutture nascoste, gli strati preparatori e lo stato di conservazione del supporto.

Le analisi mediante *Fluorescenza X* e *Spettrometria Infrarossa* hanno fornito la composizione elementare ed in alcuni casi la composizione molecolare. Da questi è stata dedotta la natura dei pigmenti, della vernice ed i restauri precedenti.

La presenza del volto del dipinto bizantineggiante e le figure manieristiche degli angeli emerse dalla radiografia (figura 1, dx) confermano che il dipinto è stato sottoposto a rifacimenti che lo hanno modificato nel tempo sulla base dello stile iconografico dell'epoca.

3. Conclusione

Lo stato di degrado delle due tele e dei diversi interventi di restauro e le sovrapposizioni delle vernici, insieme all'individuazione di due tele di diversa trama di cui una con evidenti irregolarità caratteristica del XVI sec. supportate dalle informazioni storiche, permettono di affermare che il dipinto è quello a cui fu dedicato il "breve" di Papa Gregorio XIII la cui realizzazione può essere collocata tra l'inizio e la metà del XVI sec.. Pertanto, i risultati delle indagini permettono di affermare che il dipinto non è una copia sostitutiva realizzata tra il XVII e il XIX sec.

L'altare policromo della Chiesa di S. Maria ad Undas (Idro,BS): una indagine diagnostica mediante fotografia multispettrale e spettroscopia Raman.

F. Mazzini, [L. De Ferrilavinia.deferri@unive.it](mailto:L.DeFerrilavinia.deferri@unive.it), G. Pojana

Dipartimento di Filosofia e Beni Culturali, Università Ca' Foscari Venezia, Dorsoduro 3484/d, 30123 Venezia

1. Introduzione

La fotografia multispettrale rappresenta il primo passo metodologico nello studio delle opere d'arte policrome, in quanto permette di mappare la superficie dipinta fornendo indicazioni riguardanti le tipologie dei materiali presenti e le problematiche conservative a cui prestare maggiore attenzione. Questo è possibile lavorando in diversi intervalli spettrali e in diverse geometrie per ottenere informazioni complementari tra loro (es: stato di conservazione dalla fotografia in luce radente, presenza di materiali organici di varia natura su pitture murali dalla fluorescenza UV, ecc...).

La spettroscopia Raman è una tecnica di indagine non distruttiva che trova largo impiego nell'ambito dei Beni culturali soprattutto grazie al recente sviluppo di strumentazione portatile che permette di eseguire misure anche *in situ*, rendendo quindi la tecnica anche non invasiva, nonostante alcune problematiche ben note dalla letteratura, quali l'alto fondo di fluorescenza, possono rendere difficoltosa l'interpretazione degli spettri.

Nel caso di studio qui presentato le tecniche di fotografia multispettrale UV/NIR e la spettroscopia Raman sono state utilizzate per indagare l'altare in muratura affrescato della pieve di S. Maria ad Undas di Idro (BS), al fine di identificare i pigmenti utilizzati e lo stato di alterazione derivante dai processi di degrado in atto.

2. Risultati e discussione

Quello della pieve di S. Maria ad Undas di Idro è un esempio di altare ad edicola in muratura affrescato del primo rinascimento, riportato alla luce nel 1955 quando fu intrapreso il restauro di una pala d'altare barocca che lo copriva. L'altare in esame è un unicum nel suo genere, al quale è possibile accostare pochi altri esempi in Val Sabbia, quali il Trittonella pieve di Santa Maria dell'Annunciazione di Carpenedolo e un altare in muratura recentemente scoperto dietro ad un pala barocca (anche in questo caso rimossa per il restauro) presso la chiesa di San Martino a Sabbio Chiese.

L'altare oggetto di questo studio presenta un apparato decorativo pittorico esteso (sui lati) evidentemente alterato soprattutto nella parte inferiore: il film pittorico appare infatti decoeso o quasi assente rendendo molto difficile la lettura dell'opera stessa.

Sono state acquisite immagini sia in luce visibile ad alta risoluzione (Nikon D800e, obiettivo Zeiss Makro-Planar 100mm f/2,8), in NIR (950-1100nm) e in UV, in quest'ultimo caso sia in riflessione (320-395 nm,) che in fluorescenza. Questo ha permesso di effettuare alcune valutazioni preliminari alle successive analisi Raman: in particolare l'indagine fotografica NIR ha evidenziato un forte assorbimento della radiazione nelle campiture verdi della parte superiore dell'altare, compatibili con la presenza di terre verdi, in particolare Glauconite [1]. Parallelamente, le immagini in fluorescenza UV hanno permesso di recuperare, seppure parzialmente, la leggibilità di alcune parti, quali la figura diabolica ai piedi di S. Michele Arcangelo, molto meno definite se osservate in luce visibile a causa dei gravi fenomeni alterativi in atto. Inoltre le immagini in fluorescenza UV hanno chiaramente rilevato la presenza di residui di materiale organico, probabilmente colla usata per l'applicazione di dettagli dorati (dipinti o a rilievo, come d'uso in opere coeve) in molte aree. Infine le immagini nell'UV riflesso hanno mostrato un forte assorbimento della radiazione in aree di colore rosso e giallo, compatibile con l'uso di pigmenti a base di Ferro, quali Ematite e Goethite [2]. L'indagine Raman (BWTEK i-Raman 785S, $\lambda=785$ nm, risoluzione spettrale 4.5 cm^{-1} , fibra ottica con interfaccia per campionamento) è stata svolta su tutti i lati affrescati dell'altare e su varie aree di diverso colore. Oltre alla Calcite, presente quale componente principale del substrato, sono stati identificati Cerussite (Bianca) nelle aree bianche, Ematite e Minio nelle campiture rosse e rosa, e

Goethite come pigmento giallo. Non è stato invece possibile ottenere spettri esaustivi per quanto riguarda i verdi e gli azzurri, mentre come già accennato nel primo caso qualche indicazione circa la possibile presenza di terre verdi (glauconite) è stata fornita dalle immagini IR.

L'analisi spettroscopica, inoltre, ha permesso di identificare alcuni composti di alterazione quali Idromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$) in diversi punti della composizione, salnitro (KNO_3) sulla veste di S. Michele Arcangelo, e Plattnerite (PbO_2) derivante dall'alterazione della biacca quando stesa ad affresco su alcune ali degli angeli e sulla veste del Vescovo [3,4], e in alcune aree rosse come alterazione del Minio (Pb_3O_4).

3. Conclusioni

Per lo studio dei materiali pittorici e dello stato di conservazione dell'altare della pieve di S. Maria ad Undas di Idro (BS) è stato applicato un protocollo di indagini non distruttive e non invasive che ha previsto l'iniziale applicazione di tecniche fotografiche multispettrali e la successiva analisi mediante tecnica Raman.

È quindi evidente come l'uso combinato di due diverse tecniche abbia permesso di studiare l'opera a diversi livelli, ma che i limiti strumentali di entrambe richiedono ulteriori indagini, in particolare per la caratterizzazione dei pigmenti azzurri e verdi sono previste indagini in spettroscopia di riflettanza (FORS) e per l'analisi dei residui organici analisi FT-IR. In entrambi i casi si intende proseguire l'approccio totalmente non invasivo e non distruttivo tramite l'uso di strumentazione portatile.

Bibliografia

- [1] **C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B.G. Brunetti** Reflection infrared spectroscopy for the non invasive in situ study of artists' pigments. (2012) *Appl Phys* 106, 295-307.
- [2] **R.V. Morris, H. V. Lauer Jr., C.A. Lawson, E.K. Gibson Jr., G.A. Nace, C. Stewart** Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite, Maghemite, Magnetite, Goethite, and Lepidocrocite. (1985) *J Geophys Res* 90, 3126-3144.
- [3] **E. Kotulanová, P. Bezdicka, D. Hradil, J. Hradilová, S. Svarcová, T. Grygar** Degradation of lead-based pigments by salt solutions (2009) *J Cult Herit* 10, 367-378.
- [4] **S. Giovannoni, M. Matteini, A. Moles**, Studies and Developments concerning the Problem of Altered Lead Pigments in Wall Painting. (1990) *Stud Conserv* 35, 21-25.

Analytical pyrolysis of modern inks: the felt-tip pens employed by Lina Bo Bardi

*Giulia Germinario*¹ giulia.germinario@uniba.it, *Inez Dorothé van der Werf*^{1,2}, *Antonio Mirabile*³,
*Patrizia Moretti*⁴, *Costanza Miliani*^{5,6}, *Luigia Sabbatini*^{1,2}

¹Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari, Bari, Apulia, 70125, Italy

²Centro interdipartimentale "Laboratorio di ricerca per la diagnostica dei Beni Culturali", Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Bari, Apulia, 70125, Italy

³Paper conservator, 11 rue de Bellefond, Paris, 75009, France

⁴Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie/Università degli Studi di Perugia, Perugia, 06123 Italy

⁵Istituto CNR-ISTM, Perugia, 06123, Italy

⁶Centro di eccellenza SMAArt, Università degli Studi di Perugia, Perugia, 06123, Italy

1. Introduction

Lina Bo Bardi (1914, Rome - 1992, São Paulo) was a Brazilian modernist architect and industrial designer who realised many sketches, drawings, copies, architectural drawings and other technical designs with felt-tip pens. Unfortunately, these inks are usually very sensitive to light and chemical agents and the exact knowledge of their composition may be important to define the optimal conservation treatment and/or storage conditions. So far, few studies have been addressed to the chemical characterisation of these materials [1] and often information on binders, fillers, dyes and pigments is lacking.

The felt-tip pens used by the artist have been investigated by using a multi-technique approach: the inks have been previously analysed with scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy [2]. In this study, the results of analytical pyrolysis -gas chromatography/ mass spectrometry (Py-GC/MS) are presented. These analyses aimed to complete the identification of the ink components, *i.e.*, solvents, binders, dyes and pigments. The pyrolytic fragmentation of some dyes and pigments was hypothesized and was confirmed by the analysis of standards. Moreover, since the pyrograms suggested the occurrence of polysaccharides [3], GC/MS analyses were carried out to determine the sugar composition.

2. Results and discussion

Dyes and pigments that were previously recognised in the felt-tip pens with Raman and FT-IR spectroscopy belong to three main classes: i) triarylmethane dyes, ii) xanthene dyes and, iii) indigoid dyes [2]. Triarylmethane dyes, such as *light green SF yellowish*, *crystal violet* and *water blue* were identified in four pens on the basis of several pyrolysis products which are in common for all three subclasses (Fig. 1); in addition, for each of these subclasses specific compounds could be detected.

Fluorescein and *eosin Y* belonging to the class of xanthenes were found, respectively, in the yellow and pink felt-tip pens. At a pyrolysis temperature of 550°C characteristic pyrolysis products of eosin Y were identified: 1,4-dioxane, phenol, biphenyl and 9-H-fluoren-9-one [4]. When increasing the pyrolysis temperature (700°C) various polycyclic aromatic hydrocarbons were generated; among these xanthene may be considered highly diagnostic for this class of dyes. Moreover, the production of bromobenzene allows to specifically identify eosin Y.

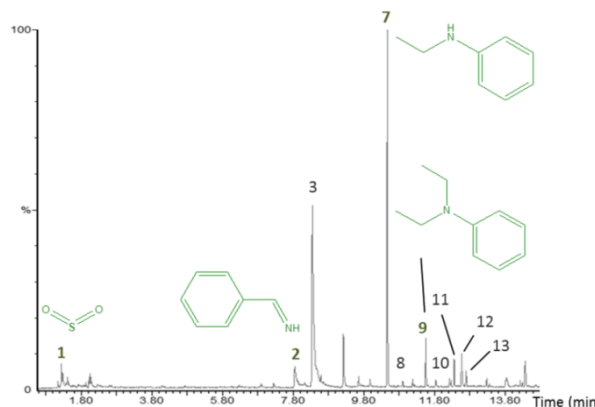


Fig. 1 –Pyrogram of the green felt tip pen containing the light green SF yellowish dye

The indigoid dyes could be identified on the basis of specific compounds, such as N-ethyl-N-phenyl formamide, 3-methoxy-4,7-dimethyl-1-H-indole, 1,2,3-trimethyl-1-H-indole and 1-methyl-3-acetylindole. Moreover, the presence of sulfur dioxide seems to confirm the presence of sulfonated groups which are specific of *carmine indigo*.

Next to the detection of dyes and pigments all pyrograms, obtained at a pyrolysis temperature of 550°C, showed the presence of diethylene glycol, phenolic compounds and di-isooctyl phthalate, respectively added as solvent, antioxidant and plasticizer. Moreover, a few characteristic pyrolysis products of carbohydrates (2-furancarboxaldehyde, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde), which might be ascribed to the presence of plant gums [3], added as binder, were observed. Indeed, the GC/MS analysis showed the presence of xylose, arabinose, fructose, galactose and glucose. However, the absence of some characteristic monosaccharides (rhamnose, fucose, galacturonic acid and glucuronic acid) and the very low amounts of those that are present did not allow for the unambiguous identification of the plant gum.

3. Conclusion

The combined use of Py-GC/MS and GC/MS analyses allowed to determine the chemical formulation of the inks, evidencing the use of an ample variety of dyes and pigments, of plant gum as the binder, diethylene glycol as solvent and of phthalates as plasticizers.

References

- [1] **F. C. Izzo, V. Vitale, C. Fabbro, H. Van Keulen** (2016) Multi-analytical investigation on felt-tip pen inks: Formulation and preliminary photo-degradation study, *Microchemical Journal*, 124, 919–928
- [2] **A. Mirabile, P. Moretti, F. Presciutti, N. Mancinelli, L. Cartechini, A. Sgamellotti, C. Miliani** (2015) Diagnosis of modern tracing papers and felt-tip pen inks for the conservation of architecture drawings: Lina Bo Bardi's materials, *Technart*, Catania 20-24 april 2015.
- [3] **O. Chiantore, C. Riedo; D. Scalarone** (2009) Gas chromatography-mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media, *Intern Jour Mass Spectrom*, 284,1-3, 35-41
- [4] **E. Ghelardi, I. Degano, M.P. Colombini, J. Mazurek, M. Schilling, T. Learner** (2015) Py-GC/MS applied to the analysis of synthetic organic pigments: characterization and identification in paint samples - *Anal Bioanal Chem* 407, 1415–1431
- [5] **A. Lluveras-Tenorio, J. Mazurek, A. Restivo, M.P. Colombini, I. Bonaduce** (2012) The Development of a New Analytical Model for the Identification of Saccharide Binders in Paint Samples. *PLoS ONE* 7,11 : e49383

Rel Inv Caratterizzazione chimica dei supporti pergamenacei e dei leganti pittorici dell'Exultet I e del Benedizionale di Bari

Inez Dorothé van der Werf^{1,2} inezdorothe.vanderwerf@uniba.it, *Cosima Damiana Calvano*^{1,2,3},
*Giulia Germinario*¹, *Tommaso R.I. Cataldi*^{1,3}, *Luigia Sabbatini*^{1,2}

¹Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Bari, Apulia, 70125, Italy

²Centro interdipartimentale "Laboratorio di ricerca per la diagnostica dei Beni Culturali", Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Bari, Apulia, 70125, Italy

³Centro interdipartimentale S.M.A.R.T, Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Bari, Apulia, 70125, Italy

1. Introduzione

I rotoli liturgici dell'Exultet I (Fig. 1) e della *Benedictio ignis et fontis* (Benedizionale), conservati presso il Museo Diocesano di Bari, entrambi di chiara ispirazione bizantina, sono stati prodotti nella prima metà dell'undicesimo secolo, probabilmente in un grande centro scrittorio verosimilmente attivo presso la Cattedrale di Bari. I rotoli, relativi alle celebrazioni della notte di Pasqua e che anticamente erano cuciti insieme, si contraddistinguono per l'alta qualità della scrittura di testo e per la raffinata cultura iconografica [1].



Fig. 1 – Particolare dell'Exultet I di Bari

Lo studio della natura dei supporti pergamenacei e delle tecniche pittoriche adoperate fornisce elementi utili per un confronto con analoghi rotoli italo-meridionali, come ad esempio l'Exultet 3 di Troia e gli Exultet di Gaeta e Salerno, nonché per la corretta programmazione di eventuali interventi di restauro e di conservazione.

La determinazione della specie animale impiegata per la realizzazione delle pergamene, tipicamente vitello, capra o pecora, generalmente viene effettuata mediante l'esame dell'arrangiamento follicolare [2], l'analisi del DNA [3] oppure con un approccio di tipo proteomico [4-6], come riportato in questo studio. Micro-campioni di pergamena sono stati analizzati con la tecnica matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) previa digestione enzimatica con tripsina. Per quanto concerne, invece, la caratterizzazione dei leganti pittorici sono state impiegate sia la (pirolisi-)gas cromatografia/spettrometria di massa (Py-GC/MS) che la MALDI-MS. La Py-GC/MS ha fornito un quadro generale delle sostanze organiche presenti attraverso l'individuazione di molecole marker nei pirogrammi, mentre informazioni più dettagliate sui polisaccaridi e sulle proteine sono state ottenute, rispettivamente, con la GC/MS e la MALDI-MS.

2. Risultati e discussione

I digeriti triptici dei supporti pergamenacei hanno fornito degli spettri di massa in cui sono stati rivelati numerosi peptidi relativi al collagene $\alpha 1(I)$ e $\alpha 2(I)$ di mammiferi. Tuttavia, la presenza di alcuni peptidi caratteristici ha consentito di attribuire tutti i campioni di pergamena esaminati alla pelle di pecora [6,7]. Questo risultato è in linea con quanto riscontrato in letteratura circa la natura delle pergamene in Italia, dove fino al XIII secolo prevaleva l'utilizzo della pelle di pecora che in seguito fu parzialmente sostituita da quella di capra [4].

Per quanto concerne l'analisi dei leganti pittorici, le analisi Py-GC/MS hanno suggerito la presenza di collagene e di polisaccaridi nonché, in alcuni campioni, di uovo. I risultati MALDI-MS ottenuti sui digeriti triptici dei campioni del Benedizionale indicano la presenza di bianco d'uovo, attraverso l'individuazione di diversi peptidi attribuibili all'ovalbumina, e di piccole quantità di rosso d'uovo. Quest'ultimo dato è stato confermato dagli spettri di massa della frazione lipidica, dove sono presenti vari segnali relativi a prodotti di degradazione dei fosfolipidi [8]. I dati MALDI-MS ottenuti per l'Exultet I indicano la presenza di collagene, attribuibile ad un legante a base di colla animale o al supporto pergamenaceo. Le analisi GC/MS mirate all'identificazione dei polisaccaridi hanno evidenziato la presenza di gomma vegetale, in particolare di una gomma di alberi da frutta, più abbondante nell'Exultet I che nel Benedizionale. Tuttavia, siccome la gomma vegetale si riscontra anche nei campioni di pergamena non dipinta, questa potrebbe essere ricondotta ad un trattamento di superficie. La presenza di piccole quantità di fruttosio in alcuni campioni del Benedizionale suggerisce l'impiego del miele come additivo dei leganti pittorici.

3. Conclusione

Le indagini MALDI-MS e (Py-)-GC/MS hanno fornito informazioni utili sulla natura dei supporti pergamenacei e delle sostanze organiche dell'Exultet I e del Benedizionale di Bari. La tecnica MALDI-MS ha permesso la speciazione del collagene delle pergamene in alternativa all'analisi del DNA, nonché l'analisi dettagliata della frazione proteica e lipidica dei leganti pittorici, mentre l'analisi GC/MS ha consentito di identificare i polisaccaridi quali gomma vegetale e zuccheri semplici dovuti all'impiego di miele.

Bibliografia

- [1] **L. Speciale** (2012) Il Libro decorato nella Puglia dell'Alto Medioevo. Qualche novità e qualche riflessione, Atti del XX Congresso internazionale sull'alto medioevo, Savelletri di Fasano, 3-6 novembre 2011, Spoleto, pp. 685-706.
- [2] **C. Clarkson** (1992) Rediscovering parchment: The nature of the beast, *The Paper Conservator* 16, 5–26.
- [3] **M.G. Campana**, et al., (2010) A flock of sheep, goats and cattle: ancient DNA analysis reveals complexities of historical parchment manufacture, *J. Archaeol. Sci.* 37, 1317–1325.
- [4] **S. Fiddyment**, et al., (2015) Animal origin of 13th-century uterine vellum revealed using noninvasive peptide fingerprinting, *PNAS* 112, 15099-15071.
- [5] **D.P. Kirby**, et al., (2013) Identification of collagen-based materials in cultural heritage, *Analyst* 138, 4849-4858.
- [6] **L. Toniolo**, et al., (2012) The Silk Road, Marco Polo, a bible and its proteome: A detective story, *J. Proteomics* 75, 3365–3373.
- [7] **M. Buckley**, et al., (2010) Distinguishing between archaeological sheep and goat bones using a single collagen peptide, *J. Archeol. Sci.* 37, 13-20.
- [8] **C.D. Calvano**, et al., (2011) Fingerprinting of egg and oil binders in painted artworks by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of lipid oxidation by-products, *Anal. Bioanal. Chem.* 400, 2229-2240.

La metodologia di estrazione “soft” NH₃-EDTA e il micro-campionamento con matrice Ag-gel associato ad analisi SERS per lo studio e l'identificazione dei materiali pittorici nei Beni Culturali

Livia Lombardi^{1,2} livia.lombardi@uniroma1.it, *Ilaria Serafini*^{1,2}, *Claudia Fasolato*³, *Paolo Postorino*³, *Fabio Sciubba*¹, *Camilla Montesano*¹, *Roberta Curini*¹, *Marcella Guiso*¹,
*Armandodoriano Bianco*¹

¹Dipartimento di Chimica, Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185, Italia

²Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185, Italia

³Dipartimento di Fisica, Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185, Italia

1. Introduzione

Fino all'introduzione dei coloranti sintetici nel XIX secolo, le opere policrome venivano realizzate mediante l'impiego di materiali pittorici preparati a partire da matrici naturali di origine inorganica o organica. Nel primo caso si parla di pigmenti, mentre nel secondo caso il materiale pittorico viene definita lacca. La preparazione delle lacche prevedeva l'estrazione dei coloranti dalle radici, piante o insetti in acqua a caldo, seguita dalla insolubilizzazione degli stessi mediante la formazione di complessi con differenti cationi metallici, al fine di poter impiegare questi coloranti come materiali pittorici. I complessi così ottenuti risultano particolarmente stabili e insolubili in acqua e nei comuni solventi organici. Quindi, per identificare i diversi composti presenti all'interno delle lacche, è necessario rompere questi complessi ed estrarre le molecole.

Per raggiungere questo obiettivo, i metodi più comunemente applicati fin'ora sono stati quelli basati sull'impiego di miscele di solventi organici e acidi forti (HCl o H₂SO₄)^[1]. Questi metodi assicurano una elevata resa estrattiva ma causano importanti alterazioni del pattern molecolare originariamente presente nel campione, in particolare l'idrolisi della frazione glicosilata. Nel tentativo di conservare i glicosidi presenti nel campione sono state recentemente proposte una serie di metodologie “soft” di estrazione, basate sull'impiego di acidi deboli e agenti chelanti ^{[2][3]}, che però consentono di conservare solo tracce dei glicosidi presenti originariamente nel campione.

Per superare questo limite delle tecniche estrattive proposte fin'ora, è stata sviluppata una innovativa metodologia di estrazione dei coloranti dalle lacche e dai filati in ambiente basico invece che acido, recentemente pubblicata^[4]. In particolare, il protocollo di estrazione è basato sull'utilizzo di NH₃ al 15% e Na₂EDTA a freddo, con successiva estrazione liquido-liquido con alcol amilico.

2. Risultati e discussione

Nella prima fase della presente ricerca sono state preparati campioni di lacca di Robbia, di Reseda, di *Kermes vermilio*, di Cocciniglia Americana e di Cocciniglia Armena, seguendo le ricette di preparazione riportate negli antichi ricettari medievali^[5]. Quindi, i coloranti contenuti in queste lacche sono stati estratti mediante l'innovativa metodica in ammoniaca. Gli estratti ottenuti sono stati separati mediante cromatografia su colonna e le frazioni ottenute sono state analizzate tramite ¹H-NMR, ESI-MS. Attraverso questo approccio multi-analitico è stato possibile isolare e identificare i composti glicosilati presenti nelle lacche, dimostrando quindi la natura soft di questa metodica di estrazione. Inoltre, gli estratti delle lacche in NH₃-Na₂EDTA e quelli ottenuti applicando una delle principali tecniche estrattive “soft” in ambiente acido ^[6] sono stati messi a confronto mediante analisi HPTLC-MS, al fine di evidenziare le differenze composizionali generate dalla diversa metodica estrattiva.

Nell'applicazione ai casi reali nell'ambito dei Beni Culturali, è di fondamentale importanza l'impiego di tecniche non invasive o micro-invasive, al fine di garantire la conservazione dell'assoluta integrità del Bene Culturale analizzato. Le metodologie non invasive più comuni (ad esempio XRF, RAMAN) spesso non consentono una sicura identificazione delle lacche. Per

questo, negli ultimi anni, ha riscosso notevole interesse l'applicazione nei Beni Culturali della SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). In particolare, solo a partire dal 2011 sono comparsi i primi approcci micro-invasivi, basati sull'impiego di matrici solide. Sulla base dell'esperienza maturata e delle difficoltà riscontrate nell'impiego delle matrici solide proposte in letteratura^{[7][8]}, è stata messa a punto e brevettata una nuova metodologia di micro-campionamento con matrice Ag-gel associata ad analisi SERS e un KIT, contenente tutto il necessario all'esecuzione del protocollo e finalizzato a renderlo semplice, rapido e riproducibile^[9].

Per interpretare gli spettri SERS dei micro-campioni prelevati dalle superfici pittoriche mediante l'impiego della matrice Ag-gel, gli estratti in ammoniaca sono stati analizzati mediante HPTLC-SERS (fig.1). Per confronto fra lo spettro totale della lacca ottenuto dalla microcampionatura intrappolata nella matrice Ag-gel e quelli delle varie componenti separate, è stato possibile attribuire i vari segnali dello spettro SERS a ciascun componente e quindi, sulla base della presenza o assenza di alcuni segnali, avanzare ipotesi circa il processo di produzione o il tipo di materia prima utilizzata.

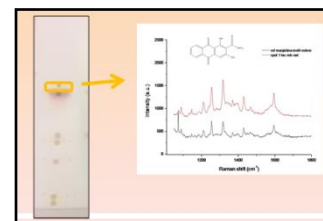


Fig. 3 – Esempio dei risultati ottenuti mediante HPTLC-SERS

3. Conclusione

Grazie alla innovativa metodologia $\text{NH}_3\text{-Na}_2\text{EDTA}$ sviluppata è possibile mantenere inalterato il pattern molecolare originario e quindi studiare la reale composizione delle lacche, al fine di rispondere adeguatamente, per esempio, a domande riguardanti le idonee condizioni di conservazione, la datazione o la provenienza di un'opera. Inoltre, mediante l'approccio multi-analitico applicato ($^1\text{H-NMR}$, ESI-MS, HPTLC-SERS) è stato possibile registrare lo spettro SERS da ciascuno spot della TLC, costruendo un database di spettri SERS dei componenti isolati presenti nelle lacche. Infine, mediante il micro-campionamento con matrice Ag-gel brevettato è possibile applicare gli studi condotti ai casi reali.

Bibliografia

- [1] J. Wouters, *Stud. Conservation*, **1985**, 30, 119.
- [2] L. Valianou, I. Karapanagiotis; Y. Chryssoulakis, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395, 2175–2189.
- [3] J. Sanyova, *Microchim. Acta* **2008**, 162, 361–370.
- [4] L. Lombardi, I. Serafini, M. Guiso, F. Sciubba, A. Bianco **2016**, *Microchemical Journal*, 126, 373–380
- [5] M. P. Merrifield, *Original Treatises, Dating from the XIIth to the XVIIIth Centuries, on the Arts of Painting*, John Murray, London, **1849**.
- [6] A. Manhita, T. Ferreira, A. Candeias, C. Barrocas Dias, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, **400** 1501–1514
- [7] M. Leona, J. Stenger, E. Ferloni, **2006**, *J. Raman Spectroscopy*, 37, 981-992
- [8] C. Lofrumento, M. Ricci, E. Platania, M. Becucci, E. Castellucci *J. Raman Spectroscopy* **2012**, 44, 47.
- [9] L. Lombardi, M. Guiso, A. Bianco, Protocol and Kit for the micro-invasive sampling from manufactures, **2015**, patent n° 102015000042409

La piccola mummia con sarcofago del Museo Egizio di Torino (cat. 2247/2): una sfida complessa per la diagnostica a supporto della lettura archeologica del reperto

*Anna Piccirillo*¹anna.piccirillo@centrorestaurovenaria.it, *Gianna Ferraris di Celle*¹, *Bianca Ferrarato*², *Debora Angelici*³, *Matilde Borla*⁴, *Christian Greco*⁵, *Gessica Racca*⁶, *Alessandro Re*⁶, *Alessandro Lo Giudice*⁶, *Paolo Gallo*⁷, *Rosa Boano*⁸, *Monica Gulmini*⁹

¹CCR- Centro Conservazione e Restauro “la Venaria Reale”, 10078, Venaria Reale, Italy

²UNITO - Università di Torino, CdS in conservazione e restauro dei beni culturali, 10078, Venaria Reale, Italy

³TecnArt s.r.l., Torino, 10125, Italy

⁴SAP – Soprintendenza Archeologia del Piemonte, Torino, 10122, Italy

⁵FMAE – Fondazione Museo Antichità Egizie, Torino, 10123, Italy

⁶UNITO - Università di Torino, Dipartimento di Fisica e Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Torino, 10125, Italy

⁷UNITO - Università di Torino, Dipartimento di Studi Storici, Torino, 10124, Italy

⁸UNITO - Università di Torino, Dipartimento di Scienze della Vita e Biologia dei Sistemi, Torino, 10125, Italy

⁹UNITO - Università di Torino, Dipartimento di Chimica, Torino, 10125, Italy

1. Introduzione

Questo lavoro considera i risultati ottenuti su un reperto del Museo Egizio di Torino attraverso un'indagine eseguita con tecniche non invasive e micro-invasive. Il reperto considerato è una piccola mummia (30x10 cm), contenuta in un sarcofago ligneo di forma trapezoidale, anch'esso di piccole dimensioni (40x15x11 cm). Sulla mummia sono presenti tre elementi in *cartonnage*, una maschera con i tratti del volto e residui delle bende utilizzate per la legatura (Fig.1).



Fig. 1 – Il reperto Cat. 2247/2 (foto: Museo Egizio)

L'oggetto è parte di un set di quattro manufatti simili, acquisiti nel 1824 con la “collezione Drovetti”, che è tra i primi nuclei costituenti il patrimonio del Museo Egizio torinese [1].

Il reperto viene classificato fin nei primi cataloghi come “piccola mummia di forma umana” e successivamente come “mummia di bambino in sarcofago”, facendo riferimento ai risultati ottenuti da una analisi radiografica effettuata negli anni '70, successivamente confermata da un'analisi TAC effettuata presso uno studio medico-dentistico [2]. Le schede di catalogo riportano la possibile provenienza da Tebe, mentre la datazione è oggetto di discussione, trattandosi di un manufatto che è verosimilmente composto da elementi riutilizzati, appartenuti ad epoche differenti che per la cassetta e il *cartonnage* trovano confronti con l'epoca Romana.

Il reperto è stato studiato a partire dalle informazioni già note attraverso l'utilizzo preliminare di indagini non invasive eseguite con Tomografia Assiale Computerizzata (TAC), luminescenza indotta da radiazione visibile (VIL), spettroscopia di riflettanza diffusa con fibre ottiche (FORS) e spettrometria di fluorescenza X (XRF). A queste indagini è seguito un approfondimento diagnostico

su micro-campionamenti con microscopia infrarossa (μ -FTIR) impiegando una cella di diamante. Tutte le analisi sono state eseguite presso il CCR "La Venaria Reale", dove il manufatto sarà restaurato e studiato nel quadro di una tesi in Conservazione e Restauro dei Beni Culturali.

2. Risultati e discussione

Esaminando le sezioni tomografiche del sarcofago si evidenzia che esso si compone di 6 tavole lignee assemblate mediante l'impiego di almeno 6 chiodi metallici, non compatibili con le tecniche di assemblaggio in uso in epoca Romana. Per quanto riguarda l'interno della mummia, l'analisi TAC ha messo in evidenza una serie di strati successivi di bende che avvolgono resti scheletrici, la cui attribuzione è ancora oggetto di indagine, concentrati nella parte superiore dell'involto.

Le analisi VIL hanno messo in luce l'utilizzo di blu egizio sia sul sarcofago che sul *cartonnage*, come confermato anche dalle indagini FORS e XRF. Queste ultime hanno permesso di caratterizzare il resto della tavolozza pittorica, evidenziando l'uso di terre, orpimento, bianco a base di carbonato di calcio, foglia d'oro. L'interpretazione dei dati relativi a grani di pigmento rosso sul *cartonnage*, che mostrano segnali XRF di mercurio e silicio, richiederà un approfondimento di indagine per riconoscere la presenza di cinabro (naturale) o vermiglione (sintetico).

Di particolare interesse si sono rivelati i risultati XRF relativi alla maschera, che hanno evidenziato ovunque, sul volto ma soprattutto a livello delle zone di colorazione giallo-dorata, la presenza di stagno e zinco. I due elementi non entrano a far parte della composizione dei pigmenti utilizzati in epoca Romana e l'assenza di segnali di rame esclude l'utilizzo di una lega metallica quale bronzo o ottone. In seguito ad una attenta esplorazione con videomicroscopio, all'elaborazione delle immagini tomografiche e al confronto con i recenti lavori pubblicati su manufatti simili [3,4], è stato possibile ipotizzare per la maschera la presenza di una preparazione bianca sulla quale sono visibili una foglia metallica a base di Sn e una finitura superficiale di resina organica. Tale stratigrafia ne fa ipotizzare una produzione successiva a quella delle bende e del *cartonnage*, che sono invece compatibili con l'epoca Romana.

3. Conclusione

Quanto emerso finora dalle analisi potrebbe effettivamente sostenere l'ipotesi che possa trattarsi di un manufatto composto da elementi appartenuti ad epoche differenti: resti scheletrici, forse infantili, avvolti in numerosi strati di bende, su cui sono stati applicati elementi in *cartonnage* probabilmente riutilizzati, decorati con pigmenti compatibili con il periodo Romano e una maschera di fattura chiaramente più moderna. Anche la decorazione policroma del sarcofago risulta compatibile con l'epoca Romana, ma la presenza dei chiodi metallici indica che l'assemblaggio, realizzato riutilizzando elementi antichi, è da collocare in tempi successivi.

Bibliografia

- [1] **A. Fabretti, A. Rossi, R. V. Lanzone**, (1882), Regio Museo di Torino. Antichità Egizie. Vol. I, p. 319, Torino
- [2] **M. Borla** (2012) Nuovi dati dal magazzino mummie del Museo Egizio di Torino: "work in progress", in R. Boano, E. Rabino Massa, a cura di, Mummie Egizie in Piemonte pp. 50-53.
- [3] **A. Amenta** (2014) Pseudo-Mummies or Fake-Mummies? A new interpretation in the light of the most recent scientific analyses in Burial and Mortuary Practices in Late Period and Graeco-Roman Egypt Atti della Conferenza, Museum of Fine Arts Budapest, 17-19 luglio 2014
- [4] **L.M. McKnight, N. McCreesh, A. Gize** (2014) The Weird And The Wonderful - The Scientific Study Of A Miniature Mummy Papers on Anthropology 23, 1, pp. 97-107

Eosina: studio della degradazione di un pigmento storico di notevole importanza in campo artistico

Francesca Sabatini¹f.sabatini4@gmail.com, Pietro Tognotti¹, Chiara Anselmi^{2,3}, Annalisa Cheli^{2,3}, Costanza Miliani^{2,3}, Ilaria Degano¹

¹Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Italy

²Istituto CNR di Science e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Perugia, Italy

³Centro SMAArt, Università di Perugia, Perugia, Italy

1. Introduzione

L'eosina è un colorante organico sintetico denominato Pigment Red 90 o Acid Red 87 e commercializzato come lacca di geranio. Fu ampiamente utilizzato dagli artisti a cavallo del XIX-XX secolo ed è stato riscontrato un suo uso ripetuto nelle opere del geniale artista olandese Vincent Van Gogh [1, 2]. Il pigmento, caratterizzato da una colorazione rosa-scarlatta, fu impiegato per la realizzazione di bellissime tele tra le quali si ricorda "Il frutteto rosa", "Peschi in fiore" e "Il frutteto bianco". L'eosina fu sintetizzata nel 1871 nel cuore del progresso dell'industria chimica sintetica. La possibilità di ottenere un'ampia gamma di pigmenti con colorazioni incredibilmente brillanti e intense senza equivalenti tra i coloranti naturali e a un prezzo nettamente inferiore permise di affermare rapidamente la loro egemonia rendendoli i pigmenti d'elezione nell'arte moderna.

Tuttavia le lacche a base di eosina mostrano un'aspirata instabilità alla luce con la conseguenza che, oggi, alcune opere di Van Gogh presentano campiture che hanno perso la loro vivacità cromatica [3].

La caratterizzazione dei coloranti sintetici è particolarmente ardua a causa dell'elevata complessità della matrice, costituita da una miscela eterogenea di materiali pittorici tradizionali e moderni sia di natura organica che inorganica. Inoltre, l'assenza di notizie riguardo agli additivi usati dalle compagnie produttrici nelle formulazioni commercializzate e la continua ottimizzazione delle prestazioni dei pigmenti già sintetizzati ha portato a una scarsità e talvolta mancanza di informazioni sulla chimica delle pitture moderne.

Alla luce delle problematiche e delle necessità riportate, risulta di fondamentale interesse analitico sviluppare delle procedure non invasive o micro-invasive atte ad identificare i pigmenti organici sintetici e i loro prodotti di degrado all'interno dei micro-campioni generalmente disponibili in campo pittorico. In tal modo potranno essere rivelate importanti informazioni a riguardo della tecnica pittorica, delle scelte stilistiche, dei materiali usati dagli artisti moderni ed è come tutto ciò si sia evoluto nel corso di un periodo ricco di innovazioni tecnologiche e di nuovi materiali lanciati sul mercato e pronti per essere sperimentati.

2. Risultati e discussione

La particolare labilità e predisposizione al fotodegrado dell'eosina, apprezzabile anche dopo poco tempo dalla realizzazione dei manufatti artistici [2], è stata investigata adottando un approccio basato su tecniche cromatografiche (HPLC-DAD-MS-Fluorescenza). I dati analitici sono stati interpretati facendo ricorso anche a tecniche spettroscopiche (UV-Vis in riflessione/fluorescenza, FT-IR, micro-Raman, XRF, NMR) che hanno fornito informazioni complementari per una più chiara interpretazione del caso di studio.

Il colorante è stato analizzato nelle sue diverse formulazioni, ossia come prodotto commerciale disponibile attualmente (venduto sotto forma di sale sodico, eosina Y ed etil-eosina), come pigmento storico e come lacca sintetizzata (ottenuta precipitando il colorante come sale/complesso di piombo o alluminio).

In particolare la cromatografia liquida ha permesso di separare e identificare i vari componenti della lacca che sono stati quindi caratterizzati sia tramite rivelazione spettrofotometrica nel range UV-Visibile e spettrofluorimetrica che tramite lo studio del pattern di frammentazione ottenuto mediante analisi HPLC-MS/MS. L'ottimizzazione di un metodo ultra-sensibile HPLC-Fluorescenza

capace di identificare l'eosina fino a concentrazioni pari a 0.1 ppb si è mostrata particolarmente utile al fine di rivelare composti non visibili al DAD o comunque non a così basse concentrazioni. Al fine di studiare l'invecchiamento fotochimico di tale colorante e l'effetto della sua interazione con il medium pittorico e con pigmenti inorganici bianchi più utilizzati (tra i quali semiconduttori come l'ossido di zinco e il biossido di titanio) sono state preparate delle stesure a diversa composizione usando leganti come l'isopropanolo e l'olio di lino (Fig. 1). I campioni modello sono stati irradiati in diversi *range* spettrali nel visibile. L'eosina, incorrendo in fotodegradazione, dà luogo a un elevato numero di prodotti rivelando la notevole complessità del fenomeno. Le tecniche di HPLC-DAD-MS e spettroscopia UV-visibile sono state impiegate per la caratterizzazione di tali prodotti di degrado fornendo informazioni fondamentali per la comprensione del processo.

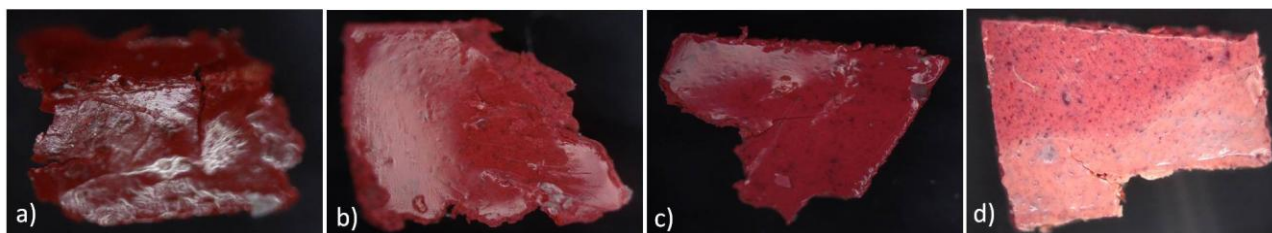


Fig. 1 – Immagini ottenute al Microscopio Ottico in campo scuro delle stesure contenenti eosina e olio di lino (a) con aggiunta di b) biacca, c) ossido di zinco, d) biossido di titanio e irradiate nel range 440-1100 nm per un tempo di 135 h.

3. Conclusione

L'approccio adottato ha permesso di compiere interessanti e promettenti passi avanti verso la comprensione dell'altamente complessa fotodegradazione dell'eosina. La rottura degli anelli aromatici, la debromurazione e l'ossidazione dei composti originari costituenti la lacca potrebbero costituire una plausibile spiegazione della perdita di colorazione del pigmento. La valutazione dell'influenza della natura e della composizione della matrice pittorica sul degrado della lacca ha permesso di ottenere informazioni quanto più accurate e attendibili al fine della messa a punto di un efficace piano di conservazione preventiva di questi complessi sistemi chiamate opere moderne.

Bibliografia

[1] **A. Claro, M.J. Melo, S. Shafer, J.S.S. de Melo, F. Pina, K.J. van den Berg, A. Burnstock** (2008), The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments, *Talanta*, 74, 922-929.

[2] **A. Claro, M.J. Melo, J.S.S. de Melo, K.J. van den Berg, A. Burnstock, M. Montague, R. Newman** (2010), Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry, *Journal of Cultural Heritage*, 11, 27-34.

[3] **J. Kirby**, The reconstruction of late 19th-century French red lake pigments, in M. Clarke, J. H. Townsend, A. Stijnman (Eds.), *Art of the Past*, Proceedings of the first symposium of the Art Technological Source Research study group, Archetype Publications.

Identificazione del pattern molecolare dei coloranti antrachinonici, ottenuti dai Coccidi, nei materiali artistici, attraverso una nuova metodologia “soft” di estrazione

*Ilaria Serafini*¹ ilaria.serafini@uniroma1.it, *Livia Lombardi*¹, *Fabio Sciubba*¹, *Marcella Guiso*¹,
*Armandodoriano Bianco*¹

¹Dipartimento di Chimica, Università di Roma “La Sapienza”, Roma 00174, Italy

1. Introduzione

Sin dall'antichità e fino all'introduzione dei coloranti di sintesi, le principali fonti di coloranti, per tingere arazzi o realizzare lacche pigmento, sono stati gli estratti di piante, radici o insetti. Parlando di matrici naturali, l'estratto che se ne otteneva, dall'elevato potere colorante, non era ovviamente riducibile a poche molecole coloranti, ma presentava un complesso pattern molecolare, generalmente composto da specie coloranti presenti sia come agliconi che come glicosidi.

In genere, l'approccio seguito in molti studi diagnostici è stato quello di concentrarsi su poche molecole, riconosciute come “marker” di quella pianta o insetto, al fine di indentificare l'origine del colore. Ad esempio, per filato tinto in rosso, siamo abituati a pensare alla *Rubia tinctorum* L. o alla cocciniglia come principali fonti e quindi alla alizarina e porporina o all'acido carminico come i principali cromofori corrispondenti.

Tuttavia, questo approccio non è sufficiente se c'è bisogno di preservare l'opera d'arte e si vuole formulare un'ipotesi sui meccanismi di degrado. Chiarire perciò l'intero pattern molecolare presente su un filato o in una lacca è una necessità a cui i diagnostici non possono più sottrarsi. In questa ottica, uno step critico nel processo di indagine è la fase di estrazione del colorante dalla fibra o dalla lacca. Le comuni metodiche di estrazione si sono basate inizialmente sull'impiego di acidi forti (come HCl o H₂SO₄) e successivamente sull'impiego di acidi più deboli, come acido ossalico, formico, TFA e DMF, etc [1-3]. Tutte queste metodologie, prevedendo un trattamento a caldo con l'impiego di soluzioni più o meno acide, presentano il rischio di indurre processi di alterazione del pattern molecolare, in particolare idrolizzando il legame glicosidico delle molecole coloranti.

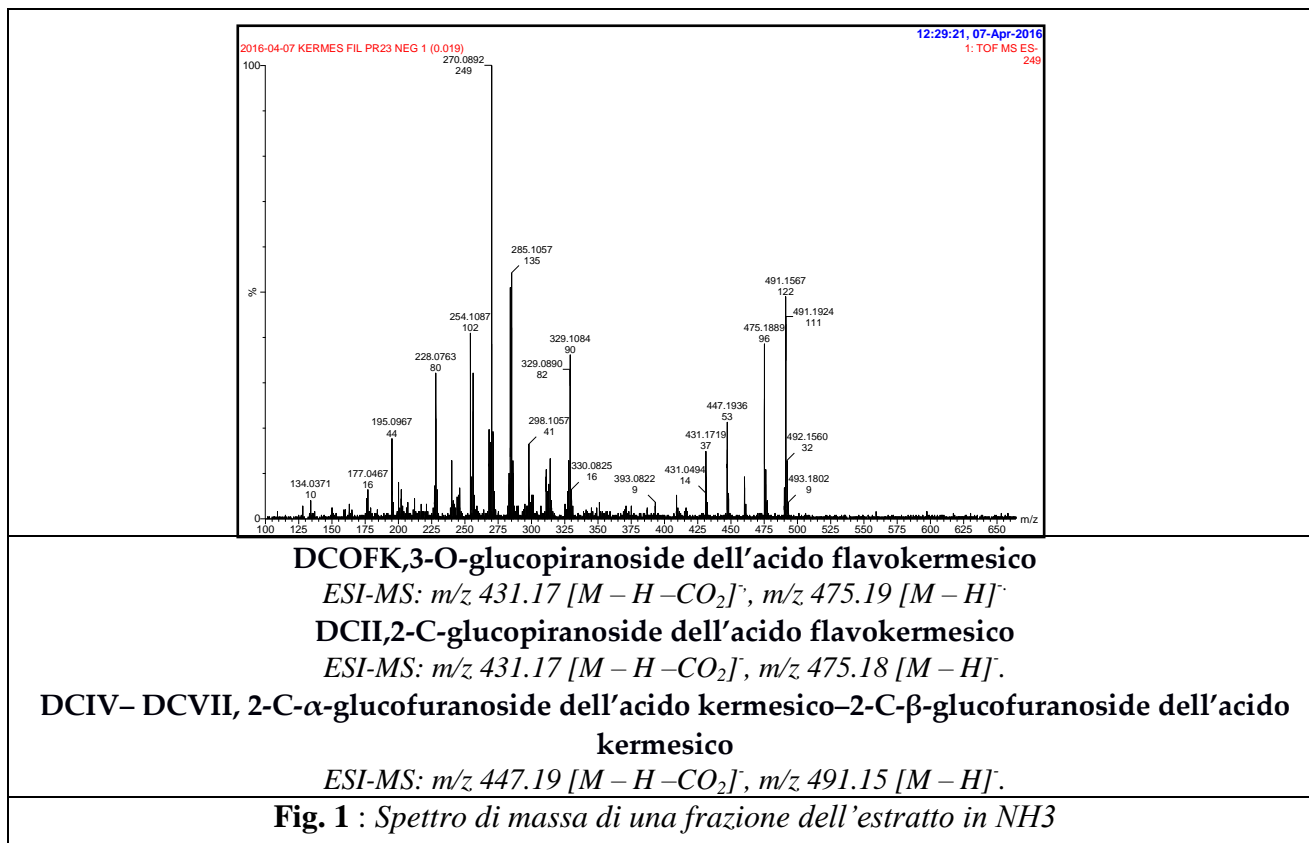
Il protocollo messo a punto dal nostro gruppo di ricerca prevede invece l'impiego di una soluzione di ammoniaca e EDTA bisodico a temperatura ambiente [4]. Tale metodologia, sviluppata inizialmente sui coloranti antrachinonici della robbia, ha dimostrato non solo di poter riestrarre anche i coloranti glicosilati senza idrolizzare il legame O-glicosidico, ma ha fornito anche rese estrattive più elevate [4].

2. Risultati e discussione

In questo lavoro vengono inoltre presentati i risultati relativi all'applicazione della metodologia anche ad un'altra classe di coloranti, ottenuti dall'estratto dei coccidi (*Kermes vermilio* P. e Cocciniglia americana). Questi coloranti, provenienti dagli insetti, si caratterizzano per una struttura antrachinonica, con diversi sostituenti carbossilici e si presentano in forma glicosilata, con legami C-glicosidici e O-glicosidici, questi ultimi difficilmente rintracciabili con le normali metodiche estrattive [5].

L'applicazione della metodologia in ammoniaca a questa classe ha portato inizialmente alla formazione di un artefatto: il residuo ottenuto infatti, si presentava di un colore violaceo invece che tipicamente rosso. Questo comportamento, già documentato in letteratura [6], si deve alla formazione di un'ammide, per reazione del gruppo carbossilico dell'acido carminico con l'ammoniaca. Evidenze sperimentali confermano la formazione dell'ammide, nonostante dal punto di vista sintetico tale reazione non sia favorita in ambiente acquoso.

Le numerose prove condotte dal nostro gruppo di ricerca hanno contribuito a chiarire il meccanismo della reazione ed è stata introdotta una modifica nella miscela estrattiva, in grado di evitare la formazione dell'ammide. L'estratto è stato separato cromatograficamente e le frazioni sono state caratterizzate spettroscopia 1D e 2D –NMR e ESI-MS.



3. Conclusione

Al fine di evitare l'alterazione del pattern molecolare, è stata introdotta una variante nella procedura estrattiva in ammoniaca. La metodologia, così modificata, è risultata applicabile anche all'estrazione dei coloranti da coccidi, permettendo la conservazione della componente O-glicosilata, presente sul filato.

Bibliografia

- [1] **J. Wouters**, (1985) High-performance liquid chromatography anthraquinones: analysis of plant and insect extracts and dyed textiles. *Stud Conserv* 30 (3), 119-128.
- [2] **K. Lech, M. Jarosz**, (2011) Novel methodology for the extraction and identification of natural dyestuffs in historical textiles by HPLC-UV-Vis-ESI MS. Case study: chasubles from the Wawel Cathedral collection. *Anal Bioanal Chem* 399 (9), 3241-3251.
- [3] **L. Valaniou, I. Karapanagiotis** (2009), Comparison of extraction methods for the analysis of natural dyes in historical textiles by high-performance liquid chromatography. *Anal Bioanal Chem* 395 (7), 2175-2189.
- [4] **L. Lombardi, I. Serafini, M. Guiso, F. Sciubba, A. Bianco** (2016), A new approach to the mild extraction of madder dyes from lake and textile. *Microchem J* 126, 373-380.
- [5] **K. Stathopoulou, L. Valianou, A. L. Skaltsounis, I. Karapanagiotis, P. Magiatis** (2013), Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Anal Chim Acta* 804, 264-272.
- [6] **P. Schützenberger** (1858), Mémoire sur la Composition de l'Acide Carminique et de quelques-uns de ses Dérivés. *Annales de Chimie et de Physique*, 54.

Study of the Technique and of the Materials of 17th-Century Polychrome Wood statues from Naples

*Daniela Fico*¹ daniela.fico@unisalento.it, *Giuseppe Egidio De Benedetto*²

¹*Dipartimento di Beni Culturali, Università del Salento, Laboratorio di Analisi Chimiche per l'Ambiente ed i Beni Culturali, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

1. Introduction

Knowledge of Neapolitan sculpture at the end of the seventeenth century is incredibly backward from the scientific and historical-artistic point of view, and it is often difficult to clearly define the various artistic personalities. Among these, Gaetano Patalano (Lacco Ameno, Napoli, 1655-probably Napoli, 1700), Giacomo Colombo (Este, Padova, 1663-Napoli, 1731) and Nicola Fumo (Saragnano, Salerno, 1647-Napoli, 1725) represent the major Italian sculptors of the late seventeenth century, which gave a decisive contribution in the evolution of Baroque to the Rococo culture.[1] Their sculptures are placed in the climate of the intense political and cultural relations between Spain and the capital of one of its viceroyalties, Naples. The development of art collections during the Modern age, the growing request of churches for sacred wooden sculptures, the presence of ecclesiastics and Spanish merchants resident in the city all played a large part in the shipping of artworks to the homes of the nobility, church chapels and convents of Apulia (Italy).[2]

The biographer of Neapolitan artists Bernardo De Dominici complained about the almost complete lack of records of their activity: it is often difficult to identify the works sometimes lost, and sometimes hopelessly compromised by the restorations that have suffered over the centuries.[3]

In this perspective, in occasion of exhibit entitled “*Sculture di età barocca tra la Terra d’Otranto, Napoli e la Spagna*”, the sculptures were restored by provincial museum *Sigismondo Castromediano* staff, and before restoration some samples were taken for chemical analysis.

In particular, this work presents the results of the analysis carried out on polychrome wood sculptures of the Santa Chiara church (Lecce, Italy). Two sculptures of the Neapolitan school (17th century) the *Immacolata Concezione* and the *San Gaetano da Thiene* of Gaetano Patalano were subjected to a detailed analytical investigation in order to study the materials used by the painter: optical, spectroscopic and chromatographic investigations have been used for the identification of pigments, binder and undocumented repainting.



Fig. 1 – Photograph of *Immacolata Concezione* (A) and *San Gaetano da Thiene* (B) sculptures of Gaetano Patalano (17th century).

2. Results and discussion

The observation under the optical microscope allowed to identify the number of the layers present in each sample and to distinguish the presence of undocumented repainting.

