



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

***XV Congresso Nazionale di  
Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali***

*Bergamo, 14-18 giugno 2015*

**LIBRO DEGLI  
ABSTRACT**



ABC

XV congresso nazionale  
Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali  
Società Chimica Italiana



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Lunedì 15 giugno**

### CIBO SANO IN UN AMBIENTE PULITO

**AUMENTO DELLA CAPACITÀ E SENSIBILITÀ ANALITICA PER I CONTAMINANTI: LE SFIDE PER LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO PER LA SALUTE ..... 113**

ANGELO MORETTO ANGELO.MORETTO@UNIMI.IT ..... 113

**IL CONTRIBUTO DELLA RICERCA PER UN'AGRICOLTURA SOSTENIBILE SUL PIANO AMBIENTALE ..... 166**

CLAUDIA SORLINI CLAUDIA.SORLINI@UNIMI.IT ..... 166

### TEMATICHE EMERGENTI

**LEGACY AND NEW PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS): AN OVERVIEW ..... 50**

ALESSANDRA CINCINELLI

**LA QUALITÀ DELL'ARIA INDOOR IN ITALIA: NUOVI ORIENTAMENTI E LINEE GUIDA ..... 162**

GAETANO SETTIMO



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Martedì 16 giugno**

CONTINUIAMO GUARDANDO AL FUTURO

**I VANTAGGI ECONOMICI E AMBIENTALI DELLA GREEN ECONOMY ..... 112**

ROBERTO MORABITO

**I VANTAGGI ECONOMICI E AMBIENTALI DELLA GREEN ECONOMY ..... 174**

ALESSANDRO VAGLIO

### **SESSIONE A: La ricerca applicata nel campo dei rifiuti e dei sottoprodotti**

**CAPACITÀ DI NEUTRALIZZAZIONE ACIDA (ANC) PROPRIETÀ INTRINSECA DEI RIFIUTI..... 1**

LUIGI FILINI, LUCA ALDEGHERI, MICHELE BELLANDI

**NUOVI MATERIALI SOSTENIBILI PRODOTTI DA CENERI LEGGERE DA TERMOVALORIZZAZIONE DI RIFIUTI SOLIDI URBANI ..... 18**

ELZA BONTEMPI, LAURA BENASSI, MICHELA PASQUALI, LAURA E. DEPERO

**LA CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI ALLA LUCE DELLA NUOVA LEGISLAZIONE EUROPEA ..... 54**

GIANNA CONTI

**INERTIZZAZIONE DI CENERI LEGGERE DI INCENERITORE MEDIANTE GEOPOLIMERIZZAZIONE ..... 93**

ISABELLA LANCELLOTTI, CHIARA PONZONI, LUISA BARBIERI, CRISTINA LEONELLI

**RIUTILIZZO DI CENERI LEGGERE DA RIFIUTI SOLIDI URBANI, STABILIZZATE CON FUMO DI SILICE ..... 143**

NICOLA RODELLA, MARIANGIOLA BRISOTTO, STEFANO SACRATO, LAURA E. DEPERO, ELZA BONTEMPI

**RECUPERO DI TERRE RARE DA RAEE: LA STORIA DI UNA PMI ALL'AVANGUARDIA ..... 164**

SGARIOTO S., GIORGETTI S., BACCHETTA F., FERRARI B.

### **SESSIONE B: Metodologie chimiche per la caratterizzazione materica dei beni culturali**

**CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE XRF PORTATILE DEGLI SPECCHI DELL'AULA MAGNA DI CA' DOLFIN A VENEZIA..... 4**

E. ARIZIO, A. AGOSTINO, E.F. ORSEGA

**IL PROGETTO DELIAS DEL DISTRETTO STBC\*: SVILUPPO E APPLICAZIONI DI MATERIALI E PROCESSI INNOVATIVI PER LA DIAGNOSTICA E IL RESTAURO DI BENI CULTURALI..... 30**

EUGENIO CAPONETTI



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**COMBINED VIBRATIONAL AND CHROMATOGRAPHIC STUDY OF HISTORICAL LAKES AND DYES ..... 65**

ILARIA DEGANO, P. TOGNOTTI, F. GABRIELI, D. ULDANK, I. BONADUCE, E. BUZZEGOLI, D. KUNZELMAN, C. MILIANI, F. MODUGNO, F. ROSI

**NON DESTRUCTIVE TECHNIQUES IN THE POST-INTERVENTION: DIAGNOSIS AND MONITORING OF ARCHITECTURAL SURFACES IN BUILT CULTURAL HERITAGE ..... 77**

LAURA FALCHI, ELISABETTA ZENDRI, GUIDO DRIUSSI, GIULIA RICCI, ELEONORA BALLIANA

**MONITORAGGIO E CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO DEPOSITATO SU SUPERFICI LAPIDEE DEL PATRIMONIO ARCHITETTONICO: IL DUOMO DI MILANO ..... 89**

DAVIDE GULOTTA, PAOLA FERMO, ALESSANDRA BONAZZA, LUCIA TONIOLO

**MULTIPLEXED CHEMILUMINESCENCE LATERAL FLOW IMMUNOASSAY BIOSENSOR FOR THE SIMULTANEOUS DETECTION OF OVALBUMIN AND COLLAGEN IN PAINT SAMPLES..... 157**

GIORGIA SCIUTTO, MARTINA ZANGHERI, FABIO DI NARDO, LAURA ANFOSSI, S. PRATI, M. MIRASOLI, M. GUARDIGLI, CLAUDIO BAGGIANI, R. MAZZEO, A. RODA

**MEDAGLIA LIBERTI**

**THE RISKS OF MANUFACTURED NANOMATERIALS: A NEW RESEARCH CHALLENGE FOR ENVIRONMENTAL CHEMISTRY ..... 103**

ANTONIO MARCOMINI, DANAIL HRISTOZOV, ELENA SEMENZIN

**SESSIONE A: Tecniche analitiche per la diagnostica ambientale**

**FIBERS INNOVATIVE BURNING AND REUSE BY SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS) ..... 33**

V. CARATTO, C. BELFORTINI, L. MUSI, L. GAGGERO, M. FERRETTI

**TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE FOR FOODSTUFFS SAMPLE ANALYSIS ..... 69**

R. DALIPI, L. BORGESE, F. BILO, E. BONTEMPI, C. ZOANI, L. E. DEPERO

**DETERMINAZIONE DI ACIDI CARBOSSILICI PERFLUORINATI IN CAMPIONI DI LATTE MATERNO ..... 105**

TANIA MARTELLINI, ALESSANDRA CINCINELLI, AURORA CASCONI, CRISTIANA GUERRANTI, CHIARA CLEMENTINI, MIGUEL MOTAS GUZMÀN, MARIA DOLORES PERÈZ CÀRCELES, SANDRA JIMÉNEZ REJÓN

**IL CHIMICO 2.0 IN UNA SOCIETÀ IN CAMBIAMENTO ..... 118**

BATTISTA NICOLI

**DETERMINATION OF ULTRA - TRACE TOTAL MERCURY IN BOTTLED WATERS PRODUCED IN CALABRIA (SOUTHERN ITALY)..... 176**

MASSIMILIANO VARDÈ, FRANCO COFONE, ALESSANDRO SERVIDIO, ANNALISA ROSSELLI, VALENTINO MANNARINO, MARIO DI TRAGLIA



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**QUANTIFICAZIONE DEGLI IDROCARBURI PESANTI NELLA MATRICE SUOLO: ESTENSIONE DEL CAMPO DI APPLICAZIONE MEDIANTE STUDIO INTER-LABORATORIALE DI UN METODO DI RIFERIMENTO..... 184**

MATTEO VITELLI, GABRIELLA PODDA, ANTONIETTA DE GREGORIO, LUISA COLZANI, PATRIZIA VANNINI, MAURO PROSERPIO

**SESSIONE B: Metodologie, modelli e indicatori per la valutazione dell'impatto ambientale e della sostenibilità (I parte)**

**STRUMENTI DI VALUTAZIONE IMPATTO AMBIENTALE DI NANOMATERIALI ..... 12**

GRAZIA BARBERIO, CLAUDIA BRUNORI, ROBERTO MORABITO

**VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE DA PIOMBO IN CINA MEDIANTE L'APPLICAZIONE DEL MODELLO DI ESPOSIZIONE MERLIN-EXPO (4FUN PROJECT) ..... 55**

PEIZHONG LI, ELISA GIUBILATO, ANDREA CRITTO, CHUNYE LIN, HONGGUANG CHENG, ANTONIO MARCOMINI, XIAOLI DUAN

**IMPACT ASSESSMENT OF PM<sub>10</sub> CEMENT PLANT EMISSIONS ON URBAN AIR QUALITY BY SCIPUFF DISPERSION MODEL ..... 96**

VINCENZO LEONE, PASQUALE IOVINO, GUIDO CERVONE

**MODELLI *IN SILICO* AD USO REGOLATORIO: I PRINCIPI, LA REALTÀ, GLI SVILUPPI ..... 122**

ESTER PAPA, PAOLA GRAMATICA

**IDENTIFICATION OF POTENTIAL ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS PHARMACEUTICALS BY QSAR MODELING..... 149**

ALESSANDRO SANGION, STEFANO CASSANI, ESTER PAPA, PAOLA GRAMATICA

**MODELLIZZAZIONE DELLE REAZIONI FOTOCHIMICHE NELLE ACQUE SUPERFICIALI: TRASFORMAZIONE DEGLI INQUINANTI E MAPPATURA DELLA FOTOREATTIVITÀ DEGLI AMBIENTI ACQUATICI..... 182**

DAVIDE VIONE, MARCO MINELLA, ELISA DE LAURENTIIS, CLAUDIO MINERO

**SESSIONE B: Metodologie, modelli e indicatori per la valutazione dell'impatto ambientale e della sostenibilità (II parte)**

**LA SPERIMENTAZIONE DELLA METODOLOGIA PEF (PRODUCT ENVIRONMENTAL FOOTPRINT) PER VALORIZZARE LA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE ..... 2**

STEFANO ALINI, ACCORINITI PASQUALE, IRMA CAVALLOTTI, EDOARDO BOLLATI, MARTA FERRERI, FILIPPO SERVALLI

**EVALUATION BY MEANS OF EMERGY ACCOUNTING OF FIRST, SECOND AND THIRD GENERATION BIOFUELS..... 14**

SIMONE BASTIANONI, FABRIZIO SALADINI, NICOLETTA PATRIZI, VALENTINA NICCOLUCCI

**QSAR MODELING AND FURTHER PRIORITY SETTING OF PERSONAL CARE PRODUCTS ..... 42**

STEFANO CASSANI, ALESSANDRO SANGION, FRANCOIS MARZETTA, PAOLA GRAMATICA



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

<b>ANALISI DEL CICLO DI VITA APPLICATO ALLA PRODUZIONE DI ANIDRIDE MALEICA MEDIANTE VIE ALTERNATIVE DI SINTESI INDUSTRIALE .....</b>	<b>48</b>
DANIELE CESPI, FABRIZIO PASSARINI, ESMERALDA NERI, SILVIA SALCICCIA, IVANO VASSURA, CORTELLI CARLOTTA, LUCIANI SILVIA, FABRIZIO CAVANI	
<b>IL TESORO DEI SOTTOPRODOTTI DI REAZIONE: DALLA 2-MONOCLOORIDRINA AGLI ADDITIVI PER BENZINE .....</b>	<b>57</b>
RAFFAELE CUCCINIELLO, ANTONIO PROTO, MARIA RICCIARDI, CONCETTA PIRONTI, ORIANA MOTTA	
<b>STUDIO SULL'EVOLUZIONE TEMPORALE DEGLI IMPATTI DI UN IMPIANTO DI TRATTAMENTO DI RIFIUTI ORGANICI MEDIANTE METODOLOGIA LCA .....</b>	<b>116</b>
ESMERALDA NERI, FABRIZIO PASSARINI, DANIELE CESPI, FEDERICA ZOFFOLI, SILVIA SALCICCIA, IVANO VASSURA	
<b>LA COMBINAZIONE DI INDICATORI INPUT-STATE-OUTPUT PER VALUTARE E CLASSIFICARE LA SOSTENIBILITÀ DELLE NAZIONI .....</b>	<b>134</b>
FEDERICO M. PULSELLI, LUCA COSCIEME, SERENA MANCINI, NADIA MARCHETTINI	
<b>LCA OF MICROWAVES ABSORBERS OBTAINED FROM COPPER SLAGS .....</b>	<b>186</b>
ELISABETTA ZERAZION, SARA MOHADDES, CONSUELO MUGONI, PAOLO NERI, MARTINA PINI, CRISTINA SILIGARDI, ANNA MARIA FERRARI	



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Mercoledì 17 giugno**

### **SESSIONE A: Caratterizzazione e valutazione di fenomeni di contaminazione ambientale: ARIA (I parte)**

#### **HOURLY CHEMICAL COMPOSITION OF AEROSOL IN THE INDUSTRIAL AREA OF TARANTO (ITALY) ..... 59**

GIANLUIGI DE GENNARO, ALESSIA DI GILIO, PAOLO DAMBRUOSO, ANNAMARIA DE MARINIS LOIOTILE, PASQUALE GIUNGATO, MARCELLA PLACENTINO, STEFANIA PETRACONE, FRANCO LUCARELLI, GIULIA CALZOLAI, SILVIA NAVA, ROBERTO GIUA, GIORGIO ASSENNATO

#### **CARBONACEOUS PARTICLES IN AN INDUSTRIAL SITE OF SOUTH ITALY: OC, EC AND SINGLE PARTICLE ANALYSIS ..... 81**

ALESSANDRA GENGA, ROBERTO GIUA, COSIMINO MALITESTA, ALESSANDRA NOCIONI, MARIA SICILIANO, TIZIANA SICILIANO

#### **TROPOSPHERIC OXIDATIVE DEGRADATION OF ANTHRACENE WITH NO<sub>3</sub>. THEORETICAL STUDY ..... 100**

ANDREA MARANZANA, GLAUCO TONACHINI

#### **SORGENTI DI INQUINAMENTO ATMOSFERICO, TRACCIANTI DI SORGENTE E MODELLI RECETTORE: PROGRESSI NELL'ARMONIZZAZIONE DEGLI STUDI DI SOURCE APPORTIONMENT ..... 126**

M.G. PERRONE, E. BOLZACCHINI, L. FERRERO, G. SANGIORGI, C.A. BELIS

### **SESSIONE B: Sviluppo e valutazione di materiali e metodi di conservazione dei beni culturali**

#### **SEDIMENTATION KINETICS OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES (TiO<sub>2</sub>) AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN ARTIFICIAL FRESHWATER BY CENTRIFUGAL SEPARATION ANALYSIS (CSA) LUMISIZER 651 ..... 24**

ANDREA BRUNELLI, ALEX ZABEO, ELENA SEMENZIN, DANAIL HRISTOZOV, ANTONIO MARCOMINI

#### **APPLICAZIONE IN CAMPO "HERITAGE CLIMATOLOGY" DELLE MISURE SPERIMENTALI DI DELIQUESCENZA E CRISTALLIZZAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO: IL CASO DI MILANO ..... 39**

MARCO CASATI, GRAZIA ROVELLI, LUCA D'ANGELO, CRISTIANA RIZZI, GIORGIA SANGIORGI, GRAZIA PERRONE, EZIO BOLZACCHINI, LUCA FERRERO

#### **LA CONSERVAZIONE DI SUPERFICI LAPIDEE ATTRAVERSO L'APPLICAZIONE DI TRATTAMENTI FOTOCATALITICI A BASE DI NANOPARTICELLE DI TiO<sub>2</sub> ..... 85**

FRANCESCA GHERARDI, ANNALISA COLOMBO, SARA GOIDANICH, LUCIA TONIOLO

#### **NANOPARTICELLE INORGANICHE E NANOCOMPOSITI PER IL RESTAURO DELLE OPERE D'ARTE ..... 87**

RODORICO GIORGI

#### **ASSESSING RISKS OF NANO-ENABLED PRODUCTS USED IN RESTORATION OF WORKS OF ART ..... 158**

ELENA SEMENZIN, CHENGFANG PANG, ANDREA BRUNELLI, DANAIL HRISTOZOV, TERESA BALBI, LAURA CANESI, DAVID CHELAZZI, ANTONIO MARCOMINI





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**SESSIONE A: Caratterizzazione e valutazione di fenomeni di contaminazione ambientale: aria (II parte)**

**ASPETTI CRITICI E PROGRESSI NELLA DETERMINAZIONE ANALITICA DELL'IMPATTO ODORIGENO..... 13**

PIERLUIGI BARBIERI, PAOLO POSOCCO, ARIANNA TOLLOI, SARA CARMELA BRIGUGLIO, SABINA LICEN, GIANPIERO BARBIERI, SERGIO COZZUTTO, ANNA FABBRIS

**VALUTAZIONE DELLA MOLESTIA OLFATTIVA NELLA CITTÀ DI TARANTO: APPLICAZIONE DI UN SISTEMA AUTOMATICO DA REMOTO E OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO PER L'INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI..... 22**

M. BRATTOLI, A. MAZZONE, G. DE GENNARO, R. GIUA, G. ASSENNATO, L. DE GENNARO

**AEROSOL AND BLACK CARBON ALONG VERTICAL PROFILES IN THE ARCTIC (NY-ÅLESUND, SVALBARD): IMPLICATIONS FOR CLIMATE CHANGE ..... 79**

L. FERRERO, D. CAPPELLETTI, B. MORONI, G. SANGIORGI, M.G. PERRONE, M. Busetto, C. LANCONELLI, M. MAZZOLA, A. LUPI, A. VIOLA, S. BECAGLI, R. TRAVERSI, D. FROSINI, G. MOČNIK, V. VITALE, R. UDISTI, E. BOLZACCHINI

**BIOLOGICAL EFFECTS OF ULTRAFINE PARTICLES FROM EMISSION SOURCES: DIESEL AND BIOMASS COMBUSTION.. 88**

GUALTIERI M., LONGHIN E., HUGONY F., CAPASSO L., ROBERTO R., BENGALLI R., MAGGIONI A., CASADEI S., PROVERBIO M.C., BATTAGLIA C., CAMATINI M.

**STUDIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA ALL'INTERNO DI UN EDIFICIO SCOLASTICO NEL QUARTIERE TAMBURI A TARANTO ..... 108**

ANNALISA MARZOCCA, GENOVEFFA FARELLA, PAOLO ROSARIO DAMBRUOSO, ALESSIA DI GILIO, MARIA TUTINO, ROBERTO GIUA, GIORGIO ASSENNATO, GIANLUIGI DE GENNARO

**DETERMINAZIONE SIMULTANEA DEGLI NO<sub>x</sub> IN ATMOSFERA MEDIANTE L'IMPIEGO DI UN NUOVO SUBSTRATO PER IL CAMPIONAMENTO ATTIVO..... 132**

ANTONIO PROTO, RAFFAELE CUCCINIELLO, FEDERICO ROSSI, CONCETTA PIRONTI, ORIANA MOTTA

**SESSIONE B: Caratterizzazione e valutazione di fenomeni di contaminazione ambientale: acqua e biota**

**RITMARE: AN INTEGRATED PROJECT FOR MULTIDISCIPLINARY STUDIES OF CONTAMINATED MARINE ECOSYSTEMS ..... 35**

NICOLA CARDELLICCHIO, LUCIA SPADA

**UN APPROCCIO INTEGRATO PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MICROPLASTICHE IN AMBIENTI MARINI COSTIERI .... 102**

DAVIDE MARCHETTO, AURELIO LATELLA, DAVIDE VALLOTTO, GIULIO POJANA

**VARIAZIONI STAGIONALI E DI LUNGO TERMINE DELLA FOTOCHIMICA DI ACQUE SUPERFICIALI LACUSTRI ..... 110**

MARCO MINELLA, DAVIDE VIONE, ELISA DE LAURENTIIS, CLAUDIO MINERO



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**RIMOZIONE DEL GLIFOSATO DA MATRICI ACQUOSE MEDIANTE MATERIALI MESOPOROSI FUNZIONALIZZATI  
CONTENENTI MAGNETITE ..... 139**

LUCA RIVOIRA, GIADA CALÌ, SONIA FIORILLI, BARBARA ONIDA, MARIA CONCETTA BRUZZONITI

**DETERMINATION OF TRICHLOROETHYLENE DIFFUSION MATRIX IN WATER AND MICELLAR SOLUTIONS..... 146**

FEDERICO ROSSI, RAFFAELE CUCCINIELLO, ADRIANO INTISO, ORIANA MOTTA, NADIA MARCHETTINI, ANTONIO PROTO

**UV DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN WATER..... 155**

MICHELA SARACINO, SILVIA MONTANARI, MASSIMO L. CAPOBIANCO, M. LUISA NAVACCHIA, ALBERTO ZANELLI



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## ***Giovedì 18 giugno***

ABC >>> EXPO

**TRA CHIMICA E ARCHEOLOGIA: CIBI PER IL CORPO, NUTRIMENTI PER L'ANIMA..... 136**

ERIKA RIBECHINI

**MOLECOLE IN CUCINA ..... 145**

DANIELA ROMANAZZO, GIOVANNI FARES, VANESSA BIAGIOTTI



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**SESSIONE POSTER**

<b>INVESTIGATION ON CORROSION MORPHOLOGY AND PRODUCTS OF TIN AMALGAM MIRRORS.....</b>	<b>6</b>
E. ARIZIO, E.F. ORSEGA	
<b>POLVERI RESPIRABILI E POLVERI INALABILI IN UNA SEGHERIA .....</b>	<b>8</b>
PASQUALE AVINO, PIETRO PANDOLFI, MAURIZIO MANIGRASSO	
<b>THE MAINTENANCE OF THE SURFACES OF THE BUILT HERITAGE IN RELATION TO THE CLIMATE CHANGES IN THE VENETIAN AREA.....</b>	<b>10</b>
ELEONORA BALLIANA, LAURA FALCHI, MARTINA ZUENA, FRANCESCA CATERINA IZZO, ELISABETTA ZENDRI	
<b>ELECTRO-ANALYTICAL DETERMINATION OF ACETAMINOPHEN BY GLASSY CARBON ELECTRODE (GCE) AFTER ANODIC ACTIVATION.....</b>	<b>16</b>
E. CHIAVAZZA, S. BERTO, A. GIACOMINO, M. MALANDRINO, C. BAROLO, E. PRENESTI, D. VIONE, O. ABOLLINO	
<b>REALIZZAZIONE DI NUOVI COMPOSITI SOSTENIBILI, SOSTITUENDO LE MATERIE PRIME UTILIZZATE CON MATERIALI DI SCARTO.....</b>	<b>20</b>
BUGIOLACCHIO A., BERTINI S., PIANESI M. S., PATRIGNANI E., ZEPPONI C., MARCANTONI E. BRISOTTO M., BONTEMPI E.	
<b>DEVELOPMENT OF CHEMICAL METHODS FOR TREATMENT AND RECOVERY OF WASTE GLASSES .....</b>	<b>26</b>
ELENA BURSI, LUISA BARBIERI, MARIA RITA CRAMAROSSA, LAURA FERRONI, LUCA FORTI, ISABELLA LANCELLOTTI, CHIARA PONZONI, IVANO VASSURA	
<b>PCBS BIOACCUMULATION IN SOME EDIBLE MARINE ORGANISMS FROM THE MAR PICCOLO OF TARANTO.....</b>	<b>28</b>
CRISTINA ANNICCHIARICO, NICOLA CARDELLICCHIO, MARIA CALÒ, ANTONELLA DI LEO, SANTINA GIANDOMENICO, LUCIA SPADA	
<b>ADVANCED SOLID STATE NMR TECHNIQUES FOR THE CHARACTERIZATION OF A WATERLOGGED WOOD.....</b>	<b>31</b>
EUGENIO CAPONETTI, FRANCESCO ARMETTA, STELLA BASTONE, DELIA CHILLURA MARTINO, DONATELLA CAPITANI, ALBERTO SPINELLA	
<b>ADATTAMENTO DI <i>RHODOBACTER SPHAEROIDES</i> ALLA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE DA METALLI PESANTI .....</b>	<b>37</b>
FRANCESCO CARDELLICCHIO	
<b>DIPINTI SOTTOPOSTI A FODERATURA: LO STATO DI CONSERVAZIONE .....</b>	<b>41</b>
ANTONELLA CASOLI, CLELIA ISCA	
<b>PBT ASSESSMENT OF PERSONAL CARE PRODUCTS .....</b>	<b>44</b>
STEFANO CASSANI, ALESSANDRO SANGION, FRANCOIS MARZETTA, PAOLA GRAMATICA	
<b>IL RISCHIO CHIMICO NEL REGOLAMENTO REACH .....</b>	<b>46</b>
STEFANO CASTELLI, FRANCESCA CARFÌ, ROBERTO CARLETTI, SABRINA MORO IACOPINI	
<b>THE STOCKHOLM CONVENTION: TRENDS OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS) IN ANTARCTICA .....</b>	<b>52</b>
ALESSANDRA CINCINELLI, TANIA MARTELLINI	



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

<b>VALUTAZIONE DELL'IMPATTO AMBIENTALE SULLA QUALITÀ DELL'ARIA DI UNA DISCARICA NEL TERRITORIO DI TARANTO: PRIMI RISULTATI DELLE SIMULAZIONI MODELLISTICHE .....</b>	<b>61</b>
S. DI SABATINO, RICCARDO BUCCOLIERI, PASQUALE GIUNGATO, A. DEMARINIS LIOTILE, FRANCESCO LASIGNA, LUCREZIA DE GENNARO, GIANLUIGI DE GENNARO	
<b>PROPRIETÀ DI AUTOPULIZIA DI RASANTI CEMENTIZI ADDITIVATI CON FERRITI.....</b>	<b>63</b>
TIZIANA DE MARCO, LUCA BOTTALICO, VERONICA CARRARA, ISABELLA NATALI SORA	
<b>PY-GC/MS APPLIED TO THE ANALYSIS OF SYNTHETIC ORGANIC PIGMENTS: CHARACTERIZATION AND IDENTIFICATION IN PAINT SAMPLES.....</b>	<b>67</b>
ILARIA DEGANO, ELISA GHELARDI, MARIA PERLA COLOMBINI, JOY MAZUREK, MICHAEL SCHILLING, TOM LEARNER	
<b>MOBILIZATION OF PCBS AND HEAVY METALS FROM CONTAMINATED MARINE SEDIMENTS OF THE MAR PICCOLO IN TARANTO DURING SIMULATED RESUSPENSION EXPERIMENT .....</b>	<b>71</b>
ANTONELLA DI LEO, CRISTINA ANNICCHIARICO, NICOLA CARDELLICCHIO, TAMARA CIBIC, CINZIA COMICI, SANTINA GIANDOMENICO, LUCIA SPADA	
<b>LA VALUTAZIONE SPERIMENTALE DELLA DURATA DI VITA UTILE DI PRODOTTI DI FINITURA FOTOCATALITICI .....</b>	<b>73</b>
G. ALAIMO, D. ENEA, T. DE MARCO, L. BOTTALICO	
<b>DICLOFENAC NELLE ACQUE: FOTOLISI E RIMOZIONE MEDIANTE PROCESSI DI ADSORBIMENTO.....</b>	<b>75</b>
CLAUDIA ESPOSITO, STEFANO SALVESTRINI, LEONE VINCENZO, PAOLA VANORE, SANTE CAPASSO, PASQUALE IOVINO	
<b>SINTESI E PROPRIETÀ LUMINESCENTI DI SCORPIONATO-COMPLESSI IMPIEGATI COME MARCATORI IN INTERVENTI DI RESTAURO .....</b>	<b>83</b>
GIULIA GHENO, RENZO GANZERLA, MARCO BORTOLUZZI, FRANCESCO ENRICH	
<b>STRATEGIE DI FITORISANAMENTO DI SITI CONTAMINATI DA SOLVENTI CLORURATI MEDIANTE L'IMPIEGO DELLA ZEA MAYS L.....</b>	<b>91</b>
ADRIANO INTISO EMANUELE MOCCIA, ANTONIO PROTO, PATRIZIA IANNECE, FEDERICO ROSSI, ANGELA CICATELLI, STEFANO CASTIGLIONE	
<b>GEMME E PERLE DEI RELIQUARI DELL'ABBAZIA DI NONANTOLA (MODENA): UNA INDAGINE DIAGNOSTICA MEDIANTE SPETTROSCOPIA RAMAN E MICROFOTOGRAFIA AD ELEVATA RISOLUZIONE.....</b>	<b>95</b>
AURELIO LATELLA, ALESSANDRA CIANCIOSI, DAVIDE MANZINI, DAVIDE VALLOTTO, DAVIDE MARCHETTO, SAURO GELICHI, GIULIO POJANA	
<b>UNA NUOVA TECNICA MICRO-INVASIVA PER L'IDENTIFICAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI NELLE OPERE POLICROME: IL MICRO-CAMPIONAMENTO CON MATRICE AG-GEL ASSOCIATO AD ANALISI SERS.....</b>	<b>98</b>
LIVIA LOMBARDI, MARCELLA GUISO, ARMANDODORIANO BIANCO	
<b>CARATTERIZZAZIONE DI RAE E METODI INNOVATIVI PER IL RECUPERO DI METALLI STRATEGICI.....</b>	<b>107</b>
MARTINOTTI VALTER, CICERI GIOVANNI, AMERICO RIGOLDI, CLAUDIA MARRAS, SERPE ANGELA	
<b>EFFETTO ANTIMICROBICO DELLA FASE GAS DI FORMULAZIONI CHIMICHE SUI RIFIUTI DOMESTICI.....</b>	<b>115</b>
ILARIA ZARRELLA, ANTONIO PROTO, RAFFAELE CUCCINIELLO, CONCETTA PIRONTI, ORIANA MOTTA	



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

<b>PARTICOLATO ATMOSFERICO E DEGRADO DEI MATERIALI: SVILUPPO DI UNA METODICA PER L'ANALISI SEM/EDS DI DEPOSITI ATMOSFERICI CAMPIONATI TRAMITE "DEPOSITION BOX" .....</b>	<b>120</b>
LARA NOBILI, ELENA BERNARDI, IVANO VASSURA, SIMONA RAFFO, MARCO CASATI, LUCA FERRERO, GIORGIA SANGIORGI, GRAZIA PERRONE, EZIO BOLZACCHINI	
<b>PREDICTION AND SCREENING OF FISH BIOTRANSFORMATION HALF-LIVES .....</b>	<b>124</b>
ESTER PAPA, LEON VAN DER WAL, JON ARNOT, ALESSANDRO SANGION, STEFANO CASSANI, PAOLA GRAMATICA	
<b>PM CHEMICAL COMPOSITION AND OXIDATIVE POTENTIAL AT A TRAFFIC SITE AND IN A LOW EMISSION ZONE IN MILAN .....</b>	<b>128</b>
M.G. PERRONE, J. ZHOU, M. MALANDRINO, C. RIZZI, G. SANGIORGI, L. FERRERO, J. DOMMEN, E. BOLZACCHINI	
<b>MONITORAGGIO ED ARRICCHIMENTO ISOTOPICO DELLA CO<sub>2</sub> IN ACQUE TERMALI. ....</b>	<b>130</b>
CONCETTA PIRONTI, RAFFAELE CUCCINIELLO, ANTONIO PROTO, FEDERICO ROSSI, ORIANA MOTTA	
<b>VALORIZZAZIONE DEI RESIDUI DEI VEICOLI A FINE VITA: DAL CAR-FLUFF AI CSS.....</b>	<b>137</b>
MARIKA RICCI, ALESSANDRO SANTINI, LUCIANO MORSELLI	
<b>CAMPAGNA DI MONITORAGGIO DEL BLACK CARBON DENTRO E FUORI LA ZTL DI MILANO TRAMITE MISURE CON ETALOMETRO AE31 .....</b>	<b>141</b>
C. RIZZI, M. CASATI, M.G. PERRONE, G. SANGIORGI, G. ROVELLI, L. D'ANGELO, L.FERRERO, E. BOLZACCHINI	
<b>MESOPOROUS MATERIALS FOR CONTROLLED RELEASE OF BIOCIDES .....</b>	<b>148</b>
MARIA LUISA SALADINO, PAOLA COLOMBA, VANESSA BERTOLINO, EUGENIO CAPONETTI	
<b>INTERSPECIES QAAR FOR PHARMACEUTICALS.....</b>	<b>151</b>
ALESSANDRO SANGION, STEFANO CASSANI, PAOLA GRAMATICA	
<b>PHARMACEUTICAL ECOTOXICITY: DATA CURATION AND QSAR MODELING .....</b>	<b>152</b>
ALESSANDRO SANGION, STEFANO CASSANI, PAOLA GRAMATICA	
<b>CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DELL'AEROSOL MARINO POLARE IN ESTATE (MARE GLACIALE ARTICO, CAMPAGNE OCEANOGRAFICHE AREX 2011-2012) .....</b>	<b>153</b>
G. SANGIORGI, M.G. PERRONE, L. FERRERO, G. ROVELLI, F. MARAZZI, A. MOLINELLI, M. CASATI, L. D'ANGELO, C. RIZZI, E. BOLZACCHINI, S. BECAGLI, R. TRAVERSI, R. UDISTI, W. WALCZOWSKI, T. ZIELINSKI	
<b>A NEW APPROACH FOR THE RECOVERY OF ORGANIC DYES USED IN TAPESTRIES.....</b>	<b>160</b>
ILARIA SERAFINI, MARCELLA GUISO, ARMANDODORIANO BIANCO	
<b>REMOVAL OF FLUOROQUINOLONE CONTAMINANTS FROM WATER BY ADSORPTION ON SEPIOLITE AND ITS PHOTO-INDUCED REGENERATION .....</b>	<b>168</b>
MICHELA STURINI, ANDREA SPELTINI, FEDERICA MARASCHI, SERENA TARANTINO, ANTONELLA PROFUMO	
<b>RICE HUSK BIOMASS FOR THE REMOVAL OF MARBOFLOXACIN AND ENROFLOXACIN FROM CONTAMINATED WATER .....</b>	<b>170</b>
MICHELA STURINI, FEDERICA MARASCHI, ELISA RIVAGLI, ANTONELLA PROFUMO, ANDREA SPELTINI	



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**STUDIO DEL DEGRADO FOTOCATALITICO DI CERE NATURALI MEDIANTE IMPIEGO DI  $\text{TiO}_2$  NANOMETRICO ..... 172**

GIULIA TORRIELLI, VALENTINA CARATTO, FEDERICO LOCARDI, ELISA SANGUINETI, LAURA GAGGERO, MAURIZIO FERRETTI

**MERCURY AT PICOMOLE L-1 (PM) LEVEL IN DRINKING WATER BY COLD VAPOR ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY (CV-AFS) ALONG FOUR PROVINCES IN SOUTHERN ITALY (CALABRIA). ..... 178**

MASSIMILIANO VARDÈ, ANNALISA ROSSELLI, ALESSANDRO SERVIDIO, FRANCO COFONE, VALENTINO MANNARINO, MARIO DI TRAGLIA

**EMISSION CHARACTERIZATION OF PELLET STOVES FUELED WITH DIFFERENT PELLET QUALITY CLASSES ..... 180**

IVANO VASSURA, ELISA VENTURINI, FRANCESCA AGOSTINI, ANDREA PIZZI, GIUSEPPE TOSCANO, ELENA BERNARDI, FABRIZIO PASSARINI



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Capacità di Neutralizzazione Acida (ANC) proprietà intrinseca dei rifiuti**

Dott. Luigi Filini<sup>1</sup> [lwfilini@alice.it](mailto:lwfilini@alice.it), Dott. Luca Aldegheri<sup>2</sup> [aldegheri.luca@gmail.com](mailto:aldegheri.luca@gmail.com), Dott. Michele Bellandi<sup>3</sup> [tecnico@progecoambiente.it](mailto:tecnico@progecoambiente.it)

<sup>1</sup> Esperto Ambientale

<sup>2</sup> Geambiente S.r.l.

