



Società Chimica Italiana
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

XII Congresso Nazionale di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

Taormina, 26-30 Settembre 2010
Hotel Villa Diodoro



*La Scienza Chimica per un'armonica interazione
tra Ambiente e Beni Culturali*

Et dominabitur a mari usque ad mare
(Salomone, Vulgata, Ps. 72, 8)

*La Scienza Chimica per un'armonica interazione tra
Ambiente e Beni Culturali*

Scopo del Congresso

Il XII Congresso Nazionale della Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali ha scelto come sede Taormina che offre, a cornice del medesimo, un significativo esempio della tradizione culturale e del patrimonio naturalistico del nostro Paese.

Ambiente e Beni Culturali, accomunati dal ruolo svolto dalla Chimica, scienza portante e strumento interdisciplinare per uno sviluppo sostenibile, sono oggetto delle comunicazioni scientifiche del Convegno.

La Chimica, intesa come *Scienza di Vita* (*Et dominabitur a mari usque ad mare*), in grado di fornire metodi innovativi di indagine e di valutazione e prevenzione del rischio, nuovi strumenti metodologici e materiali finalizzati ad uno sviluppo ecocompatibile è l'oggetto del Convegno che fornisce una panoramica dello stato dell'arte e dei più recenti progressi scientifico-tecnologici a sostegno di un futuro a dimensione umana.

Corrado Sarzanini
Presidente della Divisione

COMITATO SCIENTIFICO

Corrado Sarzanini	Università di Torino
Pierluigi Barbieri	Università di Trieste
Nicola Cardellicchio	CNR-IAMC - Taranto
Alessandra Cincinelli	Università di Firenze
Massimo Del Bubba	Università di Firenze
Gianluigi De Gennaro	Università di Bari
Franco Dell'Erba	CRC - Taranto
Giuseppe Geda	Ordine dei Chimici Piemonte e Valle d'Aosta - Torino
Vito Librando	Università di Catania
Nadia Marchettini	Università di Siena
Luigi Mondello	Università di Messina
Fabrizio Passarini	Università di Bologna
Silvia Prati	Università di Bologna
Federico Vagliasindi	Università di Catania

COMITATO ORGANIZZATORE

Maria Concetta Bruzzoniti	Università di Torino
Micaela Buonocore	CNR-IAMC - Taranto
Saer Doumett	Università di Firenze
Donatella Fibbi	Università di Firenze
Santina Giandomenico	CNR-IAMC - Taranto
Tania Martellini	Università di Firenze
Zelica Minniti	Università di Catania
Matteo Pappalardo	Università di Catania
Giancarlo Perrini	Università di Catania
Maurizio Salamone	Università di Catania
Lucia Spada	Università di Bari

Segreteria Scientifica e Organizzativa

Dipartimento di Chimica - Università degli Studi di Firenze,
Via della Lastruccia n. 3 - 50019 Sesto Fiorentino (FI)
Tel. 0554573282-324-326 ; Fax 0554573385
e-mail: xiicongressosciabc@gmail.com; cabcxiicongresso@gmail.com

**Il materiale pubblicato nel presente volume
non può essere utilizzato senza l'assenso degli Autori**

INDICE

Medaglie della Divisione 2010 e Conferenze ad Invito	4-10
A. Sgamellotti: A mobile laborator, MOLAB, for non-invasive <i>in-situ</i> investigations in modern and contemporary art	
B. Buszewski: Determination of ionic liquids in environmental and biological samples by separation techniques. Problems and solutions?	
Premi tesi di laurea	11-14
Sessione: Ambiente – Aria	15-20
Sessione: Beni Culturali - Caratterizzazione ed intervento	21-27
Sessione: Ambiente - Effetti degli inquinanti	28-32
Sessione: Beni Culturali – Caratterizzazione di opere e materiali	33-35
Sessione: Ambiente –Acqua	36-42
Sessione: Ambiente – Particolato	43-48
Sessione: Ambiente – Metodologie e Valutazione degli impatti	49--54
Sessione: Beni Culturali – Caratterizzazione di opere e materiali	55-61
Sessione: Beni Culturali – Caratterizzazione dei materiali	62-67
Posters beni culturali	68-86
Posters ambiente	87-140

Medaglia della Divisione 2010 al Professor Antonio Sgamellotti



Full Professor of Inorganic Chemistry, University of Perugia, since the 1st November 1975.

Member of the National Chemistry Committee of the CNR Italian Research Council (1988-1994).

Coordinator of the Institutional Fellowship (Perugia, Heidelberg, Lausanne) of the Human Capital and Mobility (1992-1994).

Chairman of the **CERC3** (Chairmen of the European Research Councils Chemistry Committees) (1992-1994).

Responsible of International Collaborative Research Projects with the Universities of Heidelberg, Lausanne, Durham and with the Daresbury Laboratory.

Member of the Steering Committee of the **ESF** (European Science Foundation) scientific program "Relativistic effects in heavy element chemistry and physics".

Member of the scientific committee of **CECAM** (Centre Europeen de Calcul Atomique et Moléculaire).

Italian representative of the European COST project on Chemistry. Chairman of the Management Committee of the COST Action D3 "Theory and modelling of chemical systems and processes" (1992-1994).

Coordinator of the COST Chemistry Project D3/0002/92 and D9/0005/97 (Perugia, Lausanne, Heidelberg, Daresbury) (1992-1995).

Chairman of the Scientific Committee of the PQE2000 (for high performance computing), with the involvement of CNR, INFN, ENEA, QSW (Alenia Spazio/MEIKO).

Member of the EC evaluation panel "Large Scale Facilities"

President of the Centre of the Excellence **SMAArt** "Scientific Methodologies applied to Archaeology and Art" approved and financed by Murst the 2nd April 2001, at the University of Perugia.

Member of the CNR Executive Committee (1999-2003).

Member of G8 panel on "Research Assessment".

Member of the panel on “Materials” at the ESRF Grenoble.
External Advisor of the ERA-NET CHEMISTRY.
National Coordinator of the “Cultural Heritage” Group of **INSTM** (National Consortium of Materials Science and Technology).
Partner of European Project **LabS TECH** (**L**aboratories on **S**cience and **T**echnology for the conservation of European **C**ultural **H**eritage) (5° P.Q.) the Eu-ARTECH (Access, Research and Technology for the conservation of the European Cultural Heritage) (6°P.Q.), **CHARISMA** (**C**ultural **H**eritage **A**dvanced **R**esearch **I**nfrastructures: **S**ynergy for a **M**ultidisciplinary **A**pproach to Conservation/Restoration) (7° P.Q.).
Chairman of the committee for the University degree in “Sciences and Technologies for the Conservation and Restoration of the Cultural Heritage”.
Author of about 350 scientific publications in international journals concerning advanced computations on chemistry, electronic and structural properties of molecules and inorganic materials, spectroscopic properties and characterization of archaeological and art-historical artefacts.

A MOBILE LABORATORY, MOLAB, FOR NON-INVASIVE *IN-SITU* INVESTIGATIONS IN MODERN AND CONTEMPORARY ART

Antonio Sgamellotti

SMAArt, CNR-ISTM and INSTM

Department of Chemistry, University of Perugia

MOLAB is composed of a unique array of portable equipment offered to the scientific community for in-situ non-invasive measurements through transnational access. The service is made available to European conservators, art-historians and scientists through CHARISMA, an I3 initiative of the VII^o Framework Program of the EU (www.charismaproject.eu).

The multi-technique approach of MOLAB has been adopted for investigations on the materials and paintings techniques of Pierre-Auguste Renoir, Paul Cezanne, Piet Mondriaan, Alberto Burri and Gino De Dominicis.

The studies were carried out using six portable spectroscopic techniques, namely X-ray fluorescence, mid- and near-infrared reflectance spectroscopy, UV-visible spectroscopy (in absorption and emission) and fluorescence imaging. The Renoir painting *A woman at her toilette* (1919, Courtauld Institute Art Gallery of London) was selected as a case study because it had previously been examined using conventional micro-sampling techniques. This provided the opportunity to compare the data obtained by micro-sampling and by the non-invasive approach and to evaluate the potential and limitations of the two methodologies applied to the complex case of modern painting.



Six oil paintings and five water colours by Cezanne, all exhibited at the Courtauld, have been studied. In particular two paintings of Cezanne *L'étang des soeurs* and *La route tournant*, executed in 1875 and 1902 respectively, represent the beginning and the end of his artistic production: the study concerns the differences and similarities of the palette of the artist throughout his long career.



The study of *Victory Boogie Woogie* (1942-1944, Gemeentemuseum in Den Haag) allowed for the identification of the pigments used by Mondriaan in his last unfinished masterpiece and allowed for a consideration of the building of the painting's construction, revealing earlier phases of the composition.

The investigations of twenty paintings by Burri (Fondazione Palazzo Albizzini Collezione Burri, Città di Castello, Perugia) allowed for the characterization of the



execution techniques and materials used by the artist for the series *cretti*, *cellotex*, *catrami*, *gobbi*, in the period 1948-1976.



Gino de Dominicis' monumental sculpture, *Calamita Cosmica* (1988), 24x13x7 m³, was investigated by employing a combination of non-invasive and micro-invasive techniques, including optical microscopy, micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy.

The sculpture was found to be comprised of a polyester core, to which five subsequent layers of varying composition had been added.

Of particular interest is the presence of a thin lamina of brass covering a double layer calcium carbonate preparation. It is thought that its original purpose was for the application of gold leaf.

Medaglia della Divisione 2010 al Professor Bogusław Buszewski



He graduated from the Faculty of Mathematics-Physics-Chemistry of the Maria Curie Skłodowska University in Lublin. In 1986 he has received PhD degree at the Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University in Bratislava, Czechoslovakia. In 1992 he has reached the Doctor of Sciences (habilitation) degree. In 1994 he has received Nicolaus Copernicus University professor position and in 1999 received the title of professor of chemistry. After MSc graduation he became an assistant in the Department of Physical Chemistry, M. Curie Skłodowska University in Lublin. Then he worked in the Department of Chemical Physics and Physic-Chemical Separation Methods until 1994. From 1994 he began to organize his research group at the Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University and became the Head of the Department of Environmental Chemistry & Ecoanalytics, later on transformed into Chair of Environmental Chemistry & Bioanalytics. Until now he takes over this function. He has been Humboldt Fellow at Tübingen University (Germany) and visiting professor at several universities in the USA, Japan, China, UK, South Africa, Austria, the Netherlands, Taiwan and in many others European countries as well. He serves as a member of the Committee of Analytical Chemistry of the Polish Academy of Sciences and as member of the editorial boards of 25 national and international journals and has authored or co-authored 15 books, numerous patents (most of them has been already implemented), lectures and more than 250 scientific papers (ca. 30). He is one of the most cited chemist in Poland (over 3.000 citations). He was awarded by numerous national and international organizations (including Doctor Honoris Causa) and supervised 24 PhD and DSc thesis. Prof. Buszewski is also the chairman of the *Central European Group for Separation Sciences* (CEGSS), the president-elect of Polish Chemical Society (2010-2012), the president of the *Societas Humboldtiana Polonorum*, member of steering committee of *Division of Environmental Chemistry* of the *European Association for Chemical and Molecular Sciences* (EuCheMS). In October 2007 was awarded by the

Foundation for Polish Science (FNP) of prestige award Master (Mistrz) and in 2009 was awarded of the Polish Prime Minister award. In 2009 was elected to the board of *European Society for Separation Science (EuSSS)* (tenure 2009-2014) and how he is a president.

Main scientific interests: environmental analysis, chromatography and related techniques (HPLC, SPE, GC, CZE, adsorption, sample preparation), spectroscopy, utilization of waste and sludge, and chemometrics.

- Theory and practice in chromatography and related techniques. Miniaturization. Methods of synthesis and characterization of a new type of column packings, chemical surface modification, stationary phases, gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), zone capillary electrophoresis (CZE), methods of samples preparation, e.g. by isolation and preconcentration from different biological matrices (adsorption-desorption, extraction: liquid-liquid, liquid-solid, in supercritical state, microwave technique, filtration, membrane preconcentration).
- Analytics and monitoring of environment (chemical and biological), qualitative and quantitative determination of organic and non-organic xenobiotics in different matrices. Technique of early cancer diagnosis. Bioaccumulation and speciation. Analytics of food products, pharmaceutical, medical-clinical, biochemical, proteomics and metabolomics with using of modern instrumental techniques in stable and field conditions: GC, GC/MS, HS-TD-GC, P&T-GC, TLC, HPLC, LC-MS/MS, ITP, 2D CE, CZE, CEC, CZE-MS, TOC, TS, AAS, NMR.
- Utilization and neutralization of industrial, municipal and agricultural wastes by biotechnological processes. Biogas. Nature sludge management – compost compositions. Assessment of treatment the toxicological pollution and burdensome (emission and imission) for ecosystem elements.
- Computer methods in analytics. Chemometrics. Molecular modeling.

DETERMINATION OF IONIC LIQUIDS IN ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL SAMPLES BY SEPARATION TECHNIQUES. PROBLEMS AND SOLUTIONS?

Bogusław Buszewski, Sylwia Studzińska, Przemysław Kosobucki

Chair of Environmental Chemistry and Bioanalytics, Nicolaus Copernicus University,
Faculty of Chemistry, 7 Gagarin Str., PL-87-100 Toruń, Poland

Ionic liquids look like classical liquids and are molten salts. They are built of a bulky organic cation such as imidazolium or pyridinium, and an inorganic or organic anion such as tetrafluoroborate. These factors result in ionic liquids having reduced lattice energy and hence lower melting points. Ionic liquids form a class of new environment-friendly compounds exhibiting low volatility, but also chemical and physical stability and recyclability. The specific properties of ionic liquids make them very useful in organic synthesis and catalyzed reactions, in liquid-liquid extraction, embalming and tissue preservation, and biocatalytic enzymatic reactions. They were also advantageous as electrolytes for batteries, electrochemical devices, and germicide and fungicide applications. Due to their properties, ionic liquids have been used in a variety of separation methods, for example as stationary phase modifiers in gas chromatography, as carrier electrolytes in capillary electrophoresis or as additives to mobile phases in high performance liquid chromatography. The wide applicability of ionic liquids will increase their production and utilization in industry. This will probably cause their appearance in water or soils. For that reason methods for their qualitative and quantitative determination must be developed. For this purpose an analytical tool can be used, namely reversed-phase high performance liquid chromatography (RP HPLC). Chromatographic analysis of ionic liquids on different types of packings gives interesting possibilities to determine main interactions between the stationary phase ligands and the analyzed compound. As a consequence, their retention mechanism can be defined. This could allow the prediction of principal interactions responsible e.g. for accumulation of ionic liquids cations in soils and biota. RP HPLC may be used in the determination of those salts in environmental samples such as extracts from soil. Obtained results are essential for the estimation of bioavailability.

The other problem was focused on the presentation of potential possibility to applied of isotachphoresis (ITP) and ion liquid chromatography (ISC) in determination of ionic liquid. In both cases the optimization process have been done by selection of separation conditions and founding the quantitative relation between retention and physico-chemical descriptors (QSRR).

Premi Tesi di Laurea 2010

Lucia Calandro

Università della Sapienza di Roma, Dipartimento di Chimica

Fabio Parizia

Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica Analitica

Mirta Sibilia

Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche

ANALISI SPAZIO TEMPORALE DEI SEDIMENTI DEL MAR PICCOLO

Lucia Caliendo¹, Luigi Campanella,¹ Nicola Cardellicchio², Marta Della Seta³, Bianca Maria Petronio¹

¹Dipartimento Vecchio Edificio di Chimica, Sapienza - Università di Roma P.le A. Moro, 5, 00185 Roma

²CNR - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, Via Roma, 3 - 74100 Taranto

³Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza - Università di Roma P.le A. Moro 5, 00185 Roma

Il problema dei sedimenti contaminati ha assunto una rilevanza crescente negli ultimi anni, innanzitutto a seguito dell'identificazione dei siti di interesse nazionale (SIN) da sottoporre ad interventi di risanamento. I SIN includono aree marino costiere distribuite lungo tutta la costa italiana. Anche Taranto è stata considerata un SIN. Lo scopo del lavoro è stato quello di definire, attraverso l'analisi spazio temporale di campioni di sedimento il grado di inquinamento del Mar Piccolo. Il Mar Piccolo è un bacino a scarso ricambio idrico, dove la sedimentazione sul fondo e il conseguente accumulo di materia organica, proveniente prevalentemente da reflui civili scaricati in mare, determina concentrazioni elevate di metalli pesanti, soprattutto, in determinate zone del bacino. Su alcuni campioni di sedimento si è determinato sia il contenuto di metalli totali (Fe, Zn, Cu, Pb, Mn, Ni) e la loro speciazione, sia la quantità di carbonio organico totale. I dati ottenuti assieme a quelli di campioni precedentemente analizzati sono stati utilizzati per l'elaborazione di carte tematiche, ottenute con la tecnologia GIS. L'attenta osservazione delle carte tematiche evidenziano come la concentrazione dei metalli, elevata in tutto il Primo Seno, raggiunga i valori massimi nella zona settentrionale vicina al canale Citrello. Solo in un piccolo tratto situato ad sud-ovest, vicino al punto di collegamento con il Mar Grande, per Ni, Cu e Zn la concentrazione risulta essere al di sotto dei limiti stabiliti come standard di qualità del sedimento dal D.M. 367/2003. Probabilmente, questo è dovuto alla presenza in questa zona di sabbie pelitiche e peliti sabbiose, particelle sedimentarie aventi una minore capacità adsorbente nei confronti dei metalli. Lo studio temporale relativo ai fattori di arricchimento e all'indice di inquinamento da metalli ottenuti elaborando i dati concernenti la concentrazione dei contaminanti, evidenzia che sia nella zona vicina al Mar Grande, che nella zona situata a sud-est vicino al ponte di Punta Penna, negli ultimi cinque anni è aumentata l'immissione di metalli nel sistema. Lo studio di speciazione condotto sui diversi campioni ha sottolineato come alcune zone del bacino negli anni passati si siano trovate in condizioni anossiche, e quindi favorevoli a un passaggio di parte dei metalli dal sedimento all'acqua, mentre negli ultimi anni le condizioni del sistema hanno subito un miglioramento. In conclusione i risultati emersi da questo studio hanno confermato la complessità del sito studiato, fortemente alterato da attività antropiche ad elevato impatto ambientale.

Bibliografia: Ausili A, Bambara W, Coletti G, De Propriis L, Gubiani F, Gabellino M: "Bonifica delle aree marino costiere incluse nei siti di bonifica di interesse nazionale: dalla caratterizzazione al trattamento dei sedimenti contaminati" in: Siti contaminati. Suolo, sottosuolo e sedimenti. Giornata di studio. Università di Roma- Sapienza, Novembre 2007, pag 315-324.

CINETICHE DI TRASFORMAZIONE DI ACIDO FORMICO E METANSOLFONICO IN CONDIZIONI RAPPRESENTATIVE DEGLI AEROSOL ATMOSFERICI

Fabio Parizia, Davide Vione

Dipartimento di Chimica Analitica, Università degli Studi di Torino Via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy. E-mail: fabio.parizia@gmail.com; davide.vione@unito.it

Il presente lavoro rientra nel progetto PRIN 2007L8Y4NB il quale ha il fine di migliorare la comprensione dei processi che caratterizzano l'interfaccia neve-aria ed il PBL (Planetary Boundary Layer) nella regione artica, fornendo informazioni utili su alcuni dei più importanti meccanismi di feedback del sistema climatico nelle regioni polari. Fra gli obiettivi del progetto vi è anche lo studio dei processi fotochimici che coinvolgono i composti organici presenti nell'aerosol atmosferico, al fine di ampliare la conoscenza sulla loro evoluzione durante il trasporto di grandi masse d'aria. I risultati ottenuti, insieme con i dati di composizione chimica del particolato, permettono di valutare l'importanza dei processi di trasformazione fotochimica ed il loro impatto sull'utilizzo di composti organici come marker. L'attività di laboratorio si è incentrata sullo studio di due molecole, il formiato ed il metansolfonato, considerati come marker di aerosol rispettivamente continentale e marino e delle loro trasformazioni in presenza di specie fotochimicamente attive presenti negli aerosol atmosferici quali nitrato, perossido di idrogeno ed ossidi ferrici (ematite).[1]

Si è osservata una maggiore reattività fotochimica del formiato, il quale tende a degradarsi più velocemente rispetto al metansolfonato; le differenze sono più marcate nel caso del nitrato, più ridotte in presenza di ematite sotto irradiazione. Tale risultato suggerisce che l'evoluzione dei rapporti di concentrazione dei due composti organici sulle particelle può dipendere fortemente dalla composizione chimica di queste ultime: in presenza di aerosol ricchi in nitrato si può avere una significativa degradazione del formiato, il che potrebbe portare ad una sottostima delle sorgenti continentali di aerosol. Errori più limitati si possono prevedere per aerosol ricchi di ferro.

[1] Parizia F.; Cinetiche di trasformazione di acido formico e metansolfonico in condizioni rappresentative degli aerosol atmosferici. *Tesi di Laurea Magistrale, Università degli studi di Torino, 2009*

STUDI ARCHEOMETRICI SUL “SIGNUM SANCTI SERGII DE TRIGESTO”

Mirta Sibilia¹, Pierluigi Barbieri¹, Fulvio Colombo², Federico Cozzi¹

¹ Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche

² Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Geografiche e Storiche

L'obiettivo del lavoro è stato quello di determinare le tecniche di forgatura di un manufatto di origine non nota, il Signum Sancti Sergii De Trigesto, e la natura chimica del suo strato più superficiale. Sono state impiegate solo ed esclusivamente tecniche portatili, non distruttive e non invasive. Tale aspetto ha costituito uno dei limiti maggiori nell'individuazione delle tecniche d'indagine e, contemporaneamente, una delle caratteristiche più affascinanti del lavoro.

L'analisi del Signum è stata globalmente divisa in due fasi distinte, la prima delle quali ha riguardato la definizione della sua tecnica di produzione e del suo ipotetico assemblaggio. In un secondo momento si è proceduto con l'analisi chimica, elementare e molecolare, dello strato superficiale.

La prima fase del lavoro ha permesso, attraverso l'impiego della termografia ma soprattutto delle tecniche radiografiche, di stabilire che il Signum è stato forgiato in un pezzo unico e per martellatura. Inoltre si è determinato che la finitura della porzione sottostante al primo nodo – con sezione circolare – è avvenuta per levigatura con pietre pomice a ruvidità decrescente[1]. Sulla base dell'analisi XRF si può inoltre concludere che tale lavorazione è avvenuta a partire da un'unica spugna di ferro. Infatti, i dati stabiliscono una composizione media del Fe di circa il 99% (p/p).

La seconda fase di lavoro ha riguardato l'analisi chimica dello strato più superficiale: questo è stato indagato mediante fluorescenza ai raggi X e mediante diffusione Raman. Si è potuto in questo modo tracciare qualitativamente l'aspetto dello strato più superficiale del Signum, individuando sulla sua superficie i tipici prodotti di corrosione: α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ e α -Fe₂O₃. Sono inoltre risultati assenti i composti che si ritrovano comunemente nei sistemi particolarmente aggrediti dai processi corrosivi: FeO, FeS e derivati clorurati. Un confronto qualitativo con i dati di letteratura[2] ha permesso di confermare quella che è l'ipotesi attualmente più probabile, ovvero che il manufatto sia un manufatto di ferro battuto. L'assenza della akaganeite, confermata in modi diversi, suggerisce l'ipotesi che il manufatto presenti un qualche fenomeno di resistenza alla corrosione [3] che si manifesta nella struttura a strati della ruggine. Non è conoscibile né definibile allo stato attuale tale meccanismo, di cui però si deve ipotizzare l'esistenza per spiegare l'assenza di un composto la cui presenza era data per certa, in conformità ad una vasta ed approfondita letteratura.

[1]Grazzi F., Bartoli L., Civita F. and Zoppi M. - [Analytical and Bioanalytical Chemistry - Chemistry and Materials Science](#) – 2009 – Pagg. 1961÷1968;

[2]Balasubramaniam R., Ramesh Kumar A.V. e Dillmann P. – Current Science – Vol. 85 – N° 11– 2003 – Pagg. 1546÷1555;

[3] Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L. e Beranger G. - Corrosion Science - Vol. 47– 2005 – Pagg. 515÷535.

SESSIONE
AMBIENTE-ARIA

EFFETTO ANTI-INQUINAMENTO PRODOTTO DA RIVESTIMENTI SILOSSANICI FOTOCATALITICI PER LA PROTEZIONE DELLE FACCIATE URBANE: VERIFICA DELL'EFFICACIA DI ABBATTIMENTO DI INQUINANTI AERODISPERSI MEDIANTE ANALISI CHEMIOMETRICHE

*Luciano Renni**, *Italo Pellegrini⁺*, *Andrea Mistaro⁺*, *Luigi Giorgini⁺*

** Harpo-Divisione Sandtex (l.renni@sandtex.it)*

⁺ ARPA FVG - Dipartimento di Trieste

Il lavoro si propone di verificare l'efficacia nell'abbattimento di inquinanti aerodispersi (BTEx, aldeidi, biossido di azoto) promosso da rivestimenti e pitture fotocatalitici per strutture murarie esterne in ambiente urbano [1], [2], [3]. Si descrivono le motivazioni ed i test eseguiti nella ricerca ed applicazione di prodotti fotocatalitici innovativi a base di silossani all'acqua per la decorazione e protezione di opere murarie all'esterno che consentono un abbattimento per degradazione dei principali inquinanti atmosferici sulla superficie di contatto, conseguendo una "autopulizia" delle strutture coinvolte specialmente quando applicate in zone fortemente degradate, mantenendo nel contempo quelle garanzie di estetica e durabilità proprie delle finiture per esterno utilizzate sia nelle nuove costruzioni che nella conservazione del patrimonio edilizio esistente. Nel corso del 2007 la pittura silossanica fotocatalitica risultata migliore in tutti i test è stata utilizzata per la pitturazione dell'esterno del palazzo dell'Alleanza Assicurazioni (Gruppo Generali) a Milano, in zona Stazione Garibaldi, mantenendo nel corso di tre anni risultati estetici e di pulizia ottimali.

Nel corso del 2008, a seguito della pitturazione di un palazzo storico a Trieste di proprietà delle Assicurazioni Generali sono stati effettuati, in aggiunta, dei controlli delle concentrazioni di inquinanti aerodispersi da parte di ARPA FVG (Dipartimento di Trieste).

Il monitoraggio degli inquinanti succitati è stato condotto attraverso la tecnica di rilevamento passivo mediante campionatori a simmetria radiale (Radiello®) opportunamente collocati in diverse posizioni relativamente alla facciata oggetto di intervento, variando la distanza dalla parete e l'irradiazione solare di ciascuna postazione.

I dati, rilevati prima e dopo l'applicazione del rivestimento fotocatalitico, sono stati opportunamente normalizzati per eliminare l'effetto delle diverse condizioni meteorologiche e ambientali contingenti delle due campagne di misura; i dati sono stati quindi sottoposti ad analisi delle componenti principali (PCA), evidenziando una significativa dipendenza dell'abbattimento dall'entità dell'irradiazione solare peculiare di ciascuna postazione.

Bibliografia

- [1] Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publ, B.V. D.F. Ollis e H. Al-Ekabi Eds, 1993
- [2] Serpone N., Pelizzetti E., Hidaka H., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air Elsevier Science Publ, B.V. D.F. Ollis e H. Al-Ekabi Eds, 225, 1993
- [3] Chem. & English News, 74 (3), 23, 1996

EFFETTO DELL'URBAN MANAGEMENT E DELL'EVOLUZIONE DEI CARBURANTI SUL MIGLIORAMENTO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA IN AMBIENTE URBANO: ANALISI DELLE VARIAZIONI SPAZIO-TEMPORALI DELLE CONCENTRAZIONI DI BTEX A TRIESTE DAL 2001 AL 2008 MEDIANTE SELF-ORGANIZING MAPS

Andrea Mistaro⁺, Italo Pellegrini⁺, Luigi Giorgini⁺, P. Barbieri[°], Aleksander M. Astel^{}*

⁺ ARPA FVG - Dipartimento di Trieste (andrea.mistaro@arpa.fvg.it)

[°] Università degli Studi di Trieste – Dipartimento di Chimica

^{*} Pomeranian Academy, Slupsk (Polonia)

Le normative sul contenuto di benzene nei carburanti, unitamente a corrette strategie di Urban Management, possono influenzare significativamente la qualità dell'aria in ambiente urbano. I risultati relativi ad otto anni (2001-2008) di monitoraggio, attraverso campionatori passivi a simmetria radiale ("radiello®"), delle concentrazioni di BTEX aerodispersi in 21 postazioni nell'area urbana della città di Trieste sono stati analizzati mediante Self-Organizing Maps (SOM) al fine di esplorare le variazioni spatio-temporali delle concentrazioni di benzene, toluene, etilbenzene e xileni nell'atmosfera urbana. Il data set analizzato consiste di 10368 dati analitici e meteorologici, di una dimensionalità costante pari a 6 variabili (4 BTEX, temperatura e velocità del vento).

Oltre ad evidenziare una significativa decrescita nel tempo delle concentrazioni dei BTEX nel periodo considerato (confermata con altre tecniche di rielaborazione come l'interpolazione spaziale dei dati e la creazione di mappe isovalore), la tecnica SOM contribuisce a definire evoluzioni e dinamiche dell'inquinamento nel contesto urbano, permettendo di delimitare zone omogenee e ben caratterizzate all'interno del dominio spaziale esaminato, valutando inoltre la diversa evoluzione temporale di ciascuna zona sia in senso stagionale che di tendenza sul lungo periodo.

La definizione e la caratterizzazione delle aree urbane individuate con tali tecniche potranno essere utilizzate a supporto delle procedure di zonizzazione richieste dalla normativa cogente, andando a costituire uno strumento sinergico e complementare per l'azione di verifica e validazione degli strumenti di modellistica diffusionale.

Le informazioni desunte nel presente lavoro, oltre a fornire una maggiore conoscenza dell'ambiente urbano e a favorirne, conseguentemente, una ancora migliore governance da parte degli enti locali, risultano utili a condurre un'analisi critica finalizzata al miglioramento della rete di monitoraggio.

NANOPOROUS POLYMERIC ABSORBENTS FOR WATER AND AIR PURIFICATION: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PREPARATION AND SORPTION BEHAVIOR

Alexandra R. Albunia, Vincenzo Venditto, Gaetano Guerra

Dip. di Chimica, Università di Salerno e INSTM Research Unit, Via Ponte don Melillo, Fisciano, 84084 (I) – ITALY

Syndiotactic polystyrene (s-PS) is a cheap and commercially available thermoplastic material that has been proposed as a first case of polymeric framework. In fact, it is known that by solvent procedure or by guest-induced crystallization in amorphous s-PS films, host-guest cocrystalline phases are obtained and, after suitable solvent-extraction procedures, the nanoporous δ form with a permanent cavity of 120–160 Å³ is achieved. This low density crystalline framework rapidly absorbs most of the volatile organic compounds (VOCs) listed in the EPA's Drinking Water Contaminant Candidate List, eventually leading to host-guest molecular complex phases and hence is promising for applications in water and air purification, and molecular sensorics. In particular, it has been clearly demonstrated that the crystalline phase presents a higher solubility and a lower diffusivity with respect to the amorphous phase. Hence, at low guest activities, the uptake occurs only in presence of crystalline phase, while it is negligible in the amorphous phase.

Concerns for workers' safety and the environment have facilitated the decline of chlorinated solvents in many applications. In this presentation a possible environmentally friendly routine to prepare the nanoporous forms on large scale will be presented.

Results will be also presented on the capacity of the nanoporous semicrystalline form achieved to absorb contaminants. In particular 1,2-dichloroethane (1,2-DCA) has been chosen as test contaminant. 1,2-DCA is among the most abundant chlorinated groundwater contaminants, due to its large use as intermediate for polyvinyl chloride production, to its high water solubility, and an half life of 50 years, and it is recalcitrant in reductive environments and, hence, it is not easily eliminated.

As for air purification absorption tests of carbon dioxide and ethylene have been conducted. The post-harvest life and quality of many fruits, vegetables and flowers is seriously shortened if they are exposed to trace amounts of CO₂ and of ethylene (also few ppb). The weight uptake of the s-PS nanoporous form has been compared to commercially available isotactic polypropylene films containing finely dispersed silica (SiO₂)⁵. It will be shown that the ethylene uptake is almost 5 times more than for commercial films containing also large amounts (up to 25 wt%) of silica, which preferably absorb water molecules. Hence, films and containers presenting the nanoporous crystalline phase of s-PS can be considered suitable candidates as (also repeated use) produce packaging to increase shelf life and reduce waste.

Guerra G., Milano, G., Venditto, V., Musto, P., De Rosa, C., Cavallo, L. *Chem. Mater.* 12 (2000) 363-370. Annunziata L., Albunia A. R., Venditto V., Mensitieri G., and Guerra G. *Macromol.* 39 (2006), 9166-9170. Albunia A. R., Minucci T., Guerra G. *Journal of Mater. Chem.* 18 (2008), 1046-1050.

NANOPOROUS CRYSTALLINE POLYMERS WITH SULFONATED AMORPHOUS PHASES: HIGHLY EFFICIENT VOCs SORBENT MATERIALS

Vincenzo Venditto¹, Alexandra Romina Albunia¹, Anna Borriello², Guerra Gaetano¹

¹Dipartimento di Chimica and INSTM Research Unit, Università degli Studi di Salerno, via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (SA), Italy

²Institute of Composite and Biomedical Materials, National Research Council of Italy, P.le Tecchio 80, 80125 Naples, (Italy)

Syndiotactic polystyrene (s-PS) is a very cheap thermoplastic semicrystalline material with a glass transition temperature close to 100° C and a high melting temperature (270 °C).

This polymer presents two different nanoporous crystalline phases (δ and ϵ forms) which can rapidly and selectively absorb volatile organic compounds (VOCs, mainly halogenated and aromatic, see e.g., the list in table 7 of [1]) even when present at very low concentrations [2, 3]. The thermoplastic nature of these materials allows an easy processing to products suitable for several applications, like films, membranes, and foams as well as their recycling.

A solid-state sulfonation procedure, which directly occurs on membranes of s-PS exhibiting the nanoporous crystalline δ form, allows an easy and uniform sulfonation of the phenyl rings of the amorphous phase and preserves the nanoporous crystalline δ phase.

The high degree of sulfonation of the amorphous phase (up to a molar ratio 2/1 between phenyl rings and sulfonic groups) makes this phase highly hydrophilic while the hydrophobic crystalline phase remains essentially unaffected by water sorption/desorption cycles [4]. s-PS films, sulfonated only in the amorphous phase and exhibiting the nanoporous δ phase, present kinetics of guest sorption from water solutions being markedly higher than those of the corresponding unsulfonated films. For instance, DCE sorption kinetics from 50ppm aqueous solutions show an unaltered DCE equilibrium uptake (close to 4wt%) associated with a DCE diffusivity increase of more than 70 times.

The reported results hence indicate that these new materials are particularly suitable for removal of VOC pollutants from water and moist air.

References

- [1]Tarallo, O.; Petraccone, V.; Venditto, V.; Guerra, G. *Polymer*, **47**, **2006**, 2402
- [2]Guerra G.; Milano G.; Venditto V.; Musto P.; De Rosa C.; Cavallo L. *Chem. Mater.*, **12**, **2000**, 363.
- [3]Larobina, D.; Sanguigno, L.; Venditto, V.; Guerra, G.; Mensitieri, G. *Polymer*, **45**, **2004**, 429-436
- [4]Borriello A., Agoretti P., Ambrosio L., Fasano G, Pellegrino M., Venditto V., Guerra G.; *Chem. Mater.*, **21**, **2009**, 3191-3196

APPROCCIO INTEGRATO AL PROBLEMA DELLE MOLESTIE OLFATTIVE PROVENIENTI DA IMPIANTI DI STOCCAGGIO DI IDROCARBURI: TRIESTE, UN CASO DI STUDIO

Sergio Cozzutto, Sabina Licen, Pierluigi Barbieri

Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche, via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

Le emissioni provenienti da impianti di stoccaggio di petroli greggi, a seguito di operazioni di pompaggio, oltre a recare un disturbo legato soprattutto a molestie olfattive [1], espongono la popolazione residente in prossimità dei tankfarm a concentrazioni di COV (Composti Organici Volatili) potenzialmente più elevata rispetto alla media nazionale.

Una valutazione del rischio chimico [2], associato a livelli elevati di vapori di petrolio, spesso non viene effettuata a causa di assenza di indicazioni legislative e limitatezza dei casi. In questo lavoro viene presentato un approccio modellistico a questa problematica mediante utilizzo di modelli di dispersione di inquinanti atmosferici di tipo eulero-lagrangiano per valutare l'impatto delle emissioni sulla realtà locale, in base alla situazione meteorologica e all'orografia del territorio[3].

I profili emissivi di COV, determinati tramite osservazioni sperimentali, vengono confrontati con i risultati della modellizzazione, al fine di sviluppare un modello di simulazione delle molestie olfattive.

L'implementazione della modellistica ambientale per la simulazione della dispersione di COV e "marker odorigeni", accoppiata a verifiche sperimentali sul territorio, si dimostra uno strumento di grande utilità per valutare l'entità delle pressioni a cui la popolazione è sottoposta.

Bibliografia

[1] Saral, A. Journal of Hazardous Materials, 168(2009), 338–345

[2] Msafiri, M. Environmental Monitoring and Assessment, 116(2006), 363–382

[3] Elbir, T. Atmospheric Environment, 37(2003), 2149-2157

SESSIONE
BENI CULTURALI
CARATTERIZZAZIONE ED INTERVENTO

INNOVATIVE AQUEOUS GELS AND POLYMERIC DISPERSIONS FOR CLEANING WORKS OF ART

Irene Natali, Giacomo Pizzorusso, Emiliano Carretti, Emiliano Fratini, Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Piero Baglioni

Department of Chemistry & CSGI Consortium - University of Florence.