Polychrome was made by overlap of different layers of colours and by a mixtures of pigments, in both sculptures. Pigments used such as hematite, vermilion, red lead, carbon black, massicot, smalt, azurite, white lead were identified by Raman spectroscopy.[4] Instead, the identification of organic substances used as binders was performed with the Py-GC-MS technique: the analysis showed that gilding was made through the so called “*doratura a missione*”, which consists in the application of gold leaf by the use of an oleo-resinous adhesive, while the “*tempera grassa*” (linseed oil and egg) was used for the application of pigments, followed by a finishing of colophony or Venetian turpentine.[5-6]

The chemical analysis has also highlighted the executive and material difference of the “*imprimitura*” in different areas of statues: it is reduced in thickness and made on white lead and linseed oil on the skin (about 80-100 µm), greater on the golden areas and on the clothes (about 125-450 µm) and composed by gypsum and animal glue; this difference is closely connected to macroscopically visible features (e.g. the refined fleshy pink, and the high-quality of the carving, that shows the detail of the blood vessels of the hand or facial wrinkles of the statues).

3. Conclusion

The multi analytical approach, comprising optical, micro-Raman spectroscopy and Py-GC-MS investigations was useful to highlight a refined execution technique of the artist, and better define the artistic personality of Gaetano Patalano. Palette, materials and techniques were completely rebuilt of the two 17th-century polychrome wood statues. Finally, chemical analysis of the samples showed a deep knowledge of the materials and of the application techniques used by Patalano, together with the ability to foresee the final aesthetic result for the artefact.

Bibliografia

- [1] **A. Di Lustro** (1987) Gli scultori Gaetano e Pietro Patalano, La Rassegna d'Ischia, 9.
- [2] **R. Casciaro, A. Cassiano** (2007) Sculture di età barocca tra Terra d'Otranto, Napoli e Spagna. Catalogo della mostra, Lecce, 16 dicembre 2007-28 maggio 2008, De Luca Editori d'Arte, Roma.
- [3] **B. De Dominicis** (1971) Vite de' pittori, scultori ed architetti napoletani, Forni stampa, Bologna.
- [4] **L. Burgio, R. J. Clark** (2001) Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. Spectrochim. Acta Mol. Biomol. 57, 1491-1521.
- [5] **M. P. Colombini, F. Modugno** (2009) Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, Wiley, Pisa.
- [6] **T. P. Wampler** (2006) Applied Pyrolysis Handbook, New York.

Sviluppo e valutazione di materiali avanzati e metodi di conservazione

Nanofluids and chemical hydrogels for the selective removal of overpaintings and undesired graffiti from Street Art

Rodorigo Giorgi¹ rodorigo.giorgi@unifi.it, Michele Baglioni^{1,○}, Yvonne Shashoua², Isabelle Brajer²,
Piero Baglioni^{1,○}

¹Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via dellaLastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino (FI), Italy

²Conservation and Natural Sciences, National Museum of Denmark, I.C. Modewegsvej, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

The removal of graffiti from paintings is a particularly challenging and relatively new issue in conservation of cultural heritage. This is the case of contemporary Street Art jeopardized by tags, signs and writings. In these conditions, the cleaning action must be extremely selective, as the binder of the undesired paint is likely to have a very similar chemical nature to the one of the underlying original painting. To this aim, in the framework of the Horizon 2020 EU-funded project NANORESTART, nanostructured fluids, such as micelles and microemulsions, either neat or combined with highly retentive chemical hydrogels was proposed and it is here reported as a selective and controllable cleaning system for the removal of graffiti and overpaintings from Street Art. The semi-interpenetrating polymer networks-based hydrogels (SIPN) reported in this study are composed by a tridimensional network of poly(hydroxyethyl methacrylate)/N,N'-Methylene bisacrylamide (pHEMA/MBA), interpenetrated by a high molecular weight poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). These hydrogels have been shown to be particularly suited to limit the cleaning action to the surface layers of the treated area. pHEMA/PVP hydrogels can be loaded with water, some polar solvents, or with aqueous nanostructured fluids (hereafter, shortly, "nanofluids"), composed by eco-friendly, volatile or auto-degradable compounds, which ensure a residue-free and environmentally compatible cleaning intervention.

The paints included in this study include acrylic, vinyl and alkyd binders, while several colours were tested. The outcome of cleaning tests was investigated by means of visual, photographic and microscopic observation, while micro-reflectance FT-IR spectroscopy was performed on the treated area before and after the application of the cleaning systems, in order to gather information about the chemical composition of the surface, searching for possible residues of the removed paint layer. Setting up application times and performing careful and delicate mechanical action were found to be key factors when removing overpaintings having the same binder as the original paint layer. However the removal of acrylic (or vinyl) paints from other acrylic (or vinyl) paints was achieved with minimum stress for the original paint layer.

Acknowledgements This work was supported by the European Union (CORDIS) - Project NANORESTART (H2020-NMP-21-2014/646063).

From biomass to restoration a new green approach to the cleaning of paintings

Silvia Prati¹ s.prati@unibo.it, Chiara Samorì², Paola Galletti², Loris Giorgini³, Laura Mazzocchetti³,
Rocco Mazzeo¹, , Giorgia Sciutto¹, Francesca Volpi¹, Emilio Tagliavini²

¹Dipartimento di chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic
Laboratory (M2ADL)/Ravenna

²Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, Bologna

³Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Bologna

1. Introduction

The removal of varnish layers from paintings is a very crucial operation because it has to be accomplished without affecting the underneath paint layers.

Specifically, the traditional cleaning methods imply the removal of the upper protective varnish layers (10-50 μm , composed by terpenes, oils or synthetic polymers) by means of volatile organic solvents or aqueous-based systems. In both cases the migration of the solution into the paint layers can cause i) swelling phenomena ; ii) leaching of pigments, dyes and binders, and iii) unwanted mixing of varnish and paint layers.

In recent years organo or aqueous gel systems have been proposed to control the solvent release, thus reducing its permeation into the underlying paint layers. Moreover, the confinement of organic solvents into a gel phase can reduce solvent evaporation, hence minimizing the exposition of conservators to volatile and possibly toxic organic compounds. After the pioneering work of Wolbers,[1] several hydro- and organogels have been proposed[2]; all of them were based on synthetic polymers such as acrylamide/bisacrylamide and poly(vinyl alcohol), used in hydrogel formulations, or poly(methyl methacrylate) gelled with ketones and esters.

In this research the use of synthesised novel organogels, composed of three bio-based components, poly-3-hydroxybutyrate PHB, γ -valerolactone (GVL) and triethyl citrate (TEC), are proposed as cleaning agents for painted surfaces.

2. Results and discussions

Different gel formulations were prepared and characterized in order to identify the most promising one in term of mechanical properties. The gel with a 9 wt% PHB/GVL and 2% TEC was then tested for the removal of varnish layers from painting mock-ups. All tests have been carried out in comparison with traditional cleaning procedure (several organic solvents applied with swabs or supporting agents). The analytical protocol for the evaluation of the cleaning performances has been purposely set up: the cleaning efficacy has been evaluated by optical microscopy (UV and Vis light) and IR microscopy (FTIR-ATR mode); solvent residues has been evaluated quantitatively by Head Space-SPME-GC-MS. Finally the new gel was effectively tested and validated on a real painting.

3. Conclusion

The cleaning efficacy achieved by the application of organogels allowed to obtain results at least as good as those obtained by the use of traditional solvents. Nevertheless, the new gels present great advantages in terms of sustainability as they are produced with renewable bio-based materials. Moreover, the low toxicity of the three gel ingredients (PHB, GLV and TEC) guarantees their safety for painting conservator-restorers. Preliminary data achieved on solvent retention into the paint layers are promising. Further evaluation are actually in progress in order to evaluate the effects of GVL retention into the paint layers. In conclusion, handling and effectiveness, combined with the overall "greenness" and intrinsic safety, make PHB-GVL gels a very promising cleaning system for painted surfaces.

Bibliography

- [1] **R. Wolbers** (2000) *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*, Archetype Publications, London.
- [2] **P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi** (2013) Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: Cleaning, consolidation, and deacidification. *Langmuir* 29, 5110-5122

Synthesis and characterization of silica nanocapsules for the incorporation of biocide with cultural heritage applications

Ludovica Ruggiero¹ ludovica.ruggiero@gmail.com, Elisabetta Zendri¹, Laura Crociani², Laura Falchi¹, Eleonora Balliana¹, Paolo Guerriero², Alessandro Galenda², Naida El Habra²

¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari, Campus Scientifico di Mestre (VE), 30125, Italy

²Institute of Energetics and Interphases, IENI, National Council of Research, CNR., c.so Stati Uniti 4 Padova, 35127, Italy

1. Introduction

In the last years, significant research efforts in the cultural heritage area have been conducted towards environmental impact reduction of biocides and to improve their effectiveness over time. This paper proposes an approach based on encapsulation/incorporation of zosteric sodium salt, ZS, an environment friendly biocide, in silica nanocapsules. The aim of this work is the development of a material for controlled release of bioactive species to be incorporated into coatings. Porous silica nanocapsules have been fabricated by the one-step synthesis called dynamic self-assembly (DSA) [1].

2. Results and discussion

The silica nanocapsules empty and loaded with different biocides are the result of the tetraethoxysilane (TEOS) condensation at oil-in-water miniemulsion interface, using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as modifier and porogen. Unlike the traditional emulsion-templating methods, this novel approach uses as cosolvent and template ethyl ether which has a low boiling point (35°C). Silica nanoparticles with porous shell and core were obtained by simple gasification of cosolvent. The synthetic procedures are schematically illustrated in figure 1. To successfully encapsulate the hydrophilic zosteric sodium salt some adjustments were performed and here reported for the first time. First, an organic solvent in which ZS was soluble and miscible with the organic phase was selected. According to literature, the solubility of zosteric acid in methanol was found to be 1.3%. Thanks to pre-solubilisation in MeOH, ZS was hindered to completely dissolve in the water phase of the O/W miniemulsion during the nanocapsule formation and hardening.

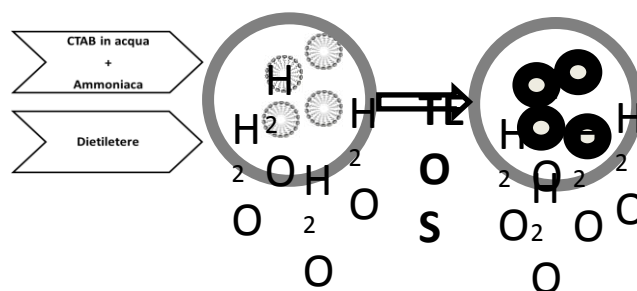


Fig.1 Illustration of the synthetic procedures of silica nanocapsules

This encapsulation methodology was used for encapsulating two different biocides:

- 1) the zosteric sodium salt, a natural antifoulants compound generally produced by *Zostera Marina* (seagrass). ZS is not a commercial product and the ZS used in this project was synthesized at IENI-CNR laboratory of Padua (Italy)
- 2) the sodium benzoate (BS), a commercial product widely used as a biocide in many areas from cultural heritage to food preservatives.

Particle morphology (shape and dimension) was obtained via scanning electron (SEM) and transmission electron (TEM) microscopy. All particles (empty, loaded with ZS and with BS) present a uniform spherical morphology and are capsules with a clear distinction between the shell and the core. Capsules resulting from the encapsulation of ZS seem larger than empty (calcinated and not) with an average diameter equal to 400 nm. Oppositely, when BS was encapsulated, the particles have an average diameter of 200 nm. These dimensional differences may be explained by the differences in size and arrangement of ZS and BS molecules.

In order to confirm the encapsulation of ZS and BS FTIR spectra were collected. In the FTIR spectra several characteristic bands relative to empty silica nanoparticles can be detected—namely, Si-O-Si stretching (1044 cm^{-1}) and Si-O-Si bending (789 cm^{-1}). In the case of nanoparticles loaded with ZS, the presence of ZS is confirmed by the bands observed at 1645 cm^{-1} and 1203 cm^{-1} , which are associated to the (C=C) ν_{sym} and (benzene C-O) ν_{sym} respectively. In the case of nanoparticles loaded with BS, the encapsulation of BS is confirmed by the bands at 1601 cm^{-1} and 1406 cm^{-1} , which are associated to the (COO-) ν_{as} and ν_{sym} respectively. These features confirm the successful encapsulation of the two different biocides.

To verify the thermal stability of the silica nanocontainers and to quantify the amount of the encapsulated biocides, thermogravimetric tests were carried out.

It is interesting to use the difference of mass loss for loaded and empty capsules to estimate the amount of biocide loading: in the case of ZS it is 3.2% and 2.6% for BS.

The controlled release of ZS and BS from silica nanocontainers dispersed in ethanol was examined by UV-VIS spectrophotometry at different times. The releasing process was monitored by following the absorption change of the ethanol media in the range of 200–650 nm after removal of silica nanoparticles. A kinetic release curve was obtained plotting the absorption of the peak at ca 267 nm for ZS and at 223 nm for BS vs time. The releasing process initially proceeded fast, nearly 52% of ZS was released into ethanol in 1h, then gradually slowed down and levelled off after 22h. With respect to BS, after 1h 34% of BS was released into ethanol and the process do not level off after 50h. According with the literature data, these release results indicated that the encapsulation and controlled release of organic molecules has been realised.

3. Conclusion

The present paper reported the encapsulation of zosteric sodium salt and sodium benzoate in silica nanocapsules combining two extremely innovative research lines: the use of environment friendly antibiofouling agent and the one-step encapsulation method. The known biocide effect of zosteric sodium salt makes the developed nanomaterial a promising engineering system with application in antifouling coatings on outdoor surface.

References

- [1] **H. Chen, J. He, H. Tang, C. Yan** (2008) Porous Silica Nanocapsules and Nanospheres: Dynamic Self-Assembly Synthesis and Application in Controlled Release, *Chem. Mater.* 20, 5894–5900
- [2] **F. Maia, J. Tedim, A.D. Lisenkov, A.N. Salak, M. L. Zheludkevich, M. G. Ferreira** (2012) Silica nanocontainers for active corrosion protection, *Nanoscale*, 4, 1287–1298

A cleaning method for remove soluble salts from mortars and lithic materials

*Giulia Torrielli*¹ giulia.torrielli86@gmail.com, *Laura Gaggero*², *Valentina Caratto*²,
*Simona Scrivano*²

¹ *Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genoa,
Via Dodecaneso 31, 16146, Genoa, Italy.*

² *Department of Earth Sciences, Environment and Life, University of Genoa,
Corso Europa 26, 16132, Genoa, Italy.*

Introduction

Inorganic porous materials (e.g. plaster, mortar, concrete, brick and stone) employed in the monumental structures or in sculpture tend to develop, after their bedding, saline efflorescence, mainly nitrates, carbonates, chlorides which are one of the concurrent causes of deterioration phenomenon in such materials. The limitation of the interaction between the different porous materials and salts is of primary importance when dealing with cultural heritage, in fact artworks such as frescoes or sculptures can suffer severe damages after saline contamination.

Capillary rise and damp circulation in masonry are the main causes of salt movements and crystallization and its related alteration patterns. Conventionally the desalination is carried out with several applications of cellulose or sepiolite compress. The procedure requires the application of a poultice layer, soaked with distilled water, on the porous material, that has to be removed after the dry-out process. The water driving forces allows part of the soluble salts to move from the substrate to the poultice, where they result trapped.

A new methodology and apparatus was patented by University of Genoa [1] to improve the quality and durability of decontamination by soluble salts, if compared with the conventional poultices.

Results and discussion

A sample set made up of natural (Macigno Sandstone) and artificial (mortars) lithic materials were contaminated with saline solution of known concentration. The higher quality of the extraction was demonstrated by trapping the salts within the sponge in contact with the samples surface. The extraction times with the apparatus proved to be significantly shorter than the one employed for the traditional cleaning methods (some hours vs. several days). The rate of desalination was analyzed through conductivity tests, carried out both on the sponges used to trap the salts and on the uncontaminated material. The optimum cleaning was obtained by coupling the innovative extraction methodology with a final sepiolite/cellulose poultice. As a whole, the novel method enhance the time spent, quality ratio of the restoration process, ensuring an optimum cleaning before consolidation and protection.

The innovative method is based on the employment of a mechanical vacuum. The salts inside the porous material are solubilized by soaking with distilled water and then a suction nozzle is applied to the sample surface allowing the salts to move towards the surface.

The nozzle which comes in contact with the material is provided with a soft sponge, that acts as a filter for the salts, and preserves the surface from direct contact with the rigid part of the nozzle.

The suction occurs by means of a pump with average flow from 15 Nm³/h to 38 Nm³/h.

The decontamination is controlled by conductivity tests on the sponges and the cleaned samples at the end of treatment. The sample sets have been contaminated by immersion in a NaCl solution. For the first two sets a concentration of 10% by weight. The first set was treated with two cycles (two hours at 23°C, 64% U.R). For the third set a saturated solution was employed, the samples underwent 3 cycles, resulting in a high saline contamination. Later all the samples of stone and mortar were treated with the new apparatus at different flow suction and for different amount of time. The best results for the mortar samples was obtained with a 0.5 m³/min flow, which allowed the maximal removal of salts in the shortest time. The Macigno Sandstone shows comparable trends.

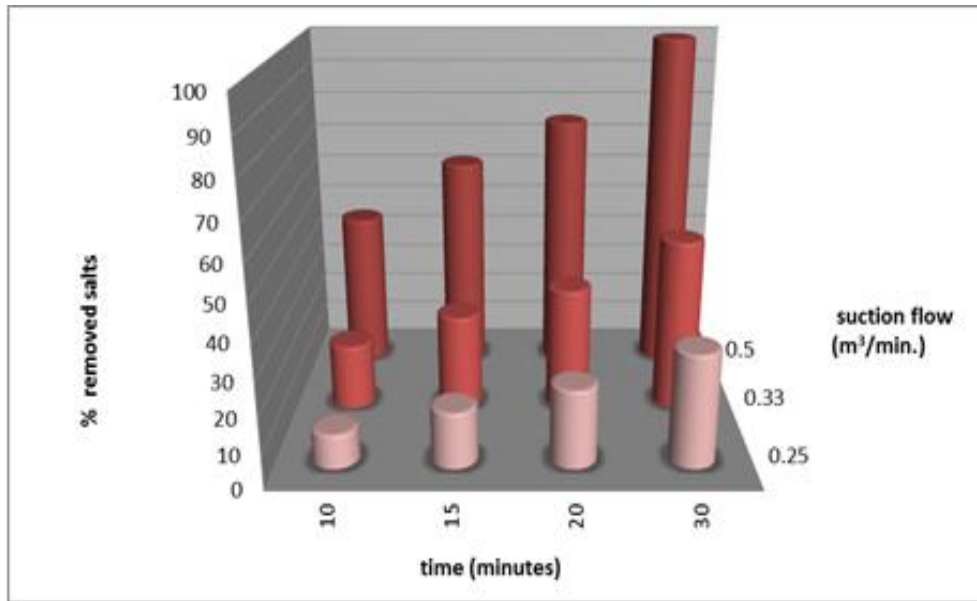


Fig. 1 –Percentage removal of salts in relation to time and the suction flow

Conclusions

The tests conducted on mortar and stone samples have shown that the method patented by University of Genoa is effective in cleaning salt contaminated porous materials. With the first testing on frescoes samples, we have established that:

- the conventional poulticing cleaning method is not effective in case of thick layers
- traditional compresses operate just a shallow cleaning, and soluble salts are liable to emerge later as efflorescence
- the use of sepiolite/cellulose poultices at the end of the new procedure secure the optimum cleaning

The treatments at different flow suction on plaster and stone samples show that:

- all the flow suction remove the salts from the samples, with different extraction times
- the best result was obtained applying a 0.5 m³/min flow for 30 minutes
- the slower suction speeds can be used in order to avoid the stress of material

The future goals are:

- application of the method on more type of porous material (concrete, gypsum, brick, etc.)
- use of other saline species as contaminants

References

[1] “Apparatus and method for treating porous materials” – M. Ferretti, L. Gaggero, G. Torrielli, PCT/IB2015/055129 (2015).

Visible Light Photopolymerization of Nanocomposite based on Methacrylic-Siloxane Resin and TiO₂ Nanocrystals for Protection of Carbonate Stones

Carola Esposito Corcione¹, Chiara Ingrosso², Francesca Petronella², Roberto Comparelli²,
Marinella Striccoli², Angela Agostiano^{2,3}, Mariaenrica Frigione¹, M. Lucia Curri²

¹Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy

²CNR-IPCF U.O.S. Bari, c/o Department of Chemistry, University of Bari, Bari, Apulia, 70126, Italy

³Department of Chemistry, Bari, Apulia, 70126, Italy

c.ingrosso@ba.ipcf.cnr.it

1. Introduction

Calcium carbonate stone monuments and artifacts undergo physical-chemical weathering also due to environmental pollution and water penetration [1]. Here, a strategy used for avoiding such an inconvenient relies on the application of a novel hydro-repellent and self-cleaning nanocomposite coating, based on photocatalytically active TiO₂ nanorods (NRs) dispersed in a photocurable methacrylic siloxane resin formulation. Such a formulation presents a high adhesion on inorganic surfaces, hydrophobicity, optical transparency, permeability to water, chemical compatibility with different inorganic substrates and excellent antifouling and weathering resistance when used as coating for stones [2]. TiO₂ is the most widely used photocatalytic filler due to its low toxicity, low cost, optical transparency, photo and chemical stability and excellent antimicrobial and photocatalytic activity. In this work, the hydrophobicity, durability and self-cleaning properties of a novel, solvent-free and sunlight curable coating based on a methacrylic-siloxane resin formulation loaded with 1wt% of oleic acid (OLEA)- and 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate silane (OLEA/MEMO)-coated TiO₂ NRs, have been investigated, upon application on calcium carbonate stone based elements.

2. Results and discussion

Anatase in phase, OLEA/MEMO-coated TiO₂ NRs have been prepared by a capping exchange procedure performed on as synthesized OLEA-coated nano-objects, and incorporated in a sunlight curable methacrylic-siloxane resin formulation [2]. The MEMO molecules covalently bind hydroxyl groups at the NR surface, concomitantly grafting them with methacrylic functionalities, capable to react with those of the resin components, allowing high NR dispersion in the formulation [2]. Water capillarity absorption curves and vapor water transmission measurements, along with durability of the hydrophobicity and of the capability in retaining the stone color, have been performed on samples of a carbonate stone (Lecce stone), untreated and coated by a bare resin and a nanocomposite formulation, both added by a mixture of Irgacure 819 and Darocur 1173, (Photo_Resin and Photo_Nanocomposite) making them photocurable under sunlight. The results show that the Photo_Nanocomposite coating allows isolation of the stone surface from water penetration, and concomitantly, vapor water permeation and capability in preserving hydrophobicity and stone color, higher than those of the stone elements coated by the Photo_Resin. Finally, the Photo_Nanocomposite exhibits a decolouration percentage of an organic dye pollutant of 18%, higher than that of the Photo_Resin, which is 8% and the data related to chromatic variation parameters, namely ΔC^* and Δa^* (data not shown) clearly point out the self-cleaning properties of Photo_Nanocomposite, as it is able to restore the initial chromatic features of the Lecce stone specimens.

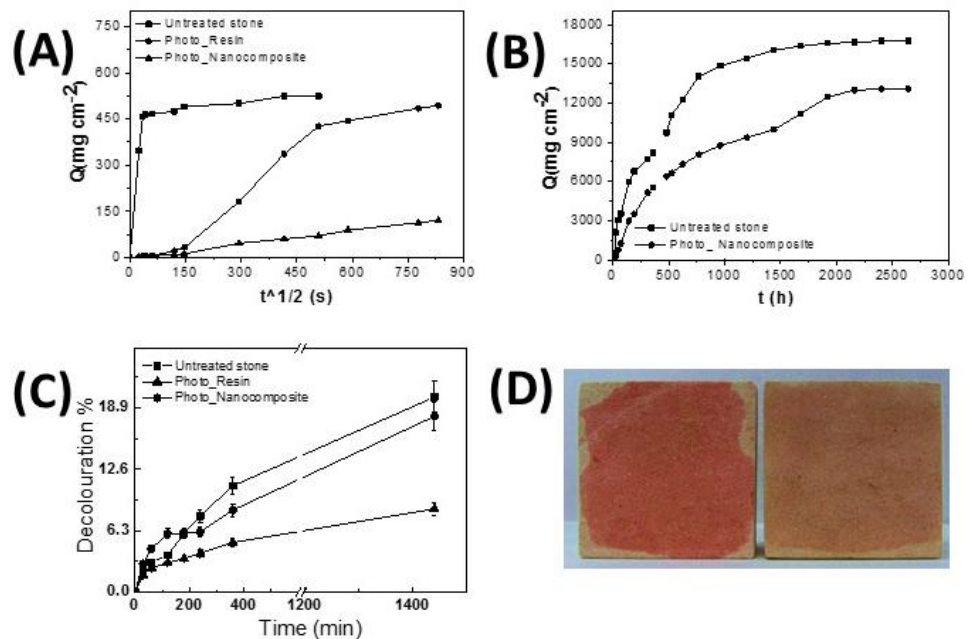


Fig. 1 – (A) Water capillarity absorption curves of Lecce stone specimens untreated and treated with the Photo_Resin and Photo_Nanocomposite samples and cured by sunlight lamp for 8 h. (B) Vapor water transmission measurements of specimens untreated and treated with Photo_Nanocomposite. (C) Temporal evolution of MR decolouration under UV-light, assisted by the Photo_Nanocomposite, Photo_Resin and untreated stone. (D) Visual appearance of Lecce stone functionalized with Photo_Nanocomposite before (left) and after (right) irradiation with UV-light.

3. Conclusions

A novel nanocomposite formulation based on a methacrylic–siloxane resin loaded with 1 wt% of OLEA/MEMO–coated TiO₂ NRs and showing excellent performance in protecting carbonate porous stones, also in outdoor conditions, has been manufactured. The preparation route of the nanocomposite avoids the use of organic volatile solvents, thus making the product environmental-friendly. The proposed operative protocol of the coating application relies on a straightforward single step sunlight curing process, able to achieve the nanocomposite film directly on the substrate, without any additional step. Therefore, the coating application results technologically simple and, in principle, commercially viable, as it complies the requirements of protection of carbonate porous stone based historical buildings and monuments, under outdoor conditions. Finally, the developed nanocomposite formulation can be tested as self-cleaning protective material of other types of stones in buildings, facades and floors.

References

- [1] J. Watt, J. Tidblad, V. Kucera and R. Hamilton, The effects of air pollution on cultural heritage, Springer, 2009, vol. 6.
- [2] C. Ingrosso, C. Esposito Corcione, R. Striani, R. Comparelli, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, M. Frigione, UV-curable Nanocomposite based on Methacrylic-Siloxane Resin and Surface modified-TiO₂ Nanocrystals, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 15494–15505.

Innovative nanocomposites for stone protection: Nano-Cathedral project

*Francesca Gherardi*¹francesca.gherardi@polimi.it, *Marco Roveri*¹, *Sara Goidanich*¹, *Lucia Toniolo*¹

¹*Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, Milan, 20131, Italy*

1. Introduction

The European project Nano-Cathedral aims at developing, producing and evaluating nanostructured materials for the protection and/or consolidation of different lithotypes on European monuments characterized by a variety of environmental exposure conditions. In particular, the Cathedral of Pisa (Italy) and the Cathedral of Santa María of Vitoria-Gasteiz (Spain) are representative of south European "Mediterranean" climate in coastal and continental regions, respectively; the Sint-Baafs Cathedral of Ghent (Belgium), the Cathedral of St. Peter and Mary of Cologne (Germany) and the St. Stephen's Cathedral (Vienna), are included as representative of a Central-North European climate in continental regions. Moreover, the Oslo Opera House (Norway) was selected as an example of a contemporary building clad with white Carrara marble.

In the framework of this project, the activity of our research group focuses on the application of innovative protective treatments on stone specimens taken from the original quarries, that are tested before and after the application of the treatments, for the evaluation of their effectiveness.

One lithotype was selected for each building (except for Cathedral of Cologne, for which two lithotypes have been selected), considering its petrographic properties and its representability for the building but also with respect to the European context, to grant a large scale application of the project results. In particular, the following lithotypes were studied: Ajarte (fossil limestone), Balegem (limestone), Carrara marble (marble), St. Margarethen (calcareous arenite), Obernkirchen and Schlaitford (sandstones) (Fig.1).

Two different testing protocols were designed: the first one is a quick screening protocol aiming at selecting the best protective treatments for each lithotypes (photographic documentations, microscopic observations, colorimetry, measurements of water absorption by contact sponge method and self-cleaning test) whereas the second one consists in a deep investigation of the best treatments by following both non-standard analyses and tests according to the EN 16581:2014 standard [1]. Finally, the best formulations of protective treatments will be applied by expert restorers on pilot-areas selected in each buildings and a protocol of non-destructive tests will be carried out to monitor their effectiveness and durability.

2. Results and discussion

In this work different protective treatments were tested: 2 photocatalytic (PFA and PFMS 5) and 2 antifouling formulations (PAOS 6 and KVP000005-6). According to the information acquired by the companies involved in the project, PFA and PFMS 5 are nanocomposites based on alkyl silane oligomers (15% and 40% respectively) in water and isopropanol with TiO₂ nanoparticles (1000 ppm and 1200 ppm respectively). PAOS 6 is a nanocomposite with alkyl siloxanes oligomers (10%) in isopropanol with Ag nanoparticles (20 ppm) and KVP000005-6 is a silica based (glass) binary system, with hydrophobic features (polysiloxanes) (80:20 (% w/w)) and Ag nanoparticles (0.02 % w/w).

The treatments were applied on Ajarte, Balegem, Carrara marble, St. Margarethen, Obernkirchen, and Schlaitford 5x5x2 cm specimens, by capillary absorption for 6 h, using a bedding layer of filter paper sheets saturated with the product, according to the EN 16581:2014 standard.

The evaluation of the effectiveness of the products was carried out by following the screening protocol, before and after the application of the products.

The preliminary results indicate that PFA, PFMS 5 and PAOS 6 treatments do not affect the original morphology of the grains. Moreover, they show a good aesthetic compatibility with the different lithotypes ($\Delta E^* < 5$).

The formulations lead to a good reduction of the water absorption of the specimens ($W_{\text{treated}}/W_{\text{untreated}}: <0,73$), especially for high porosity lithotypes.

The results obtained from the self-cleaning test, aiming at evaluating the degradation of an organic colorant applied on the surface, indicate that specimens treated with PFMS 5 show higher photocatalytic activity compared to those treated with PFA.

KVP000005-6 treatment was not studied in detail since it led to a significant color change of the surface ($4,23 < \Delta E^* < 18$) and the formation of brown-grey stains, due to the aggregation of Ag nanoparticles and their reaction to Ag_2O or Ag_2S .



Fig. 1 – Microscopic images of Ajarte, Balegem, Carrara marble, St. Margarethen, Obernkirchen and Schlaitdorf specimens before the application of the protective treatments.

3. Conclusion

The preliminary results obtained from this study indicate the good effectiveness of PFA, PFMS 5 and PAOS 6 as stone protective treatments. Further investigations will be carried out in order to evaluate the morphology of the treatments applied on each lithotypes (SEM-EDX) and to assess the antifouling properties of PAOS 6.

Aknowledgements

The research project is supported by the European program Horizon 2020 Call NMP21- AC 646178.

Bibliography

[1] European standard EN 16581 - Conservation of Cultural Heritage - Surface protection for porous inorganic materials - Laboratory test methods for the evaluation of the performance of water repellent products (2014).

Monitoraggio ambientale e conservazione del patrimonio culturale

Rel invThe degradation induced by air pollution on stone surfaces: from characterization to conservation

Paola Fermo paola.fermo@unimi.it

¹*Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Milano 20133, Italy*

The costs for deterioration of different materials due to air pollution are huge and the damage seriously endangers the cultural heritage. Air pollutants (emitted by transport sector, domestic heating and industrial activities), together with climatic parameters, are of major importance for the deterioration of many materials used in monuments of historical interest.

The effect of air pollution on stone decay is still a major problem even though acidic pollutant levels have considerably decreased since the early 1990s [1]. The danger to cultural heritage comes from several main atmospheric pollutants (both gases such as NO_x and SO₂ and particulate matter, PM) that can induce surface corrosion, soiling of stone surfaces due to black particles, crystallization of soluble and insoluble salts inside the porous network that can eventually leads to stone disaggregation and surface recession [2]. Both extreme events (extreme winds, storms, extreme precipitations, flooding, drought, pollution peaks) and more slow events can affect the built cultural heritage. The more evident effects highly correlated with air pollution are recession of façades in limestone or marble soiling of stone surface especially in urban areas. Gypsum crusts characterized by a black colour (black crusts) form because of the conversion of calcium carbonate into gypsum with the absorption of carbonaceous particles such as soot. Furthermore carbon soot and metal-rich particles (e.g. V, Fe, Ni, Cu, Mn and Cr-rich particles of anthropogenic origin) can catalyse SO₂. The link between anthropogenic activities and black soiling has been disclosed by quantitative analysis of organic and elemental carbon (OC and EC) in damage layers on historic buildings worldwide. The powder deposits present on the stone monuments reflect the composition of the aerosol particulate matter (PM) to which the surfaces are exposed, so the chemical characterization of both PM and outermost damaged layers of the stones is necessary in order to adopt mitigation measurements to reduce PM emissions. Some different approaches have been proposed to analyze the chemical composition the crusts present on the stone surfaces [3, 4]. Some case studies, where the correlation between PM and crusts composition has been investigated, will be discussed.

The second important aspect is represented by the protection of the cultural heritage buildings and monuments by surface treatment with suitable coatings in order to prevent in particular salts formation. Both traditional and more innovative hydrophobic coatings (prepared adding SiO₂ and TiO₂ nanoparticles to inorganic polymers) will be considered. Finally the durability and the effect of aging caused by the prolonged exposition of the surfaces to environmental conditions will be discussed.

Bibliografia

- [1] Doehne E. and C. Price, Stone Conservation, An Overview of Current Research. Los Angeles, California: Getty Publications, 2010.
- [2] Watt, J., Tidblad, J., Kucera, V., Hamilton, R. .The effect of air pollution on cultural heritage. Springer, New York, USA, 2009.
- [3] Ghedini N, Sabbioni C, Bonazza A, Gobbi G (2006) Chemical-thermal quantitative methodology for carbon speciation in damage layers on building surfaces. Environ Sci Technol 40:939–944
- [4] Fermo P., Turrion R.G., Rosa M., Omegna A. (2015) A new approach to assess the chemical composition of powder deposits damaging the stone surfaces of historical monuments. Environmental Science and Pollution Research, 22: 6262-6270.

Biodeterioramento in ambienti archivistici e librari: tecniche multidisciplinari per l'identificazione e la caratterizzazione di contaminazioni fungine indoor

Anna Micheluz¹ anna.micheluz@unive.it, Sabrina Manente², Giovanna Cristina Varese³,
Giampietro Ravagnan²

¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari, Venezia Mestre, 30170, Italy

²Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari, Venezia Mestre, 30170, Italy

³Dipartimento di Scienze della Vita e Biologia dei Sistemi, Università di Torino, Torino, 10125, Italy

1. Introduzione

Le infezioni fungine all'interno delle biblioteche e archivi sono problematiche gestionali complesse che possono avere implicazioni di carattere conservativo, economico e salutistico. Anche in contesti apparentemente ideali, dove gli ambienti sono costantemente controllati e mantenuti a determinati range di temperatura e umidità relativa (18-20 °C e 50-60% di UR) [1], alcune specie fungine sono in grado di attecchire sui manufatti cartacei e proliferare; ciò capita, ad esempio, in particolari situazione micro-ambientali in presenza di ristagno d'aria. Negli ultimi anni, infatti, una nuova tipologia di contaminazione fungina è stata riscontrata all'interno di numerose biblioteche ed archivi italiani. Conservati all'interno di scaffalatura Compactus®, migliaia di libri sono risultati soggetti ad evidente crescita di tipo miceliare in corrispondenza delle copertine ad opera di una particolare specie xerofila, *l'Eurotiumhalophilicum*C.M. Chr. Papav. & C.R. Benj. (anamorph: *Aspergillushalophilicus*) (Fig. 1), ancora poco conosciuto in letteratura [2, 3].

Il presente studio, quindi, si è focalizzato sull'approfondimento di questa nuova problematica conservativa, caratterizzando la situazione ambientale presente all'interno di un deposito contaminato della Biblioteca di Area UManistica (BAUM) dell'Università Ca' Foscari di Venezia. Diversi campionamenti microbiologici sono stati realizzatistagionalmente, monitorando sia la microflora aerodiffusa che il materiale librario contaminato, prima e dopo l'operazione di disinfezione.

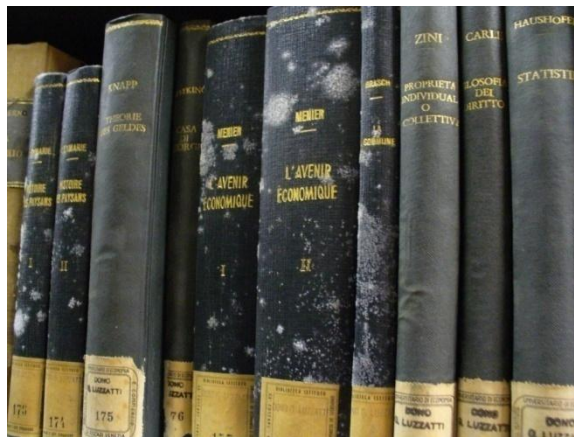


Fig. 1 – Contaminazione fungina diffusa sulle copertine dei libri.

2. Risultati e discussione

Le analisi aerobiologiche eseguite all'interno del deposito hanno evidenziato una netta differenza tra il prima e il dopo disinfezione. In corrispondenza delle zone con più elevata presenza di libri contaminati, infatti, si sono registrati valori di Unità Formanti Colonia (CFU) pari a 2000 CFU/m³, riducendosi poi a 243 CFU/m³ e a 36 CFU/m³ a distanza di sei e dodici mesi dalla pulizia dei libri. Questi ultimi valori risultano molto più in linea con il limite normativo (150 CFU/m³) raccomandato dalla legislazione italiana [1].

In totale sono stati isolati 98 differenti funghi, appartenenti a 43 generi, identificati in seguito ad analisi di microbiologia classica accoppiata ad analisi molecolari. I generi più diffusi sono stati *Penicillium* sp., (17%), *Aspergillus* sp. (14%) e *Cladosporium* sp. (11%). Prima della disinfezione, la microflora aerodiffusa era principalmente composta da *A. creber*, *A. protuberus* e *P. chrysogenum*.

Dopo la pulizia, le principali specie fungine isolate sono state *A. flavus*, *A. penicillioides*, *A. sydowii*, *C. halotolerans* e *P. brevicompactum*. La maggior parte di queste specie sono già note in letteratura per il loro ritrovamento in ambienti *indoor*, sia come particelle aerodiffuse come componenti della polvere, e dai Beni Culturali [2, 3].

I prelievi eseguiti sui libri sia contaminati che disinfettati hanno permesso di isolare diverse specie fungine, molte delle quali già ritrovate nei campioni d'aria. In particolare, è stata identificato l'*E. halophilicum* come il principale fungo rappresentante la massa miceliare bianca cresciuta a spot sui libri. Tale presenza è stata anche confermata da osservazioni al microscopio ottico e a scansione (SEM) di campioni di nastro adesivo prelevati direttamente dalle copertine dei libri (Fig. 2).

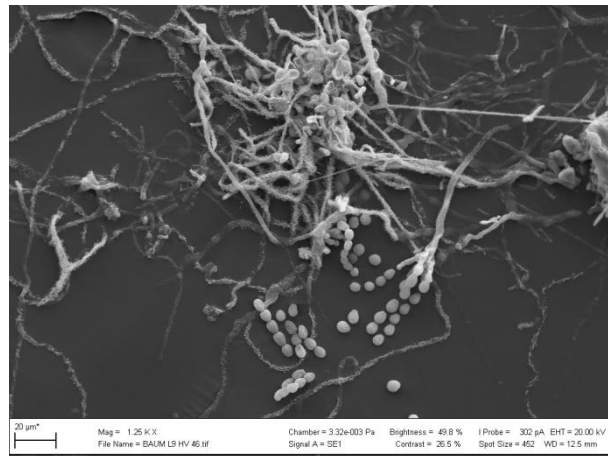


Fig. 2 – Immagine al SEM del campione di nastro adesivo prelevato da un libro, con massa miceliare e conidiofori appartenenti a *A. halophilicum* (foto di F. Pinzari).

3. Conclusione

Il monitoraggio ambientale del deposito contaminato ha permesso di quantificare e caratterizzare la micoflora aerodiffusa prima e dopo l'intervento di disinfezione sui libri, evidenziando l'efficacia e la durabilità del trattamento nel tempo. L'*E. halophilicum* è risultato il principale responsabile della contaminazione dei libri. Il ritrovamento di presenza fungina, in particolare sui libri disinfettati, evidenzia la necessità di mantenere pulito l'ambiente di conservazione con spolverature programmate, in modo da evitare la proliferazione di ulteriori contaminazioni interessanti le collezioni librerie.

Bibliografia

- [1] **MIBAC** (2001) Atto d'indirizzo sui criteri tecnico-scientifici esugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei. D.Lgs. n.112/98 art.150 comma 6.
- [2] **M. Montanari, V. Melloni, F. Pinzari, G. Innocenti** (2012) Fungal biodeterioration of historical library materials stored in compactus movable shelves. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 75, 83-88.
- [3] **A. Micheluz, S. Manente, V. Tigini, V. Prigione, F. Pinzari, G. Ravagnan, G.C. Varese** (2015) The extreme environment of a library: Xerophilic fungi inhabiting indoor niches. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 99, 1-7.

Life Cycle Assessment of the restoration of historical building

Martina Pini¹ *martina.pini@unimore.it*, Paolo Neri¹, Anna Maria Ferrari¹

¹Department of Engineering Sciences and Methods, University of Modena and Reggio Emilia, 42100 Reggio Emilia, Italy

1. Introduction

This study aims to assess the environmental performance and the cultural, historical and social aspects of the refurbishment of Fiorano Modenese's Town hall (Modena, Italy) by Life Cycle Assessment (LCA) methodology. This approach allows to consider not only the environmental impacts due to the refurbishment but also the social benefits that this process originates. The recovery and restoration process considered the installation of innovative building products such as nanomaterials. Therefore, a preliminary attempt to evaluate the potential risks that nanomaterials could provoke to human health and environment has been analysed. The benefit derived from nanomaterials application (i.e. reduction of airborne pollutants and organic substances deposited on the surface materials) has been considered. Furthermore, an introductory definition of social, cultural and historical indicators (i.e. historical evidence, cultural instances, human well-being local traditions, social fabric, identification of the population in the analysed building and so on) in the Life Cycle Impact Assessment (LCIA) stage has been carried out. The system function of Fiorano Modenese's Town hall is the municipal offices location. In particular, the refurbishment begins in 2013 and 100 years has been assumed as building life time. The restoration process contemplates a reorganization of all interior spaces:

- reduction of the electric energy consumption of lighting by adopting open spaces and installing glass walls;
- elimination of all architectural barriers;
- introduction of snack point and disabled toilet;
- definition of a sustainable waste collection system;
- the incorporation of novel building nanomaterials such as nano-TiO₂ functionalized float glass and nano-TiO₂ polyurea resin applied on aluminum panel.

Energy building consumptions for heating and air-conditioning have been calculated by Termotecnica-Italsoft software [1]. LCA study has been performed by Simapro 8 software [2] and taking the Ecoinvent database [3] as reference to configure the inventory of Input/Output inventory data. When available, primary data have been used. If missing, they have been built ad hoc. The system boundaries ranging from supply and resources and raw materials extraction to the disposal of each building materials, including the use phase and the maintenance operations. IMPACT 2002+ method [4] has been modified adding new categories for evaluating these novel issues and adopted to conduct the analysis as reported in Pini, 2015 [5].

2. Results and discussion

The analysis of results show that the total damage is 1161.63 Pt. The energy consumption for heating is the contribution which are mainly responsible for the total damage (28.28%), followed by transports (12.42%), electric energy consumption for lighting and cleaning (12.45%), and floors (11.36%), electronic equipment (9.76%). The endpoint analysis highlights that the damage is mainly affected by 29.56% to Human Health, 25.92% to Resources, 20.17% to Climate Change, 17.87% to Radioactive waste. Moreover, it is reduced by the environmental benefits derived from nano-TiO₂ applications: -8.18E-4% to Non-carcinogens indoor, -9.13E-3% to Respiratory inorganics indoor – environmental benefits derived from indoor nanoparticle applications- and by the decrease in concentration of NO_x (in Respiratory inorganics) and Toluene (VOCs) emissions (in Respiratory organics). Again, a positive contribution resulted from social, cultural and historical aspects: -9.7E-3% to the Human well-being, -3.18E-2% to Maintenance of cultural assets, -6.02E-2% to Function and 8.61E-2% to Maintenance of the urban fabric.

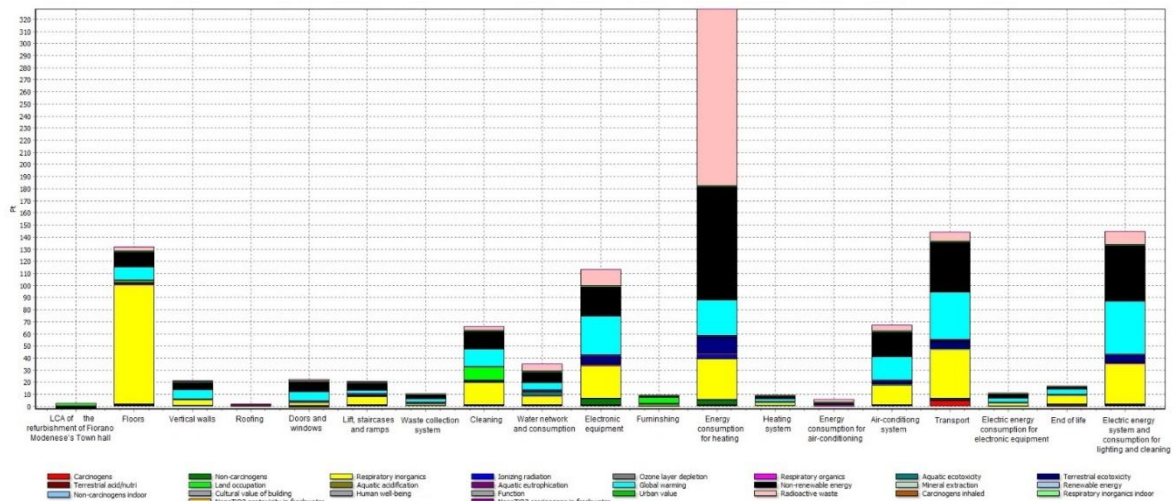


Figure 1 Evaluation by single score of 1 p of the refurbishment of Fiorano Modenese's Town hall

3. Conclusion

This study is the first that implements in LCIA phase a framework to assess social, cultural and historical aspects of the restoration of an historical building and the potential risk to human and environment associated to the application of building nanomaterials. Nevertheless, a comprehensive and well-structured LCIA framework is mandatory in order to obtain a complete assessment of the restoration of historical building and the use and production of nanomaterials. Regarding the nanomaterials production according to the life cycle thinking, all manufacturing processes have been conceived with the idea to minimize all environmental loads, by adopting the presence of a closed systems and personal protective equipment to prevent the exposure of workers to dust and nanoparticles emissions in the whole life cycle, including the use and the end of life stages. For this reason, the environmental loads associated to nanoparticles toxicity are contained. The *Maintenance of the urban fabric* is the category that mainly contributes positively to social aspects this means that Fiorano Modenese's Town hall really embodies the character of the local tradition and the identity of places, and it constitutes a reference point for the population.

Acknowledgments

This study was supported by an Italian project named "ARACNE" Bando Regione Emilia Romagna - Dai distretti produttivi ai distretti tecnologici – 2 DGR n. 1631/2009.

Bibliografia

- [1] **Italsoft** (2015). Termotecnica - Italsoft. Retrieved from www.italsoft.net
- [2] **M. Goedkoop, A. Schryver, M. Oele, D. Roest, M. Vieira, S. Durksz,** (2010) SimaPro 7 tutorial. Pré Consultants BV, Amersfoort, The Netherlands.
- [3] **M. Goedkoop and R. Spriensma** (2001) The Eco-indicator 99 A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment - Methodology Annex.
- [4] **O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer** (2003) Presenting a New Method IMPACT 2002 + : A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. 8(6), 324–330.
- [5] **M. Pini** (2015) Life Cycle Assessment of nano-TiO₂ functionalized building materials extended to historical buildings. PhD Thesis of University of Modena and Reggio Emilia.

Studio dell'influenza dei principali ioni del particolato atmosferico sulla corrosione di acciaio Cor-Ten tramite test di invecchiamento accelerato

Raffo Simona¹ simona.raffo2@unibo.it, Nobili Lara¹, Vassura Ivano^{1,2}, Bernardi Elena^{1,2},
Morcillo Manuel³

¹Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale del Risorgimento 4, 40136, Bologna, Italia

²Centro Interdipartimentale per la Ricerca Industriale (CIRI) – Energia e Ambiente, Università di Bologna, Via Angherà 22, 47900 Rimini, Italia

³Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Av. de Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spagna

1. Introduzione

L'acciaio Cor-Ten (weathering steel) è un acciaio basso-legato, largamente utilizzato in campo artistico e architettonico. Oltre ad elevate proprietà meccaniche, questo materiale mostra una resistenza alla corrosione atmosferica maggiore rispetto ai convenzionali acciai al carbonio, grazie all'aggiunta in lega di basse percentuali (< 1 %) di elementi come Cu, Cr, Mn, Ni, P[1].

La particolare composizione della lega promuove infatti la formazione di una patina superficiale protettiva, composta da uno strato più esterno di lepidocrocite (γ -FeOOH) e uno più interno, aderente e compatto, di goethite (α -FeOOH), che contrasta l'ingresso di specie corrosive e protegge il materiale da ulteriore degradazione[2].

Tuttavia, l'evoluzione e la stabilità della patina protettiva dipendono fortemente dalle caratteristiche e dalla composizione dell'atmosfera di esposizione: la presenza di contaminanti, derivanti da sorgenti naturali o antropiche, infatti, può destabilizzare la patina, accelerare i processi di corrosione e run-off e, di conseguenza, incrementare il rilascio dei metalli di lega in ambiente[3].

Anche il particolato atmosferico (PM), tra gli inquinanti attualmente oggetto di maggior attenzione, può agire sul processo di corrosione del Cor-Ten portando ad un peggioramento delle caratteristiche estetiche e delle performances del materiale.

In quest'ottica, lo scopo del lavoro è quello di valutare gli effetti del particolato atmosferico sulla corrosione del Cor-Ten, partendo dallo studio del potenziale corrosivo dei suoi principali componenti ionici (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). In questa fase dunque, attraverso l'applicazione del test di invecchiamento accelerato "Cebelcor", che prevede la continua alternanza di cicli di immersione/emersione dei provini in specifiche soluzioni, sono stati valutati gli effetti di concentrazioni crescenti (1.5, 10 e 25 ppm) di ciascuno degli ioni selezionati sia sulla velocità di corrosione, sia sul comportamento e composizione della patina (OCP, SEM-EDS, XRD), sia sul rilascio dei principali elementi di lega (AAS).

2. Risultati e discussione

L'applicazione del test Cebelcor ha permesso di valutare, in tempi relativamente brevi, l'azione corrosiva dei principali anioni presenti nel PM in relazione alla composizione e alla stabilità della patina protettiva e al rilascio di elementi di lega.

Le soluzioni contenenti NO_3^- appaiono le meno aggressive e producono un debole attacco corrosivo sulla superficie del materiale, come confermato dai risultati delle perdite in peso e delle analisi delle superfici (Fig. 1a). Le soluzioni di Cl^- e SO_4^{2-} risultano più aggressive, promuovendo la formazione di patine di corrosione più complesse e omogenee (Fig. 1b e 1c, rispettivamente), composte principalmente da lepidocrocite e ematite.

Le patine sviluppatesi in presenza di solfati contengono anche piccole quantità di goethite (~ 8%), la cui formazione indica una maggior tendenza di queste patine verso la stabilizzazione, come confermato anche dalle misure del potenziale di corrosione.

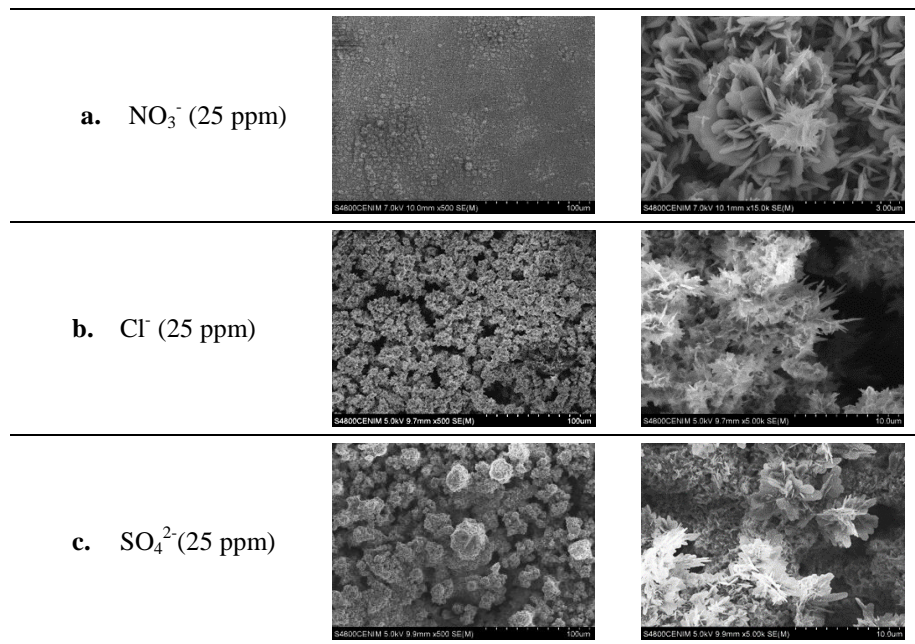


Fig. 1 – MicrografieSEM di Cor-Ten sottoposto a test di immersion/emersione in soluzioni di nitrato (a), cloruro (b) e solfato (c)

La diversa composizione e stabilità delle patine di corrosione formate si riflette anche sui trend di rilascio dei principali elementi di lega (Cr, Mn, Ni). Infatti, se da una parte il rilascio del Cr appare simile per tutte le soluzioni analizzate, con valori che aumentano al crescere della concentrazione di ciascuna specie, il rilascio di Mn e Ni appare fortemente influenzato dalla soluzione di invecchiamento, con valori che aumentano al crescere della concentrazione di Cl^- e diminuiscono al crescere della concentrazione di SO_4^{2-} .