<sup>3</sup> Progeco Ambiente S.p.A.

**Abstract**

Il principale obiettivo della normativa comunitaria sulle discariche è rappresentato dallo smaltimento in condizioni di sicurezza nel lungo periodo dei rifiuti, al fine di evitare l'insorgere di fenomeni che ne modifichino le caratteristiche una volta messi a dimora con il conseguente rischio di rilascio di inquinanti nel percolato. Con una specifica norma tecnica (dec. CE/2003/33), la comunità europea oltre a fissare i criteri per l'ammissibilità dei rifiuti nelle diverse tipologie di discariche (inerti, non pericolosi, pericolosi, ecc.), ha individuato alcuni parametri fondamentali per conseguire le informazioni di base sulla natura dei rifiuti. In particolare l'ANC viene individuato come parametro da valutare al fine di consentire il conferimento di alcune tipologie di rifiuti pericolosi (stabili e non reattivi) nelle discariche per rifiuti non pericolosi.

Più in generale l'ANC rappresenta un parametro fondamentale al fine di migliorare le conoscenze sul comportamento dei rifiuti in una discarica, in quanto fornisce sia informazioni sul comportamento del singolo rifiuto che le previsioni sulle possibili interazioni fra i rifiuti messi a dimora nel corpo discarica.

Tale parametro è peculiare per ciascun rifiuto, in quanto intimamente dipendente dalla composizione chimica e strutturale delle fasi solide.

Dati di letteratura indicano come la capacità di neutralizzazione acida (ANC) sia in grado di fornire indicazioni sulla stabilità nel tempo dei rifiuti, simulando l'aggressione degli agenti naturali a cui la matrice è sottoposta.

Nonostante la normativa italiana (DM 27/09/2010) non abbia ancora recepito, fra i criteri per l'ammissibilità dei rifiuti in discarica, la valutazione dell'ANC, sono ad oggi in corso istruttorie di riesame delle autorizzazioni all'esercizio rilasciate dall'organo competente (Regione Veneto) ad alcune discariche per rifiuti non pericolosi che ammettono rifiuti pericolosi stabili e non reattivi, con lo scopo di individuare i criteri specifici a cui assoggettare il conferimento di questi ultimi in tali impianti. Nell'ambito di tali procedimenti sono stati avviati specifici protocolli sperimentali basati sulla valutazione dell'ANC (applicando la norma analitica CEN/TS 14429) e sulla determinazione dell'alcalinità lisciviabile e residuale a diversi pH dei rifiuti al fine di valutarne il comportamento nel lungo periodo.

L'elaborazione dei dati sperimentali dell'ANC, messa a confronto con i dati di alcalinità del percolato, ha permesso di evidenziare che la maggior parte dei rifiuti esaminati presenta una notevole capacità tampone nel tempo e quindi una buona capacità di stabilizzazione del pH del percolato di discarica in un intervallo prossimo alla neutralità ( $7 < \text{pH} < 8$ ), elemento fondamentale per favorire condizioni di minimo rilascio.

A conferma di questi risultati, lo studio del pH nel processo di lisciviazione ha evidenziato come la maggior parte dei rifiuti esaminati esibisca una diminuzione esigua del pH nel corso del processo di percolazione. Questo comportamento è indice di una stabilità del corpo discarica per tempi estremamente lunghi (migliaia di anni).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **La Sperimentazione della Metodologia PEF (Product Environmental Footprint) per Valorizzare la Sostenibilità Ambientale**

*Stefano Alini<sup>1</sup> [stefano.alini@radicigroup.com](mailto:stefano.alini@radicigroup.com), Accoriniti Pasquale<sup>1</sup>, Irma Cavallotti<sup>2</sup>, Edoardo Bollati<sup>2</sup>, Marta Ferreri<sup>2</sup>, Filippo Servalli<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Radici Chimica S.p.A.; <sup>2</sup>ICA s.r.l.; <sup>3</sup>Radici Partecipazioni*

### **1. Introduzione**

Il programma di Sostenibilità "Operation Twenty4" di Radici Group prevede la riduzione del 20% delle emissioni di gas ad effetto serra, la riduzione del 20% dei consumi energetici, l'aumento del 20% di energia prodotta da fonti rinnovabili e l'aumento del 20% di materiale riciclato.

Nell'ambito di questo progetto è stato effettuato uno studio di Life Cycle Assessment (LCA) per avere un'indicazione precisa dell'impatto ambientale generato dalle proprie attività produttive; nel seguito l'azienda ha effettuato uno studio OEF/PEF avente lo scopo di unificare e completare i risultati dello studio LCA relativo alla produzione dello stabilimento di Radici Chimica Novara per l'anno 2011, secondo la procedura indicata dalla Commissione Europea nell'Organization Environmental Footprint Guide. I risultati dell'anno 2011 sono stati presi come punto di riferimento per valutare gli effetti degli interventi impiantistici realizzati negli anni successivi

Il presente studio si pone come obiettivo quello di valutare, tramite uno studio OEF/PEF, i progressi raggiunti dall'azienda dal punto di vista ambientale, alla luce degli interventi effettuati.

### **2. Relazione**

Scopo del presente studio è stato quello di valutare gli effetti, in termini di impatto ambientale, dovuti ai seguenti interventi realizzati dall'azienda nel corso degli anni 2012 e 2013:

- 1) Installazione di un nuovo sistema di abbattimento catalitico EnviNO<sub>x</sub>, in grado di abbattere oltre agli NO<sub>x</sub> anche il protossido di azoto N<sub>2</sub>O, per il trattamento delle emissioni derivanti dal processo di produzione dell'acido nitrico, in sostituzione del precedente sistema di abbattimento DeNO<sub>x</sub>, efficace sui soli NO<sub>x</sub>.
- 2) Interventi migliorativi a livello di processo di produzione dell'acido adipico, volti a migliorare l'affidabilità del sistema di abbattimento del protossido di azoto.

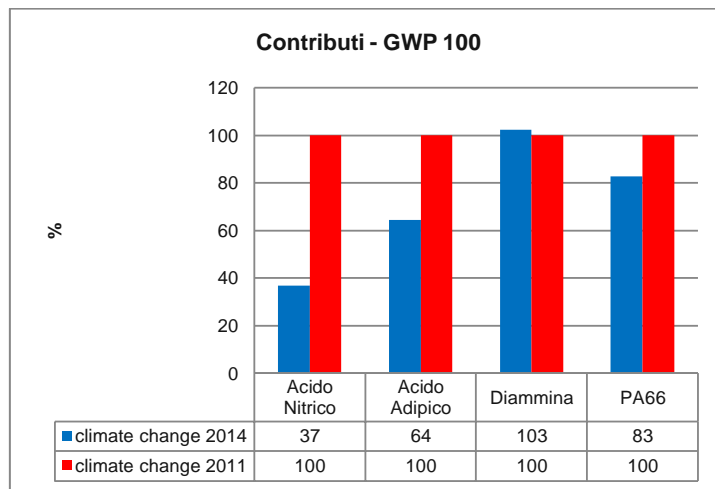
#### *2.1 Metodologia e valutazione dei dati*

L'analisi LCA per i vari sottosistemi in cui è stato suddiviso lo stabilimento, è stata sviluppata utilizzando dati desunti dagli effettivi consumi energetici e dagli acquisti di materie prime fino ad arrivare alla quantità reale del prodotto finito. Pertanto i dati relativi ai processi direttamente controllati da Radici e anche quelli relativi ai processi maggiormente significativi localizzati a monte dei cancelli dell'azienda, sono dati primari. Sono inoltre state utilizzate le versioni più aggiornate delle banche dati disponibili in commercio quale ulteriore strumento di supporto; in particolare i processi da esse selezionati sono rappresentativi della situazione italiana e dell'Europa Centrale. Da una prima analisi e sulla base della classificazione proposta nelle linee Guida di riferimento risulta pertanto che il livello di qualità complessivo dei dati utilizzati è molto buono. Per ciascuno degli indicatori di impatto calcolati è stata effettuata l'analisi di incertezza tramite l'analisi Montecarlo.

La figura 1 riporta il confronto per la categoria di impatto Cambiamenti Climatici (GWP<sub>100</sub>) evidenziando un significativo miglioramento associato alle produzioni di acido nitrico e adipico che determinano un miglioramento anche sulle emissioni associate alla produzione di poliammide 66.

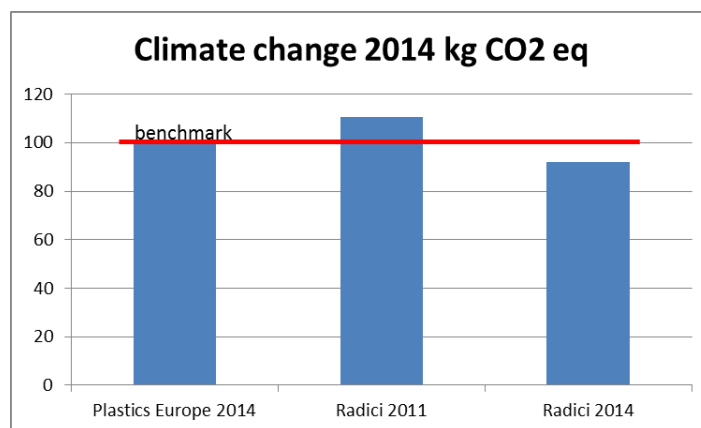


**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1 – Confronto Climate Change  $GWP_{100}$  2014-2011**

La figura 2 evidenzia invece come gli interventi impiantistici effettuati hanno consentito allo stabilimento di Novara di recuperare il gap rispetto al benchmark pubblicato da PlasticEurope [1] nel 2014



**Fig. 2 – Confronto Climate Change  $GWP_{100}$  PA66**

### 3. Conclusioni

- Le modifiche impiantistiche realizzate hanno consentito la riduzione dell'impatto ambientale previste in fase di progettazione.
- L'utilizzo della metodologia PEF ha consentito di monitorare **tutte le matrici ambientali** e anche gli aspetti legati alla **tossicità umana** del prodotto.
- L'analisi LCA con approccio PEF si è rivelato utile per individuare altre possibili aree di miglioramento all'interno dello stabilimento ed è quindi un ottimo strumento di **supporto alle decisioni**.

### Bibliografia

[1] Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers Polyamide 6.6 (PA6.6); PlasticsEurope; February 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Caratterizzazione mediante XRF portatile degli specchi dell'Aula Magna di Ca' Dolfin a Venezia**

*E. Arizio<sup>1</sup> [elenaarizio@virgilio.it](mailto:elenaarizio@virgilio.it), A. Agostino<sup>2</sup>, E.F. Orsega<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Dip. di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Venice, Italy*

*<sup>2</sup>Sperimentale del Vetro di Murano, Venice, Italy*

### **1. Introduzione**

In questo studio sono stati analizzati, mediante Spettroscopia di Fluorescenza a raggi X (XRF) portatile, i vetri dei 452 specchi che formano le 10 grandi specchiere dell'Aula Magna di Ca' Dolfin, un importante palazzo veneziano del XVII secolo, durante i lavori di restauro dello stesso.

Gli specchi hanno sostituito 7 tele del Tiepolo, vendute nel 1876 per finanziare il restauro del palazzo, in stato di abbandono [1]. A seguito di numerosi passaggi di proprietà del palazzo e di conseguenti altrettanti restauri, gli specchi sono stati parzialmente sostituiti e restaurati [2]. Non è però possibile distinguere mediante la sola ispezione visiva quali di questi specchi siano antichi e quali siano invece più recenti e "antichizzati" con particolari tecniche che simulano il tipico degrado degli specchi antichi.

Specchi antichi e moderni "finto antico" si distinguono per la diversità della composizione del vetro e dello strato riflettente [3]. Durante il XIX e il XX secolo infatti le tecniche di produzione del vetro hanno visto un notevole sviluppo, passando dalla una manifattura artigianale a quella industriale, con il progressivo utilizzo di materie prime sempre più pure. Per quanto riguarda invece lo strato riflettente, dal XVI secolo alla fine del XIX secolo venne usato l'amalgama di stagno, sostituito da uno strato di argento dall'inizio del XX secolo. Per dare l'effetto antico lo strato di argento viene poi degradato parzialmente con del solfuro di potassio, che scurisce a zone *random* la superficie riflettente dello specchio [4].

### **2. Materiali e Metodi**

Le analisi del vetro di ogni specchio sono state condotte mediante un XRF portatile Thermo Niton XL3T GOLDD. Si tratta di una tecnica di indagine elementare e non invasiva, rapida e facilmente utilizzabile in un cantiere di restauro come quello descritto. L'analisi mediante XRF portatile in atmosfera non permette però la determinazione degli elementi leggeri come il sodio, il magnesio, il boro e l'ossigeno, spesso largamente presenti nei vetri.

Per questo motivo l'analisi statistica mediante l'Analisi delle Componenti Principali (PCA) è stata effettuata utilizzando come variabili non tanto gli elementi maggiormente presenti nel vetro, quanto piuttosto elementi minori o in tracce, riconducibili a diversi tipi di manifattura.

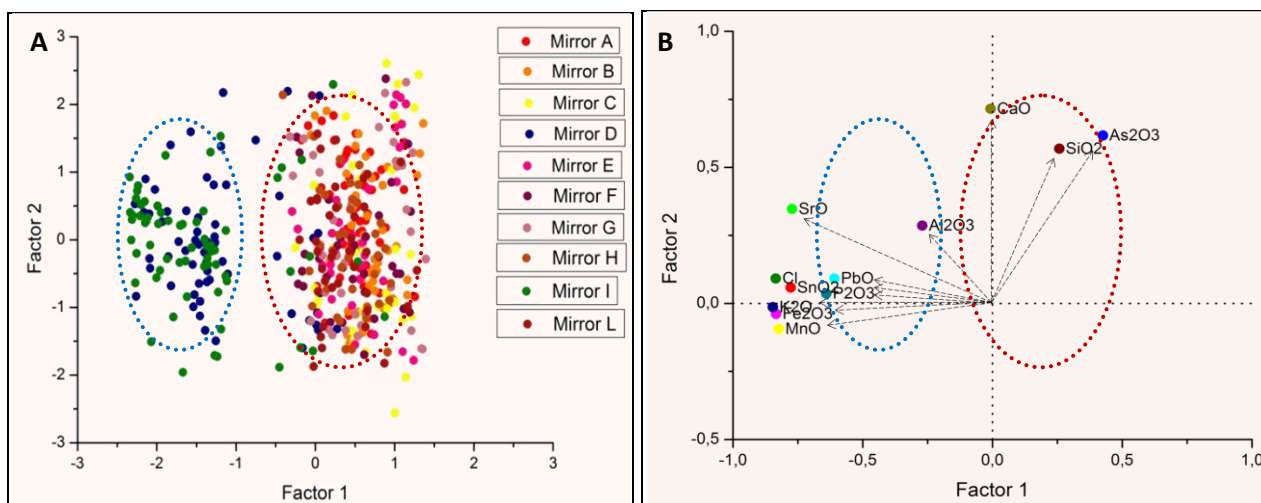
### **3. Discussione e Risultati**

L'analisi statistica PCA è stata effettuata utilizzando come variabili i seguenti elementi: silicio, calcio, alluminio, potassio, stagno, piombo, stronzio, ferro, manganese, arsenico e cloro, espressi come ossidi.

Il grafico in Figura 2A è lo Score plot della PCA effettuata sulla base degli elementi prima elencati. E' possibile notare la presenza di diversi *clusters*, contrassegnati da ellissi di diversi colori. Il primo gruppo, in blu, con valori negativi per la prima Componente Principale è formato da quasi tutti i campioni degli specchi D e I. L'altro gruppo, in rosso, con valori positivi per la prima Componente Principale, è formato da tutti i campioni degli specchi A, B, C, E, F, G, H, e L e da alcuni campioni degli specchi D e I. Dal *loading plot* della PCA si evince che le variabili che maggiormente permettono la differenziazione dei due gruppi sono MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl, K<sub>2</sub>O, SrO, SnO e As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che mostrano valori di loading fortemente positivi e negativi per la prima componente principale.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 2** – Analisi delle Componenti Principali: Score plot (A), Loading plot (B).

Il ferro è di solito un'impurità delle sabbie utilizzate per il vetro [5]. Il cloro e il potassio possono invece provenire dall'uso di fondenti impuri a base di ceneri lavate di piante o a base di soda Le Blanc [6], impiegata fino alla metà del XIX secolo. Il manganese era invece utilizzato come decolorante fino all'inizio del XX secolo, prima dell'uso dell'arsenico [5].

E' quindi ipotizzabile che la suddivisione nei due gruppi corrisponda a due diverse tecniche di produzione, corrispondenti a diversi periodi. Gli specchi del primo gruppo D e I sono probabilmente più antichi di quelli dell'altro gruppo, che sono stati fabbricati con materie prime molto più pure e che sono decolorati con arsenico o che non necessitano di decolorazione.

### 3. Conclusioni

L'analisi XRF non invasiva ha fornito la caratterizzazione *in situ* del vetro di ognuno degli specchi della sala, permettendo così la distinzione dei vetri appartenenti a epoche e a manifatture di diverso tipo, e una loro datazione di massima senza il prelievo di campioni e senza lo smontaggio delle cornici. Un'ulteriore analisi statistica all'interno dei due gruppi evidenziati ha messo in luce la probabile suddivisione in altri sottogruppi dovuti a differenti manifatture o interventi di restauro.

### Bibliografia

- [1] Relazione dell'Ing. **Rusconi** del 15 dicembre 1959 sulla situazione dei lavori dell'Aula Magna.
- [2] Lettera di **SALIR** alla Soprintendenza ai Monumenti del 1 giugno 1959 [prot. 2970 del 3.06.1959] con oggetto "Specchi per il salone di Ca' Dolfin. Nuova Aula Magna di Ca' Foscari".
- [3] **E. Arizio, E. F. Orsega, R. Falcone, G. Sommariva, M. Vallotto, S. Barberini, M. Preo**, "Specchi dal XVII secolo ai giorni nostri: studio chimico fisico preliminare su vetri, strati riflettenti e loro degrado", Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro 43, 2 pagg. 32-40, 2013.
- [4] **E. Arizio, E. F. Orsega, G. Sommariva, R. Falcone**, "Distressed look mirrors: investigation by SEM-EDS and EPMA-WDS mapping on antiquing methods", Sciences at Ca' Foscari, 1, pagg. 3-8, 2012.
- [5] **Koen H. A. Janssens**, Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, John Wiley & Sons, 2013.
- [6] **Chopin M.H.**, "Évolution des alcalins dans les mélanges vitrifiables depuis le 18ème siècle", Verre, 9, (6), pagg. 38-45 2004.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Investigation on corrosion morphology and products of tin amalgam mirrors**

*E. Arizio<sup>1</sup> [elenaarizio@virgilio.it](mailto:elenaarizio@virgilio.it), E.F. Orsega<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Dip. di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Venice, Italy*

#### **1. Introduction**

Previous studies carried out on ancient amalgam mirrors proved that the reflective layer of tin amalgam mirrors is constituted by two different phases: a solid one, composed by about 20% wt. mercury and 80% tin, and a liquid phase composed by about 95-100% wt. mercury and 0-5% tin. The amalgam degradation causes mercury evaporation and formation of tin monoxide (SnO, romarkite) and dioxide (SnO<sub>2</sub>, cassiterite) [1-3].

Several authors studied the degradation compounds of the amalgam layer on the back side of ancient mirrors [4, 5]. But only a very recent study based the investigation on the observation of the amalgam side in contact with the glass (reflective surface) [6]. It evidenced that the amalgam alteration products grow to form concentric rings. Similar alteration patterns were found in some archaeological high tin bronze [7] and glass artifacts [8]. This particular corrosion morphology, similar to the so-called Liesegang rings, could be associated to periodical fluctuations of environmental conditions, such as temperature, humidity, pH a.s.o., depending on the nature of the involved materials and phenomena, or anyway to some periodical process.

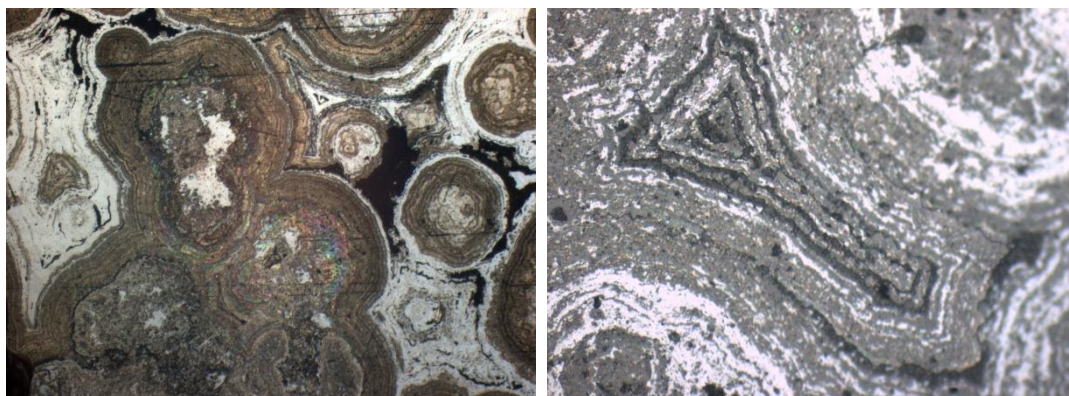
#### **2. Materials and Methods**

SEM-EDS analyses and Optical inspections were performed on flake samples of very degraded amalgam fixed by a carbon double-sided tape on an aluminum sample holder.

SEM-EDS investigations were carried out using a JEOL JSM 5900 equipped with X-ray microanalysis Oxford ISIS EDS with a Si(Li) detector. The samples were analyzed by EDS at low vacuum, with working distance 10 mm, beam voltage between 10 and 25 kV and current between 0.01 and 10 nA.

#### **3. Results and Discussion**

The reflective surfaces of the flakes observed by Optical Microscope are presented in Figure 1. It shows that all the samples are characterized by the presence of concentric light and dark rings.



**Fig. 1** – *Optical images of some banded structures on the reflective side of the amalgam layer. (A) 2,5 x magnification; (B) 20 x magnification;*

According to Arizio *et al.* [6], which studied the pattern by EDS maps, the rings have alternatively different compositions.

The anticorrelation between Sn and O in the respective maps seems to indicate that the rings are formed by different mixtures of the two tin oxides, romarkite and cassiterite.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

The Raman spectra of the light rings were characterized by a strong peak at about  $210\text{ cm}^{-1}$ , relative to the Raman shift of romarchite ( $\text{SnO}$ ). By contrast, the Raman spectra of the dark rings and areas show the presence of the romarchite peak at  $210\text{ cm}^{-1}$  and of a broad peak at about  $633\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the Raman shift of cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ). Moreover, the presence of a broad band between  $400$  and  $800\text{ cm}^{-1}$ , with a maximum at about  $580\text{ cm}^{-1}$  was ascribed by Dieguez *et al.* [9] to the presence of cassiterite nanoparticles. The presence of tin oxide nanoparticles in amalgam mirrors was also found by Herrera *et al.*, which measured by XRD and TEM the average size of the  $\text{SnO}_2$  nanocrystals of about 4-5 nm [4]. Therefore, it is possible to assume that the light rings are formed by pure romarchite and the dark ones are composed by a mixture of cassiterite and romarchite, one of them or both as nanoparticles.

### 3. Conclusions

In this work a first Raman investigation was carried out on ancient amalgam mirrors to study their alteration compounds. The optical inspections related with the Raman analyses allowed to improve the knowledge of features, pattern and composition of the degradation compounds of ancient amalgam mirrors, opening a significant insight path to the full understanding of degradation complex mechanism.

### Bibliography

- [1] **P. Hadsund**, "The tin mercury mirror: its manufacturing technique and deterioration processes", *Studies in Conservation*, 38 pp. 3-16, 1993.
- [2] **E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino**, "The mirrors of Villa della Regina in Turin: Study of manufacturing and deterioration processes", *Science and Technology for Cultural Heritage* 13 (1-2) pp. 117-125, 2004
- [3] **E. Arizio, E. F. Orsega, G. Sommariva, R. Falcone**, "Tin amalgam mirrors: investigation by XRF, SEM-EDS, XRD and EPMA-WDS mapping", *Applied Physics A*, 111, pp733–745, 2013
- [4] **L. K. Herrera, A. Duran, M. L. Franquelo, A. R. Gonzàles-Elipe, J. P. Espinós, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro, A. Justo, J. L. Peres-Rodriguez**, "Study by grazing incident diffraction and surface spectroscopy of amalgams from ancient mirrors", *Central European Journal of Chemistry*, 7(1) pp. 47-53, 2008.
- [5] **E. Arizio, E. F. Orsega, R. Falcone**, "Artificial aging of tin amalgam mirrors: a preliminary study of alteration compounds and kinetics", *Procedia Chemistry*, 8, pp. 3-10. 2013.
- [6] **E. Arizio, E. F. Orsega, R. Falcone, M. Vallotto**, "EDS and  $\mu$ -XRF mapping of amalgam degradation products in ancient mirrors", *Environmental Science and Pollution Research, Chemistry in a sustainable society*, Volume 21, Issue 23, pp. 13243-13251, 2014.
- [7] **G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, S. Khosroff**, "Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys", *Applied Physics A*, 83, pp. 581-588, 2006.
- [8] **B. Dal Bianco, R. Bertoncello, L. Milanese, and S. Barison**, "Glass corrosion across the Alps: a surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments", *Archaeometry* 47, 2, pp. 351-360, 2005.
- [9] **A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J. R. Morante**, "The complete Raman spectrum of nanometric  $\text{SnO}_2$  particles", *Journal of Applied Physics* 90, 3, pp. 1550-1557, 2005.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Polveri respirabili e polveri inalabili in una segheria**

*Pasquale Avino<sup>1</sup> [p.avino@inail.it](mailto:p.avino@inail.it), Pietro Pandolfi<sup>2</sup>, Maurizio Manigrasso<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*DIT, INAIL, Roma*

<sup>2</sup>*RSPP, Libero Professionista, Roma*

## **1. Introduzione**

La moderna segheria integrata è una miscela originale di antica abilità e di tecnologia avanzata, fuse insieme per assicurare lo sfruttamento ottimale delle risorse forestali. Nulla va sprecato: la corteccia viene polverizzata e usata in molti modi. I tronchi di grosso diametro vengono passati direttamente alla sega alternativa o alla sega circolare per la prima fase, mentre i tronchi più piccoli vengono avviati alle seghe a nastro o alle sminuzzatrici, che sono delle macchine costruite recentemente per ridurre in chips i residui di lavorazione.