The study of new classes of hydrogels and aqueous polymeric dispersions for the cleaning of works of art is presented. The use of high viscous systems as cleaning tools during restoration is almost established for the advantages they present respect to traditional methods. Infact, their capability to retain the cleaning agent avoiding its penetration and minimizing the evaporation process [1] makes the use of these systems an important improvement in the field of conservation of Cultural Heritage respect to the use of liquid solvents. Nevertheless, some questions regarding their complete removal have been highlighted [2]. The development of new systems based on the use of appropriate polymeric molecules as thickening agents, characterized by a good cleaning action combined with mechanical properties which allow an easy removal have been studied in CSGI laboratories. These systems are characterized by polymer chains strongly interacting each other by covalent bonding. The mechanical properties, deriving from these intrinsic characteristics, make the removal of the cleaning agent very easy.

Aqueous PVA based polymeric dispersions containing increasing amounts of organic cosolvent at different polarity have been set up. Their rheological properties allow a controlled removal of hydrophobic substances from the surface of works of art by minimizing the impact. Their high elastic component provides both a good retention of the solvent, thus preventing the penetration of this inside the painted layers, and an easy removal of the mass of the cleaning aget from the surface once it has fulfilled its function [3].

Acrylamide/bis-acrylamide gels have also been synthesised, characterized and used for some cleaning tests. The hydrophilic properties and the porosity of the systems can be tuned by changing the type of monomer and the ratio of water-monomer used for the preparation of the gel. Once loaded with a specific micellar solution, they showed promising results in the removal of synthetic adhesives from canvas samples.

Cleaning tests performed on real cases gave for both systems positive results indicating them as a viable alternative to those already in use in the field of restoration.

Note: This work has been realized with the financial support of TemArt; Programma Operativo Regionale - Regione Toscana, co-financed by Fondo Europeo di Sviluppo Regionale (POR CreO FESR 2007-2013).

References:

- [1] Wolbers R., *Cleaning painted surface, aqueous methods*, Archetype Publications, London (2000).
- [2] Dorge V., *Solvent gels for the claning of works of art: the residue question*, Getty Publication, Los Angeles (2004).
- [3] Carretti E., Grassi S., Cossalter M., Natali I., Caminati G., Weiss R. G., Baglioni P., Dei L., *Langmuir* (2009) 25, 8656-8662.

NANO-STRUCTURED FLUIDS FOR THE REMOVAL OF POLYMER COATINGS FROM WALL PAINTINGS – A STUDY OF THE MECHANISM DOWN TO THE NANOSCALE

Michele Baglioni, Doris Rengstl, Debora Berti, Massimo Bonini, Rodorico Giorgi, Piero Baglioni

Dipartimento di Chimica and CSGI, Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy

Since the half of the last century, conservators have widely used organic polymers to intervene on degraded wall paintings. This clearly goes against the paradigm that compatibility of materials is the most important prerequisite in order to obtain excellent and durable results. The use of water-based micelles and microemulsions for the removal of these polymers represents the most advanced methodology nowadays in use. Though the performances of these systems has been largely studied and their effectiveness was clearly proved [1-4]; still a forward step has to be done in order to get a deeper knowledge about the cleaning mechanism of these nano-structured tools. This contribution reports on a novel micellar system that was recently formulated and successfully used to remove acrylic and vinyl/acrylic copolymers from Mesoamerican wall paintings in the archeological site of Cholula, Mexico. The attention is focused on the mechanism of the interaction process that takes place between the nanostructured fluid and a polymer coating, at the nanoscale. The structure of the micellar system and of the polymer film are investigated before, during and after the interaction process by means of several techniques. We here illustrate that the micelles act as solvent containers and interact with the polymer film leading to its swelling and detachment from the substrate. As the result of this process the polymer becomes confined in a liquid droplet, which phase-separates from the aqueous bulk. After the removal process the micelles become smaller in size and a structural re-arrangement takes place. These findings [5] will help in the design and formulation of new cleaning systems specifically tailored for intervention on particular conservation issues.

Note: This work has been realized with the financial support of *TemArt; Programma Operativo Regionale - Regione Toscana*, co-financed by *Fondo Europeo di Sviluppo Regionale (POR CreO FESR 2007-2013)*.

- [1] Carretti E., Dei L., Miliani C., Baglioni P., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 2001, 118, 63-67.
- [2] Carretti E., Dei L., Baglioni P., *Langmuir*, 2003, 19, 7867-7872.
- [3] Carretti E., Giorgi R., Berti D., Baglioni P., *Langmuir*, 2007, 23, 6396-6403.
- [4] Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P., *Acc. Chem Research*, DOI: 10.1021/ar900193h, Publication Date (Web): March 5, 2010.
- [5] Baglioni M., Rengstl D., Berti D., Bonini M., Giorgi R., Baglioni P., *Nanoscale*, accepted.

THE EGG BINDING MEDIUM IN THE TEMPERA PAINT TECHNIQUE AND ITS INTERACTIONS WITH ORGANIC SOLVENTS AND WATER

M. Berzioli¹, A. Casoli¹, P. Cremonesi²

1. Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università degli Studi di Parma, viale G.P. Usberti, 17/a, Parma, Italy.
2. CESMAR7 – Centro per lo Studio dei Materiali per il Restauro, Via Mentana 5, Verona, Italy.

The aim of the present study was to gain a deeper insight into the properties of egg used as binding medium in tempera paint, and its interactions with water and organic solvents.

This research focused on the study of recent egg tempera films [1], prepared in July 2007, on tempera layers prepared in 1995 by the researchers of the Smithsonian Museum Conservation Institute and on a 16th century panel painting from the Pinacoteca di Siena. Two paint samples from this painting were analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) and identified egg as the binding medium.

Ethanol or acetone, isooctane and water were applied to verify leaching phenomenon. In general, the main leaching effect has been noticed for the most fresh samples: using solvent of different polarity (from isooctane to water) the lipidic components are the most removed. Considering the results, it was observed that pigmented layers are less affected by leaching phenomenon than the layer without pigments, in particular for lipidic components. Furthermore it was observed that unsaturated fatty acids have been extracted principally in the fresh samples, not much in 1995 tempera and nothing in the XVI century painting.

The study on the ancient painting showed that the leaching phenomenon is larger for the lipidic components, as well amino acids were detected. These results were unexpected, because mild cleaning tests on a five hundred year old painting were believed ineffective. These might be regarded as guidelines for the cleaning of paintings.

- [1] M. Berzioli, C. Bignamini, E. Campani, A. Casoli, P. Cremonesi, C. Isca, Proc. of 2nd Residential Summer School CHEMYSTRY AND CONSERVATION (CCS2008) 2008, 20th - 27th July 2008, Palermo, Centro Stampa De Vittoria Srl, Roma, 2009, 17-26.

CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI E VALUTAZIONE DELLO STATO DI CONSERVAZIONE DEI DIPINTI MURALI NELLA CHIESA DI SAN ZENONE – CESENA

Salvatore Lorusso, Chiara Matteucci, Andrea Natali

Dipartimento di Storie e Metodi per la Conservazione dei Beni Culturali

Alma Mater Università degli Studi di Bologna (Sede di Ravenna)

La ricerca sugli apparati decorativi della chiesa di San Zenone a Cesena è stata svolta in collaborazione con lo Studio Orioli Associati, incaricato dalla Diocesi di Cesena-Sarsina della progettazione delle opere di restauro della struttura e degli affreschi. “La chiesa costituisce un piccolo gioiello di architettura religiosa, oggi leggibile nel suo impianto settecentesco, caratterizzato e valorizzato dal ciclo di affreschi che Giuseppe Milani (Fontanellato 1716? – Cesena 1798)[1] dedicò alle Storie di san Zenone, il vescovo titolare del tempio sin dall’età di mezzo”. Le indagini diagnostico-analitiche sugli apparati decorativi sono state effettuate con le seguenti tecniche [2]:

1. per la fase relativa alla valutazione dello stato di conservazione:
 - ◆ fotografia digitale nel visibile a luce diffusa e a luce radente al fine di visualizzare oggettivamente e documentare le varie forme di alterazione;
 - ◆ riflettografia nell’ultravioletto per individuare e documentare interventi di restauro;
 - ◆ videomicroscopia per documentare le caratteristiche morfologiche delle alterazioni riscontrate.
2. per la caratterizzazione della tecnica esecutiva:
 - ◆ analisi minero-petrografica su sezione sottile trasversale al fine di caratterizzare lo spessore dell’arriccio, intonachino e strato pittorico;
 - ◆ fotografia digitale a luce radente per l’individuazione delle giornate;
 - ◆ riflettografia nell’infrarosso Trattandosi di affreschi, la tecnica ha permesso risposte significative sulle zone a secco.
3. per la caratterizzazione dei materiali:
 - ◆ spettrometria di fluorescenza di raggi X per la determinazione degli elementi costituenti i pigmenti;
 - ◆ diffrattometria e analisi termica per la caratterizzazione mineralogica e del comportamento termico degli intonaci;
 - ◆ spettrofotometria FT-IR per la caratterizzazione molecolare degli intonaci e delle efflorescenze.

Le indagini sono state direzionate: alla anamnesi storica, storico-artistica e storico-tecnica dei dipinti murali; alla valutazione dello stato di conservazione; alla caratterizzazione della tecnica esecutiva; alla caratterizzazione dei materiali. La valutazione dello stato di conservazione in particolare, ha permesso di ottenere il quadro informativo oggettivo da ritenere fondamentale ai fini della pianificazione e realizzazione dell’intervento di restauro e della correzione e/o eliminazione delle cause principali del degrado.

[1] Tumidei S., 1990, voce Giuseppe Milani, in *La Pittura in Italia. Il Settecento*, tomo II, 795, Milano, Electa Editore.

[2] Lorusso S., Matteucci C., Natali A. 2007, *Anamnesi storica, indagini analitico-diagnostiche e monitoraggio ambientale: alcuni casi di studio nel settore dei beni culturali*, Bologna, Pitagora Editrice.

PROPRIETÀ ANTIGRAFFITI DI PROTETTIVI FLUORURATI PER SUBSTRATI LAPIDEI

Maurizio Licchelli,^{1,2} Chiara Zanchi¹

¹ Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia, via T. Taramelli 12, 27100 Pavia

² Centro Interdipartimentale di Studi e Ricerche per la Conservazione dei Beni Culturali (CISRIC), Università di Pavia, via A. Ferrata 1, 27100 Pavia

Il fenomeno dei graffiti intesi come scritte vandaliche rappresenta un problema per la gran parte dei centri urbani, in particolare dei paesi industrializzati. L'utilizzo di vernici spray o pennarelli non solo comporta un danno economico ed estetico, ma contribuisce al degrado dei materiali lapidei costituenti gli edifici civili o di interesse storico-artistico. La rimozione dei graffiti (lavaggi con solventi e detergenti, sabbiatura, etc.) non sempre garantisce risultati soddisfacenti e può comportare ulteriori rischi di danneggiamento delle superfici interessate, cosa particolarmente inaccettabile per il patrimonio monumentale.

La protezione dei materiali lapidei dai danni causati dai graffiti può essere effettuata mediante l'applicazione di particolari materiali (anti-graffiti) in grado di limitare l'adesione e la penetrazione di vernici e inchiostri sulla pietra rendendo più facile la successiva azione di pulitura.

Tra i numerosi trattamenti antigraffiti studiati e/o sviluppati negli ultimi decenni, molti sono basati su materiali polimerici fluorurati (es. poliacrilati e poliuretani fluorurati, fluoroalchilsilossani, perfluoropolieteri).

In questo lavoro sono state studiate le proprietà antigraffiti di due polimeri fluorurati commerciali già descritti come protettivi idrorepellenti, in particolare un fluoroelastomero (Teflon® TN, Solvay Solexis) e un poliuretano fluorurato (Fluorolink® P56, Solvay Solexis) [1, 2]. I due materiali sono stati applicati su pietre di differente porosità e la loro efficacia antigraffiti valutata dopo la sporatura (con pennarello indelebile e vernice spray) e successiva pulitura con solventi specifici.

Entrambi i protettivi polimerici considerati hanno fornito risultati poco soddisfacenti, ma le loro prestazioni sono state migliorate mediante opportune modifiche quali (i) processi di reticolazione in situ e (ii) aggiunta di microcariche.

La reticolazione determina un netto miglioramento delle prestazioni antigraffiti ed una maggiore resistenza ai cicli di sporatura-pulitura dei materiali polimerici che conservano pressoché inalterate le caratteristiche di idrorepellenza. Tuttavia, il marcato ingiallimento del fluoroelastomero a seguito della reticolazione rende poco adatto questo trattamento per supporti lapidei di colore chiaro.

L'aggiunta di PTFE (microparticelle, diametro medio 7 µm) determina un ulteriore miglioramento delle prestazioni antigraffiti: un trattamento a base di Fluorolink® P56 reticolato e addizionato di PTFE resiste almeno dieci cicli di sporatura/pulitura senza che la superficie della pietra subisca evidenti danneggiamenti.

[1] Moggi G., Ingoglia D., Lenti D., U.S. Patent 4985282 (1991).

[2] Trombetta T., Iengo P., Turri S., J. Appl. Polym. Sci. 98 (2005) 1364-1372.

MESSA A PUNTO DI METODI PER LA PULITURA DI SUPERFICI LAPIDEE INQUINATE DA OLI PESANTI SVERSATI ACCIDENTALMENTE IN ACQUA DI MARE

Elisabetta Zendri, Manuela Sgobbi, Marta Melchiorre Di Crescenzo, Guido Biscontin

Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia, via Torino 155/b,
Mestre-VE

Gli sversamenti di idrocarburi pesanti in mare sono, purtroppo, fatto di cronaca sia nazionale che internazionale. I rischi legati al traffico navale nella laguna di Venezia (solamente per quanto riguarda le grandi navi da crociera, i passeggeri movimentati nel 2009 sono stati 1.421.000), in prossimità di siti di indubbio valore culturale, non sono trascurabili. Per questo motivo è stato avviato un progetto, unico nel settore e finanziato da FSE, per la messa a punto di un protocollo di intervento per la rimozione di olio combustibile dalle murature storiche, attraverso l'impiego di prodotti a basso impatto ambientale. Si tratta di un progetto pilota, che vede coinvolte anche la Soprintendenza ai Beni Architettonici e Paesaggistici di Venezia e il Metadistretto per i Beni Culturali.

La prima fase del progetto ha riguardato lo studio delle interazioni tra gli oli combustibili ed i materiali lapidei che potrebbero entrare in contatto con essi, in particolare i mattoni delle murature e la pietra d'Istria. Sono state simulate condizioni simili a quelle di un eventuale sversamento, valutando il grado di penetrazione dell'olio combustibile (fuel oil 120 cst) nei diversi supporti, che nel mattone raggiunge un massimo di 3 mm, mentre nella pietra d'Istria è praticamente nullo, anche dopo 72 ore di contatto. In tutti i casi si può affermare che l'assorbimento massimo si raggiunge in appena 20'.

Sono stati quindi selezionati alcuni tensioattivi ed un solvente a basso impatto ambientale: Agnique AMD8 (N,N-dimetilottanammide), Cleaning Eco83 e HCS Bio (tensioattivi non ionici, impiegati già nella rimozione di petrolio e derivati sversati in mare), Cansorb, oleoassorbente solido ricavato dalle fibre di Sphagnum Peat Moss e Ecosorboil, oleoassorbente solido costituito di un conglomerato cellulare a base di silice. I supportanti sono derivati della cellulosa (da E460 a E469).

I test di efficacia sono stati condotti utilizzando questi prodotti a diretto contatto con l'olio combustibile e quindi sull'olio adsorbito/depositato su mattoni e pietra d'Istria, sia utilizzando il supportante e sia applicandoli tal quali. La rimozione della parte più superficiale dell'olio combustibile viene facilitata dall'applicazione degli oleoassorbenti, anche tal quali, mentre i risultati relativi all'efficacia dei sistemi pulenti indicano differenza anche sostanziali a parità di prodotto, in relazione al tipo di supporto. In particolare l' N,N-dimetilottanammide è risultato più efficace per la pietra d'Istria, mentre nel caso del mattone la maggiore efficacia si ottiene utilizzando il tensioattivo HCS Bio, anche senza supportante. Sono in corso analisi per valutare la quantità residua nei supporti dei diversi sistemi pulenti/adsorbenti, in relazione alla metodologia di pulitura, e il conseguente impatto sull'ambiente marino.

SESSIONE AMBIENTE
EFFETTI DEGLI INQUINANTI

STUDIO DELLA COMPONENTE POLIFENOLICA COME INDICATORE DI STRESS ABIOTICO DA METALLI PESANTI IN NICOTIANA LANGSDORFFII “WILD TYPE” E GENETICAMENTE MODIFICATA

Saer Doumett, Donatella Fibbi, Leonardo Checchini, Alessandra Cincinelli, Massimo Del Bubba, Luciano Lepri

Università degli Studi di Firenze, Dip. di Chimica, Via della Lastruccia 3 – 50019 Sesto Fiorentino (FI)

I polifenoli rappresentano una classe ampia e diversificata di metaboliti secondari, attivamente coinvolti nei meccanismi di difesa della pianta ed il loro studio può rappresentare perciò un valido strumento di indagine dello stress cui gli organismi vegetali sono sottoposti.

In questo lavoro, utilizzando come specie modello *Nicotiana langsdorffii* (un'essenza vegetale finora non investigata da questo punto di vista), è stata confrontata la componente polifenolica fogliare di organismi geneticamente modificati (OGM) mediante l'inserzione del gene GR (codificante per il recettore degli ormoni glucocorticoidi di ratto) con quella di organismi non modificati (“wild type”). I sistemi modificati e “wild type” sono stati quindi esposti ad inquinamento con cadmio e cromo (aggiunti al terreno di crescita in concentrazioni rispettivamente pari a 20 e 50 ppm) valutando gli effetti dell'esposizione sulla sintesi dei polifenoli e sull'attività antiradicalica degli estratti dei tessuti fogliari.

In particolare i polifenoli sono stati estratti con una miscela acquosa alcolica effettuando quindi la determinazione del contenuto di polifenoli totali con il metodo spettrofotometrico di Folin-Ciocalteu, la misura della capacità antiossidante mediante il metodo spettrofotometrico del radicale DPPH e la caratterizzazione della frazione polifenolica mediante HPLC/MS.

I risultati ottenuti hanno mostrato una significativa correlazione del contenuto di polifenoli totali e del potere antiossidante degli estratti ($R^2=0.98$, $P<0.01$) confermando il significativo ruolo svolto da questi composti nella protezione della pianta dai radicali liberi.

Per quanto riguarda le piante *wild type*, il trattamento con cadmio non ha determinato un aumento significativo del contenuto dei polifenoli rispetto al controllo, mentre il trattamento con il cromo ha mostrato delle concentrazioni dei polifenoli ed un'attività antiradicalica significativamente più elevate rispetto a quelle non trattate. Le piantine OGM, invece, hanno mostrato una concentrazione di polifenoli totali ed un'attività antiradicalica costitutivamente più elevate di quelle dei campioni *wild type* ed indipendenti dallo stress applicato suggerendo che l'introduzione del gene GR nel corredo genetico costituisca di per sé un fattore di stress.

I risultati ottenuti attraverso il sistema HPLC/MS hanno messo in evidenza la presenza in tutti i campioni analizzati di significative quantità di acido clorogenico in seguito all'esposizione agli inquinanti (in particolare al cromo) e alla modificazione genetica, dimostrando il significativo ruolo di questo composto nei meccanismi di reazione della pianta agli stress ossidativi. Inoltre, sono stati individuati altri composti come l'acido caffeico, la quercetina e la rutina come confermato da dati riportati in letteratura su diverse specie di *Nicotiana*.

ESPOSIZIONE DELLE API AGLI INSETTICIDI NEONICOTINOIDI E POSSIBILI CAUSE DEL COLONY COLLAPSE DISORDER PARTE 1: LE GUTTAZIONI DEL MAIS

Andrea Tapparo^a, Chiara Giorio^a, Vincenzo Girolami^b, Matteo Marzaro^b, Daniele Marton^a, Lidia Soldà^a

Università degli Studi di Padova. ^aDipartimento di Scienze Chimiche, via Marzolo 1, 35131 Padova, andrea.tapparo@unipd.it. ^bDipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali, viale dell'Università 16, 35020 Legnaro PD

Il Colony Collapse Disorder (CCD, o sindrome da spopolamento degli alveari) si caratterizza con l'improvvisa scomparsa di intere colonie di api (*Apis mellifera*) con conseguenti danni non solo per l'apicoltura ma anche nella produzione agricola, la quale dipende dal ruolo attivo delle api nell'impollinazione delle piante.

Le ipotesi causali che sono state avanzate per spiegare il fenomeno sono: i possibili effetti acuti causati da virus [1], da dosi letali di insetticidi, o da dosi sub-letali [2] in sinergia con l'attività di noti parassiti (ad esempio la *Varroa* [3], parassita associato alle estese morie invernali di api). In molti paesi europei, Stati Uniti e Giappone [3] il fenomeno è stato osservato principalmente in marzo-aprile in concomitanza con il periodo di semina del mais, attività che negli ultimi anni è avvenuta tramite l'estensivo impiego di sementi conciate con neonicotinoidi, insetticidi sistemici solubili in acqua.

Il presente studio identifica e quantifica nelle guttazioni un meccanismo di rilascio ambientale degli insetticidi neonicotinoidi di concia ed il loro possibile ruolo nell'intossicazione delle api in campo. Tale meccanismo, ipotizzato per la prima volta dal gruppo di entomologi del prof. Girolami dell'Università di Padova consiste nella traslocazione degli insetticidi alle gocce di guttazione fogliare, fenomeno che si manifesta nelle giovani plantule di mais per circa due settimane dall'emergenza.

Esperimenti condotti in laboratorio, in serra e in campo hanno dimostrato il meccanismo di diffusione ambientale dei neonicotinoidi, evidenziando concentrazioni sorprendentemente elevate degli insetticidi di concia nelle guttazioni [4]. È stato inoltre dimostrato che tali gocce, se somministrate ad un campione di api, ne provocano la morte in pochi minuti.

Le guttazioni del mais possono quindi costituire una possibile via di intossicazione acuta per le api, le quali necessitano di assumere elevate quantità di acqua per mantenere i propri bisogni metabolici e quelli di tutto l'alveare. Le api potrebbero infatti utilizzare come fonte d'acqua proprio le guttazioni fogliari [5] soprattutto in ambienti fortemente caratterizzati da monoculture quali il mais.

- [1] Anderson D., East I. J., Cox-Foster D., Conlan S., Holmes E.C. *Science* 319, (2008) 724-725.
- [2] Johnson R., Evans J.D., Robinson G.E. Berenbaum M.R. *PNAS* 106, (2009) 14790-14795.
- [3] Ratnieks F.L.W., Carreck N.L. *Science* 327, (2010) 152-153.
- [4] Girolami V., Mazzon L., Squartini A., Mori N., Marzaro M., Di Bernardo A., Greatti M., Giorio C., Tapparo A. *J. Econ. Entomol.* 102, 5 (2009) 1808-1815.
- [5] Shawki M.A.A., Titera D., Kazda J., Kohoutkova J., Taborsky V. 2005. *Plant Prot. Sci.* 42, 1 (2005) 9-14.

ESPOSIZIONE DELLE API AGLI INSETTICIDI NEONICOTINOIDI E POSSIBILI CAUSE DEL COLONY COLLAPSE DISORDER PARTE 2: IL PARTICOLATO DA SEMINA

Chiara Giorio^a, Andrea Tapparo^a, Vincenzo Girolami^b, Matteo Marzaro^b, Daniele Marton^a, Lidia Soldà^a

Università degli Studi di Padova. ^aDipartimento di Scienze Chimiche, via Marzolo 1, 35131 Padova, chiara.giorio@unipd.it. ^bDipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali, viale dell'Università 16, 35020 Legnaro, PD

Il Colony Collapse Disorder (CCD) è un fenomeno che si manifesta con un rapido e improvviso spopolamento degli alveari di api e che negli ultimi anni ha raggiunto livelli preoccupanti espandendosi su scala mondiale [1].

Il fenomeno si manifesta principalmente in primavera in concomitanza con i periodi di semina del mais. A partire dagli anni '90 i neonicotinoidi, insetticidi sistemici solubili in acqua, sono stati estensivamente impiegati per contrastare i parassiti terricoli del mais [2]. Il trattamento avviene attraverso il metodo della concia del seme che permette un utilizzo mirato dell'insetticida; tuttavia durante le operazioni di semina del mais, la seminatrice emette elevate quantità di materiale particolato contenente l'insetticida. Il meccanismo di intossicazione delle api dovuto al rilascio dei neonicotinoidi attraverso tale particolato, emesso e ricaduto a bordo campo, è stato ipotizzato già dal 2003 [3]; tuttavia prove sperimentali hanno sempre riscontrato basse concentrazioni di insetticida nella vegetazione presente a bordo campo.

Nel presente studio tale meccanismo è stato riconsiderato alla luce di una nuova possibile via di esposizione, ovvero l'esposizione diretta delle api al particolato da semina durante i normali voli di bottinamento.

Diversi esperimenti in campo sono stati messi a punto per la quantificazione dei fattori emissivi degli insetticidi nel particolato emesso dalla seminatrice per effetto dell'abrasione della pellicola di insetticida che riveste il seme. Il particolato emesso è principalmente di dimensioni grossolane ma presenta anche una significativa componente fine che più probabilmente è responsabile dell'intossicazione diretta delle api. Due nuovi tipi di confettatura del seme, proposti di recente al fine di diminuire la quantità di polveri emesse, risultano essere più resistenti all'abrasione rispetto alla confettatura utilizzata fino al 2008 producendo polveri di dimensioni più grosse, ma che non impediscono la dispersione di grandi quantità di polveri contenenti l'insetticida di concia. Tali polveri vengono intercettate dalle api che sorvolano il campo provocando l'assunzione di dosi letali di insetticida.

I risultati degli esperimenti condotti in laboratorio e in campo sembrano confermare l'ipotesi causale che associa i neonicotinoidi di concia alle estese morie primaverili di api.

[1] Ratnieks F.L.W., Carreck N.L. *Science* 327, (2010) 152-153.

[2] Tomizawa M., Casida J.E. *Annu. Rev. Entomol.* 48, (2003) 339-364.

[3] Greatti M., Barbattini R., Stravisi A., Sabatini A.G., Rossi S. *Bull. Insectol.* 59, (2006) 99-103.

CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE: PRESENZA E RIMOZIONE NEGLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO

Paolo Roccaro e Federico G. A. Vagliasindi

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Catania
Viale A. Doria 6, 95125, Catania

Grazie al recente miglioramento della sensibilità delle strumentazioni analitiche, è stata scoperta la presenza di microinquinanti presenti in tracce (ppb-ppt) nelle acque naturali, potabilizzate e reflue [1]. Fra questi contaminanti emergenti si distinguono i distruttori endocrini (EDCs), i prodotti farmaceutici e per la cura personale (PPCPs) e i sottoprodotti di disinfezione/ossidazione (DBPs) che potrebbero creare seri problemi per l'ambiente (organismi acquatici) e per la salute umana [2-4].

Nel presente studio sono individuate le principali classi e specie di contaminanti emergenti presenti nelle acque, le concentrazioni rilevate in matrici acquose in diversi paesi nel mondo, la tossicità di questi composti per gli organismi acquatici, il potenziale rischio per la salute e l'efficacia di diversi processi di trattamento convenzionali e avanzati per il loro controllo e la loro rimozione [2-8]. Poiché sono stati fissati limiti di legge soltanto per pochi contaminanti emergenti (ad esempio alcune specie di DBPs), la scelta di regolamentare la presenza di questi microinquinanti nelle acque potrebbe impattare significativamente le filiere di trattamento delle acque con conseguente aggravio di costi. Infatti, sulla base delle conoscenze scientifiche acquisite, al fine di controllare la presenza di questi contaminanti nelle acque, occorrerebbe adeguare gli impianti di trattamento esistenti implementando processi di trattamento avanzati, quali adsorbimento, processi a membrana, ossidazione e processi di ossidazione avanzata (AOPs) [6-8]. Sebbene molti studi siano stati condotti sulle misure per il controllo dei contaminanti emergenti (ad esempio, PPCPs, EDCs e DBPs) nelle acque [3-9], altri studi sono necessari per investigare con maggior dettaglio l'identificazione, la presenza, la tossicità, la rimozione e il controllo di questi microinquinanti in acque naturali e reflue.

Bibliografia:

- [1] Vanderford B. J., Pearson R. A., Rexing D. J., Snyder S. A. *Anal. Chem.*, 75 (2003), 6265-6274.
- [2] Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., Snyder, S. A. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009), 597-603.
- [3] Chang H.-S., Choo K.-H., Lee B., S.-J. Choi. *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009), 1-12
- [4] Richardson S. D., Plewa M. J., Wagner E. D., Schoeny R., DeMarini D. M. *Mutation Research*, 636 (2007), 178-242.
- [5] Trenholm R. A., Vanderford B. J., Holady J. C., Rexing D. J., Snyder S. A. *Chemosphere*, 65 (2006), 1990-1998.
- [6] Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005), 6649-6663.
- [7] Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C., Yoon Y. *Desalination*, 202 (2007), 156-181.
- [8] Kim S. D., Cho J., Kim I. S., Vanderford B. J., Snyder S. A. *Water Res.*, 41 (2007), 1013-1021.
- [9] Roccaro P., Chang, H.-S., Vagliasindi, F. G. A. and Korshin G. V. *Water Res.*, 42 (2008), 1879-1888.

SESSIONE
BENI CULTURALI
CARATTERIZZAZIONE DI OPERE E MATERIALI

EXAMINATION OF THE THE UOMINI ILLUSTRI: LOOKING FOR THE ORIGINS OF THE 28 PORTRAITS IN THE STUDIOLO OF THE DUCAL PALACE OF URBINO. ACT III

Rocco Mazzeo¹, Michel Menu³, Letizia Amadori², Sara Barcelli², Irene Bonacini¹, Estelle Itié³, Myriam Eveno³, Barbara Fazzari², Edith Joseph¹, Elsa Lambert³, Eric Laval³, Maria Pia Morigi⁴, Silvia Prati¹, Elisabeth Ravaud³, Giorgia Sciutto¹

¹ University of Bologna Ravenna Campus, Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory, Via Guaccimanni 42, Ravenna, Italy (rocco.mazzeo@unibo.it)

² Institute of Chemical Sciences, University of Urbino, P.za Rinascimento 6, Urbino, Italy

³ Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 171, Palais du Louvre, Paris, France (michel.menu@culture.gouv.fr)

⁴ University of Bologna, Physics Department, V.le Berti Pichat, 6/2 Bologna, Italy

The 28 portraits of the Uomini Illustri were originally painted for the *Studiolo* of Federico da Montefeltro (1422-1482) in the Ducal Palace of Urbino. Associated in seven poplar panels with four portraits each, the collection was cut into 28 easel paintings shortly after the Duke's death and brought to Rome. 14 portraits were acquired by Marquis Campana and arrived at the Louvre Museum in 1863 whereas the other 14 are actually exhibited in their original location in the Urbino's *studiolo*. The attribution of the paintings has already been the subject of extensive research that resulted in the proposal for a joint contribution by the Flemish painter Juste de Gand and the Spanish Pedro Berruguete. Recent research studies, are being carried out on the overall painting collection with the aim of better clarifying the original placement within the *Studiolo*, the number of painters involved and the attribution and painting technique adopted. A complement of non-destructive techniques (multispectral imaging, infrared reflectography, X-Ray radiography, X-Ray Fluorescence and 3D micro-XRF analyses) and of extensive analyses of microsamples (Optical, FTIR, Raman and scanning electron microscopy, Synchrotron micro-XRF and micro-X-Ray Diffraction) brought to light significant results. In fact, the so far accepted organization is slightly modified, the execution of the overall collection better understood and the contribution of more than two painters evidenced.

CARATTERIZZAZIONE DI PATINE ORGANICHE SU STATUE BRONZEE

Ilaria Degano, Francesca Modugno, Maria Perla Colombini

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35 - 56126 Pisa

Le statue bronzee venivano trattate mediante l'applicazione di una vernice traslucida (a base oleosa o resinosa), in alcuni casi colorata, definita come "patina", avente la funzione di modificare l'aspetto della superficie e coprire eventuali difetti di fusione.

Le patine organiche su statue bronzee sono state ampiamente descritte in letteratura per quanto riguarda il loro aspetto e il loro impatto sulla fruibilità dell'opera. Dal punto di vista analitico, la ricerca si è concentrata principalmente sulla caratterizzazione delle componenti inorganiche delle patine stesse, mentre solo recentemente è stata messa in evidenza l'importanza dell'identificazione delle componenti organiche [1].

L'identificazione dei materiali costitutivi della patina originale di una statua bronzea è resa difficoltosa dalla possibilità di ripatinature successive, nonché dalla frequente applicazione di protettivi e lucidanti organici, necessaria per prevenire i processi corrosivi. La gamma di materiali organici comunemente applicati sulle superficie bronzee include oli siccativi e non, resine terpeniche, cere animali e vegetali e paraffina.

Il variare dei gusti nel corso dei secoli ha influenzato la scelta dei materiali per la conservazione e la lucidatura: è noto da testi storici che molte statue che in origine presentavano uno strato di doratura sono state nei secoli successivi completamente trasformate tramite l'applicazione di pesanti strati coprenti. La caratterizzazione chimica dei materiali applicati e delle patine su un manufatto bronzeo è quindi di estremo interesse non solo ai fini dell'interpretazione storico-artistica delle patine stesse, ma anche e soprattutto nella pianificazione delle strategie conservative.

Si riportano i risultati relativi ad una indagine sulle patine organiche presenti su due teste bronzee provenienti dalla Cantoria di Donatello realizzata tra il 1433 e il 1438 per la cattedrale di Santa Maria del Fiore di Firenze. Le due teste bronzee sono al momento in fase di restauro presso l'Opificio delle Pietre Dure. Dalle due statue sono stati prelevati dei campioni corrispondenti a stadi successivi di pulitura, e la loro caratterizzazione è stata eseguita mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS), dopo opportuni pretrattamenti di idrolisi ed estrazione. La procedura ha permesso di separare e identificare i materiali presenti nei campioni tramite l'identificazione di specifici marker biomolecolari.

Lo studio ha permesso di evidenziare differenze significative nella composizione dei due campioni e di trarre alcune conclusioni sulla tecnologia impiegata nelle patinature e sulla loro originalità o meno. I risultati sono stati confrontati con quanto ottenuto dall'analisi di altri campioni di patine bronzee provenienti da statue settecentesche.

[1] Pitthard V, Stanek S, Griesser M, Hanzer H e Kryza-Gersch C, "Comprehensive investigation of the 'organic patina' on Renaissance and Baroque indoor bronze sculptures from the collection of the Kunsthistorisches Museum, Vienna" *Conservation Science* 2007, Townsend Joyce, Toniolo Lucia, Cappitelli Francesca (eds.), Archetype, Londra, pp. 49-55.

SESSIONE AMBIENTE
ACQUA

SVILUPPO DI UN CATALIZZATORE A BASE DI ARGENTO NANOSTRUTTURATO, PROVENIENTE DA SCARTI INDUSTRIALI, PER LA DISINFEZIONE DI ACQUE

Manuela Anzano, Elena Collina, Marina Lasagni, Demetrio Pitea

Dip. Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università degli Studi di Milano-Bicocca

Il progetto di ricerca ha come obiettivo generale la valorizzazione e il recupero di materiale di scarto proveniente da una lavorazione industriale, coerentemente con la gestione sostenibile del ciclo di vita di un prodotto industriale.

Il materiale è costituito da flakes di argento nanostrutturato (spessore pari a 300 nm), prodotto di scarto di un'azienda lombarda che produce lamine metalliche tramite processo di battitura.

La capacità antibatterica dell'argento è nota; infatti, l'argento è stato usato per secoli per prevenire e trattare una varietà di malattie, soprattutto le infezioni. All'inizio del secolo scorso, è iniziata l'investigazione sistematica delle proprietà antimicrobiche dell'argento ionico, colloidale e metallico.

Sulla base dei dati di letteratura, è stato studiato l'utilizzo dei flakes di argento come agente antibatterico. Lo scopo della ricerca è determinare la capacità battericida dell'argento nell'acqua, comune terreno di riproduzione per molti agenti patogeni, in modo da poter sostituire i composti irritanti e dannosi per la salute dell'uomo, attualmente utilizzati nella sterilizzazione delle acque. In particolare, è stata studiata l'azione battericida di varie tipologie di argento sulla specie *Escherichia Coli*, presente nella maggior parte delle acque inquinate.

Una prima sperimentazione ha dimostrato che i flakes di argento tal quali non presentavano capacità battericida. Sono stati quindi messi a punto alcuni processi di attivazione del catalizzatore per conferire al materiale proprietà antibatteriche.

Le tipologie di argento impiegate per la ricerca sperimentale sono state:

- Flakes di argento attivati termicamente in atmosfera riducente.
- Flakes di argento attivati termicamente in aria.
- Flakes di argento attivati con H_2O_2 .

È stato verificato che, all'aumentare della quantità di flakes utilizzati, la velocità di abbattimento della carica batterica aumentava, a parità di condizioni (carica batterica iniziale, volume di inoculo, temperatura).

Tramite osservazione al microscopio dei microrganismi trattati con i flakes attivati, è stato possibile verificare che questi andassero effettivamente incontro a mortalità e non entrassero solo in fase di quiescenza, classificando quindi il materiale come agente battericida.

Per comprendere il possibile meccanismo di azione antimicrobica del materiale, è stato studiato il rilascio di argento in soluzione acquosa.

Inoltre l'attenzione è stata volta all'identificazione delle caratteristiche che conferiscono ai flakes attivati proprietà antimicrobiche. La superficie dei flakes è stata caratterizzata fisicamente tramite SEM e chimicamente tramite XPS. È stata riscontrata un'influenza dei processi di attivazione sull'abbondanza degli elementi che si ritrovano sulla superficie, soprattutto per quanto riguarda la percentuale di ossigeno e la sua speciazione.