3. Conclusione

Questo studio ha permesso di valutare l'azione dei principali costituenti ionici del particolato atmosferico sulla corrosione dell'acciaio Cor-Ten. I risultati ottenuti hanno dimostrato che la composizione delle patine di corrosione e il rilascio di metalli di lega sono fortemente influenzati sia dalla natura che dalla concentrazione degli ioni considerati, che agiscono sul materiale con diverse cinetiche di attacco corrosivo. In particolare, la presenza di SO_4^{2-} induce la rapida formazione di patine omogenee, più protettive e con tendenza alla stabilizzazione; al contrario, la presenza di Cl^- porta alla formazione di patine scarsamente protettive, caratterizzate da velocità di corrosione e di run-off crescenti nel tempo.

Bibliografia

- [1] M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, and D. de la Fuente, (2013), Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corr Sci*, 77, 6–24
- [2] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, and T. Misawa, (1994), Long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corros Sci*, 36-2, 283–299
- [3] S. Raffo, I. Vassura, C. Chiavari, C. Martini, M. C. Bignozzi, F. Passarini, E. Bernardi, (2016), Weathering steel as a potential source for metal contamination: metal dissolution during 3- year of field exposure in a urban coastal site, *Environ Pollut*, 213, 571-584

Studio multianalitico dell'influenza della radiazione UVB sulla degradazione di mock-up pittorici in materiali artistici contemporanei

*Alessandro Ciccola*¹ alessandro.ciccola@uniroma1.it, *Marcella Guiso*¹, *Claudia Fasolato*²,
*Donatella Capitani*³, *Fabio Sciubba*¹, *Paolo Postorino*², *Armandodoriano Bianco*¹

¹Dipartimento di Chimica, ²Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza", Roma, 00185, Italy

³Istituto di Metodologie Chimiche, CNR, Area della Ricerca Roma1, Monterotondo Scalo (RM), 00015, Italy

1. Introduzione

La complessità dell'arte contemporanea è data non soltanto dalla fioritura di una pluralità di intenti comunicativi ed estetici, ma anche dalla vasta sperimentazione di tecniche e materiali, che ha segnato un marcato distacco rispetto al percorso certamente più lineare dell'arte ad essa precedente. Tale sperimentazione si è articolata sia nell'uso di nuovi materiali all'interno di forme artistiche preesistenti che nella creazione di nuove tecniche proprio a partire da materiali inusuali [1]. Questi ultimi vengono selezionati soltanto in funzione delle scelte estetiche dell'autore, senza tener conto di caratteristiche di invecchiamento, incompatibilità di combinazione e condizioni di conservazione. Bisogna inoltre sottolineare che spesso le stesse condizioni di fruizione dell'opera possono minare la sua conservazione, comportando l'esposizione a fattori di rischio: un esempio è dato dall'esposizione continua alla radiazione solare nel caso di esibizioni all'aperto o a specifiche fonti di luce volute dall'artista.

Sotto questa prospettiva, sia dal punto di vista conservativo che diagnostico risulta fondamentale conoscere i processi degradativi che coinvolgono i materiali utilizzati nell'arte contemporanea.

2. Risultati e discussione

Lo studio presentato è finalizzato alla caratterizzazione del processo di fotodegradazione di alcuni mock-up di film pittorico in legante acrilico (Acrylem AC-33) da solo o miscelato a pigmenti organici di sintesi impiegati per la realizzazione di opere pittoriche contemporanee.

Il processo di fotoinvecchiamento è stato effettuato con esposizione a lampade UVB (λ_{\max} : 310 nm), per studiare l'effetto della componente più energetica dello spettro solare, la quale può risultare fondamentale nella degradazione dell'opera in condizioni *outdoor*, come ad esempio nella *street art*; tale radiazione, inoltre, risulta essere notevolmente aggressiva nei confronti del legante acrilico.

Il processo di invecchiamento è stato monitorato *in primis* attraverso colorimetria e spettroscopia di riflettanza a fibra ottica, che hanno generalmente evidenziato dei cambiamenti cromatici per i campioni standard di film pittorico. Si sono poi utilizzate come tecniche di superficie le spettroscopie ATR-FTIR [2] e Raman [3], utili per ottenere informazioni complementari sull'invecchiamento di legante e pigmento. La degradazione complessiva dei campioni è stata invece studiata attraverso spettroscopia NMR [4], che ha fornito informazioni su variazioni strutturali delle specie presenti.

I campioni di legante acrilico hanno evidenziato dei processi di tipo degradativo caratteristici dei polimeri di questo tipo: l'ATR ha evidenziato la diminuzione del PEG, aggiunto come surfactante, e la formazione di ossidrili liberi in superficie, mentre il picco del carbonile estereo subisce un abbassamento e un allargamento di banda, a conferma di fenomeni già osservati in letteratura [5]. Attraverso spettroscopia NMR si è confermato il processo di perdita delle ramificazioni esteree con successiva formazione di insaturazioni e ossidazioni.

In presenza del pigmento, la degradazione del polimero risulta generalmente rallentata: il pigmento va a stabilizzare la matrice polimerica, come evidenziato sia dalle caratteristiche visive e ottiche che dalle tecniche spettroscopiche.

3. Conclusione

La presenza del pigmento all'interno del film pittorico può costituire un fattore di stabilizzazione dello stesso rispetto all'esposizione alla radiazione ultravioletta. Sviluppi dello studio prevedono la sua replicazione in condizioni di luce UVA (luce ultravioletta filtrata dal vetro e dunque riscontrabile in ambienti indoor) e di simulazione dello spettro solare, per tener conto di tutte le possibili fonti di degrado fotochimico che possono coinvolgere un'opera pittorica contemporanea.

Bibliografia

- [1] **S. Bordini** (2008) *Arte contemporanea e tecniche*. Carocci, Roma.
- [2] **V. Pintus, M. Schreiner** (2011) Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 399, 2961-2976.
- [3] **F. Schulte, K. Brzezinka, K. Lutzenberger, H. Stege, U. Panne** (2008), Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art. *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 1455-1463.
- [4] **A. Spyros, D. Anglos** (2006), Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy. *Applied Physics A* 83, 705-708
- [5] **O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari** (2000) Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer* 41, 1657-1668.

POSTER

Valutazione del trend di contaminazione e del rischio associato al consumo di mitili allevati nel Mar Piccolo e nel Mar Grande di Taranto

Giulia Granafei¹, granafei.giulia@gmail.com, Cristina Annicchiarico², Fabrizio Basile³, Maria Calò², Nicola Cardellicchio², Michele Conversano³, Antonella Di Leo², Alessandra Fedele², Santina Giandomenico², Daniela Greco³, Lucia Spada².

¹Università degli Studi della Basilicata, Potenza, 85100, Italia.

²CNR – Istituto per l'Ambiente Marino Costiero – U.O.S. di Taranto, Taranto, 74123, Italia.

³Azienda Unità Sanitaria Locale TA - Dipartimento di Prevenzione, Taranto, 74123, Italia.

1. Introduzione

Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorobifenili (PCB) costituiscono tre delle dodici classi di inquinanti organici persistenti (POPs) regolamentate dalla Convenzione di Stoccolma del maggio 2001 [1]. Questi inquinanti sono bioaccumulati nel biotassia a causa dell'elevata affinità per i lipidiche per la deficienza di idonei processi metabolici di detossificazione. Il presente lavoro ha riguardato la valutazione e l'elaborazione dei dati relativi ai livelli di contaminazione da PCB, PCDD e PCDF nei mitili (*Mytilus galloprovincialis*) allevati nel Mar Piccolo (I e II seno) e nel Mar Grande di Taranto. I dati sono stati raccolti tra il 2011 e il 2015 nell'ambito del "Piano Straordinario di monitoraggio dell'ASL di Taranto per la valutazione e gestione del rischio associato al consumo di alimenti anche di origine marina prodotti nel Sito Contaminato di Interesse Nazionale di Taranto" (Figura 1). Le analisi sono state effettuate mediante GC/HRMS dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Abruzzo e del Molise di Teramo, con l'applicazione dei metodi EPA 1613/B, per l'analisi di PCDD/F ed EPA 1668 per l'analisi dei PCB. In particolare, l'attenzione è stata rivolta verso i 29 congeneri più tossici (12 PCB diossina-simili, 10 PCDF e 7 PCDD) e i 6 congeneri di PCB non diossina-simili, detti indicatori, anch'essi regolamentati dalle normative vigenti in campo ambientale.

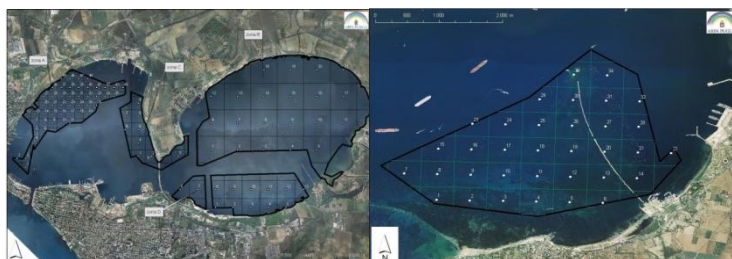


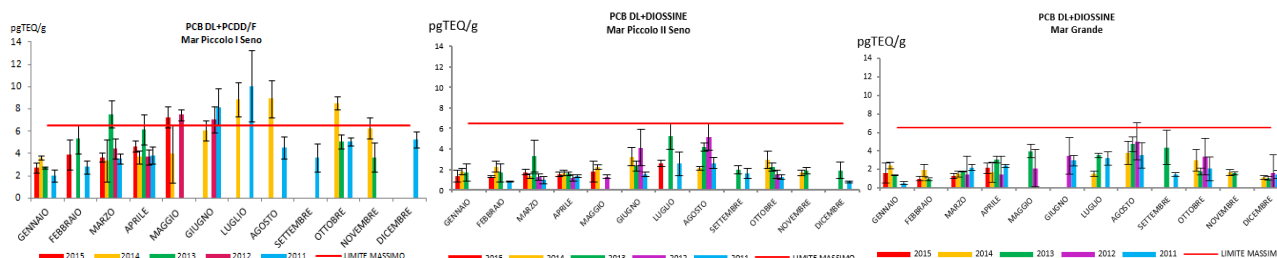
Fig. 1 - Stazioni di campionamento definite nel piano di monitoraggio della ASL di Taranto. Zona A e Zona C nel I Seno del Mar Piccolo, Zona B e Zona D nel II Seno del Mar Piccolo e Zona E nel Mar Grande.

2. Risultati e discussione

I risultati hanno mostrato elevati livelli di contaminazione per tutti i mitili analizzati ed in particolar modo per i mitili allevati nel I seno del Mar Piccolo per i quali sono state raggiunte nell'anno 2013 le concentrazioni annuali medie più elevate per tutti i contaminanti oggetto di studio. Nello specifico i contaminanti predominanti sono risultati i PCB diossina-simili e non diossina simili con percentuali del 99.98% rispetto alla somma totale. L'analisi dei dati ha evidenziato una variazione stagionale delle concentrazioni correlata allo stato fisiologico dei bivalvi, con un aumento nei mesi estivi ed una successiva diminuzione nei mesi invernali. La Tossicità Equivalente nei mitili è stata calcolata mediante i Fattori di tossicità equivalente (TEF) definiti dall'WHO₂₀₀₅, così come previsto dalle regolamentazioni attualmente vigenti per le derrate alimentari, considerando le concentrazioni medie mensili di PCB diossina simili e di PCDD e PCDF relative ad ogni area. Dal confronto tra il valore di Tossicità Equivalente totale ($TEQ_{PCB-dl} + TEQ_{PCDD/Fs}$) con il limite del Regolamento (UE)

N. 1259/2011, di 6,5 pgTEQ/g di p.u., è evidente come gli unici superamenti di tale limite si sono avuti per i mitili allevati nel I seno del Mar Piccolo (Figura 2).

Fig. 2 -Confronto delle medie mensili, per la somma di PCB-dl e PCDD/F, valutate nei mitili con i limiti legislativi vigenti per quanto riguarda le derrate alimentari.



Per stabilire se un'esposizione alimentare costituisca elemento di eccessivo rischio per la salute pubblica è sufficiente stimare l'assunzione e confrontarla con la dose tollerabile pertinente definita, che risulta pari a 14 pg TEQ/kg di peso corporeo alla settimana per le diossine e i PCB diossina-simili [2]; per i 6 PCB indicatori, sebbene le dosi tollerabili non sono state del tutto definite, esiste un "valore guida" usato già da diversi anni a livello internazionale che risulta di 70 ng/kg per peso corporeo alla settimana [3]. Valutando un peso corporeo medio di 70kg per gli adulti e considerando il consumo medio nazionale giornaliero di molluschi freschi e surgelati approssimativamente stimato in 3.6 g/persona [4] è stato possibile valutare il DI (Dietary Intake). Questi calcoli hanno evidenziato che, per quanto riguarda l'intake settimanale di PCB-dl e PCDD/F derivante dall'assunzione dei mitili provenienti da tutti e tre i bacini del golfo di Taranto, questa non risulta significativa dal punto di vista tossicologico, mentre per quanto riguarda l'intake settimanale dei PCB indicatori, questo risulta superiore alla dose tollerabile solo per i mitili allevati nel I seno del Mar Piccolo.

3. Conclusione

Questo studio ha permesso di evidenziare che per i mitili allevati nel II seno del Mar Piccolo e nel Mar Grande, si hanno valori conformi ai limiti legislativi, mentre è stato valutato il superamento di tali limiti per i mitili allevati nel I seno del Mar Piccolo. Dai risultati del calcolo del rischio tossico per l'uomo derivante dal consumo dei mitili è emerso che, sebbene la contaminazione dei mitili del II seno del Mar Piccolo e del Mar Grande non sia tale da indurre le autorità a bloccare la produzione e la vendita, le popolazioni costiere, consumando una maggiore quantità di prodotti ittici, sono esposte ad un rischio tossico associato all'assunzione di tali alimenti.

Bibliografia

- [1] **P. L. Lallas** (2001) The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, *The American Journal of International Law* 95(3):692-708.
- [2] **Regolamento (CE) N. 1881/2006**, 19 dicembre 2006, *Gazzetta U.E.* 364:5-24.
- [3] **S. Giandomenico, N. Cardelicchio, L. Spada, C. Annicchiarico, A. Di Leo** (2015) Metals and PCB levels in some edible marine organisms from the Ionian Sea: dietary intake evaluation and risk for consumers, *Environmental Science and Pollution Research*, in press.
- [4] **Istituto Superiore di Sanità (ISS)** (2004) Rischio chimico associato alla qualità delle acque del mare Adriatico, *Rapporti ISTISAN 04/4*.

Valutazione dei livelli di policlorobifenili, policlorodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani nei sedimenti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto ed identificazione delle probabili fonti di contaminazione

Giulia Granafei¹, granafei.giulia@gmail.com, Cristina Annicchiarico², Giuseppe Bagnuolo³, Giuliana Bianco¹, Maria Calò², Nicola Cardellicchio², Francesco Cardellicchio³, Ruggiero Ciannarella³, Antonella Di Leo², Alessandra Fedele², Santina Giandomenico², Vito Lo Caputo³, Giuseppe Mascolo³, Lucia Spada²

¹Università degli Studi della Basilicata, Potenza, 85100, Italia.

²CNR – Istituto per l'Ambiente Marino Costiero – U.O.S. Taranto, 74123 Taranto, Italia.

³CNR – Istituto di Ricerca sulle Acque, U.O.S. Bari, 70100 Bari, Italia.

1. Introduzione

Policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) sono microinquinanti organici clorurati con proprietà chimico-fisiche (elevata lipofilicità, semi-volatilità e resistenza alla degradazione) che li rendono persistenti nell'ambiente, bioaccumulabili e di fatto ubiquitari. Lo scopo del presente lavoro è stato quello di valutare i livelli di contaminazione da PCB, PCDD e PCDF in sedimenti prelevati in sei differenti siti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto (Sito di Interesse Nazionale) (Figura 1). L'estrazione degli inquinanti dai sedimenti è stata realizzata mediante la tecnica ASE (Accelerated Solvent Extraction). L'estratto è stato poi purificato mediante strumentazione semi-automatica Power Prep (FMS), che ha permesso la separazione dei PCB da PCDD e PCDF. Le analisi GC-MS/MS sono state condotte mediante l'impiego di un gas cromatografo (Agilent Technologies 7890B GC System) accoppiato ad uno spettrometro di massa tandem a triplo quadrupolo (QqQ) (Agilent Technologies 7000C GC/MS Triple Quad). La separazione cromatografica è stata realizzata con colonna capillare DB-5MS e le acquisizioni sono state condotte in modalità MRM (Multiple Reaction Monitoring) in modo da monitorate duetransizioni specifiche di ioni frammento relative al congenere analizzato.

	Coordinate geografiche	
	Latitudine	Longitudine
Arsenale	40°28.762	17°15.629
Idrovora	40°29.565	17°14.493
Centro I Seno	40°29.088	17°15.123
Punta Penna	40°29.807	17°15.823
Galeso	40°29.689	17°15.350
Ex cantieri Tosi	40°29.892	17°15.638




Fig. 1-Stazioni di campionamento nel I Seno del Mar Piccolo di Taranto

2. Risultati e discussione

I risultati ottenuti hanno dimostrato un elevato livello di contaminazione da PCB, PCDD e PCDF nei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto; nello specifico le stazioni in cui è stata riscontrata la più elevata contaminazione sono localizzate a Sud e Nord-Est del bacino. Si tratta di stazioni in prossimità dell'Arsenale Militare e degli ex cantieri navali Tosi, con valori di concentrazione non inferiori a 1600 pg/g p.s. per PCDD/F e non inferiori a 1200 ng/g p.s. per quanto riguarda i PCB totali. Successivamente è stata analizzata la distribuzione dei singoli congeneri nei sedimenti, al fine di discriminare, tra le possibili fonti di contaminazione antropogeniche, quelle maggiormente impattanti. Dal confronto tra i profili di PCDD e PCDF è stato possibile verificare la predominante presenza di diossina octa-clorurata (OCDD) rispetto a tutti gli altri congeneri analizzati; tale profilo è comune a quello riscontrato in sedimenti marino-costieri fortemente impattati da fonti di emissione di origine combustiva. Per quanto riguarda i profili dei congeneri di PCB, diossina simili e indicatori, i congeneri predominanti sono stati rispettivamente il PCB118 e il PCB153. Dall'analisi

di tali profili e dal confronto con quelli caratteristici della miscela commerciale Aroclor 1260, nota per essere la principale fonte di contaminazione da PCB dell'area marino-costiera di Taranto [1], è emerso che la distribuzione dei congeneri ha subito negli anni un processo di “*weathering*”, ovvero alterazioni correlate sia ad agenti atmosferici che biologici che hanno quindi variato i rapporti di concentrazione tra i vari congeneri. Nello specifico, l'alterazione valutata per i PCB indicatori è stata spiegata considerando il verificarsi di processi di dechlorinazione anaerobica microbica che hanno portato ad una diminuzione dei congeneri maggiormente clorurati e ad un corrispondente aumento di quelli a minore grado di clorurazione. Per quanto concerne i PCB diossina-simili, anche in questo caso, sono stati identificati i processi combustivi come principali fonti impattanti. Sono stati, inoltre, confrontati i livelli di contaminazione dei sedimenti campionati sia con gli standard di qualità (SQA) relativi a sedimenti marino-costieri, definiti nel DM 56 del 2009, sia con i Livelli Chimici Limite (LCL) definiti dall'ISPRA per il sito di bonifica di interesse nazionale di Taranto. Da tale confronto è emerso un livello considerevole di contaminazione dell'area indagata sia per il superamento degli standard di qualità sia soprattutto per il superamento, tranne che per i sedimenti della stazione Idrovora, dei LCL (Figura2).

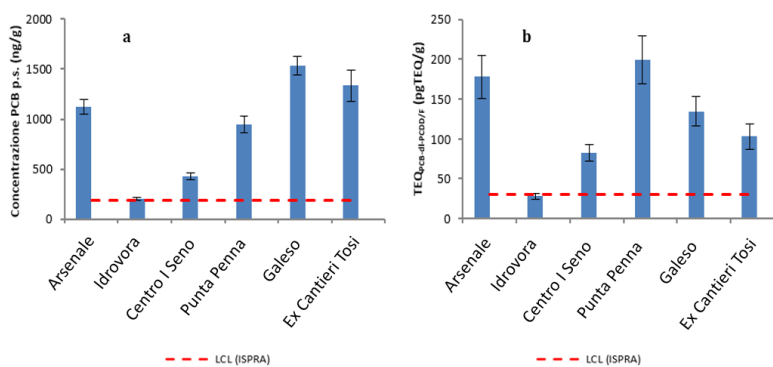


Fig. 2 -Confronto tra gli LCL (Limite Chimico Limite) definiti dall'ISPRA e i risultati delle sei stazioni analizzate: a) sommatoria PCB (28,52,77,81,101,118,126,128,138,153,156,169,180) b) sommatoria TEQ_{PCB-dl} e $TEQ_{PCDD/F}$.

3. Conclusione

Gli elevati livelli di contaminazione riscontrati per le stazioni analizzate indicano quindi la prioritaria necessità dell'avvio di processi di bonifica ecocompatibili dei sedimenti del bacino.

Bibliografia

[1]C. Annicchiarico, M. Calò, N. Cardellicchio, A. Di Leo, S. Giandomenico, L. Lopez, L. Spada (2011) Studio della contaminazione da POPs (PCB e pesticidi organo clorurati) nei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto: Considerazioni eco tossicologiche e confronti normativi, *Rapporto Tecnico N. 147*.

Sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile: indagine chimico-fisica e nutrizionale del prodotto allevato nelle aree marino costiere di Taranto

C. Annicchiarico, F. Biandolino, M. Calò, N. Cardellicchio, A. Di Leo, A. Fedele,
S. Giandomenico, I. Parlapiano, G. Portacci, E. Prato, L. Spada
lucia.spada@iamc.cnr.it

CNR – Istituto per L'Ambiente Marino Costiero, UOS di Taranto, Via Roma 3, 74123 Taranto

1. Introduzione

Lo studio proposto dal CNR IAMC di Taranto nell'ambito del progetto SMMIET (Sviluppo di un modello di mitilicoltura integrata ecosostenibile tarantina, finanziato dal MIPAAF (Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali) ha avuto come obiettivo quello di valutare la qualità delle aree adibite alla molluschicoltura e le caratteristiche nutrizionali dei mitili al fine di inquadrare dal punto di vista ecologico (Fig. 1a) e chimico (Fig. 1b) l'area di studio.

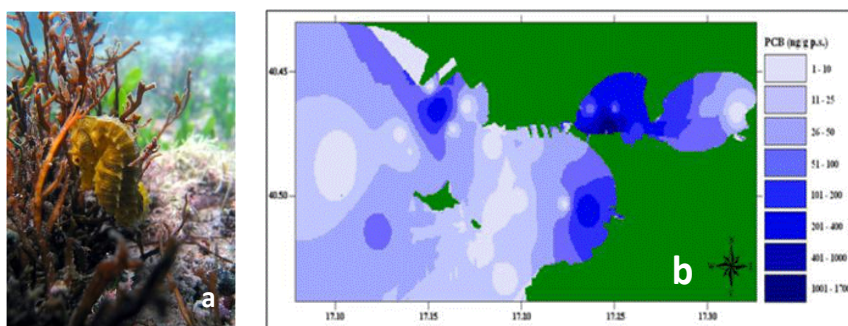


Fig. 1 (a, b): *Hippocampus hippocampus* (Fonte: Associazione Mare per Sempre); distribuzione dei PCB nelle aree marino costiere di Taranto.

La strategia per il raggiungimento degli obiettivi ha previsto le seguenti attività: ricerca bibliografica di dati inerenti le caratteristiche chimico-fisiche delle acque e dei sedimenti dei mari di Taranto; prelievo e analisi di acque (parametri chimico-fisici e nutrienti), sedimenti (inquinanti organici ed inorganici) e mitili (caratterizzazione chimica e nutrizionale) in 10 stazioni di allevamento, 5 nel Mar Piccolo II Seno e 5 nel Mar Grande di Taranto (Fig. 2); confronto dei dati ottenuti con le vigenti normative Nazionali e Comunitarie; valutazioni ecotossicologiche.



Fig. 2: Localizzazione dei siti di campionamento di acque, molluschi bivalvi e sedimenti presso gli impianti di allevamento

2. Risultati e discussione

Dalle indagini chimico-fisiche, si è evidenziato che le acque del Mar Piccolo presentano valori salinità inferiori rispetto a quelle del Mar Grande a causa dell'apporto di acque dolci provenienti da sorgenti sottomarine (citri). Differenze di salinità si sono riscontrate anche tra le acque superficiali e le acque di fondo con valori che oscillano dal 34.2 al 37.8 ‰. Si è riscontrato un buon livello di ossigenazione in superficie specialmente nel II Seno del Mar Piccolo dove nel complesso le concentrazioni di nutrienti al fondo sono risultate superiori rispetto alla superficie. Gli studi condotti sui sedimenti hanno confermato le già note criticità ambientali, specialmente nel Mar Piccolo, sia per alcuni metalli pesanti (es. mercurio, cadmio, piombo e zinco) che per i composti organici, in particolare i policlorobifenili (PCB).

I risultati delle indagini chimiche effettuate sui mitili allevati hanno permesso di evidenziare che, pur trattandosi di aree ricadenti nel Sito di Interesse Nazionale di Taranto, non sono stati osservati superamenti dei limiti imposti dalle vigenti normative nazionali e comunitarie (Regolamento CE 1881/2006 [1]; Regolamento CE n. 1259/2011 [2]) relativamente agli inquinanti analizzati. Inoltre la qualità nutrizionale è risultata buona per tutti i campioni esaminati: i mitili oltre a rappresentare una preziosa fonte di proteine hanno mostrato un buon profilo lipidico, fattori chiave per la valutazione della qualità nutrizionale degli alimenti marini (con valori uguali o superiori al livello raccomandato). Anche il contenuto in colesterolo è risultato sempre mediamente basso, contribuendo ad aumentare il valore di qualità nutrizionali del mitilo tarantino.

3. Conclusioni

I risultati ottenuti rappresentano certamente dati confortanti per le prospettive della mitilicoltura tarantina, nonostante le problematiche ambientali del I Seno del Mar Piccolo. Resta comunque evidente un livello di attenzione per le concentrazioni di alcuni inquinanti soprattutto a livello dei sedimenti dove l'applicazione degli indici di qualità secondo le "Sediment Quality Guidelines" mostrano possibili effetti ecotossicologici soprattutto su organismi marini bentonici.

I dati a disposizione permettono, dunque, di aprire uno spiraglio sul futuro della mitilicoltura a Taranto. Ulteriori sviluppi e attività future potrebbero prevedere l'analisi dell'intero ciclo produttivo e riproduttivo dei molluschi bivalvi ed un continuo monitoraggio delle acque marino-costiere. Tracciabilità, controllo di qualità dell'ambiente e dei prodotti, introduzione del "marchio della cozza tarantina", possibilità di idonea stabulazione dei mitili, ove necessaria, potrebbero essere azioni importanti per il rilancio di un settore importante per l'economia tarantina.

Bibliografia

[1] Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 (GUCE 20-12-2006) che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.

[2] Regolamento (CE) n. 1259/2011 della Commissione del 2 dicembre 2011 (GUCE 03-12-2004) che modifica il regolamento (CE) n. 1881/2006 per quanto riguarda i tenori massimi per i PCB diossina-simili e i PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.

Particolato atmosferico (PM10, PM0,5) ed effetti biologici precoci in bambini di 6-8 anni residenti a Lecce (MAPEC_LIFE study)

Marcello Guido¹ marcello.guido@unisalento.it, Antonella De Donno¹, Tiziana Grassi¹, Elisabetta Ceretti², Ilaria Zerbini², Sara Levorato³, Samuele Vannini³, Tania Salvatori³, Annalaura Carducci⁴, Marco Verani⁴, Tiziana Schilirò⁵, Cristina Pignata⁵, Silvia Bonizzoni⁶, Alberto Bonetti⁷, Mattia De Giorgi¹, Francesco Bagordo¹, Umberto Gelatti² & MAPEC_LIFE Study Group.

Components of the MAPEC_LIFE Study Group: Sara Bonetta⁵, Silvia Bonetta⁵, Elisabetta Carraro⁵, Beatrice Casini⁴, Paolo Colombi⁷, Loredana Covolo², Gabriele Devoti¹, Francesco Donato², Gabriele Donzelli⁴, Cristina Fatigoni³, Donatella Feretti², Andrea Festa², Camilla Furia⁶, Laura Gaffurini⁷, Giorgio Gilli⁵, Marcello Guido¹, Adele Idolo¹, Rosa Maria Limina², Silvano Monarca³, Massimo Moretti³, Valeria Romanazzi⁵, Maria Rosaria Tumolo¹, Tiziano Verri¹, Milena Villarini³, Gaia Claudia Viviana Viola², Licia Zagni⁷, Claudia Zani²

¹*Di.S.Te.B.A., University of Salento, Italy.*

²*Department of Medical and Surgical Specialties, Radiological Sciences and Public Health, University of Brescia, Italy.*

³*Department of Pharmaceutical Sciences, University of Perugia, Italy.*

⁴*Department of Biology, University of Pisa, Italy.*

⁵*Department of Public Health and Pediatrics, University of Torino, Italy.*

⁶*Comune di Brescia, Italy.*

⁷*CSMT Gestione S.c.a.r.l., Italy.*

Introduzione

L'inquinamento atmosferico rappresenta una delle più rilevanti cause di malattia in tutto il mondo. Diversi studi hanno trovato un'associazione consistente tra l'esposizione all'inquinamento atmosferico, soprattutto al particolato, e l'incidenza di diverse malattie croniche come il cancro al polmone, le malattie cardiovascolari e il diabete. Tra i meccanismi responsabili di questi effetti negativi, il danno genotossico è particolarmente importante. Anche se l'intera popolazione è esposta all'inquinamento atmosferico, alcune categorie, in particolare i bambini, hanno un rischio maggiore di subire le conseguenze delle sostanze tossiche disperse nell'aria. Dati recenti suggeriscono che le alterazioni genetiche che si verificano nei primi anni di vita possono aumentare il rischio di cancerogenesi in età adulta. I biomarcatori di danno genetico sono stati studiati in gran parte della popolazione adulta, ma solo pochi studi finora sono stati condotti sui bambini esposti all'inquinamento atmosferico. L'obiettivo dello studio MAPEC_LIFE (Monitoring Air Pollution Effects on Children for Supporting Public Health Policy) [1] è di valutare l'associazione tra la concentrazione di alcuni inquinanti atmosferici e gli effetti biologici precoci in bambini residenti in cinque città italiane (Brescia, Torino, Lecce, Perugia and Pisa) caratterizzate da differenti livelli di inquinamento atmosferico. Gli autori presentano i risultati del test dei micronuclei (MN) condotto sulle cellule della mucosa orale dei soggetti residenti a Lecce in relazione agli stili di vita e a fattori associati all'esposizione indoor/outdoor comprendenti il livello di PM₁₀ e PM_{0,5}, il contesto familiare e residenziale, l'attività fisica e lo stato ponderale.

Metodi

Lo studio è stato condotto nei periodi febbraio-marzo 2015 (prima stagione) e aprile-maggio 2015 (seconda stagione) su bambini di 6-8 anni residenti a Lecce e frequentanti le prime tre classi di tre scuole primarie localizzate in aree diverse del territorio cittadino. Il reclutamento è avvenuto su base volontaria dopo aver ricevuto dai genitori dei bambini il modulo di consenso firmato. Ai genitori che avevano accettato di partecipare è stato somministrato in entrambe le stagioni un questionario precedentemente validato [2] composto da 148 domande comprendenti: i criteri di esclusione dallo studio (età inferiore a sei anni o superiore a 9, residenza in città diverse da Lecce, gravi patologie, trattamenti di chemioterapia o radioterapia nei 12 mesi precedenti lo studio, esecuzione di indagini radiografiche nel mese precedente lo studio, uso di apparecchi ortodontici) ed alcune informazioni riguardanti i dati anagrafici, quelli antropometrici, lo stato di

salute, i fattori di esposizione in ambito domestico, l'attività fisica, le abitudini alimentari e le caratteristiche dei genitori. Sui bambini risultati idonei allo studio è stato effettuato il prelievo delle cellule esfoliate dalla mucosa orale utilizzando uno spazzolino da denti a setole morbide. I campioni raccolti sono stati sottoposti al test dei MN. Contemporaneamente al campionamento biologico, nei pressi delle scuole frequentate dai soggetti partecipanti è stato effettuato anche il monitoraggio dell'aria mediante il campionatore ad alto volume "Air Flow PM10-HVS" (AMS®Analitica) dotato di impattore a cascata a cinque stadi. È stato raccolto il PM giornaliero suddiviso in frazioni di dimensioni variabili (10.0-7.2, 7.2-3.0, 3.0-1.5, 1.5-0.95, 0.95-0.49, <0.49 μm) utilizzando membrane in fibra di vetro allocate nell'impattore a cascata del campionatore. Per ogni sito e per ogni stagione la raccolta del PM è stata condotta per 72h consecutive, sostituendo le membrane ogni 24h.

Risultati e discussione

Complessivamente nelle scuole della città di Lecce sono stati raccolti 343 consensi, ma solo 270 bambini sono risultati idonei allo studio al netto di quelli esclusi perché non soddisfacenti i criteri di inclusione. Di questi, è stato possibile sottoporre a valutazione in entrambe le stagioni i campioni raccolti da 213 bambini. Tale coorte era composta da 106 (49.8%) maschi e 107 (50.2%) femmine. Il 43% (44,6% nella prima stagione e 41,3% nella seconda) dei campioni analizzati è risultato positivo (presenza di almeno un MN) con una frequenza media di MN pari a 0,28 ($0,32 \pm 0,44$ nella prima stagione, $0,24 \pm 0,32$ nella seconda) MN/1000 cellule differenziate. Il campionamento ambientale ha evidenziato una maggiore ma non significativa ($p > 0,05$) concentrazione di PM_{10} nella prima stagione ($23,4 \text{ mg/m}^3$) rispetto alla seconda ($17,7 \text{ mg/m}^3$). Tale differenza appare ancora più evidente ($p < 0,05$) per il $\text{PM}_{0,5}$ ($7,1 \text{ mg/m}^3$ nella prima stagione, $4,4 \text{ mg/m}^3$ nella seconda). L'analisi dei dati evidenzia un'associazione positiva ($p < 0,05$) tra la frequenza di MN nelle cellule della mucosa buccale dei bambini e l'obesità, la residenza in aree ad elevato traffico e l'abitudine al fumo della madre, mentre lo sport all'aria aperta sembra avere effetti opposti.

Conclusione

I risultati relativi alla frequenza dei MN sembrano in linea con i bassi livelli di particolato registrato e correlati ad alcuni fattori riguardanti il contesto familiare e gli stili di vita. Questi dati saranno integrati con quelli delle altre città coinvolte nello studio MAPEC_LIFE e potranno essere utilizzati per la costruzione di un modello di stima del rischio genotossico globale a supporto delle politiche ambientali.

Bibliografia

- [1] D. Feretti, E. Ceretti, A. De Donno, M. Moretti, A. Carducci, S. Bonetta, M.R. Marrese, A. Bonetti, L. Covolo, F. Bagordo, M. Villarini, M. Verani, T. Schilirò, R.M. Limina, T. Grassi, S. Monarca, B. Casini, E. Carraro, C. Zani, G. Mazzoleni, R. Levaggi, U. Gelatti, the MAPEC_LIFE Study Group (2014) Monitoring air pollution effects on children for supporting public health policy: the protocol of the prospective cohort MAPEC study. *BMJ open* 4, 9 e006096.
- [2] C. Zani, F. Donato, S. Grioni, G.C.V. Viola, E. Ceretti, D. Feretti, A. Festa, S. Bonizzoni, A. Bonetti, S. Monarca, M. Villarini, S. Levorato, A. Carducci, M. Verani, B. Casini, A. De Donno, T. Grassi, A. Idolo, E. Carraro, G. Gilli, S. Bonetta, U. Gelatti, MAPEC-LIFE group (2015) Feasibility and reliability of a questionnaire for evaluation of the exposure to indoor and outdoor air pollutants, diet and physical activity in 6-8-year-old children. *Ann Ig* 27, 646-656.

Caratterizzazione morfologica e chimica di polveri atmosferiche

*Tiziana Siciliano*¹ tiziana.siciliano@unisalento.it, *Alessandra Genga*², *Maria Siciliano*², *Cosimino Malitesta*², *Alessandra Nocioni*³, *Roberto Giua*³

¹ *Dipartimento di Beni Culturali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

² *Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche e Ambientali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

³ *Centro Regionale Aria, ARPA Puglia, Italy*

1. Introduzione

Il problema della concentrazione e composizione del particolato atmosferico è attualmente di centrale interesse per la comunità scientifica nazionale ed internazionale, rappresentando una delle forme di inquinamento più preoccupanti e di più difficile descrizione.

Le dimensioni delle particelle di aerosol rappresentano il parametro più importante per la descrizione del loro comportamento e della loro origine: la composizione chimica, la rimozione e il tempo di residenza nell'atmosfera sono tutte caratteristiche correlate con le dimensioni delle particelle. Tutte queste caratteristiche possono essere estremamente differenziate dipendendo fortemente dall'origine e dal processo di formazione della particella stessa.

Il microscopio elettronico a scansione permette di caratterizzare le particelle di particolato atmosferico morfologicamente e chimicamente. La caratterizzazione chimico-fisica, i parametri dimensionali e morfologici permettono di identificare le sorgenti emissive che contribuiscono alla concentrazione delle particelle di particolato nell'atmosfera [1, 2].

2. Risultati e discussione

In questo lavoro sono state studiate mediante microscopia elettronica a scansione accoppiata a microanalisi a raggi X (SEM-EDX) la morfologia, le dimensioni e la composizione chimica di 400 particelle di aerosol. I campioni di PM10 sono stati prelevati nelle vicinanze della zona industriale di Taranto mediante un campionatore a basso volume utilizzando substrati con membrane in polycarbonato. Si tratta di uno studio preliminare allo scopo di definire la metodica di analisi e individuare le famiglie di particelle caratteristiche del sito indagato. Gli spettri EDX delle singole particelle forniscono la percentuale in peso di 25 elementi selezionati per le analisi: C, O, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb e Pb. Particolare attenzione è stata rivolta alla rilevazione dell'azoto allo scopo di minimizzare l'evaporazione di tale elemento instabile sotto il fascio elettronico. Sulla base della composizione chimica e della morfologia, le particelle sono state classificate in sei famiglie: alluminosilicati, particelle ricche in Ca, seasalt, particelle ricche in Fe, particelle secondarie e particelle carboniose.

La famiglia degli alluminosilicati (AlSi) si identifica per la presenza nello spettro degli elementi maggioritari Si e Al associati a piccole concentrazioni di Na, Mg, K, Ca e Fe. Gli AlSi costituiscono la frazione coarse del particolato e la loro origine è sia naturale che antropica [3]. La maggior parte di essi sono di forma irregolare attribuibile a materiale terrigeno. Tuttavia si individuano anche particelle di forma sferica (flyashes) derivanti dai processi industriali che avvengono ad elevate temperature. È possibile suddividere la famiglia di AlSi in tre gruppi: alluminosilicati, silicati e alluminosilicati più zolfo in quanto gli elementi Si, Al e S risultano avere un peso differente nella composizione della particella [4,5].

Le particelle ricche in Ca sono costituite da carbonati di calcio e solfati di calcio. Le particelle di carbonato di calcio sono facilmente riconoscibili per la loro composizione chimica costituita da C e Ca e sono di forma irregolare. Tuttavia, la presenza del carbonio non può essere quantificata perché tale elemento è presente nel substrato utilizzato per il campionamento. Derivano da processi di erosione del suolo e delle rocce e dal deterioramento degli edifici. Le particelle di solfato di Ca sono costituite chimicamente da Ca e S e derivano dalla cristallizzazione di aerosol marino o da fonti antropogeniche, incluse reazioni tra CaCO_3 derivato dal suolo e composti atmosferici solforati.

Le particelle di seasalt sono facilmente riconoscibili per la loro forma cubica e/o parallelepipedica e per la composizione chimica costituita principalmente da Na e Cl. La composizione di queste particelle può subire una modificazione in seguito alla deplezione del Cl che reagisce con gli acidi solforico e nitrico presenti in atmosfera.

Il gruppo delle particelle ricche in Fe mostrano sia una forma sferica tipica delle flyashes indicando un'origine antropica sia forma irregolare. Chimicamente si distinguono in ossidi di ferro per la presenza essenzialmente di Fe e O e in miscele di Fe che oltre agli elementi maggioritari contengono minor quantità di S, Ca, Si, Mn.

Le particelle secondarie, di forma cubica e/o parallelepipedica, sono composti misti di solfati e nitrati e una piccola parte di esse contiene sodio. Sono state rilevate anche gocce contenenti essenzialmente S definite sulphur droplets di origine antropica probabilmente dovute ai processi di combustione dei combustibili fossili e liquidi (carbone, petrolio, gasolio).

Inoltre nel sito è stata rilevata la presenza di particelle carboniose la cui origine è connessa a sorgenti emmissive naturali e antropiche. Fra esse si distinguono: le particelle di soot, caratterizzate da piccole sfere aggregate fra di loro che formano strutture irregolari e compatte e si identificano oltre che per gli elementi maggioritari, C e O, anche per la presenza dello zolfo; le particelle biologiche che presentano varie morfologie e si differenziano dalle altre per la presenza di elementi in traccia quali Na, Mg, P, S, K, Ca; altre particelle carboniose indicate come irregolari, sferiche e kishflakes [6] distinguibili dalle altre per la loro forma.

3. Conclusione

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di indagare preliminarmente il sito di interesse al fine di definire la metodica di analisi e avere delle informazioni circa le famiglie di particolato individuate. Dalla suddivisione delle particelle è stato possibile costruire una tabella che riportai limiti percentuali della loro composizione. La fase successiva sarà l'analisi di source apportionment che avrà luogo dopo una mirata campagna di campionamento.

Bibliografia

- [1] **S. Weinbruch, A. Worringer, M. Ebert, D. Scheuven, K. Kandler, U. Pfeffer, P. Bruckmann** (2014) A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy. *Atmos Environ* 99, 175-182.
- [2] **A. Genga, F. Baglivi, M. Siciliano, T. Siciliano, M. Tepore, G. Micocci, C. Tortorella, D. Aiello** (2012) SEM-EDS investigation on PM10 data collected in Central Italy: Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Analysis. *Chemistry Central Journal* 6 suppl2 S3.
- [3] **K.A. Katrinak, C.J. Zygarlicke** (1995) Size-related variations in coal fly ash composition as determined using automated scanning electron microscopy. *Fuel Processing Technology* 44, 71-79.
- [4] **W. Li, L. Shao, Z. Wang, R. Shen, S. Yang, U. Tang** (2010) Size, composition, and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city. *Journal of Environmental Sciences* 22 561-569.
- [5] **T. Pachauri, V. Singla, A. Satsangi, A. Lakhani, M.K. Kumari** (2013) SEM-EDX Characterization of Individual Coarse Particles in Agra, India. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 523-536.
- [6] **M. Ebert, D. Ebert, N. Benker, S. Weinbruch** (2012) Source apportionment of aerosol particles near a steel plant by electron microscopy. *J Environ Monit* 14, 3257-3266.

Caratterizzazione fisica e chimica di microplastiche in un'area costiera dell'Alto Adriatico

D. Marchetto, A. Latella, D. Vallotto, G. Pojana jp@unive.it

Dipartimento di Filosofia e Beni Culturali, Università Ca' Foscari Venezia, Dorsoduro 3484/d, 30123 Venezia

1. Introduzione

La contaminazione degli ambienti marini dovuta ai rifiuti plastici è divenuta rilevante a livello mondiale a causa del crescente utilizzo di materiali polimerici per oggetti di impiego comune, spesso monouso. Le sorgenti, i punti di accumulo e il comportamento nell'ambiente di tali rifiuti, in particolare dei frammenti più piccoli ("microplastiche"), risultano ancora non chiariti. Le microplastiche, prodotte da sorgenti sia terrestri che marittime, possono essere rinvenute ed accumularsi nelle sabbie costiere ed avere tempi di permanenza molto lunghi in funzione dei processi degradativi in atto, della loro composizione chimica e della loro forma. Le Large Micro Plastics (LMP) sono una componente dei rifiuti marini utile per comprendere la genesi e l'abbondanza relativa dei polimeri ulteriormente frammentati quali le Small Micro Plastics (SMP, <1 mm) e le cosiddette "nanoplastiche" (<300 µm). Analogamente le LMP possono essere anche un indicatore di processi di frammentazione e degradazione dei detriti marini di dimensioni maggiori (Macro Plastics, >5 mm). La valutazione dell'impatto sugli ecosistemi richiede una accurata caratterizzazione chimica e dimensionale di questi contaminanti ambientali. Si espongono i risultati relativi alle sole Large Micro Plastics (LMP, 1-5 mm) ottenuti in una più estesa indagine mirata anche alle SMP e nanoplastiche, condotta su campioni di sabbia costiera raccolti tra il 2014 e il 2015 all'isola del Lido di Venezia. La discussione sulle LMP è presentata in termini di forma, colore e composizione chimica, per le quali è stato sviluppato un approccio integrato analogo alle odierne direttive europee sulla loro classificazione, ma anche utile ad una loro completa caratterizzazione.

2. Risultati e discussione

Per le LMP presenti nella matrice sabbiosa è stata sviluppata una nuova procedura di analisi fotografica ad elevata risoluzione accoppiata ad analisi di immagine per l'identificazione della distribuzione dei colori e delle forme. La caratterizzazione chimica è stata invece realizzata mediante l'applicazione della spettroscopia nel vicino infrarosso (Near Infra Red, NIR) e Raman, quest'ultima accoppiata anche a microscopia ottica. L'indagine svolta ha permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla distribuzione dimensionale, di forma e di colore, anche in funzione della stagionalità.

3. Conclusioni

L'indagine, svolta per la prima volta lungo un litorale sabbioso veneziano, ha prodotto una dettagliata caratterizzazione fisica e chimica delle Large Micro Plastics (LMP) con un approccio integrato. I risultati ottenuti consentono una prima valutazione della qualità ambientale di quest'area e sono di supporto ai correnti indirizzi della normativa europea.

Bibliografia

- [1] **F. Galgani, G. Hanke, S. Werner, L. De Vrees.** Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive (2013). *ICES J. Mar. Sci* 70 (6): 1055-1064.
- [2] **V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, and M. Thiel.** Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification (2012). *Environmental Science & Technology* 46 (6), 3060-3075.
- [3] **S. L. Wright, R. C. Thompson, T. S. Galloway.** The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review (2013). *Environmental Pollution* 178, 483-492.
- [4] **L. Van Cauwenberghe, L. Devriese, F. Galgani, J. Robbens, C. R. Janssen.** Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects (2015). *Marine Environmental Research*, Volume 111, 5-17.

- [5] **D. G. Shaw, R. H. Day.** Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean(1994). *Marine Pollution Bulletin*, Volume 28 (1), 39-43.
- [6] **M. A. Browne, T. S. Galloway, R. C.Thompson**Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines (2010). *Environmental Science & Technology* 44 (9), 3404-3409.

Sintesi di substrati a base carburo di silicio e studio delle loro proprietà adsorbenti nei confronti di inquinanti ambientali

*Luca Rivoira*¹ luca.rivoira@unito.it, *Marta Appendini*¹, *Massimo Del Bubba*², *Barbara Onida*³, *Gian Domenico Sorarù*⁴, *Maria Concetta Bruzzoniti*¹

¹Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Torino, 10125, Italy

²Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università di Firenze, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

³DISAT, Politecnico di Torino, Torino, 10129, Italy

⁴Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Trento, Trento, 38123 Trento, Italy

1. Introduzione

In letteratura è possibile individuare numerose applicazioni di materiali adsorbenti, appositamente sintetizzati, per la rimozione di inquinanti dalle matrici acquose ambientali [1]. Grazie alle elevate efficienze di rimozione, alla facilità di applicazione e ai costi contenuti lo sviluppo di questi sistemi ha subito un incremento esponenziale nel tempo.

Tra i substrati più frequentemente usati a tal fine vi sono materiali macro e mesoporosi, specialmente a base carboniosa (carboni attivi) [2] e silicea (SBA-15, MCM41, montmorillonite, etc) [3], che tuttavia presentano i difetti tipici legati all'utilizzo delle polveri in dispersione acquosa: rigonfiamenti, ridotto contatto con la fase acquosa in assenza di agitazione, difficoltà di rimozione del materiale una volta terminato il trattamento.

L'impiego di materiali monolitici consente, invece, di risolvere queste problematiche. Le schiume, ad esempio, costituiscono veri e propri filtri in grado di essere facilmente attraversati e bagnati dalla matrice acquosa, permettendo, inoltre, una loro facile rimozione al termine del trattamento.

Scopo di questo lavoro è stato, pertanto, quello di sviluppare un nuovo metodo, semplice ed economico, per la sintesi di schiume a base di carburo di silicio (SiC), a partire da schiume poliuretatiche riciclate.

2. Risultati e discussione

La sintesi delle schiume è stata ottimizzata per la produzione di due tipologie a differente densità (0.11 e 0.16 g/cc), variando il rapporto tra il poliuretano e il templante (allilidropolicarbosilano).

Per studiare la natura morfologica e microstrutturale dei materiali, sono state effettuate misure di diffrazione di raggi X (XRD), microscopia a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia a radiazione infrarossa (FT-IR), oltre a test atti a valutare la resistenza meccanica. Le prove di caratterizzazione chimico fisica dimostrano come le schiume presentino una struttura porosa, dotata di interconnessioni e alta resistenza meccanica, e pertanto suggeriscono una loro possibile applicazione in processi di adsorbimento.

Per le loro caratteristiche chimico fisiche, le schiume SiC sono state già applicate per la produzione di membrane e supporti catalitici e ricettori di radiazione solare. In questo studio, per la prima volta si è valutata la loro applicabilità nella rimozione di alcune sostanze inquinanti delle acque: due coloranti, frequentemente rilevati nelle acque di scarico delle industrie tessili (blu di metilene e rodamina b), e 12 composti comprendenti anti infiammatori non-steroidi e loro metaboliti.

I test di adsorbimento sono stati effettuati in batch, studiando l'interazione degli analiti con il substrato a differenti condizioni di pH (2.1 – 5 – 8.5) e a diversi tempi di contatto (16 – 24 – 48 -72 ore).

Le efficienze di trattenimento dei materiali sono state valutate mediante due tecniche cromatografiche (HPLC a fase inversa). I coloranti sono stati rivelati mediante spettrofotometria UV-Vis, mentre i farmaci non-steroidi e i loro metaboliti mediante spettrometria di massa (MS/MS).

I risultati dimostrano che le schiume SiC presentano buone efficienze di adsorbimento, caratterizzato da cinetiche lente.

3. Conclusion

Si può pertanto concludere che le schiume sintetizzate, a base di SiC, per la prima volta valutate nella rimozione di inquinanti ambientali, hanno dimostrato un'ottima applicabilità in questo settore.

Bibliografia

- [1] **V. Matamoros, C. Arias, H. Brix, J.M. Bayon**, Preliminary screening of small scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products, *Water Res.* 43 (2009) 55–62
- [2] **Al-Degs, Yahya S., et al.**, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and pigments* 77.1 (2008): 16-23.
- [3] **M. Rivera-Jiménez, S. Méndez-González, A. Hernández-Maldonado**, Metal, (M = Co²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺) grafted mesoporous SBA-15: Effect of transition metal incorporation and pH conditions on the adsorption of Naproxen from water, *Micropo. Mesopo. Mater.* 132 (2010) 470–479.

Effetto della ZTL di Milano sulle concentrazioni di Black Carbon

C. Rizzi¹ c.rizzi8@campus.unimib.it, L. Ferrero¹, M. Casati¹, M.G. Perrone¹, G. Sangiorgi¹, Mattia Caglio¹, E. Bolzacchini¹

¹Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italia

1. Introduzione

Il problema del particolato atmosferico risulta particolarmente evidente nelle aree fortemente antropizzate e popolate come la città di Milano, dove quasi il 60% delle emissioni di particelle totali sospese (PTS) è dovuto al trasporto su strada [1]. Per far fronte al problema, dal 2012 è stato adottato nel centro della città di Milano un provvedimento di restrizione del traffico veicolare denominato Area C.

Nonostante il provvedimento si sia dimostrato inefficace nel ridurre le concentrazioni di PTS, precedenti studi hanno dimostrato una riduzione nelle concentrazioni di alcune componenti del particolato quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), alcani lineari, Elemental Carbon (EC) e Black Carbon (BC), all'interno della zona a traffico limitato (ZTL) milanese [2,3]. In questo studio è stato quindi approfondito lo studio del BC, prodotto della combustione incompleta e buon indicatore della sorgente traffico.

2. Materiali e metodi

La campagna di monitoraggio del Black Carbon è stata svolta a Milano in tre siti: Villa Necchi Campiglio, situata all'interno di Area C, Torre Sarca, sito di traffico collocato all'esterno della ZTL e l'edificio U9 dell'Università Bicocca, sito di background anch'esso all'esterno della ZTL.

Il monitoraggio del BC è stato condotto in parallelo nei siti Villa Necchi e Torre Sarca da giugno 2014 a gennaio 2015 e successivamente nei siti Villa Necchi ed edificio U9 da aprile a ottobre 2015. Allo scopo, sono stati utilizzati due Etalometri modello AE31 (Magee Scientific Co. Berkeley CA) in grado di misurare in real-time la concentrazione della frazione carboniosa otticamente assorbente delle particelle di aerosol. Le concentrazioni atmosferiche del BC vengono determinate attraverso misure ottiche realizzate utilizzando 7 laser con diverse lunghezze d'onda: 370nm, 470nm, 520nm, 590nm, 660nm, 880nm e 950nm. Le misure sono state effettuate con un flusso di 4 LPM e con un time-base di 5 minuti.

3. Risultati e conclusioni

Le concentrazioni medie di BC (ng/m^3) nei diversi siti di campionamento per i mesi di luglio e ottobre sono riportati in Tabella 1 e Tabella 2.

Il monitoraggio del Black Carbon ha messo in luce che nel sito interno ad Area C le concentrazioni risultano sempre inferiori rispetto al sito esterno.

Inoltre, nella stagione autunnale le concentrazioni risultano maggiori rispetto alla stagione estiva.