Ai fini dello studio, si è suddiviso il ciclo di lavorazione delle aziende monitorate del comparto legno in tre fasi principali: operazioni di preparazione pezzi, dove le tavole vengono tagliate, piallate, segate a misura e lavorate secondo necessità con varie macchine (processo di falegnameria), finitura e montaggio, dove i pezzi vengono carteggiati, a mano o con levigatrici meccaniche, ed assemblati (processo di carteggiatura).

È importante ricordare che l'esposizione a polveri di legno non provoca solo neoplasia dei seni paranasali, ma è responsabile anche di altre patologie non tumorali. Gli effetti tossici non cancerogeni riportati in letteratura sono alveolite allergica estrinseca; organic dust toxic syndrome; asma bronchiale di tipo allergico associato alla lavorazione di legni tropicali; bronchite cronica; sintomi di irritazione oculare e/o di irritazione nasale; dermatite irritativa da contatto, cefalea. Numerosi autori hanno dimostrato, negli esposti a polveri di legno, una diminuzione della clearance mucociliare (dipendente dall'esposizione e dall'anzianità lavorativa) con relativo ruolo importante nello sviluppo dell'adenocarcinoma nasale nei lavoratori del legno, a causa della conseguente prolungata ritenzione delle polveri di legno nella cavità nasale.

## **2. Relazione**

### *2.1 Parte Sperimentale*

Per l'effettuazione delle misure sono stati impiegati analizzatori in automatico (Dusttrak II Aerosol Monitor 8530 e Dusttrak II Aerosol Monitor 8532, TSI, Shoreview) [1].

### *2.2 Risultati e Discussione*

Una prima valutazione sommaria riguarda il rispetto del valore limite di legge di  $5 \text{ mg m}^{-3}$ : 8 campioni personali (il 13,8% dei campioni personali) superano il limite di legge. Il valore limite proposto dal D.Lgs 66/2000 è:  $5 \text{ mg m}^{-3}$ ; quello proposto dal TLV-TWA ACGIH per le polveri di legno duro è di  $1 \text{ mg m}^{-3}$ .

Dall'analisi dei dati emerge come le esposizioni personali siano in genere superiori a quelle ambientali, probabilmente per una rapida deposizione delle polveri nei dintorni delle postazioni di lavoro.

Il confronto con il TLV-TWA appare preoccupante: solo il 36,3 % dei campioni personali ha una concentrazione inferiore, ed anche più del 75 % dei campioni ambientali risulta superiore.

Come detto, il ciclo di lavorazione può essere diviso in tre fasi principali di falegnameria, levigatura e carteggiatura dopo la verniciatura. È possibile analizzare i valori medi, minimi, massimi e le

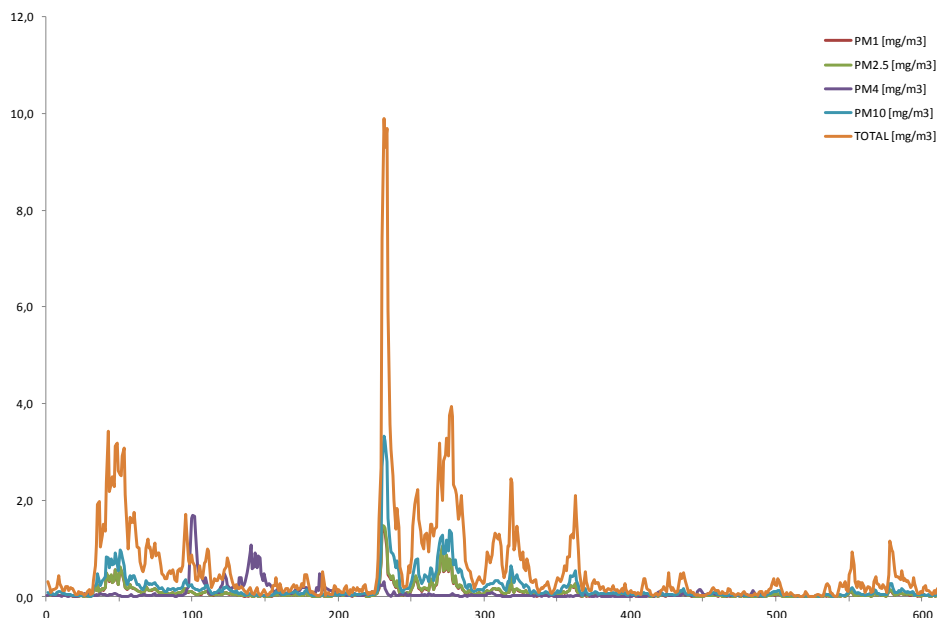




**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

deviazioni standard per ognuna delle lavorazioni. Un maggiore dettaglio (ad esempio l'esposizione per gli addetti ad una particolare macchina) risulta poco rappresentativo per la valutazione, in quanto spesso durante il turno la medesima persona svolge numerose lavorazioni diverse. Per lo stesso motivo, un livello di dettaglio superiore nella valutazione dei risultati è difficile da raggiungere.

In ogni caso, dai dati relativi alle misure delle concentrazioni di polveri di legno emerge con chiarezza che le lavorazioni che espongono a valori più elevati sono quelle di carteggia tura e con la scortecciatrice. Il valore medio di esposizioni personali in queste fasi è infatti più che doppio rispetto alla falegnameria e pressoché tutti i valori superiori a  $5 \text{ mg m}^{-3}$  si sono riscontrati in postazioni di carteggiatura. Durante la carteggia tura si generano polveri di diametro nettamente inferiore rispetto a quelle generate dagli utensili meccanici delle macchine da falegnameria. Inoltre, la posizione dell'operatore durante la carteggiatura è in genere più vicina al punto di generazione delle particelle di quanto non lo sia per le macchine utensili.



**Fig. 1** – Profili PM1, PM2.5, PM4 e PM10 durante operazioni con scortecciatrice.

Infine, una parte interessante del lavoro ha visto il confronto delle quantità di polveri campionate con il sistema IOM e CIS: i dati hanno confermato una sovrastima per il campionatore IOM ed una sottostima per il campionatore CIS, in linea con la letteratura corrispondente.

### **3. Conclusioni**

Al di là della distribuzione granulometrica, per quanto riguarda gli effetti sulla salute dei lavoratori è comunque bene sottolineare che non esistono sicuri marcatori per il tumore dei seni paranasali e nemmeno patologie predisponenti, ma l'esposizione a polveri di legno è responsabile anche di patologie non tumorali.

### **Bibliografia**

[1] **P. Carrai, C. Rocchi, M. Manigrasso, P. Avino**: “Esposizione a polveri fini ed ultrafini nel comparto autocarrozzerie”, Atti “20° Conv. Igiene Industriale”, Corvara, 26-28 marzo, 295-5, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **The maintenance of the surfaces of the built heritage in relation to the climate changes in the Venetian area**

*Eleonora Balliana<sup>1</sup> [eleonora.balliana@unive.it](mailto:eleonora.balliana@unive.it), Laura Falchi<sup>1</sup>, Martina Zuena<sup>1</sup>, Francesca Caterina Izzo<sup>1</sup>, Elisabetta Zendri<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics; Venice Centre for Climate Studies VICCS, Ca' Foscari University of Venice*

The present contribution deals with the definition of the size/extent of major decay phenomena in the Venetian architectural surfaces caused by the impact of the local environment and its variation due to the effects of the climate changes occurred in the last years. Decay patterns observed on historical buildings and data related to the surrounding environment have been taken into account for evaluating the impact of climate changes on the built Cultural Heritage of Venice. This contribution aims to animate a network of Cultural Heritage stakeholders devoted to promote an effective and sustainable preservation policy.

### **1. Introduction**

The surfaces of built Cultural Heritage of Venice have been exposed in the last century to a particularly aggressive environment, not only related to the presence of brackish water and marine aerosol, but also due to the atmospheric pollution produced by the local industries and the extensive use of fossil-oils [1]. In recent years a better air quality has been assessed, however frequent and intense high tides and meteoric precipitations, enhanced by climate changes, and the lack of preservation and maintenance of the natural defences (e.g. barrier islands and coastal wetlands) make Venice Lagoon and its coasts progressively more vulnerable [1-4]. The impact of the climate changes on the historic architectural surfaces in Venice is therefore of crucial importance for the development of a sustainable preservation plan for the Venetian Cultural Heritage. General models and data which relate climate changes and construction materials are available [5], but specific studies for more complex systems, such as historical centres, are still absent. Furthermore, the quantitative relationship between pollutant concentrations, meteorological variables and stone degradation is still difficult to clear out [6].

### **2. Discussion: Effects of climate change on architectural surfaces in Venice**

Climate changes have exacerbated the well-known degradation factors present and intrinsic in the Venetian environment (e.g. the capillary rise of salt solution, the marine aerosol, etc.) and others related to the human overexploitation of the lagoon resources [6, 7].

The decay due to sulphatation, nitration and oxidation is expected to be reduced, thanks to the decrease of the associated pollutants [4], but erosion and washout processes - in particular for carbonatic materials - will continue and most probably increase due to the raise of CO<sub>2</sub> and acidic precipitations [1, 3, 5, 8]. In addition to air pollution, marine aerosol, often wrongly considered as a mere co-factor, is another important degradation factor since it induces surface roughness and crust formation [8].

The nowadays frequency and height of the tides are mainly responsible for enhancing the erosion effects due to water waves and rising damp within the buildings [1]. An emblematic situation is the



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

narthex of St. Mark's Basilica, flooded by tides  $\geq +80\text{cm SLM}$ , which increased from an average of 43 times/year in 1983-1993 to 118 times/year in 2004-2014 [9].

### **3. Final considerations**

For better understanding the peculiar situation in Venice in relation to the future climate changes, the integration and implementation of existing database are necessary. In this prospect, the selection of case studies and their monitoring over time should be promoted, together with an accurate research and standardization of old and ancient archive data, often not taken into consideration as not published or promoted by local stakeholders. This contribution will show some of the collected literature data and underline the difficulty of working with old and often not scientifically organised data.

### **References**

- [1] "Flooding and environmental challenges for Venice and its lagoon: state of knowledge", C.A., Fletcher, T. Spencer editors, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] **G. Seminara, S. Lanzoni, G. Cecconi**: "Coastal wetland at risk: learning from Venice and New Orleans", *Ecohydrol. Hydrobiol.*, 11, 3-4, 183-202, 2011.
- [3] **A. Barbi, M. Monai, R. Racca, A.M. Rossa**: "Recurring features of extreme autumnal rainfall events on the Veneto coastal area", *NHESS*, 12, 2463-2477, 2012.
- [4] A.R.P.A.V.: "Qualità dell'Aria Provincia di Venezia - Relazione Annuale 2012", L. Vianello, S. Pistollato editors, Venezia, 2013
- [5] **A. Bonazza, P. Messina, C. Sabbioni, C.M., Grossi, P. Brimblecombe**: "Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe", *Sci. Total. Environ.*, 407, 2039-2050, 2009.
- [6] **G. Biscontin, V. Fassina, E. Zendri**: "Il comportamento dei materiali lapidei a Venezia in relazione all'ambiente", in F. Zezza "La Conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo: influenza dell'ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo", 195-201, Editore Grafo, Brescia, 1990.
- [7] **E. De Zordi**: "Studio della morfologia e della composizione dei depositi su superfici lapidee in area portuale ed aeroportuale a Venezia", Master Thesis in Scienze chimiche per la conservazione ed il restauro, Ca' Foscari University, Venice, 2012.
- [8] **P. Maravelaki, G. Biscontin**: "Origin, characteristics and morphology of weathering crusts on Istria Stone in Venice", *Atmos. Environ.*, 33, 1699-1709, 1999.
- [9] Centro previsioni e segnalazioni maree (2014), Historic Archive of tides in Venice available at: <http://www.comune.venezia.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/25419>



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Strumenti di valutazione impatto ambientale di nanomateriali**

*Grazia Barberio*<sup>1</sup> [grazia.barberio@enea.it](mailto:grazia.barberio@enea.it), *Claudia Brunori*<sup>1</sup>, *Roberto Morabito*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ENEA – C.R. CASACCIA

**Abstract**

Le nanotecnologie mostrano sempre più una diffusione crescente grazie alle speciali proprietà dei nanomateriali (NM) e rientrano nel panel delle tecnologie per la green innovation offrendo un vasto potenziale di applicazioni per il supporto della green growth e grandi opportunità di sviluppo sociale ed economico in vari settori. D'altro canto rimangono ancora molte questioni aperte sul loro attuale e futuro potenziale con particolare riguardo agli effetti sulla salute umana, anche in ambito strettamente occupazionale, e l'ambiente. Come per tutte le tecnologie innovative ed emergenti, la valutazione delle nanotecnologie è molto complessa. Da un lato una valutazione su scala di laboratorio o pilota può essere fuorviante se il confronto è con le produzioni convenzionali a livello industriale. Dall'altro si tratta di valutare gli effetti che scaturiscono dalla loro introduzione e questi sono legati a come queste interagiscono con l'intero sistema tecnologico, con i comparti ambientali e con la società, e all'orizzonte temporale della valutazione.

Nonostante la comunità scientifica abbia concentrato i propri sforzi per colmare le lacune nelle conoscenze tenendo in considerazione i rischi potenziali delle nanotecnologie, siamo ancora lontani da un approccio condiviso. Pertanto viene richiesto alla comunità scientifica un lavoro di ricerca multidisciplinare sia per supportare le azioni di regolamentazione sia per fornire utili indicazioni alle aziende al fine di poterle supportare nelle fasi di sviluppo, produzione, uso e smaltimento di prodotti appartenenti a tale categoria e di poter bilanciare i benefici e i potenziali rischi dell'innovazione. Questa relazione vuole illustrare le principali caratteristiche delle nanotecnologie, la diffusione, alcune delle principali problematiche correlate e riporta alcune attività ENEA nell'ottica del supporto alla regolamentazione dei nanomateriali.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Aspetti critici e progressi nella determinazione analitica dell'impatto odorigeno**

Pierluigi Barbieri<sup>1</sup> [barbierp@units.it](mailto:barbierp@units.it), Paolo Posocco<sup>1</sup>, Arianna Tolloi<sup>1</sup>, Sara Carmela Briguglio<sup>1</sup>,  
Sabina Licen<sup>1</sup>, Gianpiero Barbieri<sup>2</sup>, Sergio Cozzutto<sup>2</sup>, Anna Fabbris<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche – Università di Trieste, Via Giorgieri 1-Trieste  
<sup>2</sup>ARCo SolutionS srl – spin off dell'Università di Trieste, Via Giorgieri 1-Trieste

### 1. Introduzione

Gli impatti odorigeni sono associati alla percezione sensoriale soggettiva di molecole volatili presenti nell'aria, spesso in miscele complesse di composizione altamente variabile nello spazio e nel tempo; studi volti a razionalizzare ed oggettivare tali impatti hanno avuto significativa attenzione in ambito fisiologico-medico ed ingegneristico. Nei paesi industrializzati vi è crescente attenzione da parte della cittadinanza alla presenza sul territorio di odori molesti, associati ad una compromissione della qualità dell'aria agevolmente percepibile. La legislazione in materia di emissioni e immissioni di molecole odorigene risulta carente e sono in fase di revisione o messa a punto da parte del comitato europeo di normazione (CEN) norme tecniche per la misura della concentrazione di odore e la discriminazione di sorgenti odorigene.

### 2. Relazione

Il presente lavoro descrive elementi critici identificati nel processo di misura degli odori ed attuali linee di tendenza in merito alla definizione di strategie e modalità di campionamento, determinazione analitica off-line ed on-line delle miscele odorigene in termini di intensità di odore, quantificazione di specifici analiti, capacità di discriminazione tra odori diversi.

Risultano nodali elementi quali:

- la tempestività del campionamento in caso di eventi osmogeni;
- i materiali impiegati nei dispositivi di campionamento, conservazione e analisi strumentale delle miscele odorigene;
- la sensibilità e specificità dei rivelatori impiegati (es. rivelatori selettivi, sensoristica aggiornata per nasi elettronici, panel di rilevatori selezionati non soltanto su n-butanolo).

Sorgenti odorigene per cui la presenza di composti con forme di zolfo ridotto è significativa si presentano particolarmente problematiche.

### 3. Conclusioni

La percezione è condizionata significativamente dai composti chimici a più bassa soglia di percezione olfattiva presenti nelle miscele osmogene; l'impiego di dispositivi di campionamento, conservazione ed analisi inadatti a determinare tracce di tali composti impedisce una accurata valutazione quantitativa degli impatti e delle tecnologie di mitigazione degli stessi.

Le competenze chimiche risultano essenziali per una più appropriata gestione degli impatti olfattivi.

### Bibliografia

- [1] **A. Bakhtari**: “Managing odour sample degradation through on-site olfactometry and proper sample transportation and storage”, Chem. Eng. Trans., 40, 163-168, 2014
- [2] **E.C. Sivret, G. Parcsi, R.M. Stuetz** “Sampling and Analysis Methodology Concerns for Volatile Organo-Sulfur Compounds (VOSCs)”, AWMA 103rd Annual Conference Proceeding, 1-10, 2010



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Evaluation by means of emergy accounting of first, second and third generation biofuels**

*Simone Bastianoni [bastianoni@unisi.it](mailto:bastianoni@unisi.it), Fabrizio Saladini, Nicoletta Patrizi, Valentina Niccolucci*

*Ecodynamics Group, Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente,  
Università degli Studi di Siena*

## 1. Introduction

The last few years have seen a growing interest on biofuels due to the quest to move away from fossil fuels dependency by both developed and developing countries, in order to face climate challenges. In this regard several studies have been carried out to evaluate the sustainability of biofuel production systems, by means of environmental accounting methods such as emergy (see e.g.[1,2]). Biofuels are usually grouped into three different categories known as first, second and third generation biofuels [3], according to feedstock types and technology conversions:

- First-generation biofuels: produced starting from dedicated cultivation of bioenergy crop (i.e. food-crop feedstock). They are mainly made from sugar, starch and vegetable oil.
- Second-generation biofuels: bio-based products that come from non-food feedstock, that is lignocellulosic biomass as agricultural and forestry feedstock.
- Third-generation biofuel: produced from aquatic cultivation feedstock (i.e. algae).

The aim of this study is to outline a helpful guideline on how to manage in a proper way the information obtained from emergy analysis of different generations of biofuel and to avoid any kind of misunderstanding on what outcomes from emergy applied to biofuel production systems actually mean.

## 2. Report

*Emergy* is defined as the available solar (equivalent) energy previously used, directly and indirectly, in order to make a service or product and it is a useful tool in the assessment of environmental sustainability. According to emergy algebra the amount of emergy assigned to each co-product is, by definition, equal to the total emergy that is needed to support the process where co-products come from.

### 2.1 First-generation biofuels

A generic system for the production of first-generation biofuels consists of two main stages that are the agricultural phase and the transformation plant. Generally these production systems are constructed on the specific purpose to produce energy; so all emergy that drives the process is given to the product, i.e. biofuel. This means that from a methodological point of view the analysis on this type of system can be carried out “normally”, according to the basic rules of emergy algebra.

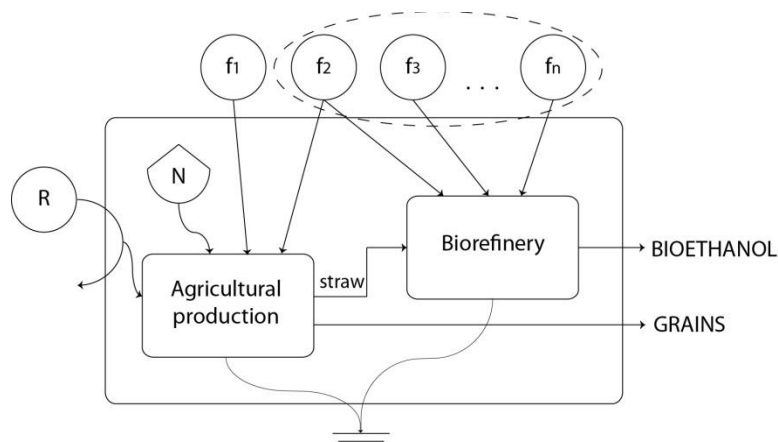
### 2.2 Second-generation biofuels

Second-generation biofuels are usually produced by integrated agro-industrial systems, where residues from cultivations are used to feed biorefinery plants. In this regard we can highlight three main topics: a) the total emergy of the system is given by the emergy inputs of the two subsystems. This value is important to evaluate the whole system, but it does not give satisfying information on biofuel; b) the *emergy investment*, defined as the amount of inputs, in terms of emergy, that is needed to add to an existing system, with the aim to have further output(s) can be evaluated [4]. This approach make it possible to compare the emergy investment for the biorefinery (see figure 1) with the emergy saved that otherwise would be needed to support the usual refinery of oil.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** - Energy system diagram of a second-generation bioethanol based on wheat feedstock.  
Dotted line identify the emergy investment

c) Assuming that the emergy of residue feedstocks is equal to zero, has a two-fold meaning: the resource for the production of biofuel is a waste flow that comes from the heat sink and the total emergy that support the agricultural phase is completely assigned to the relative output.

### 2.3 Third-generation biofuels

The single-output process that is implemented for producing third-generation biofuels is usually constructed on multiple purposes: energy and cleaning water, for example. The emergy per unit of biofuel is calculated as usual, dividing the whole system emergy by the available energy content of the output. Where biorefinery is implemented to exploit an aquatic biomass that is anyway collected to avoid environmental problems to the water basin [5,6], it makes sense to evaluate the emergy investment [4,6]. The second purpose of third generation biofuel productions, i.e. cleaning water, becomes fundamental to improve the integrity of the ecosystem.

## 3. Conclusions

Emergy is a useful environmental indicator to evaluate the performance of biofuels production systems from a sustainability viewpoint. It is worth pointing out that a correct interpretation of results from emergy assessment of biofuels is fundamental to use at the best all information related to the sustainability issue.

## References

- [1] S. Bastianoni, N. Marchettini "Ethanol production from biomass: Analysis of process efficiency and sustainability". *Biomass Bioenerg.*, 11, 411-418, 1996.
- [2] S. Ulgiati "A comprehensive energy and economic assessment of biofuels: when "green" is not enough". *CRC Crit. Rev. Plant. Sci.*, 20, 71-106, 2001.
- [3] IEA. "Energy technology perspective. Scenario and strategies to 2050". Paris, 2008.
- [4] N. Patrizi, F.M. Pulselli, F. Morandi, S. Bastianoni "Evaluation of the emergy investment needed for bioethanol production in a biorefinery using residual resources and energy". *J. Clean. Prod.*, in press, DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.03.079, 2014.
- [5] M. Segheta, H. Østergård, S. Bastianoni "Energy analysis of using macroalgae from eutrophic waters as a bioethanol feedstock". *Ecol Model*, 288, 25-37, 2014.
- [6] S. Bastianoni, F. Coppola, E. Tiezzi, A. Colacevich, F. Borghini, S. Focardi "Biofuel potential production from the Orbetello lagoon macroalgae: A comparison with sunflower feedstock". *Biomass Bioenerg.*, 32, 619-28, 2008.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Electro-analytical determination of acetaminophen by glassy carbon electrode (GCE) after anodic activation**

E. Chiavazza<sup>1</sup>, S. Berto<sup>1</sup> [silvia.berto@unito.it](mailto:silvia.berto@unito.it), A. Giacomino<sup>2</sup>, M. Malandrino<sup>1</sup>, C. Barolo<sup>1,3</sup>, E. Prenesti<sup>1</sup>, D. Vione<sup>1</sup>, O. Abollino<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Università di Torino, Dipartimento Chimica, via P. Giuria, 7 – 10125 Torino, Italy

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, University of Torino, Via Giuria 9 – 10125, Torino, Italy

<sup>3</sup>Università di Torino, INSTM and NIS Centre, Via Quarello 15° – 10135 Torino, Italy

## 1. Introduction

The electroanalysis has revealed that there is a huge application field for the researches that involve the nanostructured and multilayer electrode interfaces. Nevertheless, even a simpler approach as the anodic electrode activation, can be used with success to improve the detection of organic compounds at very low concentration levels. Several research papers report on the application of electrochemical methods for the quantification of drugs, and in the last ten years the use of carbon electrodes in this field has considerably increased [1].

## 2. Relation

In this work, inserted in a project funded by the Compagnia di San Paolo and by the Turin University, we studied and optimized a simpler approach for acetaminophen determination at trace levels using a bare GCE, exploiting an electrochemical activation procedure. We observed that exposing a GCE to a high potential (2 V vs Ag/AgCl) for a limited period (60s) in presence of 50 mM borate/phosphate buffer (hereinafter BPB, pH = 9) a strongly electro-active layer is formed. The activated layer has been characterized by means of electrochemistry (CV), Raman spectroscopy, electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in order to understand its nature. Then the activated electrode has been exploited in the electroanalysis of the acetaminophen (AP) by differential pulse voltammetry (DPV).

### 2.1 Activated GCE characterization

The activated surface area is almost the same of the bare electrode, from 5.5 to  $5.1 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup> and the surface maintains a mirror-finished electrode surface without evident morphologic damage to the naked eye. The chronoamperometric (CA) response of the electrode showed a characteristic current increase few seconds later than the zeroing of the capacitive current contribution; the CA current after reaching a plateau was stable even after several measurements. Such behaviour seemed to suggest the onset of a chemical reaction that allowed the formation of a finite number of polar groups on the surface that increased the electrical conductivity. Interestingly, the CA response and the consequent electroanalytical performance, appeared to be strongly dependent on the choice of the anodizing electrolyte. High currents for the AP measurement were observed only when the phosphate or borate anions were used as anodizing electrolyte. The cyclic voltammetry at reducing potential, after the anodization in the presence of BPB as electrolyte, showed a huge increase of the cathodic current at very low potential (-1.8 and -2.1 V vs Ag/AgCl/NaCl sat). Much lower intensity was observed when KCl 0.1 M pH 9 was used as anodizing electrolyte. The effect of the activation on the electrochemical probe K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> is evident in terms of acceleration of the electron transfer: in fact a decrease of  $\Delta E_p$  from 181 to 111 mV was measured ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ). In the Raman spectra, the bands at  $\sim 1330$  and  $\sim 1600$  cm<sup>-1</sup> correspond to D and G modes, respectively; a decrease in the D/G band ratio from 1.63 to 1.37 is revealed upon activation, that means a reduction in the





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

defectivity degree of the surface [2], and it could be explained as the formation of a compact and homogeneous coverage. XPS spectra showed a massive increase of oxygen bound to the electrode surface after the activation, with an abundance that pass from 6 to 30%; deconvolution of the spectrum demonstrates that the oxygenated functions are mainly phenolic and carbonyl groups. SEM images showed a perfectly smooth surface, only slightly more conductive than the original surface; magnification up to 240000x did not give more information. Analogously, also the analysis of the AFM images showed only a slightly lower roughness of the material surface after activation.

### *2.2 Analytical method optimization*

The activated electrode has been exploited in the electroanalysis of the paracetamol (DPV). In this application, beside the first activation in the blank solution, a very short anodic treatment time (5s, 2V vs Ag/AgCl) has showed to be helpful in improving the analytical performance of the electrode: LoD  $2 \cdot 10^{-9}$  M, LoQ  $9 \cdot 10^{-9}$  M in borate/phosphate buffer. Interestingly both the pre-treatment in the blank solution and the anodization step in sample appear to be correlated to the sensitivity of the system and only the electrodes that underwent both the activations reached the LoD above reported. The effect of the anodic activation on the electrochemistry of AP appeared to be correlated to an improved electron transfer kinetics and a better reversibility of the electrochemical oxidation. Interestingly, the analyte signal did not show at the first DPV scan, but at least 10 scans were necessary before obtaining a maximum and stable result. It appear that the background decrease during the series of DPV, yielding a measurable analyte signal. Such singular behaviour could be related to a slow diffusion of AP through the electrode-solution porous layer created during the activation.

### **3. Conclusions**

The activation of the GCE caused a dramatic improvement of the LoD and LoQ values, and our procedure compares very well with other voltammetric methods based on chemically modified electrodes [3-5]. Moreover our method could be capable of detecting AP at concentration known to be present in water samples that ranges between 1 and 10  $\mu\text{g/L}$ .

### **Bibliografia**

- [1] S. A. Ozkan, *Electroanalytical Methods in Pharmaceutical Analysis and their Validation*, HNB Publishing, USA, 2011.
- [2] X. Zhang, D. Zhang, Y. Chen, X. Sun, Y. Ma, *Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties*, *Chin. Sci. Bull.* 57, 3045-3050, 2012.
- [3] R. N. Goyal, S. P. Singh, *Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode*, *Electrochim. Acta* 51, 3008-3012, 2006.
- [4] M-P. N. Bui, C. Ai Li, K. N. Han, X-H. Pham, G. H. Seong, *Determination of acetaminophen by electrochemical co-deposition of glutamic acid and gold nanoparticles*, *Sens. Actuators, B*, 174 318-324, 2012.
- [5] B. C. Lourencao, R. A. Medeiros, R. C. Rocha-Filho, L. H. Mazo, O. Fatibello-Filho, *Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode*, *Talanta*, 78, 748-752, 2009.
- [6] N. F. Atta, A. Galal, F. M. Abu-Attia, S. M. Azab, *Simultaneous determination of paracetamol and neurotransmitters in biological fluids using a carbon paste sensor modified with gold nanoparticles*, *J. Mater. Chem.* 21, 13015-13024, 2011.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Nuovi materiali sostenibili prodotti da ceneri leggere da termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani**

*Elza Bontempi*<sup>1</sup> [elza.bontempi@unibs.it](mailto:elza.bontempi@unibs.it), *Laura Benassi*<sup>1</sup>, *Michela Pasquali*<sup>1</sup>, *Laura E. Depero*<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Università degli Studi di Brescia

### **1. Introduzione**

Un'economia sostenibile può essere ottenuta attraverso lo sviluppo di processi finalizzati ad ottimizzare l'uso delle risorse. Per esempio, i rifiuti possono essere considerati una fonte di energia grazie ai processi di termovalorizzazione, che ne consentono il recupero energetico. Questi processi, però, causano la formazioni di ceneri leggere tossiche. Un corretto smaltimento di queste ceneri può essere ottenuto trasformando le ceneri stesse in risorse, cioè per esempio in materia prima seconda. L'impegno nel riciclo è dettato anche dalla necessità di preservare le risorse naturali, ridurre le importazioni di materie prime, risparmiare spazio in discarica e ridurre l'inquinamento.

Un nuovo metodo, realizzato a temperatura ambiente, per stabilizzare ceneri volanti da termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani, è stato sviluppato grazie al progetto COSMOS-RICE Life + ([www.cosmos-rice.csmt.eu](http://www.cosmos-rice.csmt.eu)). Esso trae origine dall'implementazione del metodo originario, basato sull'impiego di silice colloidale, un prodotto commerciale, che si è rivelato molto efficace nella stabilizzazione di metalli pesanti, ma che ha dimostrato di non essere competitivo dal punto di vista economico.

### **2. Relazione**

Il nuovo processo proposto si basa sulla reazione chimica che si verifica miscelando opportunamente tre ceneri leggere dei rifiuti con cenere di lolla di riso, un sottoprodotto agricolo, utilizzato come sorgente di silice amorfa a basso impatto ambientale [1].

COSMOS (l'inerte ottenuto) può sostituire materie prime critiche (ad esempio silice, fluorite, argille, bentonite, antimonio e allumina) e impiegato come riempitivo.