COMPARING MANAGEMENT STRATEGIES OF WATER SUPPLY SYSTEMS IN THE CITY OF SIENA (IT): EMERGY PERSPECTIVES ON A CULTURAL HERITAGE

Benedetto Rugani, Riccardo M. Pulselli, Federico M. Pulselli & Nadia Marchettini

Ecodynamics Group - Department of Chemistry, University of Siena (IT)

The city of Siena was built up of three hills (about 350 m sea-level) and was an extremely dynamic centre during the middle age [1]. In 1328, population achieved around 80,000 people [2], and Siena prospered with an economy mostly based on agriculture, service, such as banking and lodging, and industrial activities, mainly textile, butcher, wool and leather [3]. The high population density and the emergence of new activities within the city walls caused an increasing demand of water for housing and industrial uses. An innovative underground water management system was thus built at the beginning of the XIII century in order to bring water from the external countryside into all the districts of the medieval city [2]. This structure was called “Bottini”, and achieved a total length of about 25 km in the XIV century. Bottini have been capturing mainly rain water and conducting it from the countryside to the fountains in the city centre for centuries. Brick pavements and vaults (where necessary), guaranteed water clearness and allowed a special team of workers, “bottinieri”, to move throughout the tunnels for management and maintenance. Bottini still brings 9.5 l/s of clear water, although not drinkable [4]. Since Bottini are an amazing evidence of an ingenious work of architecture and an efficient system that still provides water to fountains within the historical centre, we argued that the activity of maintaining Bottini is not only a good practice for the conservation of a precious cultural heritage [5] but could be potentially an opportunity for improving the sustainability of water supply management. In this work, we estimated the environmental cost of water use comparing Bottini with the contemporary water management system in Siena. In particular, an “emergy evaluation” [6] was developed for providing information about sustainability of water use, both nowadays and in the past. Preliminary results showed that the emergy per unit water of Bottini is higher than that of the modern aqueduct (thus the ancient system is less efficient), although totally obtained by renewable inputs [7]. However, the entire system is today underexploited, then its efficiency would be improved if a larger quantity of water were managed as in the past. Through an expansion of this previous analysis, we demonstrate here that ancient Bottini have a much lower environmental impact than the modern supply system. Moreover, based on statistics on water use [8], we believe that water from Bottini can be potentially reused for several activities, such as irrigation of gardens and playgrounds, street washing and sanitary use. Promoting a reuse of the ancient Bottini in Siena is a good opportunity not only for preserving a precious cultural heritage but also for improving the urban ecology and exploiting a ‘free’ water supply system.

[1] Kucher MP. Journal of Urban History 31, 2005, 504-536. [2] Bargagli Petrucci F. Le fonti di Siena e i loro acquedotti. Vol. I. Firenze, Olschki, 1905. [3] Balestracci D et al. Protagon editori. Siena, Italia, 2006. [4] Becatti A et al. ARPAT News 117, 2007. [5] Barone L et al. Progetto C.E. Raphael, Siena, Italia, 2000. [6] Odum H T. Wiley & Sons, New York, USA, 1996. [7] Pulselli RM et al. In: Eco-Architecture III. Wit Press, Southampton, GB, 2010, 369-374. [8] Amministrazione Provinciale di Siena. MicroCosmos Onlus, Siena, 2009.

PHARMACEUTICAL WASTEWATER TREATMENT BY INTEGRATED MBR-OZONATION SYSTEM: EFFECTIVE REMOVAL OF ORGANICS AND BY-PRODUCTS

Daniela Cassano¹, Sara Diomede¹, Piera Ielpo¹, Giuseppe Laera¹, Giuseppe Mascolo¹, Natascha Michel¹, Isabel Pariente², Angela Pinto¹, Alfieri Pollice¹

¹CNR, Istituto di Ricerca Sulle Acque, Via F. De Blasio, 5, I-70123 Bari, Italy

²Rey Juan Carlos University, Chemical and Environmental Department, C/Tulipan s/n, 28933, Mostoles, Madrid

Wastewater from chemical and pharmaceutical industries normally contains compounds which are often non-biodegradable and/or toxic. In these cases biological treatments may have limited degradation effectiveness and chemical treatments are required. Advanced oxidation processes (AOPs) technologies, generally used as final polishing step, are well known for their capacity in oxidising and mineralising many organic contaminants. However, the presence of organic by-products in the final effluent still remain a concern that can only be avoided by inducing complete mineralization through a long residence time, leading to high operational costs [1-2].

The integration of AOP as part of treatment trains that include biological processes such as membrane biological reactors (MBR) can result in the optimization of cost requirements and by-products minimisation. In the present study an integrated approach has been investigated where AOP (ozonation) was placed in the recirculation stream of a MBR for the treatment of a synthetic wastewater containing an antibacterial drug (nalidixic acid). The work also involved a detailed investigation about the by-products formation/degradation during both MBR and ozonation. The results obtained by the integrated system were also compared with those deriving from the conventional treatment set-up (ozonation after MBR).

Results showed that as soon as the ozonation step was placed in the recirculation stream of the MBR (second phase) the nalidixic acid concentration in the final effluent (MBR+O₃) greatly decreased with a removal efficiency of almost 100%. Also, the integration with the ozone step did not affect the efficiency of the MBR performance as COD removal values did not changed.

As far as the identification of by-products and their fate during the treatment process is concerned, 55 compounds were identified. It was found that for most of them the integrated MBR+O₃ system was very effective in minimize their abundance. In addition, for every by-product the obtained results were compared with those employing the conventional set-up (single ozonation step after the MBR) during a prolonged ozonation of MBR effluent. For most by-products using the conventional set-up a complete removal can be obtained only after an ozonation time much longer than 30 min. Therefore, the conventional step-up has to be associated to an operational cost higher than the integrated one. It follows that the results demonstrate the general beneficial effect of the integrated process with respect to the conventional one.

Bibliografia

[1] Gogate, P.R. and Pandit, A.B. Adv. Env. Res. 8 (2004), 501.

[2] Gogate, P.R. and Pandit, A.B. Adv. Env. Res. 8 (2004), 553.

BENZOTRIFLUORURO-DERIVATI NELLE ACQUE COME TRACCIANTI DI INQUINAMENTO PASSATO

Roberto Lava*, Emilia Aimo[#], Luciana Menegus[#], Giulio Pojana*, Antonio Marcomini*

*Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia

[#]ARPAV - Dipartimento Regionale Laboratori - Servizio Laboratorio Provinciale di Venezia
Via Lissa, 6, Mestre (Venezia)

L'esigenza di ottenere un *Buono Stato Chimico* sia per acque superficiali che per acque sotterranee, come richiesto dalla Direttiva Quadro in materia di Acque (2000/60/CE), ha spinto allo sviluppo di ulteriori indagini legate alla problematica di possibili nuovi inquinanti e contaminanti che possono influenzare la qualità degli ecosistemi acquatici. L'attenzione di questo lavoro si è focalizzata sui derivati organici azotati e clorurati dei benzotrifluoruri (BTFs), sostanze affini, per caratteristiche chimiche, a clorobenzeni, cloroaniline e cloronitrobenzeni, già considerati dalla vigente legislazione italiana quali *Sostanze Pericolose* per l'ambiente acquatico (D.M. 367/03 e D.Lgs. 152/06). La conoscenza di un episodio, risalente alla fine degli anni settanta, di grave contaminazione della falda idrica dovuta a tali sostanze nella zona del Vicentino, ha permesso di riconsiderare l'evento per verificare la situazione attuale nelle aree interessate da tale evento. Le tecnologie odierne, sia chimico-analitiche che di analisi spazio-temporale, hanno permesso di analizzare in modo più approfondito il caso di studio partendo dai pochi e disomogenei dati in possesso [1,2]. E' stato quindi possibile elaborare in modo maggiormente dettagliato i dati storici disponibili e in seguito sviluppare metodi di determinazione analitica più avanzati basati su tecniche cromatografiche accoppiate a rivelazione a Spettrometria di Massa. I risultati ottenuti hanno permesso di confrontare la situazione passata con quella attuale, di individuare la presenza di nuovi contaminanti mai riportati in letteratura come inquinanti ambientali e di identificare una preliminare tracciabilità della contaminazione passata nel territorio a valle della sorgente. La persistenza ambientale di tali sostanze, tutt'oggi rilevabili in concentrazioni fino a 12 µg/L, e la loro propagazione lungo la falda acquifera nella zona della Valleagno (VI), mette in rilievo l'importanza di valutare retrospettivamente e non trascurare eventi passati di questi tipo poiché l'ambiente funge da *archivio* utile allo studio del comportamento delle sostanze chimiche nel lungo periodo.

- [1] IRSEV Istituto Regionale di Studi e Ricerche Economico-Sociali del Veneto – Studio geologico e chimico dell'inquinamento della falda acquifera nei comuni di Montebelluna Maggiore, Creazzo, Sovizzo e Altavilla Vicentina – Relazione generale giugno 1979
- [2] WHO Working Group - Toxicological appraisal of halogenated aromatic compounds following groundwater pollution: final report – WHO Press 1980

RIMOZIONE DEGLI ACIDI UMICI DALLE ACQUE E LORO INSOLUBILIZZAZIONE MEDIANTE ALLUMINOSILICATI NATURALI ARRICCHITI IN CALCIO

Pasquale Iovino, Silvana Canzano, Stefano Salvestrini, Sante Capasso

Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università degli Studi di Napoli,
Via Vivaldi 43, 81100 Caserta

Gli acidi umici costituiscono una grossa frazione del materiale organico presente nelle acque naturali. Sebbene tali sostanze non siano particolarmente tossiche, se ne richiede la rimozione, specie se presenti in concentrazioni elevate. Per la loro rimozione sono stati proposti ed utilizzati diversi metodi, quali coagulazione/flocculazione, scambio ionico, filtrazione attraverso membrane, assorbimento su carbone attivo [1-3].

Una tecnica alternativa, recentemente sviluppata nel nostro laboratorio ed in altri, per la rimozione degli acidi umici dalle acque è l'impiego di alluminosilicati naturali, che, essendo caratterizzati da una superficie esterna recante cariche negative (saturate da cationi metallici alcalini o alcalino-terrosi), hanno capacità di reagire con molecole polari. In precedenti studi [4,5] è stato, in particolare, mostrato che il tufo giallo napoletano, un materiale estremamente diffuso, contenente phillipsite e, in misura minore, cabasite ed analcime, è in grado di legare superficialmente gli acidi umici attraverso l'azione di cationi scambiabili extrareticolari. Questa capacità risulta esaltata quando il materiale zeolitico è arricchito in toto, e quindi anche in superficie, di cationi bivalenti che possono agire come micro-ponti tra le cariche negative presenti sulle zeoliti del tufo e quelle presenti sugli acidi umici, derivanti dalla ionizzazione di gruppi carbossilici e fenolici. Gli ioni calcio, in conseguenza della loro doppia carica positiva, agiscono come micro-ponti tra le cariche negative presenti sulle zeoliti del tufo e quelle presenti sugli acidi umici (gruppi carbossilici e fenolici). I risultati hanno mostrato che l'arricchimento con cationi bivalenti migliora la capacità di adsorbimento del tufo; viceversa, l'arricchimento con cationi monovalenti riduce sensibilmente la capacità del tufo di adsorbire acidi umici [4].

Studi sul modello cinetico dell'interazione tufo-acido umico, hanno messo in evidenza che l'adsorbimento si realizza attraverso un processo multistadio, caratterizzato da fasi cinematicamente distinte [6].

Recentemente abbiamo studiato le proprietà dell'acido umico insolubilizzato, in seguito a trattamento termico o chimico, legato a tufi zeolitici o argille, quali caolinite e montmorillonite, al fine di verificare la loro capacità di rimozione di sostanze inquinanti eventualmente presenti nelle acque, quali fitofarmaci e composti organici alogenati.

Bibliografia

- [1] M. M. Clark, P. Lucas, J. Membr. Sci., 143, (1998) 13-25.
- [2] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, Micropor. Mesopor. Mater., 58, (2003) 131-135.
- [3] B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, Water Res., 36, (2002) 5066-5073.
- [4] S. Capasso, S. Salvestrini, E. Coppola, A. Buondonno, C. Colella, Applied Clay Science, 28, (2005) 159-165.
- [5] S. Capasso, C. Colella, E. Coppola, P. Iovino, S. Salvestrini, Water Environ. Res., 79, (2007) 305-309.
- [6] P. Iovino; S. Capasso; S. Canzano; S. Salvestrini; C. Colella (2010), submitted.

POLIBROMODIFENILETERI (PBDE) IN FANGHI DI DEPURAZIONE DI ACQUE REFLUE CIVILI E/O INDUSTRIALI

T.Martellini^a, A.Cincinelli^a, L. Misuri^a, M. Del Bubba^a, S.Laschi^a, I. Palchetti^a, E. Lanciotti^b

^a Università degli studi di Firenze – Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” - Via della
Lastruccia , 3 -50019 Sesto Fiorentino (FI)

^b Università degli studi di Firenze – Dipartimento di Sanità pubblica- Viale Morgagni, 50100
Firenze

I PBDE sono un gruppo di composti emergenti caratterizzati da elevata lipofilità, persistenza e tendenza al trasporto a lungo raggio; a causa di queste caratteristiche sono considerati tossici con forte tendenza al bioaccumulo e ormai ubiquitari. Grazie alle loro proprietà ignifughe Sono stati utilizzati fin dagli anni '60 come ritardanti di fiamma in prodotti di uso comune (stoffe, materiali elettrici e elettronici, etc.) ai quali sono semplicemente additivati e dai quali, dunque, vengono rilasciati durante tutto il loro ciclo di vita. Il loro impiego avviene attraverso tre principali miscele commerciali penta -BDE e octa -BDE di cui è stata bandita la produzione e l'utilizzo dal 2004 a causa dell'elevata tossicità dei congeneri che le costituiscono e la miscela deca -BDE, ancora oggi utilizzata. Gli impianti di depurazione acque reflue possono essere considerati una sorgente per questa classe di composti in quanto scaricano i reflui trattati nei bacini idrici e i fanghi di depurazione vengono adottati come ammendanti in agricoltura. Durante il trattamento delle acque reflue i contaminanti organici come i PBDE si adsorbono su particelle di fango e si accumulano, subendo processi di volatilizzazione e degradazione. Lo scopo di questa ricerca è stato dunque l'identificazione e la determinazione quantitativa dei PBDE in campioni fango provenienti da tre impianti di depurazione liquami localizzati in provincia di Varese, da due impianti situati in provincia di Milano e da tre impianti toscani ubicati nelle zone di Firenze, Prato e Pistoia. I campioni di fango sono stati analizzati sia con metodi cromatografici, usando GC-MS, sia eseguendo un test immunochimico (test E.L.I.S.A. Enzyme Linked Immunosorbent Assay), con l'obiettivo di effettuare un confronto tra i due metodi e valutare l'affidabilità e la sensibilità del test E.L.I.S.A. (test semiquantitativo impiegabile su matrici solide) rispetto alla tradizionale e molto sensibile tecnica GC-MS. In tutti i campioni analizzati sono state determinate concentrazioni elevate di tutti i PBDE che costituiscono le miscele commerciali; i valori maggiori sono stati riscontrati per il BDE-209 che è andato a sostituire, negli ultimi anni, le altre due miscele commerciali bandite nel 2004. La tipologia di refluio sembra, inoltre, influenzare la concentrazione di BDE-209 presente nelle acque; infatti, gli impianti presi in esame raccolgono in larga parte acque di scarico provenienti da lavorazioni industriali tessili come lava-tintorie e tinto-stamperie. Le analisi mediante test E.L.I.S.A. permettono di poter analizzare in modo rapido ed economico un numero elevato di campioni e quindi permettono di effettuare uno screening preliminare dei campioni al fine di individuare in tempi brevi il grado d'inquinamento da PBDE del campione stesso che, comunque, per essere speciato nei suoi congeneri necessita dell'analisi cromatografica. I dati determinati con le due metodiche si sono mostrati in buon accordo ottenendo una correlazione elevata. La ricerca è estremamente innovativa in quanto cerca di correlare, per la prima volta, sulla matrice fango, estremamente complessa, due tecniche di determinazione differenti ma complementari.

**SESSIONE AMBIENTE
PARTICOLATO**

STUDIO TEORICO DI MECCANISMI DI NUCLEAZIONE DI PARTICOLATO CARBONIOSO

Anna Giordana, Andrea Maranzana e Glauco Tonachini

Università di Torino, Dipartimento di Chimica Generale e Chimica Organica,
Corso Massimo D'Azeglio 48, 10125 Torino. andrea.maranzana@unito.it

Le nanoparticelle di carbonio generate durante la combustione hanno dimensioni che vanno da 1,5 nm a 4 nm. Oltre ad agire come precursori di fuliggine, questi sistemi possono essere emessi direttamente nell'ambiente dai motori a combustione [1]. Le modalità di generazione di queste specie, con transizione dalla fase gassosa alla natura solida, è in parte oscura e merita un lavoro ulteriore [2].

Il problema della nascita di particelle può essere studiato su scale diverse e con metodi diversi [3]. La crescita iniziale è considerata aver luogo o per reazione di addizione radicalica oppure per coagulazione/condensazione, coinvolgendo specie del tipo IPA di dimensioni di circa 2,4 nm. Lo studio teorico quantomeccanico, è mirato a valutare l'importanza di questi due processi in funzione della temperatura. I modelli studiati comprendono IPA fino a 96 atomi di C, attaccati da radicali tipo-IPA ($R^{\bullet}$) di vario tipo: o generati per attacco di $H^{\bullet}$ sul sistema π di un IPA (R) a guscio chiuso, oppure considerando in partenza $R^{\bullet}$ con catene viniliche generate da attacco dell' $R^{\bullet}$ originario su etino. Un tale attacco porterebbe ad unire $R^{\bullet}$ a P con ponti alifatici. La presenza di una catena alifatica sposta l'equilibrio verso la reticolazione, a tutte le temperature. In assenza di catene alifatiche gli IPA possono dar luogo alla formazione di cristalliti, nelle zone meno calde della fiamma.

Un altro aspetto che verrà illustrato è la tendenza di una specie tipo IPA a restare adsorbita a varie temperature su di un modello di scaglia di fuliggine. La coagulazione (formazione di cristalliti) è favorita all'aumentare della dimensione dell'IPA e al diminuire della temperatura. Questo aspetto ha un'influenza sul meccanismo di nucleazione, che può vedere, a seguito di collisione in fase gas di $R^{\bullet}$ e P, l'adsorbimento di una specie sull'altra o la loro unione attraverso legame chimico (coagulazione o condensazione, a seconda di come è inteso il modello).

In conclusione, sembra ragionevole l'ipotesi sperimentale che vede la particella di fuliggine come un nucleo di C amorfo circondato da uno strato di cristalliti [4].

Bibliografia:

- [1] D'Anna, A., Commodo, M., Minutolo P., *Comb. Sci. Tech.* 180 (2008) 758. D'Anna, A., Commodo, M., Sirignano, M., Minutolo, P., Pagliara, R., *Proc. Comb. Inst.*, 32 (2009) 793
- [2] D'Anna A., *Proc. Comb. Inst.*, 32 (2009) 593. Sirignano M., Kent J., D'Anna A., *Comb. Flame*, 157 (2010) 1211.
- [3] Chung S. H., Violi, A., *Carbon*, 45, (2007) 2400
- [4] Baquet T.G., Grotheer H-H., Aigner M., *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 4060

IL CARBONIO CARBONATICO NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO: METODI DI MISURA E POSSIBILI ARTEFATTI DI CAMPIONAMENTO

Andrea Piazzalunga¹, Chiara Abate², Federico Bianchi², Ilaria Carofalo⁴, Eleonora Cuccia³, Paola Fermo², Dario Massabò³, Maria Rita Perrone⁴, Paolo Prati³

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

² Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica Inorganica Metallorganica e Analitica

³ Università di Genova, Dipartimento di Fisica

⁴ Università del Salento, Dipartimento di Fisica

Il carbonio carbonatico (CC) può essere un importante componente del particolato atmosferico, soprattutto per le frazioni più grossolane (PM₁₀, PTS), e in particolare in ambienti interessati da specifiche sorgenti: costruzione di edifici, attività cavatorie, trasporto di polveri dal deserto, risollevarimento di polveri dal suolo [1].

Allo stato attuale non esiste una metodica analitica di riferimento che permetta la facile e certa quantificazione di questo composto. Sia per la difficoltà analitica che per gli scarsi dati presenti in letteratura, spesso il contributo del CC viene ritenuto trascurabile. I metodi più diffusi per la quantificazione del Carbonio Organico e di quello Elementare (OC, EC) si basano sull'evoluzione termica del campione, la presenza di CC può quindi rappresentare un'importante interferenza per la corretta quantificazione di queste due componenti.

In questo lavoro sono stati messi a confronto i risultati ottenuti in due diverse campagne di misura: Lecce e Massa Carrara; la prima è una città frequentemente interessata dal fenomeno del trasporto delle polveri dal Sahara, la seconda è invece influenzata dalla presenza di una intensa attività cavatoria. Due diverse tecniche di misura sono state messe a confronto: *Thermal Optical Transmittance method* e Spettroscopia Infrarossa. I risultati così ottenuti hanno permesso un bilancio completo della componente ionica del particolato.

Sui campioni di Massa Carrara, grazie alla completa caratterizzazione chimica, attraverso la PMF (*Positive Matrix Factorization*) è stato anche possibile identificare e quantificare le diverse sorgenti di particolato, ricavando così anche il profilo della sorgente "marmo".

Sui campioni di Lecce, grazie ad un campionamento in parallelo di due diverse frazioni granulometriche (PTS, PM_{2.5}), è stato possibile indagare le cause di un artefatto di campionamento che porta alla perdita di ioni ammonio quando su filtro vi è una elevata concentrazione di CC.

[1] Jankowski N, et al.; *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 8055-8064

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI DI PARTICOLATO ATMOSFERICO ATTRAVERSO L'USO DI TECNICHE STATISTICHE MULTIVARIATE E LA COMBINAZIONE DI DATI CHIMICI E DI DIREZIONE E VELOCITÀ DEL VENTO

Mauro Masiol¹, Stefania Squizzato¹, Daniele Ceccato², Giancarlo Rampazzo¹, Bruno Pavoni¹

¹ Dip. Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari Venezia

² Dip. Fisica "Galileo Galilei", Università di Padova

La quantità e la composizione chimica del particolato aerodisperso con diametro aerodinamico $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) hanno un effetto sulla chimica dell'atmosfera, sui cambiamenti climatici e sulla salute dell'uomo. L'identificazione delle sorgenti di emissione è quindi un obiettivo primario della ricerca e gioca un ruolo fondamentale nella formulazione delle strategie di controllo della qualità dell'aria.

Questo studio vuole dimostrare l'importanza di combinare dati chimici con dati micro meteorologici di direzione e velocità del vento negli studi sulla caratterizzazione del particolato atmosferico. Oltre 4 mesi di campionamento di PM_{10} sono stati portati a termine in un'area costiera vicino alla città di Venezia durante la stagione primaverile ed estiva [1]. Questo periodo dell'anno è caratterizzato da una circolazione atmosferica complessa, dovuta ai fenomeni delle brezze di mare. Le analisi della composizione elementare sono state completate attraverso la tecnica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) per il calcolo della concentrazione di 15 elementi (Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn). Le analisi della composizione inorganica solubile (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+) sono invece state completate attraverso cromatografia ionica. Un insieme di tecniche di statistica multivariata sono state quindi utilizzate per interpretare i dati chimici ed estrarre informazioni sulle sorgenti di emissione ed i processi di generazione del particolato. I risultati mostrano la presenza di 4 sorgenti, 2 di origine naturale (materiale terrigeno e spray marino) e 2 di origine antropica (combustibili fossili e traffico). Cinque gruppi di campioni con caratteristiche composizionali simili sono stati identificati ed interpretati sulla base della composizione chimica. Il calcolo delle rose del vento e delle retro-traiettorie (*back-trajectories*) relative ad ogni gruppo hanno quindi permesso di estrarre importanti informazioni sia sulla localizzazione delle sorgenti potenziali che su possibili legami tra le condizioni micro meteorologiche e le fluttuazioni della composizione chimica.

Il metodo proposto si è rivelato utile nel fornire importanti informazioni sul contributo delle sorgenti del particolato atmosferico e quindi può essere proposto come un utile strumento per lo sviluppo e l'applicazione delle strategie di abbattimento dell'inquinamento atmosferico.

[1] Masiol M., *et al.* Chemosphere (2010), doi:10.1016/j.chemosphere.2010.05.008

ANALISI DI COMPOSTI TARGET E RITROVAMENTI IMPREVISTI CON DTD-GC-MS SU FILTRI DI PARTICOLATO ATMOSFERICO: MESSA A PUNTO DI METODICHE ANALITICHE E CASI DI STUDIO

Sergio Cozzutto, Sabina Licen, Pierluigi Barbieri

Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche, via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

Lo sviluppo di metodologie analitiche accurate e automatizzate per la determinazione di composti organici accumulati su supporti solidi può oggi beneficiare di sistemi ibridati che accoppiano dispositivi per il desorbimento termico da stir bars [1], supporti adsorbenti o filtri [2] a sistemi GC-MS. Nell'ambito degli studi sulla distribuzione ambientale di composti semivolatili tossici aerodispersi, risulta particolarmente utile la disponibilità di metodi analitici per la determinazione di composti target generati da combustioni, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) che contemperino accuratezza e possibilità di automazione per garantire produttività. E' stato messo a punto un metodo analitico DTD-GC-MS con elevata sensibilità, in grado di rilevare la presenza di IPA su filtri che hanno campionato volumi ben inferiori alle 24 ore, o su frazioni di filtro, che consentono di lasciare disponibile la rimanenza per altri approcci analitici per la speciazione del PM. L'accuratezza del metodo è stata testata su due SRM. Studi sulla distribuzione di IPA in diverse frazioni granulometriche possono venir agevolmente condotti. La possibilità di registrare segnali strumentali con elevata frequenza consente l'acquisizione di cromatogrammi in modalità TIC, utile per la ricerca di composti inaspettati, mantenendo adeguata sensibilità per gli IPA. Si riporta un caso di studio che ha portato a evidenziare e quantificare una significativa presenza di un erbicida cloracetanilidico nel particolato atmosferico a seguito del monitoraggio di IPA con DTD-GC-MS.

Bibliografia

- [1] Baltussen, E; Cramers, CA; Sandra, PJ. *Anal Bioanal Chem.*, 2002, 373, 3-22.
- [2] van Drooge, B. L.; Nikolova, I.; Ballesta, P. P. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, 4030-4039.

IL PARTICOLATO ATMOSFERICO NELLA REGIONE PUGLIA: CONTRIBUTI LOCALI E APPORTI TRANSFRONTALIERI

M. Amodio, E. Andriani, G. de Gennaro, A. Demarinis Loiotile, A. Di Gilio, C.M. Placentino, L. Trizio, M. Tutino.

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari, via Orabona, 4 70126 Bari
giangi@chimica.uniba.it

Nell'ambito del progetto SIMPA (Sistema Integrato per il Monitoraggio del Particolato Atmosferico), è stato progettato, sviluppato e sperimentato su campo un prototipo costituito da: OPC Monitor (contaparticelle ottico multicanale), Hydra Dual Sampler, campionatore automatico bicanale, anemometro ultrasonico triassiale con associati sensori di temperatura e pressione atmosferiche e PBL Mixing Monitor, rivelatore della capacità disperdente dei bassi strati dell'atmosfera. Tale prototipo, allocato presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari, ha permesso di determinare i contributi locali, regionali e transfrontalieri alle concentrazioni di Particolato Atmosferico (PM). L'analisi dei dati raccolti per un periodo di due anni a partire da Ottobre 2007, ha permesso di evidenziare come la dispersione atmosferica e i fenomeni avvevativi siano i principali fattori che influenzano la concentrazione di PM. Alte concentrazioni di PM sono state occasionalmente osservate in corrispondenza di eventi di trasporto long-range [1-2]. L'analisi dei dati dell'OPC, del PBL Mixing Monitor e di quelli ottenuti dalla caratterizzazione chimica, unitamente ai dati da satellite (Modis), remote sensing (Aeronet) e da modelli quali Hysplit e Dream, nei giorni di superamento, hanno permesso di individuare degli indicatori che consentono di discriminare tra gli eventi dovuti a trasporto transfrontaliero e quelli attribuibili a contributi locali in particolari condizioni meteo climatiche.

In particolare, nel periodo compreso tra il 7 e il 13 Settembre 2008, sono stati rilevati due episodi di alta concentrazione di PM_{2.5} e di PM₁₀. Negli stessi giorni, l'analisi dei dati dell'OPC ha evidenziato un aumento considerevole del numero di particelle con diametro compreso tra 1 e 1.54 μm durante il primo evento (7-9 Settembre), e un incremento del numero delle stesse per tutte le restanti classi dimensionali durante il secondo evento (12-13 Settembre). Inoltre, dal 7 al 9 Settembre l'aumento del numero di particelle è risultato significativo durante il giorno piuttosto che nelle ore notturne. Tale trend è tipico degli eventi di intrusione di masse d'aria: infatti, i dati ottenuti dai modelli suindicati hanno permesso di confermare il trasporto long-range di polveri provenienti dal Sahara, come già precedentemente osservato in diversi siti della Regione Puglia [3]. Al contrario, nei giorni che hanno caratterizzato il secondo evento (12-13 Settembre), l'elevata concentrazione di PM è attribuibile alle condizioni di stabilità atmosferica, confermate dagli alti valori di radioattività naturale e dalle elevate concentrazioni di ozono.

Bibliografia:

- [1] Vardoulakis, S., Kassomenos, P., Atmospheric Environment, 42(17) (2008), 3949-3963.
- [2] Vecchi, R., Marazzan, G., Valli G., Atmospheric Environment, 41(10) (2007), 2136-2144.
- [3] Amodio, M., Andriani, E., Cafagna, I., Caselli, M., Daresta, B.E., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Placentino, C.M., Tutino, M., Atmospheric Research in press, 2010.

SESSIONE AMBIENTE
METODOLOGIE E VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI

APPROCCI PER LA VALUTAZIONE DELLE PERICOLOSITÀ E LA DETERMINAZIONE DEGLI IMPATTI DELLE NANOPARTICELLE DI SINTESI

Stefano Zuin ^a, Stefania Gottardo ^b, Danail Hristozov ^b, Andrea Critto ^b, Giulio Pojana ^b, Antonio Marcomini ^{a,b}

^a Consorzio Venezia Ricerche, via della Libertà 12, PST VEGA, 30175 Venezia. ^b Università “Cà Foscari” di Venezia, Dipartimento di Scienze Ambientali, Santa Marta 2137, 30123 Venezia marcom@unive.it

Le nanotecnologie rappresentano un settore strategico per la crescita dell'economia europea, in grado di influenzare diversi settori industriali (elettronica, materiali, farmaceutica e cosmesi, processi chimici, ecc). Si stima che per il 2015 il mercato delle nanotecnologie potrà superare un milione di milione di dollari, e attualmente oltre 1000 prodotti contenenti nanomateriali di sintesi sono già disponibili sul mercato. Tuttavia, l'applicazione delle nanotecnologie nei diversi settori e l'utilizzo dei nanomateriali o nanoprodotto hanno innescato una serie di dibattiti riguardanti i loro possibili benefici e rischi per la salute umana e per l'ambiente. Questo ha portato da un lato alla creazione di organismi di regolamentazione in tutto il mondo così da monitorare le applicazioni commerciali delle nanotecnologie, e dall'altro al finanziamento di specifici progetti di ricerca mirati a valutare i possibili rischi per la salute umana ed impatti per l'ambiente.

I progetti europei ENPRA e NANOHOUSE

Per garantire uno sviluppo responsabile delle nanotecnologie ed un uso sicuro dei nanomateriali, la Commissione Europea ha finanziato diversi progetti nell'ambito del 7° Programma Quadro. In particolare, verrà presentato il progetto europeo ENPRA - *Engineered NanoParticles Risk Assessment*, finalizzato a sviluppare ed implementare nuovi approcci integrati per la valutazione del rischio dovuta all'esposizione umana alle nanoparticelle. Sarà descritta la struttura del progetto che comprende 1) hazard identification, 2) dose – response assessment, 3) exposure assessment, e 4) risk analysis. L'approccio *Weight of Evidence (WoE)* sarà infine presentato, discutendo come esso possa integrare tutte le informazioni e i dati generati durante il progetto per stimare il rischio. Nel'altro progetto descritto NanoHOUSE - *Life Cycle of Nanoparticle-based Products used in House Coating*, si adotterà invece un approccio *Life Cycle Thinking (LCT)* per valutare i possibili impatti sull'ambiente associato all'utilizzo di coating per l'edilizia contenenti nanoparticelle di sintesi. Anche in questo caso sarà presentata la struttura del progetto e particolare enfasi verrà posta al ciclo di vita delle nanoparticelle di sintesi e dei nanoprodotto (dalla produzione, all'suo, fino al destino finale; *from cradle to grave analysis*). Saranno presentate e discusse le sperimentazioni proposte, compresi i protocolli di analisi sviluppati per la stima dei possibili rilasci delle nanoparticelle in ambiente dai vari rivestimenti studiati, e le metodologie necessarie per valutare i loro possibili impatti.

FLUORESCENCE-BASED SENSORS FOR ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS MOLECULES

¹Maria Strianese, ¹Stefano Milione, ²Gerard W. Canters, ³Sabato D'Auria and ¹Claudio Pellecchia

¹Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Salerno, Fisciano 84084, Italia; ²Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, 2300 RA Leiden, The Netherlands; ³IBP-CNR, Via Pietro Castellino, 111 Napoli 80131, Italia.

In this contribution we focused on the monitoring of nitric oxide (NO) and hydrogen sulfide (H₂S). NO is a ubiquitous by-product of high-temperature combustion¹ and one of the hazardous exhaust gases generated by motor vehicles.² Emissions of this gas can cause many local and global environmental problems such as acid rain, greenhouse effects, destruction of the ozone layer and air pollution. A different key issue in environmental analysis is the monitoring of H₂S levels. H₂S is a colourless, flammable gas with a characteristic odour of rotten eggs³. It is considered as one of the most dangerous environmental toxic and crude metabolic poisons. It is more toxic than hydrogen cyanide and exposure to as little as 300 ppm in air for about 30 mins can be fatal in humans.^{4,6} Many natural sources produce H₂S, including volcanic gases, oil, natural gas and coal reserves, sulphur springs, putrefying vegetable and animal matter. Several industrial processes also generate H₂S as a by-product. This gas is a particular hazard for workers in the oil drilling and refining industries.⁷ As a consequence, there is a pressing need for methods allowing NO and H₂S detection in both aqueous and gaseous media. Recently an innovative method to make redox proteins suitable for sensing applications has been proposed.^{8,9} The scheme builds on the translation of the binding event occurring at the enzyme cofactor binding-site into a change in the emission of a fluorescent probe attached to the protein through Förster Resonance Energy Transfer (FRET). In this way, the fluorescent probe acts as a passive “beacon” reflecting the presence (or the absence) of the analyte. This principle has been advanced in the past few years for a number of applications based on oxygen detection by fluorescently labeled Type-3 copper proteins.¹⁰⁻¹² To design an NO sensor, we extended the FRET-based approach to cytochrome c peroxidase from baker's yeast (CcP). We demonstrated that it can be successfully used as a “turn on” FRET-based sensor¹³ providing proof-of-principle that fluorescently labeled CcP could be successfully implemented in a fast, simple, quantitative and sensitive NO sensing device. By applying the described FRET approach to myoglobin (Mb), we could easily envisage the design of a fluorescence biosensor for monitoring H₂S. High selectivity for detecting H₂S against other thiols was found.¹⁴ Properly tailored and synthesized cobalt and zinc complexes were also found to be suited for being used as fluorescence-based H₂S sensors. Characteristics like ease of synthesis, air and water stability make them suited for sensing applications.

[1] Ball J.C.; M.D.Hurley; A.M.Straccia; C.A.Gierczak *Environ.Sci.Technol.* **1999**, 33, 1175-78. / [2] Dooly G.; Fitzpatrick C.; Lewis E. *Energy* **2007**, 33, 657-66. / [3] Li, L.; Moore, P. K. *Trends Pharmacol.Sci.* **2008**, 29, 84-90. / [4] Reiffenstein, R. J.; Hulbert, W. C.; Roth, S. H. *Annu.Rev Pharmacol.Toxicol.* **1992**, 32, 109-34. / [5] Smith, R. P. *Can.Med.Assoc.J.* **1978**, 118, 775-76. / [6] Smith, R. P. *American Scientist* **2010**, 98, 6-9. / [7] Choi M.M.; Hawkins P. *Sens.Actuators, B* **2003**, 90, 211-15. / [8] Kuznetsova, S.; Zauner, G.; Schmauder, R.; Mayboroda, O. A.; Deelder, A. M.; Aartsma, T. J.; Canters, G. W. *Anal.Biochem.* **2006**, 350, 52-60. / [9] Erker, W.; Sdorra, S.; Basche, T. *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 14532-33. / [10] Zauner, G.; Lonardi, E.; Bubacco, L.; Aartsma, T. J.; Canters, G. W.; Tepper, A. W. *Chemistry* **2007**, 13, 7085-90. / [11] Zauner, G.; Strianese, M.; Bubacco, L.; Aartsma, T. J.; Tepper, A. W.; Canters, G. W. *Inorg.Chim.Acta* **2008**, 361, 1116-21. / [12] Strianese, M.; Zauner, G.; Tepper, A. W.; Bubacco, L.; Breukink, E.; Aartsma, T. J.; Canters, G. W.; Tabares, L. C. *Anal.Biochem.* **2009**, 385, 242-48. / [13] Strianese, M.; De Martino F.; Pavone, V.; Lombardi, A.; Canters, G. W.; Pellecchia, C. *J.Inorg.biochem.* **2010**, 104, 619-24. / [14] Strianese M.; De Martino F.; Pellecchia C.; Ruggiero G.; D'Auria S. *Protein Pept.Lett.* **2010**

INTERAZIONE DI IPA CON L'ENZIMA PHNI: STUDIO COMBINATO DI MOLECULAR DYNAMICS E DOCKING

Vito Librando^{a, b}, Matteo Pappalardo^{a, b}, Zelica Minniti^a.