	Villa Necchi	Torre Sarca
Luglio 2014	970(\pm 378)	2028 (\pm 651)
Ottobre 2014	2218 (\pm 1039)	4448 (\pm 2646)

Tab. 1 – Concentrazioni medie di Black Carbon (\pm dev.st) in ng/m^3 per i mesi di luglio 2014 e ottobre 2014 nei due siti Villa Necchi e Torre Sarca

	Villa Necchi	U9
Luglio 2015	997(\pm 329)	1112(\pm 384)
Ottobre 2015	2322(\pm 1485)	3093(\pm 1948)

Tab. 2 – Concentrazioni medie di Black Carbon (\pm dev.st) in ng/m^3 per i mesi di luglio 2015 e ottobre 2015 nei due siti Villa Necchi e edificio U9 (università Bicocca)

I dati ottenuti saranno ulteriormente elaborati al fine di indagare in modo più approfondito le differenze, in termini di concentrazione e di andamenti giornalieri, riscontrate nei siti di campionamento.

Bibliografia

[1] INEMAR 2010

[2] **Perrone, M., Zhou J., Malandrino M., Sangiorgi, G., Rizzi, C., Ferrero L., Dommen J., Bolzacchini E.** (2016). "PM chemical composition and oxidative potential of the soluble fraction of particles at two sites in the urban area of Milan, Northern Italy". *Atmospheric Environment* 128,104-113.

[3] **Invernizzi G., Ruprecht A., Mazza R., De Marco C., Mocnik G., Sioutas C., Westerdahl D.:** "Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy.", *Atmospheric Environment* 45, 3522-3527, 2011.

Prediction and screening of the human biotransformation half-lives of heterogeneous substances by *in silico* approaches

Ester Papa^{1,2} ester.papa@uninsubria.it, Alessandro Sangion^{1,2} and Paola Gramatica¹
¹Dipartimento di Scienze Teoriche ed Applicate, Università degli studi dell'Insubria, 21100, Varese, Italy
²Laboratoire ITODYS, UMR7086, Université Paris Diderot, Paris, 75013, France

1. Introduction

The experimental determination of specific parameters to quantify processes that characterise bioaccumulation, such as uptake, metabolism and excretion is challenging due to the extensive costs and the time required to perform bioaccumulation testing. However, in the last years efforts have been made to generate *in silico* models based on Quantitative Structure-Activity Relationships (QSARs) in order to predict several parameters, such as bioconcentration factors, elimination and primary biotransformation rate constants and corresponding half-lives, from the molecular structure of chemical substances [1-3].

These *in silico* tools are particularly useful considering that bioaccumulation potential is a key point in risk assessment procedures. Therefore, the application of such models may support the risk assessment process of existing chemicals in the presence of limited experimental data. Additionally it may reduce the experimental costs and impact on animal lives, as required by the European REACH regulation. Finally, these models can support the design of safer products by predicting the potential elimination and biotransformation half-lives of not yet synthesized chemicals at a preliminary screening phase [4-7].

In this study different QSAR models were generated for the prediction of half-lives derived from the total elimination- and the primary biotransformation rates (HL_T , HL_B ; days) measured in humans, for over 1000 organic compounds representative for known (such as Polychlorobiphenyls (PCBs)) or emerging pollutants (i.e. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs)).

2. Results and discussion

QSAR models were developed for five independent datasets reported in the literature including data for 1105 substances. Dataset 1 (HL_T) listed measures of the whole body total elimination half-lives. Datasets 2-5 (HL_{B1} - HL_{B4}) listed measures of primary biotransformation half-lives, where the "primary biotransformation is defined as the conversion (elimination) of the parent chemical through reaction into another chemical (metabolite)" [2]. Mono- and bi-dimensional theoretical molecular descriptors were calculated from simplified molecular-input line entry system (SMILES) notations by the freely available software PaDEL Descriptors [8].

The Genetic Algorithm Variable Subset Selection optimized for Multiple Linear Regression (MLR-Ordinary Least Squares (OLS) method) was performed in the software QSARINS [9].

All the QSARs were developed in compliance with the Guidance Document on the Validation of (Q)SAR Models [10], i.e. particular attention was paid to statistical robustness and external predictivity, applicability domain and interpretability.

The performances of the six QSAR models were always good with R^2 range between 0.78 and 0.80 and Q^2 range between 0.76 and 0.79. The predictive performances of these models as well as the applicability domain were additionally tested on independent, external, prediction sets. The good results (averaged Q^2_{ext} : 0.76) confirmed the predictive ability of the models, which were suitable to screen the HL_T and HL_B potential for ~ 500 compounds in the prediction sets.

These QSARs were then applied to predict the potential for elimination/biotransformation of additional substances, i.e. over 1100 Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs). Additionally, previously published models were applied to predict the biotransformation potential in fish, and the potential behavior of the 1100 PPCPs as Persistent, Bioaccumulative, and Toxic compounds (i.e. PBTs) [3,4].

Finally, the Principal Components Analysis (PCA) was applied to combine all the data predicted by the afore-mentioned models. This analysis allowed for the distinction of the PPCPs slowly biotransformed/eliminated, among those with potential PBT behavior.

3. Conclusions

The human biotransformation and elimination half-lives of over 2000 substances were studied by *in silico* modelling and multivariate analysis. Results demonstrated that the proposed approaches are useful tools not only to fill data gaps and to identify substances of potential human and environmental concern (i.e. slowly metabolized/ slowly eliminated), but also to screen new chemicals and to refine previous assessments, such as the potential PBT behaviour.

Bibliografia

- [1] **T.N. Brown, J.A. Arnot, F. Wania** (2012) Iterative fragment selection: A group contribution approach to predicting fish biotransformation half-lives. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8253–8260.
- [2] **J.A. Arnot, T.N. Brown, F. Wania** (2014) Estimating Screening-Level Organic Chemical Half-Lives in Humans *Environ. Sci. Technol.* 48, 723–730
- [3] **E. Papa, L. van der Wal, J.A. Arnot, P. Gramatica** (2014) Metabolic biotransformation half-lives in fish: QSAR modeling and consensus analysis *Sci Total Environ.* 470-471, 1040-6.
- [4] **E. Papa, P. Gramatica** (2010) QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure *Green Chem.* 12, 836-843.
- [5] **P. Gramatica, S. Cassani, A. Sangion** (2015) PBT Assessment and Prioritization by PBT Index and Consensus Modeling: Comparison of Screening Results from Structural Models, *Environ. Intern.* 77C, 25-34.
- [6] **S. Cassani and P. Gramatica** (2015) Identification of potential PBT behavior of Personal Care Products by structural approaches, *Sustainable Chem. Pharm.* 1, 19-27.
- [7] **A. Sangion and P. Gramatica** (2016) PBT assessment and prioritization of Contaminants of Emerging Concern: Pharmaceuticals *Environ. Res.* 147, 297-306.
- [8] **C.W. Yap** (2011) PaDEL-descriptor: an open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints *J Comput Chem.* 32, 1466-74.
- [9] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich** (2013) QSARINS: A new software for the development, analysis, and validation of QSAR MLR models *J. Comput. Chem.* 34, 2121–213.
- [10] **Organization for the Economic Co-operation and Development** (2007) Guidance Document on the Validation of (Q)SAR Models. [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?doclanguage=en&cote=env/jm/mono\(2007\)2](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?doclanguage=en&cote=env/jm/mono(2007)2)

Cadmium concentrations in grains of durum wheat cultivars

Marzia Vergine¹ marzia.vergine@unisalento.it, Maria Siciliano¹, Alessio Aprile¹, Erika Sabella¹, Alessandra Genga¹ and Luigi De Bellis¹

¹Dipartimento di Scienze Biologiche, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduction

The heavy metal cadmium (Cd) is a toxic metal and a nonessential element that affects negatively plant growth and development. Cd in soil is a result of its natural presence, application of phosphate fertilizers or sewage sludge to agricultural land, atmospheric deposition or rainfall.

Cd is water soluble and enters the plant partially through passive [1] but mostly through active transport systems [2] in the plasma membrane of root cells, similar to zinc (Zn) [3]. Soil properties can influence the availability of Cd for plant uptake. Durum wheat (*Triticum turgidum* L. ssp. *durum*), of course, accumulates Cd in grains when grown in Cd contaminated soils.

The Cd input results largely from trace amounts of cadmium in foodstuffs that are taken up from soils and waters. Consequently, most of the cadmium assumed by humans through the food chain comes from edible crops and cereals, and in particular from wheat.

Elevated levels of Cd in humans can cause kidney damage and renal dysfunction. Another disease associated with Cd exposure is the “Itai-Itai”, disease developed in post-menopausal Japanese women with low iron and zinc levels ingesting cadmium-contaminated rice. In addition, Cd can bind to DNA causing strand breaks and chromosome aberrations [4], which could lead to cancer-causing mutations. Since cadmium accumulation in foods represents a risk for the consumer health, the international trade organizations limit the acceptable concentration of Cd in edible crops.

Thus, it is necessary to decrease Cd accumulation in cereals aimed for food production, particularly in wheat which is one of the most frequently consumed cereals.

Here we report the result obtained from hydroponics study aimed to investigate Cd uptake and accumulation in selected cultivars of durum wheat.

2. Results and discussions

Two near-isogenic lines (*Triticum turgidum* L. ssp. *durum*) with opposite behavior in relation to cadmium low or high accumulation in kernels were used: TL 8982-H (High-Cd) and TL 8982-L (Low-Cd). Moreover, twelve commercial cultivars of durum wheat were grown in the same conditions: Creso, Svevo, Arcangelo, Strongfield, Maestrale, Cirillo, Aziziah, Parsifal, Aureo, Irìde, Cappelli, Russello. Cd treatments were set up adding 0.5 μM of Cd to hydroponic solution. Plants were grown in hydroponic conditions as described by Harris and Taylor 2013 [5]. The samples of roots and leaves were collected 50 days after germination (at the beginning of tillering stages) and the grains at maturity, in three replicates.

0.1 g of dried sample was powdered in a mortar and mineralized. Samples were transferred into a 20 ml flask and diluted to the mark with deionized water: this solution was analyzed by atomic absorption spectrophotometer with Zeeman background correction (GF-AAS, Pinnacle, PerkinElmer, USA).

The same samples were analyzed by atomic absorption (GF-AAS) to quantify the levels accumulated in roots, leaves and grains.

About the 80% of the plant Cd is located in root as already described by Harris and Taylor (2013) [5]. Moreover, no Cd content difference was found in near isogenic line Low-Cd roots and High-Cd roots.

On the contrary, differences were found in leaves and grains. In particular, Low-Cd accumulates about 0.2 $\mu\text{g/g}$ in leaves and grains, whereas High-Cd genotype accumulates 4-times higher Cd concentrations. Subsequently, in commercial cultivars the obtained data show that Aureo is the genotype with lower levels of Cd (0.18 $\mu\text{g/g}$) whereas Maestrale and Svevo accumulate Cd concentrations two-times higher. The Cd content of the other analyzed genotypes ranged between the values observed in Low and High Cd near isogenic lines.

3. Conclusions

The obtained data suggest that durum wheat accumulates the same amount of Cd in roots but they have different efficiency in Cd translocation from roots to leaves and grains. These results indicate the importance of studying Cd speciation, bioaccumulation and cycling in the environment for the management of agricultural soils and crops.

Choosing crop species or varieties with low metal transfer factors is one effective approach to reduce Cd contamination in wheat-derived foodstuffs.

References

- [1] **H. Kudo, K. Kudo, H. Amboc, M. Uemuraa, S. Kawai** (2011) Cadmium sorption to plasma membrane isolated from barley roots is impeded by copper association onto membranes. *Plant Sci* 180, 300-305.
- [2] **C.A. Grant, W.T. Buckley, L.D. Bailey, F. Selles** (1998) Cadmium accumulation in crops. *Can J Plant Sci* 78, 1-17.
- [3] **J.J. Hart, R.M. Welch, W.A. Norvell, L.A. Sullivan, L.V. Kochian** (1998) Characterization of cadmium binding, uptake, and translocation in intact seedlings of bread and durum wheat cultivars. *Plant Physiol* 116, 1413–1420.
- [4] **D. Beyersmann, S. Hechtenberg** (1997) Cadmium, gene regulation, and cellular signalling in mammalian cells. *Toxicol Appl Pharmacol* 144, 247-261.
- [5] **N. S. Harris, G. J. Taylor** (2013). Cadmium uptake and partitioning in durum wheat during grain filling. *BMC Plant Biology* 4, 1-12.

Sperimentazione in campo nell'ambito del progetto EDOC@WORK 3.0 (PON04a2_B) : risultati preliminari delle concentrazioni indoor ed outdoor di NO₂ ed SO₂ in un sito ad elevata criticità ambientale.

¹Daniela Caracciolo caracciolodaniela@libero.it,^{2,3}Pierina Ielpo, ⁴Paola Fermo, ⁴Chiara Nomellini, ²Cristina Mangia, ²Umberto Rizza, ³Vito Felice Uricchio, ¹Cosimino Malitesta

¹Università del Salento, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche ed Ambientali, Lecce, Italy

²Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Italy

³Istituto di Ricerca sulle Acque - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bari, Italy

⁴Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Milano, Milano, Italy

1. Introduzione

Obiettivo principale di EDOC@WORK3.0 (Progetto PON04a2_B PON Ricerca e Competitività 2007-2013) è stato quello di offrire una soluzione strutturata e scientificamente solida a tutta la filiera dell'educazione, dalla scuola primaria sino alla formazione professionale, sfruttando i punti di contatto tra i diversi ambiti e operando su tutta la catena del sapere mediante:

- modelli didattici e organizzativi;
- modelli per nuovi contenuti digitali multimediali e interattivi;
- modelli operativi e infrastrutture tecnologiche che perseguendo il paradigma del Cloud Computing, abilitino all'erogazione di una vasta gamma di servizi integrati rivolti a studenti, docenti, famiglie, scuola e università, formazione professionale;
- modelli operativi e tecnologie focalizzate verso la migliore fruizione dei servizi Cloud e dei contenuti digitali.

Nell'ambito di tale progetto un team selezionato di discenti costituito da laureandi e neolaureati, sotto la supervisione dei ricercatori ISAC-CNR (sede di Lecce) ed in collaborazione con IRSA-CNR (sede di Bar), hanno condotto la seguente attività: "Esperienza sperimentale condotta nel settore ambientale a Taranto - ampliamento della funzione cognitiva della conoscenza", durante la quale è stato pianificato e condotto un monitoraggio indoor ed outdoor di NO₂ ed SO₂ al fine di indagare le concentrazioni ambientali di tali inquinanti in un'area ad elevata criticità ambientale, ovvero la città di Taranto. Le criticità ambientali di Taranto e dei suoi mari sono legate alla progressiva industrializzazione che ha visto la realizzazione di un Arsenale Militare, di un Idroscalo e di Cantieri Navali, oltre che di un importante polo siderurgico, a partire dal 1965, di un impianto petrolchimico ed un cementificio. A tali attività di tipo industriali si sommano le fonti d'inquinamento urbano, quali traffico veicolare, riscaldamento e scarichi civili ed artigianali.

2. Campionamento ed analisi

Nell'ambito dell'attività di sperimentazione prevista dal progetto, sono stati individuati nove siti di campionamento e per ciascuno di essi è stato predisposto un campionamento passivo indoor e uno outdoor. In due abitazioni private sono stati utilizzati due campionatori indoor, posti rispettivamente uno in cucina ed un altro in soggiorno, al fine di meglio discriminare il contributo, agli inquinanti indagati, di sorgenti indoor quali la cottura dei cibi. Per ciascun sito di campionamento sono stati raccolti complessivamente 6 campioni indoor e 6 outdoor, mentre nelle abitazioni con 2 campionamenti indoor sono stati raccolti 12 campioni indoor e 6 outdoor. I campionamenti, condotti contemporaneamente in tutti i siti, hanno avuto durata dal 2 al 24 Novembre 2015 per tutti i siti tranne due per i quali il campionamento è durato fino al 2 Dicembre 2015. Sono stati raccolti in totale 132 campioni (cartucce), di cui 74 campioni indoor e 58 outdoor. Sono stati utilizzati campionatori Radiello per NO₂ ed SO₂ (codice I66). In essi biossido di azoto (NO₂) e biossido di zolfo (SO₂) sono chemiadsorbiti dalla trietanolammina (TEA) sotto forma di ioni, rispettivamente, nitrito, solfito e solfato. Tali ioni sono stati dosati mediante cromatografia ionica.

Scopo dell'attività di sperimentazione è stato quello di indagare i livelli di concentrazione di NO₂ ed SO₂ nei vari ambienti campionati e di individuare i rapporti degli stessi tra l'ambiente indoor ed outdoor. Verranno mostrati i risultati preliminari in alcuni dei siti investigati.

I dati di NO₂ ed SO₂ ottenuti mediante i campionatori Radiello, oltre ad essere stati interpretati in base ai parametri meteo, sono stati confrontati con i valori di NO₂ ed SO₂ misurati dalle stazioni di monitoraggio di ARPAPuglia, negli stessi periodi di campionamento e dislocate sul territorio tarantino. I trend di concentrazione al suolo di NO₂ ed SO₂ sono stati inoltre confrontati con quelli colonnari ottenuti da satellite <http://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>.

Bibliografia

Fondazione Maugeri. Determination of Nitrogen dioxide and sulfur dioxide by diffusive sampling on radiello cartridges cat. no. rad166 and ion chromatographic analysis

Treatment of asbestiform waste by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)

V. Caratta^a caratto@chimica.unige.it, C. Belfortini^b, L. Gaggero^a and M. Ferretti^b

^a Department of Earth, Environment and Life Sciences, University of Genoa, Genoa, Italy

^b Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genoa, Genoa, Italy

Introduction

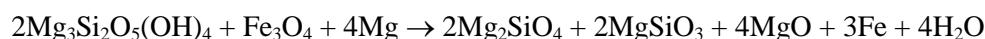
The asbestos minerals have been used for a number of applications due to their excellent physical properties that include non-flammability, high tensile strength, heat and electrical insulation, and resistance to chemical and biological attack. Following the dismissal of asbestos in industrial and civil uses, increasing amounts of fiber-bearing wastes represent a priority alert. As assessed, the exposure to asbestos has mutagenic effects inducing some asbestos related diseases, in particular malignant mesothelioma.

This type of waste will further increase as the European Parliament, in March 2013, approved a resolution (2012/2065INI) adopting a common strategy for the total elimination of the asbestos still remaining in European buildings, machinery, tubing, trains and ships by 2028.

The project LIFE12 ENV IT 000295 FIBERS “Fibers innovative burning and reuse by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)” aims at developing an innovative technique for the treatment of asbestos containing waste by implementation of prototype plants. The University of Genoa has developed an apparatus and a technique for triggering the breakdown reaction of chrysotile by means of an alumino-thermic reaction in a process of combustion synthesis well known as Self-propagating High temperature Synthesis or SHS.

Experimental technique

The reaction, based on the couple Fe₂O₃/Mg, is characterized by strong exothermicity, being even self-sustaining. Once triggered by an external heat source for a few seconds, the reaction proceeds across the volume of reagents as a combustion wave, without the need for further energetic input from outside.



$$\Delta H_r = -852,8 \text{ kJ/mol}$$

At present it has been set up a prototype working in continuous batches with a treatment capacity up to 500 g. It is composed of:

- i) an automatised horizontal feeder made of two serial pushers with mechanical screw; thanks to a dedicated software interface it was possible to test the optimal feed rate to allow a complete transformation of the waste by SHS;
- ii) an horizontal oven for pre-heating of the waste, kept at T 400-600°C depending on the type of waste and on its feed rate;
- iii) a reaction chamber provided of two large windows for inspection and recording of the process; in this prototype the reaction is triggered by an oxy-acetylene torch, occurred under Ar flow.
- iv) an underlying tank, filled with water where the burnt sample is dropped after reaction.



The experimental apparatus

The varying parameters were: Asbestos-Containing Waste (ACW) abundance (50 to 70 weight %) and different ACW massive (Eternit, linoleum) and friable asbestos. In the table were reported the operating conditions and the tested materials.

The efficiency of the SHS reaction was highlighted by the characterization of the post-combustion material under SEM-EDS and XRPD that verified the absence of fibers within the limits established by the regulations.

Conclusion

We optimized the parameters to achieve complete conversion of the asbestos to mineral grains in all the cases. The efficiency of the SHS reaction in the continuous configurations was highlighted by the characterization of the post-combustion material under SEM-EDS and XRPD that verified the absence of fibers. The SHS process in comparison with conventional thermal treatments, due to fast reaction time, low activation energy, particularly advantages the asbestos inertization and positively reflects into time and costs of the process. Finally, the product of this transformation is liable to be re-used, e.g. as abrasive, or refractory material; this represents the end of waste status and a second life as secondary raw material.

This work was carried out in the frame of LIFE12 ENV/IT/000295 FIBERS co-funded by the European Commission.

Urban mining: analisi delle riserve in uso e delle implicazioni ambientali associate al recupero di metalli essenziali nel settore energetico

[Luca Ciacci](mailto:luca.ciacci5@unibo.it)luca.ciacci5@unibo.it, Fabrizio Passarini

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Bologna, 40136, Italia
Centro di Ricerca Industriale "Energia e Ambiente", Università di Bologna, Rimini, 47920 Italia

1. Introduzione

Il progresso tecnologico ha portato numerosi vantaggi e benefici all'uomo, spesso in forma di beni materiali. Una conseguenza inattesa di questo progresso è stato l'aumento significativo in termini di quantità e di complessità dei materiali impiegati nella società moderna, al punto che quasi l'intera tavola periodica degli elementi è utilizzata in qualche modo quotidianamente, vincolando la nostra dipendenza da molti metalli che sono scarsi in natura. La continua crescita della popolazione mondiale in termini di numero di abitanti e di benessere economico solleva interrogativi e preoccupazione riguardo la futura disponibilità di risorse e materiali.

Garantire l'accesso a materie prime è di particolare interesse per paesi dipendenti da importazioni come nel caso di molti stati della Comunità Europea. Di conseguenza, la Commissione Europea ha identificato una lista di materie prime di interesse strategico (Critical Raw Materials) sulla base del rischio di disponibilità e della loro importanza economica. [1] Alla luce delle problematiche relative all'impoverimento delle riserve naturali e della scarsità di forme primarie per la maggior parte dei metalli, [2-4] il recupero e riciclo delle riserve in uso assumerà sempre più un carattere fondamentale come mezzo per assicurarsi l'accesso a risorse essenziali per l'industria europea. Il riciclo delle riserve in uso ha uno altro significativo vantaggio: evitare il consumo di grandi quantità di energia che sarebbero necessari nella produzione primaria di metalli e della relativa emissione di gas climalteranti. Tuttavia, a causa di usi dissipativi e delle inefficienze nei processi a fine vita, [5-7] il recupero e riciclo di molti metalli è attualmente limitato, così che il potenziale miglioramento delle rese di riciclo è di importante considerazione.

Un approccio comprensivo (*nexus analysis*) è applicato per stimare il potenziale con cui le materie prime seconde possono sostituire materiali vergini e il grado a cui una tale azione possa ridurre i consumi energetici e mitigare le emissioni di carbonio dall'industria metallurgica. I quattro metalli selezionati sono rame, indio, europio e neodimio. Lo studio è parte integrante del progetto "QUMEC", finanziato dalla Commissione Europea nell'ambito Marie-Sklodowska-Curie Actions-Individual Fellowship di Horizon 2020.

2. Risultati e discussione

Un modello di MFA (*Material Flow Analysis*) è applicato a ciascun metallo selezionato per determinare i potenziali attuali e futuri di riciclo, i risparmi energetici e la riduzione di emissioni di carbonio associate al riserve in uso in Europa (EU-28). I risultati preliminari attestano significativi potenziali di miglioramento per il recupero dei metalli selezionati. Il rame è uno dei maggiori metalli di importanza globale ed impiegato principalmente nella distribuzione elettrica. Le rese di recupero a fine vita sono intorno al 50-60%. Il rame ha un rischio di disponibilità (domanda-offerta) inferiore ad altri metalli, ma l'ampio uso in tecnologia e l'importanza economica associata possono essere negativamente influenzati dalla vulnerabilità dell'Europa a restrizioni legate all'offerta del metallo e dalla scarsa disponibilità di potenziali materiali sostitutivi. L'analisi approfondita di flussi e riserve di rame permetterà di indagare problematiche associate al miglioramento di un metallo recuperato con buone efficienze ma lontano da un recupero "perfetto". L'indio è un metallo geologicamente scarso, disponibile solo come sotto-prodotto di maggiori metalli (ad esempio, zinco e piombo). È un metallo fondamentale per l'industria elettronica, dove è principalmente impiegato nei display di nuova generazione. Le rese attuali di recupero sono <1%. I risultati permetteranno di analizzare le problematiche associate a processi di raccolta e trattamento a fine vita dei rifiuti. Il neodimio è una delle terre rare maggiormente impiegate nella produzione di magneti permanenti

usati per la creazione di turbine eoliche e veicoli ibridi. Le scarse efficienze di recupero a fine vita per questo metallo forniranno indicazioni a supporto di procedure di *ecodesign*, futuri sistemi energetici a bassa emissione di carbonio e di sviluppo di tecnologie di riciclo. L'eurobio è il principale componente nella produzione dei fosfori nel settore dell'illuminazione ad alta efficienza. Le rese di recupero <1% richiedono il superamento di problematiche associate ai futuri sistemi di illuminazione e *display technology*.

3. Conclusione

I metalli considerati sono componenti essenziali nel settore energetico, pertanto l'analisi permetterà di determinare le implicazioni di rame, indio, neodimio ed eurobio da una prospettiva di *nexus analysis*. In particolare, i risultati dello studio potranno essere impiegati come base per derivare (i) il potenziale impatto del riciclo sulla disponibilità futura di materie prime seconde per sistemi energetici sostenibili, e (ii) il potenziale impatto di risparmi energetici e riduzione delle emissioni di carbonio associate al riciclo dei metalli.

Bibliografia

- [1] **European Commission**, *Critical Raw Materials*. In: http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm.
- [2] **S. Northey, S. Mohr, G.M. Mudd, Z. Weng, D. Giurco** (2014) Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining. *Resour Conserv Recy*, 83: 190-201.
- [3] **M.D.M. Vieira, M.J. Goedkoop, P. Storm, M.A.J. Huijbregts** (2012) Ore Grade Decrease As Life Cycle Impact Indicator for Metal Scarcity: The Case of Copper. *Environ Sci Technol*, 46(23): 12772-12778.
- [4] **T.E. Graedel, E.M. Harper, N.T. Nassar, P. Nuss, B.K. Reck** (2015) Criticality of metals and metalloids. *PNAS*, 112: 4257-4262.
- [5] **L. Ciacci, B.K. Reck, N.T. Nassar, T.E. Graedel** (2015) Lost by Design. *Environ Sci Technol*, 49: 9443-9451.
- [6] **B.K. Reck, T.E. Graedel** (2012) Challenges in metal recycling. *Science*, 337: 690-695.
- [7] **M Reuter, A. van Schaik** (2008) Thermodynamic metrics for measuring the "sustainability" of design for recycling. *JOM*, 60(8): 39-46.

Adsorbimento di metalli pesanti su biochar: studio dell'influenza del pH

Chiara Di Felice¹ chiara.difelice2@unibo.it Maria Concetta Bruzzone⁴, Daniele Fabbri^{2,3}, Elisa Venturini¹, Lara Nobile¹, Fabrizio Passarini^{1,3}, Ivano Vassura^{1,3}

¹Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Bologna, 40146, Italy

²Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna, Bologna, 40146, Italy

³Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia Ambiente, Università di Bologna, Rimini, 47900 Italy

⁴Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino, Torino, 10121, Italy

1. Introduzione

Il biochar è il residuo solido carbonioso prodotto durante la degradazione termochimica della biomassa in un ambiente privo o con basse concentrazioni di ossigeno. Le caratteristiche chimico-fisiche di tale materiale dipendono fortemente dal tipo di biomassa utilizzata e dalle condizioni operative del processo di degradazione termica. Nonostante ciò, i differenti tipi di biochar sono accomunati da un'ampia area superficiale, a causa dell'elevata porosità, e dalla presenza di numerosi gruppi funzionali.

Grazie a queste caratteristiche, il biochar può essere impiegato in differenti campi di applicazione che includono l'ammendamento dei terreni e la rimozione di inquinanti da matrici acquose [1].

È stato dimostrato che l'adsorbimento di metalli sulla superficie del biochar è influenzato da vari parametri tra cui la concentrazione iniziale del metallo e il pH della soluzione. Una variazione del pH, infatti, può influire sia sulla speciazione del metallo che sulla carica superficiale del biochar modificandone la capacità adsorbente e, di conseguenza, l'efficacia del trattamento [2]. La maggior parte degli studi riguardanti la misura della capacità adsorbente del biochar di contaminanti presenti in matrici acquose, però, sono stati effettuati impostando i parametri iniziali del sistema senza considerare la presenza di possibili fluttuazioni delle condizioni chimico-fisiche che possono essere causate dallo stesso processo di adsorbimento.

Scopo di questo studio è stata la valutazione dell'influenza del pH e della concentrazione iniziale del metallo sul processo di adsorbimento per un campione di biochar, al fine di verificarne l'efficienza in differenti scenari di applicazione. Per valutare l'influenza delle due variabili sulla capacità adsorbente, è stato utilizzato un opportuno disegno sperimentale. Inoltre, durante l'intera durata dei test, si è mantenuto il valore di pH costante.

2. Risultati e discussione

Per lo studio è stato utilizzato un campione di biochar certificato derivante dalla pirolisi a 700°C di pellet di paglia di Miscanto. Come metallo pesante, invece, è stato preso in considerazione il Cd²⁺. La capacità massima di adsorbimento di Cd del biochar selezionato, misurata sperimentalmente, corrisponde a 3,24 mg/g.

Avendo come obiettivo primario la valutazione dell'influenza del pH sul processo di adsorbimento, è stata effettuata una preliminare analisi sperimentale della solubilità del metallo nell'intervallo di pH da 5 a 9, quest'ultimo valore corrisponde al pH naturale del campione di biochar in H₂O. Sulla base dei dati ottenuti è stata valutata sperimentalmente la curva di adsorbimento del Cd²⁺: le concentrazioni iniziali sono state mantenute al di sotto di 60 mg/L per non incorrere nella precipitazione dell'idrossido e il pH del sistema è stato misurato all'inizio e alla fine del processo. Attraverso questo test è stato dimostrato che le condizioni sperimentali di pH in cui avviene l'adsorbimento variano a seconda della concentrazione di metallo scambiato, modificando a loro volta l'interazione adsorbente-adsorbato.

Per determinare l'influenza della concentrazione iniziale e del pH sul processo di adsorbimento è stato sviluppato un disegno sperimentale, che ha fornito le condizioni operative dei test da effettuare.

Nello specifico è stato utilizzando il modello Composito Centrale Circoscritto e come variabili sono state selezionate la concentrazione iniziale di Cd^{2+} (tra 0 e 30 mg/L) e il pH (tra 5 e 8,3), mentre come risposta è stata monitorata la concentrazione finale in soluzione di Cd^{2+} .

In base a quanto verificato sperimentalmente, il pH dei sistemi è stato monitorato e mantenuto costante per l'intera durata dei test.

Attraverso i dati ottenuti sono stati calcolati i coefficienti di correlazione tra le variabili e le combinazioni delle stesse con la risposta monitorata. Tali coefficienti hanno dimostrato che la correlazione tra la concentrazione iniziale e quella finale sia di tipo lineare: un aumento della concentrazione iniziale del metallo in soluzione causa un aumento dell'adsorbimento. La correlazione tra il pH e la capacità adsorbente, invece, è inversamente proporzionale e di tipo non lineare. Ciò è riscontrato dalla presenza di un minimo di adsorbimento attorno a pH 6-6,5 e da un successivo aumento della capacità adsorbente al diminuire della concentrazione di ioni H^+ all'interno del sistema. A pH 8,3 si è riscontrata la massima efficienza di rimozione, pari al 40%.

3. Conclusione

Lo studio ha permesso di evidenziare che la variazione del pH, durante il processo di adsorbimento può influenzare il risultato finale nella determinazione della capacità adsorbente del biochar. Considerare la variazione di pH durante l'esecuzione dei test di adsorbimento risulta fondamentale sia per ottenere risultati coerenti con gli equilibri di solubilità dei metalli impiegati sia per avere una migliore comprensione del processo.

Sulla base di quanto ottenuto, i test di adsorbimento dovrebbero essere effettuati mantenendo costante il pH, e dovrebbero riportare l'efficienza di adsorbimento sulla base del pH di sperimentazione. L'applicazione della tecnica del disegno sperimentale è risultata efficace, in quanto permette di ottenere una superficie di risposta, consentendo così di conoscere l'effettiva capacità adsorbente in distinti scenari di applicazione.

Bibliografia

[1] A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. H. S. Kambo, A. Dutta. 45, 2015, Renewable and Sustainable Energy Reviews, pp.369-378.

[2] Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang. 125, 2015, Chemosphere, pp.70-85.

Studio della validità e degli aspetti critici degli indici di stabilità termica del biochar prodotto da diverse biomasse

Ivano Vassura^{1,3}, ivano.vassura@unibo.it, Roberto Conti², Laura Ferroni¹, Daniele Fabbri^{1,2}

¹Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia e Ambiente, Università di Bologna, Italy

²Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, Italy

³Dipartimento di Chimica Industriale "T. Montanari", Università di Bologna, Italy

1. Introduzione

Per aumentare l'attrattiva del processo termochimico nella conversione energetica delle biomasse, il biochar, che è il sottoprodotto di pirolisi, deve essere economicamente valorizzato. Per una sostenibilità economica e ambientale vi sono diverse possibili applicazioni del biochar ampiamente documentate: ammendante e fertilizzante, sink di carbonio o materiale filtrante / adsorbente.

L'uso del biochar però non può prescindere dalla profonda conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche e dal comportamento nell'ambiente di questo materiale[1].

Molti autori hanno studiato le caratteristiche del biochar prodotto in diverse condizioni di temperature di pirolisi e da diverse tipologie di biomasse [2-4]. Il biochar è spesso caratterizzato dalla presenza di frazioni termicamente labili data l'incompleta carbonizzazione della biomassa. Questa frazione costituisce la componente meno stabile del biochar ed è costituita da eteroatomi e gruppi funzionali che contribuiscono alla reattività di questo materiale [5]. Per questo motivo la frazione labile è stata oggetto di numerosi studi di caratterizzazione sia con tecnica termogravimetrica (TGA) che in pirolisi analitica (Py-GC-MS).

Lo scopo di questo studio è quello di caratterizzare il biochar proveniente da paglia di mais ottenuta a diverse condizioni di pirolisi e il biochar di diverse biomasse pirolizzate alle stesse condizioni al fine di determinare sia gli effetti delle condizioni pirolitiche che del materiale di partenza sulla stabilità termica derivante dall'analisi in TGA e Py-GC-MS.

2. Risultati e discussione

Complessivamente è stato caratterizzato un set di 20 biocharproveniente da differenti feedstock pirolizzati usando lo stesso reattore a letto fisso. Sono stati selezionati: legni duri, legni morbidi e materiale erbaceo (pino, corteccia di pino, paglia di mais, miscanto, pioppo, panico vergato); microalghe (*Desmodesmus communis*, spirulina); rifiuti e residui industriali (pollina, lettiera di funghi, sansa di olive). La caratterizzazione chimica è stata effettuata tramite analisi elementare (C,H,N,O,S), analisi immediata TGA(carbonio fisso, ceneri e composti volatili)e pirolisi analitica (molecole organiche originate dalla decomposizione termica della componente volatile del biochar). La componente volatile (VM) determinata su biochar di paglia di mais derivante da una termosequenza (T°: 450-700C°, tempo 1-20 minuti) ha mostrato una forte correlazione con il rapporto H/C. Le rese pirolitiche ottenute dall'analisi Py-GC-MS mostrano una buona correlazione con le VM ottenute dall'analisi termogravimetrica. Il rapporto molecolaretoluene/naftalene si dimostra utile al fine di valutare l'indice di carbonizzazione del biochar proveniente da biomasse lignocellulosiche, ma può anche indicare la presenza di proteine nel substrato originale (alghe, pollina). Il rapporto metilnaftalene/naftalene è un indice della stabilità termica del biochar meno influenzato dalla composizione del substrato iniziale.

Alcuni marker contenenti S (2-metiltofene, benzotiofene) o N (indolo) sono caratteristici solo di alcune biomasse d'origine, fornendo uno strumento utile diagnostico della biomassa utilizzata nella pirolisi. Il rapporto indolo/metilnaftalene è correlato con il contenuto di N.

3. Conclusione

Questo studio conferma che l'analisi elementare (rapportoH/C), molecolare (rese di pirolisi e rapporto di molecole tramite Py-GC-MS) e fisica (VM da TGA) forniscono un consistente set di

dati per valutare la stabilità termica di un biochar in correlazione al grado di carbonizzazione. Inoltre la caratterizzazione molecolare in Py-GC-MS è potenzialmente applicabile al riconoscimento delle biomasse utilizzate per la produzione dei biochar.

Infine l'analisi TGA può fornire informazioni utili previsionali sulle rese di pirolisi nel reattore pirolitico.

Bibliografia

[1] Lehmann J., Rilling M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., Crowley D., (2011), Biochar effects on soil biota-A review, *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812-1836.

[2] Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C., (1996) Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* 75, 987-998.

[3] Yuan, Jin-Hua, Ren-Kou Xu, and Hong Zhang. (2011), The forms of alkalis in the biochar

[4] Enders A., Hanley K., Withman T., Joseph S., Lehmann J., (2012), Characterization of biochars

[5] Amonette, J. E., Joseph, S. (2009). Characteristics of biochar: Microchemical properties.

Biochar for environmental management: Science and technology, 33.

Emissioni odorigene diffuse:determinazione di solfuro di idrogeno nei radiello mediante plasma accoppiato induttivamente - spettrometria di massa

Nunzia Diaferian.diaferia@arpa.puglia.it, Francesco Natali, Donatella Chionna, Serafina Cotrone, Filippo Sturdà, Antonella Romano, Roberto Bucci.

ARPA Puglia, Unità Operativa Chimica delle Acque, Dipartimento di Lecce, Lecce 73100, Puglia, Italia

1. Introduzione

Le recenti norme comunitarie e nazionali sottolineano la necessità e l'importanza nel procedere alla valutazione delle emissioni diffuse dalle discariche. Il monitoraggio per la determinazione delle sostanze odorigene nell'aria viene effettuato attraverso campionatori diffusivi 'radiello'. Il solfuro di idrogeno, oltre a presentare una tossicità acuta per inalazione (H330), è responsabile di cattivi odori a causa della sua bassa soglia olfattiva (4×10^{-4} ppm, ovvero 6×10^{-4} mg/m³ in condizioni standard); di qui la necessità di rivelarne la presenza a basse concentrazioni.

Il gas è chemiadsorbito dall'acetato di zinco di cui è impregnato il radiello e il solfuro di zinco che si viene a formare è estratto con acqua; il metodo standard di riferimento attualmente in uso prevede la determinazione del solfuro per via spettrofotometrica previa reazione di complessazione (APHA Standard Methods ed. 21th 2005, 4500-S2-D 'Methylene blue method').

Un'alternativa alla spettrofotometria, o ad altre tecniche propostene negli ultimi anni (titrimetria, amperometria, cromatografia ionica, ICP-AES [1]), è rappresentata dall'ICP – MS [2].

2. Risultati e discussione

E' stato implementato un nuovo metodo che prevede la determinazione dei solfuri estratti dai radiello mediante plasma accoppiato induttivamente/spettrometro di massa – ICP-MS Perkin Elmer modello Nexion 300D -

Con una pompa peristaltica il campione, con l'aggiunta on-line di uno standard interno (Yttrio 89), è introdotto nel nebulizzatore; lo spray formato si attraversa dapprima una camera ciclonica raffreddata a 2°C che condensa e porta allo scarico il solvente acquoso, poi viene condotto nella torcia dove il plasma generato atomizza e ionizza lo zolfo (S⁺). Sebbene l'isotopo più abbondante abbia massa 32, si determina l'isotopo 34 poiché non interferito dall'ossigeno (¹⁶O¹⁶O). Lo strumento acquisisce in Peak Hopping le masse 34 e 89, con un dwell time di 50 millisecondi, con 15 sweeps e 5 repliche.

Una buona qualità del bianco (acqua deionizzata) consente il raggiungimento di limiti di rilevabilità molto bassi (LOD 5 ug/L) e l'ampio intervallo di linearità di cui gode la tecnica ha consentito la validazione del metodo in un esteso campo di applicazione: 20 ug/L (limite di quantificazione, LOQ) – 50 mg/L. Sono state stimate precisione (ripetibilità stretta e intermedia) e giustezza su diversi livelli di concentrazione, e l'incertezza di misura è stata calcolata in tutto il campo con un approccio metrologico semplificato.

Il limite di quantificazione di 20 ug/L corrisponde ad una concentrazione di solfuro di idrogeno nell'aria di 7×10^{-5} mg/m³ in condizioni standard e con un tempo di esposizione dei radiello di un mese, valore, questo, accettabile poiché rappresenta circa il 10% della soglia olfattiva. Per quanto riguarda, invece, il confronto con i limiti di legge, la normativa cui si fa riferimento per le discariche oggetto di monitoraggio è la Legge della Regione Puglia n. 23 del 16 Aprile 2015 che fissa un valore di concentrazione limite per le emissioni diffuse pari a 0.2 mg/m³, circa 3000 volte superiore al LOQ dichiarato.

3. Conclusione

Il metodo messo a punto consente la determinazione di concentrazioni molto basse del solfuro di idrogeno nelle emissioni diffuse degli impianti delle discariche. Rispetto alle altre metodiche, oltre al guadagno in termini di sensibilità, esso presenta ulteriori vantaggi. E' una tecnica 'pulita': i soli reagenti che si utilizzano sono le soluzioni standard di solfuro per la costruzione della retta di

taratura e per i controlli qualità del dato, con acqua deionizzata quale diluente. Si tratta di una determinazione diretta perché il campione è introdotto nell'ICP-MS senza la necessità che i solfuri debbano reagire o complessarsi con altri reattivi per poter essere rivelati. Da non trascurare, infine, i tempi di analisi estremamente ridotti.

Bibliografia

- [1] **M.Colon, J.L.Todolì, M. Hidalgo, M. Iglesias** (2008): Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 609, 160-168.
- [2] **J.Giner Martinez-Sierra, O. Galilea San Blas, J.M. Marchante Gayon, J.I. Garcia Alonso** (2015): Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A review. *Spectrochimica Acta Part B* 108, 35 - 52

Studio del probabile impatto ambientale legato ad una discarica di rifiuti solidi urbani

*De Giorgi Lara, Leucci Giovanni. giovanni.leucci@cnr.it
Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali – CNR UOS di Lecce, Apulia, 73100, Italy*

1. Introduzione

Vengono riportati i risultati di un indagine geofisica effettuata in un'area interessata dalla presenza di una ex discarica comunale (non si indica l'area in quanto attualmente sotto inchiesta). La presenza nell'area dell'ex discarica comunale crea uno scenario dal potenziale impatto sull'ambiente assai rilevante. L'eventuale mancanza di barriere laterali e di fondo impermeabilizzate, permette al percolato di discarica di introdursi nel sottosuolo, con elevata probabilità di inquinamento della falda principale della zona. Gli effetti di tale fenomeno sono osservabili per decenni, quindi risulta evidente quale possa essere il rischio di carattere igienico-sanitario a cui sono state (ma lo sono tutt'ora) sottoposte le popolazioni residenti nei pressi della discarica. A tal proposito, basti pensare che per conformazione la zona è idonea per lo sviluppo dell'attività agricola, con conseguente utilizzo di acqua potenzialmente contaminata da sostanze potenzialmente tossiche.

Lo scenario che si può osservare lungo le strade limitrofe alla zona non è dei più incoraggianti: interi cumuli di rifiuti abbandonati fanno da cornice al paesaggio su descritto; si va dai copertoni alle batterie per auto, dai beni durevoli di varia tipologia agli scarti di lavorazione. Purtroppo si parla di aree periferiche del territorio, facilmente accessibili e scarsamente illuminate, quindi sede ideale di discariche abusive incontrollate.

2. Risultati e discussione

Il sito in esame riguarda un'area interessata, soprattutto nel passato, da attività estrattiva per la produzione di roccia calcarenitica tenace da impiegare come materiale di costruzione. Oggi le porzioni di territorio non più produttive sono state abbandonate e presentano un alto livello di degrado. Ad aggravare lo stato di salute dei luoghi è la presenza della ex discarica comunale attiva nello scorso millennio per un periodo di circa 10 anni.

Per quanto riguarda l'idrogeologia il sito è caratterizzato dalla presenza solo di una falda profonda, circolante nei calcari di base, che presentano permeabilità mista, con evidenze carsiche scarsamente sviluppate ma sufficienti a far sì che in superficie non si sia sviluppato un bacino idrografico superficiale degno di nota. Lo studio delle variazioni dei parametri fisici, come la resistività elettrica, in presenza di inquinante è stato realizzato attraverso una acquisizione 3D dei dati [1]. Il modello di distribuzione della resistività permette di individuare la presenza dell'inquinante.

È stata realizzata un'acquisizione di dati su 48 profili paralleli con distanza di 10 m l'uno dall'altro. La distanza interelettrodica è anch'essa di 10m. È stato utilizzato un dispositivo tipo dipolo-dipolo, che meglio permette di evidenziare la variazione orizzontale di resistività e quindi mettere in risalto eventuali sversamenti presenti nel sottosuolo.

La prima sezione, posta ad una profondità rispetto al piano campagna di circa 1 m, è caratterizzata dalla presenza di materiale con valori di resistività tipici delle coperture detritiche (Fig.1a). Già a tale quota si iniziano ad intravedere valori più elevati rappresentati dal colore giallo: si inizia a percepire la presenza di una struttura ad elevata resistività quale la geomembrana. Difatti ad una profondità di 8 m circa, il corpo discarica avvolto dalla membrana di impermeabilizzazione è evidenziato del tutto da un colore che va dal giallo all'arancione scuro, tonalità, questa, che rappresenta valori elevati di resistività tipici di un materiale isolante. Nel mezzo della struttura compare con tonalità verde, un valore di resistività molto più basso. Quello che si deduce è che in tal punto la geomembrana si è probabilmente lacerata, lasciando questo "buco" di resistività.

La conseguenza di tale aspetto si può notare negli strati più bassi delle sezioni di fig. 1a, dove compare un corpo dal più basso valore di resistività, rappresentato da una tonalità blu/azzurra: si tratta del percolato che fuoriesce dal corpo della discarica e va a diffondersi nel sottosuolo

adiacente. Più si scende di profondità, più la chiazza di percolato si allarga, evidenziando un fenomeno di diffusione che col passare del tempo prediligerà una precisa direzione in base a quelle che sono le caratteristiche geologiche e idrogeologiche dell'area.

Il software utilizzato ha permesso di ottenere un modello a tre dimensioni della discarica in esame e attraverso un'operazione di filtro di resistività si è potuto evidenziare la ipotetica forma delle principali strutture della ex discarica comunale (Fig. 1b).

Si è iniziato ad evidenziare quello che potrebbe essere il corpo rifiuti ospitato in discarica; è stato sufficiente isolare una superficie di iso-resistività compresa tra 107.7 e 109.9 Ωm , che rappresenta un range tipico di un materiale di isolamento del corpo discarica, come si può notare in fig. 1b. Successivamente sono stati presi in considerazione valori di resistività ancora più elevati, con lo scopo di individuare quella che potrebbe essere la forma della geomembrana residua della discarica (Fig. 1c). Dall'immagine risulta evidente la frammentazione di questa superficie di iso-resistività, che ancora una volta conferma come la mancanza di integrità della membrana di isolamento, potrebbe aver causato la fuoriuscita del percolato dalla discarica.

Infine un altro modo di visualizzazione che meglio evidenzia la probabile fuoriuscita di percolato è riportato in fig. 1d. In tale figura, si riportano due sezioni verticali (relativi a due profili 2D) e la sezione orizzontale.

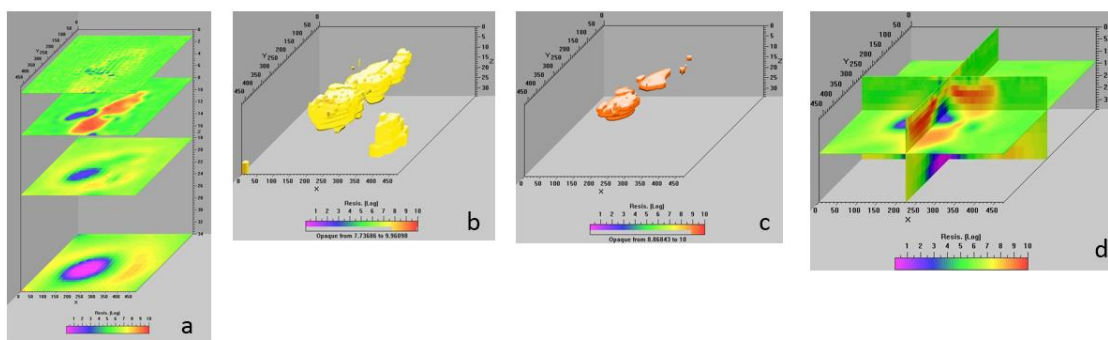


Fig. 1-a) Distribuzione della resistività a varie profondità, ottenuta dall'elaborazione dei dati; b) Superficie di iso-resistività che evidenzia il corpo della discarica; c) Superficie di iso-resistività che evidenzia la geomembrana danneggiata; d) Distribuzione della resistività su due sezioni verticali e una orizzontale

3. Conclusioni

Lo studio presentato in questo lavoro ha riguardato determinati aspetti legati alle risposte della metodologia geoelettrica applicata a problematiche relative alla presenza di discariche RSU. I risultati delle indagini geofisiche hanno evidenziato un problema comune alla maggior parte delle discariche realizzate nella seconda metà dello scorso millennio: la impermeabilizzazione. La perdita di percolato rende le acque della falda acquifera poco utilizzabili per scopi irrigui. Nel caso in studio è stata effettivamente evidenziata una pericolosa perdita di percolato.

Bibliografia

[1] **Leucci G.**, 2015. Geofisica applicata all'archeologia e ai beni culturali. Dario Flaccovio Editore – Palermo. Pp. 368

Caratterizzazione geofisica di un sito inquinato da idrocarburi

De Giorgi Lara, Leucci Giovanni. giovanni.leucci@cnr.it

Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali – CNR UOS di Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduzione

Nello studio di problematiche ambientali, legate ad esempio a situazioni di siti inquinati da idrocarburi, spesso si richiede il monitoraggio della distribuzione spaziale dell'inquinante e l'individuazione di vie preferenziali di deflusso dello stesso nel sottosuolo.

Le proprietà fisiche dei materiali costituenti il sottosuolo sono significativamente influenzate dalla presenza dell'inquinante nei pori e nelle fessure e dalle proprietà chimiche dell'inquinante stesso.

Di fatto le correlazioni esistenti tra parametri idrogeologici, quali la porosità e le proprietà fisiche di un mezzo poroso costituiscono uno strumento efficace per studiare, attraverso l'utilizzo di indagini geofisiche non invasive, la distribuzione spaziale dell'inquinante nei suoli. L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di determinare la presenza di inquinanti, la distribuzione spaziale, la quantità e quale potrebbe essere la sua migrazione in funzione del tempo. In questo lavoro viene presa in considerazione la possibilità offerta dalla metodologia geofisica denominata ERT (Electrical Resistivity Tomography) nell'individuare e mappare la presenza di idrocarburi nel sottosuolo. A questo scopo viene presentata un'applicazione di tale metodologia nei pressi di un distributore (dismesso) di carburante.

2. Risultati e discussione

L'individuazione di un inquinante nel sottosuolo viene generalmente realizzata attraverso metodi diretti (tipo il carotaggio). Questi metodi sono in grado di dare risultati notevoli con l'inconveniente, però, di essere limitati al solo punto di applicazione. L'estensione di questi metodi ad un'area più o meno grande, oltre ad un elevato costo, potrebbe provocare più danni dell'inquinante stesso. I metodi di indagine geofisica permettono una rapida analisi qualitativa delle strutture indagate e, in molti casi, sono una valida alternativa ai metodi d'investigazione diretta. Le proprietà fisiche di un mezzo, esprimibili attraverso parametri geofisici misurabili quali la resistività elettrica, la velocità di propagazione delle onde sismiche ed elettromagnetiche nel mezzo stesso, sono influenzate dalla presenza dell'inquinante. Quindi, le informazioni ottenibili con l'utilizzo della geofisica dovrebbero essere di particolare utilità per la caratterizzazione e la valutazione dell'integrità di vaste aree. In via sperimentale è stato preso in considerazione la possibile risposta, in termini di variazione dei parametri fisici coinvolti, di un sito inquinato da idrocarburi ad una eventuale indagine di tipo geofisico. Pertanto sono state realizzate indagini geofisiche in situazione controllate. I dati sono acquisiti in due diverse fasi: la prima in assenza di inquinante; la seconda subito dopo l'immissione nel sottosuolo di idrocarburo. I dati sono stati raccolti usando la disposizione elettrodica dipolo-dipolo su uno stendimento lineare di 24 elettrodi equispaziati di 0.4m. Si è ottenuto il modello di resistività del sottosuolo, dopo 5 iterazioni, mostrato in Fig. 1. Il modello di distribuzione della resistività nel sottosuolo mostra una stratigrafia quasi orizzontale, con resistività crescenti con la profondità da valori inferiori a 80Ωm, caratterizzanti lo strato superficiale da 0 a 0.5m circa di profondità, a valori vicini ai 700Ωm, caratterizzanti lo strato successivo (Fig. 1a). Nei due profili acquisiti prima e dopo l'immissione dell'inquinante (Fig. 1 a e b) non si notano differenze essenziali. Tuttavia considerando il modello di variazione, in percentuale, della resistività (Fig. c), ottenuto dalla differenza dei modelli in Fig. 1 a e b rispettivamente, si nota di fatto un'area, proprio in corrispondenza del punto di immissione, in cui l'incremento di resistività varia da 3.0 a 5.0%: tale differenza da segnalare perché è l'unica in tutta la sezione e si verifica proprio in corrispondenza del punto di immissione. Dalla sperimentazione in situazioni controllate all'applicazione in un caso reale. Per le indagini geofisiche è stata presa in considerazione la zona di un distributore di carburante dismesso nel 2000 e situato sulla superstrada Brindisi-Lecce in direzione Lecce. (Fig. 2). Allo scopo di comprendere se la zona, a distanza di 15 anni dalla chiusura del distributore, sia o meno interessata da fenomeni di inquinamento da idrocarburi sono state realizzate indagini di tipo ed geoelettrico (ERT).