Per caratterizzare il filler ottenuto e per dimostrare l'efficacia e la sicurezza del procedimento di inertizzazione, sono state effettuate caratterizzazioni chimico-fisiche di tutte le ceneri coinvolti nella procedura di stabilizzazione e dei compositi finali prodotti.

I risultati ottenuti, che hanno visto l'impiego di questo nuovo materiale in matrici ceramiche, polimeriche e acriliche, saranno presentati e verranno discussi possibili applicazioni dei nuovi compositi.

La figura 1 riporta, come esempio, alcuni compositi ottenuti miscelando questo nuovo filler con materiali ceramici, per la realizzazione di alcune piastrelle e con materiali polimerici.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

50% cosmos    5%



**Fig. 1** – Alcuni compositi ottenuti miscelando il nuovo filler ottenuto dalla stabilizzazione di ceneri leggere da termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani, con materiali ceramici, per la realizzazione di alcune piastrelle e con materiali polimerici (granuli di polipropilene e COSMOS al 30%) [2].

### 3. Conclusioni

Le principali acquisizioni della ricerca sono state i diversi compositi ottenuti mescolando il nuovo filler ottenuto da questo processo, con diverse matrici.

Sono in corso studi riguardanti LCA dei prodotti ottenuti, per valutare anche le performances ambientali di questi compositi.

### Bibliografia

[1] **Bosio, A., Zacco, A., Borgese, L., Rodella, N., Colombi, P., Benassi, L., Depero, L.E., Bontempi, E.**: A sustainable technology for Pb and Zn stabilization based on the use of only waste materials: A green chemistry approach to avoid chemicals and promote CO<sub>2</sub> sequestration, Chemical Engineering Journal Volume 253, 1 October 2014, Pages 377-384

[2] **Stefano Besco, Alberto Bosio, Mariangela Brisotto, Laura E. Depero, Alessandra Lorenzetti, Elza Bontempi, Renato Bonora, and Michele Modesti**: Structural and Mechanical Characterization of Sustainable Composites Based on Recycled and Stabilized Fly Ash, Materials 2014, 7, 5920-5933



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Realizzazione di nuovi compositi sostenibili, sostituendo le materie prime utilizzate con materiali di scarto**

Bugiolacchio A.,<sup>1</sup> Bertini S.I.<sup>1</sup>, Pianesi M. S.,<sup>1</sup> Patrignani E.,<sup>1,2</sup> Zepponi C.,<sup>1,2</sup> Marcantoni E.<sup>2</sup>  
Brisotto M.<sup>3</sup>, Bontempi E.<sup>3</sup> [elza.bontempi@unibs.it](mailto:elza.bontempi@unibs.it)

<sup>1</sup>Delta Srl, Via Tambroni Armaroli, 62010 Montelupone (MC)

<sup>2</sup>Scuola di Scienza e Tecnologia, Divisione di Chimica, Università di Camerino

<sup>3</sup>Laboratorio di Chimica per le Tecnologie, Dipartimento di Ingegneria Meccanica ed Industriale,  
Università di Brescia

e-mail: [savina.pianesi@telmacucina.it](mailto:savina.pianesi@telmacucina.it), [elza.bontempi@unibs.it](mailto:elza.bontempi@unibs.it)

## **1. Introduzione**

Il progetto Green Sinks (LIFE 12/IT/ENV/000736) ha come scopo lo sviluppo di un innovativo tipo di compositi "GREEN" a base metacrilica e cariche minerale tipo quarzo per la produzione di lavandini. Questi nuovi materiali sono ottenuti utilizzando come materie prime non le vergini ma quelle ottenute da riciclo.

Tutte le materie prime organiche e inorganiche normalmente utilizzate per la loro produzione sono state sostituite da materiali green ecocompatibili e di recupero.

In particolare, ciascuna materia prima della dispersione, PMMA, MMA e filler inorganici, viene sostituita dal corrispondente materiale di riciclo.

Questo consente la produzione di lavelli compositi ecocompatibili utilizzando materie prime provenienti dal riciclo di lavelli della Telma Plados e con cariche inorganiche provenienti da scarti di processi industriali e da ceneri provenienti da termovalorizzatori.

Sui nuovi lavelli "green" sono stati eseguiti controlli delle proprietà fisico-meccaniche e prove di shock termico e durezza rockwell per verificare la corretta polimerizzazione e la buona struttura del composito.

Con il progetto Green Sinks si ottimizza una nuova metodologia di produzione ed una nuova linea produttiva chiamata ECO STONE di lavelli GREEN per la realizzazione di lavelli compositi in quarzo da parte di Telma Plados ecosostenibili non esistenti attualmente sul mercato.

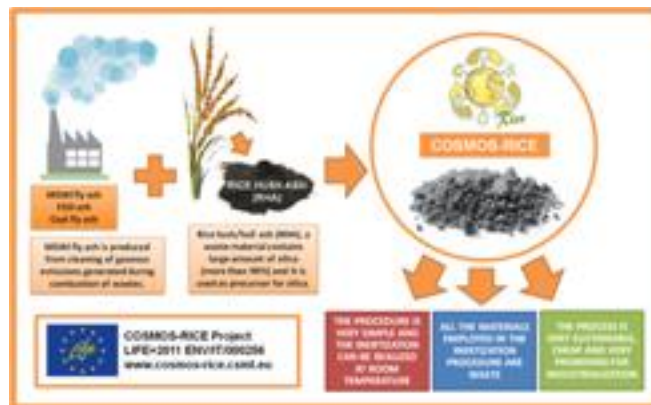
## **2. Relazione**

Il presente lavoro descrive i risultati ottenuti aggiungendo il COSMOS-RICE come filler inorganico per la realizzazione di questi compositi.

Il COSMOS-RICE è un materiale derivante dal recupero di ceneri leggere da termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani. Il processo di inertizzazione delle ceneri leggere si basa su reazioni chimiche che avvengono a temperatura ambiente miscelando opportunamente le ceneri leggere, alle quali sono state aggiunte ceneri di desolfurazione di effluenti gassosi e ceneri di carbone, con una la silice naturalmente presente negli scarti agricoli, come sorgente alternativa dei precursori di silice commerciali [1]. La nuova tecnologia permette di ottenere un materiale prodotto esclusivamente con materie di rifiuto (ceneri leggere e scarti agricoli), chiamato COSMOS-RICE (Figura 1).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Figura 1:** Il processo COSMOS-RICE: utilizzo di cenere di lolla di riso (RHA) per stabilizzare ceneri tossiche, derivanti da processi di termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani. Il prodotto ottenuto è utilizzato come filler per ottenere diversi compositi.

Nell'ambito del progetto Green Sinks questo materiale è stato impiegato come filler nel PMMA per la produzione di lavandini.

Lo scopo degli esperimenti è stato quello di analizzare il comportamento reologico della dispersione e le caratteristiche estetiche e meccaniche del materiale polimerizzato.

La polvere COSMOS-RICE è stata quindi impiegata in diverse percentuali nello sciropo al 23% (di polimero in monomero) e con agenti reticolanti al 4%. L'impiego massimo di COSMOS-RICE è stato del 25% al di là del quale il materiale è risultato troppo viscoso e quindi di non facile lavorabilità.



**Figura 2:** Alcuni esempi di lastre ottenute impiegando il COSMOS-RICE come filler nel PMMA e i nuovi lavelli "green".

### 3. Conclusioni

A conclusione è risultato che l'estetica del composito ottenuto appare abbastanza buona, ma non ottimale a causa della colorazione stessa della polvere e di alcuni difetti comparsi nelle lastre, che potrebbero essere però limitati mediante l'impiego di una colorazione scura e molto coprente.

La durezza superficiale della lastra è risultata di 64,4 HRM, non molto elevata rispetto ai valori dei manufatti tipo lavelli per cucina, ma il valore è risultato comunque buono.

### Bibliografia

[1] Bosio, A., Zacco, A., Borgese, L., Rodella, N., Colombi, P., Benassi, L., Depero, L.E., Bontempi, E., A sustainable technology for Pb and Zn stabilization based on the use of only waste materials: A green chemistry approach to avoid chemicals and promote CO<sub>2</sub> sequestration, Chemical Engineering Journal, Volume 253, 1 October 2014, Pages 377-384.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Valutazione della molestia olfattiva nella città di Taranto: applicazione di un sistema automatico da remoto e ottimizzazione del processo per l'individuazione delle sorgenti**

*M. Brattoli*<sup>1</sup> [m.brattoli@arpa.puglia.it](mailto:m.brattoli@arpa.puglia.it), *A. Mazzone*<sup>1</sup> [a2.mazzone@arpa.puglia.it](mailto:a2.mazzone@arpa.puglia.it), *G. de Gennaro*<sup>1,2</sup>,  
*R. Giua*<sup>1</sup>, *G. Assennato*<sup>1</sup>, *L. de Gennaro*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione Ambientale Puglia - C.so Trieste 27, 70126 Bari*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Chimica - Università di Bari "A. Moro", via Orabona 4 70126 Bari*

<sup>3</sup>*Lenviros srl - spin off dell'Università degli Studi di Bari, via Orabona 4, 70126 Bari*

## **1. Introduzione**

La molestia olfattiva, generata da diverse tipologie di attività industriali, rappresenta uno degli aspetti emergenti nella gestione della qualità dell'aria. La presenza di un odore molesto, infatti, è indicatore di ambienti insalubri e, inoltre, l'esposizione prolungata a cattivi odori può generare sintomi a livello psico-fisico, quali stati d'ansia, mal di testa, irritazioni agli occhi, problemi respiratori, nausea [1]. Le emissioni odorigene sono perciò considerate tra le più importanti cause di disagio della popolazione, e la loro valutazione rappresenta un tema complesso da affrontare, considerate la natura soggettiva della percezione olfattiva e la difficoltà di identificare con certezza la sorgente delle emissioni.

## **2. Relazione**

Il presente lavoro focalizza l'attenzione su alcuni aspetti di ottimizzazione relativi allo sviluppo di una metodologia che integra sistemi automatici da remoto in grado di registrare la percezione olfattiva dei recettori umani, a partire da campioni odorigeni raccolti in tempo reale. Il sistema, nell'ambito del progetto Odortel®, è stato sperimentato nella città di Taranto, sito urbano nel quale si registrano frequenti lamentele per le emissioni odorigene derivanti dall'area industriale, spesso tipiche di impianti di raffineria di idrocarburi. Il sistema, sulla base delle segnalazioni georeferenziate dei recettori, distinte in tre livelli di intensità e raccolte in tempo reale da un centralino telefonico, è in grado di registrare gli eventi odorigeni su una mappa. Inoltre, in accordo con regole di selezione opportunamente impostate, un sistema automatico di campionamento da remoto ubicato sul territorio viene attivato in tempo reale, per raccogliere campioni da analizzare mediante Olfattometria Dinamica, ai sensi della norma tecnica UNI EN 13725 [2]. L'analisi dei dati raccolti nel primo anno di sperimentazione, oltre ad aver consentito la conferma della raffineria quale principale sorgente odorigena, ha permesso di evidenziare alcuni elementi di criticità del sistema, relazionati alla natura chimica dell'emissione, nonché alla gestione del campione, utili ai fini del miglioramento del sistema e della sua customizzazione in relazione al tipo di sorgente emissiva.

### *2.1 Risultati e discussione*

Durante il primo anno di sperimentazione sono state registrate circa 800 chiamate, delle quali più della metà classificate con indice di intensità pari a tre (odore molto forte). I dati raccolti hanno permesso di determinare la distribuzione spaziale del fenomeno odorigeno percepito, consentendo di localizzare le aree più critiche della città nel centro ed in prossimità della costa. Nel periodo di sperimentazione sono stati registrati circa 50 eventi odorigeni che hanno attivato il campionamento; di questi, circa 10 episodi hanno fatto registrare concentrazioni odorimetriche superiori a 30 ou<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>, intensità ritenuta di apprezzabile livello. L'analisi dei dati relativi alla direzione del vento riferita agli eventi significativi, ha consentito di localizzare la sorgente nella zona in cui insiste l'impianto di raffineria (quadrante ONO-NNO). Anche la descrizione qualitativa dell'odore (odore di gas, odore di uova marce), concorda con i tipici descrittori associati a sorgenti dello stesso tipo dell'impianto individuato. Tuttavia, l'entità delle segnalazioni pervenute non ha trovato sempre



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

riscontro con gli esiti analitici, sottostimati rispetto a quanto atteso. Ulteriori approfondimenti hanno consentito di ipotizzare, e poi verificare, una reale riduzione del potere odorigeno dei campioni nel corso dell'intero processo (campionamento-trasporto-analisi). Sono state condotte prove per valutare la stabilità del campione, considerata la presenza di composti odorigeni solforati. Infatti, sia i ridotti tempi di vita dei composti odorigeni solforati [3], sia la riduzione della concentrazione di odore del campione nel tempo per effetti di perdita dalle bag di campionamento [4,5], possono generare una sottostima dei livelli di odore misurati, rispetto a quanto percepito dai recettori. La recente Letteratura evidenzia che alcuni materiali impiegati in Olfattometria Dinamica, tra i quali il Nalophan®, adoperato nel nostro progetto, sarebbe permeabile ad alcune molecole fortemente odorigene, ad esempio  $\text{NH}_3$  ed  $\text{H}_2\text{S}$  [6,7], a causa delle ridotte dimensioni e/o delle caratteristiche chimico-fisiche. La necessità di ottimizzare la gestione dei campioni reali, in termini di materiali e di intervallo temporale da rispettare nel processo campionamento-analisi, ha richiesto di effettuare prove per la valutazione del profilo di perdita di odore nell'arco delle 30 ore, limite previsto dalla norma di riferimento [2]. Sono state condotte prove olfattometriche su bag contenenti un tracciante odorigeno con caratteristiche simili ad  $\text{H}_2\text{S}$ , l'Etantiolo, a diverse concentrazioni iniziali, monitorando la concentrazione dei campioni ad intervalli di tempo. Sono state condotte anche prove olfattometriche con bag allestite in doppia camicia. I risultati mostrano che, indipendentemente dalla concentrazione iniziale del campione e dall'allestimento del sacchetto, la concentrazione odorigena diminuisce di circa il 50% nell'arco di 3-5 ore. Il dato si è rivelato di notevole importanza nell'ambito del progetto Odortel, sia per l'ottimizzazione della gestione del campione, per esempio nella fase di trasporto, sia per motivare la sottostima di concentrazione dei campioni reali.

### 3. Conclusioni

I risultati ottenuti durante il primo anno di sperimentazione hanno permesso, per la prima volta, di gestire in modo sistematico le lamentele di molestia olfattiva e di ottenere informazioni su entità e distribuzione del fenomeno odorigeno. Durante gli eventi più significativi, lo studio delle direzioni del vento (quadrante ONO-NNO) ha contribuito ad indicare la potenziale sorgente, rappresentata dalla raffineria. I livelli di concentrazioni di odore determinate hanno confermato l'affidabilità delle segnalazioni dei recettori coinvolti nel progetto, considerato anche che tali livelli rappresentano una sottostima dell'effettiva percezione della popolazione esposta, per effetto di diverse cause, quali la permeabilità del materiale delle sacche di campionamento, la reattività e i ai tempi di vita dei composti odorigeni solforati, responsabili della molestia percepita.

### Bibliografia

- [1] **T. Stenlund, E. Liden, K. Andresson, J. Garvill, S. Nordin**: "Annoyance and health symptoms and their influencing factors: a population based air pollution intervention study", *Public Health*, 123, 339-345, 2009.
- [2] EN13725: Air Quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry; Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium, 2003.
- [3] **C.C.V. Liang**: "Reduced Sulphur Compounds in Ambient Air and in Emissions from Wastewater Clarifiers at a Kraft Pulp Mill", Degree of Master of Applied Science, 2008, ([https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/10434/1/Liang\\_Chien\\_Chi\\_Victor\\_MASc\\_200803\\_thesis.pdf](https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/10434/1/Liang_Chien_Chi_Victor_MASc_200803_thesis.pdf))
- [4] **A. Bakhtari**: "Managing Odour Sample Degradation through On-Site Olfactometry and Proper Sample Transportation and Storage", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 40, 163-168, 2014.
- [5] **T.V. Harreveld**: "Odor Concentration Decay and Stability in Gas Sampling Bags", *Air and Waste Management Association*, vol. 53, 51-60, 2003.
- [6] **T. Zarra, M. Reiser, V. Naddeo, V. Belgiorno, M. Kranert**: "A comparative and Critical Evaluation of Sampling Materials in Measurement of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 30, 307-312, 2012.
- [7] **S. Sironi, L. Eusebio, L. Capelli, E. Boiardi, R. Del Rosso**: "Odour Sample Diffusion Through Double Nalophan™ Bags", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 40, 169-174, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Sedimentation kinetics of Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) and Multi-walled carbon nanotubes in artificial freshwater by Centrifugal Separation Analysis (CSA) LUMiSizer 651**

*Andrea Brunelli<sup>1</sup> [andrea.brunelli@unive.it](mailto:andrea.brunelli@unive.it), Alex Zabeo<sup>1</sup>, Elena Semenzin<sup>1</sup>, Danail Hristozov<sup>1</sup>, Antonio Marcomini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*I Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice - Calle Larga Santa Marta 2137, 30123 Venice, Italy*

### **1. Introduzione/Introduction**

Environmental and human exposure to engineered nanomaterials (ENMs) is constantly increasing due to the exponential growth of marketed nano-based products [1]. Despite manifold benefits, some adverse effects of ENMs to biota have been shown [2, 3]. In order to correctly interpret toxicity data, the behavior of ENMs in dispersions should be investigated to link the characterization data with toxicological results.

To achieve this goal, the behavior of pristine ENMs in an artificial freshwater used in ecotoxicological testing was studied by Centrifugal Separation Analysis (CSA) LUMiSizer 651, allowing to obtain sedimentation rates of ENMs in dispersion at force gravity over long-time scale to support nanotoxicology.

### **2. Relazione/Report**

Sedimentation kinetics of two different ENMs, with regards to chemical composition, shape and size, i.e. the inorganic Aeroxide<sup>®</sup> P25 TiO<sub>2</sub> and the organic Nanocyl<sup>™</sup> NC7000 Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs), the latter provided within the EU-FP7 SUN Project, was investigated by the Multi-wavelength Dispersion Analyzer LUMiSizer 651 (L.U.M. GmbH, Berlin), over a maximum of 30 days. According to chronic ecotoxicological studies, each ENM was dispersed in the reconstituted artificial freshwater AFW OECD 203 [4] at the following concentrations: 5, 10, 15, 20, 50, 100 mg/l for P25 and 6, 10, 14, 20, 40 and 100 mg/l for NC 7000. Humic acid (0.2% w/w) was added to NC7000 dispersions in order to avoid the very fast sedimentation that would not allow settling measurements.

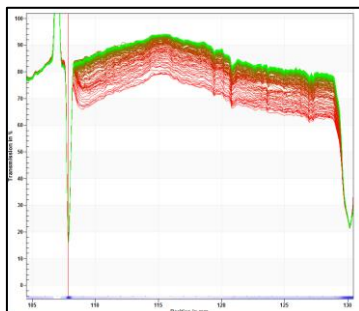
Specifically, LUMiSizer 651 measured the intensity of the transmitted light as function of time and position, at 470 nm and 25°C, over the entire sample length (Fig. 1). Exploiting Lambert-Beer's law, transmittance values at the midpoint of the length of the cuvette (i.e.11 mm), for different relative centrifugal force (RCF) and ENM concentrations tested, were converted to absorbance and then to ENMs concentration. The settling rate constant,  $k$ , was calculated at different RCF and tested concentrations by the equation  $C=(C_0\text{-plateau})\cdot e^{-kt}+\text{plateau}$ , in order to obtain  $k$  values at force gravity for each ENM concentration.

The overall results showed that ENMs sedimentation was affected by the initial concentration:  $k$  at force gravity increased with the concentration for both ENMs but with different rates. As far P25,  $k$  values ranged from  $1.02\cdot 10^{-4}$  to  $1.85\cdot 10^{-4}$ , from the lowest to the highest concentration tested, fitting with linear regression (slope= $9.2\cdot 10^{-3}$ ;  $R^2=0.969$ );  $k$  values for NC7000 ranged from  $3.28\cdot 10^{-5}$  to  $4.13\cdot 10^{-4}$ , fitting again with linear regression (slope= $6.3\cdot 10^{-6}$ ;  $R^2=0.945$ ). According to Quik et al., 2014 [5], sedimentation rates were calculated from  $k$  values, using the sedimentation length, measured from the top to the midpoint of the cuvette ( $h=11\text{mm}$ ). The obtained results are in line with previously published studies [5].





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – Typical transmission profiles of the P25 n-TiO<sub>2</sub> dispersion at 10 mg/l in AFW at 1200 rpm, corresponding to an average centrifugal acceleration of 189 xg over the whole sample.

### 3. Conclusioni/Conclusions

To our knowledge, this is one of the first studies that calculates the sedimentation rates of TiO<sub>2</sub> P25 and MWCNT NC7000 in an ecotoxicological medium with the CSA LUMiSizer up to 38 days. One of the main advantage to use this technique is the possibility to obtain sedimentation rates of different ENMs in a liquid dispersion over a long-time scale, supporting the development of fate and exposure models for ENMs, especially from the chronic exposure point of view.

We therefore propose the LUMiSizer 651 as an alternative to other classic techniques, e.g. UV-spectrophotometer, to assess the stability of ENM dispersions for (eco)toxicological testing over long-time scale.

### Bibliografia/References

- [1] **B. Nowack, J.F. Ranville, S. Diamonds, J.A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe, J. Rose, N. Horne, A.A. Koelmans, S.J. Klaine**: “Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment”, *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 50–59, 2012.
- [2] **M. Baalousha, W. How, E. Valsami-Jones, J.R. Lead**: “Chapter 1 - Overview of Environmental Nanoscience, in: Jamie R. Lead and Eugenia Valsami-Jones (Ed.)”, pag. 1-54, *Frontiers of Nanoscience*. Elsevier, 2014.
- [3] **D. De Stefano, R. Carnuccio, M.C. Maiuri**: “Nanomaterials Toxicity and Cell Death Modalities”, 1-14, *J. Drug Deliv.* 2012.
- [4] **OECD**: “Guidelines for Testing of Chemicals No. 203. Fish, Acute Toxicity Test”, OECD, Paris - Annex 2 Composition of the recommended reconstituted water, 1992.
- [5] **J.T.K Quik, I. Velzeboer, M. Wouterse, A.A. Koelmans, D. van de Meent**: “Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters”, *Water Res.* 48, 269–279, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Development of chemical methods for treatment and recovery of waste glasses**

*Elena Bursi*<sup>1</sup> [elena.bursi@unimore.it](mailto:elena.bursi@unimore.it), *Luisa Barbieri*<sup>1</sup>, *Maria Rita Cramarossa*<sup>2</sup>, *Laura Ferroni*<sup>4</sup>,  
*Luca Forti*<sup>2</sup>, *Isabella Lancellotti*<sup>1</sup>, *Chiara Ponzoni*<sup>1</sup>, *Ivano Vassura*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari", Università di Modena*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze della Vita, Università di Modena*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna*

<sup>4</sup>*Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale CIRI Energia e Ambiente, Università di Bologna*

## 1. Introduction

Finding better solutions to manage and recycle exhausted lead glasses is crucial for reducing the environmental threats due to their landfill disposal. The recycling process currently adopted for lead glasses, such as cathode ray tube (CRT) glass (PbO=12-25% wt), requires high energy consumption and therefore high costs because lead, strongly bonded by encapsulation in the glass matrix, is hardly removed in normal temperature and pressure conditions. Regarding more sustainable processes, recent studies demonstrated that carboxylates and phosphonates chelating agents could be used to extract lead from CRT glass [1, 2].

Glasses are currently used in enzymatic catalysis as support for the catalyst, for example lipases employed in industrial processes are immobilized on soda-lime glass. Thanks to key role of lipases in fat metabolism, they are widely distributed in nature, and have several application fields. In this context the study of new performing recovery materials as support for biocatalysis is of great interest.

This work focuses on treatment aimed at recovery and valorization of waste glasses containing lead at different concentrations as support for the immobilization of lipase. In particular, CRT glass (PbO=12-25% wt) from WEEE chain and lead contaminated glass from urban collection (PbO≈5% wt) were considered.

## 2. Report

### 2.1 Treatment: lead extraction from waste glasses

In order to develop an extraction process efficient and with low environmental impact with regard to both the procedure to be followed and the reagents/solvents used, two different chelating agents with different functional groups such as the phosphonate group amino trimetilen phosphonic acid (ATMP) and the carboxylate group nitrilotriacetic acid (NTA) were tested. The operating conditions are the following: T=80°C, t=1h, pH 10, solid/liquid weight ratio=1/10, reagent concentration=0.1 M. Afterwards, a number of leaching tests at controlled pH were performed on treated glass to evaluate the effectiveness of the chelating agents treatments. The peculiarity of this treatment is that it keeps the glass in its original structure and does not alter its physical state, but only the superficial content of lead. Furthermore, at the end of the cycle a treatment of the wastewater was developed to permit both the exhausted solution regeneration and the recovery of extracted lead as lead sulphide precipitate.

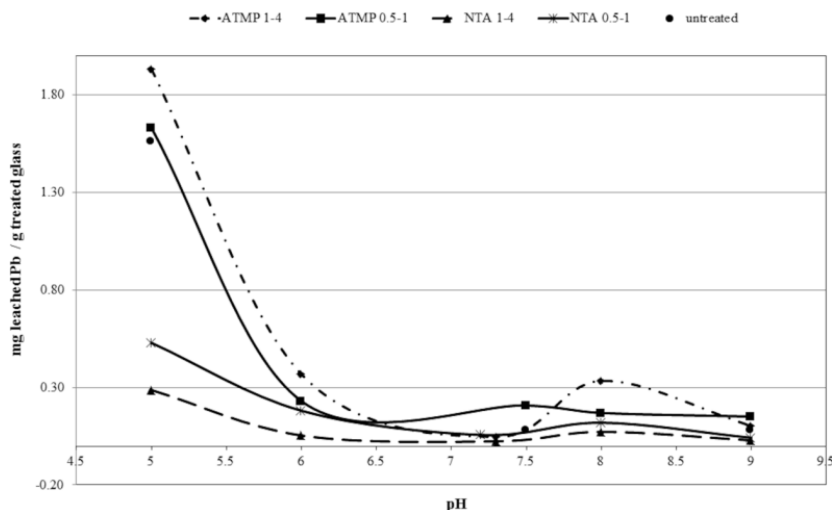
#### 2.1.1. Leaching tests at controlled pH

As example, in Figure 1 the leaching tests results for CRT glass are reported. Curves represent the lead release trends for different samples. The lead leachable was investigated to simulate the real environmental leaching conditions. For the treated glasses, the determination was performed at pH 5, 6, 8, 9, and the natural pH of water/glass equilibrium (about 7), whereas for untreated glass only



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

pH 5, 9 and system equilibrium one were investigated. From figure appears that NTA is able to reduce lead leached for 66-80% at pH 5. On the other hand, ATMP was proved to be ineffective in lead removal from CRT glass.



**Fig. 1** – mg of leached lead for g of treated CRT-glass at controlled pH

### 2.2 Recovery: waste glasses as support for lipase

Two different particle sizes of CRT and urban glasses pre-treated with NTA, 180-300  $\mu\text{m}$  and 300-500  $\mu\text{m}$ , together with a commercial reference glass, were used as physical supports for the adsorption of *Rhizopus oryzae* lipase, in order to investigate their biocatalytic activity after specific washing/activation treatments to make functional their surface. The biocatalytic activity of the immobilized enzyme on the glasses was tested through the hydrolysis reaction of para-nitrophenyl acetate in para-nitrophenol, quantifying the conversion percentage after 60 min of reaction by means of UV analyses at 410 nm. Through the comparison with the activity of reference glass, together with SEM-EDS analyses, it was found that: i) reference glass and glass from urban collection show similar activities; ii) for fine particles, high concentrations of lead (CRT glass) tend to decrease both the "Protein Loading" and the conversion; iii) low concentrations of lead (urban glass) does not seem to affect particularly catalysis.

### 3. Conclusions

Regarding lead extraction treatments, carboxilates (NTA) chelating agents proved to be more effective than phosphonates (ATMP). In the future, to improve the performance of the treatment, the operating conditions could be further investigated. Contextually, lipase immobilization on waste glasses appears to be encouraging. In particular, lipase immobilized on glass from urban collection showed an activity comparable to that of reference glass, opening the way to future analyses.

### References

- [1] Barbieri L., Lancellotti I., Ponzoni C. "Rapid screening of different chelating agents in the lead extraction from cathode ray tube (CRT) funnel glass", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(23), 13230-13236, 2014.
- [2] Sasai R., Kubo H., Kamiya M., Itoh H., "Development of an eco-friendly material recycling process for spent lead glass using a mechanochemical process and  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  reagent", *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4159-4164, 2008.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**PCBs bioaccumulation in some edible marine organisms from the Mar Piccolo of Taranto**

Cristina Annicchiarico, Nicola Cardellicchio, [Maria Calò maria.calo85@gmail.com](mailto:maria.calo85@gmail.com), Antonella Di Leo, Santina Giandomenico, Lucia Spada

Institute for Coastal Marine Environment, Operative Unit of Taranto, C.N.R., via Roma 3, 74123 Taranto, Italy

## 1. Introduction

Contamination of edible marine organisms with toxic chemicals, has been intensively studied in recent years. Polychlorinated biphenyls (PCBs) constitute a class of 209 congeners, whose distinct biological activity and toxicity results from differences in the number and position of chlorine atoms in the molecular structure. Large quantities of PCBs are disseminated in the environment through leakage, disposal and evaporation. Different commercial mixtures (i.e. Aroclor) have been used worldwide (i.e. for transformers and capacitors). Due to their stable molecular structure and lipophilic character, they are concentrated and magnified within the aquatic chains. In the contaminated areas, the consumption of local fishery products appears to be the most significant and a non-negligible exposure pathway to persistent, bio-accumulative and toxic substances and, thereby, it represents a risk for human health.

## 2. Relation

The aim of this work was to determine seven target polychlorinated biphenyls (PCBs), IUPAC Nos. 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180 (EC Regulation 1259/2011) in different edible marine organisms. Results were also checked in order to evaluate compliance with the limits laid down in the Regulations of the European Commission.

### 2.1 Materials and Methods

Edible marine organisms were collected in four stations in the first inlet of the Mar Piccolo of Taranto (Ionian sea, Southern Italy), classified as "Site of National Interest" established by National Law 426 (1998). Two species of bivalve molluscs (*Mytilus galloprovincialis* and *Chlamys varia*), and gastropod molluscs (*Hexaplex trunculus*) were collected by scuba divers while commercial fish species (*Trachurus trachurus*, *Boops boops*, *Sarpa salpa* and *Gobius niger*) were caught with gill nets in the station four. More than 50 individuals of bivalve and gastropod molluscs were collected at each location while fish species were caught in the station 4. Consequently, mussel tissues and skinless fish fillets were homogenized and then freeze-dried.

PCBs were determined in previously microwave assisted solvent extracted samples (U.S. EPA Method 3546). Clean-up of concentrated extract was performed according to U.S. EPA Method 3620c.