^a Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

^b Centro di Ricerca per l'Analisi, il Monitoraggio e le Metodologie di Minimizzazione del Rischio Ambientale, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

Tra gli inquinanti rilevati nei pressi di siti industriali, interessati alla lavorazione del petrolio, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono sicuramente tra i più pericolosi per via delle loro caratteristiche chimico-fisiche. Un notevole sforzo della ricerca viene dunque indirizzato verso la rimozione/degradazione di tali inquinanti. Questo lavoro introduce alcune interessanti proprietà di un nuovo enzima in grado di degradare efficacemente IPA ad elevato peso molecolare. In Particolare abbiamo inizialmente selezionato alcuni tra gli IPA più rappresentativi presenti nei dintorni di alcuni siti industriali, e in seguito abbiamo creato una libreria virtuale di queste molecole. Al fine di studiare l'interazione tra gli IPA selezionati e l'enzima PhnI abbiamo ottimizzato la struttura geometrica dell'enzima stesso, simulando l'intero complesso enzimatico costituito da sei sottounità proteiche. I risultati di Molecular Dynamics hanno mostrato che la scelta, innovativa, di utilizzare l'intero complesso proteico ha permesso di evidenziare alcuni canali di collegamento tra i siti attivi della proteina e la parte esterna a diretto contatto con il solvente. La scelta, computazionalmente gravosa, di utilizzare l'intero sistema enzimatico ci ha permesso di rilevare la presenza dei canali di collegamento tra i siti attivi e la parte esterna dell'enzima, abbiamo inoltre individuato un nuovo sito di legame, non documentato in letteratura, che dovrà essere sottoposto a saggi biologici per essere validato. Abbiamo infine confermato quanto presente in letteratura circa la capacità, di questo enzima di legare IPA con un numero di anelli superiore a quattro, evidenziando anche che accanto al numero di anelli aromatici occorre considerare la distribuzione spaziale dell'IPA considerato.

RECUPERO DI VEICOLI A FINE VITA: VARIAZIONE DEGLI IMPATTI IN FUNZIONE DELLE NUOVE CARATTERISTICHE COSTRUTTIVE

Luca Ciacchi, Luciano Morselli, Fabrizio Passarini, Alessandro Santini, Ivano Vassura

Università di Bologna – Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Negli ultimi decenni si è registrata una significativa variazione nella composizione di autoveicoli, principalmente dovuta all'introduzione di plastiche e metalli leggeri, (alluminio), per soddisfare sia esigenze di progettazione sia i requisiti di riduzione delle emissioni di CO₂ durante la fase di uso grazie all'alleggerimento del peso dei veicoli in un'ottica di sostenibilità dei consumi. Questa evoluzione avrà tuttavia conseguenze non marginali nella fase di gestione di fine vita degli autoveicoli. Attualmente, circa il 75% [1] di un veicolo a fine vita è destinato a processi di riciclo grazie alla rimozione di materiale durante le fasi di drenaggio, smontaggio e frantumazione per il recupero dei metalli ferrosi. La frazione residua ammontante al 25% in massa è chiamata Automotive Shredder Residue (ASR) ed è smaltita in discarica nella maggior parte dei Paesi Membri [2]. Recuperare materia da questa frazione appare oggi il solo modo per ottemperare i target previsti dalla Direttiva 2000/53/EC, che impongono entro il 2015 il raggiungimento di una percentuale di riciclo pari almeno all'85%, con un 5% massimo destinabile a smaltimento in discarica [3].

In questo studio, l'analisi LCA è stata applicata come strumento di validazione [4] per comparare gli impatti derivanti dall'evoluzione nella composizione del rifiuto ASR in funzione dei trattamenti di gestione a fine vita a cui è attualmente sottoposto: smaltimento in discarica, recupero di energia mediante incenerimento e trattamento mediante tecnologie di post frantumazione (Post Shredder Technologies – PST) per un recupero quantitativo di materia ed energia. Le nuove caratteristiche costruttive considerate sono in accordo con le previsioni per il 2015 [5] e con i principi di ecodesign [6], consistenti in una riduzione del numero di classi polimeriche impiegate per la realizzazione delle componenti plastiche.

I risultati dell'analisi mostrano che l'aumento del contenuto dei polimeri nei veicoli determinerà un incremento dei carichi ambientali associati agli scenari di smaltimento in discarica e incenerimento, mentre i maggiori benefici ambientali sono raggiungibili mediante i sistemi di separazione meccanica e riciclo chimico avanzati, che non possono tuttavia prescindere da una progettazione eco-sostenibile dei futuri veicoli e da un aumento dell'efficienza di separazione delle componenti da destinare a recupero e riciclo.

[1] Nourreddine, M. (2007) Recycling of auto shredder residue, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A139, No. 3, pp. 481–490.

[2] EC (2000) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the council of 18 September 2000 on end-of life vehicles— Commission Statements. Off J Eur Comm L269:0034–0043.

[3] GHK / BioIS (2006) A Study to Examine the Costs and Benefits of the ELV Directive – Final Report.

[4] EU Directive 2008/98 of the European Parliament and of the Council on waste.

[5] EC Joint Research Center (2008) Environmental Improvement of Passenger Cars, JRC 40598 – EUR 23038 EN, doi: 10.2791/63451

[6] Luttrupp, C. and Lagerstedt, J., 2006. Ecodesign and The Ten Golden Rules: generic advice for merging environmental aspects into product development. *J. Clean. Prod.*, 14: 1396–1408.

EFFLUENTI DA IMPIANTI DI DEPURAZIONE: STUDIO E MESSA A PUNTO DI UN METODO SPME-GC/MS E RELATIVI RISULTATI SPERIMENTALI DI PRINCIPI ATTIVI FARMACOLOGICI (FANS ED ESTROGENI) NEL FVG

Luigi Giorgini¹, Arnold Pastrello¹, Jari Falomo^{1,2}, Valeria Mattassi³, Dario Voinovich³, Pierluigi Barbieri²

¹ ARPA FVG, Dip. Provinciale di Trieste, via La Marmora 13, 34139 Trieste

² Università degli Studi di Trieste, Dip. Sc. Chimiche, via L.Giorgieri 1, 34127 Trieste

³ Università degli Studi di Trieste, Dip. Farmacia, via A. Valerio 8/3, 34127 Trieste

e-mail: luigi.giorgini@arpa.fvg.it

I principi attivi ad uso farmacologico e cosmetico e i loro metaboliti possono facilmente raggiungere i corpi idrici non solo attraverso gli scarichi industriali, zootecnici, gli impianti di acquicoltura e gli scarichi domestici ma anche attraverso i reflui di depuratori. Al fine di verificare la possibilità di sviluppare un metodo per l'analisi di analiti eterogenei, sono state prese in considerazione molecole farmacologiche come l'Ibuprofene (farmaco anti-infiammatorio non steroideo -FANS- contenuto in una moltitudine di farmaci "da banco" ed escreto con le urine in forma immodificata) e gli estrogeni contenuti nelle più comuni pillole anticoncezionali ad ora in commercio (escreti in parte sia in forma immodificata che come metaboliti attivi). Altre molecole considerate per il loro frequente impiego sono *personal care products* quali la Galaxolide, (molecola utilizzata per dare profumazione ad alcuni tipi di cosmetici quali bagnoschiuma e shampoo) e il Triclosan (antibatterico presente in numerosi prodotti per l'igiene di uso quotidiano). Questi principi attivi oggi risultano essere presenti nelle acque depurate, a livelli di ng e µg l⁻¹, ed alcuni di essi sono ritenuti inquinanti ubiquitari che in concentrazioni anche relativamente basse potrebbero risultare tossici sia per gli organismi acquatici che, di conseguenza, per l'uomo.

Lo studio in oggetto, ripetuto in vari periodi dell'anno, si propone di indagare sulle concentrazioni di farmaci persistenti negli effluenti, dopo il trattamento dei reflui urbani, all'interno degli impianti di depurazione dei comuni di Trieste, di Lignano Sabbiadoro e di Udine, attraverso l'applicazione della GC-MS combinata con la tecnica della SPME (Solid Phase Micro Extraction)

SESSIONE
BENI CULTURALI
CARATTERIZZAZIONE DI OPERE E MATERIALI

ANALISI MULTIVARIATA APPLICATA AL RICONOSCIMENTO DI GOMME VEGETALI TRAMITE PY-GC/MS

Chiara Riedo, Dominique Scalarone, Oscar Chiantore

Dipartimento di Chimica IFM e NIS Centro di Eccellenza, Università degli Studi di Torino

Le gomme vegetali sono materiali a base polisaccaridica di origine naturale, ottenuti come essudati da varie specie di piante. Possiedono particolari proprietà di solubilità e rigonfiabilità in acqua che le rendono adatte alle più svariate applicazioni che spaziano dal campo alimentare a quello medico/cosmetico e artistico.

Grazie alle loro proprietà e all'ampia distribuzione geografica delle specie vegetali da cui derivano, le gomme vegetali sono state impiegate fin dal passato e rientrano quindi come materiali costitutivi di molti manufatti archeologici e artistici. In particolare è facile individuare il loro utilizzo come legante pittorico su substrati di vario tipo (cartacei, lignei, murali) o come ingrediente in preparazione mediche e cosmetiche.

Il riconoscimento delle gomme vegetali, a causa della loro natura polisaccaridica, richiede un trattamento preliminare del campione che spesso richiede quantità di materiale non compatibili con i microprelievi possibili su manufatti antichi e preziosi. Nel presente studio è stato applicato all'analisi delle gomme il metodo della idrolisi e metilazione termicamente assistita (THM) che coniuga l'effetto di un reagente alcalino (TMAH) con la pirolisi accoppiata a gas cromatografia- spettrometria di massa (py-GC/MS). Il metodo, testato su monosaccaridi e materiali cellulosici [1] è stato messo a punto sulle gomme vegetali [2] e si basa sul riconoscimento di particolari marker, gli acidi aldonici, derivanti dall'idrolisi alcalina di mono e polisaccaridi. Poiché le gomme vegetali sono materiali complessi e di composizione chimica simile, l'analisi multivariata dei dati cromatografici ottenuti con la THM può essere un valido aiuto per il loro riconoscimento. Sono stati analizzati vari campioni di gomma arabica, gomma adragante, gomma di ciliegio, gomma ghatti e gomma karaya, in parte miscelati con pigmenti metallici e in parte sottoposti a trattamenti di invecchiamento artificiale (termico e foto ossidativo). Le variabili scelte sono state sottoposte alla *cluster analysis* e all'analisi delle componenti principali. Entrambi i metodi di calcolo hanno messo in evidenza che gomma adragante e gomma karaya costituiscono due gruppi ben distinti e separati, mentre la gomma ghatti si trova parzialmente sovrapposta ai gruppi della gomma arabica e della gomma di ciliegio, che appaiono ben separati. Il dato è concorde con altri studi sulle gomme vegetali, utilizzando metodiche analitiche differenti [3]. I campioni invecchiati e miscelati con pigmenti vengono correttamente raggruppati insieme a quelli non invecchiati, segno che i trattamenti a cui sono stati sottoposti non hanno modificato in modo importante la loro composizione chimica.

Un campione di acquerello e una formulazione farmaceutica preparata sulla base di una ricetta antica sono state analizzate ed è stata confermata la presenza della gomma arabica nella loro composizione.

[1] D. Fabbri, R. Helleur, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 49 (1999) 277-293

[2] C. Riedo, D. Scalarone, O. Chiantore, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1559-1569

[3] I. Bonaduce, H. Breckoulaki, M.P. Colombini, A. Lluveras, V. Restivo, E. Ribechini, *Journal of Chromatography A* 1175 (2007), 275-282

SVILUPPO DI TECNICHE IMMUNOCHIMICHE IN COMBINAZIONE CON IMAGING CHEMILUMINESCENTE PER LA RIVELAZIONE SIMULTANEA DI DUE PROTEINE IN CAMPIONI STRATIGRAFICI DI DIPINTI

Giorgia Sciutto^a, Luisa Stella Dolci^b, Angela Buragina^b, Silvia Prati^a, Massimo Guardigli^b, Rocco Mazzeo^a, Aldo Roda^b

a) Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory M2ADL, University of Bologna, Ravenna Campus, Ravenna, Italy

b) Department of Pharmaceutical Sciences, University of Bologna, Bologna, Italy.

Negli ultimi decenni l'interesse della Chimica applicata ai Beni Culturali si è incentrato sullo sviluppo di nuovi approcci analitici mirati sia all'identificazione di costituenti materici (di natura organica ed inorganica) sia alla loro localizzazione all'interno di una complessa stratigrafia pittorica. La maggior parte delle opere policrome, infatti, possiede una struttura a strati sovrapposti, la cui caratterizzazione risulta essere indispensabile per studi inerenti la conservazione e la tecnica esecutiva dell'opera stessa. In particolare, la ricerca si è rivolta allo studio ed identificazione delle componenti organiche, nel tentativo di superare i limiti (in termini di specificità, selettività e localizzazione) presentati dalle tecniche tradizionalmente impiegate. Infatti, nella realizzazione di manufatti artistici e nella loro conservazione, ruolo fondamentale è giocato dalle sostanze organiche, ampia e complessa classe di composti naturali e di sintesi, classificabili non solo sulla base della loro composizione ma anche in funzione del loro impiego (leganti, vernici, pigmenti, supporti, ecc.). In tale contesto, l'applicazione di approcci immunoenzimatici in combinazione con tecniche di rivelazione di imaging in chemiluminescenza (CL) ha già dimostrato essere un potente sistema diagnostico [1], permettendo la rivelazione altamente specifica del target proteico (grazie all'interazione antigene-anticorpo) ed ovviando alla perdita di informazioni relative alla distribuzione in sezione stratigrafica (problematica ascrivibile in particolar modo all'impiego delle tradizionali tecniche cromatografiche). Nel presente lavoro viene proposta una nuova metodologia immunoenzimatica per la rivelazione simultanea di due proteine in sezioni stratigrafiche di dipinti. Il principio del metodo si basa sulla possibilità di impiegare diversi anticorpi specifici marcati con differenti enzimi CL (es. perossidasi di rafano, HRP e fosfatasi alcalina, AP) e la conseguente distinzione del segnale CL, ascrivibile ai due differenti analiti, in fase di rivelazione. Per l'ottimizzazione della procedura di analisi sono stati impiegati campioni standard, ottenuti da stesure pittoriche preparate in laboratorio in accordo con le tecniche di produzione antica.

[1] Dolci L.S., Sciutto G., Guardigli M., Rizzoli M., Prati, S.; Mazzeo, R.; Roda, A. Anal. Bioanal. Chem. (2008) 392:29-35

THERAPY AGAINST METAL CORROSION BASED ON POLYSTYRENE FILMS: IMPLICATIONS IN CULTURAL HERITAGE CONSERVATION

F. Giambi, L. Dei, P. Baglioni

CSGI Consortium & University of Florence, Italy

A large number of ancient artefacts are constituted by metals, in particular, by alloys, as bronze.

It's well known that the main form of deterioration of ancient bronze artefacts is due to chemical and electrochemical corrosion. This spontaneous process, whose mechanisms are not yet completely clarified, creates on the surface of the object a corroded layer, called patina.

The corrosion process of artistic and archaeological objects principally interests the copper in the alloy and is generated by various factors: air, water and, when the objects are buried, the soil components, as sulphates, carbonates, and chlorides.

There are mainly three typologies of corrosion, which result from different factor and generate various forms of patina, but in particular the most dangerous corrosion process for bronze is the production, for reaction with salts (as NaCl) and acids, of nantokite, CuCl; this process is the so-called "bronze cancer" or bronze disease.

Despite the knowledge about the corrosion mechanism is sufficiently deep and well-understood measures and therapies for preventing and inhibiting corrosion phenomena still need new materials and improvement.

In view of the aim of developing new materials, the idea has been to create a protective film, put onto the metallic surface, that has as the main characteristics low adhesion to the surface and strong internal cohesion. The result is a kind of protective "peeling off" or "disposable", which, once degraded, can be removed without problems and without leaving traces.

This contribution reports the preparation, characterization and application on metallic objects of these protective "peeling off" films obtained from solutions of polystyrene, polymer which has the characteristics of a low adhesion to the surface.

In particular, a meaningful test was performed on some samples of "bronzed" brass artificially degraded [1] to simulate the corrosion process "bronze cancer". Morphological and chemical analysis carried out using AFM and SEM/EDX showed promising results in terms of protection against corrosion. The results are discussed also in view of a possible innovative therapy for the so called "bronze cancer".

- [1] Casaletto M., De Caro T., Ingo G., Riccucci C., *Production of reference "ancient" cu-based alloys and their accelerated degradation methods*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, **83**, 2006, pp. 617-622

Acknowledgments

Financial support from the Regione Toscana Progetto TeCon@BC POR CREO FESR 2007-2013 is gratefully acknowledged.

CARATTERIZZAZIONE MIR-FORS DI PIGMENTI STORICI IN PRESENZA DI RESINE NATURALI PER LO STUDIO DI MANUFATTI LIGNEI POLICROMI

Oscar Chiantore¹, Anna Piccirillo¹, Tommaso Poli¹, Paola Buscaglia²

¹Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica I.F.M., Via P. Giuria 7, 10125 Torino; tommaso.poli@unito.it

²Labos, Centro Conservazione e Restauro "La Venaria Reale", P.za Repubblica, 10078 Venaria (TO)

L'introduzione di fibre ottiche utilizzabili nel medio infrarosso (MIR-FORS) ha permesso di trasformare una tecnica storicamente micro-invasiva come la spettroscopia infrarossa [1] in una tecnica del tutto non invasiva. La misura con fibre ottiche, tuttavia, necessita di una particolare attenzione nello studio ed interpretazione degli spettri, oltre che per il ridotto range spettrale, per la presenza di fenomeni di *reststrahlen*, caratteristici delle misure infrarosse in riflessione, che rendono gli spettri complessi e significativamente differenti da quelli ottenibili in trasmissione [2]. Questo comporta la necessità di studiare precedentemente le superfici che si intendono analizzare verificando la risposta MIR-FORS su provini soprattutto quando i substrati analizzati si presentano complessi ed eterogenei come quelli presenti sulle opere d'arte [3, 4].

In questo lavoro si è studiata una metodologia di indagine rapida e non invasiva per l'analisi di superfici lignee policrome: superfici caratterizzate oltre che dall'utilizzo di pigmenti e leganti anche dall'uso diffuso di resine naturali, come mastice e gommalacca, in miscela con il legante, come finitura estetica superficiale o come semplice trattamento conservativo. L'obiettivo è quello di identificare correttamente la presenza dei pigmenti e dei materiali organici quando contemporaneamente presenti sull'opera. La complessità degli spettri ottenuti non permetterà, sicuramente, di dare una caratterizzazione completa ed esaustiva ma potrà fornire agli operatori rapide indicazioni in attesa di ulteriori analisi e ridurre drasticamente il numero dei prelievi necessari.

Bibliografia

- [1] Doménech Carbó, M.T.; Bosch Reig, F.; Gimeno Adelantado, J.V.; Periz Martinez, V, *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation*, Anal. Chim. Acta 330, 207-215 (1996)
- [2] T. Poli, A. Elia, O. Chiantore, *Surface Finishes and Materials: Fibre-Optic Reflectance Spectroscopy (FORS) Problems in Cultural Heritage Diagnostics*, ePS, 6, 174-179, 2009
- [3] M. Fabbri, M. Piccolo, S. Porcinai. M. Bacci, *Mid-infrared fiber-optics reflectance spectroscopy: a non invasive technique for remote analysis of painted layers. Part I: technical setup*, Appl. Spectrosc 55 4 420-427 (2001)
- [4] C. Ricci, C. Miliani, B. Brunetti, A. Sgamellotti, *Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy*, Talanta 69, 1221-1226 (2006)

INQUINAMENTO ATMOSFERICO E PATRIMONIO CULTURALE A ROMA: CALCOLO DELL'EROSIONE E DEGLI INDICATORI DI RISCHIO PER I BENI DI NATURA CALCAREA

P. Bonanni^a, C. Cacace^b, M. Cusano^a, A. De Santis^a, M.F. Fornasier^a, R. Gaddi^a, A. Giovagnoli^b

^a ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Via C. Pavese 305, 00144 Roma; raffaella.gaddi@isprambiente.it, tel. 06 50072513

^b ISCR, Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro, Piazza S. Francesco di Paola 9, 00184 Roma

L'inquinamento atmosferico e le condizioni meteoclimatiche contribuiscono sinergicamente ad accelerare il naturale processo di deterioramento dei materiali che costituiscono il patrimonio culturale mondiale.

L'erosione è una delle tipologie di degrado delle superfici dei monumenti di natura lapidea esposti alle variazioni climatiche ed ambientali.

In questo lavoro è stata calcolata la potenziale perdita di materiale dei beni di composizione calcarea di Roma, attraverso l'applicazione della funzione dose-risposta ricavata nell'ambito del progetto europeo Multiassess (Model for multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage).

Per il calcolo dell'erosione, espressa in m/anno, sono stati elaborati i dati delle concentrazioni di biossido di zolfo (SO₂), biossido di azoto (NO₂), ozono (O₃) e particolato atmosferico (PM₁₀) misurati, nel 2009, dalle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria di Roma.

Per la stima del danno, sono stati anche utilizzati i valori delle precipitazioni annue, dell'umidità relativa e della temperatura dell'aria.

Il calcolo dell'erosione è stato poi applicato per stimare il potenziale rischio di degrado dei beni georeferiti nel comune; questo indicatore infatti è stato elaborato correlando i risultati ottenuti applicando la funzione dose-risposta, con i dati relativi allo stato di conservazione del bene (vulnerabilità).

Le informazioni sulla vulnerabilità dei monumenti sono state acquisite dall'Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro (ISCR), utilizzando un modello schedografico basato sulla raccolta dei dati relativi allo stato di conservazione degli elementi costruttivi e decorativi del bene considerato.

Dai risultati ottenuti è stato possibile determinare le aree all'interno del comune caratterizzate da fattori climatici ed ambientali che potrebbero rappresentare un pericolo per i beni presenti a Roma.

Sono inoltre stati individuati, tra i monumenti esaminati, quelli che si trovano in condizioni di conservazione maggiormente critiche e per i quali sarebbe necessario intervenire verificandone lo stato di conservazione e programmando, eventualmente, gli opportuni interventi di manutenzione.

CARATTERIZZAZIONE DI MANUFATTI IN FERRO PROVENIENTI DAL SITO ARCHEOLOGICO DI VIGNA NUOVA (KR)

T. Cerchiara^a, G. Pingitore^a, C. Gattuso^b, G. Chidichimo^a, M. Castriota^c, D. Marino^d

^aUniversità della Calabria, Dipartimento di Chimica, Ponte P. Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

^bUniversità della Calabria, Dipartimento di Scienza della Terra, Ponte P. Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

^cUniversità della Calabria, Dipartimento di Fisica, Ponte P. Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

^dMuseo Archeologico Nazionale, Crotone.

Il restauro di un manufatto metallico dipende fundamentalmente dallo stato chimico-fisico in cui il manufatto è ritrovato, ma anche da come è conservato dopo il suo ritrovamento e dagli interventi di restauro precedentemente subiti. La problematica è estremamente complessa. Purtroppo non tutti i musei o i restauratori la affrontano ricorrendo a metodologie rigorose, che necessariamente implicano una attenta analisi di tipo chimico-fisico e strutturale dei reperti da condurre con sofisticate attrezzature diagnostiche.

Campioni di manufatti in ferro provenienti dal sito archeologico di Vigna Nuova (Kr) sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico mediante microscopia ottica, stereo microscopia e microscopia a scansione elettronica (SEM) e dal punto di vista chimico-fisico mediante Spettroscopia IR, Raman, Auger, Cromatografia ionica e Diffrazione a Raggi X (XRD).

Dalla diagnosi dei campioni, eseguita con Spettroscopia IR, Micro Raman e Auger, SEM/EDS, XRD e Cromatografia Ionica, è risultato che i principali prodotti di corrosione sono goetite, akaganeite, lepidocrocite, ferridrite, ematite, magnetite e maghemite. In particolare, l'akaganeite è stata rilevata sempre sulle superfici di distacco dei campioni, confermando il fatto che essa rappresenta la maggiore responsabile dello sfaldamento dei reperti. Per questo motivo si è reso necessario, nella fase di restauro, procedere alla desalinizzazione dei campioni per ridurre il contenuto dei cloruri, la cui presenza favorisce la formazione di akaganeite.

SESSIONE
BENI CULTURALI
CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI CARTACEI DI ELEVATO INTERESSE STORICO ARTISTICO A MEZZO SPETTROSCOPIA FTIR E MICRO-RAMAN

Zelica Minniti^a, Vito Librando^{a,b}, Matteo Pappalardo^{a,b}, Giancarlo Perrini^{a,b}.

^a Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

^b Centro di Ricerca per l'Analisi, il Monitoraggio e le Metodologie di Minimizzazione del Rischio Ambientale, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

I beni archivistici e librari costituiscono una parte notevole del patrimonio culturale nazionale. Allo scopo di individuare appropriati metodi di conservazione e restauro di tali beni, è importante capire l'attuale stato chimico-fisico del manufatto e come questo possa essere influenzato dalla microstruttura delle fibre che lo compongono. Essendo la natura degli aggregati polimerici costituenti il supporto cartaceo semicristallina, il grado di cristallinità e l'orientamento delle fibre hanno una significativa influenza sulle sue proprietà meccaniche. La cellulosa nativa infatti è principalmente cristallina con solo alcune zone amorfe, tuttavia molte reazioni chimico fisiche possono determinare l'aumento di aree amorfe e la suscettibilità all'attacco biologico oltre ad una maggiore fragilità della carta [1; 2]. La spettroscopia rappresenta uno degli strumenti più potenti per la caratterizzazione dei materiali costituenti i supporti cartacei e l'identificazione dei prodotti di degrado. Il presente lavoro descrive l'applicazione della spettroscopia FTIR e Micro-Raman applicate alla caratterizzazione di supporti cartacei di elevato interesse storico-artistico.

Bibliografia

- [1] Calvini, P., Gorassini, A., Merlani, Antonio L., Cellulose (Dordrecht, Netherlands) 15(2), 2008, 193-203.
- [2] Buzio, R.; Calvini, P.; Ferroni, A.; Valbusa, U., Applied Physics A: Materials Science & Processing 79(2), 2004, 383-387.

A STUDY ON XVIII CENTURY PAPERS BY MEANS OF TIME- OF- FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY

Francesca Benetti¹, Nadia Marchettini¹, Curzio Bastianoni², Renzo Sabbatini³ and Andrea Atrei¹

¹Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Siena

²Polo Universitario di Colle di Val d'Elsa, Università degli Studi di Siena

³Dipartimento di Studi Storico-Sociali e Filosofici, Università degli Studi di Siena

In this work, papers coming from some paper mills in Lucca and Pistoia areas (Tuscany, Italy) and dated back to XVIII century were analyzed by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). Our aim is to study the papermaking process and state of conservation on the basis of their chemical and distributional features.

All analyzed papers show the same organic and inorganic constituents. In particular, the presence of elements, e.g. Al, K, S, Ca, Fe, Cu, and organic components, such as cellulose and 4-hydroxyproline, is detected. The observation of the molecular fragments of 4-hydroxyproline confirms the presence of gelatine [1]. The evidence of aluminium, sulphur and potassium are due to the presence of alum, which was added to the gelatine since the 17th century in order to improve the sizing process [2].

The spatial distribution of the detected components in papers highlighted no significant difference.

The analyzed papers show a good state of conservation given that foxing effects are not very evident on the paper sheets. In particular, we compared the compositional and distributional features of gelatine and cellulose fibres both in the analyzed papers and in the Fabriano paper. The latter is newly manufactured following an old recipe [3]. As a result, the analyses of ancient papers reveal similar compositional and distributional characteristics compared to the Fabriano paper, confirming the good state of conservation of the analyzed papers.

References

- [1] Barrett, T., Mosier, C., *Journal of the American Institute for Conservation* 34 (1995) 173.
- [2] Pedemonte, E., *La carta-Storia, produzione, degrado, restauro*, first ed., Marsilio Editori, Venezia, 2008.
- [3] Righini, G., Segre, A.L., Mattogno, G., Federici, C., Mufanò, P., *Naturwissenschaften* 85 (1998) 171.

SYNTHETIC MATERIALS IN ART

Rebecca Ploeger and Oscar Chiantore*

*Oscar Chiantore, Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica I.F.M. and NIS Centre of Excellence

In the realm of modern and contemporary art anything and everything goes, not only in the sense of concepts, but also materials. Since the end of the Second World War the types and use of synthetic materials in art has increased incredibly. Artists were quick to use and experiment with newer and cheaper materials, and to develop new artistic themes and movements. The use of synthetic materials in art is not limited to post-WWII; earlier plastics and paints were designed and used for more practical and industrial applications, but curious artists such as Pablo Picasso and Naum Gabo, as well as many other, began to experiment with and to exploit the properties of these new materials. Pablo Picasso is known to have used *Ripolin* gloss house-paints, already mentioning them in a letter in 1912 [1], while Naum Gabo took advantage of cellulose acetate and cellulose nitrate to revolutionise sculpture after the First World War [2]. The use of synthetic materials has many positive aspects and some significant drawbacks. Plastics and synthetic paints allowed for new types of artistic expression, in more cheaper, aesthetic and faster ways. Unfortunately, as we now know, not all of these materials were built to last. At the time, there was little information available on their long-term stability, since they had not passed the test of time, as like traditional materials such as oil, gums and proteins. Currently, collectors, museums and galleries are having major issues treating and conserving modern and contemporary pieces containing synthetic materials. This subject warrants more study and is now entering the international spotlight as a key concern and controversy in the conservation field. The issues encountered with plastics and modern paints are many and complicated. Many formulations were (and still are) guarded by company trade secrets, so there is no readily available information on additives, binders compositions and their provenances. There is also the added complication that these materials are in a continuous state of modification and evolution: additives are changed, bulk component providers are switched, formulations are tweaked, manufactures disappear, new ones appear, and so on. As a consequence, many pieces are unique and must be examined on an individual basis. The correct lighting, temperature, humidity, ventilation, treatment solvents, storage, transportation and display conditions must be considered and may vary depending on the type of polymeric material in questions. For example, cellulose acetate deacetylates over time releasing acetic acid which can damage the object itself and objects nearby, especially if it is in a sealed area, such as a display case [2], while, artists' alkyd paints become stiff and brittle with age can will crack easily, especially if they are on flexible supports which can be accidentally flexed [3]. Some of the current and major problems encountered with synthetic materials in works of art, and what is necessary to understand and to cope with them in collections will be presented.

[1] Crook, J., Learner, T., *The Impact of Modern Paints*, Tate Gallery Publishing, London, 2000.

[2] Price, B.A., et al., in: *Plastics: looking at the Future and Learning from the Past*. Keneghan, B., Egan, L. (eds.), Archetype Publications, London, 2008, pp. 81-88.

[3] Ploeger, R., et al., *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 2036-2041.

IL PROGETTO ERA-NET: EUROPEAN NETWORK ON RESEARCH PROGRAMME APPLIED TO THE PROTECTION OF TANGIBLE CULTURAL HERITAGE -NET-HERITAGE. SVILUPPO DI UN 'EUROPEAN ADVANCED TRAINING' NEL SETTORE DEI BENI CULTURALI

Annamaria Giovagnoli

Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro - Roma

Centro Conservazione e Restauro "La Venaria Reale" - Torino

L'obiettivo del progetto è quello di sviluppare e coordinare a livello comunitario la rete informativa dei programmi di ricerca nazionali in ambito di protezione, conservazione e valorizzazione del patrimonio culturale tangibile, al fine di apportare valore aggiunto alle attività previste dai medesimi programmi di ricerca nei rispettivi Paesi.

In particolare, a partire dall'analisi dello stato dell'arte relativo alla ricerca sul patrimonio culturale tangibile negli Stati Membri dell'Unione Europea e in ambito europeo, il progetto si prefigge di promuovere il coordinamento delle attività di ricerca nel settore al fine di limitare la frammentazione nei programmi di ricerca nazionali.

Nell'ambito del WP 5: "Implementation of joint activities through the coordination of advanced training in the field of tangible cultural heritage" le attività sono finalizzate alla proposta di un modello formativo nel settore dei beni culturali a livello di dottorato o postdoc condiviso tra gli Stati partners. Tra gli altri obiettivi di questo work package centrale è quello di sviluppare in Europa un coerente programma di formazione in materia di conservazione di alto profilo e organizzato su base scientifica con la finalità di costruire una massa efficace della ricerca e della formazione nei vari Stati membri, raggiungendo così un effetto moltiplicatore rispetto agli sforzi relativamente ridotti ottenuti a piccola scala da istituti o per iniziative dei singoli stati.

- ❖ Superare la mancanza di una attività di ricerca coordinata nel settore specifico e multidisciplinare del patrimonio culturale tangibile attraverso programmi che incoraggino l'integrazione tra diverse aree : arte - storia – conservazione, protezione e restauro - architettura - chimica - fisica - ingegneria;
- ❖ Limitare la frammentazione nei programmi di ricerca nazionali attraverso l'identificazione di priorità strategiche comuni relativamente ai Beni Culturali;
- ❖ Creare azioni concrete per stimolare la diffusione dei risultati della ricerca e sottolineare la cooperazione tra istituti di ricerca ed istituzioni che si occupano di BB.CC per l'applicazione di soluzioni comuni;
- ❖ Affrontare problemi dovuti all'insufficienza e alla dispersione dei fondi comparati ad altri settori della ricerca;
- ❖ Favorire lo scambio tra programmi nazionali e programmi europei.
- ❖ Improve possibilities for the advanced training of professionals working both in the public sector and in the companies active in the heritage market.
- ❖ Develop a coherent and high-profile Advanced Training Programme in science-based conservation in Europe.

- ❖ Promote and encourage the dissemination of research results from the research community as widely as possible among professional practitioners, especially SMEs.
- ❖ Promote partnerships and mutual learning between EU member states.
- ❖ Build an effective critical mass in research and training across member states, achieving a multiplier effect as compared to the relatively small-scale efforts of individual institutions and single-state initiatives.
- ❖ Improve the competitiveness and promote EU leadership in the global heritage sector, enhancing job creation.

Fra le attività previste dal progetto sono rilevanti l'analisi dei fabbisogni, la formazione, il trasferimento di competenze, lo scambio di buone pratiche, la disseminazione e la sensibilizzazione finalizzate a ottenere nell'ambito della legislazione comunitaria una maggiore attenzione alle tematiche di conservazione del patrimonio culturale.

**SESSIONE POSTERS
BENI CULTURALI**

INDAGINI DIAGNOSTICHE SU TRE TAVOLE DI PIETRO LORENZETTI RAFFIGURANTI LA MADONNA COL BAMBINO

Andrea Atrei¹, Francesca Benetti¹, Susanna Bracci², Giuseppe De Giosa¹, Donata Magrini^{1,2}, Nadia Marchettini¹

¹ Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Siena.

² ICVBC-CNR, Firenze

In questo lavoro sono presentate le indagini diagnostiche effettuate su una tavola di Pietro Lorenzetti, raffigurante la Madonna col Bambino, collocata presso il museo della Pinacoteca di Siena. La peculiarità del dipinto è la presenza di una ridipintura cinquecentesca che copre tutte le superfici pittoriche, fatta eccezione per gli incarnati che sono originali. La caratterizzazione dei materiali impiegati dall'artista, con particolare attenzione ai leganti impiegati nello strato pittorico, è stata condotta allo scopo di approfondire la conoscenza della tecnica mettendo a confronto l'opera in oggetto con altre due tavole realizzate dallo stesso artista e attualmente esposte al museo di Arte Sacra di Buonconvento. Si tratta di due tavole originali, non rimaneggiate e sottoposte ad un recente intervento di pulitura e integrazione pittorica delle lacune presenti.

Il progetto diagnostico sviluppato anche a supporto dell'intervento di restauro, è stato articolato in diverse fasi e ha previsto, in una prima fase, l'impiego di indagini di tipo non invasivo, per lo studio delle tre tavole, quali la Microscopia Digitale portatile per l'osservazione e documentazione della pellicola pittorica e la Spettroscopia di Riflettanza a Fibre Ottiche (FORS) per la caratterizzazione dei pigmenti presenti. Una seconda fase ha riguardato invece lo studio, tramite microprelievi, dei leganti impiegati e delle sequenze stratigrafiche della tavola della Pinacoteca. Oltre alle osservazioni al Microscopio Ottico, i microframmenti prelevati sono stati analizzati tramite GC-MS, SEM-EDS e FT-IR, in modo da caratterizzare i materiali impiegati dall'artista e poter procedere alla pulitura delle superfici nel modo più consapevole e compatibile possibile.

Prima dell'intervento di restauro, è stato anche condotta una campagna di misure colorimetriche acquisendo i dati in aree campione, opportunamente scelte; tali dati saranno confrontati con i valori misurati, sulle stesse aree, nelle successive campagne di misura previste durante l'intervento di pulitura e a restauro concluso.

DEACIDIFICATION AND CONCOMITANT INHIBITION OF METAL-GALL INK CORROSION OF PAPER BY HYDROXIDE NANOPARTICLES

Giovanna Poggi, Rodorico Giorgi, Michele Baglioni, Nicola Toccafondi, Piero Baglioni

Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via della Lastruccia 3 - Sesto Fiorentino, 50019, Italy

Metal-gall inks, widely used across the Europe from Middle Ages to the end of 19th century, are highly dangerous to paper; as a matter of fact, it is not rare to see documents from 16th and 17th century completely corroded by inks. Acid hydrolysis of glycosidic bonds and oxidation catalyzed by transition metals, are responsible for the cellulose degradation in presence of metal-gall inks.

Several groups have searched and studied antioxidant materials to be combined with the commonly used deacidification treatments [1,2] in order to preserve documents from corrosion. Nanoparticles of calcium and magnesium hydroxide, applied as alcoholic ispersions, can be used for the neutralization of paper acidity and can lead to the formation of an alkaline reserve of carbonate salts [3].