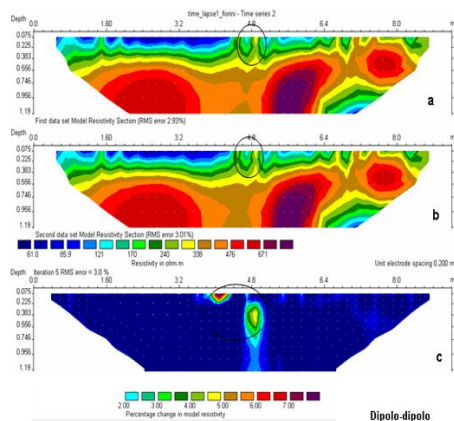


Fig. 1- Modello di distribuzione della resistività nel sottosuolo; dispositivo elettrodico dipolo-dipolo: a) senza inquinante; b) con inquinante; c) variazione, in percentuale, della resistività

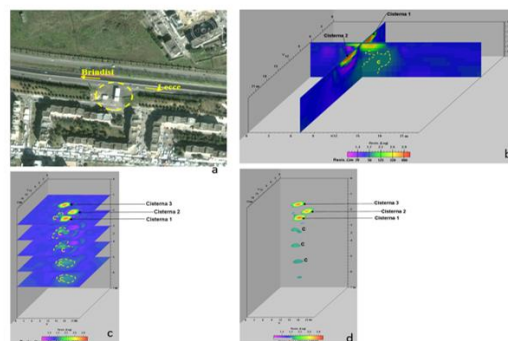


Fig. 2- a) Sito indagato con la geofisica. b) Modelli 2D di distribuzione della resistività nel sottosuolo relativi a due profili acquisiti all'interno della griglia. c) Modello 3D di variazione della resistività nel sottosuolo a varie profondità. d) Visualizzazione 3D delle anomalie di resistività maggiori di $800 \Omega m$.

Le misure 3D di resistività sono state acquisite su una griglia di dimensioni 23 m x 23 m. In Fig. 2b si riportano i risultati di alcuni profili 2D incrociati. La loro interpretazione sarà utile per meglio comprendere i risultati 3D. I modelli 2D mostrati in Fig. 2b hanno messo in evidenza la presenza di: i) due anomalie (indicato con Cisterna1 e Cisterna2) il cui tetto è posto alla profondità di circa 0.5 m, e resistività superiori a $800 \Omega \cdot m$. Tali anomalie hanno forma regolare di circa 4m di lunghezza, 4m di larghezza e si estendono fino alla profondità di 2.5m circa. La loro forma e dimensione fanno pensare alla presenza delle cisterne che contenevano il carburante; Il fatto che i valori di resistività siano bassi rispetto a quelli che ci si aspetta dalla presenza di vuoti (maggiori di $10000 \Omega \cdot m$) fa pensare che la cavità non sia vuota ma parzialmente riempita di materiale detritico umido; ii) un elettrostrato che va dalla superficie fino a 7 m circa di profondità con valori di resistività compresi tra 30 e $50 \Omega \cdot m$. Tali valori di resistività fanno pensare alla presenza dei depositi geologici tipici dell'area; iii) un'anomalia (indicata con C), il cui tetto è posto a profondità di 2.5 m circa, subito al di sotto dell'anomalia denominata Cisterna1 con resistività pari a circa $80 \Omega \cdot m$. Il fatto che i valori di resistività siano leggermente maggiori rispetto al mezzo circostante rafforza l'ipotesi di un probabile sversamento di carburante nel sottosuolo. In Fig. 2c vengono riportate le mappe di resistività che descrivono le variazioni di resistività nel sottosuolo a vari livelli di profondità. Nelle mappe di resistività risulta evidente un allineamento principale dell'anomalia di resistività (circa $80 \Omega \cdot m$) indicata con C, nelle sezioni che partono dalla profondità di 1m e arrivano alla profondità di 5.0 m circa, indicativo della presenza di inquinante compreso almeno tra queste profondità. Inoltre viene bene evidenziata la presenza di tre cisterne. Di fatto se si diminuisce la soglia, utilizzando valori di resistività maggiori di $70 \Omega \cdot m$ è possibile evidenziare la distribuzione dell'inquinante nel sottosuolo (Fig. 2d)

3. Conclusioni

Lo studio presentato in questo lavoro ha riguardato determinati aspetti legati alle risposte delle metodologie geoelettriche applicata a problematiche relative alla presenza di inquinanti (idrocarburi) nel sottosuolo. Si evidenzia la presenza di un'anomalia al di sotto della cisterna 1, con valori di resistività alti (circa $80 \Omega m$), rispetto al mezzo circostante, corrispondente a materiale inquinante. La visualizzazione 3D, attraverso le iso-superfici di resistività (che evidenzia tutte le anomalie di resistività superiore a $80 \Omega m$), ha inoltre consentito di seguire l'inquinante fino alla profondità di 5m circa. Si enfatizza che la metodologia geoelettrica può monitorare accuratamente sia le variazioni laterali che quelle verticali dei parametri geofisici coinvolti e che tali misure, se ripetute nel tempo, potrebbero aiutare a mappare ed interpretare i trasferimenti di inquinante e di conseguenza i percorsi preferenziali nel sottosuolo dell'inquinante stesso in modo quantitativo.

Determinazione dei silicati in acqua: validazione della tecnica analitica spettrofotometrica a flusso continuo

Francesco Natali¹, f.natali@arpa.puglia.it, Mariangela Spinelli¹, Nunzia Diaferia¹, Laura Carroccia¹, Maria Rosaria Vadrucci¹, Filippo Sturdà¹, Antonella Romano¹, Roberto Bucci¹
¹Arpa Puglia - DAP di Lecce, via Miglietta 2 – 73100 Lecce, Italy

1. Introduzione

Dopo l'ossigeno, il silicio è l'elemento più abbondante sulla crosta terrestre e si ritrova in molte sostanze come sabbia, minerali di quarzo, opale e sedimenti marini. Inoltre, a causa di fenomeni di dilavamento, il silicio può essere rilasciato dai minerali di cui è costituente. Ciò spiega come mai, generalmente, le acque dei fiumi sono caratterizzate da concentrazioni di silicio di qualche unità di ppm, nelle acque marine superficiali tale concentrazione risulta diluita di circa 10 volte, mentre nelle acque marine profonde, a contatto coi sedimenti, la concentrazione di silicio ritorna a crescere, raggiungendo nuovamente valori intorno ai ppm.

Il silicio in soluzione si presenta come acido orto silicico (H_4SiO_4 o $Si(OH)_4$) e più dell'80% dei silicati presenti nelle acque dei fiumi arriva al mare dove viene utilizzato da alcuni organismi, come le Diatomee, per la formazione dei loro gusci.

Determinare il contenuto dei silicati in ambienti acquatici risulta molto utile per valutare le dinamiche degli ecosistemi, visto che tale parametro risulta essere un marker dell'intrusione di acque dolci nel mare e, quindi, l'analisi dei silicati in acque di transizione o marino-costiere può essere utilizzato come primo tracciante del flusso di macronutrienti.

A conferma del ruolo importante svolto dai silicati all'interno dell'ecosistema marino, due direttive del Parlamento Europeo e del Consiglio [1] [2], indicano i silicati come parametro da misurare per valutare lo stato di corpi idrici.

In accordo con tali direttive, il nostro laboratorio analizza routinariamente dei campioni di acque superficiali, utilizzando una tecnica colorimetrica che sfrutta un flusso di aria continuo segmentato (CFA-continuous flow analysis). In tale sistema analitico, il campione è iniettato in un circuito di tubicini, per poi essere segmentato con delle bolle d'aria e reagire con un composto specifico contenente molibdeno, in ambiente acido.

Il prodotto di questa reazione (complesso silico-molibdico) è poi quantificato in continuo da un colorimetro. Questa tecnica analitica, a flusso d'aria continuo frammentato, assicura un'elevata efficienza, riduce significativamente gli errori associati alla manualità dell'operatore e ottimizza i costi analitici.

Tuttavia non esiste un metodo ufficiale per l'analisi dei Silicati in CFA e quindi, poiché è di fondamentale importanza che precisione e accuratezza del dato analitico siano valutabili per una sua corretta interpretazione, il nostro laboratorio ha prima validato e poi accreditato tale analisi dei silicati con CFA, ai sensi della norma UNI CEI EN ISO IEC 17025:2005, caratterizzando tale metodica, definendone i parametri prestazionali fondamentali quali selettività, robustezza, limite di quantificazione, intervallo di misura, linearità, precisione (ripetibilità stretta e intermedia), giustezza e incertezza di misura.

2. Risultati e discussione

L'analisi dei silicati è stata eseguita con l'analizzatore QuAAtro della Seal Analytical, caratterizzato da una pompa peristaltica per la generazione delle bolle per il flusso d'aria continuo, un termostato per garantire la temperatura di 37°C durante tutto il processo analitico ed un fotometro a doppio raggio con un filtro per la selezione della lunghezza d'onda di 820 nm alla quale avviene la misurazione in continuo dell'assorbimento del complesso silico-molibdico.

La pompa peristaltica consente anche il prelievo dei reagenti necessari che vengono poi miscelati con il campione in maniera automatizzata, garantendo un'elevata ripetibilità della prestazione analitica.

Come standard è stata utilizzata una soluzione certificata di SiO₂, riferibile allo standard NIST SRM 3150 Silicio 10 mg/mL

La stima della **Selettività** è stata verificata mediante la misurazione di 10 repliche a concentrazione di 500 µg/L di SiO₂ confrontate con altre 10 repliche, alla stessa concentrazione ma con l'aggiunta dell'interferente fosfato. Quindi si è proceduto alla verifica della accettabilità del dato effettuando t-test ed F-test.

La stima della **Robustezza** è stata verificata mediante letture di standard in diverse condizioni di lavoro (variazione di pH, salinità o di flusso). Quindi si è proceduto alla verifica della accettabilità dei dati con t-test ed F-test.

Il **Limite di quantificazione (LOQ)** è stato confermato sperimentalmente effettuando 10 ripetizioni su un campione al livello di 10 µgSiO₂/L. Si è verificata la normalità dei dati ottenuti tramite il test di Shapiro Wilk e si è controllata la presenza di dati anomali utilizzando l'algoritmo di Huber. Per concentrazioni inferiori al LOQ, il risultato dell'analisi viene espresso sul rapporto di prova come < 10 µg/L di SiO₂.

L'**Intervallo di misura** è stato definito tra 10-3000µg SiO₂/L poiché i nostri campioni reali non sono mai andati fuori tale intervallo.

L'intervallo di **Linearità** è stato verificato misurando 7 livelli di concentrazione, compreso il bianco, due repliche per ciascun livello, nel range 10÷3000 µg SiO₂/L. Per ciascuna replica si è verificato il coefficiente r >0,99, la distribuzione normale dei residui e il superamento del test di Anova per misure replicate. La funzione è risultata lineare nell'intervallo di concentrazioni analizzato e la retta può passare per l'origine.

La **Precisione** è stata studiata in condizioni di Ripetibilità stretta e in termini di scarto tipo di ripetibilità (s_r). Le prove sono state eseguite su campioni di routine di acque superficiali, scelti a diversi livelli di concentrazione, nell'intero range di applicazione. Per tutti i campioni analizzati si è verificato la rispondenza ai criteri di accettabilità stabiliti dal metodo dell'APAT- CNR-IRSA 4130 (CV= 8%).

La **Ripetibilità intermedia** è stata stimata in tutto il campo di misura ed è risultata < 15%

La stima della **Giustezza** è stata valutata stimando il recupero di spike in matrice a tre livelli di concentrazione e fissando il criterio di accettabilità entro il 15%

L'**Incertezza di misura** è stata stimata come somma di precisione e giustezza e definita come il 30% della concentrazione.

3. Conclusioni

In assenza di un metodo ufficiale per la determinazione dei silicati con colorimetria in CFA, il laboratorio ha provveduto a validare tale procedura, che è risultata avere delle caratteristiche prestazionali in grado di soddisfare i nostri scopi analitici. La qualità dei risultati ottenuti è anche confermata dalla partecipazione a circuiti di interconfronto internazionali con risultati sempre positivi.

Poiché tale tecnica è risultata accurata e, grazie alla possibilità di connettere un autocampionatore, è anche efficiente in termini di tempo e costi a carico del laboratorio, tra i prossimi obiettivi vi è la validazione della stessa tecnica per l'analisi di Nitrati, Nitriti e Ammoniaca.

[1]Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000

[2] Direttiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 17 giugno 2008

Optimization of an analytical method to identify Diuron and Isoproturon in Sea Sediments by HPLC-MSMS

*Antonio Pennetta*¹ antonio.pennetta@unisalento.it, *Daniela Fico*¹, *Giuseppe E. De Benedetto*¹, *Donatella Chionna*², *Nunzia Diaferia*², *Romina Ramingo*², *Filippo Sturdà*², *Antonella Romano*², *Roberto Bucchi*²

¹Laboratorio di Spettrometria di Massa Analitica ed Isotopica, Dipartimento di Beni Culturali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy

²Unità Operativa Semplice Chimica delle Acque, Dipartimento Provinciale di Lecce, ARPA PUGLIA, Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduction

Diuron and Isoproturon are two phenylurea herbicides (PUHs) which are used for the weeding of tree crops, wheat, barley, asparagus, flowers, levees around paddy fields and industrial areas. PUHs have been considered hazardous substances because of their high possible carcinogenic properties and biotoxicity. Moreover, the low volatility, the slow degradation and persistence in seawater contributes to bioaccumulation of these compounds in marine sediments.

The aim of this study was to optimize and fully validate an analytical method for the determination of Diuron and Isoproturon in marine sediments by HPLC-MSMS, reducing the time for sample preparation and improving accuracy. [1,2]. In particular sample drying, extraction and purification were optimized.

The samples were collected from Adriatic and Ionic Sea of Apulia (Italy), placed in 250 mL pre-cleaned amber glass bottles and kept at -20°C in the dark until analysis. Analytical standards of Diuron and Isoproturon were purchased by Sigma-Aldrich, and the chemical structures of the tested compounds are shown in Fig. 1. Acetone (ACTN), hexane (Hex), formic acid (FA), acetonitrile (ACN) were supplied by Sigma (USA). Florisil Mega Bond Elut was supplied by Varian (USA). HPLC grade water was prepared in the laboratory with a MilliQ system (Millipore, USA) and filtered on hydrophilic polypropylene 0.2 µm filter before use. All samples were analyzed by high performance liquid chromatography–triple quadrupole (HPLC-MSMS) Agilent model 6410, configured with the 1290 Infinity HPLC module, and for each molecule 2 transitions were considered.

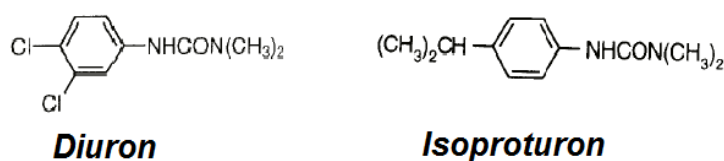


Fig. 1 – Chemical structures of two PUHs studied.

2. Results and discussion

Initially, two drying temperatures were tested for recovery, 105 °C and 40 °C for 72 h. The results clearly showed that at a temperature of 105 °C the analytes are degraded obtaining recoveries significantly lower than those obtained at 40 °C. The next step was the selection of the extraction solvents. A mixture of ACTN and Hex (1:1), and pure ACTN were compared. Specifically, 10 g of dry sediment were placed in 50 mL of solvent (ACTN or its mixture with Hex), and sonicated for 45 minutes with ice, to maintain the temperature below 40 °C in order to avoid degradation of the analytes. Then, the extract was filtered through cotton wool and anhydrous sodium sulphate. This extraction procedure was repeated twice. The total final volume (about 100 mL), was reduced to about 2 mL to the rotary evaporator, and then dried under nitrogen flow. Sample was

reconstituted with MeOH (1 mL). With this extraction procedure only ACTN permitted a recovery of about 50%. Finally, the procedure was optimized using only ACTN as organic solvent, reducing the amount of sediment (2g of sediment in 2x10 mL of ACTN), and using the centrifuge for the separation (2100 rpm for 15 minutes). The extract (about 20 mL) was reduced to the rotary evaporator (40 °C, 410mbar, 5 minutes) and reconstituted with 1 mL ACTN. Then, it was purified with Florisil Bond Elute cartridge using 8 mL of a mixture Hex/ACTN (20/80, v/v). The purification procedure was optimized and completed through on line SPE (Agilent, PLRP-S 10x2 mm). The samples (900 µL) were loaded at 2 mL/min in water and the analytes separated on a C18 ZORBAX SB-C18 column (2.1 mm x 50 mm) using a binary pump. The mobile phase consisted of formic acid (0.1 %) in MilliQ grade water (solvent A) and formic acid (0.1 %) in ACN (solvent B). Gradient elution was performed at a flow rate of 0.35 mL/min as follows: from 30 % to 65 % solvent B in 8 min, from 65 % to 100 % solvent B in 5 min, and then to 30 % solvent B.

Calibration equations, coefficients of correlation (R^2) and limit of quantification (LOQ), precision and accuracy of the two substances were calculated for method validation. The linear range was calculated on five concentration levels (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 µg/L); one level was measured in triplicate. The R^2 was greater than 0.98 for both compounds. LOQ was fixed at 0.1 µg/L level which corresponds to a LOQ of 0.05 µg/kg in samples. The precision as RSD was less than 30 % and accuracy as recovery greater than 75 % for both Diuron and Isoproturon.

Conclusions

An analytical method for the determination of Diuron and Isoproturon in marine sediments with HPLC-MSMS has been optimized. The robustness and the recovery of the developed LC separation of the two compounds were tested in relation to sample drying temperature, solvent extraction and purification method. Recoveries of more 75 % have been obtained using a drying temperature of 40 °C, ACTN as extraction solvent, followed by a purification with Florisil Bond Elute cartridge. Finally, on line SPE followed by HPLC-MSMS detection has been used, combining sensitivity, rapidity, and accuracy.

References

- [1] G. Gatidou, A. Kotrikla, N.S. Thomaidis, T.D. Lekkas (2005) Determination of the antifouling booster biocides irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography–diode array detector. *Anal. Chim. Acta.* 528, 89–99.
- [2] Method EM 29.4. California Department of Food and Agriculture. Determination of Diuron and Hexazinone in Soil by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (2000).

Zeolite and sepiolite as TiO₂ and N-doped TiO₂ supports for photocatalytic removal of pollutants from natural waters

G. Vinci¹, A. Speltini¹, F. Maraschi¹, A. Profumo¹, M. Sturini¹, V. Caratto², E. Sanguineti²,
M. Ferretti³ ferretti@chimica.unige.it

¹Department of Chemistry, University of Pavia, Pavia, Italy

²Department of Earth, Environment and Life Sciences, University of Genoa, Genoa, Italy

³Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genoa, Genoa, Italy

Introduction

Heterogeneous photocatalysis for degradation of pollutants has great potentiality for application in wastewater treatment, thus the search for efficient materials is now a hot research topic. Indeed, the current sewage treatment plants are not able to efficiently abate organic pollutants, such as drugs. Specifically, antibiotic residues in the environment and their fate are issues of increasing importance. In this context, Fluoroquinolones (FQs) antibiotics are considered major emerging pollutants, being detectable in soils, sediments and natural waters [1,2]. After administration FQs undergo only a partial metabolic transformation, therefore they are largely excreted in their pharmaceutically active form, reaching surface waters. Photodegradation, their main abiotic transformation pathway, lessens FQs concentration levels but, at the same time, promotes the formation of a number of photoproducts able to induce bacterial resistance [3] and ecotoxicity [4]. Basing on this background, it is evident that simple, efficient and sustainable methods for FQs abatement in environmental matrices are strongly needed [5].

Results and discussion

In this paper we report the preparation of TiO₂ and N-doped TiO₂ [6] and their immobilization on zeolite and sepiolite by a previously reported sol-gel preparation [5] and by a novel hydrothermal synthesis consisting of the treatment at 135°C for 3h. Samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM), surface area measurements (by BET) and diffuse reflectance (DRS). The efficiency of the catalysts (0.26 g L⁻¹) was first tested in removing the commercial dye methylene blue (MB), from aqueous solution (20 mg L⁻¹) according to ISO 10678: 2010, under simulated solar light. Then, the catalysts were tested for abatement of Ofloxacin, one of the most used human FQ. A series of experiments were carried out on natural water enriched with 10 mg L⁻¹ Ofloxacin in presence of 0.5 g L⁻¹ of each catalyst, under simulated solar light (500 W m⁻²). Degradation profiles over time were traced and the kinetic constants were calculated. TiO₂ supported on zeolite or sepiolite allowed a quantitative abatement in 15 min. Moreover, Ofloxacin photoproducts were degraded too, with lifetimes similar to that of the starting compound. Despite the narrower band gap, the slightly lower efficiency of N-doped TiO₂ compare to the undoped catalyst is reasonably due to the lower surface area of the composites; despite this, Ofloxacin degradation is however faster than direct photolysis (ca. 60 min for exhaustive abatement), suggesting that a further optimization of the synthesis could enlarge the photocatalytic activity accompanied by an enhanced light absorption.

Conclusion

The obtained results indicate that supported-TiO₂ ensures a quick and exhaustive abatement of FQ drugs in aqueous matrix under solar light. The composite materials, easily prepared in laboratory with low costs, proved to be very attractive photocatalysts compared to commercial P25 TiO₂ in view of their high surface area, good photocatalytic activity, and because their application allows to avoid the strict health regulations related to the nanoparticles use.

References

- [1] A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, A. Profumo(2010) Fluoroquinolone antibiotics in environmental waters: sample preparation and determination. *J Sep Sci*33, 1115-1131.
- [2] A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, A. Profumo, A. Albini(2011) Analytical methods for the determination of fluoroquinolones in environmental solid matrices. *Trend Anal Chem* 30, 1337-1350.
- [3] M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, L. Pretali, A. Profumo, E. Fasani, A. Albini, R. Migliavacca, E. Nucleo(2012) Photodegradation of Fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts. *Water Res*46, 5575-5582.
- [4] M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, L. Pretali, E.N. Ferri, A. Profumo (2015) Sunlight-induced degradation of fluoroquinolones in wastewater effluent: photoproducts identification and toxicity. *Chemosphere* 134, 313-318.
- [5] F. Maraschi, M. Sturini, A. Speltini, L. Pretali, A. Profumo, A. Pastorello, V. Kumar, M. Ferretti, V. Caratto (2014) TiO₂-modified zeolites for Fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration. *J Environ Chem Eng* 2, 2170-2176.
- [6] V. Caratto, L. Setti, S. Campodonico, M.M. Carnasciali, R. Botter, M. Ferretti(2012) Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method, *J Sol-gel Sci Technol* 63, 16-22.

QSAR modeling of the PBT behaviour and the Aquatic Toxicity Index of PPCPs

Paola Gramatica¹, paola.gramatica@uninsubria.it, Alessandro Sangion¹, Stefano Cassani¹, Ester Papa^{1,2}

¹Dipartimento di Scienze Teoriche e Applicate (DiSTA), Università dell'Insubria, Varese, 21100, Italy

²Laboratoire ITODYS, UMR7086, Université Paris Diderot, Paris, 75013, France

1. Introduction

Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) are essential compounds in the modern society, with undeniable benefits on human health and lifestyle. However, in the last decades the progressive increased use and abuse of PPCPs, the improper disposal, as well as the improvements in analytical methods, that lowered their limit of detection, have resulted in enhanced levels of detected residues in the environment all over world. Even if a lot is known about human toxicity, there is a lack of knowledge about the environmental fate, potential environmental hazard and ecotoxicology so that PPCPs are considered Contaminants of Emerging Concern (CEC)[1]. In this work, we propose a prioritization system based on the application and development of Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) models to profile the potential environmental hazard, intrinsic in the chemical structure. PPCPs were screened for their persistence, bioaccumulation and toxic potential (i.e. PBT behaviour) by the consensus of different QSARs (Insubria-PBT Index and US-EPA PBT Profiler) [2] to prioritize the most hazardous substances [3,4]. Additionally several ad hoc QSAR models for the prediction of the ecotoxicity to species that are representatives of different aquatic trophic levels, were developed. Moreover, Principal Component Analysis (PCA) was performed separately for pharmaceuticals and PPCPs to combine the predictions of different toxicity models. Finally, the PC1 trends, which are overall aquatic toxicity indexes (ATI) of PPCPs, were modeled by QSAR [5, 6].

2. Results and discussion

More than 1500 PPCPs were screened for their persistence, bioaccumulation and toxic potential (i.e. PBT behaviour); the screening was performed by applying the Insubria PBT Index [7], implemented in the software QSARINS [8,9], and the US-EPA PBT profiler[10]. The first is a cumulative and single index for the potential PBT behavior of chemicals, just starting from the molecular structure. It is independent from the single different thresholds for persistence, bioaccumulation and toxicity, since it returns a unique value. The latter is a freely available online tool that runs different QSAR models to predict separately Persistence, Bioaccumulation and Toxicity. The screening revealed a good agreement between models, higher than 85%. Less than the 1% of PPCPs was predicted as PBT by both methods in agreement and thus potentially hazardous for the environment.

Then ecotoxicological data were collected from online databases such as ECOTOX; a careful data filtering and curation phase was carried out to compose consistent datasets. Data were divided for species, end-point, measured effect, time of exposure and were all converted to pEC50 (mmol/l) (72h Grow rate inhibition for algae and 48h immobilization for daphnia) and pLC50 (mmol/l) (96h mortality for fish). QSARs for *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna*, *Oncorhynchus mykiss* and *Pimephales promelas* were developed starting from hundreds of molecular descriptors, by Multiple Linear Regression (MLR - Ordinary Least Squares (OLS) method), and the best modelling variables were selected by Genetic Algorithm-Variable Subset Selection.

Models were generated for Pharmaceuticals and for Personal Care Products separately. All developed models are stable, robust ($R^2 > 0.75$ and $Q^2_{loo} > 0.70$), externally validated and predictive also when they are applied to generate predictions on different splitting schemes. Particular attention was given to the structural applicability domain (AD) of all the proposed models.

Finally, the models were applied to the whole set of PPCPs and the interpolated predictions were combined by Principal Component Analysis (PCA) to investigate the toxicity of the studied pharmaceuticals on the three main aquatic trophic levels all together. This analysis revealed that all toxicity end-points are very influent in the same direction in the PC1 that can be considered as a new cumulative end-point, which we named Aquatic Toxicity Index (ATI). This new index is able to rank PPCPs according to their cumulative aquatic toxicity. Thus we modelled these new cumulative response for Pharmaceuticals and for Personal Care Products obtaining stable and predictive models for the prediction of the potential overall toxicity for the aquatic environment of the studied compounds.

3. Conclusions

In this study, we have investigated the potential environmental hazard, intrinsic in the chemical structure, of a large number PPCPs by *in silico* approaches. First we assessed the potential PBT behavior by a consensus approach of two different and independent frameworks, than we characterized the ecotoxicity of Pharmaceuticals and Personal Care Products in species at different trophic levels and for the whole aquatic ecosystem. The results are a valid help for the understanding the behavior of hundreds of PPCP ingredients, assessing their environmental impact and PBT properties, and for the reduction of experimental tests. Moreover the identification of the structural features mainly associated with the potential PBT behavior and toxicity of the prioritized PPCPs is particularly relevant to perform the rational design of new, environmentally safer, compounds. Additionally the priority lists can be used to refine procedures of input prevention and control at consumer level.

References

- [1] **K.E. Arnold, A.R. Brown, G.T. Ankley, J.P. Sumpter** (2014) Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 369, 1-11.
- [2] **P. Gramatica, S. Cassani, A. Sangion** (2015) PBT assessment and prioritization by PBT Index and consensus modeling: Comparison of screening results from structural models. *Environ. Int.* 77, 25–34.
- [3] **S. Cassani, P. Gramatica** (2015) Identification of potential PBT behavior of Personal Care Products by structural approaches, *Sustainable Chem. Pharm.* 1, 19-27.
- [4] **A. Sangion, P. Gramatica** (2016) PBT assessment and prioritization of Contaminants of Emerging Concern: Pharmaceuticals *Environ. Res.* 147, 297-306.
- [5] **P. Gramatica, S. Cassani, A. Sangion** (2016) Aquatic ecotoxicity of personal care products: QSAR models and ranking for prioritization and safer alternatives' design. *Green. Chem.* Online.
- [6] **A. Sangion, P. Gramatica** (2016), Prioritization of Pharmaceuticals of higher concern for water pollution: structural approaches for modeling and prediction of ecotoxicity. *Submitted Environ. Int.*
- [7] **E. Papa, P. Gramatica** (2010) QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure. *Green Chem.* 12, 836-843.
- [8] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich** (2013) QSARINS: A new software for the development, analysis, and validation of QSAR MLR models *J. Comput. Chem.* 34, 2121–213.
- [9] **P. Gramatica, S. Cassani, N. Chirico** (2014) QSARINS-Chem: Insubria Datasets and New QSAR/QSPR Models for Environmental Pollutants in QSARINS. *J Comput Chem* 35, 1036-1044.
- [10] **US-EPA** (2012) "PBT Profiler", <http://www.epa.gov/oppt/sf/tools/pbtprofiler.htm> (accessed Mar 30, 2015)

THE METHODOLOGICAL APPROACH TO A HEALTH IMPACT ASSESSMENT (HIA) FOR PROMOTING A SUSTAINABLE AND HEALTHY COMMUNITY IN VAL D'AGRI (BASILICATA - ITALY)

A. Demarinis Loiotile¹, G. de Gennaro¹(gianluigi.degennaro@uniba.it), S. Petraccone¹

¹*Department of Biology, University of Bari Aldo Moro, Via Orabona, 4, 70126 Bari*

Health Impact Assessment (HIA) is a practical tool, which can be used for evaluating the health impact of a proposed program, project, policy, strategy and initiative in sectors that indirectly affect health and well-being and inform decision-makers of these potential outcomes before the decision is made, supporting the identification of appropriate policy options.

HIAs:

- determine the potential effects of a proposed decision on the health of a population and the distribution of those effects within the population [1];
- consider input from stakeholders, including those impacted by the decision;
- use different types of evidence and analytical methods;
- are flexible based on available time and resources; and
- provide evidence and recommendations to decision-makers in a timely manner.

HIAs provide recommendations for maximizing the potential positive health impacts and minimizing and/or avoiding the potential negative health impacts of the decision [2].

The major steps in conducting an HIA include:

- Screening (identifying plans, projects or policies for which an HIA would be useful),
- Scoping (identifying which health effects to consider),
- Assessing risks and benefits (identifying which people may be affected and how they may be affected),
- Developing recommendations (suggesting changes to proposals to promote positive health effects or to minimize adverse health effects),
- Reporting (presenting the results to decision-makers), and
- Monitoring and evaluating (determining the effect of the HIA on the decision).

The HIA is strongly reliant on inter-sectorial collaboration, both across various sectors, but also across policymaking and practice [3].

The following 'Project for the construction of a health impact assessment in the municipalities of Grumento Nova and Viggiano in Val d'Agri' was in fact launched by a multidisciplinary research team: it has been defined and developed by the Environmental Epidemiology and disease registries Unity - Institute of Clinical Physiology, National Research Council (CNR), in collaboration with researchers from the Department of Biology of the University of Bari, the Institute for Atmospheric Sciences and Climate of the National Research Council, the Institute for the Study of Ecosystems of the CNR, the Consorzio Mario Negri Sud, and the Department of Epidemiology of the Lazio Region.

The project proposes the realization of an HIA in Val d'Agri (Basilicata – Italy); the interest for its realization in this area is due to the presence of the largest Italiangas and oil pre-treatment plant, called the "Centro Oli Val d'Agri" (COVA), which performs a first processing of the crude oil extracted from the various wells on the surrounding territory. It is located in the industrial area of Viggiano (PZ), a small village in the South of Italy and covers an area of 171 700 m² [4].

Areas characterized by intense drilling activities usually have wells close enough to each other so that the risk cannot be modelled by considering a simple point source, but rather it should be considered as different risk point sources. Since the extraction of oil is carried out in populated areas without a full risk assessment, human beings and animals that live in these areas have

inadvertently become organic supplements of chemicals released by this type of industrial activity [5,6].

The operation of oil refineries and petrochemical plants is associated with the emission of Volatile Organic Compounds (VOC), mainly deriving from production processes, from storage tanks, gas pipelines and exhausted areas [7].

An epidemiological approach capable of analysing the effects on human health in the vicinity of areas of petroleum extraction and processing is necessary in order to identify the potential risks on human health in these areas.

In this project the task of the research group of the University of Bari is to monitor conventional and non-conventional pollutants at the high spatial-temporal resolution, performed by standard and innovative methodological approaches and integrated technologies that are able to provide real time information about the emissive situation and the impacts on the territory.

The research group will conduct the following activities:

- determination of VOC by means of passive samplers and a network of PID sensors in order to achieve a smart network which allows us to obtain time profiles of these compounds and a mapping of the territory;
- determination of VOC by means of personal dosimeters;
- breath sampling of volunteers and determination of VOC for the early diagnosis and screening of chronic diseases and cancer;
- monitoring of PM10 and PM2,5 fractions and determination of Polycyclic aromatic hydrocarbon including benzo(a)pyrene, which is listed as a Group 1 carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC);
- odour monitoring both by means of electronic noses and dynamic olfactometry according to UNI EN 13725. The odour impact assessment will also be carried out by involving citizens by means of an experimental methodology for the detection and evaluation of olfactory annoyance.

References

1. J. Lehto, A. Ritsatakis, "Health Impact Assessment as a tool for inter-sectoral health policy: a discussion paper for a seminar at Gothenburg", Sweden. Brussels: ECHP, WHO. 1999.
2. <http://www.epa.gov/healthresearch/health-impact-assessments>
3. European Policy Health Impact Assessment – A Guide, ISBN 1 874038 75 9, MAY 2004 http://ec.europa.eu/health/ph_projects/2001/monitoring/fp_monitoring_2001_a6_frep_11_en.pdf
4. M. Faruolo, I. Coviello, C. Filizzola, T. Lacava, N. Pergola, and V. Tramutoli, "A satellite-based analysis of the Val d'Agri (South of Italy) Oil Center gas flaring emissions", *Nat. Hazards Earth Syst. Sci. Discuss.*, 2 (2014), 4101–4133.
5. M. Bamberger, R.E. Oswald, "Impacts of gas drilling on human and animal health", *New Solut.* 22(1):51-77(2012). doi:10.2190/NS.22.1.e.
6. M. Bamberger, R.E. Oswald, "Long-term impacts of unconventional drilling operations on human and animal health", *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 50(5):447-59 (2015). doi:10.1080/10934529.2015.992655.
7. P.D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J.G. Bartzis, P. Papagiannakopoulos, "Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery", *Atmos. Environ.* 35 (2001) 2545 –2555.

Functionalization of metal oxide nanoparticles with catecholate type ligands to improve the dispersion stability and to reduce the environmental impact

Elena Badetti¹ elena.badetti@unive.it, Andrea Brunelli¹, Alessandro Bonetto¹, Antonio Marcomini¹
¹Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice, Venice, 30100, Italy

1. Introduction

Nowadays engineered nanomaterials (ENM) are used for several applications, e.g. in cosmetics, textiles, coatings and paints. This boost in interest and diffusion have raised, at the same time, the awareness toward their release in the environment.[1,2,3] As a result, ENM physico-chemical properties, considered as key factors for understanding their environmental behavior, should be carefully investigated.[4] In this context, an appropriate surface modification and the investigation of interactions between ENM and the surrounding media (e.g. dissolution, aggregation and surface ligand adsorption) are of great importance for supporting the risk and safety assessment of these materials and for improving their characteristics.[5]

2. Results and discussion

The present study aims to provide safer-by-design TiO₂ and Fe₂O₃ nanoparticles (NP), by modifying their surface with different catecholate derivatives.[6,7] As a result of this functionalization, an improvement of the NPs suspension stability is expected.

From the combination of different analytical techniques, such as infrared spectroscopy (IR), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM) and thermo gravimetric analysis (TGA), a comprehensive characterization of these new modified ENM have been performed. Moreover, colloidal stability and surface charge of both pristine NP and modified samples dispersed both in water and organic solvents have been investigated. In detail, dynamic and electrophoretic light scattering (DLS and ELS) allowed to estimate the effect of the surface modification on the NP size distribution while the centrifugal separation analysis was used to determine the qualitative and quantitative stability of the tested nano-dispersions over time.

3. Conclusions

The catecholate type ligands, used for the functionalization of the metal oxide nanoparticles investigated in this work, were able to bind to NPs surface in a bidentate way. This easy and rapid modification of the particles showed an improvement of both ethanolic and aqueous suspensions stability. Moreover, the modification of TiO₂ and Fe₂O₃ surface with catechols bearing aldehydic or acidic moieties in their structure can allow to effectively post-functionalise the surface of these NPs through, for example, imine condensation, esterification or amidation reactions. This synthetic approach will provide a novel methodology which can improve the functional properties of these engineered materials to reduce their environmental impact.

4. References

- [1] J. R. Conway, A. S. Adeleye, J. L. Gardea-Torresdey, A. A., Keller (2015) Aggregation, dissolution and transformation of copper nanoparticles in natural waters. *Environmental Science & Technology* 49, 2749-2756.
- [2] F. Gottschalk, E. Kost, B. Nowack (2013) Engineered nanomaterials in waters and soils: A risk quantification based on probabilistic exposure and effect modeling. *Environmental Toxicology & Chemistry* 32, 1278-1287.
- [3] F. Piccinno, F. Gottschalk, S. Seeger, B. Nowack (2012) Industrial Production Quantities and Uses of Ten Engineered Nanomaterials in Europe and the World. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 1109.

- [4] **G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang** (2005) Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 5, 2-8.
- [5] **I. A. Mudunkotuwa, V. H. Grassian** (2015) Biological and environmental media control oxide nanoparticle surface composition: the roles of biological components (proteins and amino acids), inorganic oxyanions and humic acid. *Environ. Sci. Nano* 2, 429.
- [6] **T. D. Savić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, V. M. Rakić, I. A. Janković** (2014) The effect of substituents on the surface modification of anatase nanoparticles with catecholate-type ligands: a combined DFT and experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20796-20805.
- [7] **H. Basti, L. Ben Tahar, L. S. Smiri, F. Herbst, M. J. Vaulay, F. Chau, S. Ammar, S. Benderbous** (2010) Catechol derivatives-coated Fe₃O₄ and gamma-Fe₂O₃ nanoparticles as potential MRI contrast agents. *J Colloid Interface Sci.* 341, 248-254.

Acknowledgement - The authors gratefully acknowledge support from the European Union Seventh Framework Programme [FP7/2007-2013] under ECGA No. 604305 "SUN"

Characterization of pristine and modified CuO nanoparticles with a safer-by-design approach

*Alessandro Bonetto*¹ alessandro.bonetto@unive.it, *Andrea Brunelli*¹, *Elena Badetti*¹, *Antonio Marcomini*¹, *Simona Ortelli*², *Carlo Baldisserrì*², *Magda Blosi*², *Luca Viale*^{2,3}, *Anna Luisa Costa*²
¹*Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice, Venice, 30100, Italy*

²*CNR-ISTEC, Faenza, Italy*
³*MOSE-DEA, University of Trieste*

1. Introduction

Human and environmental exposure to engineered nanomaterials (ENM), extensively used in several application fields ranging from healthcare to coatings and paints, has led to concerns regarding their risk.[1] To reduce potential adverse effects of ENM, a safer-by-design approach has been already applied to properly modify ENM surface, thus improving their technical properties and reducing undesirable human health and environmental effects.[2] To reach this goal, an extensive characterization of these new modified ENM is necessary, including toxicological and ecotoxicological testing. For example, inhalation route can be of specific interest because of the ENM releases into the air.[3] In this work, previously functionalized copper oxide nanoparticles (CuO NPs) have been characterized in different media relevant to support *in vitro* and *in vivo* testing.

2. Results and discussion

Antimicrobial CuO engineered nanoparticles (NP) were modified at their surface with non-hazardous organic compounds such as sodium ascorbate or polyethylenimine. Different analytical techniques including infrared spectroscopy (IR), thermo gravimetric analysis (TGA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), have been employed to fully characterize these new materials. The behavior of the modified ENM in environmental (i.e. artificial fresh and marine waters) and biological media (i.e. phosphate buffer solution and modified Dulbecco's Modified Eagle Medium) has been investigated by dynamic and electrophoretic light scattering (DLS and ELS) and centrifugal separation analysis. Different dispersion stability has been observed depending on the capping agent used for the surface modification. Moreover, the influence of the dispersion media on the stability of different CuO NP was investigated.

3. Conclusions

The obtained results allowed to investigate the stability of the tested nano-dispersions, providing significant information useful for toxicity and ecotoxicity studies. The approach presented here can greatly support the development of the environmental and human health risk assessment of ENM, within a safer-by-design approach.

4. References

- [1] **J. R. Conway, A. S. Adeleye, J. L. Gardea-Torresdey, A. A., Keller** (2015) Aggregation, dissolution and transformation of copper nanoparticles in natural waters. *Environmental Science & Technology* 49, 2749-2756.
- [2] **I. Lynch, C. Weiss, E. Valsami-Jones** (2014) A strategy for grouping of nanomaterials based on key physico-chemical descriptors as a basis for safer-by-design NMs. *Nanotoday*, 9, 266-270. **G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang** (2005) Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 5, 2-8.
- [3] **I. Gosens, F. R. Cassee, M. Zanella, L. Manodori, A. Brunelli, A. L. Costa, B. G. H. Bokkers, W. H. de Jong, D. Brown, D. Hristozov, V. Stone** (2016) Organ burden and pulmonary

toxicity of nano-sized copper (II) oxide particles after short-term inhalation exposure, *Nanotoxicology* 2, 1-12.

Acknowledgement - The authors gratefully acknowledge support from the European Union Seventh Framework Programme [FP7/2007-2013] under ECGA No. 604305 "SUN, SUstainable Nanotechnologies" and the European Union H2020 No. 646002 "NanoFASE, Nanomaterial Fate and Speciation in the Environment"

On the stability of colloidal calcium hydroxide nanoparticles dispersions for stone conservation

Andrea Brunelli¹andrea.brunelli@unive.it, Elena Badetti¹, Gianpietro Basei¹, Alex Zabeo¹, Antonio Marcomini¹, Giulia Gheno², Renzo Ganzerla²

¹Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice, Venice 30100, Italy

²Department of Molecular Sciences and Nanosystems, University Ca' Foscari of Venice, Venice, 30100, Italy

1. Introduction

The development of highly innovative technologies for artworks restoration and preservation has provided conservators with new engineered nanomaterials (ENM) and ENM based formulations that can enhance performance and technical sustainability of art materials. In general, ENM formulations are increasingly preferred for the conservation tasks compared to the corresponding bulk materials because of their smaller size and higher specific surface area that increase ENM interaction with the material to be conserved/restored.[1] In particular, the attention has been driven toward the use of materials which are physico-chemically compatibles with the substrate to be treated. This affinity would increase the treatment durability and the long-term stability of the consolidated substrates. In this context, dispersions of calcium hydroxide nanoparticles in water and in short-chain alcohols have been largely studied to ensure the consolidation of limestones and painted surfaces. During consolidation process, atmospheric CO₂ dissolves in the calcium hydroxide solution, leading to precipitation of calcium carbonate that act as a cement, binding loose grains and/or filling cracks.[2] The aim of this work is focused on the characterization of the dispersion stability of fresh and aged commercial NanoRestore[®] Ca(OH)₂ product.

2. Results and discussion

The commercial Nanorestore[®] calcium hydroxide nanoparticles (NP) dispersion was provided by CTS (Altavilla Vicentina, Italy). This is a 2-propanol dispersion of hexagonal platelets NP, produced by homogeneous phase synthesis in aqueous solution. The investigation of the long-term stability of Ca(OH)₂ NanoRestore[®] product was performed by applying an innovative method, previously used to assess the long-term stability of TiO₂ NP and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) in artificial freshwater.[3] In detail, particle size distribution and surface charge were investigated by Dynamic and Electrophoretic Light Scattering (DLS and ELS). Furthermore, Multiwavelength Dispersion Analyzer LUMiSizer was employed to speed up the separation of Ca(OH)₂ NPs in the isopropyl alcoholic dispersion by the application of relative centrifugal forces. Fig. 1 shows representative transmission profiles at 2300 Rotation Per Minute (RPM) obtained by LUMiSizer. The variations of the transmission profiles over time and space provide information on the kinetics of the separation/sedimentation process, allowing to estimate the quantitative long-term stability (over 79 days) of Ca(OH)₂ dispersion by less than 8 hours of analysis (i.e. the time to reach the plateau). The stability of the colloidal suspension was assessed over one-year time frame and the overall results showed a different colloidal stability between the fresh and aged Ca(OH)₂ dispersions.

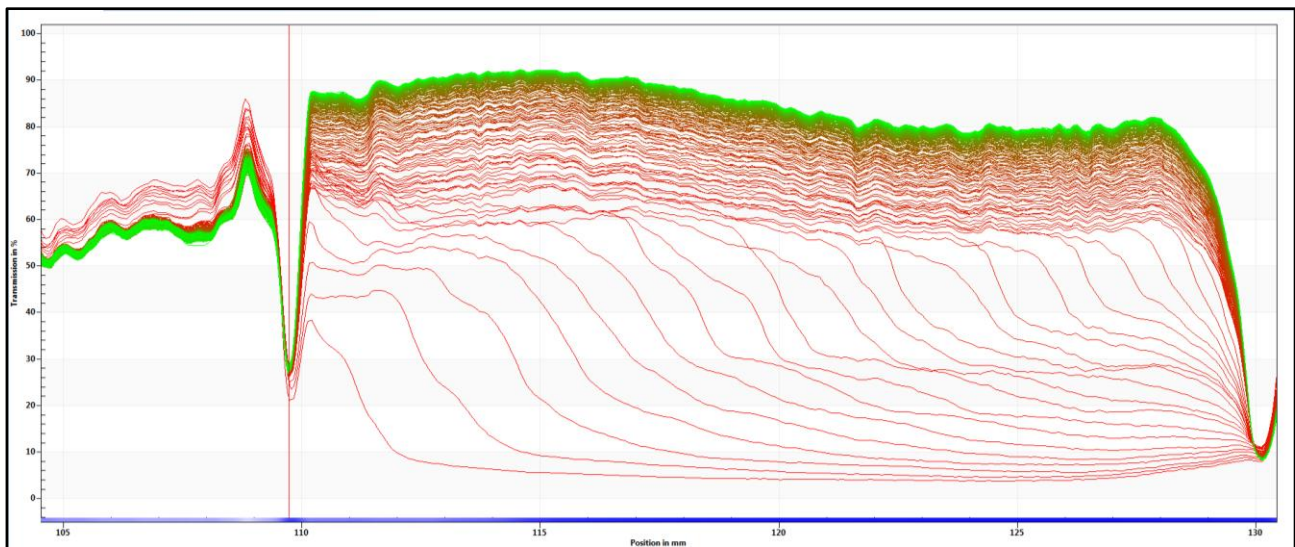


Fig. 1 – Typical transmission profiles of NanoRestore[®] Ca(OH)₂ dispersion at 2300 RPM.

3. Conclusions

An innovative method was successfully applied to investigate the long-term stability of fresh and aged NanoRestore[®] Ca(OH)₂NP dispersions used for stone conservation.

References

- [1] (a) **P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi** (2013) Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification, *Langmuir* 29, 5110-5122; (b) **R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni** (2000) A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol, *Stud Conserv* 45, 154-161; (c) **M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni** (2001) Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and applications to restoration of frescoes, *Langmuir* 17, 4251-4255; (d) **R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni** (2010) Nanoparticles for cultural heritage conservation: calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation, *Chem Eur J* 16, 9374-9382; (e) **D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni** (2013) Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials, *J Colloid Interface Sci* 392, 42-49; (f) **I. Natali, M. L. Saladino, F. Andriulo, D. Chillura Martino, E. Caponetti, E. Carretti, L. Dei** (2014) Consolidation and protection by nanolime: Recent advances for the conservation of the graffiti, *Carceri dello Steri Palermo* and of the 18th century lunettes, SS. Giuda e Simone Cloister, Corniola (Empoli) *J Cult Herit* 15, 151-158.
- [2] **C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki, E. Ruiz-Agudo** (2013) Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation, *Langmuir* 29, 11457-11470.
- [3] **A. Brunelli, A. Zabeo, E. Semenzin, D. Hristozov, A. Marcomini** (2016) Extrapolated long-term stability of titanium dioxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes in artificial freshwater, *J Nanopart Res*, 18:133.

New synthesis of Fe₃O₄-TiO₂ nanopowders for removal of organic pollutants in water

S. Villa¹, V. Caratto², F. Locardi¹, S. Alberti¹, M. Sturini³, A. Speltini³, F. Maraschi³,
F. Canepa¹, M. Ferretti¹ ferretti@chimica.unige.it

⁽¹⁾Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genoa, Genoa, 16146, Italy

⁽²⁾Department of Earth, Environment and Life Sciences, University of Genoa, Genoa, 16146, Italy

⁽³⁾Department of Chemistry, University of Pavia, Pavia, Italy

Introduction

The *green technique* photocatalysis, due to its efficiency and broad applicability, presents a relevant technological interest in the management of the environment, in particular, the abatement of toxic chemicals in wastewater treatment. For a long time, semiconductor metal oxides, such as TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, Fe₂O₃, also in form of nanoparticles (NPs), have shown to be the most promising materials in this field [1].

Among these semiconductors, TiO₂ nanoparticles have been recognized as the most suitable materials because of their excellent electronic, chemical and optical properties with high surface area to volume ratio. The main disadvantage presented by TiO₂ NPs is related to their maximum absorption in the UV region, but this can be partly solved by doping them with Fe, N, and others elements.

Results and discussion

In this work a new controlled synthetic sol gel process, based on an optimized synthesis for TiO₂ NPs [2], in which titanium isopropoxide, in presence of water, generates titanium oxide NPs encapsulating magnetite NPs, used as seeds for the germination process, has been optimized in our laboratory.

The amorphous nanoparticles obtained from this synthesis have been crystallized in the catalytic active phase by an appropriate thermal treatment. All samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), diffuse reflectance analyses and dynamic light scattering (DLS) for size measurements. Calorimetric measures confirm the crystalline state of the samples 1:500 and 1:1000, also confirmed by XRD, and the amorphous state of the other two samples, 1:2000 and TiO₂ that crystallize during the measurements at about 200 °C (Fig1).

The material consists of primary TiO₂ crystallites (anatase structure type) which form porous microspheres containing Fe₃O₄ NPs with diameters ranging from 150 to 500 nm.

The efficiency of the catalyst was tested studying the photodegradation of a commercial dye, methylene blue (MB), and on a fluoroquinolone antibiotic as representative of emerging organic contaminants (EOCs). from aqueous solution under simulated solar light.

Conclusions

Compared with commercial TiO₂ NPs (P25) the photocatalytic activity, under simulated light irradiation, of our TiO₂ NPs is enhanced with an optimal concentration of 0.1% of magnetite nanoparticles (Fig.2).

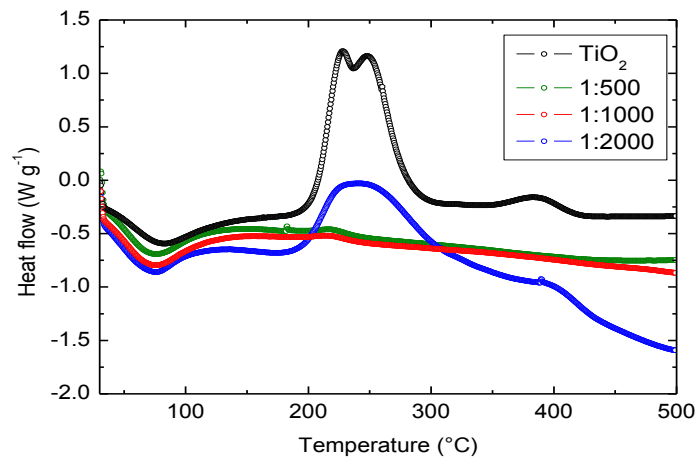


Figure 1: DSC analyses

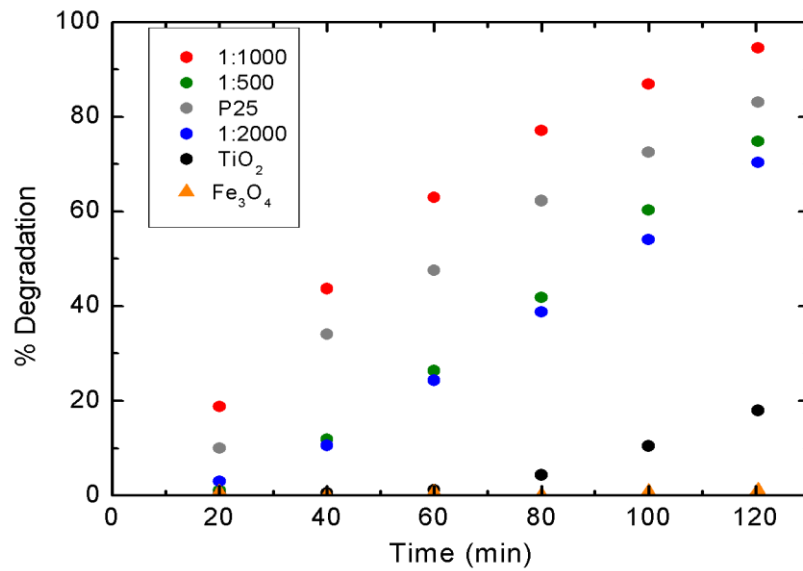


Figure2: Percentage of degradation of MB versus time

References

- [1] H.R. Pant et al., Ceram. Int. 38, 2943–2950, 2012
- [2] V. Caratto et al., J. Sol-gel Sci. Tech. 63 (1), 16-22, 2012

Le matrici xilografiche della Scuola del Libro di Urbino: un approccio scientifico per la conservazione

Maria Letizia Amadori¹, Chiara Pozzati¹, Gianpiero Adami², Nicola Macchioni³, Chiara Capretti³

¹Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, 61029 Urbino maria.amadori@uniurb.it

²Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università degli Studi di Trieste, 34127, Trieste

³IVALSA-CNR, Sesto Fiorentino, 50019, Firenze

1. Introduzione

Oggetto di questo studio è una ricca collezione di matrici xilografiche risalenti alla prima metà del '900 provenienti dalla Scuola del Libro di Urbino, importante istituzione che in quegli anni ha permesso la formazione di significative personalità nell'ambito di illustrazione, incisione artistica e grafica. Con lo scopo primario, quindi, di caratterizzare con precisione i materiali costitutivi e di conoscere la tecnica esecutiva e lo stato di conservazione è stata avviata un'articolata serie di analisi integrate, in parte non invasive e in parte invasive, prendendo in considerazione dieci matrici xilografiche (fig. 1), secondo una modalità impiegata frequentemente su tavole e stampe, ma raramente effettuata su questa tipologia di oggetti [1].