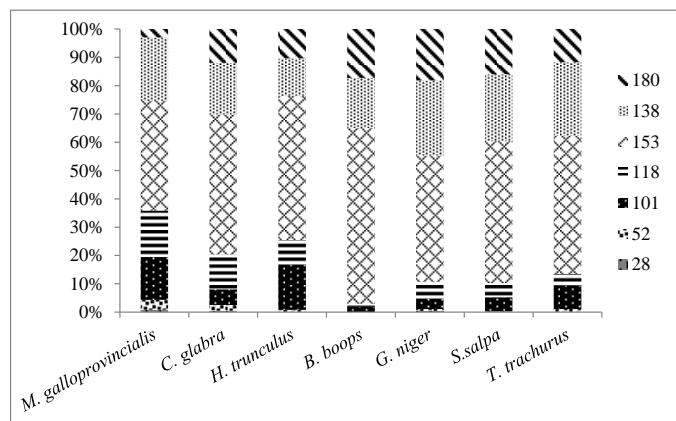
### 2.2. Results and Discussions

$\Sigma_7$ PCBs ranged from 22.60 to 357.26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w.w. found in *C. varia* (station 4) and *T. trachurus*, respectively. Regarding congeners distribution (Fig. 2), PCB-153 (hexachlorobiphenyl) was the predominant contaminant (range 39-62 %), followed by PCB-138 (hexachlorobiphenyl) (range 13-24%). The abundance of these highly persistent di-ortho substituted congeners is likely to be explained by their high presence in the commercial PCB mixtures, such as Aroclor 1260, and by their molecular structure and high lipophilicity, which facilitate stability and persistence; all these characteristics make easier their adsorption to sediments and accumulation in aquatic ecosystem [1]. These results were consistent with the PCBs distribution found in other marine organisms. The less



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

persistent PCB-28 and 118 (mono-orthosubstituted), PCB-52 and 101 (di-ortho substituted) were found in less percentage. These congeners are considered as indicators of recent contamination. According to EC regulation 1259/2011, the limit for the sum of the six “target” PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 and 180) is set to 75 µg/kg w.w. These PCB congeners represent approximately half of the total PCB existing in feed and food.



**Fig. 2** - Mean congeners distribution of PCBs congeners calculated for each species. Results for each congener were expressed as a percentage of the sum of 7 congeners.

For this reason, that value is considered as an appropriate marker of environmental contamination in particular for occurrence and human exposure. In the present study only *M. galloprovincialis* of the station 1, *C. glabra* (in all stations) and the fish *S. salpa* did not exceeded the limit of 75 µg/kg w.w. set by European Commission. In the fish *T. trachurus* for example the concentration of six target PCBs (343 µg/kg w.w.) was about five times higher than the EC limit.

### 3. Conclusions

The considerable variation in levels of these different contaminants among the species, highlights the important role of ecological and physiological factors in concentrating pollutants.

Organisms contamination can be correlated to the high contaminants levels found in sediments of this basin [2]. The occurrence of these contaminants in selected species poses a great concern to health as these organisms are largely utilized for human consumption, even if different restriction are in force in this area. These interdiction are related to the presence of military areas and the prohibition of mussels sale and commercialization in the first inlet for the exceeding EC limits of dioxin and dioxin-like PCB TEQs. However the illegal harvest and uncontrolled sale of fish and shellfish from the Mar Piccolo basin pose a serious risk for human health. As a final conclusion, we suggest that more specific recommendations regarding human consumption are done and an extended remediation programme is necessary to safeguard marine ecosystem, human health and, not less important, economy activity, in the Taranto marine area.

### References

- [1] **B. Naso, D. Perrone, C.M. Ferrante, M. Bilancione, A. Lucisano**: “Persistent organic pollutants in edible marine species from the Gulf of Naples, Southern Italy”, *Sci Total Environ*, 343, 83-95, 2004.
- [2] **N. Cardellicchio, A. Buccolieri, A. Di Leo, S. Giandomenico, L. Lopez, F. Pizzulli, L. Spada**: “Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)”, *Mar Pollut Bull* 55, 451–458, 2007.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Il progetto DELIAS del Distretto STBC\*: Sviluppo e Applicazioni di Materiali e Processi Innovativi per la Diagnostica e il Restauro di Beni Culturali**

*Eugenio Caponetti* [eugenio.caponetti@unipa.it](mailto:eugenio.caponetti@unipa.it)

*Dipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche - STEBICEF, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17, Palermo*

L'obiettivo principale del progetto DELIAS è la messa a sistema delle competenze e delle strutture dei soggetti attuatori.

Le attività del progetto, che permetteranno un passo in avanti rispetto allo stato dell'arte nel settore dei Beni Culturali, sono articolate in quattro obiettivi realizzativi:

- Messa a punto di materiali e processi innovativi per interventi conservativi e/o di restauro su manufatti di varia natura.
- Messa a punto di nuova strumentazione e nuove metodiche diagnostiche per ricavare informazioni chimico-fisiche, petrografiche e strutturali sui materiali costituenti il bene storico-artistico al fine anche di un'opportuna scelta dei materiali usati nelle successive fasi di restauro.
- Sviluppo di competenze ai fini della certificazione dei materiali e delle metodiche analitiche.
- Sviluppo di una strumentazione integrata per l'individuazione e il monitoraggio di siti archeologici sommersi.

La piattaforma costituirà un punto di riferimento per la Regione Sicilia nel campo della diagnostica e della conservazione e contribuirà alla formazione di professionalità altamente qualificate.

*\* Distretto di Alta Tecnologia per l'Innovazione nel Settore dei Beni Culturali della Regione Sicilia*





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Advanced solid state NMR techniques for the characterization of a waterlogged wood**

*Eugenio Caponetti*<sup>1,2</sup> [eugenio.caponetti@unipa.it](mailto:eugenio.caponetti@unipa.it), *Francesco Armetta*<sup>1,2</sup>, *Stella Bastone*<sup>2</sup>, *Delia Chillura Martino*<sup>2</sup>, *Donatella Capitani*<sup>3</sup>, *Alberto Spinella*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CGA-UniNetLab Università di Palermo Via F. Marini, 14, 90128 Palermo (Italy)

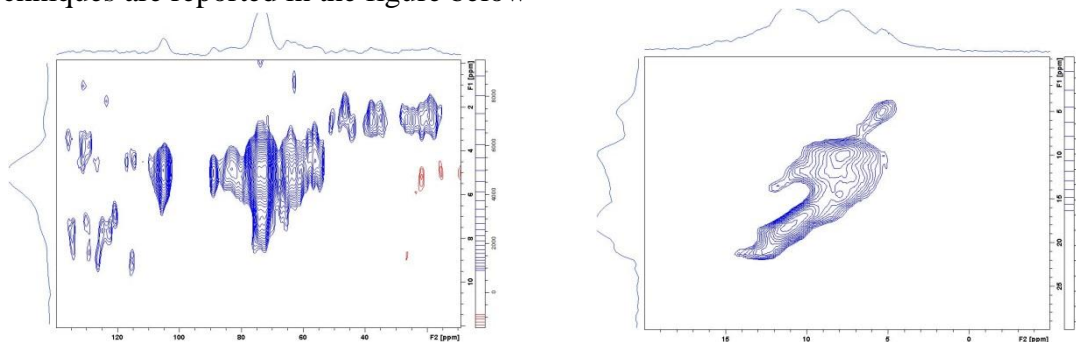
<sup>2</sup>Dip. STEBICEF Università di Palermo, Viale delle Scienze ed 17 90128 Palermo (Italy)

<sup>3</sup>Istituto di Metodologie Chimiche, CNR, via Salaria km. 29,300, 00016 Monterotondo Stazione (Roma) Italy

## 1. Introduction

In a previous paper some of the authors used  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  Cross Polarization Magic Angle Spinning NMR to identify the wood components [1].

Frequency Switched Lee Goldburg  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  Hetero-Nuclear Correlation (FSLG-HETCOR) experiments [2] were performed to detect dipolar interactions between the olocellulose and lignin in the olocellulose/lignin complex. Furthermore two dimensional H-H experiments using the back to back (BaBa) pulse sequence [3] for the DQ excitation under fast MAS conditions were recorded to get more information about local dipolar couplings. Two examples of the obtained spectra through these techniques are reported in the figure below



**Fig. 1** – Two examples of spectra obtained through the above techniques

## 2. Report

In this work solid state NMR spectroscopy has been applied to characterize the wooden part of a roman Rostrum found in the sea of Acqualadrone (ME-Italy). A sample collected by coring was divided in four parts in order to correlate the structural and dynamic features of the wood to the depth.

NMR results showed that at least in the deepest parts of the sample there are still interactions, due to hydrogen bonds, between the olocellulose and the lignin thus confirming the good state of conservation of the wood.

It is worth noticing that all the structural determinations described above were performed with no modification of the samples such as solvent extraction or other chemical treatment.

## References

[1] F. Caruso, E. Caponetti, M.L. Saladino, A. Spinella, C. Di Stefano, P. Tisseyre, S. Tusa, "Physico-chemical characterization of the Acqualadrone rostrum", *Archeometry* 53 (3), 547-562, 2011.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

- [2] **B.J. van Rossum, H. Foerster, H.J.M. de Groot**, “High-field and high-speed CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR heteronuclear dipolar-correlation spectroscopy of solids with frequency-switched Lee-Goldburg homonuclear decoupling”, *Journal of Magnetic Resonance*, 124, 516-519, 2003.
- [3] **M. Feike, D.E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H.W. Spiess**, “Broadband Multiple-Quantum NMR Spectroscopy“ *Journal of Magnetic Resonance*, A 122, 214-221, 1996.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Fibers innovative burning and reuse by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)**

*V. Caratto<sup>a,b</sup> [caratto@chimica.unige.it](mailto:caratto@chimica.unige.it), C. Belfortini<sup>b</sup>, L. Musi<sup>b</sup>, L. Gaggero<sup>a</sup> and M. Ferretti<sup>b</sup>*

*a) Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e della Vita, Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132, Genova, Italia*

*b) Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, Via Dodecaneso 31, 16146, Genova, Italia.*

### **Introduction**

Following the dismissal of asbestos in industrial and civil uses, increasing amounts of fiber-bearing wastes represent a priority alert. This type of waste will further increase as the European Parliament, in March 2013, approved a resolution (2012/2065INI) adopting a common strategy for the total elimination of the asbestos still remaining in European buildings, machinery, tubing, trains and ships by 2028. Several methods were proposed for the disposal of materials containing asbestos, such as definitive removal, insulation by resin coating and encapsulation [1]. After removal, neutralisation has been proposed by fluorosulphonic acid attack [2], carbonation, hydrothermal process, thermal treatments and mechano-chemical methods [3,4]. The project LIFE12 ENV IT 000295 FIBERS “Fibers innovative burning and reuse by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)” aims at developing an innovative technique for the treatment of asbestos containing waste by implementation of prototype plants.

### **Materials and results**

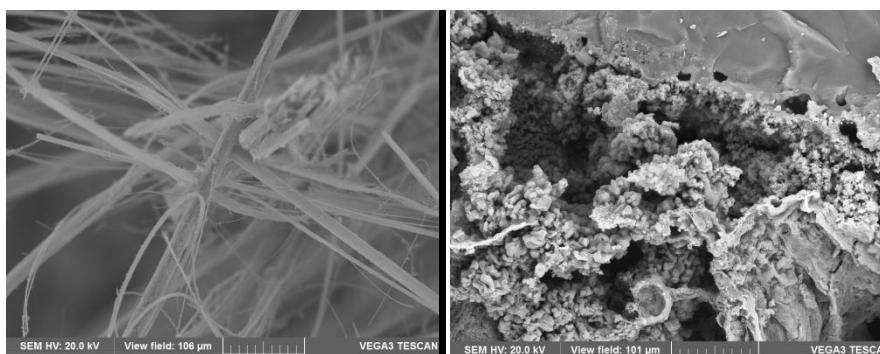
The University of Genoa has developed an apparatus and a technique for triggering the breakdown reaction of chrysotile by means of an alumino-thermic reaction in a process of combustion synthesis well known as Self-propagating High temperature Synthesis or SHS. This approach yielded interesting results and allowed the development of an efficient method for inerting natural asbestos fibers and man-made products carrying fibers at the scale of some grams. Thanks to these preliminary results, a patent was deposited [5]. The SHS takes advantage from the enthalpy variation of an alumino-thermic reaction, i.e. an oxy-reduction reaction between a metallic oxide and aluminum or another reducing reagent. The reaction is characterized by strong exothermicity, being even self-sustaining. Once triggered by an external heat source for a few seconds, the reaction proceeds across the volume of reagents as a combustion wave, without the need for further energy input from outside [6].

The experiments were based on the couples  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ . The varying parameters were: 1) different Asbestos-Containing Waste (ACW) massive (Eternit, linoleum) and friable asbestos; 2) ACW abundance: 50%, 60%, 70%; 3) size of the pellet: minimum  $\varnothing$  13 mm, height 7.2 mm, weight 2 g to maximum  $\varnothing$  25 mm, height 60 mm and weight up to 500 g. The reactions were carried in two different configurations: a) discontinuous, allowed us to obtain data for the development and fine-tuning of the reaction, b) continuous, was indispensable for the development and fine-tuning of the process parameters towards industrial scale up.

After the combustive reaction all samples were characterized by SEM-EDS and XRPD analysis. All experiments demonstrated effective in destructing the fibrous habit of chrysotile, turning its composition to stubby olivine grains as shown in the figure.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Figure** – SEM microphotograph (size bar 20 micron) of loose asbestos fibers (on the left) and SHS treated pellets (on the right).

Neutralisation by SHS was effective on several ACW types:

- Eternit 50% of reagents, pellet type homogeneous, discontinuous.
- Linoleum 70% of reagents, pellet type homogeneous, discontinuous
- Friable asbestos 55% of reagents, pellet type homogeneous, discontinuous and continuous

### Conclusion

Different types of asbestos-containing refuse have been treated: fiber cement, linoleum, friable asbestos derived from various insulations. We optimized the parameters to achieve complete conversion of the asbestos to mineral grains in all the cases. The efficiency of the SHS reaction in the discontinuous and continuous configurations was highlighted by the characterization of the post-combustion material under SEM-EDS and XRPD that verified the absence of fibers within the limits established by the regulations. The SHS process in comparison with conventional thermal treatments, due to fast reaction time, low activation energy, particularly advantages the asbestos inertization that positively reflect into time and costs of the process. Finally, the product of this transformation is liable to be re-used, e.g. as abrasive, or refractory material; this represents the end of waste status and a second life as secondary raw material. This work was carried out in the frame of LIFE12 ENV/IT/000295 FIBERS co-funded by the European Commission.

### References

- [1] Gualtieri A.F., “A solution for the full impregnation of asbestos: the use of an epoxy polymer resin”, *J. Ap. Polym. Sci.* 75, 5, 713 – 720, 2000.
- [2] Sugama T., Sabatini R., Petrakis L., “Decomposition of chrysotile asbestos by fluorosulfonic acid”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 79 – 88A, 1998.
- [3] Yvon Y., P. Sharrock, “Characterization of Thermochemical Inactivation of Asbestos Containing Wastes and Recycling the Mineral Residues in Cement Products”, *Waste Biomass Valor.*, 2, 2, 169-181, 2011
- [4] Viani A., Gualtieri A.F., “Recycling the product of thermal transformation of cement-asbestos for the preparation of calcium sulfoaluminate clinker” *J. Hazard. Mat.* 260, 813– 818, 2013
- [5] Gaggero L., Ferretti M., Belfortini C., Isola E.: Brevetto italiano n. GE2010A000032., 2010.
- [6] Gaggero L., Caratto V., Ferretti M., “Asbestiform chrysotile breakdown by Self-sustained High temperature Synthesis – SHS”, *J. Hazard. Mat.*, 2015, in press.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**RITMARE: an integrated project for multidisciplinary studies of contaminated marine ecosystems**

*Nicola Cardellicchio and Lucia Spada*

*CNR, Institute for Marine Coastal Environment of Taranto, via Roma 3, 74123 Taranto, Italy*

## **1. Introduction**

The National Project RITMARE (la Ricerca Italiana per il MARE – Italian Research for the sea) started from 1st January 2012. It is one of the National Research Programmes funded by the Italian Ministry of University and Research. RITMARE is coordinated by the National Research Council (CNR) and involves an integrated effort of most of the scientific community working on marine and maritime issues. RITMARE is organized into seven sub-projects (SPs): SP1 - Maritime Technologies; SP2 - Technologies for Sustainable Fishing; SP3 - Planning of the Maritime Space in Coastal Waters; SP4 - Planning of the Deep Marine Environment and the Open Sea; SP5 - Observation System for the Marine Mediterranean Environment; SP6 - Research, Training and Dissemination Structures and SP7- Interoperable Infrastructure for the Observation Network and Marine Data. Each SP is divided into Work Packages (WP), each one divided into Actions (AZ), described in terms of content and objectives, referring to the five-year project, with particular emphasis on innovative features and technological progresses.

Within SP3 (Planning of the Maritime Space in Coastal Waters) – WP2 (Functionality of coastal ecosystems), the Action 3 has been focused on an integrated environmental characterization of a well-known contaminated coastal site located along the Italian coast. Among them, the Taranto SIN (Site of National Interest) as declared by the Italian Regulations (National Law 426/98). Taranto coastal area represents a study site of great scientific interest due to its environmental and anthropogenic conditions with important socio-economic impacts.

## **2. Relation**

Present work describes the main results of the multidisciplinary researches effected in the contaminated coastal area of Taranto. The goal of the project are: development of operational protocols to understand the functioning of the Mar Piccolo basin, identify the contamination sources, the anthropogenic impacts and the strategies for environmental recovery.

One of the main objectives has been also the development of a standardized methodology to apply to other marine coastal areas of Mediterranean Sea by means of: mathematical models related to hydrodynamism; evaluation of sediment contamination with priority pollutants identification; study of water-sediment interactions that control the pollutants mobility; pollutants degradation and ecotoxicological effects; nutrient regeneration and carbon exchanges to sediment-water interface; planktonic food web and ecosystem functioning benthic; harmful algal blooms and vectors responsible for the introduction of exotic species of micro and macro-algae.

The RITMARE researches activities for Mar Piccolo basin involved: four institutes of the National Research Council (IAMC, ISMAR, IRSA, IRPI); two National Inter-university Consortia (CONISMA: National Interuniversity Consortium for Marine Sciences and CINFAI: Interuniversity Consortium for the Physics of Atmospheres and Hydrospheres) with the Universities of Trieste, Milan, Salento and the Polytechnic of Bari; the National Institute of Oceanography and Experimental Geophysics Oceanography (OGS).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### **3. Conclusions**

In this context, within the project RITMARE a task force of researchers has contributed to elaboration a functioning conceptual models with a multidisciplinary approach useful to identify in contaminated marine coastal areas anthropogenic forcing, its impacts and solutions of environmental remediation. At the same time, focusing on multidisciplinary aspects (sediment, water and biota) and new methodological approaches, the RITMARE pilot study could also be applied to other coastal marine environments to help local authorities in the choice of the best guidelines for the remediation and management of environmental contamination.

### **References**

[1] **European Commission (2007)** “Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. An Integrated Maritime Policy for the European Union (the "Blue Book")”. Brussels, 10.10.2007 COM(2007) 575 final



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Adattamento di *Rhodobacter Sphaeroides* alla contaminazione ambientale da metalli pesanti**

*Francesco Cardellicchio* [f.cardellicchio@gmail.com](mailto:f.cardellicchio@gmail.com)

*Dipartimento di Chimica – Università di Bari, Via Orabona 4, 70126 Bari*

### **1. Introduzione**

L'inquinamento da metalli pesanti rappresenta un problema di rilevanza ambientale; al contrario degli inquinanti organici i metalli pesanti non sono degradabili e alcuni di essi (Hg, Cd, Pb) sono tossici per gli organismi viventi anche a basse concentrazioni. Il bioaccumulo in tutta la catena alimentare (biomagnificazione) produce effetti di tossicità che generalmente sono legati alla "forma chimica" (speciazione) in cui l'elemento metallico è presente. Il problema dell'abbattimento dei metalli pesanti in acque di scarico, bacini idrici influenzati da reflui industriali ed in suoli contaminati è dunque di grande attualità. I metodi tradizionali per la rimozione dei metalli sono diversi e vengono scelti in base alle caratteristiche specifiche del sito e della matrice considerata. Tra questi, si ricordano i metodi di ossidazione/riduzione chimica e precipitazione, scambio ionico, coagulazione su calce, processi di elettrodeposizione, evaporazione, filtrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa ed estrazione con solventi.

Questi sistemi, oltre ad essere economicamente dispendiosi, presentano numerosi svantaggi, tra cui una rimozione incompleta dei metalli, bassa selettività, alti consumi energetici e di reagenti. Inoltre, producono fanghi tossici ed altri prodotti di rifiuto difficili da smaltire, con conseguenti problemi d'inquinamento secondario. Approcci biotecnologici, come l'utilizzo di piante o microorganismi, hanno ricevuto molta attenzione negli ultimi anni come strumento alternativo di rimozione dei metalli pesanti. Il ruolo dei microrganismi nella immobilizzazione di metalli pesanti nell'ambiente implica lo studio dei loro cicli biogeochimici e le relative applicazioni al biorisanamento. A causa del crescente interesse su questo argomento, l'interazione tra ioni metallici e microrganismi è stata ampiamente studiata negli ultimi anni.

*Rhodobacter sphaeroides* (RbS) è un batterio rosso non sulfureo appartenente alla "suddivisione  $\alpha$ " dei proteo batteri e membro della famiglia delle Rhodospirillaceae. E' un batterio in grado di adottare diversi tipi di metabolismo a seconda delle condizioni ambientali. Da vari studi è emerso che RbS ha dimostrato buone capacità di resistenza allo stress da metalli tossici e potenzialità di biosorption verso diversi metalli o composti metallici tra cui il cobalto e il cromato. Il microorganismo adatta la propria capacità metabolica nei vari reparti e quindi anche nella membrana cellulare. Infatti, il batterio può modulare la propria attività metabolica in vari comparti cellulari tra cui la membrana cellulare, la cui struttura è influenzata dallo "stress" ambientale.

### **2. Relazione**

L'obiettivo del presente lavoro è stato, dunque, l'analisi del profilo lipidico di membrana del batterio *Rhodobacter sphaeroides* sottoposto a stress da metalli pesanti. Per tale ragione, al fine di chiarire le alterazioni del profilo lipidico di membrana in condizioni di stress, è stata condotta un'indagine, mediante spettrometria di massa MALDI-TOF, sui lipidi di membrana del RbS, cresciuto in presenza di cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), confrontando i risultati con campioni di riferimento cresciuti in condizioni normali. Dall'analisi degli spettri di massa sono stati identificati lipidi appartenenti alle classi di fosfatidiletalonammine (PE), fosfatidilgliceroli (PG), fosfatidilcoline (PC), cardiolipine (CL). E' stata accertata anche la presenza di altre classi lipidiche





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

come i sulfochinovosil diacilgliceroli (SQDG), lipidi privi di fosforo e contenenti un sulfochinovosio.e sulfolipidi cardioline Per quanto concerne le cardioline, si osserva un aumento di circa il 50% nel contenuto della CL(18:1)<sub>4</sub> a m/z 1455.8 nei batteri cresciuti in presenza di cobalto, mentre cambiamenti poco significativi sono osservati nelle intensità delle CL nei batteri cresciuti in presenza di cromo. L'analisi dei fosfatidilgliceroli, invece, mostra una lieve diminuzione di intensità relativa negli estratti lipidici provenienti dai batteri stressati rispetto ai batteri controllo. Dall'analisi degli spettri relativi al profilo dei sulfolipidi SQDG nell'estratto lipidico di RbS trattato con ioni cobalto è possibile osservare un evidente incremento dell'intensità relativa degli ioni rispetto al controllo ed un decremento dei segnali allo stesso rapporto m/z del cromato rispetto ai campioni controllo.

Nello stesso tempo, CL, PG e SQDG possono avere un ruolo di vicendevole compensazione permettendo all'organismo di sopravvivere in condizioni di stress, quando la biosintesi di uno o dell'altro lipide è alterata. Quindi il decremento del contenuto di CL, indotto da stress abiotico di metalli pesanti, potrebbe essere compensato dal relativo aumento dei sulfolipidi in conseguenza del limitato apporto di fosfato (delle CL) durante la crescita delle colture cellulari.

### **3. Conclusioni**

In conclusione lo studio ha aperto un'interessante prospettiva per l'analisi delle membrane batteriche. La messa a punto di un metodo alternativo di estrazione si è rivelato molto utile dal punto di vista analitico in quanto permette un'analisi rapida, semplice ed economica sui batteri senza particolare pretrattamento dei campioni. In fase di elaborazione dei dati ottenuti mediante spettrometria MALDI-TOF, è stato possibile identificare alcune significative variazioni nel profilo lipidico di membrana. Questo risultato rappresenta un importante passo avanti per meglio comprendere le modalità di risposta allo stress da metalli pesanti da parte dei microorganismi fotosintetici potenzialmente impiegabili nel campo della bioremediation.

### **Bibliografia**

- [1] **M. Valls, V. de Lorenzo:** "Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution", FEMS Microbiol. Rev., 26, 327-38, 2002.
- [2] **H. Seki, A. Suzuki, S.I. Mitsueta:** "Biosorption of heavy metal ions on *Rhodobacter sphaeroides* and *Alcaligenes eutrophus* H16", J. Colloid. Interface Sci., 197, 185-190, 1998.
- [3] **M.R. Bruis, S. Kapil, F.W. Oehme:** "Microbial resistance to metals in the environment", Ecotoxicology and Environmental Safety, 45, 198-207, 2000.
- [4] **A. Hassen, N. Saidi, M. Cherif, A. Boudabous:** "Resistance of environmental bacteria to heavy metals", Bioresour. Technol., 64, 7-15, 1998.
- [5] **A. Buccolieri, F. Italiano, A. Dell'Atti, G. Buccolieri, L. Giotta, A. Agostiano, F. Milano, M. Trotta:** "Testing the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* as heavy metal removal tool", Annali Chimica, (2''6), 195-204, 1996.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Applicazione in campo “Heritage Climatology” delle misure sperimentali di deliquescenza e cristallizzazione del particolato atmosferico: il caso di Milano**

*Marco Casati<sup>1</sup> [m.casati34@campus.unimib.it](mailto:m.casati34@campus.unimib.it), Grazia Rovelli<sup>1</sup>, Luca D'Angelo<sup>1</sup>, Cristiana Rizzi<sup>1</sup>,  
Giorgia Sangiorgi<sup>1</sup>, Grazia Perrone<sup>1</sup>, Ezio Bolzacchini<sup>1</sup>, Luca Ferrero<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano Bicocca. Piazza della Scienza 1, 20126 Milano.*

### **1. Introduzione**

Il particolato atmosferico (PM) può causare danno estetico e degrado delle superfici lapidee su cui si deposita [2,6]. In merito a questa problematica, le proprietà igroscopiche del PM possono essere di fondamentale importanza al fine di determinarne il potenziale impatto rispetto alle superfici lapidee esposte. Le proprietà igroscopiche del PM possono essere descritte tramite le umidità relative di deliquescenza e cristallizzazione (DRH e CRH), le quali, dipendendo dalla composizione chimica del PM nel suo complesso, ne determinano il comportamento chimico-fisico durante le variazioni igrometriche che avvengono in ambiente. I parametri DRH e CRH del PM di Milano, determinati sperimentalmente, sono stati accoppiati con i dati di umidità relativa di Milano forniti dall'agenzia ARPA Lombardia, ricavando così due indicatori di rischio per i materiali lapidei esposti: il *time of wetness* (TOW) e il *numero di cicli di deliquescenza e cristallizzazione* (Ncy) [1,3,5]. TOW e Ncy indicano due tipologie di rischio differenti dal momento che sono da porre in relazione a differenti meccanismi di degrado. Il TOW indica la percentuale di tempo caratterizzata dalla presenza di acqua in fase liquida su di una superficie. L'acqua può promuovere diversi processi (attacco acido, effetto carsico, solubilizzazione etc.) che sono riassumibili idealmente come meccanismi di degrado di tipo “chimico”. Ncy è legato invece agli stress meccanici che si verificano durante la cristallizzazione dei sali. L'approccio descritto, che può essere considerato di tipo “Heritage Climatology” [5], permette quindi di valutare il potenziale rischio di degrado per i materiali lapidei, considerando la specifica situazione climatica e di inquinamento da PM di un determinato luogo.

### **2. Materiali e Metodi**

Le misure sperimentali di DRH e CRH di campioni di PM<sub>2.5</sub> raccolti su filtri in PTFE, sono state effettuate tramite metodo conduttimetrico, all'interno di una apposita camera ad RH controllata (accuratezza 1% sensore LSI Lastem s.r.l. DMA 572.1). È possibile incrementare o diminuire l'RH all'interno della camera immettendo vapor d'acqua (generato da acqua Milli-Q<sup>®</sup>) o aria secca “Zero” (Sapio Srl). In questo modo si possono realizzare cicli di umidificazione e deumidificazione (dal 20% al 90% RH e viceversa; step 1%) durante i quali la conducibilità dei campioni di PM viene monitorata attraverso un multimetro digitale (Agilent 34411A 6½). Le curve così registrate mostrano l'andamento della conducibilità in funzione dell'RH e dalla loro analisi è possibile identificare i punti di DRH e CRH [4]. Tali misure sono state effettuate su 40 campioni raccolti nel periodo 2006-2013 ed equamente distribuiti in base alle stagioni (inverno, estate e autunno+primavera). Gli stessi campioni sono stati inoltre analizzati tramite cromatografia ionica.

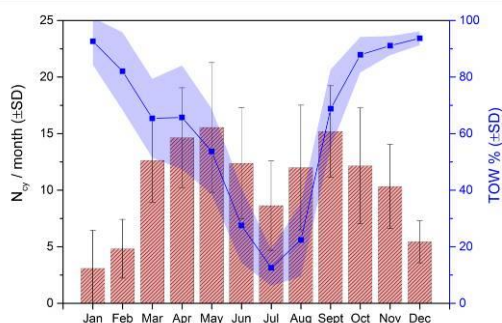
### **3. Risultati e Prospettive**

DRH e CRH medi stagionali vengono riportati in Tab.1, unitamente al contenuto di ioni nitrato e solfato rispetto alla frazione ionica totale. Confrontando i dati è possibile notare come la composizione chimica del PM, che a Milano cambia in base alle stagioni, ne determina le proprietà igroscopiche, ovvero DRH e CRH. Utilizzando l'approccio descritto in questo studio, è possibile calcolare gli andamenti degli indicatori di rischio Ncy e TOW durante l'anno (Fig.1), i quali dipendono sia dai valori di DRH e CRH del PM che dalle condizioni ambientali [3]. TOW e Ncy sono stati calcolati su base mensile per il periodo 2003-2013. TOW viene espresso in percentuale



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

rispetto al tempo totale nel periodo di riferimento. In questo modo si evidenzia come differenti tipologie di rischio possono essere presenti a seconda delle stagioni. Nel caso di Milano, il rischio di degrado “chimico” prevale nella stagione invernale, che presenta alti valori di TOW (Tab.1.). Nella stagione estiva si verifica una situazione opposta, con TOW basso e Ncy relativamente elevato. Autunno e primavera mostrano invece valori relativamente elevati sia di TOW che di Ncy e, per questo, ad esse si associa il maggior rischio di degrado per le superfici lapidee. Lo studio presentato è stato condotto per il caso di Milano; città situata all’interno della pianura padana che è considerata essere un hotspot per quanto riguarda il problema dell’inquinamento da PM. Il metodo presentato risulta tuttavia di applicazione generale e può rappresentare un utile strumento per la valutazione del rischio di degrado dei materiali esposti a diverse situazioni ambientali presenti o future. Lo studio presentato è stato condotto sulla base di campioni di particolato campionati in atmosfera e, attualmente, sono in fase di valutazione diversi approcci al fine di estendere la metodica di determinazione del DRH e CRH a campioni di depositi atmosferici campionati su superfici lapidee reali e superfici surrogate.