This contribute shows that a deacidification treatment based on magnesium hydroxide nanoparticles in alcohol dispersion is able to preserve paper from acid hydrolysis and oxidative ink corrosion, if the final pH of deacidified paper is brought to 6.5-7.5. As a matter of fact, it has been recently shown [4] that the catalytic activity of metal ions is minimal when pH is around neutrality. This means that the precise control of paper acidity/alkalinity could provide an effective way to reduce the degradation rate.

A novel synthesis procedure for the preparation of magnesium hydroxide dispersions was formulated in order to obtain highly reactive small particles, with a strict control of the size distribution. The usage of alcohol to disperse inorganic nanoparticles minimize the risk of swelling and solubilization of iron-gall ink, that may be lost by using aqueous treatment, that is semi-saturated lime-water, bicarbonate and phytate solutions. In order to provide clear evidences of the efficacy of the treatment based on nanotechnology, experiments were carried out on model paper samples written with metal-gall inks prepared according to a recipe from 17th century. TetraButyl- Ammonium Bromide (TBAB) solution [5], which is considered one of the best method to prevent paper from ink corrosion, was chosen, along with the Bookkeeper method, to be compared with nanoparticles deacidification treatment. Nanoparticles resulted more efficient as a single-step conservation treatment that other well-known methodologies used for paper and ink conservation.

Note: This work has been realized with the financial support of *TemArt; Programma Operativo Regionale - Regione Toscana*, co-financed by *Fondo Europeo di Sviluppo Regionale (POR CreO FESR 2007-2013)*.

[1] Potthast A., Henniges U., Banik G., *Cellulose*, 15 (2008), 849.

[2] Kolar J.; Mozir, A. et al, *Restaurator*, 3 (2008), 184.

[3] Giorgi R., Bozzi C., et al., *Langmuir*, 21 (2005), 8495.

[4] Strilič M., Kolar J. et al, *Acta Chim. Slov.*, 50 (2003), 619.

[5] Kolar J., Strilič M. et al, *Acta Chim. Slov.*, 50 (2003), 763.

EFFETTI DELLE MICROONDE SU MANUFATTI CARTACEI

T. Cerchiara^a, G. Esposito^a, A.M. Palermo^b, G. Chidichimo^a.

^aUniversità della Calabria, Dipartimento di Chimica, Ponte P. Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

^bUniversità della Calabria, Dipartimento di Ecologia, Ponte P. Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

Una delle cause più importanti del degrado dei libri è costituito dall'attacco di specie fungine che sono in grado di crescere nutrendosi dei substrati cellulosici. In questo lavoro si è esplorata la possibilità di utilizzare il riscaldamento mediante radiazioni a microonde, per inattivare le spore fungine di *Aspergillus versicolor* presenti in libri antichi senza danneggiare i substrati cartacei.

Le microonde sono state applicate a diverse potenze (300, 600 e 900 Watt) su campioni di carta invecchiati artificialmente e inoculati con spore fungine di *Aspergillus versicolor*, isolate da un libro biodeteriorato del 1783 e identificate con tecniche di biologia molecolare. I campioni di carta sono stati caratterizzati prima e dopo il trattamento alle microonde mediante la determinazione del grado di polimerizzazione, spettroscopia infrarossa e microscopia a scansione elettronica (SEM).

I risultati ottenuti hanno dimostrato che l'irraggiamento a microonde, per tempi dell'ordine di qualche minuto, risulta estremamente efficace nell'inattivare le spore fungine, mentre non apportano nessun tipo di deterioramento alla cellulosa della carta.

STUDIO DI PREPARATI FARMACEUTICI ANTICHI TRAMITE GC/MS E HPLC-DAD

M. P. Colombini, I. Degano, F. Modugno, M. Rocchi, E. Ribechini

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35 - 56126 Pisa

Lo studio delle sostanze organiche e delle tecniche usate nella preparazione di antichi formulati medicinali e cosmetici è di grande interesse per comprendere il ruolo e l'impiego dei materiali in varie epoche storiche, e per ricostruire l'evoluzione di tecnologie e conoscenze, oltre che per pianificare corrette procedure di conservazione.

La presente ricerca riguarda la caratterizzazione chimica delle sostanze organiche naturali impiegate nella formulazione di preparati farmaceutici del XVII-XIX secolo, provenienti dal Museo Aboca di San Sepolcro (AR), della Real Cartuja de Valldemossa (Palma di Maiorca) e del Museo di S. Agostino (Palazzo Tursi, Genova). La ricerca è stata svolta nell'ambito del progetto nazionale PRIN07 - *"Colori e balsami nell'antichità: dallo studio chimico alla conoscenza delle tecnologie in cosmesi, pittura e medicina"*.

Le indagini sono state effettuate mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS) e cromatografia liquida ad alta pressione con rivelatore a serie di diodi (HPLC-DAD), dopo opportuni pretrattamenti di estrazione e idrolisi. Queste tecniche hanno permesso la separazione e l'identificazione delle singole specie chimiche presenti e il riconoscimento di markers bio-molecolari specifici. Particolare attenzione è stata data all'identificazione dei componenti lipidici e terpenici che costituivano gli ingredienti principali delle formulazioni farmaceutiche.

La presenza di diverse classi di composti, in particolare acidi grassi mono- e polinsaturi a catena corta e a catena lunga, diacidi, idrossiacidi, alcol a catena lunga, n-alcani a catena lunga e acidi diterpenoidi hanno evidenziato la presenza di sostanze organiche naturali quali: cera d'api, oli vegetali, grassi animali e resina di pino.

I dati ottenuti sono stati interpretati e confrontati con i risultati dell'analisi di opportuni materiali di riferimento, e hanno permesso di ricostruire le ricette dei preparati, di migliorare la conoscenza della farmacopea antica e di studiare i processi di invecchiamento delle sostanze organiche naturali prese in esame.

I DIPINTI DI PIETRO LONGHI (1701-1785) DEL MUSEO “CA' REZZONICO” DI VENEZIA.

PARTE I: STUDIO DELLA TECNICA PITTORICA

Susanna Marras^a, Giulio Pojana^b, Renzo Ganzerla^a, Antonio Marcomini^b

^a Dipartimento di Chimica, Università “Ca’ Foscari” di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia (Italia), susanna.marras@unive.it

^b Dipartimento di Scienze Ambientali, Università “Ca’ Foscari” di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia (Italia)

La comprensione della tecnica esecutiva degli artisti è da sempre affidata a storici dell’arte e studiosi che portano avanti le proprie teorie sulla base di ricerche archivistiche ed osservazioni stilistiche. Oggi, grazie all’applicazione di tecniche diagnostiche anche molto avanzate, è invece possibile ricavare un gran numero di informazioni direttamente dal manufatto, le quali, se correttamente interpretate permettono di colmare le lacune presenti nelle fonti storiche.

Lo studio esposto, che si è avvalso sia di tecniche non invasive (fotografia e macrofotografia nel visibile, analisi della fluorescenza UV, riflettografia IR in toni di grigio e falso colore, microscopia digitale) che invasive (microscopia ottica di sezioni lucide), è stato eseguito su 28 opere del pittore veneziano Pietro Longhi databili tra il 1740 ed il 1780. Tali opere appartengono alla collezione del museo veneziano di Ca' Rezzonico e sono considerate tra le più significative del maestro. Grazie ad una attenta analisi critica comparata dei risultati ottenuti con le varie tecniche applicate è stato possibile individuare tre fasi creative del Longhi, sintetizzabili come segue: i) fase giovanile o crespiana in cui è evidente l'influenza del maestro bolognese Giuseppe Crespi; ii) fase matura in cui si riscontra uno stile più raffinato e definito; iii) fase tarda nelle cui opere si avverte una certa stanchezza esecutiva ed in generale una perdita di qualità della pittura. Tale suddivisione operata per via analitica ha trovato perfetto riscontro in quella stabilita su base stilistica e presente nella letteratura di settore. Di particolare interesse è stata l'ipotesi di post-datazione dell'opera “La toletta della dama” che, sebbene sia comunemente attribuita dagli storici dell'arte al 1760, presenta caratteristiche e struttura stratigrafica che la avvicinano maggiormente ai dipinti tardi.

I DIPINTI DI PIETRO LONGHI (1701-1785) DEL MUSEO “CA' REZZONICO” DI VENEZIA.

PARTE II: STUDIO DEI MATERIALI

Susanna Marras^a, Giulio Pojana^b, Renzo Ganzerla^a, Antonio Marcomini^b

^a Dipartimento di Chimica, Università “Ca’ Foscari” di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia (Italia), susanna.marras@unive.it

^b Dipartimento di Scienze Ambientali, Università “Ca’ Foscari” di Venezia, Calle Larga S. Marta 2137, 30123, Venezia (Italia)

Lo studio dei materiali utilizzati dagli artisti è importante non solo perché permette di ampliare le conoscenze sul nostro patrimonio artistico e sui suoi artefici, ma anche e soprattutto perché è funzionale alla sua conservazione. La conoscenza preliminare dei materiali costituenti un'opera può (e dovrebbe) infatti fare da guida negli interventi di ordinaria manutenzione e di restauro.

Lo studio presentato, condotto con tecniche d'indagine avanzate quali Cromatografia Liquida ad Elevate Prestazioni con rivelatore a Spettrometria di Massa a Tempo di Volo ad alta risoluzione (HPLC-HR-TOF-MS), Micro Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (μ -FTIR) e Microscopia Elettronica a Scansione accoppiata a microanalisi a raggi X (SEM-EDS), ha avuto come oggetto d'indagine un set di 10 tele del pittore veneziano Pietro Longhi esposti al Museo del 700 Veneziano (Ca’ Rezzonico) di Venezia e databili tra il 1740 ed il 1780. I materiali costituenti lo strato pittorico e preparatorio sono stati analizzati al fine di individuare, qualora esistenti, diversificazioni composizionali nelle opere appartenenti a periodi diversi. L'insieme delle tecniche analitiche applicate ha permesso di ricostruire la “tavolozza” del Longhi, evidenziando per la prima volta la prevalenza di pigmenti poveri (quali terre ed ocre) e il probabile impiego di lacche organiche. L'indagine complessiva ha permesso inoltre di scoprire che, contrariamente a quanto ritenuto fino ad oggi, le tele esaminate non risultano essere state eseguite ad olio ma con una tempera grassa a base di olio, tuorlo d'uovo, trementina veneta e, nei dipinti senili, anche di altre sostanze di natura terpenica e polisaccaridica.

BENI ARTISTICI E TERMITI: UN'ENDIADE DA INVESTIGARE

Lorenzo Martini¹, Nadia Marchettini¹, Lara Maistrello²

¹ Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Siena

² Dipartimento di Scienze Agrarie e Alimentari, Università di Modena e Reggio Emilia

Il Cristo Portacroce e l'Incoronazione della Vergine sono due opere coeve di Andrea della Robbia, la prima, conservata da secoli, all'esterno, presso la Certosa del galluzzo a Firenze, la seconda, invece, all'interno, nella Chiesa Abbaziale di santa Maria assunta a La Spezia. Confrontando i due bassorilievi in maiolica, il primo, in ottimo stato di conservazione, presenta una patina di vissuto che esalta la vivacità dei suoi pigmenti, mentre il secondo risulta in uno scadente stato di conservazione in cui lo sfondo azzurro ha un aspetto tale da sembrare trattato con ossidi di terre rare, metodica che conferisce al manufatto in ceramica il translucido dell'opalina.

Da un'accurata ricostruzione basata su testimonianze dei monaci custodi della Certosa, pare che nella seconda metà del sec. XIX il Cristo Portacroce, che in quel periodo era in stato di degrado, ripristinasse il fulgore originale grazie al contributo di un evento biologico: la temporanea occupazione del manufatto da parte di una colonia di termiti. Le termiti sono insetti sociali che si nutrono di substrati cellulosici e vivono in simbiosi obbligata con microrganismi appositamente ospitati nel loro intestino, dotati di apparati enzimatici tali da consentire la digestione della cellulosa e la fissazione dell'azoto. Alimenti predigeriti e microrganismi vengono scambiati tra i membri della colonia tramite trofallassi proctodeale (ano-apparato boccale).

Si ipotizza da un lato che questi insetti, passando sopra alla ceramica possano essersi cibati di detrito organico, effettuando una sorta di pulizia del bassorilievo e dall'altro che la loro presenza, tramite il rilascio di feci, saliva e residui di esoscheletri chitinosi, possa aver apportato al manufatto dei composti dall'effetto "protettivo". Indagini sono in corso per verificare attraverso prove sperimentali ed analisi chimiche la validità delle ipotesi.

STUDIO DI IDROGEL REOREVERSIBILI ENZIMATICI PER PROCESSI DI PULITURA DI MATERIALI CARTACEI E LIGNEI

Claudia Mazzuca, Giulia Mondini, Francesca Pizziconi, Francesca Cavalieri, Fabio Di Nardo, Laura Micheli, Antonio Palleschi

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata" Via della Ricerca Scientifica snc, 00133 Roma.

La rimozione degli adesivi dai manufatti cartacei e lignei risulta di grande importanza per la conservazione dell'opera [1]. Nel tempo la colla utilizzata per il montaggio tende, infatti, ad ingiallire e diventare acida causando un'accelerazione dei processi intrinseci di degrado dell'intero manufatto. Nell'ultimo decennio, sono state sviluppate procedure innovative per la pulitura basate sull'utilizzo di colture microbiche vitali ed enzimi [1] veicolati in sistemi gel, che consentono di localizzarne e delimitarne l'azione. Questi metodi rappresentano una valida alternativa a quelli tradizionali (impiego di solventi, bisturi), permettendo interventi più selettivi ed una maggior sicurezza ambientale e degli operatori. La rimozione dei residui di gel e dei prodotti di idrolisi implica tuttavia, l'uso di raschiature che possono danneggiare il manufatto stesso; i residui possono, inoltre, promuovere la crescita di colture batteriche [1]. Il nostro studio si è focalizzato sulla realizzazione di gel enzimatici "intelligenti" per la rimozione delle colle d'amido. A tale scopo sono stati utilizzati l'enzima α -amilasi specifico per tali colle ed un sistema idrogel fisico reoreversibile a base di alfa-ciclodestrina (α -CD) e polietilenossido (PEO). La transizione sol-gel di questo sistema risulta sensibile ad un leggero stress meccanico od alla presenza di opportuni ligandi competitivi per l' α -CD. L'uso quindi di gel reversibili consente l'applicazione localizzata dell'agente ripulente (gli enzimi idrolitici) e la successiva rimozione, delicata e totale, sia dei gel reoreversibili che dei prodotti di idrolisi.

Tale sistema è stato caratterizzato con spettroscopia di assorbimento UV-Vis ed IR e microscopia confocale (FRAP) al fine di determinare le caratteristiche strutturali del gel, la concentrazione ottimale del complesso enzimatico, la sua stabilità nella matrice fisica e la "biodisponibilità" del complesso enzimatico immobilizzato nei confronti del substrato. I gel sintetizzati sono stati posti, inoltre, a diretto contatto con materiale cartaceo e con pergamena, per valutare la loro interazione con campioni reali.

[1] Banik, G. *et. al* Nuove metodologie nel restauro dei materiali cartacei, Il Prato ed. 2003

[2] Li J., Loh X.J. Adv. Drug Deliv. Rev. 60 (2008) 1000-1017

UNA STAZIONE DI MONITORAGGIO PER VALUTARE L'EFFETTO DELL'AMBIENTE URBANO COSTIERO SUI BRONZI

Elena Bernardi¹, Cristina Chiavari², Carla Martini², Luciano Morselli¹, Ivano Vassura¹

¹Dipartimento di Chimica Industriale e dei materiali – Università di Bologna

²Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche – Università di Bologna

Negli ultimi decenni l'atmosfera urbana occidentale è rapidamente cambiata: il biossido di zolfo non è più il solo importante fattore di degrado chimico e nuovi inquinanti, come il particolato atmosferico, hanno destato l'interesse scientifico anche nel campo dei beni culturali. Pertanto, negli studi di corrosione outdoor, la complessità dell'atmosfera cui le opere si trovano esposte deve essere attentamente valutata e considerata.

Con questo progetto si intende studiare approfonditamente l'interazione metallo-ambiente, cercando di stabilire, con l'ausilio di analisi statistiche, correlazioni quantitative fra corrosione, parametri ambientali e concentrazione di inquinanti.

A tal fine, nella città costiera di Rimini, è stata messa a punto una stazione di monitoraggio in cui provini di bronzo vengono esposti in condizioni riparate e non, su espositori appositamente realizzati. Tali espositori permettono di raccogliere separatamente, e successivamente analizzare, le deposizioni che dilavano ciascun provino. In prossimità degli espositori sono poste centraline che registrano in continuo i parametri climatici e permettono di monitorare gli inquinanti gassosi, il particolato e le deposizioni atmosferiche. I dati ottenuti dal monitoraggio ambientale vengono correlati con le indagini effettuate periodicamente sui campioni.

CARATTERIZZAZIONE TRAMITE SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE DI UNGUENTI E BALSAMI ANTICHI

Laura Pirovano, Luca Zoia, Eeva-Liisa Toppa, Marco Orlandi, Anika Salanti

Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano.

Il lavoro si inserisce nell'ambito del progetto PRIN2007, volto allo studio e alla conoscenza chimica delle sostanze organiche naturali che in passato sono state impiegate come ingredienti di cosmetici, prodotti farmaceutici e preparati medicali. Le metodologie analitiche utilizzate si basano su tecniche di tipo spettroscopico, quali la risonanza magnetica nucleare allo stato liquido (^1H -NMR e ^{31}P -NMR). Precedentemente alle analisi, i campioni sono stati sottoposti ad una procedura separativa in modo da estrarre le componenti organiche polare e apolare: la parte apolare è costituita dalla base lipidica dell'unguento, mentre in quella polare si ritrovano essenzialmente i principi attivi. Sono state caratterizzate le sostanze di base degli unguenti, specificamente olio di oliva, olio di palma, olio di mandorle, cera d'api e sugna di maiale. Queste tecniche permettono la quantificazione dei principali gruppi funzionali: doppi legami, sistema di tipo ciclopentadienilico dell'acido linoleico, alcoli primari e secondari, monoacil (1-MG e 2-MG) e diacilgliceroli (1,2-DG e 1,3-DG), gruppi aldeidici e chetonici, esteri, acidi carbossilici [1,2]. Nel caso della spettroscopia al fosforo è necessario derivatizzare il campione con il 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-diossafosfolano; questo composto reagisce con i protoni labili dei gruppi funzionali $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$, che risuonando a chemical shift differenti, permettendo la caratterizzazione qualitativa e la quantificazione [3]. Per comprendere i processi degradativi verificatisi nel corso dei secoli, sono inoltre stati simulati diversi processi di ossidazione artificiali quali il trattamento termico, l'ozonolisi e il degrado con un pool di enzimi (laccasi, cellulasi e lipasi). E' stata rivolta particolare attenzione all'ozonolisi [4]. Dalla combinazione delle due spettroscopie si possono ricavare utili informazioni sulla struttura del preparato. Mediante gli spettri al fosforo si possono discernere i contributi dei vari ingredienti dell'unguento: in particolare grazie al differente chemical shift i picchi degli 1,2-DG della sugna di maiale sono ben risolti dagli 1,2-DG dell'olio di oliva, questi ultimi spostati a campi più alti; ciò può essere spiegato dal diverso grado di saturazione dei residui acidi dei gliceroli sostituiti. Inoltre si possono distinguere i gruppi ossidrilici primari e quelli secondari, marker della presenza di cera d'api. Dallo spettro al protone si può osservare la struttura carboniosa della frazione lipidica. In particolare la quantificazione del numero di doppi legami e la presenza di acido linoleico sono un'utile indicazione per quanto riguarda l'analisi di campioni invecchiati artificialmente.

[1] A. Spyros, D. Anglos. *Appl. Phys. A* 83, (2006), 705-708.

[2] A. Spyros, P. Dais. *J. Agric. Food Chem.* 48, (2000), 802-805.

[3] A. Granata, D.S. Argyropoulos. *J. Agric. Food Chem.* 43, (1995), 1538-1544.

[4] M.F. Díaz, J.A. Gavín, J.B. de Andrade. *Grasas y Aceites* 59(3), (2008), 274-281.

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ANCIENT MATRICES

C. Baraldi*, G. Freguglia*, M.C. Gamberini*, P. Baraldi**, M.P. Colombini*** and O. Chiantore****

*Department of Pharmaceutical Sciences, University of Modena and Reggio E., Modena, Italy, E-Mail: cecilia.baraldi@unimore.it; **Department of Chemistry, University of Modena and Reggio E., Modena; ***Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa; **** Department of IPM and NIS – Centre of Excellence, University of Turin

Since a decade our research group deals with the analysis of ancient cosmetics and drugs, starting from the Roman founds ¹⁻³. Actually, this kind of study involves other research groups supported by a national Fund (PRIN: Colours and ointments in antiquity). Firstly the analysis protocol provides non-destructive analyses and then the more expensive and destructive analyses, such as gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS) methods. The samples analyzed in this study were collected from the Egyptian Museum of Turin, Italy. The discovery of the studied archaeological finds was made by Ernesto Schiaparelli (1906 until 1913) and the archaeological founds were dated from the late III millenium b.C. to early II millenium b.C. The sites of finding were in Assiut (at about 400 Km from Cairo on the bank of the Nile) and Gebelein (south of Assiut), near the southern border with Nubia. In the sarcophagus usually it is possible to find weapons, like bows and arrows, textiles and also ointments. Here the results of the vibrational spectroscopy techniques, such as Raman microscopy (laser 632 nm), FT-Raman spectroscopy (laser 1064 nm) and FT-IR/ATR with a golden gate accessory are reported. These techniques are identified as the most suitable ones for the first approach to ancient samples analysis. Raman microscopy is in fact the most suitable technique in order to identify minor inorganic components and contaminants at the micrometric scale inside these complex matrices⁴. This technique can easily identify compounds like lead oxide, vermillion, rare minerals, (etc.) that could give interesting informations about the provenance of the raw materials and the original composition of the formulate. In the present study some data are reported concerning the composition of five ancient Egyptian samples. It can be observed that Titanite is present, a mineral possibly coming from mines in Southern Egypt⁵. Concerning to organic materials, their possibility of identification, is very different from that of inorganic ones. Some compounds were rapidly degraded, some others persisted till to present day, often unchanged (e.g. wax). Historical samples give a chemical variability due to the natural products, in addition, ageing and degradation processes make very difficult to recognize raw materials originally present. For understanding the possible changes undergone by materials in ageing, a specific database of spectra must be available. Some thirty raw materials were chosen among oils, gums, animal fats and waxes commonly employed in the ancient preparations. The reference materials were in laboratory artificially aged by heating, photo-oxidation and enzymatic degradation. Some artificial materials aged produced different alterations according to the type of ageing. The comparison to one remain sample and our database spectrum showed a correspondence with the enzymatically degraded palm oil spectrum. This indicates the importance of this database in recognising the organic materials into archaeological holders.

[1] P. Baraldi, C. Fagnano, C. Baraldi, M.C. Gamberini, *Automata*, **1**, **49**, (2006). / [2] E. Ribechini, F. Modugno, C. Baraldi, P. Baraldi, M.P. Colombini, *Talanta* **74**, 555, (2008) / [3] M.C. Gamberini, C. Baraldi, F. Palazzoli, E. Ribechini, P. Baraldi, *Vib. Spectrosc.*, **47** (2), 82, (2008). / [4] G.D. Smith, R.J.H. Clark, *J. Archaeol. Sci.*, **31**, 1137, (2004). / [5] M.F El-Sharkawy, *Miner. Deposita* **35**, 346, (2000).

A SYSTEMATIC MULTI-ANALYTICAL INVESTIGATION OF PIGMENTS COMING FROM POMPEI AND ERCOLANO SITES

Laura Brambilla^a, Carmen Canevali^b, Anna Galli^{b,c}, Paolo Gentile^d, Sara Goidanich^a, Jeannette Jacqueline Luceiko^e, Francesca Modugno^e, Oscar Chiantore^f

^aDipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italy

^bDipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, Via Cozzi 53, 20125 Milano, Italy

^cCNR-IFN, Via Cozzi 53, 20125 Milano

^dDipartimento di Scienze Geologiche e Geotecnologiche, Università di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 4, 20126 Milano, Italy

^eDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa, Italy

^fDipartimento di Chimica IFM e NIS - Centro di Eccellenza, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

Four black pigments found in bronze small cases in Pompei and Ercolano archaeological sites were characterized in the framework of the Project PRIN2007 "Colors and balms in antiquity", coordinated by Prof M. P. Colombini.

Here, we present the results obtained by several complementary analytical techniques (SEM-EDS, EPR, XRF, optical microscopy, micro-FTIR, micro-Raman, XRD, GC/MS and Py-GC/MS), with the aims of identifying the preparation technology and possibly assessing the use of the pigments.

The analyzed samples resulted to be very different one from the other, even if all consist of a complex mixture of both inorganic and organic components. Moreover, each pigment is very heterogeneous, being constituted of granules having shapes, sizes and compositions varying in wide ranges. A statistical sampling based on the method of rolling and division into quarters, applied in order to reduce the sample sizes without losing their representativeness, allowed to define the sample composition as percentage by SEM-EDS analysis.

According to the obtained results, the inorganic portion includes calcite, gypsum, celestine and silicates. Some metallic residues, mainly bronze fragments and copper minerals as malachite and azurite, were identified in several samples and they were probably detached from the bronze small cases which contained the powders. For some samples, a carbonaceous portion was observed, which is related to the presence of a high amount of radicals ($\sim 10^{17}$ spin/g), detected by EPR. The analysis of the carbonaceous portion performed by Py-GC/MS and GC/MS showed the presence of polycondensed aromatic hydrocarbons (PAH), probably responsible for the black color of the pigments.

VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DI SISTEMI MICROBOLOGICI DI BIOPULITURA DI SUBSTRATI LAPIDEI MEDIANTE INDAGINI CHIMICO-MINERALOGICHE

Laura Rampazzi¹, Elisabetta Zanardini¹, Cristina Corti¹, Giancarlo Ranalli²

¹Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali, Como

²Università degli Studi del Molise, Dipartimento di Scienze e Tecnologie per l'Ambiente ed il Territorio, Pesche (IS)

Il lavoro presenta i risultati ottenuti nell'ambito del progetto PRIN2007 'Studio, definizione e realizzazione di sistemi microbiologici innovativi ad elevato contenuto biotecnologico, pronti per l'uso, di biopulitura e biorestauro di materiali lapidei di Beni Culturali', coordinato dall'Università del Molise.

Il progetto si è proposto di realizzare sistemi microbiologici di rimozione di alcune tipologie di alterazioni (incrostazioni, croste, depositi, pellicole ed efflorescenze) presenti su substrati in pietra naturale, in particolare Pietra di Lecce. I prodotti innovativi sono stati messi a punto sulla scorta di recenti interventi di biorestauro e biorisanamento condotti con successo su prestigiose opere d'arte nazionali ed internazionali di natura lapidea, allo scopo di superare le criticità riscontrate durante l'utilizzo nei cantieri di restauro. L'idea guida è stata quindi la formulazione di sistemi innovativi biotecnologici, arricchiti di microrganismi, pronti per l'uso.

Prima, durante e dopo l'applicazione dei bio-formulati sulle superfici, le alterazioni sono state caratterizzate dal punto di vista chimico-mineralogico (Spettroscopia Infrarossa, Diffrazione di Raggi X, Cromatografia Ionica) e microbiologico per valutare l'efficienza/efficacia dei sistemi di pulitura. In particolare, sono stati monitorati alcuni *marker* di natura inorganica delle alterazioni considerate (solfati, nitrati, carbonati, cloruri, ossalati). Le metodologie analitiche sono state ottimizzate per analisi quali-quantitative degli analiti considerati, al fine di esprimere l'efficacia di rimozione da parte dei bioformulati microbici in termini di cinetiche di biorisanamento.

Verranno descritti i prototipi biotecnologici messi a punto e verranno presentati i risultati delle indagini di monitoraggio della loro efficacia/efficienza.

Rampazzi L., Andreotti A., Bonaduce I., Colombini M. P., Colombo C., Toniolo L., Talanta, 63 (2004) 967.

Realini M., Colombo C., Sansonetti A., Rampazzi L., Colombini M.P., Bonaduce I., Zanardini E., Abbruscato P., Annali di Chimica 95 (2005) 217.

Cappitelli F., Zanardini E., Ranalli G., Mello E., Daffonchio D., Sorlini C., Applied Environmental Microbiology, 72 (2006) 3733.

Cappitelli F., Toniolo L., Sansonetti A., Ranalli G., Zanardini E., Sorlini C., Applied Environmental Microbiology, 73 (2007) 5671.

Polo A., Cappitelli F., Brusetti L., Principi P., Villa F., Giacomucci L., Ranalli G., Sorlini C., Microbial Ecology, (2010) DOI:10.1007/s00248-009-9633-6.

CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO IN DUE DIFFERENTI TIPOLOGIE URBANE

Vito Librando^{a,b}, Giuseppe Tringali^a, Giancarlo Perrini^{a,b}, Zelica Minniti^a

^a Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT)

^b Centro di Ricerca per l'Analisi, il Monitoraggio e le Metodologie di Minimizzazione del Rischio Ambientale, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT)

Lo scopo di questo lavoro è quello di studiare i danni causati sulla superficie lapidea dei beni culturali dal parte del particolato atmosferico. A tal fine è stato raccolto il Particolato Totale Sospeso (TSP) in due differenti tipologie siti di interesse storico e culturale: Noto ed Augusta. I campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi gravimetriche per determinare i valori di TSC e la frazione di carbonio totale, TC, la frazione di carbonio organico, OC e elementare frazione di carbonio, CE, mediante l'analisi termo-ottiche.

È stata effettuata anche una caratterizzazione della componente organica mediante RF-HPLC, analizzando dieci IPA ad alto peso molecolare.

I campioni prelevati da nei due siti sono risultati essere differenti sia qualitativamente che quantitativamente. In particolare i campioni di Noto sono caratterizzati una prevalenza di IPA a più alto peso molecolare nel particolato, sebbene la quantità misurata di TSP sia inferiore in relazione alla minore intensità del traffico veicolare di tale sito.

Lenschow P., Abraham H.-J., Kutzner K. Lutz M., Preuss J.-D., Raichenbacher W., Atmos. Envir., 35, suppl. N. 1, 2001, S23-S33.

Marcazzan, G. M., M. Ceriani, G. Valli, R. Vecchi, Sci. Tot. Envir. 317 (1-2), 2003, 137-147.

STUDI SULL' INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE DI GOMME VEGETALI

*Chiara Riedo**, *Dominique Scalarone**, *Francesca Modugno***, *Oscar Chiantore**

*Dipartimento di Chimica IFM e NIS Centro di Eccellenza, Università degli Studi di Torino, via P.Giuria – 10125 Torino

**Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35 - 56126 Pisa

Nell'ambito del progetto PRIN2007 "Colori e balsami nell'antichità: dallo studio chimico alla conoscenza delle tecnologie in cosmesi, pittura e medicina" sono stati preparati e sottoposti a vari tipi di invecchiamento artificiale differenti tipologie di campioni, tra cui standard di riferimento e preparazioni farmaceutiche ottenute sulla base di ricette antiche. L'Unità di Ricerca di Torino ha incentrato la propria attenzione sulla caratterizzazione tramite spettroscopia IR e py-GC/MS di gomme vegetali, individuate tra quelle più frequentemente utilizzate in antichità per le preparazione cosmetiche, farmaceutiche ed artistiche. In particolare sono state considerate la gomma arabica e la gomma adragante. Gli invecchiamenti artificiali selezionati sono stati il trattamento termico, l'ozonolisi e il degrado con un pool di enzimi (laccasi, cellulasi e lipasi), questi ultimi due effettuati dall'Unità di Ricerca dell'Università degli Studi di Milano-Bicocca.

Il metodo analitico utilizzato è stato quello della idrolisi e metilazione termicamente assistita (THM), che in un solo step analitico consente di decomporre e derivatizzare il campione e di separare gli analiti, richiedendo quantità di campione minime [1].

L'analisi in py-GC/MS e IR condotta sui campioni invecchiati termicamente ha rivelato che non vi sono evidenti modificazioni nei materiali in studio in seguito al trattamento. L'ozonolisi provoca invece un cambiamento nella distribuzione dei marker soprattutto a livello di differenze nelle intensità dei picchi, provocando un aumento dei prodotti derivanti direttamente dalle unità monosaccaridiche e una diminuzione di quelli legati alla natura polimerica del materiale. Il trattamento di invecchiamento artificiale che più influenza le gomme vegetali in esame è quello enzimatico, che provoca la comparsa dei picchi associati al glucosio in entrambi i campioni, che originariamente non contengono glucosio in quantità rilevabile. Allo stato dell'arte non è noto il meccanismo che porta alla comparsa del glucosio nei campioni trattati con enzimi, ma la presenza di questo zucchero è stato identificato anche in campioni archeologici reali.

I dati ottenuti dalla THM dei campioni sono stati sottoposti all'analisi delle componenti principali, che ha permesso di evidenziare come alcuni tipi di invecchiamento provochino una differenziazione importante dei materiali invecchiati rispetto a quelli non trattati.

[1] C. Riedo, D. Scalarone, O. Chiantore, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1559-1569

ANALISI NON DISTRUTTIVE DI MONETE D'ARGENTO CONIATE A TARANTO FRA IL V E IL III SECOLO A.C.

Antonio Serra¹, Daniela Manno¹, Emanuela Filippo¹, Alessandro Buccolieri¹, Giovanni Buccolieri¹, Aldo Siciliano², Giuseppe Sarcinelli²

¹ Dipartimento di Scienza dei Materiali - Università del Salento

² Dipartimento di Beni Culturali - Università del Salento

Le tecniche di indagine elementale che utilizzano l'emissione di raggi X caratteristici, come XRF, EDX e PIXE sono largamente impiegati da diversi anni per l'analisi superficiale di monete (da pochi micrometri fino a qualche decina di micron) grazie alle loro peculiarità (tecniche non distruttive, rapide, in situ e relativamente economiche).

Nel caso di monete di argento e di oro, però, vi è il problema dell'arricchimento superficiale del metallo nobile [1-2] e i risultati superficiali possono essere non rappresentativi dell'intero oggetto a causa di alterazioni chimico-fisiche [3].

Analogamente, il microscopio elettronico a scansione con sonda a raggi X (SEM-EDX) normalmente non può essere impiegato per lo studio delle monete antiche di metalli nobili a causa della bassa capacità di penetrazione del fascio di elettroni.

Lo scopo di questo lavoro è di valutare l'utilizzo di un microscopio elettronico con microanalisi a raggi X nello studio di monete ad elevato titolo di fino, verificando l'attendibilità dei risultati, e valutando l'entità dell'eventuale arricchimento superficiale di monete in lega d'argento-rame. Questo è stato ottenuto a differente profondità di indagine, impiegando fasci di elettroni a differente energia (20 keV e 30 keV).

In questo studio sono state analizzate quarantacinque monete antiche d'argento. Tali monete, provenienti dalla collezione del Museo Nazionale Archeologico di Taranto, sono state coniate nella colonia greca di Taras (città a sud della moderna Taranto) tra il V secolo a.C. e il III secolo a.C..

I risultati sperimentali ottenuti sono stati ulteriormente sottoposti a un test di verifica confrontandoli con i risultati ottenuti su standard di argento-rame. E' stato altresì realizzato un campione di prova costituito da rame ricoperto da strati di argento di spessore di 10 e 20 micrometri.

Infine, su alcune monete sono state realizzate, ad ulteriore verifica, delle misure sulla sezione trasversale delle monete. I risultati ottenuti sono stati in ottimo accordo con le analisi XRF eseguite sulle medesime monete, denotando uno scostamento tra i dati finale inferiore all'1 %.

In conclusione, i risultati sperimentali hanno mostrato che la tecnica SEM-EDX può essere usata per valutare la composizione chimica di antiche monete di oro e argento nel caso in cui la corrosione interessi lo spessore di pochi micrometri e vi sia uno scarso arricchimento superficiale.

[1] Beck L., Bosonnet S., Reveillon S., Eliot D., Pilon F., Nuclear Instruments and methods in Physics Research B, 226 (2004) 153-162.

[2] Linke R., Schreiner M., Mikrochim. Acta, 133 (2000) 165-170.

[3] Gianoncelli A., Kourousias G., Appl. Phys A, 89 (2007) 857-863.