Il tema delle matrici xilografiche è scarsamente considerato sia da un punto di vista storiografico sia da un punto di vista scientifico e conservativo, ma esse sono elencate nell'Art.10 del Codice dei Beni Culturali, al comma 4c [2]. E' evidente che le matrici xilografiche (più o meno antiche) di cui siamo oggi in



Figura 1 – Matrice campione (M3)

possesso sono in numero limitato, rispetto alla quantità di stampe xilografiche. Sicuramente ciò è dovuto anche al fatto che, soprattutto in antichità, le matrici a seguito delle tirature erano in qualche maniera cancellate, se ne perdeva traccia e interesse, spesso per eliminare ogni possibilità di ulteriori tirature (il termine "biffare" indica proprio l'operazione del rovinare le matrici incise a seguito della stampa). Nonostante l'esistenza di una scheda ICCD creata per le matrici xilografiche si evidenzia una limitata attività di catalogazione [3] e di studi specifici di diagnostica e conservazione [4]. Alcuni anni fa l'Istituto Nazionale per la Grafica di Roma (ING) avviò un progetto relativo a diagnostica e problematiche di conservazione delle matrici xilografiche che per varie cause non fu mai portato a termine; maggiore attenzione è riservata al materiale calcografico (dunque alle matrici metalliche), che è quello più cospicuo.

Per quanto riguarda le dieci matrici xilografiche oggetto di studio, la campagna di diagnostica è stata progettata e condotta in modo da fornire informazioni utili circa la tipologia dei legni impiegati, gli inchiostri ancora in parte presenti sulle matrici e il materiale soprammesso.

Nello specifico, si è operato in successione con le seguenti metodologie diagnostiche: riprese radiografiche su lastra (45KeV); microscopia elettronica a scansione (SEM); microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) con microsonda EDX; spettrometria di microfluorescenza a raggi X a dispersione di energia (ED- μ XRF); spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR); spettroscopia Raman; indagini microbiologiche per verificare l'eventuale presenza di attacchi microbiologici sulle specie lignee legni mediante esami colturali.

2. Risultati e discussione

Le radiografie eseguite hanno permesso di ottenere informazioni sulla tipologia di giunzioni usate per la costruzione delle tavole e sullo stato di conservazione del legno, evidenziando fori di sfarfallamento e gallerie create dagli insetti xilofagi. Dall'osservazione al microscopio elettronico (SEM) della specie lignea, tre matrici sono risultate essere di bosso (*Buxus sempervirens* L.) altre sette appartengono alla famiglia delle "Rosacee", delle quali due sono state identificate come appartenenti alla specie sorbo (*Sorbus aucuparia* L.). Le analisi ED- μ XRF (fig. 2a) e la microanalisi EDX indicano l'uso di un inchiostro ferrogallico moderno, visto l'elevato contenuto di zinco, in particolare, e piombo. Le indagini eseguite in FTIR-ATR evidenziano la presenza di gallato di ferro riconducibile all'inchiostro e di carbone (fig. 2b). La spettroscopia Raman condotta sulla superficie delle matrici sbiancate ha indicato la presenza di idromagnesite e carbonato di calcio riconducibile a un materiale applicato dopo l'inchiostatura per tamponare l'inchiostro e riconoscere facilmente il disegno delle matrici. Infine, le indagini microbiologiche hanno permesso di evidenziare la presenza di varie spore fungine sulle matrici, visibili anche per le macchie sulle superfici.

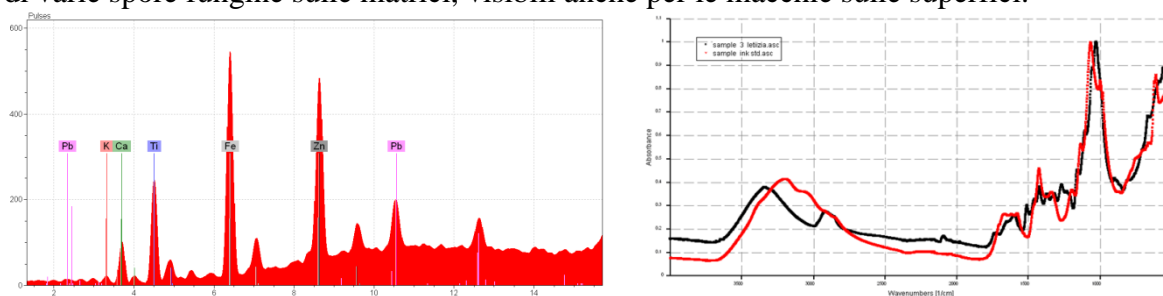


Fig. 2 – Campione di inchiostro della matrice M3: a) Spettro ED- μ XRF; b) Spettro FTIR-ATR

3. Conclusioni

La ricerca condotta ha fornito utili informazioni su questa classe di manufatti: l'identificazione dei legni è utile da un lato per gli eventuali restauri, dall'altro per conoscere le caratteristiche tecnologiche del manufatto. La presenza di inchiostro ferrogallico è riferibile ad una formulazione a base acquosa usata per le stampe, usata fino ai primi decenni del XX secolo.

Bibliografia

- [1] AA.VV. A volo d'uccello, Jacopo de' Barbari e le rappresentazioni di città nell'Europa del Rinascimento, Arsenale Editrice, Venezia, 1999.
- [2] M. Goldoni (1996) Un legno di Francesco Marcolini da Forlì e altri legni veneziani nelle collezioni della Raccolta Bertarelli, in Raccolta delle Stampe A. Bertarelli, Raccolte di Arte Applicata, "Rassegna di studi e di notizie", XIX, Anno XXII (Milano, 1995), Milano, Arti Grafiche Torri, 195-259; I legni incisi della Galleria Estense: quattro secoli di stampa nell'Italia Settentrionale, a cura della Soprintendenza per i beni artistici e storici per le provincie di Modena e Reggio Emilia, Modena, Mucchi, 1986.
- [3] G. Trassari Filippo (2003) Le matrici incise: un manufatto artistico da tutelare, in I Congresso Nazionale dell'IGIIC, a cura di Anna Veleria Jervis, Torino, Fondazione per le biotecnologie, 2003.
- [4] K. Janssens et al. (2000) Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry, "X-Ray Spectrometry", Special Issue: Special Millennium Issue on Cultural Heritage, 29, 73-91.

Il corallo nell'arte decorativa siciliana: nuove acquisizioni scientifiche sulla tecnica esecutiva

Maria Letizia Amadori¹, Antonella Casoli², Alessandra Messina¹, Mauro Sebastianelli³, Valentina Raspugli¹

¹Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, 61029 Urbino maria.amadori@uniurb.it

²Dipartimento di Chimica, Parco Area delle Scienze 17/a, 43124 Parma

⁴Responsabile per la Conservazione e il Restauro delle opere di pertinenza dell'Arcidiocesi e delle Collezioni del Museo Diocesano di Palermo, 90134 Palermo

1. Introduzione

Gli oggetti d'arte decorativa rappresentano una componente fondamentale del patrimonio culturale e sono caratterizzati da una grande varietà di tipologie, materiali costitutivi e tecniche di esecuzione, in relazione alla natura stessa dei manufatti e alla poliedrica destinazione d'uso. In Sicilia, il corallo rappresenta un materiale piuttosto diffuso e riccamente impiegato nella produzione di manufatti d'arte applicata di destinazione sia pubblica che privata, soprattutto tra il XVII e il XVIII secolo. Le maestranze di corallari della Sicilia occidentale, in particolare di area palermitana e trapanese, hanno, infatti, dato origine ad una vera e propria arte del corallo [1,2,3], con la produzione di svariati oggetti, la cui natura permette di classificarli in due categorie distinte: ad un primo gruppo appartengono gli esemplari di uso liturgico, di destinazione prevalentemente pubblica, quali ad esempio gli ostensori (fig. 1), i calici e le suppellettili sacre impiegate durante le celebrazioni, così come i paramenti e i paliotti ricamati; non meno rilevante è poi la seconda tipologia che raccoglie i manufatti di carattere privato, talvolta anche legati al culto, come i presepi polimaterici (fig. 2), le cornici e le scarabattole con scene figurate di varia natura. Per aspetti legati alla conoscenza, ancorché per scopi conservativi, si rende sempre più necessario un approfondimento degli studi di carattere multidisciplinare di questa particolare categoria di opere d'arte, così vasta, ma, al contempo, ancora poco indagata in ambito tecnico e scientifico [4]. La presente ricerca ha quindi focalizzato l'attenzione su due esemplari di manifattura siciliana rappresentativi di entrambe le categorie. Al fine di caratterizzare i materiali costitutivi e le tecniche esecutive sono state condotte delle analisi scientifiche non invasive e micro invasive mediante osservazione in luce ultravioletta; spettrometria ED-XRF; microscopia ottica a luce riflessa; microscopia elettronica a scansione e microsonda (SEM-EDS); microspettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR); gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS).



Figura 1 – Ostensorio, recto



Figura 2 – Presepe, recto

2. Risultati e discussione

Il primo manufatto preso in esame, l'ostensorio conservato presso il Museo Diocesano di Palermo ed eseguito da maestranze trapanesi nella metà del XVII secolo [3], risulta realizzato con rame dorato e decori in corallo rosso trapanese con la tecnica del *retroincastro* su una struttura portante in metallo dorato.

La seconda opera considerata è un presepe polimaterico custodito presso il Museo Interdisciplinare Regionale "Agostino Pepoli" di Trapani, anch'esso realizzato da artisti trapanesi nel XVII secolo, il quale presenta sia elementi in corallo applicati con la tecnica della *cucitura*, sia piccole statuine in corallo sorrette da anime in metallo. Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione del supporto ligneo del presepe hanno evidenziato l'uso di abete

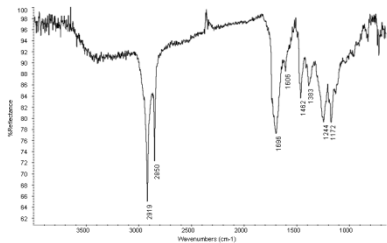


Figura 4 – Spettro μ -FTIR in ATR: resina terpenica, cera esterea.

bianco, mentre la base è in rame dorato. La preparazione pittorica è a base di gesso e colla; la cromia verde applicata sul retro (probabilmente al fine di accordare cromaticamente il supporto ligneo al resto dell'opera) è costituito da

malachite, biacca, ocre rossa e minio. Sono stati identificati diversi tipi di adesivo, utilizzato per aggrappare le parti al supporto, la cui composizione risulta essere a) una miscela di colofonia e cera d'api, b) colla animale per lo strato adesivo al centro dello stemma della cornice.

3. Conclusioni

Le indagini hanno fornito preziosi contributi scientifici sulla tecnica di lavorazione e applicazione del corallo negli oggetti d'arte decorativi di manifattura siciliana. È stato evidenziato l'uso di abete bianco per il supporto ligneo del presepe. La preparazione pittorica è a base di gesso e colla; la cromia verde applicata sul retro è costituito da malachite, biacca, ocre rossa e minio. È stata identificata la presenza di una miscela di resina colofonia e cera d'api e colla animale. Si ritiene che sia stata aggiunta polvere di marmo alla miscela di resina e cera per darle maggiore consistenza, in questo caso il composto è stato usato come inerte. L'aggiunta di gesso al legante adesivo potrebbe avere la stessa funzione del carbonato di calcio, ovvero addensare e rendere più consistente la miscela di resina e cera.

Bibliografia

- [1] **M. C. Di Natale** (2003) *Materiali preziosi dalla terra e dal mare nell'arte trapanese e della Sicilia occidentale tra il XVIII e il XIX secolo*, catalogo della mostra (Trapani, Museo Regionale "A. Pepoli", 15 febbraio - 30 settembre 2003), Palermo.
- [2] **V. P. Li Vigni, M. C. Di Natale, V. Abbate** (2013) *I grandi Capolavori del Corallo. I coralli di Trapani del XVII e XVIII secolo*, Catalogo della mostra (Catania, Fondazione Puglisi Cosentino, 3 marzo - 5 maggio 2013; Trapani, Museo Regionale "A. Pepoli", 18 maggio - 30 giugno 2013), Cinisello Balsamo (MI), Silvana Editoriale.
- [3] **E. Mentelli, B. Pinto Folicaldi** (2012) *Corredo d'altare della Santa Casa di Loreto. Relazione di restauro*, in *Sicilia Ritrovata. Arti decorative dai Musei Vaticani e dalla Santa Casa di Loreto*, a cura di M. C. Di Natale, G. Cornini, U. Utro, Edizioni Plumelia, Palermo, 133-150.
- [4] **S. Caglio, G. Poldi** (2008) *Analisi scientifiche sui manufatti di metallo e corallo: materiali e loro alterazioni*, in *Rosso Corallo. Arti preziose della Sicilia barocca*, a cura di C. Arnaldi di Balme e S. Castronovo, catalogo della mostra, Cinisello Balsamo, 60-65.

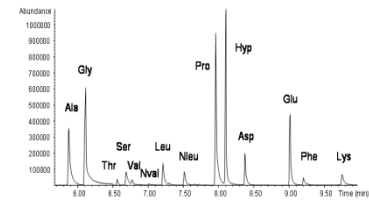


Figura 3a– Cromatogramma GC/MS: colla animale

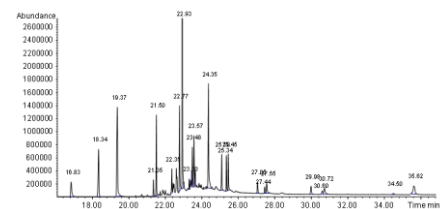


Figura 3b– Cromatogramma GC/MS: cera d'api e resina colofonia.

Bronzi dorati: studio dei meccanismi di corrosione attraverso la radiazione di sincrotrone (XPS su nanoscala)

*C. Chiavari*¹ cristina.chiavari@unibo.it, *E. Bernardi*², *L. Robbiola*³, *J. Esvan*⁴, *G. Masi*⁵, *S. Raffo*²,
*M.C. Bignozzi*⁵, *J. Avila*⁶, *M.C. Asensio*⁶, *C. Martini*⁷

¹ C.I.R.I. (Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale) Meccanica Avanzata e Materiali, Università di Bologna, Bologna (Italy)

² Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Bologna (Italy)

³ TRACES lab (CNRS UMR5608), Université de Toulouse, Toulouse (France)

⁴ Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université de Toulouse, Toulouse (France)

⁵ Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Università di Bologna, Bologna (Italy)

⁶ Synchrotron SOLEIL, Gif Sur Yvette, France

⁷ Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Bologna, Bologna (Italy)

1. Introduzione

I bronzi dorati sono affetti da severi problemi di corrosione, dovuti ai difetti presenti nello strato d'oro e al conseguente accoppiamento galvanico Cu/Au, stimolato dalla presenza di un'ampia area catodica costituita dallo strato di Au. La doratura a fuoco, applicata ad opere come la porta del Paradiso del Ghiberti (Firenze) o i cavalli di San Marco (Venezia), si basa sull'uso dell'amalgama Au-Hg. Il fenomeno corrosivo, innescato nei difetti intrinseci della doratura, porta alla crescita di prodotti all'interfaccia Au/bronzo, quindi alla rottura o allo sfogliamento dello strato di oro. Si formano all'interfaccia strati di corrosione nanostrutturati, che includono specie poco cristallizzate, con zone arricchite localmente in Sn, a seguito del fenomeno della decuprificazione.

2. Risultati e discussione

In questo lavoro, bronzi dorati a fuoco (preparati attraverso metodi antichi), sono stati caratterizzati a livello sub-micrometrico mediante tecniche basate sulla radiazione di sincrotrone. Le sezioni dei campioni dorati, prima e dopo invecchiamenti artificiali, sono state analizzate attraverso la tecnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Sono state acquisite mappe XPS, che hanno permesso di definire la distribuzione e lo stato di ossidazione dei differenti elementi, provenienti sia dalla lega che dall'ambiente.

3. Conclusione

Combinando le informazioni provenienti dalle diverse tecniche spettroscopiche e di imaging, è stata ottenuta una conoscenza più approfondita dei meccanismi di corrosione che interessano i bronzi dorati esposti all'aperto.

Il cortile della Biblioteca Marciana di Venezia: studio preliminare dei materiali costitutivi e dei loro prodotti di degrado attraverso spettroscopia Raman

G.C. Lodi¹, [L. de Ferri](mailto:L.deFerri@unive.it), lavinia.deferri@unive.it, G. Pojana¹

¹Dipartimento di Filosofia e Beni Culturali, Università di Venezia, Dorsoduro 3484/D, Calle Contarini, 30123 Venice, Italy

1. Introduzione

Diversi fattori possono influire sull'alterazione dei materiali lapidei, sia di origine antropica (prelievi, vibrazioni, lavorazioni artigianali) che di tipo ambientale (variazioni di temperatura e di umidità e risalita capillare), questi possono provocare varie forme di alterazione quali cristallizzazione, fratture, esfoliazione, polverizzazione, ecc...

Il presente studio, svolto mediante spettrofotometria Raman accoppiata a microscopia ottica, ha avuto per oggetto lo studio dei materiali costituenti (superfici lapidee e malte) presenti nelle facciate interne del cortile della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia e dei loro prodotti di degrado.

L'edificio, risalente alla prima metà del XVI sec, è stato realizzato in pietra d'Istria su progetto di Jacopo Tatti, detto il Sansovino, per ospitare la Zecca di Venezia. Nel 1900 il palazzo venne scelto come nuova sede della Biblioteca Nazionale Marciana (prima si trovava a Palazzo Ducale), e ha subito importanti interventi di restauro per adattarlo alla nuova destinazione d'uso: l'antico cortile è stato adibito a sala di lettura tramite l'installazione di una copertura, la rimozione della vera da pozzo, la stesura delle scialbature per attenuare gli originali chiaro-scuro del bugnato, la messa in posa di una nuova pavimentazione e la realizzazione di un impianto di riscaldamento.

Queste trasformazioni hanno ovviamente indotto cambiamenti microclimatici e conseguenti variazioni dei processi di alterazione dei materiali.

2. Risultati e discussione

Le analisi spettroscopiche sono state condotte attraverso uno strumento BWTEK i-Raman portatile 785S ($\lambda=785$ nm, risoluzione spettrale 4.5 cm^{-1}) dotato di fibra ottica con interfaccia per campionamento e accoppiato ad un microscopio ottico OLYMPUS BX51 dotato di obiettivo FL-planare 40x. Gli spettri Raman hanno evidenziato la presenza di Calcite (CaCO_3) quale componente principale nei campioni di pietra d'Istria e delle malte aeree; in alcuni campioni a questa è risultata associata anche Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Gli spettri Raman hanno inoltre mostrato componenti caratteristiche delle malte idrauliche cementizie quali Quarzo (SiO_2), in qualità di inerte della malta, ed Ettringite, un silico-alluminato di calcio, la cui alterazione porta alla formazione di Thaumacite ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). L'indagine Raman ha permesso di individuare inoltre diverse fasi di alterazione delle malte, tra cui Nitrocalcite, Nitratina e Barite. [1].

Gli spettri Raman hanno evidenziato inoltre la presenza di Cerussite (PbCO_3) probabilmente dovuta alla stesura di scialbature durante gli interventi ottocenteschi e novecenteschi.

L'analisi di alcuni campioni prelevati in aree di colore nero ha mostrato un'associazione di Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Idromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), attribuibili ad un inizio di crosta nera (*soiling*) [2,3].

3. Conclusioni

E' stato possibile testare le potenzialità della tecnica non distruttiva Raman al fine di valutare lo stato di conservazione delle pareti della sala di lettura della Biblioteca Nazionale Marciana di Venezia. In particolare le misure effettuate accoppiando lo spettrofotometro Raman al microscopio ottico hanno fornito informazioni dettagliate sui materiali costituenti e sui prodotti di degrado, permettendo di fare alcune considerazioni sulle condizioni conservative del sito studiato.

L'utilizzo di una tecnica non distruttiva quale la spettrofotometria Raman permette di applicare agli stessi campioni ulteriori tecniche distruttive di tipo cristallografico che chimico al fine di confermare le ipotesi formulate sulla base di queste indagini preliminari.

Bibliografia

- [1] **A. Sarmiento, M. Maguregui, I. Martinez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, M.A. Olazàbal, L.A. Fernández, M.D. Rodríguez-Laso, A.M. Mujika, J. Gómez, J.M. Madariaga** (2008) Raman spectroscopy as a tool to diagnose the impacts of combustion and greenhouse acid gases on properties of Built Heritage. *J Raman Spectrosc* 39, 1042-1049.
- [2] **I. Martínez-Arkarazo, D.C. Smith, O. Zuloaga, M.A. Olazabal, J.M. Madariaga** (2008) Evaluation of three different mobile Raman microscopes employed to study deteriorated civil building stones. *J Raman Spectrosc* 39, 1018-1029.
- [3] **M. Pérez-Alonso, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, M.A. Olazabal, J.M. Madariaga** (2004) Analysis of bulk and inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings by portable Raman microprobe spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* 379, 42-50.

Applicazioni della Spettroscopia di Riflettanza a Fibre Ottiche (FORS) per la caratterizzazione di materiali di interesse storico-artistico

C. Cherian¹, E.S. Ferrari¹, V. Quagliani¹, [L. De Ferri¹lavinia.deferri@unive.it](mailto:lavinia.deferri@unive.it), D. Manzini², G. Pojana¹

Dipartimento di Filosofia e Beni Culturali, Università Ca' Foscari Venezia, Dorsoduro 3484/d, 30123 Venezia

²Madatec srl, Via Montegrappa, 18, 20060 Pessano con Bornago (MI)

1. Introduzione

La spettroscopia di riflettanza è una tecnica di analisi non distruttiva sempre più sfruttata nell'ambito dello studio di materiali costituenti opere d'arte o di interesse storico-artistico. La recente possibilità di operare con strumentazione portatile consente inoltre di svolgere analisi completamente non invasive, superando in questo modo il tradizionale *modus operandi* che prevede il prelievo di materiale.

Come ampiamente riportato in letteratura, questa tecnica è adatta allo studio di un'ampia varietà di substrati per l'identificazione di pigmenti, coloranti, cromofori, e per la valutazione di variazioni cromatiche legate a interventi conservativi.

In questo lavoro si riportano tre diversi casi di studio in cui la spettroscopia di riflettanza, nella sua variante a fibre ottiche (FORS) è stata applicata con successo alla caratterizzazione di ioni cromofori e coloranti organici naturali: i) campioni di vetri e tessere musive tardo romane (V sec. d.C.); ii) vaghi in pasta vitrea provenienti da due necropoli picene, datate tra la fine del IX e la metà del IV sec. a.C., e tra gli inizi dell' VIII e il III sec. a.C., rispettivamente; iii) tessuti storici datati tra il XV e il XVIII sec.

Gli spettri sono stati acquisiti tramite uno spettrofotometro FORS portatile Quest U della B&W Tek (Newark, DE USA), dotato di array lineare CCD a 2048 pixel reticolo di diffrazione che opera tra 200 e 850 nm, sorgente alogena al tungsteno con emissione tra 350 e 750 nm; un fascio di 7 fibre ottiche a Y collega sorgente e spettrofotometro a una sonda SMA 905 equipaggiata per misurazioni in geometria 45°/45°. Gli spettri sono stati misurati utilizzando uno standard metrologico certificato bianco "labsphere" in teflon quale riferimento. I dati sono stati registrati ed elaborati mediante il software proprietario BWSpec4 con tempi di acquisizione compresi tra 15 e 45 sec. per tutti i campioni.

2. Risultati e discussione

Le analisi svolte sui frammenti vitrei tardo romani e sui vaghi piceni hanno permesso di identificare i principali ioni cromofori in maniera totalmente non invasiva e non distruttiva. In particolare è stato possibile distinguere facilmente i campioni blu contenenti cobalto dai tre caratteristici massimi di assorbimento dello ione Co^{2+} posti a ca. 535, 590 e 640 nm, da quelli in cui la colorazione derivava dalla sola presenza di Cu^{2+} . L'identificazione del ferro in entrambi i suoi stati di ossidazione è risultata più problematica, in quanto i massimi tipici di assorbimento del Fe^{3+} (a 370, 440 e 480 nm) cadono in un intervallo in cui spesso gli spettri sono molto rumorosi, mentre il massimo dello ione Fe^{2+} (a circa 1100 nm) cade al di fuori dell'intervallo di misura strumentale.

Gli spettri acquisiti su due campioni di colore rosso (pezzi unici per entrambi i set di campioni) hanno dato risultati molto differenti: nel caso di una tessera musiva è stato osservato il tipico profilo a sigmoide dei rossi associato ad un picco di lieve intensità a circa 565 nm compatibile con la presenza di rame metallico, in grado di contribuire alla colorazione complessiva: ulteriori studi sono in corso per identificare altre componenti che contribuiscono al colore del reperto. Un vago di colore rosso proveniente dalla necropoli di Novilara ha invece prodotto uno spettro confrontabile con quello dell'ematite (Fe_2O_3) e questo ha permesso di formulare un'ipotesi riguardante la tecnologia produttiva sulla base di quanto riportato dagli studi di Santopadre e Verità [1] e Artioli et al. [2].

L'analisi di tessuti storici ,in cui è stata tentata una preliminare identificazione dei coloranti, è stata fortemente influenzata non solo dallo stato di conservazione dei frammenti, ma anche dalla presenza di fili metallici e dall'orientazione della trama rispetto alla sonda. Alcuni coloranti tradizionali come i tannini, la cocciniglia o l'indigotina sono stati facilmente identificati: in generale l'indigotina è risultata essere la componente blu di tutte le miscele sia viola che verdi. Nel primo caso il colorante è stato trovato in associazione sia con cocciniglia che con madder, mentre nel secondo solo con flavonoidi.

Anche nello studio dei coloranti naturali i gialli sembrano essere i colori più difficilmente identificabili, in quanto gli spettri dei flavonoidi risentono molto di fenomeni alterativi del substrato, di modifiche legate all'invecchiamento, della presenza di fili metallici, della tecnica di applicazione e del tipo di mordente utilizzato. Per i campioni in esame è stata ipotizzata la presenza di ramnina e quercitina quali agenti coloranti; altre analisi chimiche sono però necessarie per poter accertare quanto ipotizzato sulla base delle indagini finora eseguite.

3. Conclusioni

La spettroscopia di riflettanza in fibre ottiche si è dimostrata una tecnica estremamente versatile e adatta allo studio di materiali molto diversi tra loro come per i casi di studio qui presentati. Le analisi hanno permesso di identificare con certezza la presenza di ioni cromofori tipici in buona parte dei campioni archeologici e di formulare alcune ipotesi legate alla tecnologia di produzione.

Per quanto riguarda lo studio dei coloranti naturali in tessuti storici alcune sostanze sono identificabili nonostante le cattive condizioni di conservazione dei frammenti, in particolare indigotina, cocciniglia, madder e tannini.

Sono in corso ulteriori analisi sui materiali esaminati, mediante μ XRD e SEM-EDX, sui vaghi in pasta vitrea e FT-IR-ATR sui frammenti tessili, rispettivamente, a conferma dei risultati ottenuti finora.

Bibliografia

- [1] **P. Santopadre, M. Verità** Analyses of the production technologies of italian vitreous materials of the bronze age. (2000) *J Glass Stud* 42, 25-40.
- [2] **G. Artioli, I. Angelini, A. Polla** Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. (2008) *Phase Transit* 81, 233-252.

Le vernici e i trattamenti superficiali di strumenti musicali ad arco prodotti a Cremona tra il XVII e il XVIII secolo: indagini non-invasive e micro-invasive

Giacomo Fiocco^{1,2}, [Monica Gulmini¹ monica.gulmini@unito.it](mailto:monica.gulmini@unito.it), Marco Malagodi^{2,3}, Tommaso Rovetta²

¹Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Torino, 10125, Italy

²Laboratorio Arvedi di Diagnostica non Invasiva, Università di Pavia, Museo del Violino, Cremona, 26100, Italy

³Dipartimento di Musicologia e Beni Culturali, Università di Pavia, Cremona, 26100, Italy

1. Introduzione

Gli strumenti musicali storici ad arco sono da sempre considerati oggetti di grande fascino e pregio. Recentemente hanno suscitato interesse anche nella comunità scientifica, che si è dedicata in particolare modo allo studio degli aspetti estetici e funzionali della vernice^[1]. L'analista può in genere utilizzare solamente tecniche di indagine non-invasive per caratterizzare i materiali impiegati dal liutaio per trattare e rifinire il legno dello strumento. Purtroppo questo limita fortemente la possibilità di definire in modo chiaro la stratigrafia e, pertanto, di riconoscere nello specifico le tecniche impiegate dai vari liutai e/o i trattamenti subiti dallo strumento nel tempo.

Questo problema è stato affrontato in questo lavoro combinando gli esiti delle analisi condotte con tecniche non-invasive e micro-invasive su sei frammenti rimossi in fase di restauro da strumenti musicali attribuiti a cinque liutai attivi sulla scena cremonese durante il cosiddetto "Periodo d'Oro". I frammenti provengono da una viola da gamba, quattro violoncelli, un contrabbasso attribuiti rispettivamente a Nicola Amati, Andrea Guarneri, Jacob Stainer, Francesco Ruggeri detto "il Per" e Lorenzo I Guadagnini e sono stati indagati con stereomicroscopia, fotografia in luce visibile e ultravioletta, radiografia X e fluorescenza di raggi X. Inoltre, campioni prelevati da ciascun frammento sono stati preparati in sezione lucida e studiati con microscopia ottica (in luce visibile e ultravioletta) ed elettronica (SEM-EDX), mentre una porzione è stata trattata con solventi a polarità decrescentee l'estratto è stato studiato con FT-IR in modalità transflection. Le indagini hanno consentito di ricostruire le stratigrafie caratteristiche dei processi di finitura adottati da ciascun liutaio e di formulare alcune ipotesi in merito ai materiali presenti.

2. Risultati e discussione

Le stratigrafie rilevate nell'indagine hanno evidenziato una marcata variabilità tra i frammenti considerati, permettendo comunque di suddividerli in due gruppi, distinti sulla base del trattamento riservato al legno prima della verniciatura. I frammenti attribuiti a Jacob Stainer, Francesco Ruggeri e Andrea Guarneri mostrano l'applicazione di una preparazione probabilmente a base proteica (colla animale o caseina) e gesso polverizzato. In due di questi (Stainer e Ruggeri) la vernice, probabilmente colorata attraverso l'utilizzo di pigmenti inorganici a base di Fe, è stata stesa direttamente sulla preparazione proteica mentre, nel reperto ricavato dallo strumento di Guarneri, è presente una stesura colorata, realizzata con pigmenti inorganici rossi, sottostante alla vernice incolore. Gli spettri IR dei tre reperti mostrano le bande della gommalacca e indicano la probabile presenza di un olio siccativo (lino o noce)^[2].

Nel secondo gruppo di reperti, attribuiti a Nicola Amati, Stainer 1750 e Lorenzo I Guadagnini, si riscontra nel legno un trattamento meccanico e/o chimico, applicato forse con l'intenzione di ridurre la porosità del substrato e imprimere una colorazione di fondo, messo in evidenza dalla deformazione delle tracheidi più superficiali. Questo risultato è compatibile con il metodo di costruzione descritto in un documento coevo da Giovanni Battista Guadagnini (figlio di Lorenzo I), nel quale si fa riferimento all'utilizzo di soluzioni alcoliche contenenti ceneri, notoriamente basiche e in grado di alterare le strutture cellulari del legno^[3]. Sempre nel frammento attribuito a Guadagnini, più recente degli altri e risalente alla prima metà del XVIII secolo, si può osservare uno strato di preparazione di natura organica, colorato con ocra^[2], come suggeriscono i segnali di Fe che sono stati rilevati. Le vernici, applicate come strato di finitura, sono probabilmente incolori e gli

spettri IR relativi a questi reperti mostrano le bande caratteristiche della gommalacca e di un olio siccativo (lino e noce).

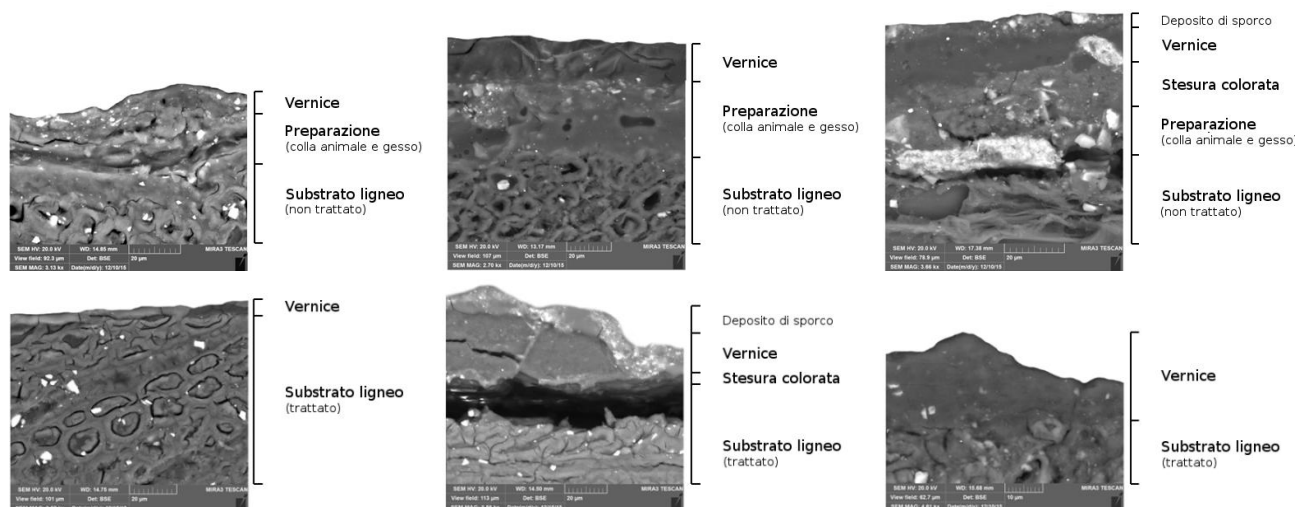


Fig. 1 – Immagini ottenute in microscopia elettronica della stratigrafia dei reperti analizzati attribuiti a Stainer, Ruggeri, Guarneri (in alto), Amati, Guadagnini e Stainer 1750 (in basso)

La somiglianza riscontrata tra le tre stratigrafie dei frammenti coevi (Stainer, Ruggeri e Guarneri), potrebbe essere un indizio dell'esistenza di un metodo diffuso e condiviso a Cremona durante la seconda metà del XVII secolo. Rimane invece discordante il confronto tra i frammenti attribuiti a Nicola Amati e quelli dei suoi tre allievi. Un'ipotesi potrebbe riguardare la lunghissima produzione di Amati, suscettibile a variazioni tecniche nel tempo. Non sono confrontabili neanche le due stratigrafie dei reperti attribuiti a Jacob Stainer. In questo caso, tuttavia, la datazione 1750 presente sul verso di uno dei due frammenti non è compatibile con il periodo produttivo di Stainer, terminato nel 1683 con la sua morte. La data riportata e la differente stratigrafia concorrono a suggerire che il frammento derivi da uno strumento costruito come replica di un originale o da un falso storico.

3. Conclusione

L'approccio multi-analitico ha permesso di identificare e caratterizzare i differenti strati di finitura. Sono state individuate due differenti preparazioni del substrato ligneo (colla animale o trattamento meccanico/chimico) e evidenziate due diverse modalità per colorare lo strumento (colorazione della vernice o applicazione di una stesura colorata sul substrato). I risultati ottenuti sono coerenti con una prima contestualizzazione storica e forniscono per la prima volta indicazioni di un *modus operandi* che ha reso tali strumenti emblemi di superiorità artistica e artigiana ancora insuperati.

Bibliografia

- [1] **J.P. Echard, B. Lavédrine** (2008) Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy. *Journal of Cultural Heritage* 9 420-429.
- [2] **B. Brandmair, P.S. Greiner** (2010) Stradivari varnish. Scientific analysis of his finishing technique on selected instruments. Himmer (Augusta).
- [3] **J. Nagyvary, R.N. Guillemette, C.H. Spiegelman** (2009) Mineral preservatives in the wood of Stradivari and Guarneri. *PLoS ONE* 4(1): e4245. doi:10.1371/journal.pone.0004245.

Analisi FTIR per l'individuazione del contenuto di ampolle in vetro rinvenute nella cappella del castello aragonese di Taranto

Mariateresa Lettieri¹ mt.lettieri@ibam.cnr.it, Maria Teresa Giannotta¹, Federico Giletti²

¹CNR – Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali, Lecce, 73100, Italy

²Archeologo, collaboratore Soprintendenza, Archeologia, Taranto, 74100, Italy

1. Introduzione

Nel 2013, nel corso di lavori di manutenzione e restauro della cappella rinascimentale dedicata a S. Leonardo ubicata all'interno del Castello Aragonese di Taranto [1-2], in una delle pareti laterali è stata portata alla luce una nicchia. All'interno di essa sono stati rinvenuti, oltre resti carboniosi di legno, due recipienti in vetro, un'ampolla chiara e un'ampolla verde, in stato frammentario e lacunoso (Fig. 1) con evidenti tracce di residui sulle superfici interne. Tali residui sono stati sottoposti ad analisi mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR).

L'attività archeologica è stata resa possibile grazie alla partecipazione integrata della Soprintendenza archeologica della Puglia e della Marina Militare Italiana, in particolare nella persona dell'Ammiraglio Ricci. Le indagini analitiche si inseriscono nelle attività del PRIN2010 (2010H8WPKL011).

Le ampolle in vetro, d'uso domestico e liturgico, sono attestate dall'iconografia medievale e dagli scavi partenti dal XIV-XV secolo. Vasellame vitreo frammentario è spesso ritrovato in nicchie ricavate nello spessore dei muri, in buche sacre sotto i pavimenti di chiese e nei riempimenti di fonti battesimali [3]. Nella gran parte dei casi si tratta di ampolle, fiale e altri oggetti del corredo liturgico la cui funzione è stata direttamente correlata al rito battesimale o alle celebrazioni rituali [4]. Le stesse fonti documentano che tutto il vasellame legato ai riti sacri, anche quello rotto e non più utilizzabile, era in qualche modo conservato all'interno degli edifici religiosi.

Dato il contesto di rinvenimento, le indagini sono state focalizzate a verificare l'utilizzo delle ampolle come contenitori di acqua, vino oppure oli sacri.

I campioni sono stati asportati dai reperti vitrei abrando la superficie di questi ultimi mediante bisturi. Sono stati prelevati 6 campioni dall'ampolla chiara e 5 dall'ampolla verde, ciascuno del peso massimo di 1 mg. Le analisi FTIR sono state condotte in trasmittanza, su pasticca di KBr. È stato utilizzato uno spettrofotometro FTIR Thermo Nicolet Nexus. Ciascuno spettro è stato acquisito nell'intervallo 4000-450 cm^{-1} , con risoluzione 4 cm^{-1} e 64 scansioni per ciascuna misura. Laddove non sono state evidenziate sostanze organiche, si è fatto ricorso ad estrazione con solventi (acetone ed esano, separatamente) e analisi dell'estratto, in trasmittanza su pasticca di KBr.

2. Risultati e discussione

Le analisi FTIR (Fig. 2) hanno evidenziato in tutti i campioni la presenza di elevate quantità di carbonati (picchi a 1420, 874 e 712 cm^{-1}), verosimilmente dovuti a depositi di polvere della pietra nella quale è scavata la nicchia di rinvenimento dei reperti. Abbondanti i silicati (segnale intorno a 1021 cm^{-1}), attribuibili al vetro. Presenti, inoltre, tracce di nitrati (picco a 1381 cm^{-1}), provenienti anch'essi da contaminazione dal sito di deposizione.

Nei campioni prelevati dai resti dell'ampolla chiara è stata rilevata la presenza di carbossilati (2922, 2850, 1740, 1574, 1558 cm^{-1}), composti organici che derivano da processi di trasformazione degli oli e dei grassi. L'alterazione può essere avvenuta nel tempo, per le particolari condizioni dell'ambiente di conservazione, e/o essere stata innescata dal contatto con sostanze presenti nel vetro. Infatti, simili prodotti di decomposizione sono noti in dipinti ad olio realizzati con tecniche pittoriche che prevedevano anche l'impiego di polvere di vetri alcalini [5]. Le più alte concentrazioni di carbossilati sono state rinvenute nei campioni prelevati dal beccuccio e dall'imboccatura. Invece, nessuna sostanza organica è stata rilevata nei residui sull'esterno dell'ampolla.

Nei residui prelevati dai resti dell'ampolla verde, mediante analisi FTIR, non sono stati identificati composti organici. Questi ultimi non sono stati rilevati neppure negli estratti con i due solventi.

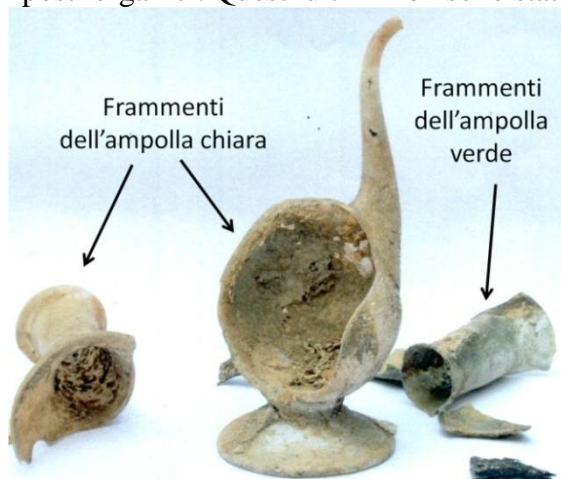


Fig. 1 – Ampolle in vetro

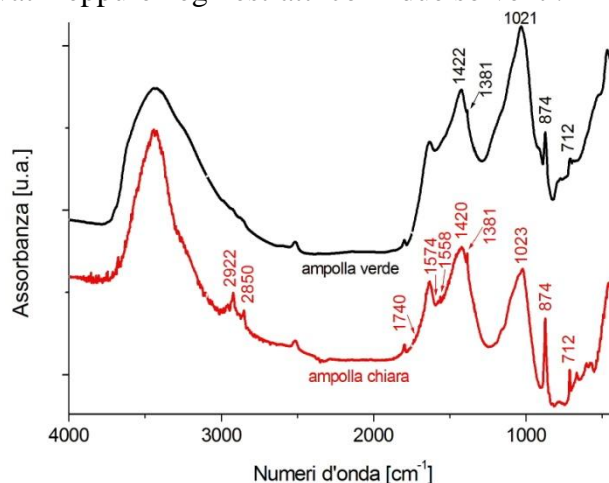


Fig. 2 – Spettri FTIR

3. Conclusione

I risultati ottenuti permettono di affermare che i residui presenti nell'ampolla chiara derivano da olio in essa conservato. L'assenza di sostanze organiche nei campioni prelevati dall'ampolla verde porta a scartare l'ipotesi che essa abbia contenuto olio o vino a favore di un probabile utilizzo come contenitore di acqua. Le ampolle oggetto di questo studio, usate come arredo cerimoniale liturgico, verosimilmente per battesimo e cresima, erano conservate in una cassetta lignea andata distrutta con il suo contenuto sacro e pertanto murata nella nicchia ricavata nella parete della cappella palatina.

Le diverse professionalità coinvolte in questa ricerca hanno operato in maniera sinergica, attraverso un approccio interdisciplinare. La conoscenza e la giusta contestualizzazione dei reperti ha permesso di selezionare le analisi chimiche da eseguire, i risultati delle quali non rimangono semplici dati analitici, ma vanno a completare le informazioni disponibili a livello archeologico contribuendo alla conoscenza, salvaguardia e valorizzazione degli oggetti d'arredo rinvenuti, della cappella e del castello.

Bibliografia

- [1] **F. Giletti** (2013) Ricerche archeologiche all'interno del Castello Aragonese di Taranto. Note preliminari. *Thiasos*, vol. 2.1, 19-37.
- [2] **F. Ricci** (2012) Francesco di Giorgio e il Castello Aragonese di Taranto. Scorpione Editrice (Taranto).
- [3] **D. Stiaffini** (1999) Il vetro nel Medioevo: tecniche, strutture, manufatti. Fratelli Palombi Editore (Roma).
- [4] **D. Arobba, R. Caramiello, C. Falcetti, G. Murialdo** (2003) Evidenze archeologiche e archeobotaniche di funzioni rituali nella cripta protoromanica di S. Eusebio di Perti (Finale Ligure, SV) In: *Atti del III Congresso Nazionale di Archeologia Medievale* (Salerno, 2-5 ottobre 2003), R. Fiorillo, P. Peduto (a cura di), *All'Insegna del Giglio* (Firenze), 705-710.
- [5] **C. Ricci, I. Borgia, B. G. Brunetti, C. Miliani, A. Sgamellotti, C. Seccaroni, P. Passalacqua** (2004) The Perugino's palette: integration of an extended in situ XRF study by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 35, 616–621.

Il Molino Coratelli: indagini micro-geofisiche per la diagnostica strutturale

De Giorgi Lara, Leucci Giovanni. giovanni.leucci@cnr.it

Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali – CNR UOS di Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduzione

Il Progetto Innovazione Sociale “IN-CUL.TU.RE. INnovazione nella CULtura nel TURismo e nel REstauro”, ha avuto lo scopo di salvaguardare e conservare l’inestimabile patrimonio industriale legato alla cultura rurale salentina. In particolare si vogliono evidenziare in questo contributo i risultati delle indagini micro-geofisiche realizzate all’interno della struttura denominata Molino Coratelli. La campagna di indagini è stata finalizzata sia all’individuazione delle armature ed eventuali forme di dissesto (vuoti e/o fratture) eventualmente presenti all’interno della soletta in cemento armato che al loro stato di conservazione

2. Risultati e discussione

Sono stati utilizzati 24 elettrodi con distanza interelettrodica variabile [1]. Sono state studiate le distribuzioni nel sottosuolo dei parametri “resistività elettrica e “potenziali spontanei”. È stata utilizzata una geometria di acquisizione non standard che prevede la disposizione sul terreno di una linea elettrica che segue il perimetro dell’edificio. Sono stati pertanto acquisiti 2 profili la cui ubicazione è mostrata in Fig. 1a. I modelli di distribuzione dei parametri fisici resistività elettrica e potenziali spontanei a varie profondità sono mostrati in Fig. 1b-d. Dal modello di distribuzione della resistività (Fig. 1b) risulta evidente la presenza di una struttura eterogenea con valori di resistività compresi tra 10 e 50000 ohm m. In particolare si nota la presenza di aree diffuse (il colore blu) con valori di resistività molto bassi compresi tra 10 e 50 ohm m. In queste aree potrebbe essere presente un alto contenuto d’acqua. Dal modello di distribuzione dei potenziali spontanei risulta evidente la presenza di una distribuzione disomogenea di quest’ultimi. In particolare si notano tre punti (blu) in cui si ha una concentrazione di potenziali negativi molto elevati (-1000mV) che indica la presenza di calcestruzzo saturo d’acqua. Intorno a tali aree (colore verde) i valori di potenziale spontaneo aumentano raggiungendo valori compresi tra -600 e -400mV. Tali valori indicano presenza di CO₂. Nelle zone rosse i valori di potenziale spontaneo assumono valori positivi (400-500mV) indice di presenza di calcestruzzo asciutto. Ci si può aspettare corrosione attiva nei punti in cui un potenziale negativo è circondato da potenziali sempre più positivi, ovvero punti con un gradiente di potenziale positivo. Differenze di potenziale con delta di circa +100 mV all’interno di un’area di misura di 1 m, insieme con potenziali negativi sono una chiara indicazione di corrosione attiva. Quindi è verosimile che nelle aree in blu circondate dalle aree in rosso ci sia in atto un fenomeno di corrosione attiva. Le misure elettromagnetiche impulsive [1] state eseguite in due stanze al primo piano della struttura e si sovrappongono parzialmente alla misura elettrica.

La planimetria dei profili, acquisiti a 0.5m di distanza l’uno dall’altro, ha consentito di correlare spazialmente, in modo 3D, le anomalie presenti su ciascuna sezione utilizzando l’analisi dell’ampiezza degli eventi riflessi entro assegnati intervalli di tempo (time slices). Sono state costruite slice di ampiezza a intervalli temporali di 1ns; ogni slice corrisponde ad uno spessore di terreno di circa 0.01m. Il colore blu indica debole ampiezza del segnale riflesso (materiale sostanzialmente omogeneo); i colori dal celeste chiaro al rosso più intenso indicano variazioni di ampiezze del segnale riflesso e quindi presenza di discontinuità elettromagnetiche significative. In Fig. 2 sono riportate le slices di ampiezza più significative sovrapposte alla planimetria della struttura. In modo particolare nelle slices 1-2cm e 2-4cm di profondità (interno soletta) si evidenziano le anomalie relative alle travi di sostegno (colore rosso). Anomalie (linea nera tratteggiata) di piccola ampiezza (celeste) sono legate alla probabile presenza di un sistema di piccoli vuoti e/o microfratture.

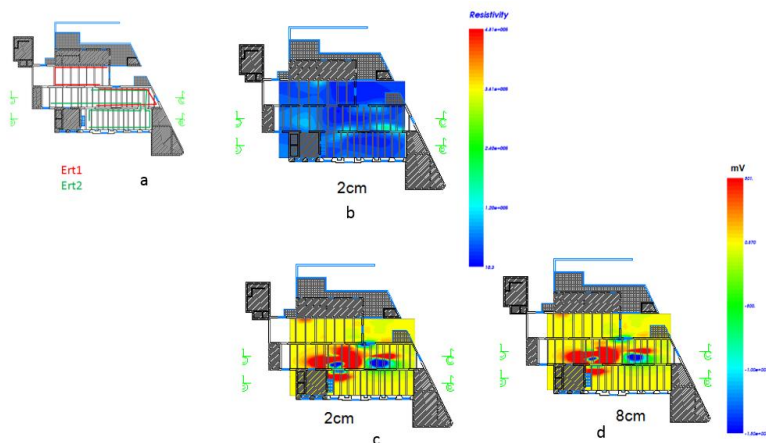


Fig. 1- a) Ubicazioni dei profili elettrici 3D (ERT1 ed ERT2); b) Modello 3D di distribuzione della resistività; c-d) e dei potenziali spontanei.

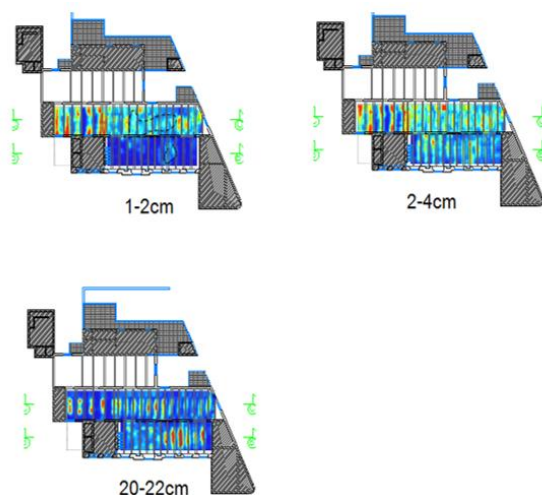


Fig. 2- Time slices

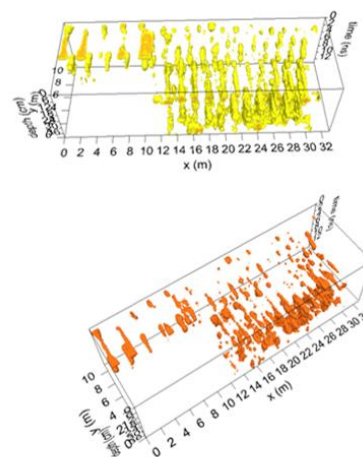


Fig. 3 - iso-superfici di ampiezza

Tali aree coincidono con le aree a potenziale spontaneo negativo in cui è in atto un fenomeno di corrosione. La visualizzazione 3D (Fig. 3) realizzata attraverso le iso-superfici di ampiezza mostra la distribuzione 3D delle strutture presenti nell'area.

3. Conclusioni

L'indagine micro-geofisica ha consentito di ottenere importanti informazioni legate sia alla caratterizzazione della struttura in cemento armato sia al suo stato di conservazione. Mediante l'analisi dei potenziali spontanei è stato possibile evidenziare le aree più a rischio quelle in cui è presente un forte grado di corrosione dei ferri. In ogni fetta orizzontale i valori stimati per i parametri fisici indagati hanno consentito di identificare la struttura con il numero di ferri presenti, il loro diametro e la distanza tra gli stessi.

Bibliografia

[1] **Leucci G.**, 2015. Geofisica applicata all'archeologia e ai beni culturali. Dario Flaccovio Editore – Palermo. Pp. 368

Study of stability of Roman Bath, in Sagalassos (Turkey)

Malfitana Daniele, Leucci Giovanni, Mazzaglia Antonino, Cacciaguerra Giuseppe, De Giorgi Lara, Barone Samuele, Fragalà Giovanni, Pavone Danilo, Russo Salvatore, giovanni.leucci@cnr.it
Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali – CNR

1. Introduction

The researches carried out by the IBAM-CNR in the area of Roman Bath at the archaeological site of Sagalassos (Ağlasun -Turkey) have led to create an innovative system for the documentation, representation and preservation of archaeological contexts. The scientific rigour and precision of the traditional instrumental mapping together with the use of new technologies and geophysical methods have produced high- definition 3D models of the monument as tools to store and manage scientific information. For geophysical survey two physical parameters were measured, the electrical resistivity and self potential in order to obtain their distribution in a three-dimensional volume. The aim of geophysical survey was to obtain information about the roman bath structure stability.

2. Results and discussion

With the aim to investigate the integrity of the Roman Bath structure, the ERT survey was conducted in an area 78 m x 127 m (Fig. 1a). Fig. 1b shows the electrical resistivity model at six different depths. It is possible to note a low resistivity zone (10-60ohm m) probably linked to the presence of a flow of water coming from the north. Part of water flow is directed towards the thermal baths and it spreads within them. It is possible also to evidence the fault line that crosses the baths. The 3D images of electrical resistivity can easily be visualized by 3D contouring of iso-resistivity volumes (Fig. 1c).

In Fig. 1c, the ρ data set is displayed with iso- ρ volumes using two threshold values ranging respectively from 1500 to 2000 ohm m and from 10 to 60 ohm m. This kind of visualization allows to emphasize both the bedrock variation depth (ranging from about 5m to about 12m in depth) and the water flow. In order to better understand the stability condition of Roman Bath the area 1 was subdivided in two sub areas labeled respectively zone 1 and zone 2 (Fig. 2a). Fig. 2b shows the electrical resistivity model at eight different depths. It is possible to note the probable ancient drainage system in the first slices (+9m) posed at about 3m in depth (referring to the current living surface). It is characterized by an high resistivity values ranging from about 4000 ohm m to about 5000 ohm m. These values suggest that the system empty and partially collapsed.