**Fig.1:** Valori medi mensili degli indicatori di rischio di degrado: TOW e Ncy calcolati nel caso di Milano per il periodo 2003-2013

	Inverno	Estate	Autunno	Primavera
<b>DRH</b>	60±4%	73±1%		61±3%
<b>CRH</b>	39±6%	52±5%		42±4%
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Σions %</b>	53%	11%		51%
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Σions %</b>	17%	54%		21%
<b>TOW</b>	89±11%	20±13%	83±15%	61±16%
<b>Ncy</b>	3±3	11±5	8±6	14±5

**Tab. 1.** - Medie stagionali di DRH, CRH, contenuto di nitrati e solfati rispetto alla frazione ionica totale, TOW e Ncy per il caso di Milano nel periodo 2003-2013

### Bibliografia

- [1] **A. Bonazza, P. Messina, C. Sabbioni, C. M. Grossi, & P. Brimblecombe:** “Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe”. *Sci. Total Environ.* 407(6), 2039–50 2009.
- [2] **D. Camuffo, M. Del Monte, C. Sabbioni and O. Vittori:** “Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area”. *Atmos. Environ.* **16**, 2253–2259, 1982
- [3] **M. Casati, G. Rovelli, L. D’Angelo, M. G. Perrone, G. Sangiorgi, E. Bolzacchini and L. Ferrero:** “Experimental Measurements of Particulate Matter Deliquescence and Crystallization Relative Humidity: Application in Heritage Climatology”. *Aerosol and Air Quality Research*, 15 (2), 399-409. 2015
- [4] **L. Ferrero, L. D’Angelo, G. Rovelli, G. Sangiorgi, M.G. Perrone, M. Moscatelli, M. Casati, and E. Bolzacchini:** “Determination of aerosol deliquescence and crystallization relative humidity for Energy saving in free-cooled data centers”. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 2014
- [5] **C.M. Grossi, P. Brimblecombe, B. Menéndez, D. Benavente, I. Harris, and M. Déqué:** “Climatology of salt transitions and implications for stone weathering”. *Sci. Total Environ.* 409, 2577–2585. 2011
- [6] **C. Sabbioni:** “Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers”. *Sci. Total Environ.* 167, 49–55. 1995





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Dipinti sottoposti a foderatura: lo stato di conservazione**

*Antonella Casoli [antonella.casoli@unipr.it](mailto:antonella.casoli@unipr.it), Clelia Isca*

*Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Parma, Parco Area delle Scienze 17/a, 43124  
Parma,*

Sei dipinti (opere di E. Tito, F.P. Michetti, A. Mancini, G. Sacheri, E. Rizzi) della Galleria d'Arte Moderna Ricci Oddi di Piacenza sono stati studiati, in quanto presentavano delle problematiche conservative, dovute ad un peggioramento dell'adesione degli strati pittorici e della preparazione dal supporto. Tale fenomeno è stato osservato in particolar modo su alcune opere sottoposte in passato ad interventi di foderatura.

L'obiettivo del lavoro è stato quello di valutare quanto la foderatura possa avere contribuito a determinare le problematiche conservative riscontrate, in relazione alle caratteristiche del supporto tessile, al tipo e alla spessore dello strato preparatorio, al tipo di legante organico utilizzato nel film pittorico, considerando anche l'aspetto ambientale (interazione tra materiali e condizioni di temperatura ed umidità presenti nella galleria).

A tal fine si è considerato fondamentale intervenire con una campagna di indagini scientifiche volte alla caratterizzazione dell'adesivo, della tecnica pittorica, del tipo di fibra presente nelle tele.

In particolare, questo studio riporta le indagini volte a verificare la presenza di colla pasta, colla d'amido o colla animale, attraverso la caratterizzazione chimico-fisica dell'adesivo. A tal fine, sono stati prelevati campioni, per ciascun quadro, dalla tela risvoltata nel retro del telaio, ed effettuate indagini mediante spettroscopia FT-IR; Test con reattivo di Lugol, gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa.

I risultati delle indagini effettuate hanno indicato la presenza di una colla mista (colla d'amido e colla animale) nei campioni prelevati dalla tela di foderatura.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **QSAR Modeling and further priority setting of Personal Care Products**

*Stefano Cassani [stefano.cassani@uninsubria.it](mailto:stefano.cassani@uninsubria.it), Alessandro Sangion, Francois Marzetta, Paola Gramatica*

*Università degli studi dell'Insubria, via J.H.Dunant 3, 21100, Varese, Italia*

### **1. Introduction**

Nowadays, Personal Care Products (PCPs) and their ingredients are widely used all over the world, often to improve human life and quality of products. During the last years, PCPs became chemicals of recognized increasing environmental concern, mainly because they are detected in quantifiable amounts in water compartments [1] and thus may harm aquatic life; some of these products contain endocrine disrupting compounds [2], and many of their other adverse effects are unknown. Additionally, data on persistence and toxicity are lacking and the overall environmental behavior needs to be investigated. PCPs show highly heterogeneous chemical structures and different properties. Due to this high variety and to the big number of end-points that should be studied, it is very important to have tools able to quickly highlight the most dangerous compounds, focusing the experiments only on the prioritized chemicals. The determination of all the requested properties is a long and difficult task. In silico tools, like Quantitative Structure-Relationship (QSAR) models, can predict missing data for the unknown activities and properties necessary to prioritize existing or not yet synthesized chemicals.

### **2. Report**

More than 500 PCPs, such as flavor and fragrance agents, hair dyes ingredients, phthalates, parabens and sunscreen agents, have been modeled and screened for some environmental physico-chemical properties (e.g. Koc, Kow, vapor pressure, water solubility), acute toxicity on *Pimephales promelas* and cumulative PBT behavior (Insubria PBT Index [3]). Chemicals have been drawn manually and energetically optimized in HyperChem and used as input for the calculation of thousands of molecular descriptors in PaDEL-Descriptor [4]. The QSAR models were developed by Multiple Linear Regression (MLR - Ordinary Least Squares (OLS) method) and Genetic Algorithm (GA), included in QSARINS, [5] was used as tool for the selection of modeling variables. Experimental data has been collected from ECOTOX and EPI Suite databases). For external validation purposes the dataset has been splitted, into three independent training and prediction set(s), in different ways.

In addition to these new QSARs for PCPs, general models [6] have been used for screening purposes, with particular attention to the Applicability Domain (AD) check. The results have been compared with those deriving from two freely available tools: EPI Suite, with regard to physico-chemical properties and acute toxicity in fish, and the PBT Profiler [7] with regard to the PBT assessment. Principal Component Analysis (PCA) has been used to combine the different predictions.

#### *2.1 QSAR models development*

Several MLR QSAR models on different end-points related to the physico-chemical properties and acute toxicity of PCPs have been developed, strictly following the OECD principles for QSAR model validation and development. The statistical parameters connected to the internal and external validation of QSARs are good ( $R^2 > 0.80$   $Q^2_{LOO} > 0.80$   $CCC_{EXT} > 0.85$ ), indicating that our models are stable, robust and verified for their external predictive capability. The results have been compared



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

with the EPI Suite predictions, and a final consensus between the two approaches is proposed, showing better performances.

### *2.2 Application of QSARs for understanding the environmental behavior of PCPs*

The developed models, together with the already existing QSARs available in QSARINS and EPI Suite tools, have been applied to the whole set of PCPs, in order to characterize them for their environmental behaviour and impact. Additionally, a PBT assessment has been performed, combining the predictions from the Insubria PBT Index and the US-EPA PBT Profiler, with the purpose of identify the most hazardous and problematic PCPs in agreement between the two methods. Finally, predictions by different models have been combined by PCA to understand the environmental behavior of PCPs ingredients and screen the most hazardous. A priority list is therefore proposed, in where the sunscreen agents (mainly UV filters) and phthalates seems to be the PCP sub-classes of higher concern.

### **3. Conclusions**

In this study, we have modeled with QSAR different properties of PCPs, useful for their environmental characterization and for evaluate their impact on biota and potential PBT (persistence, bioaccumulation, toxicity) behavior. More than 500 chemicals have been modeled and screened for some physico-chemical properties, acute toxicity on *Pimephales promelas* and intrinsic PBT behavior. The proposed screening has been performed by new specific QSARs for PCPs and by global models. The predictions were combined by PCA to screen the PCPs for their environmental properties. The results are a valid help for the understanding of the behavior of hundreds of PCP ingredients, also assessing their environmental impact and PBT properties, and for the reduction of experimental tests. A priority list containing the potentially most hazardous PCPs ingredients is proposed.

### **Bibliography**

- [1] **J.M. Brausch, G.M. Rand**: "A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity", *Chemosphere*, 82, 1518-1532, 2011.
- [2] **R.E. Dodson, M. Nishioka, L.J. Standley, L.J. Perovich, J.G. Brody, R.A. Rudel**: "Endocrine Disruptors and Asthma-Associated Chemicals in Consumer Products", *Environ. Health Perspect.*, 120, 935-943, 2012.
- [3] **E.Papa, P.Gramatica**: "QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure", *Green Chem.*, 12, 836-843, 2010.
- [4] **C.W. Yap**: "PaDEL-Descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints", *J.Comput.Chem.*, 32, 1466-1474, 2011.
- [5] **P.Gramatica, N.Chirico, E.Papa, S.Cassani, S.Kovarich**: "QSARINS: A New Software for the Development, Analysis, and Validation of QSAR MLR Models", *J.Comput.Chem.*, 34, 2121-2132, 2013.
- [6] **P.Gramatica, S.Cassani, N.Chirico**: "QSARINS-Chem: Insubria Datasets and New QSAR/QSPR Models for Environmental Pollutants in QSARINS", *J.Comput.Chem.*, 35, 1036-1044, 2014.
- [7] **US-EPA**: "PBT Profiler", <http://www.epa.gov/oppt/sf/tools/pbtprofiler.htm> (accessed Mar 30, 2015)



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **PBT assessment of Personal Care Products**

*Stefano Cassani [stefano.cassani@uninsubria.it](mailto:stefano.cassani@uninsubria.it), Alessandro Sangion, Francois Marzetta, Paola Gramatica*

*Università degli studi dell'Insubria, via J.H.Dunant 3, 21100, Varese, Italia*

#### **1. Introduction**

During the last years, several organic ingredients in Personal Care Products (PCPs) became compounds of increasing environmental concern, mainly because they are commonly detected in receiving waters. PCPs are widely used all over the world in order to obtain benefits in everyday life and to improve the quality of several products. However, there is limited understanding of how these emerging contaminants may affect aquatic wildlife communities. Some of these PCPs contain also endocrine disrupting compounds, and many of their other adverse effects are essentially unknown. In fact, data on persistence, bioaccumulation and toxicity are lacking and their environmental behavior need to be further investigated. Moreover, the determination of all the dangerous properties, required by REACH and Cosmetics Directive (Council Directive 76/768/EEC), is a long and difficult task and thus it is very important to have tools to quickly highlight the most hazardous compounds, focusing the experiments only on the prioritized compounds. QSAR models can predict missing data for the unknown activities and properties necessary to prioritize chemicals

#### **2. Report**

Using QSAR models, in this study we have screened the potential cumulative PBT (persistence, bioaccumulation, toxicity) behavior, the persistence and the (eco)toxicity of hundreds of PCPs. More than 500 chemicals such as flavor and fragrance agents, hair dyes ingredients, parabens, phthalates and sunscreen agents have been screened with different models and tools. The PBT assessment has been carried out with the Insubria PBT Index [1] and the US-EPA PBT Profiler [2]. The PCPs identified as PBTs in agreement by the two methods have been specifically evaluated for their persistence by the Global Half-Life Index (GHLI) [3] model included in QSARINS (QSAR-Insubria) [4, 5] and for toxicity by a specific QSAR model, developed ad-hoc for Personal Care Products, for the prediction of acute toxicity in *Pimephaes promelas*. Particular attention has been devoted to the study of Applicability Domain of our models.

#### **3. Conclusions**

Concluding, the potential environmental hazard of a big number of PCPs ingredients has been studied assessing their potential PBT behavior, persistence and fish toxicity. A priority list is therefore proposed, including the potentially most hazardous Personal Care Products ingredients.

#### **Bibliography**

- [1] **E.Papa, P.Gramatica**: "QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure", *Green Chem.*, 12, 836-843, 2010.
- [2] **US-EPA**: "PBT Profiler", <http://www.epa.gov/oppt/sf/tools/pbtprofiler.htm> (accessed Mar 30, 2015)
- [3] **P.Gramatica, E.Papa**: "Screening and Ranking of POPs for Global Half-Life: QSAR Approaches for Prioritization Based on Molecular Structure", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2833-2839, 2007.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

[4] **P.Gramatica, N.Chirico, E.Papa, S.Cassani, S.Kovarich**: “QSARINS: A New Software for the Development, Analysis, and Validation of QSAR MLR Models”, *J.Comput.Chem.*, 34, 2121-2132, 2013.

[5] **P.Gramatica, S.Cassani, N.Chirico**: “QSARINS-Chem: Insubria Datasets and New QSAR/QSPR Models for Environmental Pollutants in QSARINS”, *J.Comput.Chem.*, 35, 1036-1044, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Il rischio chimico nel Regolamento REACH**

*Stefano Castelli, [stefano.castelli@enea.it](mailto:stefano.castelli@enea.it), Francesca Carfi, Roberto Carletti, Sabrina Moro Iacopini*

*ENEA, Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile*

### **1. Introduzione**

La valutazione del rischio chimico ai sensi delle Direttive 98/24/CE (CAD – Direttiva agenti chimici) [1] e 2004/37/CE (CMD – Direttiva Cancerogeni e Mutageni) [2], recepite in Italia dal D.Lgs 81/08 e s.m.i. [3], ha subito dei notevoli cambiamenti dopo l'entrata in vigore del Regolamento (CE) N. 1907/2006 (REACH) [4], sia dal punto di vista della qualità e quantità delle informazioni a disposizione, sia per quanto riguarda il processo stesso di valutazione. Infatti le informazioni fornite in sede di registrazione REACH attraverso gli scenari di esposizione, che descrivono le condizioni di utilizzo associate a condizioni di rischio controllato, e comunicate lungo tutta la catena di approvvigionamento attraverso la Scheda dati di sicurezza sono gli elementi da prendere in considerazione ai fini della valutazione dei rischi da agenti chimici ai sensi del D.Lgs 81/08.

### **2. Relazione**

Le aziende operanti in ambito UE, siano esse produttori, importatori o utilizzatori di sostanze chimiche, hanno l'obbligo di conformarsi sia alle prescrizioni REACH sia alle prescrizioni previste dalla normativa in materia di salute e sicurezza dei lavoratori; queste prescrizioni, pur non essendo in conflitto diretto e condividendo gli stessi obiettivi di una maggiore protezione della salute umana, presentano un certo numero di differenze.

La presente relazione affronta le interazioni in materia di valutazione del rischio chimico tra il Regolamento REACH e la normativa Europea e nazionale sulla sicurezza nei luoghi di lavoro. Sebbene il REACH e le Direttive CAD/CMD si completino a vicenda, gli obblighi da esse imposte si sovrappongono in parte e ciò può dare luogo a difficoltà nella relativa attuazione.

Le principali differenze sono:

- il REACH è un Regolamento ad ampio spettro e gli adempimenti abbracciano i campi della salute umana di consumatori e lavoratori, nonché la protezione ambientale, mentre le Direttive CAD/CMD sono incentrate sulla salute e sicurezza occupazionale;
- le direttive CAD/CMD impongono di valutare il rischio cui sono esposti i lavoratori che manipolano sostanze chimiche, quindi principalmente gli utilizzatori a valle, mentre il REACH impone l'onere della valutazione del rischio in capo al produttore o importatore di sostanze chimiche, ossia al soggetto a monte della catena di approvvigionamento;
- le Direttive CAD/CMD coprono tutte le attività di lavoro che comportano manipolazione di sostanze e miscele pericolose, incluse quelle prodotte in situ (fumi di saldatura, le polveri di legno, i gas esausti); il REACH invece non si occupa delle sostanze generate nel corso del processo produttivo;
- il REACH è basato sulla singola sostanza e la valutazione del rischio è incentrata sull'utilizzo della singola sostanza lungo la catena di approvvigionamento; le Direttive CAD/CMD sono invece incentrate sul singolo processo o sul singolo luogo di lavoro.

Il Regolamento REACH impone a produttori e importatori di sostanze chimiche in quantità superiori a 10 tonnellate all'anno di condurre, in seno al processo di registrazione, una Valutazione della sicurezza chimica che contenga tutte le informazioni su pericoli, usi e misure di gestione del rischio, informazioni su cui basarsi per effettuare la valutazione del rischio professionale ai sensi delle Direttive CAD/CMD. Gli utilizzatori a valle devono accertarsi che il proprio uso della





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

sostanza sia compreso negli scenari di esposizione valutati dal fornitore e che le misure di gestione del rischio (RMM) siano identificate correttamente. Se le RMM descritte dal registrante non sono adeguate al proprio utilizzo, l'utilizzatore deve tenerne conto nella valutazione del rischio professionale e informare il registrante in proposito.

Il REACH richiede ai registranti di calcolare livelli di esposizione per la tutela della salute (DNEL=Derived No Effect Level) che vengono utilizzati per stabilire le misure di gestione del rischio più opportune; i DNEL rappresentano i valori di concentrazione al di sotto dei quali si può prevedere che non si verifichino eventi avversi per la salute umana e vengono comunicati agli utilizzatori a valle attraverso la SDS estesa. La Direttiva CAD prevede invece che la Commissione Europea identifichi i livelli massimi di esposizione professionale da non superare durante l'attività lavorativa, definiti IOELV (Indicative Occupational Exposure Limits) e che gli Stati Membri possano stabilire dei limiti di esposizione professionale nazionali basandosi sugli IOELV. Tali limiti hanno l'obiettivo di proteggere i lavoratori dai possibili effetti nocivi causati dall'esposizione alle sostanze nel breve e nel lungo periodo. Sono stati stabiliti a livello Europeo un numero limitato di valori limite di esposizione professionale obbligatori stabiliti in base a valutazione del rischio e a fattori socioeconomici (BOEL = Binding Occupational Exposure Limits). Quando un utilizzatore a valle riceve una SDS estesa con lo scenario di esposizione con il DNEL della specifica sostanza deve prima di tutto stabilire se tale DNEL differisca dal rispettivo IOELV. Infatti DNEL e IOELV sono calcolati in modo diverso e quindi non necessariamente coincidono. La responsabilità dell'utilizzatore a valle è di applicare le RMM raccomandate dai fornitori delle sostanze e implementarle le buone pratiche di controllo. Queste azioni sono in genere sufficienti a garantire che gli OEL non siano superati. Il REACH prevede che le misure proposte nella scenario di esposizione siano sufficienti a non superare il DNEL, ma ciò non esonera il datore di lavoro dall'obbligo di verificare l'efficacia delle misure di controllo del rischio nel rispettare i limiti di esposizione professionale secondo quanto richiesto dalle direttive CAV/CMD.

### **3. Conclusioni**

Il Regolamento REACH e la normativa in materia di sicurezza sul lavoro si sovrappongono e sembra che collidano per alcuni aspetti. In realtà esse si completano e migliorano a vicenda.

I dati oggi disponibili richiesti dal Regolamento REACH possono sensibilmente contribuire al miglioramento della qualità della valutazione dei rischi effettuata dai datori di lavoro, consentendo loro di identificare misure di prevenzione e protezione più efficaci. L'integrazione delle buone prassi derivate dall'applicazione del REACH e delle Direttive CAD e CMD contribuisce alla riduzione dei rischi di esposizione alle sostanze chimiche sia per i lavoratori, sia per i consumatori e l'ambiente.

### **Bibliografia**

[1] Direttiva 98/24/CE del Consiglio del 7 aprile 1998 sulla protezione della salute e della sicurezza dei lavoratori contro i rischi derivanti da agenti chimici durante il - Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L. 131/11 del 05/05/1998

[2] Direttiva 2004/37/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti chimici cancerogeni o mutageni durante il lavoro - Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee n.L. 229/23 del 26/08/2004

[3] Decreto Legislativo 09/04/2008 N. 81 - S.O. N. 108/L alla Gazzetta Ufficiale n. 101 del 30/04/2008

[4] Regolamento (CE) N. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche REACH - Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea n.L. 136 del 29/05/2007





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Analisi del ciclo di vita applicato alla produzione di anidride maleica mediante vie alternative di sintesi industriale**

*Daniele Cespi<sup>1</sup> [daniele.cespi2@unibo.it](mailto:daniele.cespi2@unibo.it), Fabrizio Passarini<sup>1,2</sup>, Esmeralda Neri<sup>1</sup>, Silvia Salciccia<sup>1</sup>  
Ivano Vassura<sup>1,2</sup>, Cortelli Carlotta,<sup>3</sup> Luciani Silvia,<sup>3</sup> Fabrizio Cavani<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", ALMA Mater Studiorum - Università di Bologna*

<sup>2</sup> *Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale "Energia e Ambiente", ALMA Mater Studiorum - Università di Bologna*

<sup>3</sup> *Polynt S.p.A., Via Enrico Fermi 51- 24020 Scanzorosciate (BG), Italia*

### **1. Introduzione**

Il concetto di sostenibilità ha assunto un valore sempre più importante negli ultimi anni, a causa della crescente consapevolezza dell'esaurimento delle risorse disponibili e della maggiore attenzione alle tematiche di tipo ambientale. Anche la ricerca nel campo dell'industria chimica si è mossa nella direzione di rendere i processi di sintesi più sostenibili, spostando l'attenzione sulla ricerca di materie prime rinnovabili e sulla riduzione degli impatti derivanti dai processi. Questo viene effettuato considerando le linee guida dettate dalla *green chemistry*, una serie di principi in grado di ridurre o eliminare la produzione e l'uso di sostanze pericolose nelle fasi di progettazione, produzione, utilizzo e smaltimento dei composti chimici.

In questo contesto si colloca l'analisi LCA, acronimo di *Life Cycle Assessment*, una metodologia in grado di valutare l'impatto ambientale associato ad un processo o ad un prodotto, comprendendo tutto il suo ciclo di vita, dall'estrazione delle materie prime, alla fase di produzione, fino all'utilizzo e allo smaltimento.

### **2. Relazione**

Nel presente studio viene applicata la metodologia LCA ai processi chimici industriali, ambito non ancora molto sviluppato.

In particolare viene presa in esame la sintesi industriale dell'anidride maleica, un'importante intermedio dell'industria chimica. L'anidride maleica viene ottenuta tramite reazione di ossidazione, sfruttando come materiale di partenza due diversi reagenti: il benzene e l'n-butano. Nello studio si sono modellate tre diverse vie di sintesi dell'anidride maleica considerando il processo di produzione che parte da benzene e il processo di produzione da butano con due diverse configurazioni reattoristiche: una che utilizza un reattore a letto fisso e l'altra che utilizza un reattore a letto fluido, il processo ALMA.

Negli scenari si sono considerate le fasi di produzione dei reagenti, utilizzando i processi presenti nel database di riferimento, e si è modellata la fase inerente alla reazione di ossidazione e il successivo incenerimento dei sottoprodotti e del reagente non convertito, considerando i flussi in input ed in output di materia, la domanda energetica e l'eventuale recupero di energia.

I risultati dell'analisi LCA sono stati confermati dall'analisi delle incertezze, realizzata con il metodo statistico Monte Carlo, con un intervallo di confidenza del 95%. Per l'analisi Monte Carlo sono stati considerati il confronto tra lo scenario che utilizza benzene e il processo ALMA e tra quest'ultimo e lo scenario con tecnologia a letto fisso.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### **3. Conclusioni**

Dal confronto dei tre processi, effettuato tramite la metodologia LCA, emerge come al processo che parte da benzene, a livello globale, siano associati gli impatti maggiori in assoluto e come il processo ALMA sia quello con un minore carico ambientale. In particolare, addentrando nelle categorie di impatto considerate, il benzene risulta avere maggiori impatti per le categorie *Cambiamento climatico*, *Formazione di particolato* e *Consumo dei metalli*.

Il processo da butano a tecnologia a letto fisso presenta invece maggiori impatti per le categorie *Tossicità umana* e *Consumo di combustibili fossili*. Per quanto riguarda la categoria *Tossicità umana*, l'andamento degli scenari dell'ossidazione rispetta l'andamento del confronto tra il processo di produzione del benzene e il processo di produzione del butano, già presenti nel database utilizzato per le modellazioni.

Più sorprendente risulta la categoria inerente al *Consumo di combustibili fossili*, in quanto, considerando il solo confronto delle fasi a monte dell'ossidazione, emerge come al processo da benzene dovrebbero essere associati i maggiori impatti. Il motivo di tale risultato va ricercato nella maggiore richiesta energetica effettuata dal processo di ossidazione del butano con tecnologia a letto fisso e alla richiesta di combustibile ausiliario per la fase di incenerimento. Tale risultato emerge anche nella valutazione effettuata con il metodo CED, *Cumulative Energy Demand*, che valuta la domanda energetica associata ai processi. Al processo ALMA sono invece associati gli impatti inferiori in assoluto. Interessante risulta il confronto tra la tecnologia a letto fisso e la tecnologia a letto fluido. Nonostante al processo ALMA sia associata una minore resa, il reattore a letto fluido ha una efficienza maggiore che si traduce in una minore richiesta e in un maggior recupero di energia.

### **Bibliografia**

- [1] BRIDGE to Sustainability, "A pilot study of energy performance levels for the U.S. chemical industry", June 2001.
- [2] **Caldarelli A., Cavani F., Garone O., Pavarelli G., Dubois J.L., Mitsova I., Simeonova L.** : "A new process for the valorisation of a bio-alcohol: the oxidehydration of 1-butanol into maleic anhydride", pag 145-151, IssuePreprints of the DGMK-Conference "Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals", 2012.
- [3] **Centi G., Cavani F., Trifirò F.** : "Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis", Kluwer Academic, 2001.
- [4] **Goedkoop M., De Schryver A., Oele M.** : "Introduction to LCA with SimaPro7", Pré Consultants , 2008.
- [5] ISO 14040, Environmental management – Life cycle assessment : Principles and framework.
- [6] ISO 14044, Environmental management – Life cycle assessment: Requirements and guidelines.
- [7] **Lohbeck K., Herberthaferkorn, Fuhrmann W., Fedtke N.**: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", John Wiley & Sons, 2008.
- [8] **Moulijn J.A., Makke M., Van Diepen A.E.**: "Chemical process technology", John Wiley & Sons, Ltd, second edition, 2013.
- [9] **Novelli M., Leonardi M., Cortelli C.**: "Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis", 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Legacy and new Persistent Organic Pollutants (POPs): an overview**

*Alessandra Cincinelli [acincinelli@unifi.it](mailto:acincinelli@unifi.it)*

*Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" - Università degli Studi di Firenze*

Persistent organic pollutants (POPs) are extremely persistent and toxic substances for environment and have potentially significant impacts on human health at a world scale. Exposure to POPs can cause serious health problems including certain cancers, birth defects, dysfunctional immune and reproductive systems, greater susceptibility to disease and even diminished intelligence.

Their physical and chemical properties, particularly their high stability, give them ubiquity and capacity of accumulation in the leaving organisms and nature. POPs are also capable of long-range transport. This has made the Arctic and Antarctic important indicator regions for assessing persistence and bioaccumulation properties of POPs and for identifying new POPs.

Over the past several years, due to the risks posed by POPs, there have been actions taken or proposed at the national and international levels to protect human health and the environment ([www.chem.unep.ch](http://www.chem.unep.ch)) [1]. Different organizations initiated an assessment process which in December 2000 resulted in the resolution of the POP Convention.

Initial action is taken towards 12 POPs which are manmade compounds (not naturally found) such as Aldrin, Chlordane, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, PCBs, PCDDs and PCDFs.

The Stockholm Convention [2] on POPs, which went into force in May 2004, states that chemicals may qualify as POPs if they are found far from sources and show evidence of Long Range Transport (LRT). Currently, there are close to 170 Parties to the Stockholm Convention.

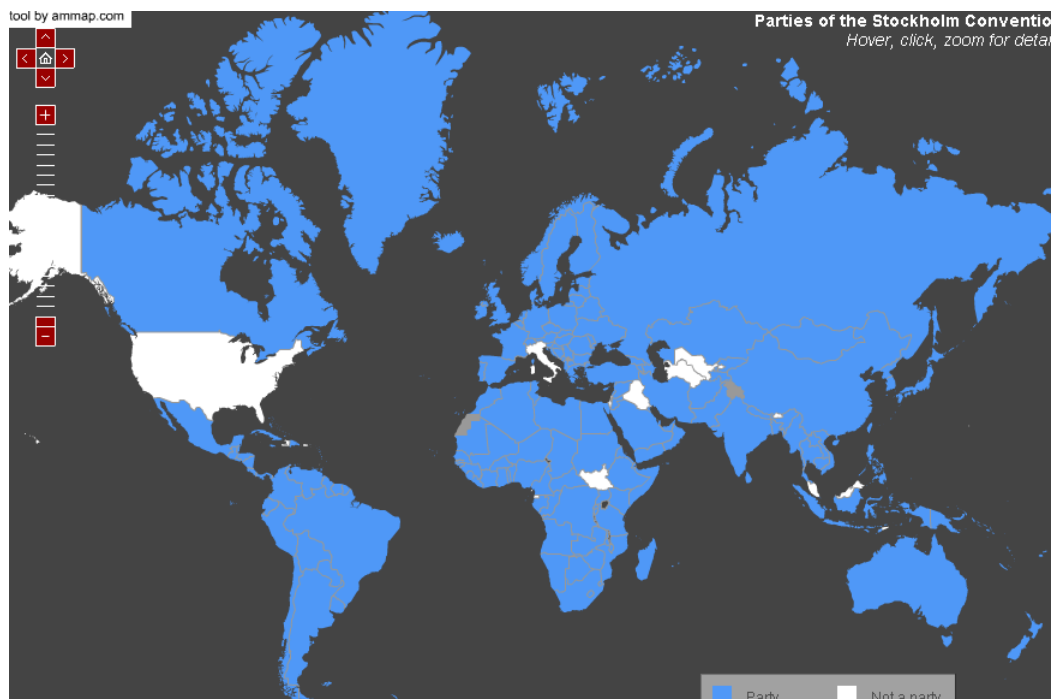


Figure 1: Parties of the Stockholm Convention



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

The Convention recognises that there are other chemicals that could pose similar risks to human health and the environment, and other chemicals may be added to the annexes in the future. If they resist degradation, possess toxic properties, bioaccumulate in the food web and undergo LRT, they are regarded as a new and emerging class of environmental contaminants.