SVILUPPO DI NUOVI SISTEMI PER LA PREPARAZIONE DI SEZIONI STRATIGRAFICHE DI DIPINTI

B. Brunetti^{1,2,3}, E. Catelli⁴, R. Mazzeo⁴, C. Miliani^{2,3}, S. Prati⁴, F. Rosi^{1,2}, G. Sciutto⁴, A. Sgamellotti^{1,2,3}

¹INSTM Operative Unit of Perugia c/o Dip.di Chimica, Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy

²Centro di Eccellenza SMAArt, c/o Dip. di Chimica, Università degli Studi di Perugia

³Istituto CNR-ISTM, c/o Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia

⁴University of Bologna Ravenna Campus, Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory, Via Guaccimanni 42, Ravenna, Italy

Nello studio della distribuzione delle sostanze nella stratigrafia di un dipinto la qualità delle informazioni ottenibili è fortemente influenzata dalla modalità di preparazione del campione che deve essere inglobato in un materiale solido per ottenerne la sezione trasversale. Generalmente il campione viene inglobato in una resina bi-componente (epossidica o acrilica) che polimerizza rapidamente e presenta buone caratteristiche meccaniche ed ottiche utili nella fase di levigatura ed osservazione al microscopio ottico. Lo svantaggio dell'inglobamento con resina bi-componente è evidente nell'analisi tramite micro-FTIR; la resina infatti tende a penetrare nella porosità del campione e coprire le bande IR del materiale organico originale. In questi anni, diversi tipi di inglobamento sono stati proposti sia per preparare sezioni stratigrafiche sia sezioni sottili con materiali trasparenti nell'infrarosso (AgCl, KBr). Il dibattito sulla preparazione del campione rimane tuttavia ancora aperto poiché tali metodi presentano ancora alcune limitazioni. Inoltre, in microscopia FTIR, sia in ATR che in riflessione, la rugosità della superficie della sezione stratigrafica risulta particolarmente critica in quanto può influire sull'ottimizzazione del contatto tra il cristallo ed il campione, o produrre effetti di riflessione diffusa. A questo proposito sono stati già effettuati alcuni studi per ottimizzare la lucidatura del campione sfruttando ad esempio il Fast Ion Milling (FIM) o sistemi di lucidatura controllata del campione; ma ancora non si è arrivati alla proposta di un metodo standardizzato e ripetibile. Scopo del presente lavoro è di mostrare lo stato di avanzamento nella sperimentazione di due sistemi studiati per limitare l'infiltrazione della resina di inglobamento attraverso l'impiego di KBr o ciclododecano utilizzato come pre-consolidante precedente all'inglobamento in resina. Sono stati inoltre presi in considerazione diversi metodi per la lucidatura di sezioni stratigrafiche (polishing a secco, a umido, troncatura, Argon ion milling) allo scopo di ottimizzare la morfologia superficiale. I campioni sono stati osservati in microscopia confocale, microscopia elettronica a scansione ed analizzati in microscopia FTIR in modalità ATR ed in riflessione.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è finanziato dal progetto nazionale PRIN 08 "Setting up of diagnostic methodologies for the stratigraphical characterisation and spatial location of the organic components in artistic and archaeological polychrome works of art" e dal progetto europeo "CHARISMA" Cultural heritage Advanced Research Infrastructures: Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration, FP7 INFRASTRUCTURE n.228330.

LE OSSIDIANE DI PALMAROLA: I MARKER DI PROVENIENZA

*A. Macchia**, *M. Malorgio***, *S. Plattner**, *M. Tiepolo****, *L. Campanella**, *A. Zarattini***

*Sapienza, Università di Roma

**Soprintendenza Beni Archeologici del Lazio

***Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR Pavia

Questo studio rappresenta la prima fase di una ricerca più ampia finalizzata alla ricostruzione dei modi di approvvigionamento e di circolazione delle ossidiane fra i punti di estrazione e gli insediamenti presenti nel territorio laziale durante il Neolitico.

Da diversi siti archeologici, compresi tra la parte SE di Roma fino al confine con il territorio abruzzese, sono stati prelevati un insieme di 86 reperti: nuclei e strumenti, di questi sono stati selezionati 34 al fine di determinare l'area geologica di provenienza della materia prima mediante un approccio multi analitico. In particolare si è cercato di comprendere per quali reperti sia stata utilizzata ossidiana proveniente dall'isola pontina di Palmarola, che rappresenta una delle sorgenti più prossime al Lazio meridionale.

A tale scopo sono stati utilizzati metodi non distruttivi, come la Fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (ED-XRF), la Microscopia a scansione elettronica con microsonda in dispersione di energia (SEM-EDS) e infine un metodo micro-distruttivo quale l'Ablazione Laser in combinazione con la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (LA-ICP-MS). Per identificare le sorgenti geologiche sono stati considerate anche dati presenti in letteratura e alcuni campioni di ossidiana dell'isola di Palmarola. Lo studio, sebbene sia solo all'inizio, ha evidenziato nuovi elementi per la conoscenza delle dinamiche di diffusione durante le fasi del Neolitico finale ed Eneolitico nel Lazio meridionale.

- [1] Francaviglia, V. Characterization of Mediterranean obsidian sources by classical petrochemical methods. *Preistoria Alpina* 20 (1984), 311–332.
- [2] Bigazzi, G., Oddone, M., Radi, G. The Italian obsidian sources. *Archeometria* 1 (2005), 1–13.
- [3] Acquafredda, P., Andriani, T., Lorenzoni, S., Zanettin, E. Chemical characterization of obsidians from different Mediterranean sources by non-destructive SEM-EDS analytical method. *Journal of Archaeological Science* 26 (1999), 315–325.
- [4] Le Bourdonnec et al. SEM-EDS characterization of western Mediterranean obsidians and the Neolithic site of A Fuata (Corsica). *Journal of Archaeological Science* 37 (2010), 92–106.
- [5] Barca, D., de Francesco, A.M., Crisci, G.M. Application of laser ablation ICP-MS for characterization of obsidian fragments from peri-Tyrrhenian area. *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007), 141–150.

SESSIONE POSTERS
AMBIENTE

ARGENTO E SUA SPECIAZIONE IN ACQUE DESTINATE AD USO UMANO IN MISSIONI SPAZIALI

Maria Concetta Bruzzoniti, Corrado Sarzanini

Dipartimento di Chimica Analitica, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino

mariaconcetta.bruzzoniti@unito.it

Il potere batteriostatico dell'argento e dei composti che lo contengono è noto da diverso tempo ed i suoi composti solubili sono impiegati per la disinfezione delle acque destinate a consumo umano. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) include tra i metodi di disinfezione dell'acqua l'aggiunta di argento colloidale prodotto per via elettrolitica nonché l'uso di filtri in ceramica a rilascio di argento colloidale.

L'argento è utilizzato come inibitore di crescita batterica nelle acque destinate ad uso umano in missioni spaziali in concentrazioni sino a 0.5 mgL^{-1} ed è considerato dalla NASA un parametro prioritario di qualità dell'acqua. In tale contesto, uno degli argomenti di attuale interesse è la valutazione della forma chimica in cui l'argento è presente (ione o colloide) da cui dipende l'attività biocida nell'acqua.

Allo stato dell'arte non vi è un test semplice per la misura del contenuto di argento nell'acqua destinata a consumo umano, e quelli attualmente disponibili sono caratterizzati da un elevato livello di incertezza, o da eccessiva manipolazione del campione. Pertanto, il metodo più efficace di produrre acqua di qualità adeguata consiste nel dosare quantità di argento note e controllabili. In altre parole, il controllo è effettuato attraverso il dosaggio e non attraverso la misura.

In questo contributo, si riporta lo studio effettuato per la determinazione di argento in campioni di "acqua di volo" prodotta dall'ente SMAT (Società Metropolitana Acque Torino), destinata all'equipaggio della Stazione Spaziale Internazionale (ISS).

E' stata sviluppata una tecnica in flusso (FIA) che, sfruttando la reazione di riduzione dello ione argento ad argento colloidale e l'accoppiamento ad una rivelazione spettrofotometrica (λ 390 nm), ne permette la rivelazione con un limite di quantificazione di $50 \mu\text{gL}^{-1}$.

Si è successivamente studiata la speciazione dell'argento (ionico-colloidale) presente nell'acqua di volo applicando una nuova procedura basata sul trattenimento selettivo dello ione Ag^+ su un substrato contenente molecole di 2.2.2. criptando.

REMOTE SENSING AND CHEMICAL ANALYSIS OF AS(III)-RESISTANCE AND AS(III) OXIDATION TO AS(V) IN BACTERIAL STRAINS ISOLATED FROM THE DUMP AREA OF SCARLINO BAY IN TUSCANY, ITALY

Silvia Focardi, Nadia Marchettini, Enzo Tiezzi

Department of Chemistry, University of Siena

Sixteen As-resistant bacterial strains were isolated from samples collected from the dump area of Scarlino in Tuscany, Italy. Characterization of the isolated bacterial strains was carried out. Bacterial isolation was realized in the presence of As(III), and levels of resistance in the presence of As(III) showed high values, reaching levels of 3.5000 g ml^{-1} . Concerning the levels of resistance in the presence of As(V). A study conducted on the mechanisms of resistance as respect to As(III) showed the oxidation of As(III) to As(V) in the bacterial strain SCR II 1a, as highlighted both by colorimetric method and by using the AgNO_3 addition on solid media. The presence of these As-bacterial strains strongly suggest the presence of bioavailable arsenic and these bacterial strains cope with the trivalent and the pentavalent forms of arsenic, developing different mechanisms of resistance, suggesting an involvement of these bacterial strains in the arsenic biogeochemical cycle. The capability of As(III) oxidation to As(V) suggest a possible use of these bacterial strains for bioremediation of contaminated sites, as As(V) is less toxic and much easily immobilized as respect to As(III).

NUOVI POLIMERI DERIVANTI DA LIQUIDI IONICI: PROPRIETA' IDROFOBICHE E APPLICAZIONI IN SENSORISTICA.

Paola Cardiano, Letizia Livoti, Sandra Lo Schiavo

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Salita Sperone 31 S. Agata, 98166 Messina, Italia.

I Liquidi Ionici (ILs), composti costituiti esclusivamente da ioni che si trovano allo stato liquido al di sotto di 100°C, hanno acquisito una notevole importanza nel mondo scientifico-accademico ed industriale per le loro proprietà (bassa pressione di vapore, ampia finestra elettrochimica, stabilità termica, idrofilicità o idrofobicità, capacità solvatanti, conducibilità etc) che possono essere opportunamente modulate attraverso un'accurata scelta di un gran numero di cationi ed anioni. I vantaggi che derivano dal loro impiego trovano riscontro nell'ampia gamma di applicazioni che li vede coinvolti in diversi campi ("green chemistry" e catalisi [1], materiali energetici [2], celle a combustibile [3] etc); inoltre la loro affinità verso alcuni gas ha condotto al loro utilizzo come "gas sensing materials" per molecole di interesse ambientale come la CO₂ [4]. Più in particolare si è osservato che polimeri derivanti da ILs polimerizzabili (pILs) hanno una maggiore affinità verso la CO₂ rispetto ai corrispondenti ILs con risposte rapide e completamente reversibili [5]. Quanto detto è stato confermato in un nostro recente studio volto ad investigare le proprietà di assorbimento/desorbimento di CO₂ da parte di pILs ottenuti da ILs contenenti il catione polimerizzabile [2-(metacriloilossi)etil]dimetileptilammonio e gli anioni bis-trifluorometansolfonimide, nonafluoro-1-butansolfonato, dodecilbensensolfonato, eptadecafluoro-1-octansolfonato e 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-eptadecafluoroandecanoato [6] mediante Microbilancia a Cristallo di Quarzo (QCM). Si noti che gli anioni scelti possono impartire un comportamento idrofobico ai polimeri ionici. In tal senso, con ricadute ovvie nel settore della conservazione di materiali di interesse storico-artistico, sono state condotte misure di angolo di contatto dinamico, effettuate mediante la bilancia di Wilhelmy. Dal momento che i pILs hanno mostrato ottime proprietà idrofobizzanti nonché spiccata capacità di assorbimento/desorbimento della CO₂ in termini sia di sensibilità che di velocità di risposta, abbiamo pensato di estendere lo studio intrapreso a nuovi pILs, sintetizzando nuovi ILs in cui abbiamo mantenuto fissi gli anioni sopra citati impiegando il catione polimerizzabile 1-vinil-3-esilimidazolio. I dati preliminari mostrano che gli angoli di contatto in advancing sono $\geq 90^\circ$, mettendo in evidenza un comportamento idrofobico; le misure QCM fin qui effettuate mostrano chiaramente che i nuovi pILs hanno una spiccata affinità verso la CO₂ con risposte lineari, riproducibili e reversibili, rendendoli potenziali materiali per applicazioni in sensoristica.

[1] T. Welton, Chem.Rev., 99(8) (1999) 2071

[2] M. Smiglak, A. Melten, R.D.Rogers, Acc.Chem.Res., 40 (2007) 1182

[3] E.G.Yanez, S.R.Gratz, M.J.Baldwin, Anal.Chem., 73 (2001) 3838

[4] P.Scovazzo, D.Havard, M.McShea, S.Mixon, D.Morgan, J.Membr.Sci., 327 (2009) 41 and references therein

[5] J.B.Tang, W.L.Sun, H.D.Tang, M.Radosz, Y.Shen, Macromolecules, 38 (2005) 2037

[6] P.G.Mineo, L.Livoti, M.Giannetto, A.Gulino, S.LoSchiavo, P.Cardiano, J.Mater.Chem., 19 (2009) 8861

NUOVI SENSORI QCM PER LA CO₂ BASATI SU CALIX[2]BENZO[4]PIRROLI

Grazia Cafeo,¹ Franz H. Kohnke,¹ Paola Cardiano,² Sandra Lo Schiavo,² Letizia Livoti²

¹Dipartimento di Chimica Organica e Biologica, Università di Messina, Viale F. Stagno D'Alcontres 31 S. Agata, 98166 Messina, Italia.

²Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Messina, Viale F. Stagno D'Alcontres 31 S. Agata, 98166 Messina, Italia.

Negli ultimi anni particolare attenzione e' stata rivolta allo sviluppo di dispositivi miniaturizzati, poco costosi ed efficaci per impieghi nel monitoraggio ambientale di molecole gassose (VOCs, CO₂, SO₂ etc). In tal senso la Quartz Crystal Microbalance (QCM) ha consentito di testare numerosi materiali sensibili per la messa a punto di sensori di gas. In questo contesto, sistemi polipirrolici e calixarenici sono stati utilizzati con successo come "sensing materials" per QCM. [1] La nostra esperienza nel settore della chimica dei calixpirroli ci ha indotto ad investigare le potenzialità di questi sistemi per applicazioni in sensoristica. I calixpirroli sono macrocicli contenenti unità pirroliche legate fra loro alle posizioni 2,5 (posizioni meso) attraverso atomi di carbonio quaternari. Benché le loro proprietà di binding nei confronti di anioni e piccole molecole neutre siano state ampiamente investigate in soluzione [2], poco o nulla si sa del loro comportamento, in fase solida, di assorbimento/desorbimento nei confronti di piccole molecole gassose di interesse ambientale come la CO₂. Calixpirroli ibridi ed espansi, che contengono più di quattro unità aromatiche alcune delle quali diverse dal pirrolo, vengono preparati utilizzando procedure di sintesi a più stadi.[3] Con questa strategia sintetica sono stati preparati tre diversi calix[2]benzo[4]pirroli che possiedono due unità fenileniche diametralmente opposte nel macrociclo e che si differenziano per la regiochimica della sostituzione agli anelli fenilenici (para-para, meta-meta, para-meta). Queste diverse regiochimiche comportano variazioni per la geometria del macrociclo.[4]. Sono state quindi condotte misure di assorbimento/desorbimento per valutare l'affinità dei suddetti calix nei confronti della CO₂. A tale scopo i tre derivati calix[2]benzo[4]pirrolici sono stati opportunamente depositati su quarzi piezoelettrici con elettrodi in oro per QCM sotto forma di film sottili. Dai dati preliminari si evince che tali sistemi calixpirrolici mostrano una spiccata affinità verso la CO₂ con risposte lineari, totalmente reversibili e riproducibili. E' stato inoltre osservato che la sensibilità dei film investigati nei confronti della CO₂ è funzione del composto utilizzato suggerendo una dipendenza dalla geometria del macrociclo.

[1] a) Syritski, V.; Reut, J.; Opik, A.; Idla, K. *Synthetic Metals* 102 (1999) 1326; b) Koshets, I.A.; Kazantseva, Z.I.; Shirshov, Yu.M.; Cherenok, S.A.; Kalchenko, V.I. *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 177.

[2] Gale, P. A.; Anzenbacher, P., Jr.; Sessler, J. L., *Coord. Chem. Rev.*, 222 (2001) 57 e bibliografia citata.

[3] a) Cafeo, G.; Kohnke, F.H.; Parisi, M.F.; Pistone Nascone, R.; La Torre, G.L.; Williams, D.J. *Org. Lett.*, 4 (2002) 2695; b) Sessler, J.L.; An, D.; Cho, W.S.; Lynch, V.; Yoon, D.W.; Hong, S.J.; Lee, C.H. *J. Org. Chem.*, 70 (2005) 1511.

[4] Cafeo, G.; Kohnke, F. H.; White, A. J. P.; Garozzo, D.; Messina, A., *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 649.

TOWARDS A 3D NATIONAL FOOTPRINT ACCOUNTING

Valentina Niccolucci, Silvia Focardi, Elena Neri and Simone Bastianoni

Department of Chemistry, University of Siena, Italy

In the last decades several indicators have been proposed to guide decision makers and help protect natural capital. Among such indicators is the Ecological Footprint, a resource accounting tool with a biophysical and thermodynamic basis. In a recent paper [1], a three dimensional Ecological Footprint model (^{3D}EF) has been proposed to better explain the difference between human demand for natural capital stocks and resource flows.

The ^{3D}EF is a volume-based indicator with two relevant dimensions: the surface area (or Footprint size) and the height (or Footprint depth). The Footprint size (EF_{size}) accounts for human appropriation of the annual income from natural capital (all resource flows and ecological services annually produced by the biosphere and its biogeochemical cycles). EF_{size} is an area, it is expressed in global hectares (gha) and it can assume all values between zero and the annual biocapacity (BC) of the planet: $0 < EF_{size} \leq BC$. The Footprint depth (EF_{depth}) represents the excess demand for bioproductive land, therefore depleting stocks of natural capital, or accumulating stocks of wastes. It can be considered as the number of years necessary to re-generate resources liquidated in one year (and to absorb CO₂ emissions) or as the number of planets necessary to support the total consumption of mankind. EF_{depth} is a dimensionless ratio, calculated as: $1 + EO/BC$. It can assume any value equal or greater than 1, where 1 is the “natural depth” and EO is the ecological overshoot.

Global trends in EF_{size} and EF_{depth} for the period 1961-2006 were analyzed. Absolute EF_{size} doubles from 1961 to 1986. After 1986, it reaches an asymptotic value equal to the Earth BC and remains constant. Conversely, EF_{depth} is constant at the natural depth until 1986, the year in which global EF exceeded Earth’s BC. A growing trend is observed after that.

The ^{3D}EF model enables comparisons between the behaviors of different nations. Four hypothetical cases can be detected when comparing any nation’s demand for ecological assets with its own biocapacity (BC_N), in a given year.

The stock-flow distinction here proposed allows drawing preliminary considerations to then define a new Footprint geography based on both size and depth information. The ^{3D}EF model is thus more suitable in considering the distinction between depletion of natural capital stocks and the use of natural capital flows while maintaining the structure and advantages of the classical Footprint format.

References

- [1] Niccolucci, V., Bastianoni, S., Tiezzi, E.B.P., Wackernagel, M., Marchettini, N., Ecological Modelling 220 (2009) 2819.

I NITRO-IPA NEL PARTICOLATO FRAZIONATO IN UN'AREA CARATTERIZZATA DA INTENSO TRAFFICO AUTOVEICOLARE

Vito Librando, Giancarlo Perrini, Zelica Minniti e Matteo Pappalardo

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania.

Solo di recente i nitro-IPA sono diventati oggetto di studio in quanto la loro bassissima concentrazione nell'atmosfera (uno o due ordini di grandezza meno degli IPA) raggiunge spesso i limiti della sensibilità della strumentazione analitica.¹

Il grande interesse scientifico per questi composti è dovuto alla loro intensa attività mutagena diretta, cioè senza attivazione metabolica.²

Nell'ambito di tale problematica sono stati effettuati campionamenti nella città di Catania usando un impattore Tisch a 5 stadi ad alto volume e filtri in fibra di vetro o di quarzo allo scopo di misurare le concentrazioni dei seguenti composti: 9-nitroantracene, 1-nitropirene, 3-nitrofluorantene, 2-nitrofluorene, 6-nitrocristene and 6-nitrobenzo[a]pirene.

Data la bassissima concentrazione degli analiti le misure sono state effettuate per mezzo di HPLC in fase inversa con rivelatore a fluorescenza dopo riduzione in linea ad ammino-IPA. Gli amminoderivati ottenuti sono stati quantificati sfruttando la loro fluorescenza mediante la variazione programmata delle lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione

Per verificare se la distribuzione dei nitro-IPA nelle frazioni raccolte fosse confrontabile con quella degli IPA, questi ultimi sono stati misurati contemporaneamente sugli stessi filtri ed è stato riscontrato un comportamento diverso. Infatti essi non seguono l'andamento degli IPA e inoltre la distribuzione nelle frazioni differisce tra i campionamenti effettuati. Nella maggior parte dei casi si trovano quantità apprezzabili di nitro-IPA in tutte le frazioni esaminate. I dati disponibili in letteratura a riguardo sono pochi.³

Le concentrazioni trovate sono paragonabili a quelle rilevate in altre città molto inquinate (0,002-0,5 ng/mc). L'impronta digitale dei nitro-IPA analizzati è diversa tra il centro e le zone suburbane, dando informazioni sulle principali fonti di nitro-IPA a Catania.

1 Reisen F., Arey J., Environ. Sci. Technol., 39(2005), 64-73.

2 Librando, V.; Fazzino, S. D., Chemosphere, 27(9) (1993), 1649-56.

3 Cecinato A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M., J. Chromatogr. A, 846 (1999), 255-264 .

DEFINING A PHYSICAL BASIS IN ECOSYSTEM SERVICES EVALUATION: AN EMERGY APPROACH

Federico M. Pulselli, Luca Coscieme, Simone Bastianoni & Enzo Tiezzi

Department of Chemistry – University of Siena

Ecosystems and human systems are interconnected through a complex series of dynamic relations. In particular, ecosystem functions of generate continuously flows of services. To represent adequately the role of ecosystems for humans, the concept of Ecosystem Services (ES) was defined. A complete review of methods and values for the assessment of ES from an economic viewpoint was provided in 1997 [1]. However, in ES evaluation several values are neglected or not calculated and estimation methods rely on strictly economic and subjective practices.

In order to have a physical reference upon which an objective (and complementary) evaluation can be based, we used the concept of eMergy [2]. Emergy is a thermodynamic entity based on energy quality and hierarchy. Life on Earth is organized in an ordered series of energy transformations from one type to the next; these types do not have the same ability to do work. Emergy can be defined as the quantity of (solar) energy that is used up directly or indirectly to make a product or a service. An accounting system based on emergy can be implemented to evaluate production processes, ecosystems and nations.

The emergy of different biomes was calculated and translated into money by means of a specific “environmental” emergy-to-money conversion factor given by the ratio of the renewable emergy supporting the entire biosphere (emergy baseline) to the value of the world ecosystem services previously proposed [1]. The results show that the new economic value is higher than that proposed by Costanza et al [1]. The ratio between this new value and the classical ES evaluation is an index of how much adequately the classical evaluation methods represent the ecological value of ecosystems.

Furthermore, we considered renewable emergy flows [3] and ES values [4] for several nations and we found a significant correlation, indicating that ecosystem services in output are somehow dependent on energy inputs and natural resource concentration in ecosystems. We calculated new “environmental” emergy-to-money ratios (= average of renewable emergy/ES value for each nation, expressed in seJ/€), that resulted lower than emergy-to-money ratios related to classical economic systems. It means that nature is able to provide more “economic” value than any industrial infrastructure and it does it in a more efficient and sustainable way.

[1] Costanza R., et al. *Nature* 387 (1997) 253.

[2] Odum H.T., 1996. New York, US. pp. 370.

[3] Sweeney, S., Cohen, M.J., King, D., Brown, M.T., 2007. Creation of a global emergy database for standardized national emergy synthesis. In: Brown, M. (Ed.), *Emergy Synthesis 4: Theory and application of emergy methodology*. Gainesville, FL, 23.1-23.15.

[4] Sutton P.C., Costanza R., *Ecological Economics* 41 (2002) 509.

MATERIALI POLIMERICI INNOVATIVI E BIOCOMPATIBILI PER L'ASSORBIMENTO DI CONTAMINANTI ORGANICI ALOGENATI DALLE ACQUE

P. Ferruti^a, A. Manfredi^a, L. Mariani^a, E. Ranucci^a, R. Bruni^b, P. Mussini^b, M. Rossi^b

^aDip. Chimica Organica e Industriale, Università degli Studi di Milano, Via Venezian 21, 20133 Milano

^bDip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano, Via Golgi 19, 20133 Milano

La contaminazione delle risorse idriche come fiumi, laghi, oceani e falde acquifere è uno dei problemi ambientali più gravi e di urgente risoluzione. Gli inquinanti sono sia specie inorganiche, come ioni di metalli pesanti, sia specie organiche. I metodi finora usati per rimuoverli risultano spesso costosi o poco efficaci; si cercano perciò metodi sostitutivi più efficaci e/o economici, basati ad esempio sul recupero di materiali di scarto o su materiali polimerici sintetizzabili a basso costo, con processi a rese elevate e a basso o nullo impatto ambientale.

Un esempio è costituito dalla promettente famiglia delle poliammidoammine (PAA), polimeri biocompatibili e di struttura modulabile con estrema facilità e flessibilità in funzione dell'applicazione, che da alcuni anni stiamo sviluppando e caratterizzando dal punto di vista delle proprietà chimico fisiche per applicazioni in campo biologico e farmaceutico (carrier di farmaci a rilascio controllabile con pH, scaffold polimerici per la coltivazione dei tessuti) e ambientale (per la rilevazione e/o la rimozione di inquinanti dalle acque). Esse presentano gruppi amminici e ammidici ai quali possono essere aggiunti altri gruppi funzionali a seconda dell'applicazione desiderata, e possono essere di tipo lineare, ramificato oppure sotto forma di resine. Si ottengono mediante poliaddizione di Michael di ammine primarie alifatiche o diammine secondarie a bisacrilammidi; tale sintesi è a basso costo, a basso impatto ambientale e procede in solventi environmental friendly come l'acqua, senza l'uso di catalizzatori.

Nel caso innovativo che presenteremo abbiamo pensato di funzionalizzare tali resine con cavità ciclodestriniche, potenzialmente in grado di assorbire molti inquinanti organici, rilasciandoli poi ad esempio mediante trattamento termico. Come molecole modello per verificare le prestazioni di questi nuovi materiali abbiamo scelto quattro molecole organiche clorate di diversa struttura (arilica, alchilica, benzilica): CHCl_3 , CF_3CClBrH (alotano, un anestetico), ClACN , CH_2Cl . Inizialmente abbiamo studiato l'interazione di queste molecole con le ciclodestrine α e β tal quali, passando successivamente alla caratterizzazione delle resine con esse funzionalizzate, partendo per ragioni economiche da resine β ciclodestriniche (sia omo- sia copolimeri). Le cinetiche di assorbimento sono state ottenute monitorando in diretta e in situ la concentrazione dell'alogeno mediante tecniche voltammetriche (CV e SWV), utilizzando come elettrodo di lavoro Ag, di cui il nostro gruppo studia da anni le proprietà catalitiche per la riduzione degli alogenuri organici. Abbiamo verificato che la α -ciclodestrina è la più indicata per assorbire composti organici clorurati di piccole dimensioni come CHCl_3 e ClACN , mentre CH_2Cl , col suo anello aromatico, è assorbito esclusivamente dalla β . Le resine funzionalizzate con le ciclodestrine hanno dimostrato di non solo conservare, ma in molti casi migliorare la capacità assorbente della ciclodestrina originaria, con interessanti tempi di dimezzamento dell'inquinante.

MATERIALI POLIMERICI INNOVATIVI E BIOCOMPATIBILI PER L'ASSORBIMENTO QUANTITATIVO E REVERSIBILE DI IONI DI METALLI PESANTI DALLE ACQUE

P. Ferruti^a, A. Manfredi^a, L. Mariani^a, E. Ranucci^a, R. Bruni^b, F. Colombo^b, P. Mussini^b, M. Rossi^b

^aDip. Chimica Organica e Industriale, Università degli Studi di Milano, Via Venezian 21, 20133 Milano

^bDip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano, Via Golgi 19, 20133 Milano

Da alcuni anni stiamo sviluppando una nuova classe di resine a base poliammidoamminica per applicazioni biomediche (carrier per farmaci, in forma lineare idrosolubile; scaffold per coltivazioni di tessuti, in forma di resina reticolata) e ambientali (assorbimento e rivelazione di inquinanti delle acque, in forma di resina reticolata). Esse sono competitive con i materiali attualmente disponibili per le medesime applicazioni in quanto totalmente biocompatibili, sintetizzabili in acqua a basso costo con processo totalmente ecocompatibile, e di architettura facilmente modulabile, anche con l'aggiunta di gruppi funzionali "mirati" alla specifica applicazione, come ad esempio quelli carbossilici, per la complessazione di ioni metallici.

In questa occasione presenteremo la caratterizzazione di due nuove PAA reticolate per l'assorbimento di cationi di metalli pesanti dalle acque, la prima con netta prevalenza di gruppi amminici rispetto ai carbossilici, e la seconda con la situazione opposta, paragonabile ad un EDTA in forma di network polimerico.

Saranno mostrate e discusse serie sistematiche di cinetiche di assorbimento dei cationi Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , sia singoli, sia in miscela, ottenute mediante monitoraggio in situ della concentrazione dei cationi metallici mediante square wave voltammetry su elettrodo di mercurio a goccia pendente HDME, con l'aggiunta della stripping voltammetry per la valutazione delle concentrazioni di metallo libero residue all'equilibrio. Le prove sono state effettuate a diverse concentrazioni iniziali di catione metallico (comprese tra 0.0005 M a 0.00005 M) e con diversi rapporti tra unità monomeriche di resina e ione metallico (da 10:1 a 100:1).

I dati sperimentali sono ottimamente linearizzabili con i modelli cinetici abitualmente utilizzati per lo studio degli assorbimenti; i tempi di dimezzamento osservati sono eccellenti, dell'ordine del minuto o delle decine di secondi. In particolare la prima delle due resine proposte risulta, ragionevolmente, più blanda e selettiva nella coordinazione; infatti assorbe selettivamente solo due dei cationi suddetti (Cu^{2+} e Ni^{2+}) anche in presenza di quantità paragonabili degli altri metalli, che restano pressoché inalterati, e l'assorbimento è reversibile per acidificazione a pH 3. La seconda invece mostra, come ci si aspettava, una attitudine alla complessazione tanto elevata quanto generalizzata; in questo caso, tuttavia, come è del resto ragionevole, l'assorbimento è meno reversibile.

CONTROLLO DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE DI METALLI PESANTI IN AREA URBANA MEDIANTE BIOMONITORAGGIO CON MUSCHI

Micaela Buonocore, Nicola Cardellicchio, Antonella Di Leo

CNR - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, via Roma 3, 74100 Taranto

Il biomonitoraggio tramite muschi è una tecnica ben sviluppata ed impiegata in molte parti del mondo per valutare le deposizioni di metalli pesanti dall'atmosfera e risalire alle possibili fonti di contaminazione. Gli aspetti salienti che hanno decretato il successo dei muschi come bioindicatori sono 1) la possibilità di impiego su vasta scala, 2) i muschi sono organismi "normati", quindi è possibile paragonare i dati per un certo territorio con quelli ottenuti da altri ricercatori in altre aree del mondo, 3) le numerose e importanti caratteristiche intrinseche dei muschi come ad esempio la mancanza di vere radici. La stabilità dei metalli nei complessi organici e la capacità di scambio cationico dei tessuti delle briofite sono i principali fattori che permettono ai muschi l'assorbimento dei metalli pesanti. La tecnica del biomonitoraggio tramite muschi è dunque particolarmente indicata per la stima spazio temporale della qualità dell'aria.

I metodi di bioaccumulo per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche possono essere suddivisi in due gruppi: attivo e passivo. Il monitoraggio attivo implica l'esposizione di specie ben definite in condizioni controllate, mentre il monitoraggio passivo si riferisce all'analisi di briofite indigene esposte all'ambiente in cui vivono. Per l'elevato rapporto superficie/volume della struttura vegetale, per la semplice organizzazione anatomica e per l'assenza di cuticola, i muschi possono accumulare metalli pesanti e radioisotopi in misura molto più elevata rispetto alle piante superiori e per tale motivo sono stati e vengono utilizzati come biomonitori dell'inquinamento ambientale.

Nel presente lavoro, i muschi sono stati utilizzati nel biomonitoraggio delle deposizioni atmosferiche di metalli pesanti (Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Pd, Hg, V, Fe, Al, Mn) nell'area urbana di Taranto. Sono state utilizzate due specie autoctone: *Pleurochaete squarrosa* e *Hypnum cupressiforme*. I metalli analizzati sono stati scelti in funzione degli impatti antropici da analizzare: contaminazione proveniente da attività industriali (stabilimento ILVA, ENI - raffineria) o dal traffico veicolare.

Negli esperimenti di biomonitoraggio sono stati utilizzati sia il metodo attivo che passivo. Nelle zone esposte a diverso impatto antropico, sono stati prelevati campioni di muschi epigei. Indagini sono state condotte anche in diverse stagioni al fine di correlare i livelli di contaminazione con i fattori metoclimatologici. I risultati ottenuti, confrontati con gli indici di qualità dell'aria, ricavati da centraline di monitoraggio, hanno confermato la validità sia di *Pleurochaete squarrosa* che di *Hypnum cupressiforme* come bioindicatori delle deposizioni atmosferiche di metalli.

VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE UMANA ASSOCIATO AL CONSUMO DI PRODOTTI DELLA PESCA

Cristina Annicchiarico¹, Nicola Cardellicchio¹, Antonella Di Leo¹, Santina Giandomenico¹, Lucia Spada¹

¹C.N.R. - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, via Roma 3, 74100 Taranto

L'interesse verso lo studio della contaminazione ambientale da mercurio, è andato via via crescendo in questi ultimi anni soprattutto negli ecosistemi marino-costieri in seguito alla formazione nei sedimenti del metilmercurio, forma altamente tossica in grado di subire bioaccumulo e biomagnificazione nella catena alimentare. Come è noto, negli ambienti acquatici i sedimenti rappresentano importanti serbatoi per il mercurio, oltre a costituire sito di formazione del metilmercurio specialmente a seguito dell'attività batterica. Lo scopo del presente lavoro è stato quello di determinare la concentrazione del mercurio totale (THg) e del metilmercurio (Me-Hg) nei sedimenti ed in differenti organismi eduli, come molluschi bivalvi (*Mytilus galloprovincialis*, *Chlamys varia*), molluschi gasteropodi (*Hexaplex trunculus*) e pesci (*Symphodus melops*) campionati nel Mar Piccolo e Mar Grande di Taranto. I valori ottenuti sono stati confrontati con i limiti imposti dalla Regolamentazione Europea (CEE 1881/2006) per le derrate alimentari ed, in base al consumo medio, sono state calcolate le relative dosi settimanali al fine di compararle con le "dosi tollerabili settimanali" (PTWI) stabilite dall' European Food Safety Authority (EFSA, 2004).

Le concentrazioni di THg e Me-Hg nei sedimenti hanno mostrato valori compresi tra 0.04 e 7.73 µg/g p.s. (media: 2.77 µg/g p.s.) e tra 1 e 40 µg/Kg p.s. (media: 11 µg/Kg p.s.) rispettivamente. Nei molluschi del genere *Mytilus* le concentrazioni di THg e Me-Hg hanno presentato valori compresi tra 21 e 1403 µg/Kg p.s. e tra n.d. e 377 µg/Kg p.s. rispettivamente. Nei molluschi *Chlamys v.* il valore massimo di THg osservato è stato di 1676 µg/Kg p.s. mentre per il Me-Hg 559 µg/Kg p.s. Infine, nei gasteropodi *Hexaplex t.* e nei pesci del genere *Symphodus* sono state registrate le massime concentrazioni di THg (1867 e 1740 µg/Kg p.s. rispettivamente) e Me-Hg (1321 e 1040 µg/Kg p.s. rispettivamente). Complessivamente nei molluschi bivalvi è stata osservata una percentuale di Me-Hg rispetto al THg compresa tra il 23 ed il 27%, mentre percentuali maggiori sono state osservate nei pesci (circa il 60%) e nei gasteropodi (fino al 90%). Confrontando i dati ottenuti con il limite di mercurio imposto dalla Regolamentazione Europea (0.5 mg/kg p.u.) si assiste ad un superamento di tale valore solo nei molluschi gasteropodi campionati in un sito del primo seno del Mar Piccolo di Taranto. Nonostante ciò, in numerosi casi l'assunzione settimanale di mercurio calcolata, è risultata superiore alla dose tollerabile provvisoria stabilita dall'EFSA (1.6 µg/Kg body weight). In questa prospettiva risulta di cruciale importanza monitorare i livelli di mercurio e metilmercurio nei prodotti alimentari, specialmente nei prodotti ittici considerati i principali veicoli di contaminazione per l'uomo.

Cardellicchio N, Annicchiarico C, Assennato G, Blonda M, Di Leo A, Giandomenico S, Lopez L, Spada L, Ungaro N., 2010. Preliminary results of pollutants biomonitoring in coastal marine and transitional waters of Apulia Region (Southern Italy). *Fresenius Environ Bull.*, in press.

TREND STAGIONALI E VALUAZIONE DI PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA CONTAMINAZIONE DA METALLI NEI SEDIMENTI DEL MAR PICCOLO DI TARANTO

Cristina Annicchiarico, Nicola Cardellicchio, Antonella Di Leo, Santina Giandomenico Lucia Spada
C.N.R. - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, via Roma 3, 74100 Taranto

La contaminazione da metalli tossici è un problema importante soprattutto nelle aree marino costiero, considerato il fatto che i metalli si bioaccumulano negli organismi. Lo studio della distribuzione di questi contaminanti in sedimenti marini di aree costiere riveste poi particolare importanza per la valutazione dei fenomeni di impatto ambientale e di diffusione degli inquinanti. Il Mar Piccolo di Taranto rappresenta una notevole risorsa economica essendo sede di attività di mitilicoltura; per la particolare configurazione, il bacino è considerato un mare chiuso a scarso idrodinamismo e ricambio delle acque. Questa situazione favorisce la sedimentazione di materiale organico che gioca un ruolo fondamentale nel trasporto ed adsorbimento dei metalli nei sedimenti. I sedimenti costituiscono dunque una fase di accumulo e di rilascio di contaminanti. Scarsi sono i dati di letteratura che riguardano la comprensione dei "cicli stagionali" della contaminazione da metalli e dei fattori che influenzano la loro biodisponibilità. In questo senso, è stata avviata una indagine nel Mar Piccolo di Taranto, per studiare eventuali correlazioni tra contaminazione da metalli, stato eutrofico del bacino e cicli della sostanza organica a livello dei sedimenti.