A low resistivity zone (10-60ohm m) indicate probable water flow coming from the north. Due to the collapsed ancient drainage system the water path is random and therefore the water diffuses randomly along paths that for centuries was opened in the building. Other high resistivity zones (labelled "C") are visible on the roof. These zones are probably related to a fractures system. It is possible also to evidence the fault line that crosses the baths.

In order to better understand the distribution of the water on the roof a vertical distributions of resistivity are shows in Fig. 2c. Fig. 2c shows the electrical resistivity model at four different vertical sections that crossing the Roman Bath structure. It is possible to note the probable ancient drainage system. It is characterized by an high resistivity values ranging from about 4000 ohm m to about 5000 ohm m. These values suggest that the system empty and partially collapsed.

A low resistivity zone (10-60ohm m) indicate probable water distribution on the roof. Other high resistivity zones (labelled "C") are visible on the roof. These zones are probably related to a fractures system.

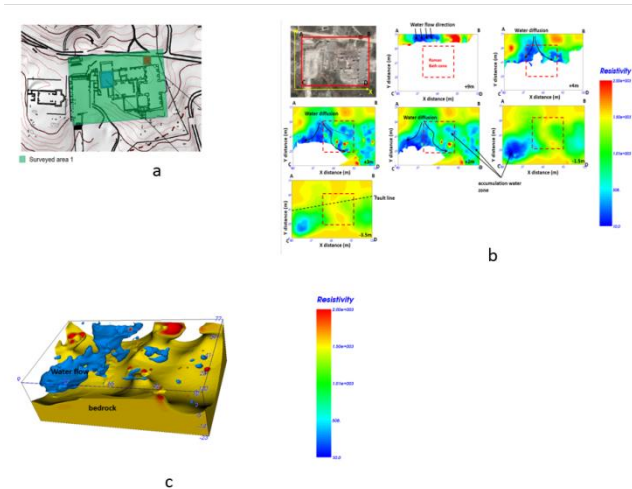


Fig. 1-a) ERT Profiles; **b)** 3D electrical resistivity distribution in the subsoil; **c)** 3D iso - resistivity volume

3. Conclusions

The results of the archaeo-geophysical survey at the archaeological site of Sagalassos are presented in this paper. During the summer of 2015, a geoelectrical survey was conducted using Dipole-Dipole array in two areas.

In the area 1 results indicate the problematic that affect the structure of Roman Bath. First one there is an uncontrolled water flow from the north hits the wall structure of the baths. ERT results show zones on the vault where the water stagnates. In these zones, the stability analysis showed a probability of collapse that could occur within 2 years.

Given the low values of the self potentials, the water flow velocity is fairly reduced. The flow velocity likely increases during the rainy season thus increasing the danger of collapse. Another problem linked to the presence of water is related to the formation of ice during the winter. In the zones of water stagnation, this phenomenon leads to an increase in the volume of water and consequently to an increase of the probability of collapse.

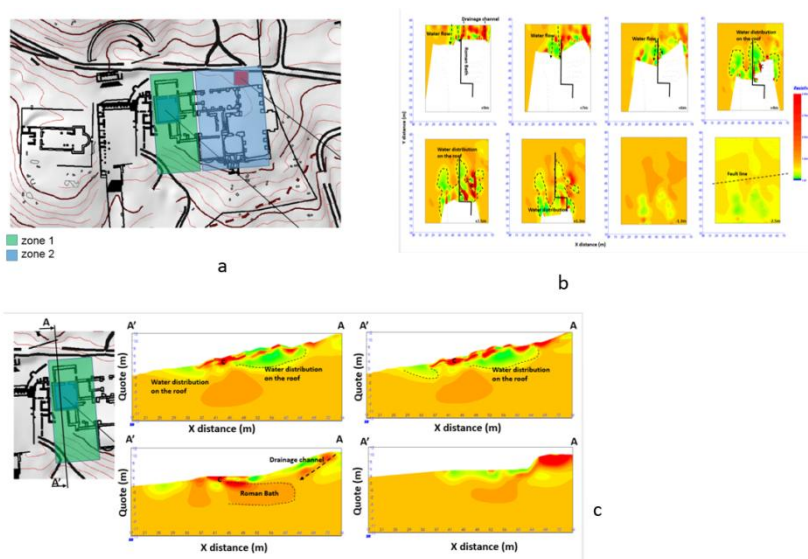


Fig. 2-a) ERT surveyed areas; **b)** 3D electrical resistivity distribution in the subsoil; **c)** 3D electrical resistivity distribution crossing the roman bath

Corals, pearls and shells in museum collections: micro-Raman spectroscopy for their authentication

Laura Bergamonti^{1,2} laura.bergamonti@unipr.it, P.P. Lottici³

¹Department of Industrial Engineering, University of Parma, 43124 Parma, Italy.

²Department of Chemistry, University of Parma, 43124 Parma, Italy

³Department of Physics and Earth Sciences, University of Parma, 43124 Parma, Italy

Introduction

Corals, pearls and shells are “organic gemstone” often used for artworks and are by themselves objects exposed in museum collections. Red to pink corals, shells and pearls consist mainly of calcium carbonate in calcite and aragonite forms. The pigments responsible for the colors are mixtures of methylated (carotenoids) or non-methylated polyenes with different UV-VIS absorption spectra and chain lengths. The knowledge of the nature of the pigments in biogenic carbonates is of primary importance for a better conservation and for authentication purposes but the characterization of these precious objects requires non-invasive/non-destructive analyses.

Raman microscopy is a powerful technique to identify both the inorganic phases (calcite, aragonite or vaterite) and to define the nature of the organic pigments in corals, shells and pearls, especially when Raman resonance conditions are attained.

Here we report on Raman measurements at 632.8 nm and at 473.1 nm (resonance) in calcitic and/or aragonitic samples from private collections or museums: freshwater and saltwater pearls, marine and terrestrial shells, Mediterranean and Asian corals including fakes and endangered species. Natural species show Raman frequencies typical of polyenic methylated or unmethylated chains. The nature of the pigment and the structure of the carbonate skeleton allow discriminating between natural species and to recognize artificial or artificially coloured material.

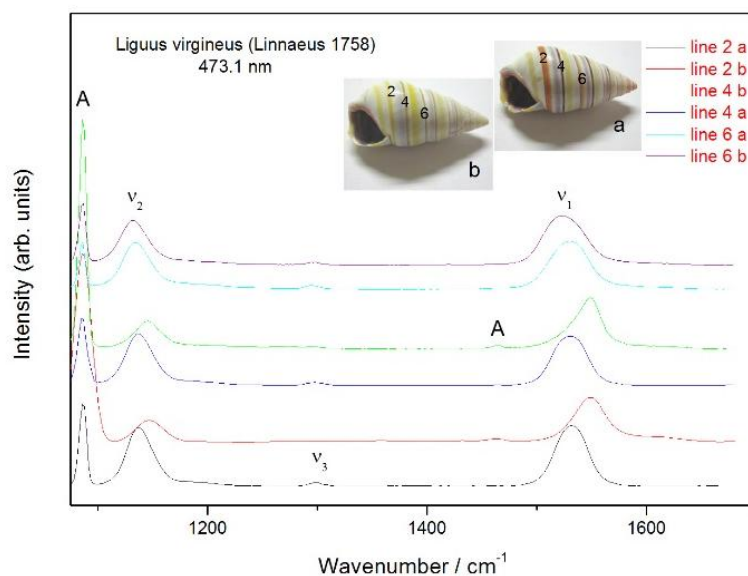


Fig. 1 – Raman spectra of *Lyguus virgineus* on the yellow and brown lines

Results and discussion

The main peaks observed in the spectra of the corals, shells and pearls are attribute to the following vibrational modes: ν_1 (C=C stretching mode of the polyenic chain at $\sim 1480\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$), ν^2 (C-C stretching at $\sim 1105\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$), ν_3 (at $\sim 1000\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, rocking motion of $-\text{CH}_3$ in carotene or $\text{CH}=\text{CH}$ out of plane wagging motion in polyenic molecules), ν_4 (in the $\sim 1270\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ range, $\text{CH}=\text{CH}$ in plane rocking motion of the olefinic hydrogens).

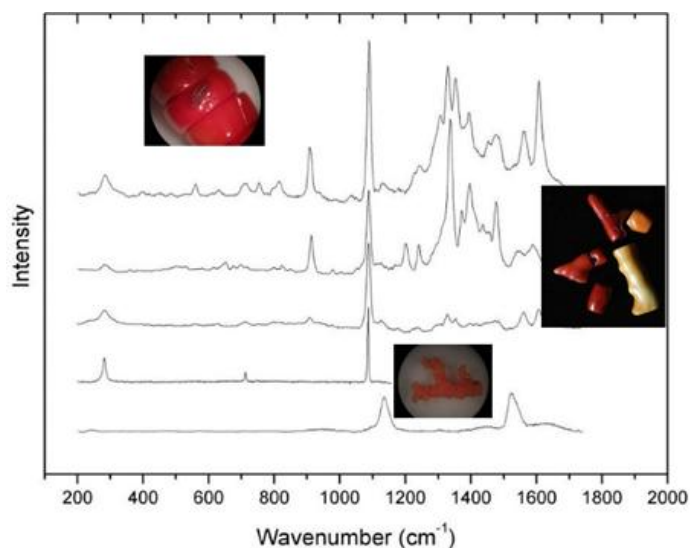


Fig. 2 – Raman spectrum of a dyed “red coral” compared with *Stylaster roseus*

Whereas the pigment incalcitic *Corallium r.* coral shows Raman frequencies typical of polyenic unmethylated chains, in aragonitic *Stylaster* sp. coral the spectrum is similar to that found in a methylated carotenoid pigment as astaxanthin or canthaxanthin, characterized by $\nu_2 \sim 1155\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$, at higher ($>20\text{ cm}^{-1}$) wavenumbers than in polyenic pigments. On the other hand, for the marine shells investigated (where both calcite and aragonite is found), the pigment mixture shows again an unmethylated polyenic nature. In curious *Liguus virgineus*, a terrestrial gastropod mollusk characterized by an aragonitic shell pigmented by multi-coloured lines, the pigments show both methylated and unmethylated polyenic nature (Fig.1). In the authentications cases, Raman analysis can establish conclusively if the color of corals or pearls is natural or obtained by dyeing. The dyed coral samples do not exhibit the Raman spectrum associated with carotene (Fig.2). Some examples with both excitation lines are reported and the dyeing substance has been identified.

Conclusions

Raman spectroscopy gives immediate information on the nature of the biogenic carbonates in marine organisms and allows elucidating the nature of the pigments methylated (carotenoids) or unmethylated polyenes involved in the color associated with marine mineralized organisms.

Resonance Raman spectra are helpful to reveal small quantities of pigments involved in the corals or pearls coloration. Furthermore, Raman spectroscopy proves to be a powerful tool to determine the presence of artificial dyes.

Multi-technique study of historical copper coins

Álvarez-Romero, C.¹; Doménech-Carbó, M.T.¹ tdomenec@crbc.upv.es; Osete-Cortina, L.¹; Martínez-Bazán, M.L.¹; Doménech-Carbó A.²; Pasjes-Oviedo, T.³; Buendía-Ortuño, M.⁴

¹Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain,

²Dpt. Química Analítica, Universitat de València, Valencia, Spain

³Museo de Prehistòria de València, Valencia, Spain

⁴Museo Nacional de Arqueología Subacuática, Cartagena, Spain

1. Introduction

In the present work a selection of Spanish copper coins from a private numismatic collection that consist of seven copper-based coins that are dated back in a timeline spanning from 1664 until 1889 has been studied. A novel methodology has been developed for the study of the coins collection that includes cataloging and description of the historical context, characterization of the elemental composition using x-ray microanalysis combined with scanning electron microscope (SEM-EDX), a colorimetric study using a spectrophotometer and characterization of corrosion products by means of a nanoelectrochemical technique: the “one touch” voltammetry of microparticles (VMP) [1-3].

2. Results and discussion

Table 1 shows the mass ratio for the main elements that composes the copper alloy used for minting the coins. As it can be seen, the composition of the alloy has varied depending on the historical period. More ancient coins were prepared adding silver or lead to copper whereas copper was alleated with zinc and tin-zinc after 1870.

Table 1.- Ratio of the elements that compose the copper alloy.

100element mass ratio	Coin date						
	1664	1709	1798	1849	1868	1870	1889
m(Ag)/m(Cu)	9	-	1	-	-	-	-
m(Sn)/m(Cu)	-	-	0.09	-	-	7	-
m(Zn)/(Cu)	-	-	-	-	-	1	10
m(Pb)/m(Cu)	-	9	0.01	-	-	-	-
m(Sb)/m(Cu)	-	-	0.7	-	-	-	-

Corrosion layers have been characterized by VMP as shown in Figure 1-a. In the set of coins studied cuprite (reduction peak I) was mainly identified accompanied with an increasing amount of tenorite (reduction peak II) on age. The alloy composition in combination with the cuprite/tenorite ratio and depth of the corrosion layer determine the visual appearance of the coins as shown in Figure 1-b. The more ancient coins (apart from that of 1664 that was subjected to a cleaning treatment) exhibit lower a^* and b^* values (greyish chroma) in agreement with the higher tenorite content whereas the coins minted in the late 19th century with Cu-Zn and Cu-Sn-Zn alloys, with the highest a^* and b^* values, exhibit a brownish chroma due to the predominance of cuprite in the corrosion layer.

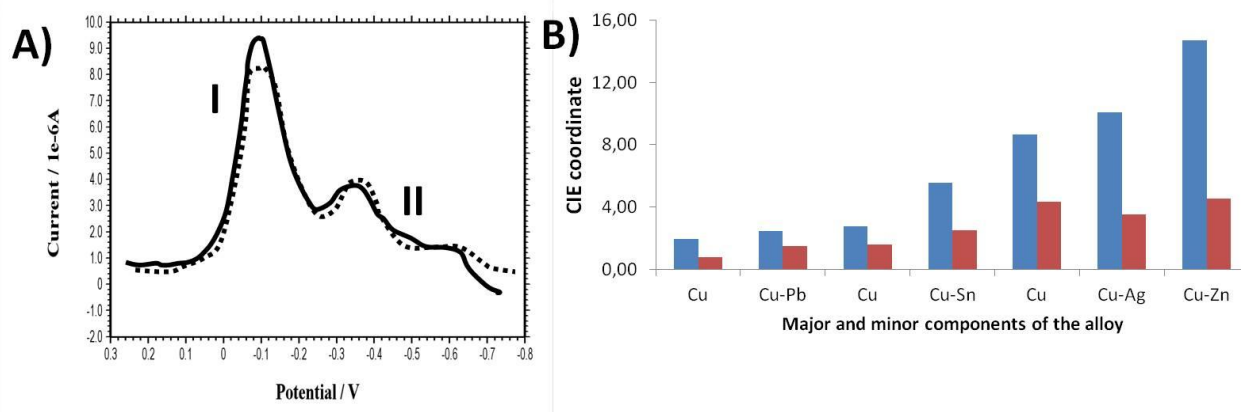


Fig. 1 – a) Square wave voltammogram performed on a sample from the coin dated back from 1709 (dotted line) and 1870 (continuous line) on graphite electrode in contact with HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. b) CIE b^* coordinate (blue) and CIE a^* coordinate (red) vs alloy composition for the set of coins studied.

3. Conclusion

Elemental analysis by SEM-EDX confirms that coins until 1849 are mainly composed of copper whereas coins minted after 1868 are composed of copper and zinc or copper, tin and zinc. Interestingly, the oldest coin studied, which dates back to 1664, is composed of copper and silver. This composition confirms that this coin belongs to a series of coins coined after 1660 with additions of silver to the copper in order to avoid the frequent forgeries that took place in prior years. On the other hand, voltammetry of microparticles enables characterization of the main minerals forming the thin corrosion layer formed in the surface of the coins that is responsible for the dark color exhibited for them, mainly cuprite, tenorite. These products are found in variable proportion and in satisfactory dependence with the age of the coin. Finally, all these results have been crossed with those from colorimetric measurements and, interestingly, dependence between chroma and age/composition of the corrosion layer/composition of the coin has been found. These results are of great interest for conservators in order to apply the more appropriate method of conservation and restoration.

Acknowledgements

Financial support is gratefully acknowledged from Spanish “I+D+I MINECO” projects CTQ2014-53736-C3-1-P and -2-P supported by ERDEF funds. The authors also wish to thank Mr. Manuel Planes and Dr. José Luis Moya, technical supervisors of the Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València.

Bibliografía

- [1] **A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M.A. Peiro-Ronda**(2011)One-touch’ voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead. *Electroanalysis* 23, 1391-1400.
- [2] **A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, S. Capelo, T. Pasies, I. Martínez-Lázaro**(2014) Dating archaeological copper/bronze artifacts by using the voltammetry of microparticles.*Angew. Chem. Int. Edit.* 53, 9262–9266.
- [3] **A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, J Redondo-Marugán, L. Osete-Cortina, M.V. Vivancos-Ramón** (2016) Electrochemical characterization of corrosion products in leaded bronze sculptures considering ohmic drop effects on Tafel analysis.*Electroanalysis*, 28, 833-845.

Tecniche microscopiche ed approccio multianalitico per lo studio della pittura parietale in Puglia

*Giovanni Quarta*¹ g.quarta@ibam.cnr.itt, *Angela Calia*¹, *Maria Teresa Giannotta*¹, *Mariateresa Lettieri*¹, *Maurizio Masieri*¹, *Davide Melica*¹

¹Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali (IBAM-CNR) - UOS di Lecce, Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduzione

La Puglia meridionale vanta un vastissimo patrimonio archeologico, architettonico e storico artistico all'interno del quale la pittura ha lasciato tracce significative, in particolare tra il VI sec. a.C. e il Medioevo. Una linea di ricerca multidisciplinare, sviluppata su questo tema all'interno dell'IBAM, ha consentito di acquisire elementi fondamentali di conoscenza su diverse tipologie di manufatti di età antica e medioevale (ipogei funerari, tombe a camera, domus romane, cripte e chiese), grazie all'uso integrato di tecniche quali la Microscopia Ottica (M.O.) in luce trasmessa/riflessa, la microscopia elettronica (ESEM) associata a Spettroscopia EDS, la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) abbinata al microscopio e, negli ultimi anni, la microfluorescenza portatile (μ XRF).

2. Risultati e discussione

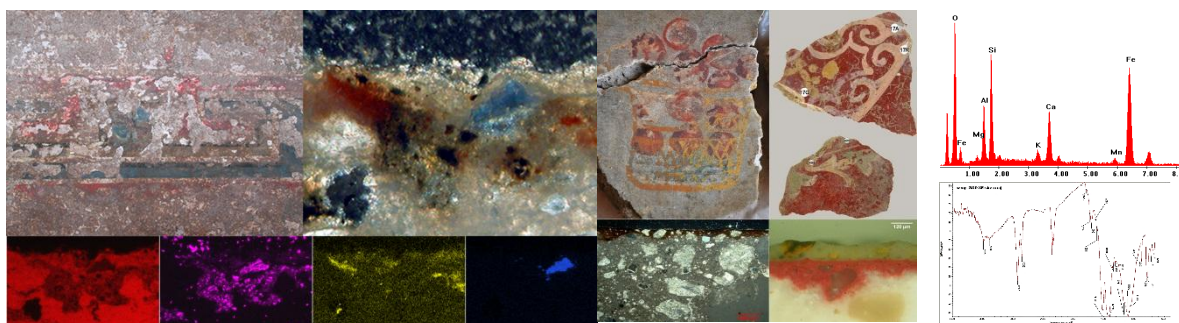
Nella seconda metà del IV secolo a.C. nella città greca di Taranto riappare, dopo una fugace esperienza di età arcaica (VI sec. a.C.), l'uso della pittura [1] nella decorazione di alcune tombe 'aristocratiche', che si protrae fino al II secolo a.C. (ipogeo Genoviva, tombe Gemine, tomba dei Festoni e ipogeo delle Gorgoni, etc.). Nel IV a.C. secolo prevale la decorazione dipinta di tipo strutturale come nell'ipogeo Genoviva, e nelle tombe Gemine sulle cui pitture rossastre è stato identificato il Cinabro. Nel II a.C. secolo, la pittura tarantina manifesta uno stile più naturalistico e una tavolozza più ricca come è ben documentato dalla tomba dei Festoni. Qui le eleganti decorazioni policrome applicate su un fondo bianco, dato a fresco sull'intonaco, sono state realizzate a secco, come osservato attraverso le osservazioni in M.O. Miscele di pigmenti costituiti da bianco San Giovanni, ocre rosse e gialle, terra verde, terra di Siena, blu Egizio e nero fumo sono state individuate abbinando le caratteristiche di colore con l'analisi elementale attraverso spettroscopia EDS. La pratica della pittura funeraria fu recepita dalle 'aristocrazie' indigene, messapiche, come testimonia la tomba dell'Atleta di Ugento (V sec. a.C.). Lo studio delle finiture dipinte di tombe messapiche di IV-III secolo a.C. (a camera ipogeica e a semicamera) di Egnazia e Mesagne (BR), Manduria (TA) e Lecce documenta anche in questi casi la pittura applicata a fresco, con i colori ottenuti da bianco San Giovanni, ocre rosse e gialle e nero carbone, quest'ultimo miscelato a calce per ottenere le tonalità bluastre; raramente è stato identificato il blu egizio. Caratteristica peculiare degli intonaci dipinti tarantini e messapici, datati fino al III secolo, è la presenza un aggregato costituito da calcite spatica, riconosciuto attraverso la osservazione in Microscopia ottica. Esso è stato usato per ottenere un intonaco di pregio volto ad esaltare le cromie delle finiture dipinte.

Ad età romana sono ascrivibili le pitture delle domus di *Brundisium*, databili tra il I e il II sec. d.C., rinvenute al di sotto della chiesa di San Giovanni al Sepolcro. Sono state analizzate pitture a 'finto marmo' e di III stile pompeiano eseguite sia con la tecnica "a fresco" che "a secco". I pigmenti identificati sono quelli tipici della pittura romana, rappresentati ancora da terre naturali (ocra rossa e gialla, terra verde), nero fumo, nero di vite ed ossido di ferro (verosimilmente ematite). In alcuni casi è stata accertata la presenza di minio, biacca e bianco d'ossa, applicati con un legante di calce additivato con composti organici a probabile base lipidici ai cui prodotti di alterazione (carbossilati) sono stati individuati mediante FT-IR. Su un campione è stato rinvenuto il blu egizio.

In età bizantina si diffonde in tutta la regione una particolare tipologia di manufatti dipinti, di notevole interesse storico-artistico, quali le cripte rupestri. Le analisi effettuate su molte di esse (Cripte del Crocefisso, della Coelimanna, di San Salvatore, della Faviana, in provincia di Lecce, di

Santa Vigilia [2] in provincia di Brindisi, dello Spirito Santo in provincia di Bari, ecc.) hanno documentato l'uso prevalente della tecnica a fresco, accanto a limitate finiture a secco, e di una tavolozza pittorica più povera rispetto a quelle della pittura antica, che riprende i pigmenti a base di terre naturali, bianco San Giovanni, nero fumo e nero carbone, riuscendo, tuttavia, ad ottenere rese cromatiche di grande effetto.

Le pitture murali, realizzate a fresco, analizzate all'interno delle chiese medievali (Abbazia di Cerrate, chiesetta di Soletto, chiesetta di San Mauro, in provincia di Lecce e Tempio di Seppannibale, in provincia di Bari) presentano una tavolozza pittorica più ricca, comprendente, accanto alle consuete terre naturali rosse e gialle, pigmenti quali il blu oltremare naturale e l'azzurrite, quest'ultima spesso virata al verde per effetto dell'alterazione. Ricompare l'uso della terra verde e della terra di Siena che, miscelata con nero carbone, è usata per ottenere le tonalità violacee. L'uso della μ XRF portatile [3], di recente acquisizione, grazie all'approccio non distruttivo, ha consentito di indagare vaste superfici pittoriche con un numero elevato di punti di analisi, documentando un'ampia gamma di sfumature cromatiche ed arricchendo di gran lunga la conoscenza dei manufatti.



Taranto. Tombe gemine: fregio dipinto IV sec. a.C.

Brindisi – Domus romana I-II sec. d.C.

3. Conclusione

L'approccio multi-analitico, combinato con tecniche microscopiche, è stato efficacemente applicato allo studio dei materiali e delle tecniche esecutive della pittura parietale di un vasto insieme di manufatti attestati in Puglia a partire dall'Antichità fino al Medioevo. I risultati delle numerose analisi effettuate consentono di delineare un quadro conoscitivo delle finiture dipinte in relazione ad un ampio arco cronologico, a supporto delle conoscenze storico-archeologiche ed artistiche riguardanti il vasto patrimonio culturale della regione.

Bibliografia

- [1] M. T. Giannotta, F. Gabellone, A. Dell'Aglio (2015), Fruizione di contesti archeologici inaccessibili. Il Progetto Marta Racconta, Edizioni Grifo, Lecce.
- [2] A. Calia (2007), Le pitture murali della cripta di S. Vigilia (Fasano): materiali costituenti e stato di conservazione, in Puglia tra borghi e grotte, Atti II Convegno Int. Sulla civiltà rupestre, a cura di E. Menestò, Fondazione Centro Italiano di Studi sull'Alto Medioevo, Spoleto, 339-359.
- [3] G. Quarta, D. Melica, M. Masieri (2015), I dipinti murali: indagini mediante fluorescenza di raggi X (XRF) per la caratterizzazione dei pigmenti. La chiesa di S. Stefano a Soletto – indagini e approfondimenti (a cura di P. Durante, S. Giammaruco) In-Cul.Tu.Re., Lecce.

Materiali bituminosi in campioni archeologici provenienti da siti dell'Italia Meridionale: nuove metodiche e prospettive

Sibilla Orsini¹, Ilaria Degano¹, Marta Colombo², Carlo Tozzi², Erika Ribechini¹ erika.ribechini@unipi.it, Maria Perla Colombini¹

¹Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Pisa, 56124, Italia

²Dipartimento di Civiltà e Forme del Sapere, Università di Pisa, Pisa, 56126, Italia

1. Introduzione

Il bitume, sostanza derivante da affioramenti superficiali di petrolio, è stato usato fin dall'antichità, nei modi più svariati, da popolazioni risiedenti in zone ricche di giacimenti. Molteplici infatti, sono i ritrovamenti di oggetti bituminosi appartenenti a civiltà del Neolitico nel medio oriente, in particolare Iran, Iraq e zone del Mar Morto, dove veniva utilizzato per molteplici applicazioni, tra le quali l'uso come malta, come sigillante e come colla per oggetti comuni, come impermeabilizzante per imbarcazioni e contenitori in argilla, con uso decorativo nell'arte per sculture, vasi ed altri manufatti, nella fabbricazione di piccoli oggetti di vita quotidiana [1-5]. L'uso del bitume era pratica diffusa anche nell'antico Egitto, ma non mancano reperti databili attorno al 40000 a.C. in cui il bitume è usato come collante per la riparazione di selci [6].

La composizione chimica del bitume è variabile a seconda della zona di provenienza, caratterizzando un campione quindi è possibile arrivare a supporre la zona di provenienza di un determinato bitume e capire quindi quella di un determinato reperto archeologico. Le miscele bituminose presentano composizioni variabili a seconda della zona di provenienza in quanto ogni giacimento ha avuto origine da organismi diversi tra loro per tipologia e quantità. Tuttavia, a livello qualitativo, tali miscele sono composte dalle stesse classi di molecole [4, 6-7]: asfalteni: composti policiclici e con eteroatomi ad alto peso molecolare ed alta temperatura di ebollizione; idrocarburi aromatici: composti policiclici insaturi generalmente aventi 15 o più atomi di carbonio; idrocarburi saturi: composti policiclici saturi aventi 15 o più atomi di carbonio.

La tecnica più usata per analizzare e caratterizzare i composti presenti nei campioni contenenti bitume, data la loro stabilità termica, consiste in un'analisi tramite gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC/MS), preceduta da una preparazione del campione che include passaggi di estrazione, concentrazione e purificazione. Tali step di purificazione e preconcentrazione sono particolarmente essenziali quando si devono trattare scarse quantità di campione, cercando di minimizzare la quantità di solvente utilizzato e i tempi impiegati nell'estrazione.

Lo scopo di questo lavoro è stato da una parte l'ottimizzazione di una procedura per il trattamento del campione per massimizzare le informazioni ottenibili da un unico micro campione, impiegando a tale scopo un'estrazione coadiuvata dalle microonde. Tale procedura ottimizzata è stata dunque applicata alla caratterizzazione di materiali di riferimento provenienti da affioramenti dell'Italia Meridionale, e infine allo studio e alla categorizzazione di residui bituminosi rinvenuti su campioni di selci di età neolitica della stessa area geografica (sito archeologico di Colle Cera, Loreto Aprutino (PE), Abruzzo, 5000 a.C. e sito di Ripatetta, Lucera, Foggia, 5800 aC).

2. Risultati e discussione

I campioni di riferimento erano: tre asfalti provenienti rispettivamente da Scafa (Abruzzo), da Decontra, nel comune di Caramanico Terme (PE) in Abruzzo e da Frosinone (Lazio), e un bitume proveniente da Ragusa. Essi mostrano composizioni significativamente diverse, in particolare si differenziano per l'abbondanza relativa di gammacerano e di Ts (18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane) Tm(17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopane). Sono inoltre presenti in tutti i campioni i terpani triciclici TR20, TR21, TR23, TR24, TR25A/B e il terpano tetraciclico TET24. TR22 è presente solamente in alcuni campioni di riferimento, mentre TR28A e TR28B sono presenti solamente in altri campioni. Gli opani, da H28 a H35R, sono stati determinati in ogni campione, con abbondanze relative maggiori per gli opani H29 e H30. Infine sono stati individuati i noropani

NOR25H e NOR30H, il diaopano DH30, il norneopano C29Ts, il normoretano M29, il moretano M30 e l'oleanano OL.

Gli estratti dei campioni provenienti dal materiale adeso sulle selci provenienti da Colle Cerapresentano somiglianze quelle del campione di riferimento proveniente da Scafa, in Abruzzo, e di quello proveniente da Frosinone. Rispetto invece ai riferimenti provenienti da aree geografiche differenti le somiglianze sono molto basse. L'analisi dei campioni prelevati dalle selci di Ripatetta evidenzia l'assenza di sterani e la presenza di composti aromatici, indicativi di un grado di maturazione maggiore del bitume.

3. Conclusione

La procedura analitica proposta, basata su estrazione nel forno a microonde e GC/MS per lo studio di composti appartenenti a miscele bituminose in campioni di interesse archeologico, è risultata molto efficiente, sia nella fase di estrazione, sia nella fase di caratterizzazione dei composti. In particolare, si è visto come il metodo di estrazione in microonde, volto ad impiegare meno solvente e meno tempo, sia ugualmente efficace rispetto a quello generalmente impiegato in letteratura. Nel caso dei materiali rinvenuti sulle selci del Neolitico, l'utilizzo dei materiali di riferimento si è rivelato essenziale non solo per confermare la presenza di bitume ma anche fornire verosimilmente indicazioni sull'origine del bitume stesso. Infatti, i campioni prelevati dalle selci di Colle Cera, che si trova in provincia di Pescara, presentano somiglianze con il campione di riferimento proveniente da Scafa, in Abruzzo e con il campione proveniente da Frosinone, suggerendo quindi un approvvigionamento locale del bitume. I risultati ottenuti costituiscono la prima evidenza sperimentale dell'impiego di materiali bituminosi in materiali rinvenuti su selci del Neolitico in Italia.

Bibliografia

- [1] **J. Connan, G. Kozbe, O. Kovak, J. Zumberge, K. Imbus** (2013) The bituminous mixtures of Kavusan Hoyuk (SE Turkey) from the end of the 3rd millennium (2000BC) to the Medieval period (AD 14th century): Composition and origin. *Org Geochem* 54, 2-18.
- [2] **J. Connan, J. Zumberge, K. Imbus, A. Moghaddam** (2008) The bituminous mixtures of Tall-e Abu Chizan: A 5th millennium BC settlement in southwestern Iran. *Org Geochem* 39, 1772-1789.
- [3] **J. Connan, O. Kavak, E. Akin, M. N. Yalcin, K. Imbus, J. Zumberge** (2006) Identification and origin of bitumen in Neolithic artefacts from Demirkoy Hoyuk (8100BC): Comparison with oil seeps and crude oils from southeastern Turkey. *Org Geochem* 37, 1752-1767.
- [4] **J. Connan** (2012) Le bitume dans l'antiquité. Ed. Errance.
- [5] **M. Carciumaru, R. M. Ion, E. C. Nitu, R. Stefanescu** (2012) New evidence of adhesive as hafting material on Middle and Upper Paleolithic artifacts from Gura Cheii-Rasnov Cave (Romania). *J Archaeo Sci* 39, 1942-1960.
- [6] **J. Connan** (1999) Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations. *Phil Trans R Soc Lond B* 354, 33-50.
- [7] **B. Stern, J. Connan, E. Blakelock, R. Jackman, R. A. E. Coningham, C. Heron** (2008) From Susa to Anuradhapura: Reconstructing aspects of trade and exchange in bitumen-coated ceramic vessels between Iran and Sri Lanka from the third to the ninth centuries AD. *Archaeometry* 50, 409-428.

Non-invasive analytical technique to characterize geomaterials and their decay through physical properties: the implemented contact sponge method

*Simona Scrivano*¹ simona.scrivano@edu.unige.it, *Laura Gaggero*¹

¹*Department of Earth, Environment and Life Sciences, University of Genoa, Corso Europa 26, I-16132, Genoa*

1. Introduction

The assessment of capillary rise rate is a suggested test in heritage diagnostics to evaluate the evolution of porosity and decay (eg. cracks and decohesion)[1,2](Nicholson, 2001; Molina et al., 2011). Beside laboratory tests on unaltered samples, useful for material characterization, diverse non invasive and non destructive, in situ methods were developed in order to establish monitoring procedure for monumental structure and decorative apparatus: Karsten tube, Mirowsky pipe and contact sponge method. The diverse techniques were studied by Vandeevorde et al. [3] to compare their accuracy. The comparison proved a high comparability between the datasets obtained with contact sponge method and that recast for capillary adsorption.

The established procedure (UNI11432) comprises the use of a sponge with known density soaked with a defined amount of water (the weight of the sponge + plate set is recorded). The test requires the sponge placed in contact with the stone surface for a given time, usually 60 seconds, and then weighted in order to discover the amount of water adsorbed by the specimen.

The high standard deviation in the data collected with the conventional UNI 11432 Normal method highlighted that several variables, mainly operator dependent, are involved. One is the pressure applied on the surface of the sample with the sponge, therefore we introduced some devices to improve the consistency of the datasets. The first expedient was the use of a pocket penetrometer to parameterize the load upon the surface, coupled with the use of a thicker sponge. Also the influence of diverse loads was studied. The implemented method was employed to study the adsorption behaviour of a sample set of different ornamental stones (Vicenza Stone, Rosso Verona, Macigno Sandstone and Breccia Aurora) both unaltered and salt altered [4].

2. Results and discussion

Both fresh and salt-weathered samples were analysed to investigate the modification in the adsorbance characteristics triggered in the porous network by salt crystallization. The ageing process was induced using a Na₂SO₄ saturated saline solution with the partial continuous immersion method [5].

The implemented instrument and the thicker sponge were put in contact with the surface for 1 minute by applying two different loads: 0.3 Kg/cm² and 1.1 Kg/cm² (fig. 1). The load was chosen without allowing the sponge-plate edges to get in touch with the surface deviating the pressure from the sponge.

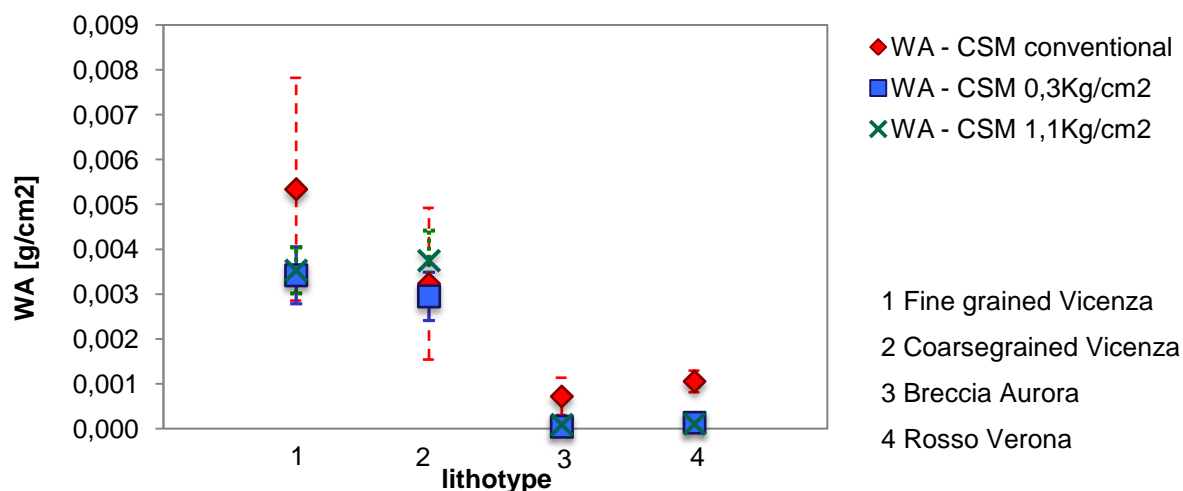


Fig. 1 – Contact sponge method. Fresh samples adsorbance at different loads

The best results for the different lithotypes and decay rates were obtained with the lowest load (0.3 Kg/cm²) even if the use of different pressure highlighted the dependency of the adsorbance coefficient from the average pore radius.

3. Concluding remarks

The implementations allowed a higher reproducibility of the dataset, as well as the possibility of applying increasing pressures, granted the possibility to establish correlation between the open porosity average radius and an increase in water absorbance with higher loads.

The test proved the implementation to the UNI 11432 Normal method useful in order to obtain consistent datasets. The parametrization of the load helped finding the influence of the applied pressure in case of wide pore diameters.

Further improvements could be designed:

- the chance of repeating the measure for different amount of times in order to obtain curves similar to the one of the capillary rise tests
- to correlate the CSM coefficient with the variability induced, for example, by application of consolidants.

Bibliography

- [1] **D.T. Nicholson**(2001) Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones. *Earth Surf. Process. Landforms* 26, 819-838.
- [2] **E. Molina, G. Cultrone, E. Sebastián, F.J. Alonso, L. Carrizo, J. Gisbert** (2011) The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Eng Geol* 118, 110–21.
- [3] **D.Vandevoorde, V. Cnudde, J. Dewanckele, L. Brabant, M. de Bouw, V. Meynen, E. Verhaeven** (2013) Validation of in situ applicable measuring techniques for analysis of the water adsorption by stone. *Procedia Chemistry* 8, 317-327.
- [4] **D. Benavente, M.A. Garcia del Cura, A. Bernabeu, S. Ordonez** (2001) Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method. *Eng Geol* 59, 313-325.

Analisi delle ceneri in frammenti di pipe del XIX secolo provenienti dallo scavo archeologico dell'Immigration Depot - Aapravasi Ghat, Mauritius, Oceano Indiano.

*Riccardo Trazzi*¹ 834433@stud.unive.it, *Elisabetta Zendri*¹, *Giulia Ricci*,¹ *Diego Calao*², *Krish Seetah*², *Giada Furlan*³, *Maira Zanabon*⁴

¹*Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari, Venezia, Mestre, 30175, Italia*

²*Department of Anthropology, Stanford University, Stanford, 94035, CA – USA*

³*Reparto Investigazioni Scientifiche RIS, 43100, Parma, Italia*

⁴*DANI Instruments S.p.a. Viale Brianza 87, Cologno Monzese, Milano, 20093, Italia*

1. Introduzione

Lo studio è stato volto all'analisi delle componenti organiche riconducibili alla possibile combustione di sostanze oppiacee o di altre droghe d'abuso, presenti in residui di ceneri in frammenti di pipe in terracotta bianca (white clay tobacco pipes), chillum e fornelli da narghilè della seconda metà del XIX secolo rinvenuti nel 2010 nel corso delle indagini archeologiche presso il World Heritage Site UNESCO Aapravasi Ghat a Port Louis, Mauritius[1]. L'eventuale presenza di tali composti, mai segnalata prima d'ora in strumenti per il fumo diversi dalla tradizionale pipa per oppio di tradizione cinese, riveste una particolare importanza nello studio dei vasti fenomeni migratori che hanno caratterizzato l'imperialismo coloniale britannico nell'Oceano Indiano nel XIX secolo. Centinaia di migliaia di *Indenture Laborers*, infatti, sono stati trasportati a Mauritius e in altre colonie britanniche con il fine di sostituire gli schiavi – non più impiegabili dopo lo *Slave Abolition Act* del 1833 – nella raccolta della canna da zucchero[2]. Le fonti storiche individuano chiaramente nelle regioni lungo il Gange del Bengala indiano le zone dove maggiormente sono stati reclutati tali lavoratori. Tali aree sono i distretti noti per la coltivazione e trasformazione dell'oppio di età Vittoriana. Gli inglesi vendevano oppiacei in gran parte nel mercato Cinese e tale commercio ha scatenato le guerre dell'Oppio tra Inghilterra e Cina: è stato stimato che l'oppio fruttava circa il 20% dell'intera economia coloniale. Gli effetti collaterali sulle popolazioni locali di tale impero economico non sono ancora stati valutati appieno: spesso la vicenda dell'oppio è stata rimossa dalle narrazioni storiche, perché percepita come un capitolo da dimenticare, in virtù di un comune pregiudizio verso l'uso e il commercio di sostanze oppiacee, sviluppato in Europa alla fine del XIX secolo. Si ritiene, invece, fondamentale, valutare il possibile coinvolgimento degli ufficiali inglesi e degli *Indenture Labourers* nell'uso di tali sostanze, sia come sostanza ricreazionale, come medicina, che come tossicodipendenza.

2. Metodologia

In Figura.1 sono riportati tre campioni, due narghilè e un chillum, rappresentativi di questo studio basato sull'analisi complessiva di 12 elementi. Dopo un'iniziale osservazione dei campioni mediante microscopia ottica (MO) ed elettronica (SEM) e una caratterizzazione mediante spettroscopia IR (FTIR in ATR), si è proceduto con l'analisi delle componenti organiche attraverso gas cromatografia (GCMS-TOF). La letteratura non riporta indicazioni relative all'analisi di residui di droghe eseguite su ceneri di combustione, quindi sono stati utilizzati quali standard di riferimento due campioni preparati in laboratorio di ceneri derivanti dalla combustione di oppio e di Cannabis.

3. Risultati e discussione

Le analisi morfologiche ed elementari eseguite mediante SEM-EDX hanno mostrato risultati molto simili per tutti i campioni di pipe. Gli elementi rilevati, Si, Al, Ca, sono riconducibili sia ai silico-alluminati delle argille costituenti i reperti, che a residui di combustione del tabacco. Solamente i residui di combustione prelevati dal campione 3 (collo di chillum) hanno mostrato una morfologia compatibile con quella delle ceneri di combustione di oppio utilizzate come standard. L'analisi FTIR-ATR dei residui ha dato risultati molto simili per tutti i campioni, rilevando in particolare la

presenza di silicati e carbonati della matrice argillosa, mentre non è stato possibile identificare con certezza la presenza di oppio o altre droghe. Interessante è stato rilevare come la cenere di Cannabis degli standard, ottenuta per combustione a 550°C, non dia risultati significativi all'FTIR, mentre lo spettro ottenuto dall'analisi delle ceneri da oppio risulta confrontabile con quello riportato in letteratura [3] e con quello relativo all'oppio tal quale. L'analisi GCMS-TOF ha permesso invece di individuare nel campione 3 la presenza di morfina, *marker* dell'oppio [4], e cannabinolo probabilmente legato all'utilizzo di diverse droghe d'abuso. Negli altri campioni sono stati individuati composti dovuti probabilmente ai residui di prodotti utilizzati per la pulitura delle pipe e dei narghilè a base prevalentemente cerosa e oleosa con probabile aggiunta di fragranze naturali di origine vegetale come da tradizione.



F11_Bric10_SU200_n01
parte superiore del fornello di un narghilè



C02_Bric10_SU138_n59
pipa inglese in terracotta bianca



F09_Bric10_SU163_n07
parte terminale di un chillum

Fig.1. Tre reperti significativi provenienti dagli scavi dell'*Immigration Depot* (Mauritius).

4. Conclusione

Le indagini condotte sui campioni di pipe e narghilè della fine del XIX secolo, attualmente conservati al Beekrumsing Ramlallah Interpretation Center on Indenture di Port Louis, Mauritius, contribuiscono a comprendere meglio le conseguenze dell'industria coloniale dell'oppio. La gestione monopolistica della produzione di oppio ha generato un grande numero di lavoratori rurali estremamente poveri e pronti a migrare pur di assicurarsi un futuro. Molti di questi e, probabilmente, gli stessi ufficiali della Compagnia delle Indie consumavano quotidianamente oppiacei, con strumenti di fumo anche diversi dalle tradizionali pipe per oppio riportate dalla letteratura. Come nel caso dei campioni qui analizzati, il consumo di oppio era sicuramente diffuso anche nelle classi inferiori (chillum e semplici narghilè sono tipici delle popolazioni rurali e meno abbienti). Nuove analisi potranno meglio definire la quantità e la qualità degli oppiacei consumati, illustrando un capitolo della storia culturale coloniale spesso volutamente non indagato.

L'analisi GCMS-TOF ha fornito le informazioni più significative riguardo ai marker utili nelle ricerche archeometriche e archeologiche segnalando l'utilizzo di droghe e di altre sostanze aggiunte al tabacco o impiegate nella manutenzione delle pipe.

Bibliografia

[1] D. Calaon (2010), *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site - November 2010 – January 2011*, Report, Apravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius. [2] K. Seetah (2016), *Contextualizing Complex Social Contact: Mauritius, a Microcosm of Global Diaspora*, *Cambridge Archaeological Journal*, 26 (2), 265-083. [3] N. W. Turner, M. Cauchi, E. V. Piletska, C. Preston, S. A. Piletsky, (2009) *Rapid qualitative and quantitative analysis of opiates in extract of poppy head via FTIR and chemometrics: Towards in-field sensors*, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, Issue 11, 15 July 2009, 3322–3328. [4] K. Narayanaswami, H.C. Golani, R.D. Dua, (1979) *Assay of major and minor constituents of opium samples and studies of their origin*, *Forensic Science International*; Volume 14, Issue 3, 181-190.

Archeometria e conservazione nei siti archeologici: il caso di Hierapolis (Turchia)

Cantisani Emma ¹, e.cantisani@icvbc.cnr.it, Bracci Susanna ¹, Vettori Silvia¹, Caggia Piera ²,
Ismaelli Tommaso², Riminesi Cristiano¹, Sacchi Barbara ¹, Scardozzi Giuseppe²

¹Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali, CNR, Sesto Fiorentino (FI), Italia

²Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali, CNR, Lecce, Italia

1. Introduzione

Nell'ambito del progetto FIRB "Marmora Phrygiae, metodologie interdisciplinari per la conoscenza e la conservazione. Archeologia del costruito, informatica e scienze chimico-fisiche per la ricostruzione storica dei cantieri e dell'approvvigionamento dei materiali lapidei di una città romana e bizantina dell'Asia Minore, Hierapolis di Frigia", sono state condotte ricerche interdisciplinari volte alla conoscenza materica, alla verifica dello stato di conservazione dei materiali, all'individuazione di corrette pratiche per la conservazione, al monitoraggio delle superfici e dei parametri ambientali nel sito archeologico di Hierapolis di Frigia, in Turchia [1]. Le attività sono state condotte nell'ambito della Missione Archeologica Italiana diretta da Francesco D'Andria del Dipartimento di Beni Culturali dell'Università del Salento.

In questo contributo vengono presentati i risultati ottenuti dallo studio di lacerti di pitture murali di epoca bizantina provenienti dalla Chiesa di San Filippo e dalla ricerca di tracce di colore delle superfici marmoree di sculture sia esposte all'aperto che musealizzate. L'approccio ha previsto l'impiego di protocolli analitici basati su tecniche non invasive applicate direttamente *in situ* la successiva analisi in laboratorio di alcuni campioni selezionati e rappresentativi. Le tecniche che sono state utilizzate *in situ* sono: riprese fotografiche con diverse bande spettrali (fluorescenza UV, luminescenza indotta da luce visibile (VIL)), spettroscopia di riflettanza a fibre ottiche (FORS), fluorescenza a raggi X portatile (XRF). Per quanto riguarda i lacerti di pitture murali, le campagne di misura sono state condotte presso il deposito della Missione dove erano conservati i materiali di scavo (Figura 1). È stato così possibile caratterizzare e raggruppare per tipologia tutti i frammenti rinvenuti ed individuare i più rappresentativi per il campionamento e l'applicazione di tecniche di laboratorio, quali diffrazione a raggi X (XRD), spettrofotometria in infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR), microscopia elettronica a scansione con analisi elementare (SEM-EDS).

Anche nel caso della ricerca delle tracce della policromia sulle sculture è stata applicata la stessa procedura sia sulle statue ricollocate nel 2013 sulla frontescena del Teatro (Figura 2) che su alcune statue conservate presso il locale Museo Archeologico.

2. Risultati e discussione

Nel caso dei lacerti di pittura murale provenienti dalla Chiesa di San Filippo sono stati individuati i principali pigmenti utilizzati in riferimento alle diverse fasi costruttive della Chiesa. Su alcuni frammenti riferibili alla fase di costruzione della Chiesa (seconda metà VI sec. d.C.) è stato individuato l'uso del minio per il colore rosso e l'uso del lapislazzuli per il blu. Nei frammenti policromi riferibili ad epoca mediobizantina (IX sec. d.C.) sono state individuate principalmente ocre rosse e gialle, applicate su strati di intonaco più antichi all'interno dei quali è stato individuato l'uso di blu egizio mescolato con calce e di blu egizio con terra verde. Nel complesso, queste ricerche archeometriche, in stretta relazione con le altre linee di indagine del progetto "Marmora Phrygiae", hanno contribuito alla ricostruzione generale degli apparati decorativi della Chiesa di San Filippo, che comprendevano anche mosaici, pavimenti in *opus sectile* e arredi in diverse varietà di marmo.

Per quanto riguarda la statuaria sono state individuate tracce di colore nelle due statue presenti sui podi ai lati dell'ingresso principale della frontescena. In particolare sono state evidenziate tracce di ocre rosse sulla veste della statua di Kore mentre all'interno del mantello della statua acefaladi Demetra sono state trovate tracce di blu egizio. Nessun pigmento invece è stato evidenziato nel

fregio dei podi mentre molti sono i residui di materiali di restauro di interventi eseguiti nel passato, residui che in parte si ritrovano anche sulle due statue. Queste attività di ricerca si integrano con lo studio architettonico e storico-artistico della frontescena del Teatro e con le analisi per la determinazione delle provenienze dei marmi impiegati nel monumento, in un quadro di approccio globale alla conoscenza del contesto.

Le statue presenti nel locale Museo Archeologico, scoperte tra gli anni Cinquanta e Ottanta del Novecento, hanno avuto evidentemente una storia conservativa diversa e le tracce di restauri modernisono molto più diffuse. Solo nel caso della statua cosiddetta di *Attis* sono state identificate tracce di pigmenti: diffuse su tutto il mantello sono state identificate tracce di una lacca rossa mentre ocre gialla, anch'essa in tracce, era utilizzata per definire ed evidenziare il bordo del mantello stesso.



Figura 1 –Lacerti di intonaco dipinto provenienti dalla Chiesa di San Filippo



Figura 2 – Frontescena del Teatro con le statue (*Kore*, a destra e *Demetra*, a sinistra) sui podi figurati.

3. Conclusione

In questo contributo è descritto un approccio metodologico, seguito nel sito archeologico di Hierapolis di Frigia (Turchia), che ha previsto l'applicazione di metodologie analitiche non invasive, usate direttamente *in situ*, per la caratterizzazione di tracce di colore su statuaria antica e su lacerti di pittura murale.

Con tale approccio è stato affrontato lo studio di numerosi campioni ed è stato possibile ridurre al minimo o evitare il prelievo di microcampioni.

Bibliografia

[1] **G. Scardozzi** (2015) Nuovo Atlante di Hierapolis di Frigia. Carta archeologica della città e delle necropoli, Istanbul 2015

Studio attraverso spettroscopia FTIR-ATR e analisi TG-DSC di materiali di natura cerosa risalenti alla prima metà del XX secolo

F. C. Izzo¹, C. Zanin¹ *cecilia.zanin@gmail.com*, L. Falchi¹, E. Balliana¹, E. Zendri¹

¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica Università Ca' Foscari, Venezia, 30170, Italia

1. Introduzione

Questo contributo riporta i risultati di uno studio multianalitico condotto su alcuni microcampioni di sostanze cerose provenienti dalla collezione di materiali artistici originali appartenuti a Mariano Fortuny y Madrazo (1871-1949) conservata nell'odierno Museo Fortuny di Venezia. I materiali sono stati caratterizzati mediante spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR) al fine di determinarne composizione ed origine; successivamente essi sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica accoppiata a calorimetria a scansione differenziale (TG-DSC) che ha fornito informazioni sul loro comportamento termo-ossidativo e sulla loro stabilità.

2. Risultati e discussione

2.1 Risultati delle analisi di spettroscopia FTIR-ATR

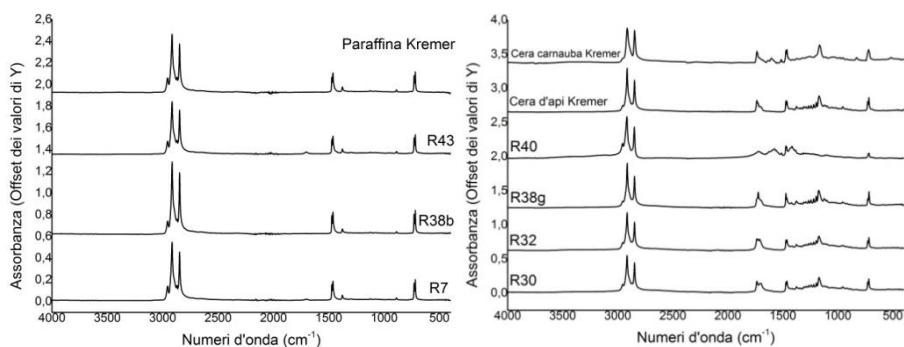


Fig. 1 - A sinistra: spettri FTIR-ATR di R7, R38b ed R43 a confronto con un campione di cera paraffinica minerale di riferimento. A destra: spettri FTIR-ATR di R30, R32, R38g ed R40 a confronto con un campione di cera d'api e uno di cera carnauba.