In August 2010 nine new chemicals were added to the Stockholm Convention's annexes such as  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane,  $\beta$ -Hexachlorocyclohexane, Chlordecone, Hexabromobiphenyl, Lindane, Pentachlorobenzene, Perfluorooctanesulfonic acid, Tetrabromodiphenyl ether and Pentabromodiphenyl ether.

An overview of regulations, occurrence, distribution, sources and trends of legacy and new POPs in the environment together with their harmful effects on human and wildlife will be presented.

## **2. Bibliography**

[1] **UNEP**, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances –Antarctica Regional Report 2002 (United Nations Environment Programme: Geneva, Switzerland).

[2] **Stockholm Convention**. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), November 2011, <http://chm.pops.int/>



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **The Stockholm Convention: Trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica**

*Alessandra Cincinelli<sup>1</sup> [acincinelli@unifi.it](mailto:acincinelli@unifi.it), Tania Martellini<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" - Università degli Studi di Firenze*

### **1. Introduction**

Persistent organic pollutants (POPs) are organic compounds that, to a varying degree, resist photolytic, biological and chemical degradation. POPs are often halogenated and characterised by low water solubility and high lipid solubility, leading to their bioaccumulation in fatty tissues [1].

They are also semi-volatile, enabling them to move long distances in the atmosphere before deposition occurs. They have been measured on every continent, including remote regions such as the open oceans, the deserts, the Arctic and the Antarctic, where no significant local sources exist and the only reasonable explanation for their presence is long-range transport (LRT) from other parts of the globe. Because of the low temperatures and limited solar radiation, the environmental residence time of organic contaminants is generally longer in polar regions than at lower latitudes, which might promote their accumulation in remote areas [1].

The Stockholm Convention on POPs aims to reduce or eliminate the use, discharge and emission of these compounds to the benefit of the environment, reducing risks to humans and wildlife [2].

This work summaries results of POPs monitoring studies conducted under several Italian Antarctic Expeditions in the coastal area of the Italian base of Terra Nova Bay and in the Ross Sea (Antarctica) which are relevant to the Stockholm Convention.

In fact, during the last few decades, sea-water, ice, air and snow samples were collected and analyzed in order to obtain important information on the level of POPs and better understand sources, fate and transport processes of these contaminants in Antarctica. POPs included both legacy (i.e. organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) and emerging (i.e. polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)) POPs.

In this work, published scientific literature data on levels of POPs in abiotic Antarctic samples are drawn together in order to evaluate the trends of these contaminants and the effectiveness of the Stockholm Convention.

### **2. Sampling and analysis**

The analytical procedures for POPs determination in air, seawater, snow and ice samples have been described elsewhere [3-7].

### **3. Conclusions**

Antarctic air data for HCHs, HCB and DDTs indicate a marked decline over the last three decades.

In general, the POPs levels were in good agreement with other studies conducted in other Antarctic areas and evidenced a decreasing trend on legacy contaminants in air samples. Moreover, the presence of emerging POPs, such as PBDEs, was also determined, reflecting a higher production and use of these contaminants versus OCPs in the last decade.

Data showed that the most relevant route of transport for POPs to the Antarctic is long-range atmospheric transport (LRAT). In particular, BDE209 must originate and undergo LRAT to Antarctica entirely associated with aerosol particles in the austral winter. The hypothesis of a long-distance transport is also supported by the only presence in the gaseous-phase of the lower-chlorinated PCB congeners (mono-, di-, tri-, tetra-CBs).

Declines in the organochlorine pesticides were also observed in the Southern Ocean seawater with half-lives ( $t_{1/2}$ ) for  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH and  $\gamma$ -HCH similar to that reported for air. Ratios of  $\alpha/\gamma$ -HCH in



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

air and seawater suggested a greater usage of lindane than technical HCH in the Southern Hemisphere. Similarly, DDT/DDE ratios in air also indicated that new DDT is no longer entering the region.

Regarding PCBs, it was not possible to evaluate temporal or spatial trends and/or compare results between different studies because of the lack of uniformity in the analytical methodology, detection limits and expression of data.

The influence of local research activities on the presence of pollution was also investigated and showed to affect the burden of accumulated contaminants. Taking into account the limited environmental mobility of BDE-209, its presence in sea-water samples seemed to suggest inputs from local sources. Whereas the low (close to the detection limit) concentration levels for the higher-chlorinated PCBs (penta-, hexa-, epta-CBs) in air samples may indicate a scant local source contribution to PCB concentrations in the Terra Nova Bay area.

Concerning glacier melting, seawater samples collected close to Drygaslki Glacier pointed out that glaciers, and generally ice and snow melting, can be an important source of POPs to seawater and also to the atmosphere.

#### **4. Bibliography**

[1] **UNEP**, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances –Antarctica Regional Report 2002 (United Nations Environment Programme: Geneva, Switzerland).

[2] **Stockholm Convention**. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), November 2011, <http://chm.pops.int/>.

[3] **R. Fuoco, S. Giannarelli, Y. Wei, A. Ceccarini, C. Abete, S. Francesconi, M. Termine**. “Persistent Organic Pollutants (POPs) at Ross Sea Antarctica” *Microchemical Journal*, 92, 44-48, 2009.

[4] **R. M. Dickhut, A. Cincinelli, M. Cochran and H.W. Ducklow**. “Atmospheric Concentrations and Air-Water Flux of Organochlorine Pesticides along the Western Antarctic Peninsula.” *Environmental Science & Technology*, 39, 465-470, 2005.

[5] **A. M. Stortini, T. Martellini, M. Del Bubba, L. Lepri, G. Capodaglio, A. Cincinelli**. “n-alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet Sea (Antarctica)” *Microchemical Journal*, Special Issue: Polar Chemistry, 92, 37-43, 2009.

[6] **A. Cincinelli, T. Martellini, M. Del Bubba, L. Lepri, S. Corsolini, M. D. King, R. M. Dickhut**. “Organochlorine pesticides air-water exchange and bioconcentration in krill in the Ross Sea” *Environmental Pollution*, 157, 2153-2158, 2009.

[7] **R. M. Dickhut, A. Cincinelli, M. Cochran, H. Kylin**. “Aerosol-Mediated Transport and Deposition of Brominated Diphenyl Ethers to Antarctica.” *Environmental Science & Technology*, 46 (6), 3135-3140, 2012.

#### **5. Acknowledgements**

This trend work was supported by the PNRA2013 project AZ2.05 “Evaluation and modelling of environmental impact related to chemical substances and pollutants released from massive snow/ice melting in Antarctica”.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **La classificazione dei rifiuti alla luce della nuova legislazione Europea**

*Gianna Conti [conti\\_gianna@libero.it](mailto:conti_gianna@libero.it)  
Ordine dei Chimici di Brescia*

### **1. Relazione**

Nel mese di giugno 2015 si rinnova la normativa europea di riferimento per la classificazione dei rifiuti: dal 1° Giugno si applicano il Reg. UE 1357/2014 che sostituisce l'Allegato III della Direttiva quadro sui rifiuti 2008/98/CE e la Decisione della Commissione Europea 2014/955/UE che modifica la Decisione 2000/532/CE relativa all'elenco europeo dei rifiuti.

Inoltre dal 18 Giugno si applicherà il Reg. UE 1342/2014 che modifica il Reg 850/2004 introducendo nuove sostanze e nuovi limiti all'elenco dei POPs (Inquinanti Organici Persistenti).

Tutto ciò si è reso necessario a seguito della abrogazione, con effetto dal 1 giugno 2015, delle direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE, sostituite dal regolamento (CE) n. 1272/2008 che riflette i progressi tecnici e scientifici della normativa relativa alla classificazione delle sostanze pericolose.

Le novità introdotte sono di grande portata: i nuovi criteri per la valutazione delle caratteristiche di pericolo e per l'individuazione dei rifiuti pericolosi comportano la necessità di verificare se l'applicazione delle nuove regole conduce a una diversa classificazione dei rifiuti.

In questo contributo si sottolineano le principali novità legislative con particolare riguardo all'attribuzione delle caratteristiche di pericolo dei rifiuti nella nuova definizione dell'allegato III della direttiva 2008/98/CE.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Valutazione della contaminazione ambientale da piombo in Cina mediante l'applicazione del modello di esposizione MERLIN-Expo (4FUN Project)**

Peizhong Li<sup>1</sup>, Elisa Giubilato<sup>2</sup>, Andrea Critto<sup>2</sup> [critto@unive.it](mailto:critto@unive.it), Chunye Lin<sup>1</sup>, Hongguang Cheng<sup>1</sup>, Antonio Marcomini<sup>2</sup>, Xiaoli Duan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, China;

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari di Venezia;

<sup>3</sup> State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, China

La contaminazione ambientale da piombo rappresenta un pericolo significativo per la salute umana in aree dove avviene l'estrazione e la lavorazione di metalli in Cina, come dimostrato dai casi di avvelenamento da piombo riportati nel paese in anni recenti [1].

Nonostante numerose ricerche si siano focalizzate sull'identificazione e caratterizzazione delle principali sorgenti della contaminazione da piombo [2], la limitata disponibilità di dati di biomonitoraggio umano e la scarsità di studi sull'esposizione interna all'organismo hanno finora rappresentato un ostacolo per la caratterizzazione dettagliata delle vie di esposizione più significative, soprattutto per i soggetti più vulnerabili (bambini).

Il presente lavoro illustra la comparazione e l'applicazione di due modelli per la stima dell'esposizione umana a contaminanti ambientali, con la finalità di analizzare l'importanza relativa delle diverse vie di esposizione per i bambini residenti in un'area rurale interessata da molti decenni dall'estrazione e dalla lavorazione di metalli nella Cina centro-occidentale.

In particolare, viene presentato un nuovo software per la valutazione integrata dell'esposizione umana, MERLIN-Expo, recentemente sviluppato e in corso di validazione nell'ambito del progetto Europeo "4FUN" (<http://4funproject.eu>). MERLIN-Expo fornisce una libreria di modelli di esposizione che possono essere combinati in maniera flessibile per simulare scenari di esposizione complessi. In particolare, tale software consente di accoppiare, sulla stessa piattaforma, modelli per la stima del comportamento dei contaminanti nelle matrici ambientali (suolo, acqua, vegetali, etc.) con un modello tossico-cinetico per la simulazione dell'esposizione interna (concentrazione dei contaminanti in diversi organi o matrici umane quali sangue, tessuto adiposo, urine, etc.). MERLIN-Expo permette di simulare in maniera dinamica il destino ambientale dei contaminanti e l'esposizione di diversi target, inclusi i bambini, per diversi periodi di tempo.

I risultati ottenuti con MERLIN-Expo vengono confrontati con quelli ottenuti dal modello Integrated Exposure Uptake BioKinetic (IEUBK) [3], sviluppato dall'US-EPA specificamente per la stima dell'esposizione al piombo di bambini in età prescolare (fino ai 7 anni di età).

L'applicazione dei modelli MERLIN-Expo e IEUBK a partire dai dati di monitoraggio ambientale (concentrazione nel suolo, in aria e in acqua) nell'area oggetto dello studio ha permesso di identificare le principali vie di esposizione al piombo e di esplorare il contributo relativo di ciascuna di esse all'esposizione totale al piombo nel gruppo target. I risultati ottenuti, in parte validati attraverso il confronto con dati di biomonitoraggio raccolti nell'area in esame (concentrazione del piombo nel sangue), permettono di ottenere informazioni utili per lo sviluppo futuro di misure di gestione del rischio sanitario.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Bibliografia**

- [1] **Ji A, Wang F, Luo WJ, Yang R, Chen J, Cai T**: “Lead poisoning in China: a nightmare from industrialisation”, *The Lancet* 377 (9776): 1474-1476, 2011.
- [2] **Han Z, Bi X, Li Z, Yan W, Wang L, Yang H, Li F, Ma Z**: “Occurrence, speciation and bioaccessibility of lead in Chinese rural household dust and the associated health risk to children”, *Atmospheric Environment* 46:65-70, 2012.
- [3] **USEPA**: “Technical support document: parameters and equations used in the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children”, 1994.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Il tesoro dei sottoprodotti di reazione: Dalla 2-monocloroidrina agli additivi per benzine**

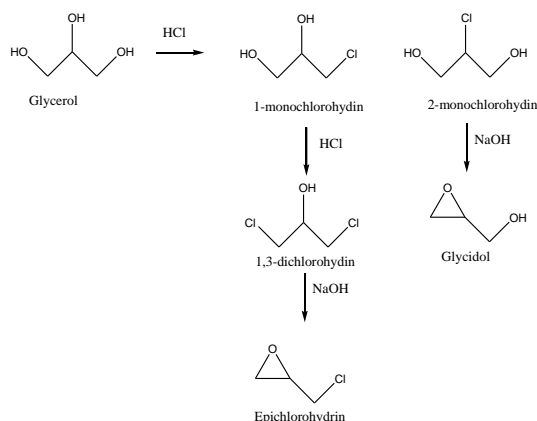
*Raffaele Cucciniello*<sup>1</sup> [rcucciniello@unisa.it](mailto:rcucciniello@unisa.it), *Antonio Proto*<sup>1</sup>, *Maria Ricciardi*<sup>1</sup>, *Concetta Pironti*<sup>1</sup>,  
*Oriana Motta*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Biologia – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze Umane, Filosofiche e della Formazione – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

## 1. Introduzione

La 2-monocloroidrina rappresenta il principale sottoprodotto nella reazione di produzione dell'epicloroidrina a partire dal glicerolo come mostrato in figura 1. E' prodotta mediante clorurazione del glicerolo, così come la 1-monocloroidrina che a differenza della 2-monocloroidrina reagisce nuovamente con HCl formando 1,3-dicloroidrina che è successivamente trattata con NaOH a dare epicloroidrina. La resa in 2-monocloroidrina è pari al 7% in peso rispetto al glicerolo<sup>(1)</sup>.



**Figura 1.** Produzione dell'epicloroidrina a partire dal glicerolo.

Considerando il costante aumento del mercato mondiale dell' epicloroidrina (7 miliardi di euro nel 2014) e le ingenti quantità prodotte è di notevole interesse la ricerca di metodologie sintetiche per la conversione e la valorizzazione della 2-monocloroidrina.

La 2-monocloroidrina può essere convertita in glicidolo mediante trattamento con un base forte (NaOH, KOH) conducendo la reazione in etanolo<sup>(2)</sup>.

Il glicidolo è una molecola molto reattiva in relazione alla presenza della funzione ossirannica ed è impiegato in reazioni di notevole interesse come la sintesi di glicerol carbonati e dioli<sup>(3)</sup>, prodotti di notevole interesse industriale.

## 2. Relazione

Nel presente lavoro è valutato l'impiego del glicidolo, prodotto a partire dalla 2-monocloroidrina, nella preparazione di composti ad elevato numero di ottani, impiegabili all'interno delle benzine, quali gli eteri del glicerolo. La reazione di conversione del glicidolo mediante reazione con alcoli (metanolo, etanolo, tert-butanolo, ecc.) è studiata in assenza ed in presenza di un catalizzatore acido



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

quale l'Amberlyst 15 valutando l'effetto delle condizioni di reazione, in particolare temperatura e rapporto glicidolo/alcol.

### **3. Conclusioni**

La valorizzazione della 2-monocloroidrina, sottoprodotto nella sintesi dell'epicloroidrina da glicerolo, è effettuata mediante conversione in glicidolo e successiva reazione con alcoli a dare eteri del glicerolo impiegabili all'interno delle benzine. Sono state riscontrate conversioni quantitative (>99%) ed elevata selettività verso i prodotti di reazione desiderati, 3-alcossi-1,2-propandiolo e 2-alcossi-1,2-propandiolo. E' stato valutato, inoltre, l'effetto dell'impiego di un catalizzatore acido quale l'Amberlyst 15, mostrando interessanti risultati in termini di riduzione dei tempi di reazione rispetto alla reazione non catalizzata.

### **Bibliografia**

- [1] **M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi and C. Della Pina.** "From glycerol to value-added products" *Angew. Chem. Int. Ed*, **46**, 4434-4440, 2007.
- [2] **T. H. Rider, A. J. Hill.** "Studies of glycidol-Preparation from glycerol monochlorohydrin" *JACS*, **52**, 1521-1527, 1936.
- [3] **H. Saijiki, K. Hattori, K. Hirota.** "Pd/C(en)-catalyze regioselective hydrogenolysis of terminal epoxides to secondary alcohols" *Chem. Comm.* 1041, 1999.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Hourly chemical composition of aerosol in the industrial area of Taranto (Italy)**

Gianluigi de Gennaro<sup>1,2</sup> [gianluigi.degennaro@uniba.it](mailto:gianluigi.degennaro@uniba.it), Alessia Di Gilio<sup>1</sup>, Paolo Dambruoso<sup>1</sup>, Annamaria De Marinis Loiotile<sup>2</sup>, Pasquale Giungato<sup>2</sup>, Marcella Placentino<sup>1</sup>, Stefania Petraccone<sup>2</sup>, Franco Lucarelli<sup>3</sup>, Giulia Calzolari<sup>3</sup>, Silvia Nava<sup>3</sup>, Roberto Giua<sup>1</sup>, Giorgio Assennato<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Regional Agency for Environmental Protection and Prevention of the Puglia (ARPAP), Corso Trieste, 27, 70126, Bari, Italy

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Bari, via Orabona, 4, 70126, Bari, Italy

<sup>3</sup> Department of Physics and Astronomy, University of Florence and National Institute of Nuclear Physics (INFN), Sesto Fiorentino (Florence), 50019, Italy

## 1. Introduction

Nowadays the data about PM chemical composition reported in literature are characterized by the typically time resolution of 24 h. However, most particulate emission sources and the atmospheric processes of transport, dilution and formation of pollutants change within a few hours, thus daily samples are not capable of tracking these rapid changes. These considerations are even more important when considering highly polluted industrial areas, such as Taranto, one of the most industrialized towns in the South of Italy.

## 2. Discussion

In this work an high time-resolved monitoring campaign was carried out from December 9<sup>th</sup> to 23<sup>th</sup> 2014 at an urban site located at few kilometers from the industrial area of Taranto. This area includes the biggest steel plant in Europe, one of the biggest Italian refinery, the most important harbor in southern Italy, a big cement plant and a naval shipbuilding industry. Because of the proximity of this large industrial area to the urban settlement and due to the prevailing wind direction that allows the pollutants transport from industrial to urban area, nowadays, Taranto has been identified as an area of high environmental risk in Italy and has been included in the list of polluted sites of national interest.

Taking into account the complexity of the investigated industrial area and its emission sources, the hourly chemical characterization of aerosol in terms of elemental and ionic composition of PM, revealed to be an useful tool to follow in detail changes in chemical composition due to both the time evolution of the industrial emissions, both the time changes in meteorological conditions. Therefore fine (< 2.5 μm) and coarse (2.5-10 μm) fractions of particulate matter were simultaneously collected by means a “streaker” samplers (PIXE International Corporation). PIXE analyses were performed with a 3 MeV proton beam from the 3 MV Tandatron accelerator of the INFN-LABEC laboratory [1]. These analyses allowed the assessment of the concentrations of several elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr and Pb). In addition the AIM9000D analyzer was used to provide time-resolved direct measurements of anion and cation both in particulate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) and gases phases (such as HCl, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>).

The integration of collected data as the hourly measurements of inorganic ions in PM<sub>2.5</sub>, of their gases precursors and of elements with the analyses of aerosol maps and hourly back trajectories (BT), provided useful information for the identification and chemical characterization of local sources and trans boundary intrusions, also time-limited.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Bivariate polar plots of meteorological data and of hourly pollutant concentrations obtained by R software integrated with the Openair plug-in, allowed to localize and characterize the industrial fugitive emissions [2]. For example in figure 1 is reported the polarplot related to hourly sulphate concentrations. Higher  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations were determined when wind direction allowed the pollutants transport from industrial to urban area of Taranto. This result highlighted the local source of sulphate and was in contradiction with the findings reported in literature about the Apulia region, where an inverse correlation between  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations and the ammonium sulphate concentrations homogenously distributed in time and space were determined [3].

In addition, hourly information about particulate matter (PM) ionic fraction and inorganic gases allowed to study the chemical-physical processes occurring in atmosphere such as formation processes of ionic fraction of  $\text{PM}_{2.5}$  and gas-particle partitioning of its semi-volatile inorganic constituents.

Finally Positive Matrix Factorisation (PMF) was applied to the hourly data to assess the main aerosol sources, and the impact of industrial fugitive emissions on urban area.

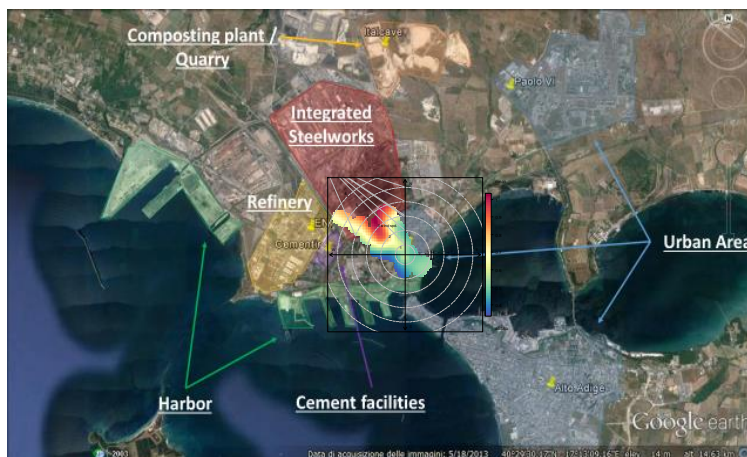


Fig. 1: Polarplot of sulfate concentrations

### 3. Conclusion

The high time-resolved monitoring campaign allowed to identify and characterize the industrial emission sources impacting on PM concentrations and its chemical composition in urban area of Taranto. Moreover it gave an overview on air quality and, in particular, it allowed to highlight also time-limited events of high PM concentrations and to study the formation processes of secondary inorganic pollutants. Further studies will aim to improve this monitoring system with the hourly concentrations of organic and elemental carbon and during a longer monitoring period.

### Reference

- [1] Calzolari, G., et al, (2006). Nucl. Instr. and Meth. B 249, 584-587.
- [2] Carslaw, D.C. and K. Ropkins, (2012). Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, 52-61
- [3] Amodio M. et al., (2011). Boreal Environ. Res. 2011, 16: 251–261.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Valutazione dell'impatto ambientale sulla qualità dell'aria di una discarica nel territorio di Taranto: primi risultati delle simulazioni modellistiche**

*S. Di Sabatino*<sup>1</sup> [silvana.disabatino@unibo.it](mailto:silvana.disabatino@unibo.it), *Riccardo Buccolieri*<sup>2</sup>, *Pasquale Giungato*<sup>3</sup>, *A. Demarinis Liotile*<sup>3</sup>, *Francesco Lasigna*<sup>4</sup>, *Lucrezia de Gennaro*<sup>5</sup>, *Gianluigi de Gennaro*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Fisica ed Astronomia - DIFA, ALMA MATER STUDIORUM - Università di Bologna, Viale Bertini Pichat 6/2, 40127 Bologna*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche ed Ambientali, Università del Salento, S.P. 6 Lecce-Monteroni, 73100 Lecce*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Chimica, Università di Bari "Aldo Moro", Via Orabona, 4, 70125 Bari*

<sup>4</sup>*Italcave SpA, via per Statte, 6000 - 74123 Taranto*

<sup>5</sup>*LEnviroS srl, spin-off Università di Bari "Aldo Moro", Via Orabona, 4, 70125 Bari*

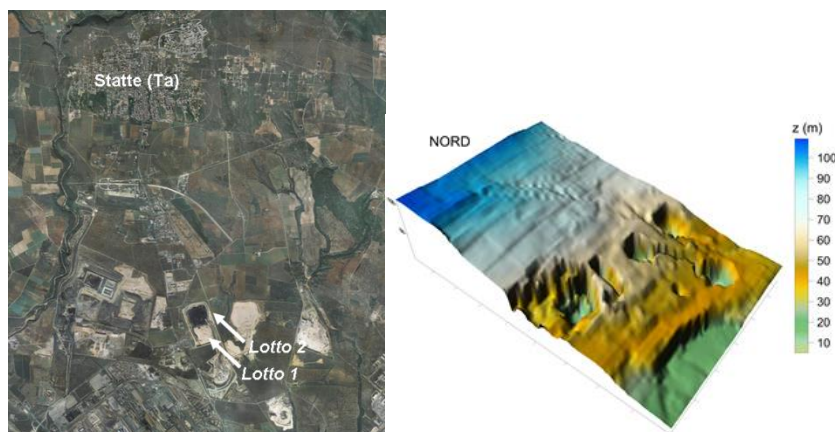
## 1. Introduzione

L'obiettivo del presente lavoro consiste nella valutazione di impatto odorigeno, mediante simulazioni modellistiche, associato all'attività della discarica situata nel territorio di Taranto e gestita dalla società privata Italcave SpA. In particolare, vengono mostrati i risultati preliminari ottenuti nell'ambito del progetto SLAir (Safe Landfill Air) finanziato dalla UE nell'ambito del FESR P.O. 2007-2013, il quale mira a valutare l'impatto delle emissioni di odori da rifiuti compostati nella discarica.

## 2. Relazione

### 2.1 Area di studio

L'area di studio ricade all'interno del territorio compreso tra le città di Taranto e Statte (TA) dove si trova la società Italcave SpA, titolare di una discarica per rifiuti speciali non pericolosi con annessa piattaforma polifunzionale per il trattamento di selezione ed inertizzazione di rifiuti (Figura 1). La discarica in questione si compone di due lotti: il primo ("Lotto 1") ha una superficie di circa 86.000 m<sup>2</sup>, il secondo (denominato "Lotto 2") occupa una superficie di circa 127.000 m<sup>2</sup>. Il Lotto 1 è stato completamente riempito, mentre il Lotto 2 è profondo circa 20m rispetto al piano campagna. L'area è caratterizzata da orografia relativamente complessa (Figura 1).



**Fig. 1** – Ortofoto (SIT Puglia, <http://www.sit.puglia.it/>) dell'area di studio (sinistra) e visualizzazione tridimensionale preliminare del terreno (destra).

### 2.2 Approccio metodologico

L'approccio metodologico adottato consiste nella combinazione di tecniche sperimentali e modellistiche.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### 2.1.1. Campionamenti

I campioni gassosi sono stati prelevati mediante wind-tunnel in sacchi di Nalophan utilizzando una pompa a depressione ed analizzati entro 6 ore mediante olfattometria dinamica (UNI EN 13725).

### 2.1.2. Simulazioni modellistiche.

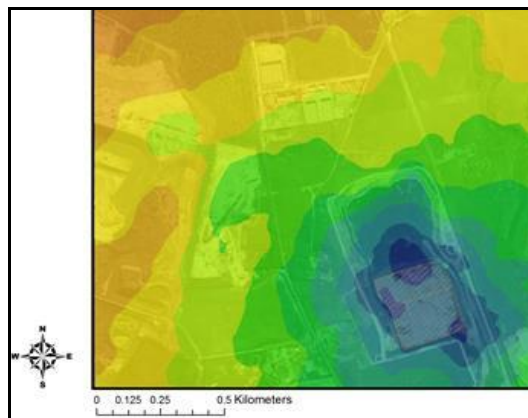
Le simulazioni della dispersione di inquinanti sono state effettuate mediante il modello numerico di dispersione Advanced Dispersion Modelling System ADMS 5 (CERC, [www.cerc.co.uk](http://www.cerc.co.uk)). Il setup generale ha previsto una serie di dati di input ed output: posizione e flussi emissivi delle sorgenti presenti nell'area di studio, dati meteorologici, orografia dell'area, griglia e punti di output (recettori). Un aspetto importante è la modellizzazione degli odori caratterizzati secondo l'*offensiveness*. I criteri indicativi di valori limite al di sotto dei quali non ci si aspetta un fastidio sono  $1,5\text{ou}/\text{m}^3$  per la categoria di odori più "offensive";  $3\text{ou}/\text{m}^3$  per la categoria di odori mediamente "offensive";  $6\text{ou}/\text{m}^3$  per la categoria di odori meno "offensive". Il modello ADMS 5 permette di considerare le fluttuazioni turbolente di concentrazione (con tempo di media di 1 minuto) e le frequenze con cui vengono superati i valori limite.

## 3. Risultati

Le caratteristiche geografiche e l'orografia della specifica area di studio inducono processi dinamici che determinano venti con determinate caratteristiche locali. L'analisi meteorologica dell'area di studio ha permesso di osservare una prevalenza dei venti provenienti dal settore Nord/Nord-Est. L'orografia dell'area di studio è stata costruita a partire dai dati estratti dal SIT Puglia. L'altitudine minima del terreno complesso è 5m e la massima 109m (Figura 1).

I risultati sono mostrati in termini di tabelle e mappe di concentrazione di odore. A titolo di esempio, la Figura 2 mostra una mappa di concentrazione massima oraria di odore ottenuta da ADMS e relativa ad un anno meteorologico di riferimento. La mappa fornisce informazioni sulle zone caratterizzate da concentrazioni più elevate nell'area di studio; in particolare le concentrazioni massime orarie più alte si trovano nelle immediate vicinanze della discarica, ad una distanza di circa 100-200m.

La combinazione di entrambe le tecniche sperimentali e modellistiche ha permesso di (i) valutare l'effetto dell'orografia sulla dispersione degli odori, (ii) valutare le peggiori condizioni meteorologiche associate ad alte concentrazioni di odori in zone critiche (abitate) e (iii) proporre sistemi di abbattimento per ridurre l'impatto sulla qualità dell'aria a livello locale.



**Fig. 2** – Esempio di mappa di concentrazione massima oraria di odore ottenuta dal modello ADMS.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### Proprietà di autopulizia di rasanti cementizi additivati con ferriti

*Tiziana De Marco*<sup>1</sup> [t.demarco@itcgr.net](mailto:t.demarco@itcgr.net), *Luca Bottalico*<sup>1</sup>, *Veronica Carrara*<sup>2</sup>, *Isabella Natali Sora*<sup>2</sup>  
[isabella.natali-sora@unibg.it](mailto:isabella.natali-sora@unibg.it)

<sup>1</sup>CTG Italcementi Group, i.lab, via Stezzano 87, 24126 Bergamo

<sup>2</sup>Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate, Università degli Studi di Bergamo, viale Marconi 5, 24044 Dalmine

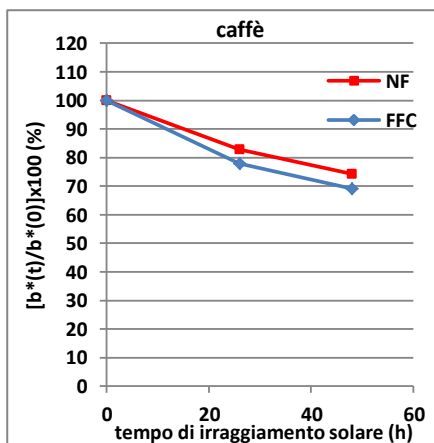
## 1. Introduzione

Le ferriti di lantanio sono fotocatalizzatori innovativi ed ecocompatibili che hanno un *band gap* sufficientemente piccolo (2,1-2,6 eV) per ottenere un assorbimento efficiente della radiazione visibile [1], potenzialmente in grado di utilizzare il 40% dell'energia solare (UVA e luce visibile con  $\lambda < 560$  nm) che raggiunge la superficie terrestre. In questo lavoro vengono presentati risultati preliminari relativi a misure di autopulizia di materiali cementizi contenenti questi fotocatalizzatori.