I campioni di sedimento sono stati prelevati con frequenza stagionale (settembre, dicembre, marzo e giugno) in 17 stazioni del Mar Piccolo (13 nel primo seno e 4 nel secondo seno). I metalli (Hg, Sn, Cd, As, Ni, Cr, Cu, Pb, V, Zn, Mn, Al e Fe) sono stati determinati dopo digestione acida in forno a microonde mediante ICP-MS. Sui campioni sono stati determinati il carbonio organico, il fosforo totale, il pH, il potenziale redox, al fine di studiare le correlazioni tra distribuzione dei metalli e i processi redox nei sedimenti. E' stata effettuata anche l'analisi di speciazione dei metalli su alcuni campioni mediante tecniche di estrazione sequenziale, al fine di ricavare utili informazioni sulla biodisponibilità dei metalli. I dati sono stati poi confrontati con quelli di background ed è stato calcolato l'indice di geoaccumulazione per valutare gli scostamenti da concentrazioni di fondo. L'analisi dei dati ottenuti, elaborati mediante analisi delle componenti principali, ha messo in evidenza l'influenza del ciclo della sostanza organica su quello dei metalli. L'accumulo di materiale organico sul fondo in un ecosistema marino a scarso idrodinamismo, ha come conseguenza il consumo di ossigeno. I deficit di ossigenazione a livello dei fondali determinano l'insorgere di fenomeni di anossia e la produzione di idrogeno solforato, che ha effetto sia sulla diminuzione del pH nelle acque interstiziali (con ridissoluzione dei metalli legati ai carbonati), che sulla precipitazione di solfuri metallici. Il ciclo del carbonio organico risulta ben correlato a quello della contaminazione da metalli.

N. Cardellicchio, A. Buccolieri, A. D. Leo, V. Librando, Z. Minniti, L. Spada, 2009: Methodological approach for metal pollution evaluation in sediments collected from the Taranto Gulf Toxicological & Environmental Chemistry, Vol. 91, No. 7, 1273–1290.

LA CONTAMINAZIONE DA PCB E PESTICIDI CLORURATI IN SEDIMENTI DEL MAR PICCOLO DI TARANTO: CONSIDERAZIONI ECOTOSSICOLOGICHE

Cristina Annicchiarico¹, Maria Calò, Nicola Cardellicchio¹, Antonella Di Leo¹, Santina Giandomenico¹, Luigi Lopez², Lucia Spada¹

¹C.N.R. - Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, via Roma 3, 74100 Taranto

²Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Via Orabona 4, 70126 Bari

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di valutare i livelli di contaminazione da PCB (congeneri 28, 31, 52, 77, 81, 101, 105, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 170, 180) e pesticidi clorurati (DDT e metaboliti, eptaepossido, aldrin, diedrin, eptacloro, alfa-endosulfan, alfa, beta, gamma e delta esacicloesano, endrin aldeide, endrin chetone, esaclorobenzene) in 16 stazioni del Mar Piccolo di Taranto, area identificata come Sito Contaminato di Interesse Nazionale (SIN) ed inserita nel Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino Ambientale.

Nell'indagine sono state prese in considerazione sia aree a diverso impatto antropico (aree ad attività cantieristico-navali) sia adibite a mitilicoltura. I risultati ottenuti hanno mostrato livelli significativi di PCB, con concentrazioni comprese tra 2.0 µg/Kg p.s. e 481.4 µg/Kg p.s., nella zona prospiciente l'Arsenale della Marina Militare collocata a sud del primo Seno del Mar Piccolo.

L'analisi delle componenti principali (PCA) ha evidenziato una distribuzione dei congeneri piuttosto uniforme nelle varie stazioni considerate. In particolare, il PCB 153 è risultato il congenere più abbondante con percentuali che oscillano dal 23 al 50%, seguito dal PCB 180 e dal PCB 138. I congeneri con più alto grado di clorurazione, rappresentati dagli epta, esa e pentaclorobifenili e costituiti soprattutto dai PCB 180, 170, 153, 138, 118, 101, predominano sempre sui PCB a più basso grado di clorurazione. Per quanto concerne la distribuzione dei pesticidi clorurati, la ΣDDT ha mostrato valori più elevati (20.7 µg/Kg p.s.) in corrispondenza della zona nord del primo Seno del bacino; inoltre, in tutte le stazioni, i bassi livelli del DDT e il valore del rapporto DDT/metaboliti, sempre minore di 1, evidenziano contaminazione remota da questo pesticida.

I livelli del DDT, DDE e DDD, come somma degli isomeri 2,4' e 4,4', nelle stazioni dove sono stati rilevati, sono risultati comunque sempre superiori ai livelli di soglia riportati per i sedimenti marini nel D.M. 367/2003. Tra gli altri pesticidi, l'esaclorobenzene è risultato presente solo in un sito del primo Seno con una concentrazione (5.0 µg/Kg p.s.) circa 50 volte superiore ai suddetti limiti di qualità accettabili. Anche l'α-HCH e il β-HCH hanno mostrato livelli superiori agli standard di qualità, sebbene la loro distribuzione sia risultata non uniforme. Il confronto con le Linee Guida Internazionali di Qualità dei Sedimenti (SQGs TEL-PEL) ha evidenziato in alcune stazioni un possibile rischio ecotossicologico nei confronti degli organismi bentonici.

Bibliografia

Cardellicchio N, Buccolieri A, Giandomenico S, Lopez L, Pizzulli F, Spada Lucia. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Pollution Bulletin* 7; 55(10-12): 451-8.

GUASTI IN TRASFORMATORI DI POTENZA IMPREGNATI IN OLIO MINERALE ISOLANTE E POTENZIALI DANNI AMBIENTALI.

INDAGINE SU FENOMENI DI CORROSIONE CORRELATI A CONTAMINAZIONE DA SOSTANZE CORROSIVE

Maria Concetta Bruzzoniti¹, Corrado Sarzanini¹, Rosa Maria De Carlo¹, Riccardo Maina², Vander Tumiatti²

¹Dipartimento di Chimica Analitica, Università degli Studi di Torino, Via P. Giuria 5, Torino
mariaconcetta.bruzzoniti@unito.it

²Sea Marconi Technologies, via Ungheria 20 Collegno (TO)

I trasformatori di potenza rivestono un ruolo chiave nelle infrastrutture coinvolte nella produzione, trasmissione, distribuzione e utilizzo industriale dell'energia elettrica. Essi, al pari di altre apparecchiature elettriche quali le reattanze (*shunt reactors*) e i trasformatori di misura, sono elementi essenziali delle reti elettriche, in particolare per quanto riguarda la continuità di servizio e di erogazione dell'energia. Fenomeni di guasto nei trasformatori di potenza hanno sovente conseguenze rilevanti in termini ambientali (scoppio e incendio, immissione di inquinanti nell'ambiente), sociali (black-out) ed economici (penali da mancata erogazione del servizio). Fenomeni inaspettati di guasto, la cui frequenza ha subito un incremento nell'ultimo quinquennio, hanno riaperto l'interesse relativamente alle indagini su fenomeni di corrosione tra i fluidi isolanti utilizzati e gli altri materiali presenti nel trasformatore. Il fenomeno che più comunemente è stato attribuito a queste tipologie di guasti è noto come «zolfo corrosivo», sebbene le modalità di corrosione non siano ancora state chiarite. L'esame di alcune casistiche reali di guasto in trasformatori di potenza, effettuate in questo studio, dimostra come determinate sostanze organiche solforate presenti negli oli minerali possano produrre condizioni che innescano fenomeni di guasto elettrico (corto circuito) tra i conduttori degli avvolgimenti di alta tensione. Lo studio di tali guasti è di particolare rilevanza, in quanto essi possono comportare il cedimento strutturale dell'apparecchio, con fuoriuscite di olio minerale (prodotto pericoloso per l'ambiente e non biodegradabile), e in diversi casi incendi prolungati.

Composti appartenenti ad alcune famiglie di sostanze solforate a base idrocarburica sono state sottoposte a uno studio comparativo, allo scopo di indagarne la stabilità nelle condizioni termiche di normale operatività di un trasformatore. E' stato inoltre verificato come la presenza di ossigeno disponibile a alimentare reazioni ossidative possa alterare in modo rilevante la reattività di tali composti. E' stata infine investigata la tendenza di questi composti solforati a dare fenomeni di corrosione sul rame, con formazione di sali a base di solfuro, parzialmente conduttivi. La presenza di metalli disciolti in qualità di contaminanti negli oli minerali, anche non contaminati da sostanze solforate corrosive, indica che esistono altri fenomeni di corrosione dove lo zolfo non è coinvolto. In questo studio sono stati esaminati alcuni oli prelevati da trasformatori in esercizio, è stata determinata la presenza di rame disciolto e sospeso, correlandola con le prestazioni dielettriche del fluido. Un'elaborazione statistica su dati reali indica come la contaminazione da metalli e le perdite dielettriche degli oli minerali siano strettamente correlati.

METODI COMPUTAZIONALI E BIOCHIMICI DI DEGRADAZIONE ENZIMATICA DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI.

Vito Librando^{a, b}, Matteo Pappalardo^{a, b} e Zelica Minniti^a.

^a Università di Catania, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

^b Centro di Ricerca per l'Analisi, il Monitoraggio e le Metodologie di Minimizzazione del Rischio Ambientale, Viale A. Doria, 6 – 95127 Catania (CT).

Tra gli inquinanti del suolo, gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAH) rappresentano i principali composti responsabili della contaminazione e del degrado ambientale anche per la loro attività biologica.

Il lavoro di ricerca, ha tenuto conto di alcuni punti chiave inerenti la problematica della bonifica dei siti contaminati da Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), quali:

Progettazione, tramite tecniche di modellistica molecolare, di enzimi modificati proponibili per la degradazione di IPA. Attraverso queste simulazioni di docking, è stato possibile ricercare tutte le possibili configurazioni energeticamente favorevoli all'interfaccia tra ligando e sito attivo, simulando l'ambiente chimico-fisico nel quale il sistema si trova ad interagire[1].

Tests in vitro di biodegradazione enzimatica di IPA tramite utilizzo di un ceppo batterico (*Stenotrophomonas maltophilia*) e fungino (*Rigidoporus lignosus*). I test sperimentali di biodegradazione hanno consentito di verificare in vitro la capacità dei sistemi enzimatici di due microrganismi di ossidare IPA con e senza l'ausilio di mediatori e surfattanti che si sono dimostrati in alcuni casi indispensabili nel mediare tale ossidazione[2].

Tests pre-applicativi in situ dei processi di biodegradazione enzimatica su campioni di suolo contaminato da IPA. Tali test hanno consentito di studiare la capacità dell'enzima laccasi estratto e purificato dal ceppo fungino di degradare in vitro gli IPA in soluzione e dispersi nel terreno, ottenendo per alcuni campioni notevoli rese degradative.

[1] Librando V., Forte S., CINECA Report, 2004,189-193.

[2] Ragusa S., Cambria M.T., Pierfederici F., Scirè A., Bertoli E., Tanfani F., Cambria A., *Biochim Biophys Acta* 1601(2),2002, 155-162.

CAMPIONAMENTO DIREZIONALE DELLE PM₁₀: DETERMINAZIONE DI IPA E Pd PER DISCRIMINARE IL CONTRIBUTO DEL TRAFFICO AUTOVEICOLARE

Elisa Venturini, Laura Ferroni, Ivano Vassura, Tommaso Cupi, Fabrizio Passarini, Luciano Morselli
Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna,
elisa.venturini6@unibo.it

Al fine di avviare interventi atti alla riduzione sia della concentrazione sia del carico tossicologico delle polveri in atmosfera, è importante determinare, oltre al carico totale di inquinanti nell'area di studio, il contributo dato dalle diverse sorgenti emissive. Per potere fare una stima di analisi delle fonti vi sono da un lato approcci che si basano su analisi statistiche (es. PMF) efficaci ma che richiedono un grande numero di dati ambientali, dall'altro studi che comparano il dato ambientale con una dettagliata conoscenza della composizione chimica delle singole fonti emissive. In questo lavoro, in mancanza di dati esaustivi sulle molteplici fonti emissive che agiscono nel territorio studiato e per ottenere un risultato indicativo senza dover ricorrere a lunghe e dispendiose campagne di monitoraggio, si è scelto di integrare lo studio di indicatori ambientali all'utilizzo di campionatori di polveri (PM₁₀) accoppiati con un sensore di direzione del vento. L'area oggetto di questo studio è soggetta alle emissioni di un centro urbano costiero (circa 1 km di distanza) di un inceneritore per rifiuti solidi urbani (circa 2 km) di potenzialità media (120.000 t/anno) e dell'autostrada A14 (circa 1 km). Per la sua collocazione geografica e per le direzioni principali dei venti nella zona, tale sito risulta alternativamente sottovento rispetto all'area urbana o all'impianto d'incenerimento ed alla autostrada. Inoltre si trova in una zona di massima influenza delle emissioni dell'inceneritore, individuata con un modello matematico di dispersione degli inquinanti (CALPUFF).

Sono stati utilizzati tre campionatori di polveri in parallelo (due a medio volume ed uno ad alto volume) in modo da campionare contemporaneamente masse d'aria provenienti dall'area cittadina o dall'entroterra e quindi influenzate dalle emissioni dell'inceneritore e dell'autostrada. In tali polveri è stato determinato il Pd, tracciante del traffico autoveicolare [1], in quanto emesso dalle marmitte catalitiche delle automobili a benzina, gli ioni principali, in grado di fornire informazioni circa le caratteristiche principali e l'origine del particolato [2] e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) a 4-5-6 anelli. Questi si formano in tutti i processi di combustione incompleta e quindi sono emessi dal traffico veicolare, dagli inceneritori e dalle utenze domestiche. La distribuzione relativa e la concentrazione delle diverse specie presenti nella miscela sono però funzione della sorgente emissiva e quindi possono fornire informazioni specifiche sulle fonti [3,4].

Lo studio ha permesso di verificare che le polveri campionate nel sito di studio sono dominate dai contaminanti riconducibili all'area urbana mentre non viene evidenziato un contributo significativo delle emissioni dell'inceneritore.

[1] Palacios, M. A.; Gómez, M.; Moldovan, M.; Gómez, B. *Microchem. J.* 67, 2000, 105-113.

[2] Chang, S.; Fang, G.; Chou, C. C.; Chen, W. *Chemosphere*, 65, 2006, 792-801

[3] Lee, W.; Wang, Y.; Lin, T.; Chen, Y.; Lin, W.; Ku, C.; Cheng, J. *Sci. Total Environ.*, 159, 1995, 185-200.

[4] Galarneau, E. *Atmos. Environ.*, 42, 2008, 8139-8149

STUDIO TEORICO DELLE FORME DI INTERAZIONE TRA CATIONI METALLICI E MODELLI DI ACIDI UMICI, E DEI LORO ASPETTI ENERGETICI E STRUTTURALI.

Anna Giordana, Andrea Maranzana, & Glauco Tonachini

Dipartimento di Chimica Generale e Chimica Organica, Università di Torino

e-mail: anna.giordana@unito.it, andrea.maranzana@unito.it, glauco.tonachini@unito.it

L'associazione di cationi metallici M^{n+} a sostanze umiche generate dalla biodegradazione di organismi viventi può determinare il grado di trasporto o di ritenzione di contaminanti nei suoli e nei flussi d'acqua. In particolare, acidi umici (HA) e acidi fulvici (FA) costituiscono una importante frazione della materia umica, e posseggono siti (funzionalità carbossiliche, fenoliche, etc.) capaci di complessare M^{n+} . Questa capacità di complessazione è stata studiata a lungo sperimentalmente[1]. In questo lavoro iniziamo una esplorazione con metodi teorici di alcuni aspetti della complessazione, limitatamente all'interazione di Cd^{2+} e Cr^{3+} con modelli di acido umico e fulvico proposti in letteratura [2]. In particolare, sono stati scelti i modelli di Stevenson (per HA)[3] e Alvarez-Puebla (per FA)[4]. Tali strutture verranno confrontate con alcuni nostri modelli di HA, coerenti con dati sperimentali raccolti all'interno del progetto di ricerca BIOCHEMENERGY [5].

Dato il grande numero di siti portatori di doppietti elettronici e la flessibilità di queste strutture, che possono in diversa misura avvolgersi intorno al catione, il numero di possibili configurazioni nucleari stabili è rilevante. Solo le più importanti dal punto di vista della stabilità vengono discusse dal punto di vista strutturale ed energetico.

[1] Chakraborty P, *An. Chim. Acta*, 658 (2010) 137-143 e riferimenti lì citati.

[2] Matynia A, Lenoir T, Causse B, Spadini L, Jacquet T, Manceau A, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (2010) 1836-1851 e riferimenti lì citati.

[3] Stevenson FJ, *Humus Chemistry* Wiley & Sons 1982 New York.

[4] Alvarez-Puebla RA, Valenzuela-Calahorra C, Garrido JJ, *Sci. Total Env.* 358 (2006) 243-254.

[5] Montoneri E, Boffa B, Quagliotto PL, Mendichi R, Chierotti NR, Gobetto R, Medana C., *Bioresources* 3(2008) 123-141.

SVILUPPO DEL SET-UP SPERIMENTALE PER LA MISURA DEI FATTORI DI EMISSIONE DI IMPIANTI DOMESTICI PER LA COMBUSTIONE DELLA LEGNA: INDAGINE PRELIMINARE

Andrea Piazzalunga¹, Pierluigi Barbieri², Valentina Castellani¹, Elena Collina¹, Sergio Cozzutto², Marina Lasagni¹, Demetrio Pitea¹

¹ Università degli Studi di Milano Bicocca, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio

² Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche

L'attenzione della comunità scientifica e politica verso l'utilizzo della legna come fonte di riscaldamento in impianti domestici (< 35 kW) è in costante aumento. Se da un lato il contributo di questa fonte di energia può essere considerata una buona soluzione per ridurre le emissioni di gas climalteranti rispetto all'uso dei combustibili fossili, dall'altro il suo utilizzo, soprattutto in impianti a basso livello tecnologico, sembra contribuire significativamente alla qualità dell'aria sia in ambiente urbano che in quello rurale.

Numerosi studi sia sperimentali che teorici [1, 2] hanno evidenziato come nelle principali aree urbane della pianura padana, durante la stagione fredda, la combustione della legna possa contribuire fino al 20% delle concentrazioni di PM₁₀ misurate in atmosfera e come siano collegate a questa sorgente le alte concentrazioni di composti organici a elevato potenziale di rischio di tossicità quali, ad esempio, IPA [3] e PCDD/F [4]. Gli studi a campo hanno ancora forti incertezze rispetto alla corretta stima dell'importanza percentuale della combustione della legna nell'emissione di materiale particolato in atmosfera e sulla sua composizione. L'assenza di fattori di emissione e di adeguata caratterizzazione chimica delle emissioni realmente rappresentativi degli impianti e del tipo di combustibile maggiormente diffuso sul territorio oggetto di studio, rende impossibile una stima accurata. In particolare, a oggi non risultano disponibili fattori e profili di emissione prodotti in Italia. Molte sono le variabili che influenzano la produzione di particelle durante un processo di combustione; tra queste, particolarmente importanti sono l'efficienza dell'impianto e la qualità del combustibile.

Per poter pianificare una campagna di misura volta alla determinazione dei profili di emissioni si è resa necessaria un'indagine preliminare per la raccolta di tutte le informazioni utili per una scelta più accurata degli impianti e dei combustibili da sottoporre a sperimentazione.

In questo lavoro verranno presentati i dati disponibili sulla produzione di legna e sul suo utilizzo nella combustione in impianti domestici alla scala regionale, per esempio lombarda, con l'obiettivo di validare dati provenienti da fonti diverse e di definire il peso relativo della produzione interna come primo elemento di sostenibilità dell'utilizzo di questa fonte energetica rinnovabile. Saranno inoltre presentate la metodologia di campionamento e lo schema del set-up sperimentale utilizzato per la determinazione dei fattori di emissione.

[1] Piazzalunga A. et al., J. Environ. Anal. Chem. (2010) in press

[2] INEMAR (2010) <http://ita.arpalombardia.it/ITA/inemar/inemarhome.htm>

[3] Sheesley R.J. et al., Atm. Chem. Phys. 9 (2009) 3347

[4] Caserini S. et al., Chemosphere 78 (2002) 779

VARIAZIONE NELLA CONCENTRAZIONE E NEI PROFILI DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI NEL PARTICOLATO FINE (PM_{2.5}) RACCOLTO IN SITI DI RICADUTA INDUSTRIALE, URBANO E COSTIERO DELL'AREA VENEZIANA

Mauro Masiol¹, Stefania Squizzato¹, Eliana Pecorari¹, Elena Centanni¹, Giancarlo Rampazzo¹, Egisto Rampado², Bruno Pavoni¹

¹ Dip. Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari Venezia

² Ente della Zona Industriale di Porto Marghera

Il particolato aerodisperso (PM) gioca un ruolo molto importante nella chimica dell'atmosfera e nei cambiamenti climatici. Recenti studi epidemiologici hanno inoltre evidenziato una forte correlazione tra l'aumento delle concentrazioni di PM in atmosfera, specialmente per le frazioni più fini e fenomeni negativi sulla salute umana e sull'ambiente. A questo proposito appare fondamentale studiare in dettaglio la composizione chimica del PM, soprattutto riguardo al contenuto di sostanze tossiche e/o cancerogene come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Una campagna di campionamento di particolato atmosferico fine (PM_{2.5}) è stata portata a termine in tre siti differenti dell'area veneziana durante i periodi primaverile (febbraio-marzo 2009) ed autunnale (ottobre 2009). I siti sono stati selezionati in modo da essere rappresentativi di differenti condizioni ambientali e di diversi scenari emissivi: (i) un sito di background urbano nella città di Mestre (270000 abitanti), caratterizzato da emissioni principalmente dovute a traffico veicolare e riscaldamento domestico; (ii) un sito di ricaduta industriale a ridosso degli impianti di Porto Marghera (~12 km² di estensione, comprendenti centrali elettriche a carbone, industrie chimiche e metallurgiche, ecc.); (iii) un sito costiero apparentemente lontano da dirette sorgenti di emissione, ma probabilmente influenzato da traffico marittimo.

Un totale di 180 campioni sono quindi stati analizzati per la determinazione delle concentrazioni di PM_{2.5} e di IPA. La misura della massa di particolato è stata completata per via gravimetrica. La misura del contenuto di 18 congeneri, scelta a partire dalla lista di IPA prioritari presentata dalla US-EPA, è stata invece completata attraverso analisi GC-MS dopo estrazione con solventi organici e purificazione.

I risultati della composizione chimica sono stati elaborati attraverso tecniche di statistica multivariata per evidenziare le differenze nei profili di IPA dei tre siti di campionamento e le relazioni tra composizione e condizioni di circolazione atmosferica. Informazioni sulle probabili sorgenti di emissione sono poi state estratte attraverso il calcolo dei rapporti diagnostici e l'analisi fattoriale. Una stima del rischio legato all'esposizione agli IPA è poi stato completato attraverso il calcolo degli indici di tossicità equivalente al benzo(a)pirene.

CONFRONTO TRA SIMULAZIONI DI DISPERSIONE DI PM E MISURE SPERIMENTALI IN PROSSIMITÀ DI UN INCENERITORE IN UN DISTRETTO INDUSTRIALE

Sabina Licen, Sergio Cozzutto, Gianpiero Barbieri, Massimo Casanova, Pierluigi Barbieri

Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche, via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

I modelli matematici diffusionali sono un utile strumento frequentemente impiegato negli studi di valutazione dell'inquinamento atmosferico. [1] Il "CALPUFF Model System", approvato dall'US-EPA nel 2003, è un modello di dispersione non stazionario, che simula il rilascio di inquinanti dalla sorgente come una serie di pacchetti discreti di materiale ("puff"), emessi ad intervalli di tempo prestabiliti; permette di valutare la deposizione di inquinanti al suolo mediante previsioni per tempi medi che variano da un'ora ad un anno.

In questo lavoro viene presentato uno studio di impatto di emissioni di PM in un'area abitata in stretta prossimità ad un inceneritore che opera su residui generati da un distretto mobiliere. Si considerano tre fasi: a) impiegando il "CALPUFF Model System", viene effettuata una prima simulazione su scala locale (area di 6 km²) operando su dati meteorologici riguardanti un periodo considerato "critico" dal punto di vista della dispersione di inquinanti, per identificare dei siti significativi di campionamento; in questo modo si individuano aree in cui il contributo della sorgente sia rilevante e aree di "controllo" in cui il contributo della sorgente sia trascurabile; b) viene successivamente condotta una campagna di monitoraggio di PM₁₀, operando sulle aree sensibili precedentemente individuate; c) viene effettuata una seconda simulazione sulla medesima scala della precedente, ma utilizzando dati meteorologici concomitanti con il periodo di campionamento. Lo scopo del lavoro è una analisi dei dati ottenuti confrontando i risultati del modello di dispersione e le osservazioni sperimentali, valutando l'accordo tra valori predetti dal modello e valori osservati mediante metodi statistici [2]. Inoltre i risultati verranno comparati con le valutazioni ARPA-FVG sul background di PM presenti nell'area oggetto di studio.

[1] Holmes, N.; Morawska, L. *Atmospheric Environment*, 40 (2006), 5902-5928.

[2] Elbir, T. *Atmospheric Environment*, 37 (2003), 2149-2157.

BARRIERE VERDI PER CONTENERE IL TRASPORTO DI COMPOSTI TOSSICI PRESENTI NEL PARTICOLATO EMESSO DA TRAFFICO VEICOLARE

Michela Sesso^a, Federico Cozzi^a, Obaseki Olubunmi^b, Matteo Crosera^a, Gianpiero Adami^a, Sabina Licen, Pierluigi Barbieri^a

^aDipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste, Via L. Giorgieri, 1 – 34127 Trieste

^bFederal University of Technology, Department of Chemistry, P.M.B. 704, Akure, Nigeria

Il particolato atmosferico è imputato per avere effetti avversi sulla salute umana a seguito dell'esposizione a breve e a lungo termine [1]. Tra i costituenti pericolosi in esso presenti possiamo ascrivere sicuramente i metalli pesanti. Una rilevante sorgente non puntuale di inquinanti nel PM in aree urbane è il traffico veicolare; in particolare le emissioni del traffico non sono soltanto quelle dovute ai fumi di combustione (exhaust) ma possono essere anche di tipo non exhaust, e cioè dovute all'abrasione dei freni e degli pneumatici e al risollevarsi delle polveri già depositate al suolo prodotto dal passaggio dei veicoli [1].

Tra i vari espedienti utili a ridurre le concentrazioni urbane di PM e sue costituenti tossiche, negli ultimi anni, è stato proposto l'uso delle cosiddette "barriere verdi", dato che la vegetazione può essere un sink efficace per il particolato atmosferico [2].

In questo studio abbiamo valutato l'efficacia di siepi di *Pittosporum* sp. come "barriere verdi" per il PM lungo strade di grande traffico in due siti della città di Trieste. In particolare siamo andati a misurare la concentrazione di alcuni metalli, noti per derivare da emissioni di tipo non-exhaust, sulla superficie delle foglie lungo il lato della siepe esposto al traffico veicolare e lungo il lato non esposto al traffico veicolare.

Abbiamo determinato la concentrazione di Cu, Mo e Sb (possibili traccianti di usura dei freni), Zn (possibile tracciante di usura dei pneumatici), Pb (possibile tracciante di polvere del suolo risollevata) e Ti (come elemento terrigeno normalizzante) [3,4].

Le concentrazioni dei metalli trovate sul lato non esposto erano sistematicamente più basse rispetto a quelle trovate sul lato esposto, confermando così la potenziale efficacia delle siepi di *Pitosforo* come "barriere verdi".

Si riportano inoltre primi risultati di uno studio sulla presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in foglie di siepi presenti nel territorio urbano della provincia di Trieste.

[1] Pirjola, L.; Kupiainen, K.J.; Perhoniemi, P.; Tervahattu H.; Vesala H. *Atmospheric Environment*, 43(2009), 4703-4713.

[2] Ottel , M; van Bohemen, H. D.; Fraaij, A. L. A. *Ecological Engineering*, 36(2010),154-162.

[3] Thorpe, A.; Harrison R.M. *Science of The Total Environment*, 400(2008), 270-282.

[4] Dongarr , G; Manno, E; Varrica, D. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154 (2008), 117-125.

SVILUPPO DI MODELLI QSAR “REACH-ORIENTED” IN AMBIENTE MATLAB

G. de Gennaro^a, L. de Gennaro^b, A. Di Gioia^a, A. Mazzone^a

^aDipartimento di Chimica - Università degli Studi di Bari ‘A. Moro’, Via Orabona,4 Bari, Italy

^bLenviros srl – spin off dell’Università degli Studi di Bari ‘A. Moro’, Via Orabona,4 Bari, Italy
giangi@chimica.uniba.it

Negli ultimi 70 anni, la produzione globale di sostanze chimiche è passata da 1 a 400 milioni di tonnellate l’anno, rilasciando nell’ambiente circa 80.000 nuovi chemicals.

Tuttavia, ancora oggi, sono molto scarse le informazioni circa il potenziale pericolo per l’uomo e per l’ambiente. Le informazioni disponibili sul rischio chimico coprono soltanto il 14% delle sostanze chimiche comunemente usate e si riferiscono soltanto ad un piccolo set di circa 30.000 sostanze prodotte e commercializzate in grandi volumi (>1 tonn/anno).

Il regolamento REACH (EC n.1907/2006) e le altre normative europee in materia di gestione del rischio chimico, prevedono una serie di adempimenti per la produzione e la commercializzazione delle sostanze chimiche (in quanto tali o contenute in preparati ed in articoli), avendo l’obiettivo di assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell’ambiente, inclusa la promozione di metodi alternativi per la valutazione dei pericoli che le sostanze comportano, in sostituzione della sperimentazione su animali. Tali regolamenti rappresentano un’opportunità nel processo di identificazione ed eliminazione delle sostanze chimiche più pericolose; ma, allo stesso tempo, sollevano un problema sia etico, circa la sperimentazione sugli animali, sui quali di solito vengono condotti i test di tossicità, sia scientifico, considerate le criticità espresse dalla Comunità Scientifica sulla rappresentatività per l’uomo dei dati estrapolati da quelli ottenuti sulle cavie animali. Perciò, lo sviluppo di modelli matematici e di metodi alternativi (statistici, chimici), usati come tecniche complementari, a più riprese auspicati dall’UE, possono rappresentare una soluzione al problema.

Una delle alternative “non-testing methods” più economicamente convenienti rispetto ai test sperimentali sulla tossicità è rappresentata dalla metodologia QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships), che, attraverso descrittori molecolari, consente di ricercare le relazioni tra le strutture chimiche e le proprietà chimico-fisiche, ambientali e tossicologiche delle molecole stesse. Questi modelli vengono già utilizzati in campo regolatorio e sono ufficialmente riconosciuti dal REACH come metodi alternativi. Questo approccio rappresenta, oltre che una valida alternativa per la valutazione delle sostanze esistenti, anche un importante strumento per i produttori ai fini della valutazione preventiva del rischio associato alle sostanze non ancora sintetizzate. Le performances della metodologia QSAR dipendono dall’ottimizzazione delle routines di calcolo e possono essere migliorate attraverso una gestione meno blindata delle procedure rispetto agli ambienti di sviluppo tradizionalmente usati in questo campo di applicazione. In questo lavoro sono mostrati i risultati ottenuti dalla messa a punto di una procedura per lo sviluppo di modelli QSAR, avvalendosi delle potenzialità e della duttilità del software MATLAB, in alternativa all’uso dei software tradizionali.

[1] G. Schaafsma et al., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53 (2009) 70-80

[2] P. Gramatica et al., *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 25 (2007) 755–766

[3] T. Höfer et al., *Arch. Tox.*, 78 (2004) 549-564

FOTODEGRADAZIONE DI IPA IN SOLVENTI POLARI E APOLARI

Alfio Catalfo, Guido De Guidi, Giuseppina Bracchitta, Matteo Pappalardo, Giancarlo Perrini, Vito Librando

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125, Catania, Italy

Le cinetiche di fotodegradazione di IPA, nitro IPA e oxo-IPA sono state seguite tenendo conto della distribuzione delle lunghezze d'onda dell'emissione dell'irradiazione solare naturale, tenendo in considerazione le variazioni stagionali e climatiche.

Sono stati utilizzati due diversi modelli da irradiare: a) componente organica trattata in solvente apolare e b) componente organica trattata in solvente polare. Questi modelli costituiscono il punto di partenza per la simulazione del processo di fotodegradazione degli IPA e dei loro derivati in diverse condizioni, al fine di differenziare un atto fotochimico che avviene in fase gassosa rispetto ad un processo fotoindotto che si può verificare sul nanoparticolato [1]. L'irradiazione è stata eseguita con reattori fotochimici equipaggiati con un numero variabile di lampade aventi diversi range d'emissione: UVA, UVB, UVC e VIS. L'intensità della luce è stata misurata per mezzo di un attinometro all'ossalato ferrico o un radiometro digitale equipaggiato con dei sensori adatti per le diverse regioni spettrali. La fotodegradazione dei composti, così come l'isolamento e la caratterizzazione dei loro prodotti di fotodegradazione sono stati seguiti attraverso GC/MSD o HPLC/DAD/FLD/MSD. Misure risolte nel tempo (condotte con strumentazione di flash photolysis pompata con laser Nd-YAG con armoniche UV-Vis e corredata con rivelatore al germanio per emissione IR da ossigeno singoletto) permetteranno di chiarire il meccanismo della fotoreattività in alcuni dei modelli utilizzati e daranno informazioni sulla natura degli stati eccitati e sugli intermedi di breve vita. Verranno così identificate le possibili specie transienti, coinvolte nei processi fotoindotti, quali radicali liberi, elettroni solvatati, ossigeno singoletto, ione superossido etc. Le rese quantiche di fotodegradazione, l'isolamento e la caratterizzazione dei fotoprodotto stabili ottenuti attraverso gli esperimenti di fotolisi allo stato stazionario, accoppiati con i dati di laser flash photolysis, permetteranno di elaborare ipotesi sui meccanismi molecolari di fotodegradazione dell'inquinante al fine di ottenere importanti informazioni sulla natura della sorgente inquinante e sulla differenziazione fra atto fotochimico in fase gassosa rispetto al processo sul nanoparticolato. Il ruolo giocato dalla luce solare nella fotodegradazione degli inquinanti verrà anche studiato dal punto di vista della foto-rimozione dell'inquinante stesso, tenendo in considerazione la possibilità che la fotodecomposizione possa portare alla formazione di specie altrettanto dannose (quali altri idrocarburi policiclici), o prodotti collaterali tossici (quali ad esempio perossido d'idrogeno e formaldeide).

[1] Behymer T D et al. Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 1004-1006.

DETERMINAZIONE DI IPA E NITRO-IPA IN SUOLI DELL'HINTERLAND CATANESE

Guido De Guidi, Alfio Catalfo, Giuseppina Bracchitta, Zelica Minniti, Giancarlo Perrini, Vito Librando

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125, Catania, Italy

È stato condotto uno studio sull'inquinamento da idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e loro nitroderivati su diverse tipologie di suoli provenienti da zone dell'hinterland catanese. La prima è adiacente ad agglomerati urbani (quartiere "Pigno" e Librino Ovest) densamente abitati, in prossimità dell'Aeroporto Internazionale Fontanarossa di Catania e di principali arterie di comunicazione stradale (SS192 e Circonvallazione Ovest di Librino). Anche la seconda è prossima alla zona aeroportuale ma lontana dalle zone abitate sopra descritte. La terza zona è stata individuata nella cintura nord della città, ai confini con un centro della prima fascia extracomunale (Gravina di Catania) ad altissima densità abitativa (5600 abitanti per km quadrato) e al centro dei due flussi giornalieri di traffico feriale dalla periferia al centro e viceversa. Infine l'ultimo campionamento è stato eseguito sull'intero percorso della circonvallazione nord di Catania, che presenta una densità abitativa intermedia e una mole di traffico abbastanza costante nell'arco della giornata.

Le procedure di campionamento, trattamento, estrazione e purificazione [1] sono state seguite dall'analisi condotta via separazione HPLC o GC, dove il metodo di rivelazione può essere MS, EC, FL, UV-VIS [2,3]. I nitroderivati sono determinati attraverso separazione cromatografica seguita da riduzione elettrochimica ad amino derivati e successiva rivelazione fluorimetrica.

[1] Vinzents G. et al. (2005). *Environmental Health Perspectives*, 113, 4-11.

[2] Librando V. et al. (1999). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 17, 241-254.

[3] Catalfo A. et al. (2008) *Applied Spectroscopy*, 62, 1233-1237.

APPLICAZIONE DI MODELLI A DISPERSIONE PER LA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO ODORIGENO DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE

M. Brattoli^a, G. de Gennaro^{a}, L. de Gennaro^b, A. Demarinis Loiotile^a, V. de Pinto^a, S. Lovascio^a, A. Mazzone^a, S. Pistillo^a*

^aDipartimento di Chimica - Università degli Studi di Bari 'A. Moro', Via Orabona,4 70126 Bari, Italy

^bLenviros srl – spin off dell'Università degli Studi di Bari 'A. Moro', Via Orabona,4 70126 Bari, Italy

[*m.brattoli@chimica.uniba.it](mailto:m.brattoli@chimica.uniba.it)

Il progresso e la maggiore attenzione alla qualità della vita hanno generato una crescente sensibilità nei confronti dell'inquinamento olfattivo, che sempre più richiama l'interesse della comunità scientifica e dell'opinione pubblica. Il presente lavoro ha focalizzato l'attenzione sullo studio dei fenomeni di dispersione dell'odore applicato ad impianti industriali, considerati più impattanti nella provincia di Bari, e sulla valutazione delle immissioni nel territorio circostante le sorgenti considerate.

Gli impianti presi in considerazione sono stati individuati attraverso un'attenta ricognizione delle realtà industriali presenti sul territorio provinciale, in grado di generare impatti odorigeni. Ciò ha permesso di elaborare mappe tematiche nelle quali gli impianti sono localizzati in dettaglio.