Gli spettri IR dei campioni R7, R38b ed R43 (Fig. 1, a sx) hanno mostrato caratteristiche comuni a quelli delle cere paraffiniche: essi sono infatti dominati da bande vibrazionali dei gruppi alifatici metilici e metilenici, con il doppietto a indicare che a 729 e 719 cm^{-1} la presenza di sostanze idrocarburiche solide in cui le sequenze metileniche superano le quattro unità [1]. Per R30, R32, R38g e R40 (Fig. 1, a dx), invece, si registrano anche segnali attribuibili a gruppi carbonilici, che trovano ragione d'essere nella complessa composizione delle cere naturali comprendente non solo legami esterei ma anche aldeidi alifatiche, chetoni ed acidi grassi [2,3]. In particolare R30, R32 ed R38g sembrano essere costituiti da cera d'api mentre R40, che mostra ulteriori bande di assorbimento nella regione compresa tra 1656 e 1509 cm^{-1} riconducibili a carbossilati, consiste probabilmente in una cera vegetale quale la cera carnauba.

2.2 Risultati delle analisi TG-DSC

Le analisi TG-DSC hanno permesso di evidenziare notevoli differenze tra il comportamento termo-ossidativo delle cere di origine minerali e quello delle cere di origine biologica (Fig. 2).

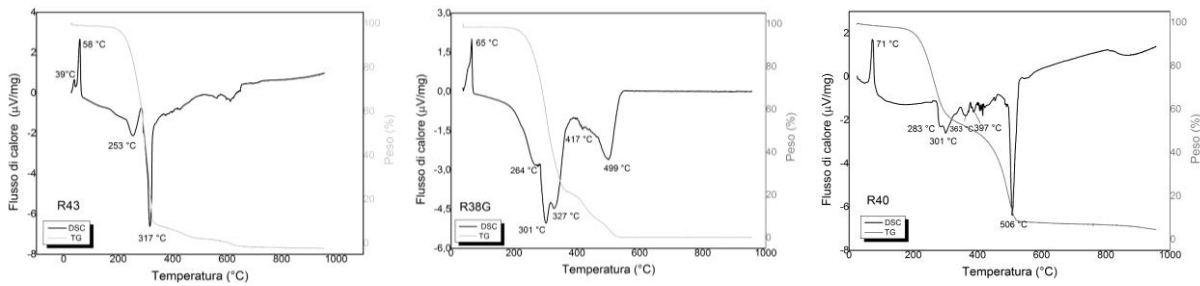


Fig. 2 - Curve TG-DSC di alcuni dei campioni analizzati. Da sinistra verso destra: R43 (cera paraffinica), R38g (cera d'api), R40 (cera carnauba).

Nel caso di queste ultime si sono infatti registrati una minore perdita di massa percentuale a $T > 400^\circ\text{C}$, un allargamento dei picchi corrispondenti ad eventi endotermici a $T < 150^\circ\text{C}$ - eventi ai quali non corrispondono significative variazioni di massa nelle curve TG e che quindi sono probabilmente da relazionare a transizioni solido-solido e liquido-solido[4] - un maggior numero di eventi esotermici a $T > 150^\circ\text{C}$. Il campione R40, contenente cera carnauba, sembra mostrare la maggiore stabilità nei confronti della degradazione termo-ossidativa.

3. Conclusione

Le ricerche condotte sui materiali di natura cerosa conservati al Museo Fortuny hanno messo in luce come Mariano si servisse sia di cere d'uso tradizionale che di materiali cerosi sintetici di introduzione più recente, confermandone lo sperimentalismo e l'apertura nei confronti delle diverse possibilità offerte dal mercato di prodotti per artisti nel XX secolo.

Il confronto dei risultati ottenuti ha inoltre permesso di correlare la presenza nelle cere di origine biologica di composti a struttura complessa ed elevato peso molecolare -quali acidi grassi, aldeidi alifatiche, chetoni e polifenoli - con la loro maggiore stabilità nei confronti dei fenomeni di fusione e con il loro più complesso comportamento termo-ossidativo.

Bibliografia

- [1] **M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry** (1999) Scientific tools for conservation: Infrared spectroscopy in conservation science, Los Angeles, The Getty Conservation Institute.
- [2] **J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, M.T. Carbò, R.M. Castro, F.B. Reig** (2006) Characterization of waxes used in pictorial artworks according to their relative amount of fatty acids and hydrocarbon by gas chromatography, J of Chromatog A, 1101, 254-260.
- [3] **F. Bernardini, C. Tuniz, A. Coppa, L. Mancini, D. Dreossi, D. Eichert, G. Turco, M. Biasotto, F. Terrasi, N. De Cesare, Q. Hua, V. Levchenko**, (2012) Beeswax as dental filling on a Neolithic Human tooth, PLoS ONE 7 (9), e44904.
- [4] **U. Knuutinen**, (2000) Wax Analysis in conservation objects by solubility studies, FTIR and DSC, in 15th World Conference on Nondestructive Testings, Roma, 15–21 Ott, 2000.

Indagini non-invasive e micro-invasive a confronto nello studio dei coloranti della collezione di tessuti “copti” del Museo Egizio di Torino

Monica Gulmini¹ monica.gulmini@unito.it, Ambra Idone¹, Patrizia Davit¹, Chiara Ricci¹, Federico Natale¹, Maurizio Aceto², Cinzia Oliva³, Matilde Borla⁴, Christian Greco⁵

¹UniTO – Università di Torino, Dipartimento di Chimica, Torino, 10100, Italy

²UPO- Università del Piemonte Orientale, Dipartimento di Scienze e innovazione tecnologica, Alessandria, 15121 Italy

³Oliva Restauri, Torino, 10124, Italy

⁴SAP - Soprintendenza Archeologia del Piemonte, Torino, 10122, Italy

⁵FMAE - Fondazione Museo Antichità Egizie, Torino, 10123, Italy

1. Introduzione

La tintura dei tessuti si è avvalsa di una grande varietà di materie prime naturali per impartire il colore a fibre e tessuti [1]. Le informazioni più complete per il loro riconoscimento, che permettono talvolta di spingersi fino ad individuare la specie animale o vegetale impiegata per la tintura, si ottengono attraverso la separazione cromatografica e la rivelazione spettrofotometria o con spettrometria di massa (HPLC-DAD-MS) [2] dei coloranti estratti da un campione di filato.

L'indagine è considerata micro-invasiva in quanto richiede il trattamento di quantità di materiale che, dal punto di vista dell'analista, possono essere considerate molto limitate (<1 mg di filato). Ponendosi tuttavia dalla parte del conservatore, l'attenzione va posta principalmente sul “titolo” del filato (rapporto tra peso e lunghezza), che vincola pesantemente le possibilità di campionamento.

Per questo motivo è di grande interesse l'esplorazione delle potenzialità e dei limiti d'indagine offerti da approcci non invasivi, o comunque di procedure che consentano l'analisi su porzioni di fibra che possano essere distaccate dal manufatto senza compromettere l'integrità del filato e, di conseguenza, la stabilità del tessuto. Tali procedure rendono l'analisi possibile anche in presenza di manufatti integri e con una tessitura a decorazioni policrome a riduzioni molto elevate.

Tale condizione è stata spesso rilevata nei circa 250 reperti della collezione di tessuti “copti” del Museo Egizio di Torino, che è stata considerata in questo lavoro. La collezione è costituita da tessili di abbigliamento e d'arredo, prevalentemente in forma frammentaria. I manufatti sono in lino e lana con decorazioni monocrome o policrome in lana, e sono stati attribuiti - attraverso indagine stilistica - a produzioni che spaziano dall'epoca Romana (I sec. a.C.) all'epoca tardo antica (XII sec. d.C.).



Fig. 1 – *Reperto S. 17411: per alcuni filati il campionamento non è possibile senza compromettere la stabilità della decorazione*

2. Risultati e discussione

L'intera collezione è stata analizzata *in situ* con indagini non invasive attraverso spettrofotometria di riflettanza diffusa con fibre ottiche (FORS) e fluorimetria. Su alcuni reperti è stato possibile il campionamento e l'analisi con HPLC-DAD-MS. Tra questi, un set è stato considerato anche per l'analisi con spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS), utilizzando una “pasta” di nanoparticelle di argento stesa direttamente sopra la fibra campionata, in modo da amplificare il segnale Raman dei coloranti [3].

L'analisi non-invasiva ha mostrato una notevole efficacia nel riconoscere la presenza di indaco/guado per ottenere campioni blu, in quanto la banda di assorbimento dell'indigotina è chiaramente identificabile anche in presenza di altri coloranti. L'approccio non invasivo ha inoltre consentito di distinguere, per i filati rossi, rosa e arancioni, la presenza di coloranti antrachinonici estratti da *Rubiaceae*(robbia) o ottenuti da insetti della superfamiglia *Coccoidea*(coccidi). Parimenti, per le tinte porpora, l'indagine non invasiva ha consentito di individuare i tessuti tinti con porpora di Tiro (ottenuta da gasteropodi della famiglia *Muricidae*) e i tessuti ottenuti applicando in sequenza un colorante rosso (distinguendo robbia e coccidi) e il blu da indaco/guado. Per tentare di approfondire gli aspetti legati al riconoscimento della specie utilizzata per la tintura si è fatto ricorso al confronto tra i dati ottenuti con l'analisi non invasiva e l'analisi HPLC-DAD-MS di alcuni filati rossi che hanno potuto essere campionati.

L'analisi HPLC-DAD-MS dei campioni ottenuti da reperti in cui l'analisi non invasiva ha evidenziato la presenza di coloranti rossi da coccidi ha rivelato la presenza sia di alizarina e purpurina (associati a robbia), sia di acidi laccaici, attribuibili all'utilizzo di insetti della specie *Kerria lacca*. Si tratta probabilmente di una procedura in sequenza in cui il colorante di origine animale è stato utilizzato come trattamento di finitura su una base di colore ottenuta con robbia.

Per il riconoscimento dei coloranti gialli, essendo documentata l'impossibilità di ottenere indicazioni attendibili attraverso l'indagine non invasiva [4], si è impiegata l'analisi HPLC-DAD-MS. La presenza di apigenina e luteolina (e delle relative specie glicosilate) negli estratti dei campioni considerati, nonché la rilevazione del crisoiolo, ha consentito di riconoscere l'impiego di *Reseda luteola*.

Come strategia alternativa per l'indagine, per questa tinta è stata considerata la possibilità di utilizzare la SERS su microscopici frammenti di fibra tessile. La dimensione dei campioni è in questo caso corrispondente al materiale che si distacca spontaneamente dal manufatto a causa della depolimerizzazione che ha interessato le fibre nel corso della loro storia millenaria.

L'indagine per la rivelazione delle molecole coloranti associate alla *Reseda* è stata messa a punto considerando sia l'analisi delle molecole pure (apigenina e luteolina in polvere, Sigma Aldrich), sia l'analisi dei estratti acquosi di *Reseda luteola* (foglie essiccate, Kremer Pigmente).

Impiegando l'eccitazione a 514 e 532 nm sono stati individuati i segnali riconducibili ad apigenina e luteolina, che sono stati anche chiaramente individuati sui campioni "copti" considerati.

3. Conclusione

Il lavoro sull'ampia collezione di tessili "copti" del Museo Egizio di Torino ha permesso di individuare i punti di forza e i limiti dell'approccio noninvasivo. Inoltre, attraverso l'analisi SERS, è stato possibile riconoscere l'utilizzo di reseda nei campioni gialli utilizzando una quantità di materiale sostanzialmente minore di quella necessaria per l'analisi cromatografica.

Bibliografia

[1] **D. Cardon**(2007) Natural Dyes, Archetype Publications, London

[2] **Degano et al.** (2009) Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles, Appl.Spectr. Rev. 44, 363–410.

[3] **Idone et al.** (2013), Silver colloidal pastes for dye analysis of reference and historical textile fibers using direct,extractionless, non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopy, Analyst, 138, 5895-5903.

[4] **Gulmini et al.** (2014) Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weakpoints of a non-invasive approach, Dyes Pigments 98,136-145

Effect of Al(III) and Alizarin on Silk Crystal Structure

Maria Luisa Saladino^{1,2} marialuisa.saladino@unipa.it, Caglar Demirbag³, Recep Karadağ³, Alberto Spinella², Eugenio Caponetti^{1,2}

¹Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italy.

²Centro Grandi Apparecchiature- ATeN Center, Università di Palermo, Via F. Marini 14, I-90128 Palermo, Italy.

³Marmara University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Tibbiye Street 49, Haydarpasa 34668 Istanbul, Turkey.

⁴Laboratory for Natural Dyeing, Faculty of Fine Arts, Marmara University, Istanbul, Turkey

⁵Turkish Cultural Foundation, Cultural Heritage Preservation and Natural Dyes Laboratory, Istanbul, Turkey

1. Introduction

The earliest example of *Bombyx mori* silk fabric found at China and dated to 3630 BC and cultivation of *Rubia tinctorum* L. started around 1500 BC as a red dye source. Alizarin is a member of natural direct dyes class which is obtained from *Rubia tinctorum* L. and generally used with mordant (Al, Fe, Sn etc.) for coloring textiles [1].

The affinity of a dye for a fabric depends on the chemical structure of the dye and fabric molecules and on the interactions between them. Dyes and mordant metals affect the physical and mechanical properties (strength and elasticity) of silk by changing the structural conformation of it.

The raw silk mainly consists of fibroin fibers covered with sericin polypeptide. Fibroin is formed from linked repetitive and non-repetitive amino acid domains and shows two crystal structures: silk I (random coil, helix like form) and silk II (β -sheet form). Silk II structure give silk its characteristic strength while silk I gives elasticity [2].

In the present study a multitechnique approach based on attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and solid-state ¹³C NMR (ss-NMR) was used in order to assess structural modifications of *Bombyx mori* silk (S) after coloring it with alizarin (ALZ) and ALZ-Al(III).

1. Results and discussion

In the ATR-FTIR spectra, the amide I band (1700-1600 cm⁻¹) and in the ss-NMR, Ala C β peak of (Ala-Gly-Gly)_n(10-30 ppm) consists of many overlapping component bands that represent different structural elements such as α -helices, β -sheets and random coil. To analyze amide I band and Ala C β peak, second derivative spectra of them need to be curve fitted and each area corresponds to a different type of secondary structure component [3, 4].

Table 1. Silk II content % of samples that obtained from FTIR and ssNMR spectra's

Samples	S UNM	S Al	S ALZ	S Al ALZ
Silk II content % (ATR-FTIR)	67.0	63.3	60.9	54.9
Silk II content % (ss-NMR)	79.2	71.3	72.3	67.8

Silk II content % reported at Table 1, calculated from deconvoluted areas of amide I bands and Ala C β peak of samples. According to the FTIR and ss-NMR results both Al and ALZ caused the conformation of structure from silk II to silk I and when they used together for coloring silk the conformation level of silk increase.

2. Conclusion

The difference between silk II content % values for FTIR and NMR caused by the limitations of methods. Amide I band consist several overlapped band and there is not a clear consequences' in the literature about the deconvolution parameters of this band. Despite the limitations both method give the similar results about the structural conformations. Both Al and ALZ decrease the cristallinity of silk and when they are used together the downfall reaches the highest value. In the literature its reported that silk deterioration of historical silk samples decreased the silk II content [5] Silk become more fragile to deterioration due to the decomposition effect of ALZ and Al(III) on crystal structure.

References

- [1] **G. Freddi, H. Kato, M. Tsukada, G. Allara, H. Shiozaki** (1995). Physical properties and dyeability of NaOH-treated silk fibers. *J Appl Polimer Sci* 55(3), 481–487.
- [2] **X. Liu, K. Zhang** (2014). *Silk Fiber Oligomerization of Chemical and Biological Compounds*. InTech Publications, Chapter 3, 69-102.
- [3] **P. I. Haris, F. Severcan** (1999). FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media. *J Mol Catal B: Enzymatic* 7, 207–221.
- [4] **T. Hashimoto, Y. Taniguchi, T. Kameda, Y. Tamada, H. Kurosu** (2015). Changes in the properties and protein structure of silk fibroinmolecules in autoclaved fabrics. *Polym Degrad Stab* 112, 20-26.
- [5] **H. E. Ahmed, S. S. Darwish** (2012).Effect of Museum Conditions on Historical Dyed Silk Fabricwith Madder Dye. *J Polym Environ* 20,596–606.

Travertine stone: photocatalytic coatings by N-doped TiO₂

L. Bergamonti¹ laura.bergamonti@unipr.it, **G. Predieri**², **Y. Paz**³, **P.P. Lottici**⁴, **F. Bondioli**¹

¹Department of Industrial Engineering, University of Parma, 43124 Parma, Italy.

²Department of Chemistry, University of Parma, 43124 Parma, Italy

³Department of Chemical Engineering, Technion city, 3200003 Haifa, Israel

⁴Department of Physics and Earth Sciences, University of Parma, 43124 Parma, Italy

1. Introduction

During the last century, the increasing environmental pollution, in synergistic action with natural weathering agents, has caused a rapid degradation of monuments exposed in urban areas leading to the development of black crusts and other decay forms. Various environmental pollutants in both gaseous and liquid phases can be decomposed into harmless species by simple and efficient way by photocatalysis processes. Titanium dioxide is the most widely studied photocatalytic material and the photoactive titania nanoparticles, obtained by sol-gel process, may give promising self-cleaning coatings for building materials. However, the main deficiency for the practical applications of TiO₂ is due to its large band-gap (~ 3.2 eV), meaning that the processes require UV light irradiation. To increase the photocatalytic performances of TiO₂, the most effective method seems to be the TiO₂ doping by introducing non-metal elements to reduce the band-gap and consequently shift the absorption edge in the visible region.

Here we report on a test of a new self-cleaning coating for carbonatic stones based on N-doped TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic activity for application in Cultural Heritage field. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, UV-VIS, Raman and X-ray photoelectron spectroscopies. The self-cleaning efficacy of the coating was evaluated on *travertine*, by the photocatalytic oxidation of some organic dyes under solar lamp irradiation. According to the UNI-Normal protocols, water absorption by capillarity, surface wettability and colorimetric parameters were measured to assess the harmlessness of the coatings

2. Results and discussion

The synthesized titania is mainly nanocrystalline anatase, 6-10 nm sized, with a small amount of brookite as confirmed by XRD and Raman spectroscopies (Figure 1). XPS measurements indicate that different N-doping procedures have significant effects on the chemical binding within the doped titanium dioxide particles. Doping by ammonia leads to Ti-N chemical interaction whereas the introduction of nitrogen by urea gives no clear evidence of the formation of Ti-N bonding. Under solar irradiation, *travertine* samples show a fast degradation of the dyes for both coatings. The TiO₂-based treatment does not introduce colorimetric changes compared to the untreated limestone: the values of the overall colour difference ΔE^* are more than acceptable after the application of the TiO₂ treatments, the variations being not perceptible by human eyes. The behaviour of the stones against water is slightly influenced by titania treatments: both coatings induce a decrease of the capillary absorption. Static contact angle values do not show significant differences between treated and untreated stones: the measured values are about 60°. The contact angle decreases with increasing solar irradiation time: for both treatments, after 60 min of irradiation the contact angle decreases down to < 10° (photoinduced superhydrophilicity).

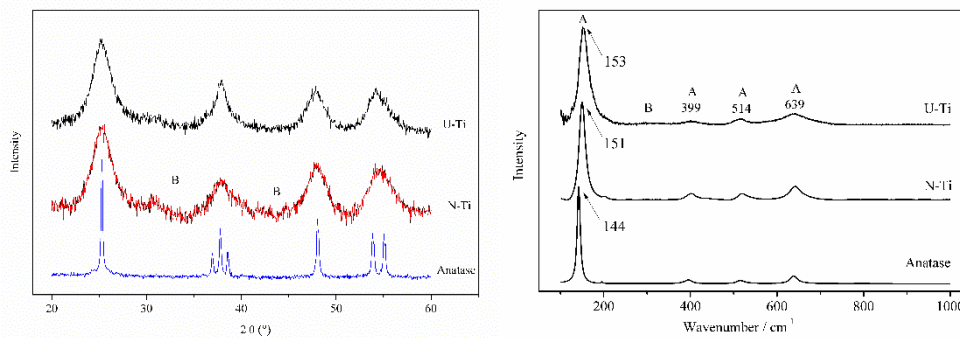


Fig. 1 – XRD and Raman spectra of synthesized N-doped TiO_2

3. Conclusions

The sol-gel method is an easily process to obtain TiO_2 nanoparticles in mild chemical conditions. N-doped TiO_2 -based coatings for the photocatalytic self-cleaning of carbonatic stones have been synthesized and characterized. The self-cleaning properties under artificial sunlight irradiation and the compatibility of the coatings were tested. The sols exhibit good photocatalytic activity in the discoloration of organic dyes. For the *travertine*, the photodegradation activity is much faster when coated. The photoinduced hydrophilicity of the N-doped TiO_2 coating, measured by static contact angle, enhances the wettability of the stone surfaces improving the self-cleaning properties against the organic dyes. The coating does not alter the aesthetical properties of the stones and slightly improves the resistance to the capillary water absorption.

The results highlight the compatibility of the treatments with respect to the carbonatic stones, often used in historical buildings, opening possibilities for Cultural Heritage applications.

Acknowledgments

Support from MAECI (project “NANO4HER, Nanotechnology at the service of cultural heritage preservation”, Italy-Israel Scientific and Technological Cooperation) is gratefully acknowledged.

Applicazioni di TiO₂ nanostrutturato per la protezione di superfici lapidee in ambiente esterno

A. Calia^{1*}, M. Lettieri¹, D. Colangiuli¹, A. Licciulli², M. Masieri¹

¹CNR-IBAM (Istituto per Beni Archeologici e Monumentali), Lecce, Apulia, 73100, Italy

²Dipartimento di Ingegneria dell'innovazione, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy

*a.calia@ibam.cnr.it

1. Introduzione

Nel panorama delle nanotecnologie, il biossido di titanio (TiO₂) nella forma nanostrutturata è di grande interesse per le potenzialità di utilizzo nel campo della conservazione delle superfici lapidee del patrimonio costruito. Grazie alle proprietà fotocatalitiche, capaci di promuovere la degradazione di numerosi composti organici, e alla elevata idrofilia fotoindotta, i trattamenti superficiali a base di TiO₂ sono in grado di conferire capacità autopulenti alle superfici e pertanto potrebbe trovare efficace applicazione in trattamenti per la protezione delle superfici lapidee contro l'accumulo di depositi in ambienti inquinati che ne compromettono la durabilità e deturpano l'estetica delle facciate degli edifici. Le potenzialità di questi trattamenti necessitano la verifica della compatibilità con i materiali su cui sono applicati. Inoltre, va tenuto conto che in molti contesti si pone la necessità della protezione dei manufatti contro la penetrazione di acqua attraverso le superfici, la quale è comunemente attuata attraverso l'applicazione di polimeri organici idrofobici. Pertanto, la messa a punto di prodotti che possano combinare proprietà fotocatalitiche con proprietà idrofobiche investe un interesse in relazione a più vaste possibilità di utilizzazione del biossido di titanio nanostrutturato.

In questo lavoro si presentano i risultati della sperimentazione di prodotti a base di TiO₂ fotocatalitico, che potrebbero trovare applicazione in risposta a diverse necessità conservative. Nanoparticelle di biossido di titanio, sintetizzate attraverso un processo sol-gel seguito da trattamento idrotermale, sono state utilizzate per formulare due sospensioni acquose. L'una contiene sole particelle colloidali di titania in concentrazione dell'1%, mentre nell'altra le nanoparticelle sono utilizzate in associazione con un polimero perfluorurato con proprietà idrorepellenti (Fluoline PE[®], fornito dalla CTS), in concentrazione rispettivamente pari a 0.3% e 5%. Poiché i processi fotocatalitici che portano alla degradazione dei composti organici intervengono prevalentemente sui legami C-H, il polimero perfluorurato è stato individuato come idoneo all'uso all'interno di un sistema misto, in virtù dell'assenza di atomi di idrogeno e della forza del legame C-F. I due trattamenti sono stati applicati rispettivamente a spray e a pennello su un calcare compatto-la pietra di Trani- largamente utilizzato nel patrimonio storico-architettonico della Puglia. Le proprietà cromatiche delle superfici trattate sono state verificate attraverso colorimetria [seguendo la norma EN 15886, 2010], la bagnabilità attraverso misure di angolo di contatto [EN 15802, 2010] e l'assorbimento d'acqua attraverso prove di capillarità [EN 15801, 2009]; esse sono state inoltre utilizzate quali parametri per il monitoraggio dei trattamenti nelle reali condizioni di esposizione in ambiente urbano. Le misure di angolo di contatto e di assorbimento d'acqua per capillarità sui campioni trattati con prodotti contenenti il biossido di titanio sono state effettuate dopo esposizione a radiazione ultravioletta. L'attività fotocatalitica è stata valutata come capacità autopulente attraverso il test di degradazione della rodamina B (RhB) per irraggiamento con UV [1].

2. Risultati e discussione

I risultati delle prove effettuate sono riportati in Tabella 1 per il prodotto contenente solo biossido di titanio in sospensione acquosa (T1) e per la miscela a base di TiO₂ e polimero perfluorurato (T/PF). La variazione di colore, espressa come $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$, nel caso del trattamento T1 è del tutto trascurabile. L'aumentata idrofilia della superficie lapidea è attestata dal valore dell'angolo di contatto (α) che passa da 54° a 9°, dopo l'applicazione del prodotto. Ad essa non corrisponde un incremento dell'assorbimento d'acqua per capillarità; al contrario, si registra una leggera diminuzione della quantità totale di acqua assorbita (Q_f) e del coefficiente di assorbimento

(CA). L'attività fotocatalitica risulta elevata, con il 70% di abbattimento di RhB dopo 15 minuti di esposizione a radiazione UV ed è pari al 90% dopo 8 ore di irraggiamento.

Il trattamento T/PF produce una maggiore variazione di colore che nel caso precedente. Questa è attribuibile al polimero perfluorurato, essendo vicina al valore del ΔE^* misurato per il trattamento con il solo polimero (PF). Il prodotto T/PF comporta un aumento dell'angolo di contatto, così come una riduzione della quantità totale di acqua assorbita e del coefficiente di assorbimento, che mostrano valori del tutto confrontabili con quelli relativi all'uso del solo polimero. Tali evidenze sperimentali dimostrano che la presenza di TiO_2 nella miscela lascia invariata la natura idrofobica dei trattamenti a base di perfluoropolimero. Pertanto il carattere idrofobico prevale su quello idrofilo fotoindotto. La fase di TiO_2 in miscela con il polimero conserva una elevata capacità di fotodegradazione della rodamina B, con percentuali di abbattimento del 90% alla fine del test, del tutto confrontabili con quelle in assenza di polimero.

Tabella 1. Valori medi della variazione di colore (ΔE^*), dell'angolo di contatto (α), della quantità di acqua assorbita (Q_f) e del coefficiente di assorbimento d'acqua (CA) per capillarità, misurati sulle superfici lapidee non trattate (n.t.) e trattate con: solo nano- TiO_2 (T1), solo polimero perfluorurato (PF) e miscela di TiO_2 e perfluoropolimero (T/PF).

	<i>n.t.</i>	<i>T1</i>	<i>n.t.</i>	<i>PF</i>	<i>T/PF</i>
ΔE^*		1.08		3.09	2.83
α ($^\circ$)	54 \pm 8	9 \pm 4	72 \pm 8	106 \pm 2	102 \pm 5
Q_f (mg/cm^2)	9.2 \pm 1.9	5.7 \pm 4.5	15.1 \pm 1.2	6.6 \pm 1.3	7 \pm 3
CA ($mg*cm^{-2}*s^{-1/2}$)	0.038 \pm 0.004	0.027 \pm 0.014	0.049 \pm 0.009	0.0088 \pm 0.0015	0.009 \pm 0.003

L'attività di monitoraggio dei trattamenti nelle reali condizioni di esposizione in ambiente urbano, all'interno della città di Lecce, tutt'ora in corso, ha registrato trend variabili per i valori delle variazioni colorimetriche e dell'angolo di contatto, misurati dopo 3 e 6 mesi di esposizione.

3. Conclusione

Lo studio evidenzia una buona compatibilità tra i trattamenti superficiali a base di TiO_2 nanostrutturato e il substrato lapideo. L'idrofilia fotoindotta non comporta incrementi di assorbimento d'acqua da parte delle superfici trattate che potrebbero aumentare il rischio di degrado in relazione alla penetrazione di acqua nei supporti lapidei porosi. L'uso di nanoparticelle di TiO_2 in combinazione con il polimero perfluorurato non compromette l'idrofobicità del polimero stesso. Esse esplicano una elevata attività fotocatalitica. Pertanto il loro utilizzo in miscela con il polimero perfluorurato è in grado di offrire simultaneamente proprietà fotocatalitiche e idrofobiche. La valutazione dei trattamenti nelle condizioni di esposizione all'ambiente esterno, tutt'ora in corso, consentirà di acquisire elementi aggiuntivi per la valutazione delle loro prestazioni nelle condizioni reali.

Bibliografia

[1] **B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous** (2009) TiO_2 -containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Sol Energy* 83, 1794–801.

First results on the study of Nano-Calcium Carbonate for restoration: synthesis and characterization

Francesca Volpi¹francesca.volpi5@unibo.it, Irene Bonacini¹; Silvia Prati¹, Giuseppe Falini²,
Giorgia Sciutto¹, Rocco Mazzeo¹

¹ University of Bologna, Chemistry Department "G. Ciamician", Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory, Via Guaccimanni 42, 48121 Ravenna, Italy,

² University of Bologna, Chemistry Department "G. Ciamician", via Selmi 2, 40136 Bologna

1. Introduction

Calcium Hydroxide and Barium Hydroxide are commonly used as consolidants for stones and mural paintings with the advantage of being compatible with the substrate in which they are applied. Recently, Calcium and Barium Hydroxide nano-particles have been proposed, because, they can better penetrate inside the porosity of the materials thanks to their dimensions, avoiding the whitening of the treated surfaces[1]. However the consolidation efficacy depends on the accessibility of CO₂ inside the porosity.

To overcome this limitation, we synthesized and characterised nano particle of Calcium Carbonate. The nano particles are not particularly stable, so they tend to recrystallize in the presence of water. First evaluation of the behaviour of this material were carried out in order to understand its possible positive effect on the consolidation of stone materials.

2. Results and discussions

Nano Calcium Carbonate particles were synthesized in alcoholic solutions in order to have a product that evaporate quickly after application. The particle size and morphology of the nano particles have been characterized by different analytical techniques such as SEM (Scanning Electron Microscopy) and AFM (Atomic Force Microscopy). Moreover, a new spectroscopic approach for the characterization of the particle size has been tested and applied by means of grinding curves acquired with FTIR (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy) in the medium and far spectral range [2-5]. The grinding curves method has been performed with different aims: to investigate the atomic order; to differentiate morphological structure arising from different crystallization process; and mainly to provide a rapid analysis for the measurement of the crystals size.

The new nano product has been tested as consolidant on a gypsum support and its performance evaluated by means of optical microscopy, SEM and FTIR microscopy analyses.

3. Conclusion

First results were extremely promising showing that the nano calcium carbonate particles tend to increase their volume in controlled humidity conditions. In fact the nanoparticles tend to diffuse in the porous matrix. Further studies will be necessary to understand if the particles act just as filler or exploit also a consolidant action.

Bibliography

- [1] **R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni**,(2010), Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, *Chem. Eur. J.* 16, 9374 – 9382.
- [2] **L. Addadi, S. Raz, S. Weiner** (2003), Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization, *Adv. Mat.* 15, 959-970.

Pirolisi analitica per la caratterizzazione e identificazione di materiali proteici in campioni di interesse storico-artistico

*E. Ribechini*¹ erika.ribechini@unipi.it, *S. Orsini*¹, *F. Parlanti*¹, *I. Bonaduce*¹
¹Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, gruppo Scibec, Università di Pisa, 56124, Italy

1. Introduzione

Le proteine sono state ampiamente utilizzate da molti artisti come leganti pittorici in opere d'arte su tela o su muro, nella preparazione dei supporti, ma anche come adesivi e nelle dorature di pitture e manoscritti. I materiali proteici più comuni provenivano dal latte (caseina), dall'uovo intero, l'albume o il tuorlo, oppure dalle parti cartilaginose di animali (colla animale).

Le tecniche analitiche disponibili per identificare e caratterizzare il contenuto proteico in campioni di interesse storico-artistico sono molteplici, ma non sempre del tutto affidabili a causa delle modifiche che possono subire le proteine nel tempo [1-3]. Durante l'invecchiamento il materiale proteico può subire modifiche della struttura primaria e quaternaria, a seguito dell'essiccamento, per la formazione di interazione con materiali organici e inorganici contemporaneamente presenti, la luce e l'ambiente circostante. Tutto questo viene indicato come invecchiamento e risulta nella formazione di specie proteiche ossidate, idrolizzate, aggregate e reticolate.

In questo studio l'analisi dei gas evoluti mediante spettrometria di massa (EGA-MS) e la pirolisi analitica accoppiata alla spettrometria di massa (Py/Cryotrap-GC-MS) sono state impiegate per identificare la natura del materiale proteico in campioni antichi di interesse storico-artistico e per comprendere alcuni aspetti delle modifiche a cui questi sono soggetti nel corso dell'invecchiamento.

2. Risultati e discussione

Nell'analisi dei gas evoluti (EGA-MS) il campione viene sottoposto a un degrado termico in atmosfera inerte sfruttando una programmata di temperatura e i composti gassosi che si ottengono sono direttamente trasferiti nello spettrometro di massa.

Le analisi mediante EGA-MS di stesure proteiche di riferimento, realizzate con materiali comunemente impiegati nei beni culturali (colla animale, ovalbumina e caseina) hanno permesso di identificare i processi di degrado termico, come, ad esempio, decarbossilazione, degradazione di Strecker, formazione di ammine eterocicliche e di dichetopiperazine [4,5]. Allo scopo di assegnare i vari frammenti ionici a prodotti di degrado termico di specifici di amino acidi e peptidi, gli stessi campioni sono stati analizzati tramite Py/Cryotrap-GC-MS sia in modalità one shot che in modalità double shot.

L'analisi del profilo delle curve EGA ha permesso inoltre di caratterizzare il materiale proteico dal punto di vista dello stato di aggregazione e di degradazione o invecchiamento che ha subito la macromolecola. In questo particolare esperimento il profilo della curva è generalmente composto da due picchi associati a due gradi di aggregazione e reticolazione differenti per differente degradazione termica (fig. 1).

L'applicazione della tecnica allo studio di campioni di interesse storico-artistico antichi, come pitture murarie macedoni e residuo organico da ritrovamento archeologico del I sec.a.C., conferma sia lo stato di aggregazione e il grado di degrado che ha subito il materiale proteico e in alcuni casi permette di identificare la natura biologica del materiale.

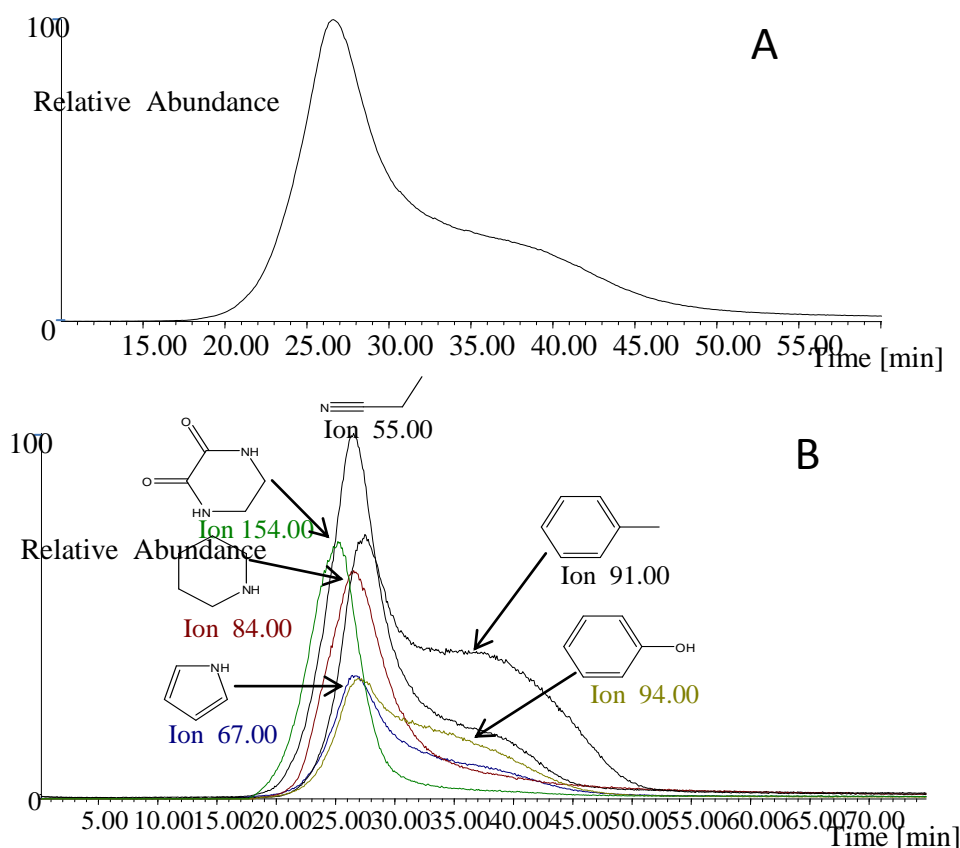


Fig. 1 – Profilo EGA di una stesura modello di caseina con ocra rossa (A) e i principali frammenti ionici caratterizzati (B)

3. Conclusione

Questo approccio analitico ha permesso di evidenziare come i cambiamenti che subiscono i materiali proteici in oggetti e dipinti antichi sono responsabili di una difficile rivelazione della frazione proteica in campioni complessi e spesso molto degradati.

L'analisi EGA-MS di materiali proteici di riferimento e campioni antichi di interesse storico-artistico ha permesso di identificare il grado di degrado della macromolecola dal punto di vista dello stato di aggregazione. Nei campioni antichi è possibile infatti notare una diminuzione della componente proteica più labile e la formazione di prodotti termicamente più stabili a causa di strutture con maggior grado di reticolazione e aggregazione. L'analisi EGA-MS e Py/Cryotrap-GC-MS possono inoltre essere impiegate a scopo diagnostici per l'identificazione della natura del materiale proteico in campioni di composizione incognita.

Bibliografia

[1-3] **L.Ghezzi; C.Duce, L.Bernazzani, E.Bramanti, M.P. Colombini, M.R.Tiné, I.Bonaduce,** (2015) Interactions between inorganic pigments and rabbit skin glue in reference paint reconstructions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (1) pp. 315-322

C.Duce, E.Bramanti, L.Ghezzi; L.Bernazzani, I.Bonaduce, M.P. Colombini, A.Spepi, S.Biagi

M.R.Tiné(2013) Interactions between inorganic pigments and proteinaceous binders in reference paint reconstructions. *Dalton Trans.* 42 pp. 5975-84.

C.Duce; L.Ghezzi; M.Onor; I.Bonaduce; M.P.Colombini; M.R.Tine'; E. Bramanti(2012) Physico-chemical characterization of protein-pigment interactions in tempera paint reconstructions: casein/cinnabar and albumin/cinnabar. *Anal. Bioanal. Chem.* 402 pp. 2183-93.

[4] **S.C. Moldoveanu** (1988) Analytical pyrolysis of natural organic polymers. Vol. 20; Elsevier

[5] **T. F.M. Oudemans ,G. B. Eijkel , J. J.Boon**(2007) Identifying biomolecular origins of solid organic residues preserved in Iron Age Pottery using DTMS and MVA. *Journal of Archeological Science* 34 pp. 173- 193.

Monitoraggio dei parametri ambientali e dei gas all'interno della grotta del *Ploutonion* di Hierapolis di Phrigia (Turchia)

*Riminesi Cristiano*¹, *Cantisani Emma*¹, *Vettori Silvia*¹, *Bracci Susanna*¹, *Sacchi Barbara*¹,
*D'Andria Francesco*²

¹*Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Firenze*

²*Dip. Beni Culturali, Università del Salento, Lecce; Direttore della Missione Archeologica Italiana a Hierapolis*

1. Introduzione

Nell'ambito del progetto FIRB "Marmora Phrygiae"[1], e nel quadro delle attività della Missione Archeologica Italiana⁶, l'Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ICVBC-CNR) ha svolto nel triennio 2013-15 studi sulla caratterizzazione materica e sulla conservazione dei materiali che costituiscono il patrimonio monumentale dell'antica città di Hierapolis di Phrigia, nella provincia di Denizli in Turchia.

La città di Hierapolis è uno dei siti del Patrimonio Mondiale dell'UNESCO, costruita su una faglia sismica e tagliata da NO-SE da diverse fratture tra loro parallele ([2], [3]), è oggi conosciuta come Pamukkale. Deve la sua notorietà alle "cascate" di travertino generate dalla ingente precipitazione di CaCO₃ presente nelle acque termali, da cui il nome "castello di cotone" in turco.

In questo particolare contesto gli studi si sono concentrati sulla conoscenza materica, le loro forme di degrado, e la caratterizzazione delle cause di tale degrado. Il particolare contesto in cui si trova la città di Hierapolis ha imposto di approfondire gli studi sull'ambiente in cui i materiali si trovano conservati. In questo intervento, gli autori presentano un estratto degli studi svolti per caratterizzare l'ambiente del *Ploutonion*, il santuario dedicato agli Dei Ade e Kore, scoperto nel corso della campagna di scavo 2012 della Missione Archeologica Italiana [4]; dove le particolari condizioni ambientali innescano meccanismi di degrado insoliti.

2. Risultati e discussione

Dal 1994 alcuni studi sono stati condotti nel sito archeologico di Hierapolis per analizzare l'acqua delle sorgenti termali[5], [6]. I risultati si riferiscono a misure spot e difficilmente correlabili ai fenomeni di degrado esistenti, per questo si è ritenuto procedere alla realizzazione di sistemi di monitoraggio dedicati tali da registrare sia i parametri ambientali (temperatura e umidità relativa) che parametri più direttamente legati ai fenomeni di degrado delle superfici – differenziale termico tra superficie e substrato, temperatura di condensa e i gas correlati alle sorgenti termali (CO₂, CO, O₂, H₂S). Tali sistemi sono stati realizzati per soddisfare sia requisiti legati alla caratterizzazione dei parametri e alle grandezze fisiche di interesse, ma anche ad esigenze logistiche. Infatti la possibilità di accedere al sito archeologico una sola volta all'anno, in occasione dell'attività della missione archeologica, ha posto il vincolo di avere un sistema di sensori a basso consumo di potenza e con elevata capacità di immagazzinamento dei dati, sufficientemente accurata da seguire le variazioni giornaliere e/o orarie. Un ulteriore requisito era imposto dall'impossibilità di collegarsi alla rete elettrica e di installare dei pannelli solari. La scelta di realizzare un sistema stand-alone è risultata l'unica soluzione praticabile rinunciando però alla possibilità di disporre dei dati registrati su un server per la consultazione da remoto.

La sfida dal punto di vista tecnologico è evidente nell'ambito del monitoraggio dei parametri microclimatici nel *Ploutonion*. In questo caso sono state realizzate delle centraline di monitoraggio dotate di sensori di T e RH e per il rilevamento dei gas. Date le elevate concentrazioni di gas presenti sono stati utilizzati sensori per impieghi industriali ad elevata dinamica [7]. Nel caso della CO₂ i sensori sono dei potenziometri elettrochimici, mentre nel caso di CO, O₂, H₂S sono costituiti

⁶ Gli autori esprimono un sentito ringraziamento al Prof. Francesco D'Andria (direttore della Missione Archeologica Italiana) e ai colleghi di IBAM-CNR, il Dott. Giuseppe Scardozzi (coord. del Progetto "Marmora Phrygiae"), la Dott.ssa Piera Caggia e il Dott. Tommaso Ismaelli, per aver fortemente incentivato l'avvio delle ricerche nell'ambito della conservazione dei materiali costituenti il patrimonio monumentale della città di Hierapolis, dalla conoscenza materica alla caratterizzazione delle forme di degrado/alterazione.

da 3 celle elettrochimiche con elettrodi amperometrici. In entrambe le tipologie, le tensioni e le correnti generate sono proporzionali alla frazione volumetrica di gas presente nell'aria. La scelta del posizionamento dei sistemi di monitoraggio è stata guidata dal rilievo termografico (Fig. 1a) e da misure spot. Due centraline di monitoraggio sono state posizionate nel *Ploutonion*: una all'interno della grotta sacra a circa 50 cm sopra il livello dell'acqua della sorgente termale (Fig. 1b); e l'altra in una nicchia lungo il tunnel che conduce all'ingresso nord della piscina.

I risultati delle registrazioni hanno evidenziato una ciclicità notte/giorno per la concentrazione di CO₂ sopra i gradini del theatron e hanno permesso di documentare, per la prima volta, la variazione dei livelli dei gas all'interno della grotta (Fig. 1 c).

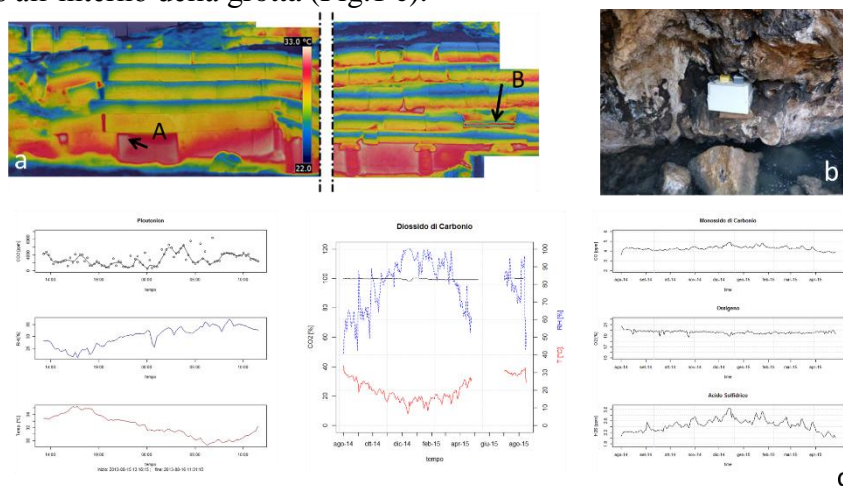


Fig. 1 – (a) Riprese IR termico del *Ploutonion*; (b) posizionamento della centralina di monitoraggio all'interno della grotta; (c) sintesi dei risultati del monitoraggio di T, RH e dei gas

3. Conclusione

I rilievi dei parametri microclimatici all'interno della grotta sacra del *Ploutonion* hanno permesso di spiegare l'origine dei fenomeni di degrado sulle superfici esposte dei blocchi di travertino del theatron.

Bibliografia

- [1] Progetto FIRB Futuro in Ricerca 2012 “Marmora Phrygiae” Metodologie interdisciplinari per la conoscenza e la conservazione. Archeologia del costruito, informatica e scienze chimico-fisiche per la ricostruzione storica dei cantieri e dell'approvvigionamento dei materiali lapidei di una città romana e bizantina dell'Asia Minore, Hierapolis di Frigia. (Coord.: G. Scardozzi CNR-IBAM)
- [2] **E. Altunel, P. L.Hancock** (1996) Structural Attributes of Travertine. Filled Extensional Fissures in the Pamukkale Plateau, Western Turkey, *Internat. Geology Review*, XXXVIII, 768-777.
- [3] **F. D'Andria, F. Silvestrelli** (2000) Ricerche archeologiche Turche nella valle del Lykos (Lykos Vadasi Turk Arkeoloji Arastirmalari). Ed. Congedo (978-8880863298)
- [4] **F. D'Andria** (2013) Il Ploutonion a Hierapolis di Frigia, *Istanbulur Mitteilungen* 63, 157-217.
- [5] **S. Şimşek, N. Gulec** (1994) Geothermal fields of western Anatolia, excursion guide: International Volcanological Congress, Middle Eastern Technical University, IAVECEI-94, Ankara Spec. Publ. 8, 35.
- [6] **H.M. Özler**, (2000) Hydrogeology and geochemistry in the Çürüksu (Denizli) hydrothermal field, western Turkey. *Environ. Geol.* 39, 1169–1180.
- [7] Alphasense Ltd, <http://www.alphasense.com/>

I monumenti in marmo nel sito archeologico di Hierapolis di Phrygia: relazione tra fenomeni di degrado e parametri ambientali.

Vettori Silvia¹ vettori@icvbc.cnr.it, Riminesi Cristiano¹, Cantisani Emma¹, Bracci Susanna¹, Sacchi Barbara¹, Ismaelli Tommaso², Scardozzi Giuseppe²

¹Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (ICVBC) del CNR, Sesto Fiorentino - Firenze, Toscana, 50019, Italy

²Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali (IBAM) del CNR, Lecce, Apulia, 73100, Italy

1. Introduzione

Nell'ambito del progetto FIRB "*Marmora Phrygiae*" è stata condotta una ricerca sullo stato di conservazione dei manufatti in marmo del sito archeologico di Hierapolis di Frigia (Turchia), nel quadro delle attività della Missione Archeologica Italiana diretta da Francesco D'Andria (Università del Salento, Dipartimento di Beni Culturali).

Il sito archeologico di Hierapolis, noto anche come Pamukkale o "castello di cotone" per la presenza di bianche formazioni di travertino, è interessato da circolazione di acque termali e da un complesso sistema di faglie, che nel corso dei secoli ha determinato un'intensa attività sismica, come evidenziato dalle recenti ricerche geo-archeologiche.

A causa delle peculiari condizioni geologiche, geomorfologiche e ambientali del sito e per la presenza di estesi complessi monumentali, la città antica di Hierapolis offre, dal punto di vista della diagnostica, del monitoraggio e della conservazione dei materiali in ambiente esterno, una straordinaria possibilità di studio e di ricerca.

In stretto dialogo con le ricerche archeologiche sui cantieri antichi della città condotte nell'ambito del progetto, sono stati quindi selezionati alcuni monumenti all'interno del sito che presentano specifici problemi di conservazione e fruibilità dei materiali architettonici in marmo; tra questi l'Agorà Civile, il Santuario di Apollo con gli Edifici A, B e C e il peribolo, il *Ploutonion*, la *Stoà* di Marmo, il Ginnasio, il Ninfeo dei Tritoni, il Ninfeo del Tempio, la Tomba Bella, l'Agorà Nord, la *Stoà* delle Sorgenti, il *Bouleuterion* (Fig. 1).

Per lo studio dei meccanismi chimico-fisici responsabili delle fenomenologie di degrado, tutte le informazioni inerenti le condizioni termo-igrometriche dell'area, i fattori climatici, la composizione delle piogge e il sistema di circolazione di acque e fluidi all'interno del sito sono state appositamente valutate e analizzate, al fine di realizzare modelli interpretativi dei fenomeni di degrado in atto sui manufatti e mettere in evidenza le situazioni più critiche da sottoporre a monitoraggio e messa in sicurezza.

Lo studio dello stato di conservazione dei materiali costruttivi è stato condotto con un approccio integrato, utilizzando tecniche diagnostiche applicate direttamente *in situ*, e pianificando poi, sulla base dell'analisi dei risultati così ottenuti, un campionamento mirato per il prelievo di campioni, da analizzare successivamente in laboratorio. Sono state inoltre condotte analisi, sia *in situ* che in laboratorio, della composizione delle acque, e dei gas disciolti in esse, in specifici settori del sito archeologico.



Fig. 1 – a) L'Edificio A del Santuario di Apollo; b) I resti dell'Agorà Civile.

2. Risultati e discussione

In un contesto come quello di Hierapolis i parametri esterni, come temperatura e stress termici, la composizione delle acque circolanti, assieme alla tipologia e alle caratteristiche microstrutturali dei marmi impiegati, sono i fattori che influiscono sullo stato di degrado.

Le emissioni gassose gorgoglianti in acqua, di natura profonda, che attraverso lo sviluppo di un sistema di risalita preferenziale raggiungono la superficie e determinano una contaminazione naturale delle acque sotterranee, sono costituite quasi totalmente da CO₂, principale responsabile della loro aggressività. L'analisi geochimica della composizione di tali acque permette la loro classificazione come acque bicarbonato alcalino-terrose.

Diffusi sono i fenomeni di decoesione intergranulare dei materiali lapidei, che portano frequentemente a polverizzazione e aumento di porosità, con conseguente maggiore capacità di assorbimento di acqua ed umidità.

Sono ricorrenti fenomeni di efflorescenze saline diffuse, caratterizzate prevalentemente da diversi tipi di solfati, in aggiunta alla presenza costante di gesso su buona parte delle croste di alterazione, in corrispondenza delle strutture (es. *Ploutonion*, *Stoà delle Sorgenti*, Santuario di Apollo) che insistono sulla faglia sismogenica attiva che attraversa longitudinalmente il sito archeologico.

Riprecipitazioni di differenti fasi carbonatiche e incrostazioni travertinose, dovute alle diverse pressioni parziali di CO₂, e depositi terrosi si osservano su buona parte dei blocchi.

Sia all'interno della grotta del *Ploutonion*, sia su molti blocchi di marmo e travertino messi in luce nello spazio antistante ad essa e rinvenuti sommersi dalle acque termali sono state individuate spesse croste nere a base di ossidi di Mn (ranceite e birnessite).

Infine, biodegrado e colonizzazioni biologiche sono ampiamente diffuse e caratterizzano prevalentemente le porzioni dei blocchi da sempre esposte agli agenti atmosferici.

3. Conclusione

La valutazione analitica dell'entità del degrado del materiale e la definizione dei processi chimico-fisici che lo regolano sono parametri imprescindibili di cui tener conto per la definizione di qualsiasi protocollo per la conservazione.

Il modello chimico-fisico relativo ai processi di degrado in atto sui materiali non può prescindere da una parametrizzazione dei fenomeni esterni, ossia da un monitoraggio di quei parametri ambientali che pesano maggiormente su un determinato "bene" esposto all'aperto. In quest'ottica è stata predisposta una rete di monitoraggio dei parametri ambientali, attraverso la creazione di una rete di sensori di T, UR%, CO₂ e altri gas disciolti in aria, e delle superfici lapidee attraverso misure non invasive applicate *in situ* (colorimetria e misure di assorbimento d'acqua).



UNIVERSITÀ
DEL SALENTO



col patrocinio di:



Provincia di Lecce



REGIONE PUGLIA



ARPA PUGLIA

con il contributo di:



LACHEM SRL
Strumentazione scientifica
Agenzia Fkv Microcolumn levanchimica