Successivamente sono state condotte campagne di monitoraggio olfattometriche [1, 2] presso alcuni impianti ritenuti maggiormente critici fra quelli individuati e sono state effettuate simulazioni modellistiche attraverso un modello di dispersione Gaussiano [3] esaminando differenti scenari di dispersione dell'odore.

inoltre è stato possibile testare il modello comparando i dati di concentrazione di odore, sperimentalmente misurati a distanza dalla sorgente con quelli forniti dalla simulazione modellistica. Ciò ha dimostrato la reale applicabilità di questi strumenti anche per la determinazione di provvedimenti legislativi che contemplino non solo limiti emissivi ma anche livelli relativi alle immissioni ai recettori sensibili, sulla base della ubicazione degli impianti e della zonizzazione del territorio [4].

Grazie a questo studio è stato possibile fornire all'amministrazione provinciale una descrizione dettagliata delle aree più critiche per l'impatto odorigeno nel territorio della Provincia di Bari, utile per una pianificazione sostenibile delle aree industriali.

[1] EN 13725: European dynamic olfactometry standard.

[2] Verein Deutscher Ingenieure (VDI) – Olfactometry – odour threshold determination – Fundamentals –VDI 3881.

[3] F. Pasquill, F.R. Smith "Atmospheric Diffusion" (3° edition), John Wiley & Sons Inc., New York, 1983.

[4] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), IPPC Guidance H4: Horizontal Guidance for Odour, [Part 1—Regulation and Permitting, Environment Agency UK, Bristol, UK (2002) pp. 50–57.

VALUTAZIONE DELL'IMPATTO DEL TRAFFICO VEICOLARE SULLA QUALITÀ DELL'ARIA NELL'AREA METROPOLITANA DI BARI

Martino Amodio^b, Gianluigi de Gennaro^{a,b}, Annalisa Marzocca^a, Livia Trizio^{a,b}, Maria Tutino^a.

^aDipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", via Orabona, 4, 70126 Bari.

^bLEnviroS s.r.l., spin off dell'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", via Orabona, 4, 70126 Bari. tutino@chimica.uniba.it

Il settore dei trasporti ed in particolare quello del trasporto su gomma rappresenta quantitativamente e qualitativamente l'area che maggiormente concorre alla emissione di inquinanti nelle atmosfere urbane. L'inventario delle Emissioni in Atmosfera per la Regione Puglia, redatto nel 2007, ha evidenziato che il settore dei trasporti rappresenta la seconda fonte di emissione di composti organici volatili (COV) della regione (34% delle emissioni). Inoltre è emerso che nella provincia di Bari le emissioni dovute ai trasporti su strada sono più consistenti rispetto a quelle delle altre province pugliesi. Le emissioni di COV influenzano in modo complesso la qualità dell'aria ambiente, sia per il loro specifico potenziale tossicologico, sia perché molti intervengono nei processi che portano alla formazione di ozono troposferico e inquinanti secondari responsabili del fenomeno dello smog fotochimico. Al fine di valutare l'impatto delle emissioni da traffico sulla qualità dell'aria nell'Area Metropolitana di Bari è stata condotta una campagna di monitoraggio di benzene, toluene, etilbenzene e xileni (BTEX), quali indicatori delle emissioni del traffico, nella città di Bari e nei principali comuni dell'area metropolitana. La campagna di monitoraggio è stata suddivisa in due campionamenti settimanali in due diversi periodi dell'anno. Il campionamento è stato effettuato con campionatori diffusivi a simmetria radiale nei mesi di Aprile e Ottobre 2008. Per la città di Bari l'attenzione è stata focalizzata sull'emissione prodotta dal traffico veicolare in prossimità delle uscite dalla tangenziale e delle più trafficate vie di accesso alla città. Il monitoraggio effettuato nei comuni è stato pianificato considerando il numero di abitanti e l'intensità del traffico veicolare. Contemporaneamente sono stati monitorati i principali parametri meteorologici (temperatura ambiente, vento, pressione atmosferica e la radioattività naturale). Lo studio dei dati ha rivelato che, a parità di flussi di traffico, la struttura della città e le condizioni meteo possono influenzare significativamente la dispersione degli inquinanti in atmosfera. Questa situazione risulta particolarmente evidente nei centri urbani dove la presenza di strade strette ed alte costruzioni impediscono una efficiente dispersione degli inquinanti producendo elevati livelli di BTEX. Il monitoraggio ad elevata risoluzione spaziale ha permesso di evidenziare le aree più critiche nonché il livello medio di inquinamento, ossia lo standard di qualità dell'aria della città di Bari.

ANALISI DI PESTICIDI MEDIANTE NUOVI IMMUNOSENSORI, OPERANTI IN SOLVENTI ORGANICI.

L. Campanella, E. Martini, M. Tomassetti.

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza", p.le Aldo Moro 5, 00185 Roma.

Il nostro gruppo recentemente ha sviluppato OPEEs (Organic Phase Enzyme Electrodes) ad inibizione, in grado di determinare pesticidi triazinici, carbammici, ed organofosforici, direttamente nel solvente organico utilizzato per la loro estrazione da varie matrici vegetali, o alimentari. Infatti la determinazione quantitativa di specie chimiche, o di matrici di vario tipo, poco solubili, o addirittura insolubili in soluzioni acquose, è sempre stato un notevole problema per l'analisi chimica, solo in parte risolto da tecniche quali la gascromatografia, o l'analisi dello spazio di testa, soprattutto nel caso in cui queste specie risultino anche poco volatili. L'analisi biosensoristica ha recentemente fornito un notevole contributo alla soluzione di questo problema, con lo sviluppo degli OPEEs [1], cioè di quegli elettrodi enzimatici capaci di operare in solventi organici, nei quali generalmente le specie in oggetto sono molto più solubili che in soluzione acquosa. Un caso classico è appunto quello degli OPEEs per l'analisi di diversi tipi di pesticidi poco solubili in solventi acquosi. L'inconveniente che, a torto o a ragione, viene spesso lamentato, riferendosi a questi biosensori ad inibizione, è la loro scarsa selettività, anche nei confronti di pesticidi appartenenti a classi diverse di fitofarmaci. È noto che tra i biosensori, quelli che posseggono doti di selettività più spiccate, sono gli immunosensori e quindi, immunosensori per la determinazione di pesticidi, sono stati recentemente costruiti dal nostro gruppo, ma operanti soltanto in soluzioni acquose. Tuttavia, così come alcuni anni fa si era verificato per i sensori enzimatici, quando si è dimostrato erroneo il concetto che questi dispositivi potessero operare esclusivamente in soluzioni acquose, la migliore conoscenza, che si è sviluppata negli ultimi anni, degli effetti, anche molto diversi, esercitati da differenti solventi organici, su composti proteici in essi disciolti, ha ora indotto diversi autori a sperimentare la possibilità di sviluppare metodi anticorpali, o affini, utilizzando, come solvente, miscele di solventi organici; per lo più miscele idroalcoliche. Queste ultime tuttavia, almeno in teoria, non sembrano le più adatte, poiché gli alcoli possono denaturare rapidamente le proteine. Tenendo conto di ciò, abbiamo intrapreso una ricerca la cui finalità è quella di sviluppare immunosensori per pesticidi, operanti in miscela (non alcoliche) di solventi organici, ad esempio cloroformio – esano al 50% v/v, cioè in una miscela che in passato si è dimostrata particolarmente adatta, quando sono stati sviluppati OPEEs enzimatici. Innanzitutto è stato sperimentato un immunosensore per l'atrazina, impiegando come trasduttore un elettrodo a perossido di idrogeno oppure un elettrodo di Clark e come marker la perossidasi. Il processo competitivo è stato sempre condotto nella miscela cloroformio – esano sopra citata, mentre, la successiva misura enzimatica, è stata effettuata in soluzione tampone, se era impiegato l'elettrodo ad H₂O₂, in decano impiegando invece l'elettrodo di Clark. Lo scopo che ci si prefigge è quello, in prospettiva di adoperare, questo tipo di immunosensori, per la determinazione dei pesticidi in oli alimentari.

[1] Campanella L., Favero G., Sammartino M.P., Tomassetti M., Visco G., *Anal. Chim. Acta*, 426, (2001), 235-247.

APPLICABILITÀ DEL FITORIMEDIO PER L'ATTENUAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE IN SITI INQUINATI DA IPA INVECCHIATI E STUDI SUI FLUSSI DI CARBONIO NEI LOTTI SPERIMENTALI

C. Della Torre^a, M. Sesso^a, S. Cozzutto^a, A. Altobelli^b, P. Barbieri^a

^a Università di Trieste, Dip. di Scienze Chimiche, Via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

^b Università di Trieste, Dip. di Scienze della Vita, Via Weiss 2, 34127 Trieste

La contaminazione di un'area verde avvenuta decenni addietro ha lasciato tracce di contaminanti organici semivolatili in suoli superficiali relativamente basse, ma tali da non rendere il sito liberamente fruibile a scopi ricreativi. Sono stati impostati studi di rizodegradazione in lotti sperimentali seminati rispettivamente con *Lolium perenne* e *Festuca arundinacea*, prendendo spunto da studi effettuati in serra [1]. Si è verificata una diversa attenuazione ed adattamento al sito delle due specie, condizionata dalla presenza di basse concentrazioni di nichel, a cui *Lolium perenne* si è dimostrato particolarmente sensibile. L'attenuazione, a partire da superamenti inferiori alle 5 volte le CSC per destinazione d'uso residenziale o per il verde pubblico, è significativa in una sola stagione vegetativa per il suolo superficiale seminato a *Festuca*. Non si sono verificati risultati altrettanto buoni per contaminazioni maggiori in studi effettuati in serra.

Ai fini della valutazione della sostenibilità degli interventi di fitorimedio in paragone a tecniche tradizionali di bonifica si riportano studi sui flussi di carbonio condotti con strumenti IRGA nei lotti sperimentali, misurando il rateo di fotosintesi, la respirazione nel suolo seminato e la respirazione nel suolo non seminato in diverse condizioni stagionali. Modelli di prima approssimazione evidenziano come i lotti seminati a *Festuca* abbiano una Net Ecosystem Production (bilancio dei flussi di CO₂ in entrata e in uscita) positiva, rispetto ai suoli non seminati, dando un contributo a migliorare la Carbon footprint dell'intervento di recupero ambientale.

[1] Olson P.E., Castro A., Joern M., DuTeau N.M., Pilon-Smits E., Reardon K.F., *Comparison of plant species in a greenhouse phytoremediation study on an aged PAH-contaminated soil*, Journal of Environmental Quality, 36: 1461-1469, 2007.

ANALISI CHIMICHE, GEOFISICHE E SEDIMENTOLOGICHE IN SITI COSTIERI CONTAMINATI: SVILUPPO DI UNA PROCEDURA PER LA PRIORITIZZAZIONE DEGLI INTERVENTI IN SCENARI COMPLESSI SUL FRONTE MARE

P. Barbieri^a, S. Covelli^b, G. Barbieri^c, P. Bevilacqua^c, E. Dazzan^d, B. Della Vedova^d

^a Università di Trieste, Dip. di Scienze Chimiche (C.I.G.R.A.), Via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

^b Università di Trieste, Dip. di Geoscienze (C.I.G.R.A.), Via Weiss 2, 34127 Trieste

^c Università di Trieste, Dip. dei Materiali e delle Risorse Naturali (C.I.G.R.A.), Piazzale Europa 1, 34127 Trieste

^d Università di Trieste, Dip. di Ingegneria Civile e Ambientale (C.I.G.R.A.), Piazzale Europa 1, 34127 Trieste

I siti contaminati collocati sul fronte mare presentano caratteristiche in genere diverse da quelle di siti localizzati nell'entroterra. In particolare i modelli di valutazione dei rischi usualmente impiegati non contemplano la presenza di bersagli marini. In considerazione della rilevanza e dello sviluppo sul fronte mare di imbonimenti costieri effettuati con materiali non inerti in tempi in cui conoscenze, coscienza e normative ambientali erano meno sviluppate, si è messa a punto e testata sul campo una procedura che accoppia a sondaggi e caratterizzazioni chimiche eseguite secondo le indicazioni del D.Lgs 152/2006, anche caratterizzazioni geofisiche con metodi geoelettrici, sismici e prove Lefranc, per la caratterizzazione di omogeneità e permeabilità del sottosuolo, assieme a studi sedimentologici per la verifica di un'eventuale estensione della contaminazione al comparto marino.

Si riportano evidenze conseguite e considerazioni sulla prioritizzazione degli interventi per un caso di studio.

STUDI SPETTROSCOPICI E CROMATOGRAFICI SUL PARTICOLATO ORGANICO SECONDARIO: EFFETTO DI OSSIDANTI ATMOSFERICI E COMPONENTI BIOGENICHE

P. De Ceglie^a, M. Casanova^a, F. Cozzi^a, S. Cozzutto^a, L. Giorgini^b, Susanna Marras^c, G. Pojana^c, P. Barbieri^a

^a Università di Trieste, Dip. di Scienze Chimiche, via L. Giorgieri 1, 34127 Trieste

ARPA FVG, Dip. Provinciale di Trieste, via La Marmora 13, 34139 Trieste

Università Ca Foscari, Dip. Scienze Ambientali, Calle Larga Santa Marta 2137, 30121 Venezia

Monitoraggi in prossimità di sorgenti industriali stazionarie di composti organici semivolatili hanno evidenziato episodi con valori anomalmente bassi di IPA, suggerendo la presenza di processi chimici che rimuovono composti target, come suggerito negli allegati della norma EN15549:2008.

Al fine di studiare le interazioni tra ossidanti atmosferici e componenti organiche del particolato si è messa a punto una camera sperimentale in cui verificare l'effetto di concentrazioni controllate di ozono sulle componenti organiche presenti su filtri di PM campionati sul campo. Si riportano evidenze rilevate con spettroscopie IR e NMR e con cromatografie HPLC-TOF e GC-MS sulle alterazioni riscontrate.

Si riportano parallelamente le prime evidenze sulla presenza di composti biogenici nel particolato campionato nella Provincia di Trieste, correlate alla presenza di precursori gassosi (es. isoprene, pinene).

STUDIO DEL CONTRIBUTO DEL BIOMASS-BURNING IN CAMPIONI DI PM_{2.5} PRELEVATI IN TOSCANA

Martina Giannoni^a, Alessandra Cincinelli^a, Francesca Pieri^a, Tania Martellini^a, Massimo Del Bubba^a, Roberta Zangrando^b, Andrea Gambaro^b, Massimo Chiari^c, Franco Lucarelli^c

^aUniversità degli Studi di Firenze – Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” - Via della Lastruccia, 3 - 50019 Sesto Fiorentino, Firenze

^bUniversità di Venezia – Dipartimento di Scienze Ambientali - Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

^cUniversità degli Studi di Firenze – Dipartimento di Fisica e INFN, Via Sansone, 1 - 50019 Sesto Fiorentino, Firenze

Una campagna di campionamenti giornalieri di PM_{2.5} è stata condotta per un intero anno, da marzo 2009 a marzo 2010, in tre diverse tipologie di siti della Toscana: urbano-traffico (Firenze, viale Gramsci); sito urbano-fondo (Firenze, via Bassi); sito periferico-fondo (Livorno, villa Maurogordato). Questa campagna si inserisce nell’ambito del progetto PATOS2 (Particolato Atmosferico in TOScana – Fase 2) patrocinato dalla regione Toscana con l’obiettivo di caratterizzare il particolato fine PM_{2.5} e individuarne le principali fonti di emissione.

I campioni sono stati prelevati su filtri in fibra di quarzo utilizzando un campionatore a basso volume con doppia linea di prelievo (FAI Hydra Dual Sampler).

Su tutti i campioni sono stati determinati i livelli di concentrazione di PM_{2.5} confrontandoli con il valore di 25 µg/m³ proposto dalla Direttiva Europea 2008/50/CE relativa alla qualità dell’aria ambiente.

Inoltre, su campioni a giorni alterni è stata effettuata la caratterizzazione della componente carboniosa, ovvero la determinazione del Carbonio Totale (TC) e delle componenti Organico (OC) ed Elementare (EC), mediante analizzatore termo-ottico Sunset.

Infine, per ciascuna stagione dell’anno è stato scelto un numero rappresentativo di campioni (150 in totale) per la determinazione delle concentrazioni di Levoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose) come marker molecolare del contributo derivante dalla combustione di biomassa [1]. La determinazione di questo composto è stata effettuata mediante analisi HPLC/MS.

Nel presente studio è stato scelto di determinare la concentrazione di Levoglucosan, come prodotto della pirolisi della cellulosa, per avere una stima della quantità di polveri derivanti dalla combustione della legna, che è riconosciuta essere una delle principali sorgenti di particolato carbonioso in aree urbane, insieme al traffico veicolare e agli impianti di riscaldamento [2].

Questo composto è risultato presente in tutti i campioni analizzati, con concentrazioni maggiori nei campioni prelevati durante le stagioni fredde (autunno e inverno) rispetto a quelli prelevati durante le stagioni calde (primavera ed estate), per tutti i siti di campionamento.

[1] Puxbaum H, Journal of Geophysical Research, 112 (2007) D23S05

[2] Lanz VA, Environmental Science and Technology, 42 (2008) 214-20

ULTERIORE CONFERME SULLA VALIDITÀ DEL PRELIEVO PASSIVO PER LO STUDIO DEGLI IPA AERODISPERSI: ANALISI EFFETTUATE DURANTE LA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO NEL POLO INDUSTRIALE DELLA SEDIA UBICATO NEL COMUNE DI MANZANO (UD)

Luigi Giorgini¹, Arnold Pastrello¹, Jari Falomo^{1,2}, Stefano Pison², Pierluigi Barbieri³, Sergio Cozzuto³

¹ ARPA FVG, Dip. Provinciale di Trieste, via La Marmora 13, 34139 Trieste

² ARPA FVG, Settore Laboratorio Unico, Laboratorio di Udine, via Colugna - Udine

³ Università degli Studi di Trieste, Dip. Sc. Chimiche, via L.Giorgieri 1, 34127 Trieste

e-mail: luigi.giorgini@arpa.fvg.it

Al fine di incrementare il controllo della distribuzione e deposizione degli IPA, si stanno individuando metodiche di monitoraggio sia tramite prelevatori attivi, come pompe ad alto o basso volume, che matrici artificiali in qualità di accumulatori di queste sostanze [1]. Queste permettono di individuare aree a rischio, eventuali *hot spots* e *patterns* di deposizione anche a lunga distanza da un'eventuale fonte emittente, nonché di indirizzare eventuali politiche di abbattimento delle emissioni. I campionatori passivi presentano diversi vantaggi rispetto ai campionatori attivi quali: a) costi più contenuti, b) minore o nessuna manutenzione, c) non richiedono allacciamenti elettrici, d) consentono un'alta densità di punti di misurazione. In questa presentazione si intende illustrare una metodica innovativa di monitoraggio di IPA che si avvale di un accumulatore passivo denominato “*Quadrello*”. La metodica è stata messa a punto dal Dipartimento Provinciale di Trieste dell'ARPA FVG nel corso di uno studio articolato su più anni, di cui i primi risultati sono stati pubblicati da Skert et al. [2]. L'utilizzo del prelevatore passivo denominato “*Quadrello*”, dopo le prime esperienze, è stato nuovamente utilizzato in concomitanza della campagna per il monitoraggio dell'aria, effettuato presso l'area industriale del comune di Manzano, abbinato a delle pompe per il prelievo dei PM10. Nel corso dello studio i dati degli IPA con accumulo passivo sono stati confrontati con quelli ricavati da campionatori attivi di PM10 utilizzati dal Dip Sc, Chimiche dell'Università degli Studi di Trieste, per le sue routinarie campagne di monitoraggio dell'inquinamento atmosferico. I risultati indicano che il “*Quadrello*” mostra una significativa coerenza statistica con i dati ricavati dai campionatori attivi. E' stata inoltre sviluppato un algoritmo di conversione per esprimere la concentrazione di Benzo[a]pirene da ng/g a ng/m³, ottenendo valori ad elevata coerenza statistica con i dati di PM10 ricavati dai campionatori attivi. Vengono inoltre riportati alcuni esempi applicativi della campagna di monitoraggio al fine di individuare eventuali patterns diffusionali e hot spots relativamente alla zona industriale in esame. Lo studio effettuato nel periodo marzo – aprile 2010 per due lassi di tempo di tre settimane ognuno ha permesso un confronto, anche in senso temporale dei dati ricavati, confermando o segnalando criticità estemporanee

[1] Skert N, Miani N, Giorgini L, Matrici biologiche e artificiali come accumulatori di IPA *Acqua & Aria*. 2007, N° 1, pages 26-31

[2] Skert N, Falomo J, Giorgini L, Acquavita A, Capriglia L, Grahonja R, Miani N, Biological and Artificial Matrixes as PAHs Accumulators: an Experimental Comparative Study. *Water, Air & Soil Pollution*. 2010 Vol 206, pages 95-103

UN ORIGINALE SISTEMA PER LA DEGRADAZIONE DI CONTAMINANTI AMBIENTALI ORGANICI BASATO SULL'ATTIVAZIONE CATALITICA DEL BIOSSIDO DI TITANIO IN UN CAMPO ELETTRICO GENERATO DA UN MOTORE A CORRENTE CONTINUA

Adolfo Pastore, Nicodemo Bruzzese, Mauro Castrucci, Giovanni Visco e Luigi Campanella

Dipartimento di Chimica, Università di Roma SAPIENZA, P.le A. Moro, 5 - 00181 Roma

e-mail A.P.: padolfo@katamail.com

Le industrie tessili, conciarie, cosmetiche, alimentari e delle tinture utilizzano numerosi coloranti. Una certa quantità di essi vengono dispersi durante i processi di lavorazione e diventano una sorgente di contaminazione ambientale soprattutto per l'infiltrazione e la persistenza nel terreno. I metodi più diffusi utilizzati per la rimozione dei coloranti dalle acque reflue sono metodi fisici come l'adsorbimento su carbone attivo e metodi chimici quali l'elettrocoagulazione, la precipitazione e la separazione, la clorurazione, l'ozonizzazione e non ultima la fotodegradazione con biossido di titanio (fotocatalisi) [1].

Un inedito modo di attivazione catalitica del TiO_2 da noi ideato e sperimentato sfrutta il principio fisico della promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di nel campo elettrico che si genera in un motore a corrente continua in corrispondenza delle spazzole di grafite e del collettore tipicamente di rame. Sono state trattate numerose soluzioni di coloranti azoici (50 mg/L di Reactive blue 2, Procion red mk58, Acid green 25, Alizarin red) con 500 mg/L TiO_2 in polvere (Degussa p25). Le soluzioni (200 mL) erano fatte circolare nello spazio del campo elettrico dal movimento dello stesso motore parzialmente immerso in esse. Dopo un'ora di trattamento le soluzioni risultavano completamente decolorate e l'analisi allo spettrofotometro confermava l'abbattimento dei coloranti per oltre il 90%. Analoghe prove, che al momento richiedono ulteriore conferma, sono state effettuate con molecole di uso farmaceutico e fitofarmaceutico particolarmente recalcitranti al trattamento fotocatalitico. Anche questi composti appaiono rapidamente demoliti dal sistema catalitico innovato dal metodo di attivazione del TiO_2 nel campo elettrico.

[1] Bellanti F. Castrucci M. Ruiu D. Visco G. and Campanella L., *Current Analytical Chemistry*, 6 (2010) 100

DEGRADATION OF PHARMACEUTICALS IN WATER BY PHOTOCATALYSIS EMPLOYING TiO₂ ANATASE FILMS

Sara Diomede¹, Giuseppe Mascolo¹, Rosalba Gerbasi¹, Francesca Visentin², Roberto Comparelli³, Maria Lucia Curri³

¹CNR, Istituto di Ricerca Sulle Acque, Via F. De Blasio, 5, 70123 Bari, Italy

²CNR, Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

³CNR, Istituto per i Processi Chimici e Fisici, c/o Dip. Chimica, Via Orabona 4, 70126 Bari, Italy

In recent years among the advanced oxidation processes (AOPs), the semiconductor-assisted photocatalytic methods have had great attention. This comes from their large advantages offered in terms of high efficiency for organic pollutants degradation and low cost of the employed catalyst. In this perspective, TiO₂ represents the most used photocatalyst due to its chemical stability, commercial availability and excellent catalytic properties [1,2]. Nevertheless, the use of titania powders dispersed into aqueous media as a photocatalyst implies technological problems related to the catalyst recovery and recycle, which indeed is crucial for viable applications in water treatments at a large scale.

In order to overcome such technological limitations, many attempts have been made to immobilize catalysts onto substrates, such as glass beads, glass fibres, silica, stainless steel, textiles, honeycombs, activated carbon, and zeolites [3]. For these reasons, design and implementation of novel TiO₂-based catalysts deposited onto suitable substrates to obtain materials exploitable for environmental applications is a challenging task. In addition a critical drawback of catalyst immobilization lies in the dramatic reduction of the active surface area, which turns into the consequent decrease in catalytic efficiency.

In the present work, TiO₂ anatase films realized by metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD) were prepared achieving highly efficient catalytic materials. The morphological and structural characteristics of the obtained coatings have been elucidated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy.

The photocatalytic activity of the immobilized catalysts has been evaluated by a series of photodegradation experiments, carried out using a pharmaceutical compound, namely nalidixic acid. The efficiency of the nanostructured supported catalysts has also been compared to the reference and commercially available TiO₂ Degussa P25 catalyst, employed as an aqueous suspension, in order to evaluate the loss in performances related to the catalyst immobilization. In addition, mechanisms of model compound degradation using both conventional and supported catalysts were compared investigating by-products formation.

[1] Bahnemann D.W., Munner M., Haque M.M., *Catalysis Today* 124 (2007) 133

[2] Chen X., Mao S.S., *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891

[3] Comparelli R., Fanizza E., Curri M.L., Cozzoli P.D., Mascolo G., Passino R., Agostiano A., *Appl. Catal. B: Environ* 55 (2005) 81 and references therein.

LA VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DELL'ARIA IN UNA AREA AD ELEVATO RISCHIO DI CRISI AMBIENTALE: IL CASO DI AUGUSTA-MELILLI-PRIOLO-SIRACUSA

G. Settimo¹, , P. Mudu², G. Viviano¹

¹Istituto Superiore di Sanità, Roma

²Organizzazione Mondiale della Sanità.

Nell'area tra Augusta e Siracusa insistono impianti petrolchimici, raffinerie, centrali termoelettriche (CTE) e industrie chimiche di grande capacità come: ERG a Priolo-Gargallo (ERG Nord 11 Mt/anno di greggio, ed ERG Sud 12 Mt/anno di greggio), ed ESSO ad Augusta (8 Mt/anno di greggio), CTE (ENEL-Priolo Gargallo 790 MW, ENEL Tifeo-Augusta 210 MW, ISAB Energy Gruppo ERG 528 MW, ERG Nuove Centrali 480 MW), cementifici (Buzzi Unicem-Augusta), impianti di chimica di base, elastomeri, polietilene (SASOL Augusta, Polimeri Europa Siracusa, Syndial Priolo), oltre ad altre attività minori.

Dai dati dell'Inventario Nazionale delle Emissioni e loro Sorgenti (INES) del 2006, emerge come la Sicilia è la seconda regione in Italia dopo la Puglia per le emissioni di NO_x, SO_x e benzene derivanti da attività industriali.

Il documento pubblicato da Arpa Sicilia nel luglio del 2009 "Piano regionale di coordinamento per la tutela della qualità dell'aria ambiente *Adempimenti attuativi del DLgs 3 agosto 2007, n. 152 Valutazione preliminare e zonizzazione preliminare*", riporta per le emissioni di Arsenico, Cadmio, Mercurio e Nichel come oltre il 90% di questi inquinanti è dovuto a combustioni industriali (es. CTE, raffinerie, ecc.) che derivano dai grandi impianti localizzati prevalentemente nelle aree ad elevato rischio di crisi ambientale.

Un aspetto di assoluta importanza per aree interessate alle ricadute delle emissioni da impianti industriali, è quello della sorveglianza ambientale, mediante l'applicazione e l'utilizzo di un sistema integrato di monitoraggio sia da parte dei gestori degli impianti, sia da parte degli organi preposti al controllo del territorio. L'applicazione di un sistema di monitoraggio ambientale, consente di integrare fra loro le risultanze delle diverse metodologie di campionamento, di tener anche conto di una serie di inquinanti che, nella maggior parte dei casi, non rientrano ancora nella normativa nazionale, di verificare e valutare i risultati ottenuti, di individuare le aree maggiormente interessate alle ricadute, di studiare gli andamenti negli anni e le correlazioni tra i vari inquinanti ed effettuare valutazioni di esposizione della popolazione.

La presente nota vuole mettere in evidenza come nella più grande area industriale della Sicilia, la sorveglianza ambientale non possa limitarsi alla sola rete di rilevamento dei parametri chimici e meteorologici per il controllo dei macroinquinanti, ma debba provvedere al monitoraggio dei microinquinanti (PCDD/F, IPA, PCB diossina simile, metalli e metalloidi, ecc.) composti meno controllati nelle immissioni ma più pericolosi per la salute umana, anche attraverso il rilevamento del flusso di deposizione di tali inquinanti, misurato mediante deposimetri (metodi CEN, ISTISAN 06/38).

UN APPROCCIO PRELIMINARE PER VALUTARE IL RISCHIO SANITARIO NEL SITO DI BONIFICA DI INTERESSE NAZIONALE DI AUGUSTA-PRIOLO

Loredana Musmeci, Fabrizio Falleni, Mario Carere

Istituto Superiore di Sanità-Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

Email: mcarere@iss.it

Nell'ambito di un progetto in collaborazione con il Ministero dell'Ambiente riguardante l'impatto su ambiente e salute in siti di bonifica di interesse nazionale sono stati raccolti tutti i dati disponibili di caratterizzazione chimica delle varie matrici ambientali (aria, acqua sotterranea, acqua superficiale, sedimenti, suolo, sottosuolo) e alimentari (acqua potabile, biota) nell'area contaminata di Augusta-Priolo al fine di elaborare delle preliminari valutazioni di rischio per la salute umana. Tra gli inquinanti chimici che sono stati rilevati vi sono diversi metalli, composti organoclorurati, solventi aromatici, composti alifatici, idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi e altre sostanze chimiche. Per le sostanze chimiche rilevate è stato deciso di selezionare quelle ritenute prioritarie sulla base della qualità dei dati, della presenza in diverse matrici ambientali e dell'ampiezza dei superamenti dei limiti normativi; in particolare si è data un'importanza significativa a quelle sostanze che superano i limiti elaborati specificamente per la tutela della salute umana. Sono state elaborate delle schede, per le sostanze selezionate, comprendenti una serie di informazioni riguardanti i potenziali effetti per la salute umana, i limiti normativi nazionali ed internazionali, i livelli soglia associati con i diversi effetti tossici che possono essere causati da una sostanza attraverso la via inalatoria e la via di ingestione, individuati da organismi internazionali come il W.H.O., l'A.T.S.D.R (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) e l'Unione Europea (Risk Assessment Report). L'obiettivo dello studio è stato quindi quello di elaborare delle preliminari valutazioni di rischio interpolando le informazioni presenti nelle schede tossicologiche con i vari livelli riscontrati di contaminazione delle varie matrici ambientali e alimentari ed ipotizzando alcuni scenari di esposizione. Le preliminari valutazioni di rischio elaborate per alcuni degli inquinanti presenti nell'area di Augusta-Priolo hanno portato ad ipotizzare scenari di esposizione per la popolazione sia attraverso la via inalatoria che attraverso quella per ingestione, in particolare di prodotti della pesca (pesci, molluschi) a causa della contaminazione dei sedimenti. Tali preliminari valutazioni di rischio hanno però alcune limitazioni che non è stato possibile evitare alla luce dei dati disponibili che sono stati raccolti per lo studio. In particolare è emersa la carenza di dati sulla dieta della popolazione (vegetali, prodotti zootecnici, acqua potabile) dell'area in questione che sarebbero necessari per svolgere una valutazione di rischio per la salute umana in conformità con le procedure standardizzate a livello scientifico nazionale ed internazionale; infine si deve tenere presente che in siti contaminati come quello di Augusta-Priolo la popolazione può essere esposta a miscele di inquinanti i cui effetti sono difficilmente quantificabili.

European Commission. Joint Research Center ECB (European Chemicals Bureau). Report Risk Assessment (RAR). <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM0>

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profiles. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI DA GASOLIO MEDIANTE DESORBIMENTO TERMICO: VALUTAZIONE DELL'INFLUENZA DELLA GRANULOMETRIA DEL SUOLO SULLA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO E SULLE CINETICHE DI RIMOZIONE

Pietro P. Falciglia, Maria G. Giustra, Federico G. A. Vagliasindi

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Università degli Studi di Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania

Il desorbimento termico viene oggi considerata una delle migliori tecnologie disponibili in termini di costi e di celerità di risanamento, per la bonifica di suoli contaminati da idrocarburi del petrolio [1, 2].

In tale contesto è stata condotta un'attività sperimentale a scala di laboratorio finalizzata alla valutazione dell'influenza della granulometria del suolo sulla capacità di adsorbimento e sulle cinetiche di rimozione dei contaminanti mediante l'utilizzo di un setup sperimentale, appositamente progettato e realizzato al fine di simulare trattamenti di desorbimento termico ex-situ.

Le prove sono state condotte utilizzando cinque suoli caratterizzati da granulometrie differenti, sabbia silicea grossolana (500-840 μm), media (200-350 μm), e fine (75-200 μm), limo (10-75 μm) ed argilla (<4 μm) contaminati artificialmente con gasolio e successivamente trattati termicamente. Le condizioni di desorbimento termico ex-situ sono state simulate utilizzando diverse valori di temperatura (100-300 $^{\circ}\text{C}$) e tempi di trattamento fino a 30 min, una portata del gas vettore di 1.5 L min^{-1} ed una pressione di 1atm [3]. La quantità di contaminante adsorbita nel suolo e quella residua dopo il trattamento è stata determinata come concentrazione di n-alcane mediante GC-MS [4].

I risultati hanno evidenziato che i fenomeni di adsorbimento e di desorbimento termico del contaminante sono significativamente influenzati dalla natura del suolo, dalla temperatura ed dal tempo di trattamento e che tutti i suoli tranne quelli argillosi posso essere trattati con successo utilizzando una temperatura di 175 $^{\circ}\text{C}$. E' stato inoltre dimostrato che il fenomeno di riduzione della concentrazione del gasolio nel tempo è governato da una cinetica di abbattimento del primo ordine.

Il setup realizzato ed i risultati ottenuti rappresentano quindi dei validi strumenti di supporto ad iter decisionali connessi all'ottimizzazione di potenziali interventi di bonifica "full scale".

Bibliografia:

- [1] Merino J., Bucalá V.. Effect of temperature on the release of hexadecane from soil by thermal treatment, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 455-461.
- [2] US-EPA. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (eleventh edition), Solid Waste and Emergency Response (2004), EPA-542-R-03-009.
- [3] Piña J., Merino J., Errazu A.F., Bucalá V.. Thermal treatment of soil contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature, J. Hazard. Mater. B94 (2002) 273-290.
- [4] Khalladi R., Benhabiles O., Bentahar F., Moulai-Mostefa N.. Surfactant remediation of diesel polluted soil, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1179-1184.

ASPETTI CHIMICI DI UNA GESTIONE SOSTENIBILE DI RIFIUTI INDUSTRIALI

Luisa Barbieri, Anna Corradi, Isabella Lancellotti, Cristina Leonelli

Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente (DIMA)

La direttiva quadro europea sui rifiuti 2008/98/CE ha segnato il passaggio da un sistema di gestione basato sul modello "tutti i rifiuti a discarica" a un modello articolato di "prevenzione e recupero" che richiede un sistema tecnologico di gestione basato sull'utilizzo delle migliori tecniche.

A ciò si riconduce l'attività svolta al DIMA che punta ad approfondire in modo particolare la chimica di diverse tipologie di rifiuti solidi industriali. Dalla valutazione chimica è infatti possibile finalizzare e definire le migliori procedure di inertizzazione e valorizzazione delle materie di scarto per l'ottenimento di ri-prodotti o recupero di materia preziosa.

L'approccio contempla l'utilizzo di diverse tecniche analitiche (chimiche: ICP, EDS, XRF, FT-IR, UV-NIR, test di rilascio; termiche e termomeccaniche: DTA, TG, dilatomia, granulometria; mineralogiche: XRD; morfologiche: MO, SEM; fisico-meccaniche: resistenza alla compressione, modulo elastico, reologia) per la caratterizzare dei rifiuti di partenza al fine della messa a punto di trattamenti di riduzione di impatto ambientale e progettazione/produzione di materiali ecosostenibili con verifiche di trasferibilità industriale. Presso il DIMA, infatti, sono state messe a punto tecniche convenzionali e non convenzionali (ad esempio irraggiamenti con microonde) effettuate sia a caldo che a freddo per la produzione di materiali a ridotto impatto ambientale per l'edilizia e l'ingegneria civile. In aggiunta a queste tecnologie di inertizzazione e valorizzazione sono studiate anche procedure chimio-fisiche per l'estrazione di componenti di rilevante interesse economico da rifiuti e/o prodotti di scarto.

Nel lavoro saranno illustrate alcune esperienze che vedono coinvolti:

- a) rifiuti quali: ceneri da inceneritori urbani, fanghi galvanici e ceramici, rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), asbesto;
- b) tecniche di trattamento a freddo (geopolimerizzazione) e a caldo (vetrificazione/devetrificazione, sinterizzazione, calcinazione, microonde);
- c) materiali finiti come: geopolimeri, vetri, vetroceramici, ceramici, laterizi, pigmenti;
- d) procedure di estrazione quali: etching chimico selettivo per l'estrazione di metalli nobili da schede elettroniche e recupero della soluzione esausta.

A dimostrazione della positive ricadute dell'approccio di studio condotto, verranno anche mostrate alcune esperienze industriali validate, per quanto concerne la sostenibilità ambientale, da prove di emissioni nel ciclo produttivo o con studi di LCA (Life Cycle Assesment).