## 2. Relazione

Le ferriti di lantanio  $\text{LaFeO}_3$  (FF) e  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  (FFC) sono state preparate a partire dai sali dei cationi metallici in soluzione acquosa ed in presenza di agenti chelanti. Una volta eliminato il solvente è stato ottenuto un gel che ulteriormente disidratato da luogo ad autocombustione con formazione di ceneri contenenti l'ossido desiderato [2]. Le polveri di FF presentano colorazione arancio-ocra, quelle di FFC grigio scuro.

Manufatti cementizi sono stati preparati con un rasante (GP-CS IV-W1) contenente 1 % in peso di fotocatalizzatori a base di ferriti ( $w/c = 0.3$ ). Sulla superficie è stata depositata una concentrazione nota di un colorante organico (Rodamina B) e di una sostanza macchiante (caffè). Successivamente i campioni sono stati esposti ad irraggiamento con luce solare. Le proprietà di autopulizia sono state seguite con tecnica fotografica e mediante spettroscopia UV-Vis. In fig.1 viene riportata la variazione colorimetrica durante esposizione a luce solare dei provini cementizi contenenti FFC in confronto a quelli tal quali (NF), senza aggiunta di ferriti; poiché la macchia di caffè ha una elevata tonalità di colore giallo, si prende in esame solamente la coordinata colorimetrica  $b^*$ .



**Fig. 1** – Evoluzione colorimetrica nel tempo di un rasante cementizio, con e senza aggiunta di ferrite, dopo applicazione del caffè.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### **3. Conclusioni**

Il rasante addizionato con FFC presenta già dopo 26 h di irraggiamento solare una maggiore attività di autopulizia rispetto al rasante di partenza, preparato senza aggiunta di ferriti: tale risultato è stato ottenuto sia sui campioni trattati con la Rodamina B, che con il caffè. Nel caso del caffè il vantaggio permane anche dopo 48 h di irraggiamento solare, mentre con la Rodamina B diviene trascurabile. Tali risultati saranno oggetto di ulteriori indagini.

### **Bibliografia**

- [1] **I. Natali Sora, F. Fontana, R. Passalacqua, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, F. Parrino, L. Palmisano**, “Photoelectrochemical properties of doped lanthanum orthoferrites”, *Electrochimica Acta*, 109, 710-715, 2013.
- [2] **T. Caronna, F. Fontana, I. Natali Sora, R. Pelosato**, “Chemical synthesis and structural characterization of the substitution compound  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.40$ )”, *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3), 645-648, 2009.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Combined vibrational and chromatographic study of historical lakes and dyes**

*Ilaria Degano*<sup>1</sup> [ilaria.degano@unipi.it](mailto:ilaria.degano@unipi.it), *P. Tognotti*<sup>1</sup>, *F. Gabrieli*<sup>2</sup>, *D. Uldank*<sup>1</sup>, *I. Bonaduce*<sup>1</sup>, *E. Buzzegoli*<sup>3</sup>, *D. Kunzelman*<sup>3</sup>, *C. Miliati*<sup>2</sup>, *F. Modugno*<sup>1</sup>, *F. Rosi*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Moruzzi 3, Pisa (Italy)*

<sup>2</sup> *Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), c/o Dipartimento di Chimica Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, Perugia (Italy)*

<sup>3</sup> *Opificio delle Pietre Dure di Firenze, Florence (Italy)*

### **1. Introduction**

The study of atelier materials and of historical commercial formulation of paint materials has recently gain new interest in the field of conservation science applied to modern and contemporary art. Assessing the composition of the original materials purchased by artists can guide not only their identification in actual works of art, but also their restoration and preventive conservation. Moreover, when dealing with artists' materials the development of non invasive and non destructive analytical techniques is of paramount importance, being the collection of actual samples often impossible. Thus, the need has risen for reliable databases of materials studied by non invasive techniques and validated by micro-destructive state-of-the-art protocols.

### **2. Aims of the study and results**

More than thirty historical red lakes and colorants (dating from 1890 to 1921), provided by the Lefranc&Bourgeois Archive in Le Mans (France), have been investigated through a combined analytical approach mainly based on vibrational spectroscopy and chromatographic techniques. The focus of the research was to develop and apply a methodological approach based on the combination of the two techniques of election for the identification of such complex and interesting organic materials, namely: High Performance Liquid Chromatography (using DAD and ESI-Q-ToF detectors) and Raman spectroscopy. Raman as well as Surface Enhanced Raman spectroscopy (SERS) were applied for the study of the pigment samples. Conventional Raman offered the opportunity to investigate the molecular composition of the unknown materials, discriminating among the samples based on mordent-based lake pigments and dyestuffs. When fluorescence complicated the conventional Raman measurements, SERS experiments permitted the identification. In absence of luminescence problems, SERS and Raman provided complementary information about the material composition.

HPLC-DAD and HPLC-ESI-Q-ToF analyses allowed us to identify minor components in lakes and dyes composition, to discriminate between different recipes for the extraction of colours from the raw materials, and ultimately to distinguish among natural and synthetic formulations.

### **3. Conclusions**

The integration of vibrational and chromatographic data highlighted either agreements, apparent discrepancies, as well as complementary results that will be discussed. The analytical approach was supplemented by preliminary investigation based on multispectral imaging of the samples at various wavelengths (NIR, UV Fluorescence, Reflected UV, and corresponding False Colour reconstructions) proposed as non-invasive tools either for the material characterization and as a guideline for selective sampling. The survey was completed also with Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-ray Fluorescence (XRF) analyses to assess the presence of inorganic salts used in the pigment production.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

In studying the transition period corresponding to industrial revolution, when many such variants or combinations were hypothetically possible in paint formulation, advances in methods for characterisation and analytical models for data interpretation are particularly important, especially for conservation purposes, due to different degrees of stability of the various materials.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Py-GC/MS applied to the analysis of synthetic organic pigments: characterization and identification in paint samples**

*Ilaria Degano*<sup>1</sup> [ilaria.degano@unipi.it](mailto:ilaria.degano@unipi.it), *Elisa Ghelardi*<sup>1</sup>, *Maria Perla Colombini*<sup>1,2</sup>, *Joy Mazurek*<sup>3</sup>,  
*Michael Schilling*<sup>3</sup>, *Tom Learner*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, via Moruzzi 3, 56124 Pisa (Italy)*

<sup>2</sup>*ICVBC-CNR, Via Madonna del Piano, 50019 Sesto Fiorentino (Florence, Italy)*

<sup>3</sup>*Getty Conservation Institute, 1200 Getty Center Drive, Suite 700, Los Angeles, CA (US)*

### **1. Introduction**

The rapid development of synthetic chemistry during the 19<sup>th</sup> century, partly driven by the textile dyeing industry, led to the development of synthetic organic pigments.

Synthetic organic pigments now dominate the colorant market and have partially replaced traditional natural organic colorants.

The identification of the pigments in a work of art is of paramount importance to improve the knowledge on the work of art itself, on the historical context, on the artist and on the painting technique. Moreover, in selected cases, it may allow to solve authenticity, attribution and conservation problems.

The main issue in synthetic organic pigments analysis is their difficult detection and identification, particularly in complex matrixes such as paint samples. The main reasons are: the great range of possible analytes (hundreds of such pigments, compared to a handful of traditional ones), their small particle size, usually less than 1  $\mu\text{m}$ , and the low concentration of the pigment in paint formulations, sometimes less than 1% or lower.

Several techniques are used in the analysis of synthetic pigments, mainly FTIR and Raman spectroscopies [1], Direct Temperature Mass Spectrometry [2], Laser Desorption Mass Spectrometry [3] and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS) [4]. A review by Learner focuses on the chemistry, properties, and uses of synthetic organic pigments and examines in depth the analytical techniques currently used for the analysis of these materials [5].

### **2. Results**

In our study we analysed with Py-GC/MS 76 synthetic pigments, 45 of them never previously reported as being analysed by this technique.

We report for the first time the Py-GC/MS analysis of the following classes of pigments: metal complex,  $\beta$ -naphthol pigment lakes, BONA pigment lakes, disazopyrazolone, triarylcarbonium, dioxazine, anthraquinone, indanthrone, isoindoline and thioindigo. We also analysed three pigments with unpublished chemical structure (PV51, PV52, PV53) and we expanded the data on the naphthol AS, benzimidazolone, phthalocyanine and perylene classes, with respect to the literature.

Our Py-GC/MS procedure for the analysis of synthetic pigments was successful in discriminating between the listed classes of synthetic pigments and in several cases we were able to identify the pyrolysis products characteristic of individual pigments, that can be used as markers.

To further test our method, we applied our procedure to the analysis of selected pigments and paint samples from two 20<sup>th</sup> century American artists, Clyfford Still (1904-1980) and Jackson Pollock (1912-1956). Py-GC/MS was successful in identifying the synthetic organic pigments present in the analysed paint samples.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### **3. Conclusions**

The application of Py-GC/MS technique has proven to be a useful tool for the identification of synthetic pigments and for their detection in paint samples. In this work we expanded the database of pyrolysis products by analysing classes of synthetic pigments never previously analysed by this technique. The publication of a complete database of pyrolysis products derived from the analysis of synthetic pigments is fundamental to unambiguously identify the pigments in paint formulations and in paint samples.

As for the reference pigments analysed, Py-GC/MS in some cases produces the same fragments for more than one pigment, but the overall pyrolysis profile generally allows the identification of the individual pigment.

In the analysed paint samples, only the most abundant products were detected, in most cases due to the low concentration of the pigment compared to the binding medium. Moreover, in many cases these products are not the specific markers of individual pigments. Nonetheless, in most cases we were able to identify at least the class of the synthetic pigment used, as in the case of five of the Clyfford Still's paint samples.

The identification of PR83 alizarin crimson, instead, is rather easy, because this pigment is the only synthetic anthraquinone used in paints formulations. We identified the characteristic pyrolysis products that can be considered as markers of PR83 and we used them to identify the pigment both in the Jackson Pollock's paint sample and in two Still's paint samples.

### **References**

- [1] **I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs**: "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments", *Spectrochim. Acta A*, 53, 2159–2179, 1997.
- [2] **J.J. Boon, T. Learner**: "Analytical mass spectrometry of artists' acrylic emulsion paints by direct temperature resolved mass spectrometry and laser desorption ionisation mass spectrometry", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 64, 327–344, 2002.
- [3] **D.P. Kirby, N. Khandekar, K. Sutherland, B.A. Price**, "Applications of laser desorption mass spectrometry for the study of synthetic organic pigments in works of art", *Int. J. Mass Spectrom.* 284, 115–122, 2009.
- [4] **J. Russell, B.W. Singer, J.J. Perry, A. Bacon**, "The identification of synthetic organic pigments in modern paints and modern paintings using pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry", *Anal. Bioanal. Chem.*, 400, 1473–1491, 2011.
- [5] **T. Learner**: "Analysis of modern paints", Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Total Reflection X-ray Fluorescence for Foodstuffs Sample Analysis**

R. Dalipi<sup>1</sup>, L. Borgese<sup>1</sup>, F. Bilo<sup>1</sup>, E. Bontempi<sup>1</sup>, C. Zoani<sup>3</sup>, L. E. Depero<sup>1</sup> [laura.depero@unibs.it](mailto:laura.depero@unibs.it)

<sup>1</sup> *Chemistry for Technologies Laboratory, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Brescia– Via Branze 38 25123 Brescia (Italy)*

<sup>3</sup> *ENEA - Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development; Technical Unit for Sustainable Development and Innovation of Agro-Industrial System (UTAGRI) Casaccia Research Centre - Via Anguillarese, 301- 00123 ROMA (Italy)*

### **1. Introduction**

Contamination with potentially toxic elements such as arsenic, cadmium, chromium, lead, nickel and mercury is a global environmental concern [1]. Food is considered one of the main routes of their entry into the human body and several human health problems may occur even at lower exposure levels [2].

Elemental analysis of food is a challenging analytical task, mainly due to the complicated matrix of samples. Nowadays there is an increasing demand on multi-elemental information and fast and sensitive analytical techniques able to detect also trace elements are required.

Among the different methods for the determination of trace elements, TXRF is considered a very convenient tool to employ in the field of food analytics, since its sensitivity is close to other spectroscopic techniques and it provides simultaneous multi-elemental identification. Moreover, TXRF is an excellent micro-analytical technique for the analysis of micro-samples [3].

In this work, TXRF was employed for the determination of major and trace elements in different food and beverage samples.

### **2. Experimental**

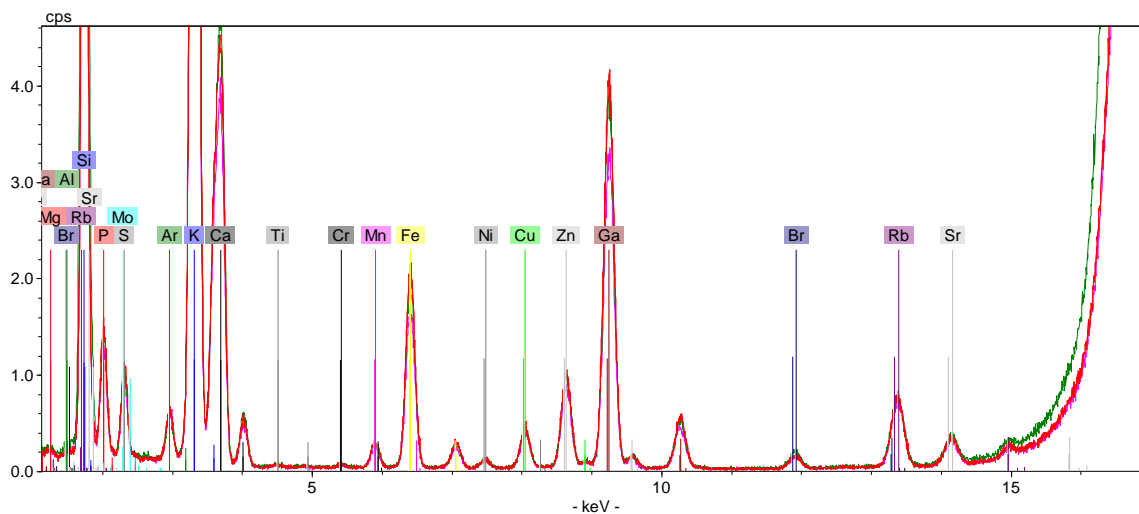
Different food and beverage samples such as chocolate, honey, tea, wine, and vegetables were analyzed. The sample preparation procedures applied were: mineralization, slurry preparation and direct analysis. Quantitative analysis was performed by means of internal standard addition. TXRF measurements were performed by Bruker S2 Picofox equipped with Mo tube operating at 50 kV and 750  $\mu$ A and silicon drift detector.

### **3. Results**

Figure 1 shows an example of typical TXRF spectra of three measurements obtained for a chocolate sample analyzed after mineralization procedure. A good repeatability of three consecutive measurements of the same sample solution is observed. For each type of sample, accuracy and precision of the applied analytical method were evaluated.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – TXRF spectra of a chocolate sample analyzed after mineralization procedure.

### 3. Conclusion

In this study we propose TXRF analysis to evaluate foodstuff samples. Results show that TXRF is suitable to perform fast, simple and accurate multi-elemental analysis of different food samples. TXRF is a useful tool in the determination of food safety and traceability and can be successfully proposed for food screening purposes.

### Reference

- [1] **P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton**: “Heavy Metals Toxicity and the Environment”, NIH, 101, 163–164, 2012.
- [2] **P. Hajeb, J. J. Sloth, Sh. Shakibazadeh, N. A. Mahyudin, L. Afsah-Hejri**: “ Toxic Elements in Food: Occurrence, Binding, and Reduction Approaches”, *Compr Rev Food Sci F*, 13, 457–472, 2014.
- [3] **I. De La Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho**, Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review, *Spechtrochim Acta B*, 90, 23-54, 2013.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Mobilization of PCBs and heavy metals from contaminated marine sediments of the Mar Piccolo in Taranto during simulated resuspension experiment**

*Antonella Di Leo<sup>1</sup>, [dileo@iamc.cnr.it](mailto:dileo@iamc.cnr.it), Cristina Annicchiarico<sup>1</sup>, Nicola Cardellicchio<sup>1</sup>, Tamara Cibic<sup>2</sup>, Cinzia Comici<sup>2</sup>, Santina Giandomenico<sup>1</sup>, Lucia Spada<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute for the Marine Coastal Environment (IAMC) – CNR, Talassografico “A. Cerruti”, via Roma 3, 74121 Taranto, Italy*

<sup>2</sup>*OGS (Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale di Oceanografia), Sezione Oceanografia, Via A. Piccard 54, 34151 Trieste, Italy*

## 1. Introduction

In coastal waters, contaminated sediments have the potential to negatively affect aquatic organisms and contribute to the degradation of ecosystem function. When resuspension events occur, the recycling of particles and associated nutrients and the reintroduction of pollutants into the water column through the sediment-water interface also take place and therefore acts as a potential pollution source to the water column. Sediment resuspension is caused by several factors: natural events, such as wind waves, storms, tidal currents, and wave-current interaction, as well as anthropogenic activities, such as dredging, trawling and fishery activities.

## 2. Research

The present study is aimed to investigate the effects of sediment resuspension on the fate of metals and PCBs by using a short-term small-reactor experimental system that mimics bottom stress and water column turbulence. Metals and PCBs partitioning between the solid and water phases and their transfer processes from sediments into the water column were investigated. Metals and PCBs concentrations in the water column were monitored both in the dissolved and particulate phases and related to the variation of some selected physico-chemical variables.

Moreover, to assess the contamination levels, metals and PCBs concentrations in sediments were compared with background concentrations, i.e. the threshold effect level (TEL) and probable effect level (PEL) for sediments (MacDonald et al. 1996). Additionally, to evaluate the sediment quality, the geoaccumulation index Igeo for the tested metals was applied (Muller, 1969).

### 2.1 Materials and methods

For the aeration experiment, anoxic sediments and seawater were collected nearby the most contaminated site in the First Inlet of the Mar Piccolo of Taranto on April 2, 2014. The slurry was prepared with 6 kg of wet sediments and 30 L of seawater. After 15 minutes of mechanical stirring, the slurry was left to settle for 3 hours. In the water phase dissolved oxygen, pH, Eh, particulate organic carbon (POC) and dissolved organic carbon (DOC) of the slurry were determined at T=0 and T=3. Afterwards, metals and PCBs were analysed in the dissolved and particulate phases. In sediments Eh, pH, total (C<sub>tot</sub>) and organic carbon (C<sub>org</sub>), total nitrogen (N<sub>tot</sub>), metals and PCBs were assessed at T=0 and T=3, while grain size was determined only at T=0.

#### 2.1.1. Metal analysis in seawater and sediments

Seawater samples of 1 L were filtered through acid pre-cleaned cellulose nitrate membrane filters (Whatman, 0.45 µm, 47 mm Ø) under vacuum. The filtrate was operationally defined as dissolved phase.

1 L of filtered seawater samples, 6 mL of Chelex-100 resin in NH<sub>4</sub><sup>+</sup> form and 10 mL of 1 M ammonium hydroxide buffer were added to a Teflon bottle and the pH was adjusted to 6.5 with





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

drop wise addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$ . After stirring for 24 hours, the resin with this solution was poured into a column (2.5x20 cm) and washed successively with 10 mL of water and 25 mL of 1 M ammonium hydroxide buffer. The analytes adsorbed on the resin were finally eluted with 10 mL of 2.5M  $\text{HNO}_3$ . The collected eluate was used for a subsequent ICP-MS determination.

The dried 0.45  $\mu\text{m}$  filters (T=0 and T=3) and sediment samples (T=0 and T=3) were digested using a microwave-assisted acid digestion procedure using a MARSX microwave oven (CEM Corporation, Matthews, NC). Metal concentrations (Cd, Cu, Ni, Hg, Fe, Mn and Zn) were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

#### *2.1.2. PCBs analysis in seawater and sediments*

For PCBs the water samples (10 L) were filtered under vacuum using precombusted GF/F glass-fiber filters (Whatman®, Maidstone, UK). The dissolved PCBs were obtained by liquid-liquid extraction of 10 L of the filtrate using methylene chloride while the particular matter on GF/F filter (dried at 30° C) and freeze-dried sediments were extracted with n-hexane/acetone (1:1 v/v) by Microwave Extraction (EPA Method 3546). The clean-up of the filtrate, particulate and sediment extract solution was carried out with a Florisil® RS 60-100 mesh (Supelco, Inc., Bellefonte, PA) column and, subsequently, analyzed with GC-MS.

### **2.2 Results and discussion**

Before and after resuspension metal concentrations in sediments did not vary remarkably. Except for Cd, all the analyzed metals exceeded by many folds both TEL and PEL SQGs. Igeo index values for Hg designated the sediment quality as extremely polluted and for Pb, Cu and as moderately polluted for Zn. In the dissolved phase Mn increased of about 70 times, Fe of about 7 times, Hg and Zn of 4 and 3 times, respectively.

PCBs in sediments before and after resuspension did not vary for more than 15%. PCBs concentrations exceeded for more than ten times PEL values. After resuspension, PCBs increased from 0.82 to 4.82  $\text{ng L}^{-1}$  in the dissolved phase and from 0.22 to 202.21  $\text{ng L}^{-1}$  in the particulate one. The dissolved phase was initially enriched in light to mid-weight compounds. After resuspension, the particulate phase was enriched in heavier congeners. In particular, hexachlorobiphenyl- 153, 149 and 138 together with heptachlorobiphenyl-180 and 187 accounted for 57% of total PCBs. The (DOC) that increased from 1.31 to 8.55  $\text{mg L}^{-1}$  likely influenced the fate of metals and PCBs in the dissolved and particulate phases.

### **3. Conclusions**

Metals and PCBs concentrations obtained in this study are probably several orders of magnitude higher than those that would be expected in the field, e.g. after dredging activities. Although these preliminary results derive from one single experiment, and are necessarily case-specific, depending upon the particular features of the site (e.g. sediment grain-size, level of contamination, etc.), we believe they may have broader implications and can be compared with other contaminated areas.

### **References**

- [1] **D.D. MacDonald, R.S. Carr, F.D. Calder and E.R. Long:** " Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters", *Ecotoxicology*, 5, 253–278, 1996.
- [2] **G. Müller:**"Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River", *Geog. J.*, 2,108–118, 1969.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **La valutazione sperimentale della durata di vita utile di prodotti di finitura fotocatalitici**

G. Alaimo<sup>1</sup>, D. Enea<sup>1</sup> [daniele.enea@unipa.it](mailto:daniele.enea@unipa.it), T. De Marco<sup>2</sup>, L. Bottalico<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Architettura, Università degli Studi di Palermo

<sup>2</sup>CentroTecnico di Gruppo, Italcementi Group, Bergamo

### **1. Introduzione**

L'applicazione della fotocatalisi eterogenea nel campo delle Costruzioni ha portato allo sviluppo di una grande varietà di materiali e prodotti edilizi, in particolare per il rivestimento superficiale dei fabbricati, che consentono l'abbattimento di sostanze nocive: riduzione degli inquinanti atmosferici, purificazione dell'acqua e dell'aria [1, 2]. Il principio di attivazione di tali materiali è basato sull'assorbimento di energia luminosa e la conseguente ossidazione di sostanze nocive. Fra questi il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), tra i più efficienti e diffusi, impartisce ai materiali cementizi spiccate capacità di riduzione degli inquinanti atmosferici, organici ed inorganici, e proprietà autopulenti. Di grande interesse risulta la conoscenza del requisito di durabilità, anche alla luce del recente Regolamento UE n. 305/2011 che fissa condizioni armonizzate per la commercializzazione dei prodotti da costruzione e abroga la direttiva 89/106/CEE. Infatti, il Regolamento ha introdotto, come settimo requisito essenziale, l'*uso sostenibile delle risorse naturali*, in modo da garantire, tra altri aspetti, la durabilità delle opere da costruzione. Il presente lavoro illustra alcuni risultati sperimentali sulla valutazione della durabilità di intonaci commerciali fotocatalitici e non, e di una pittura fotocatalitica cementizia formulata presso i laboratori del C.T.G. Italcementi.

### **2. La ricerca**

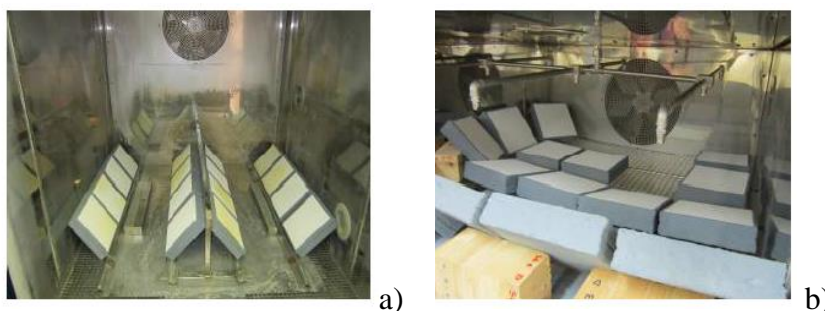
La ricerca si inquadra nell'ambito di studi nazionali ed internazionali sulla valutazione della durabilità di prodotti e componenti edilizi, secondo la metodologia delle norme ISO 15686 e UNI 11156-3:2006, ed in particolare della vita utile del componente. La fase preparatoria prevede l'identificazione dei possibili agenti sollecitanti e gli effetti del degrado, cui seguono le prove di invecchiamento, il monitoraggio dei parametri più significativi e il rescaling temporale tra gli esiti dell'invecchiamento accelerato e naturale. I parametri dei prodotti testati, al termine di ogni step di invecchiamento e dopo un anno di invecchiamento naturale, sono stati: attività fotocatalitica e colore. La misura dell'attività fotocatalitica è stata condotta secondo la metodologia di prova descritta nella norma UNI 11247:2010, che valuta la capacità di abbattimento degli ossidi di azoto, da parte dei campioni. La misura del colore è stata effettuata secondo la procedura della norma UNI 8941-3:1987, mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro con controllo numerico della lucentezza. Analoga la formulazione dei due intonaci, uno (IF) con cemento fotocatalitico (i.active® - Italcementi), uno (IN) con cemento tradizionale, entrambi commercializzati dalla Hydratite S.r.l. di Palermo. La pittura fotocatalitica (PF), per applicazioni in esterno, è anch'essa a base di cemento fotocatalitico (i.active® - Italcementi). Sia gli intonaci che la pittura, tutti di colore bianco, sono stati applicati su supporti in laterizio, di dimensione 20x30 cm per gli intonaci e 20x20 cm per la pittura.

#### *2.1 L'invecchiamento artificiale*

Il ciclo di invecchiamento per i test in camera climatica, che tiene conto del contesto meteorologico di Palermo [3], è caratterizzato da due fasi distinte, che rappresentano l'alternanza delle stagioni. Per la fase 1 con l'alternanza di pioggia e segmenti con temperatura variabile tra 2°C e 70°C ed umidità relativa tra 56% e 87%, i campioni sono stati posti alla base della camera climatica (Fig. 1a); per la fase 2, caratterizzata dall'irraggiamento con lampada UV, si è adottata una configurazione che mantenesse costante il valore dell'irradianza,  $5 \pm 0,5 \text{ Wm}^{-2}$  (Fig. 1b).



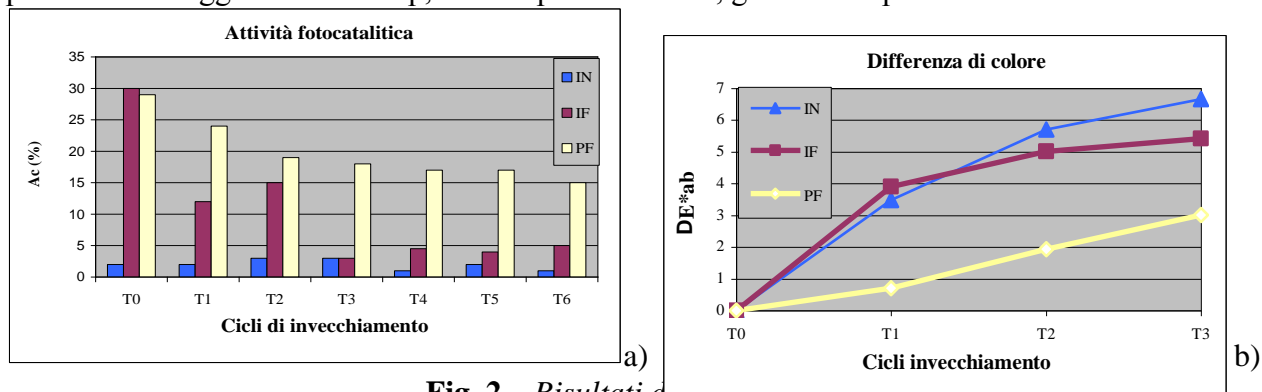
**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – I provini disposti in camera climatica, per le fasi 1 e 2 di invecchiamento

### 3. Conclusioni

I risultati dell'attività fotocatalitica forniscono un valore medio al tempo zero pari al 29% per entrambi i prodotti fotocatalitici. La Fig. 2a riporta i valori dei sei step di invecchiamento (300 cicli), che mostrano una buona attività fotocatalitica fino al sesto step (Ac intorno al 25%). I provini di intonaco fotocatalitico mostrano un'elevata attività fino al 3° step, oltre il quale le prestazioni del prodotto decadono. Similmente per il colore (Fig. 2b) per il quale i due campioni di intonaco mostrano un andamento simile fino al 1° step, oltre il quale si differenziano di circa 1 punto a favore del prodotto fotocatalitico, che quindi dimostra maggiore propensione al mantenimento del colore. La pittura fotocatalitica dimostra un buon mantenimento del colore fino al 3° step. Ulteriori cicli di invecchiamento non sono stati effettuati sulla pittura cementizia in quanto troppo energici per il tipo di materiale che ha un ciclo di vita utile più corto rispetto agli intonaci ed ai rasanti cementizi. In accordo con la classificazione della norma UNI EN ISO 4628-1 per pitture e vernici, oltre il valore di  $\Delta E^*_{ab}=3$ , la variazione di colore diventa visibile ad occhio nudo, valore che per la pittura viene raggiunto al 3° step, mentre per l'intonaco, già al 1° step.



**Fig. 2** – Risultati del monitoraggio

### Bibliografia

- [1] **W. Choi**, "Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 10, N. 1, March 2006.
- [2] **H. Yumoto, S. Matsudoa, K. Akashib**, "Photocatalytic decomposition of NO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> films prepared by arc ion plating", Vacuum, Vol. 65, Issues 3-4, May 2002, pp. 509-514.
- [3] **G. Alaimo, D. Enea**, "Experimental evaluation of plasters durability aimed at maintenance planning and scheduling", Proc. XII International Conference on Durability of Building Materials and Components, 12-15 April 2011, Porto, Vol. III, pp. 1247-1255.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Diclofenac nelle acque: fotolisi e rimozione mediante processi di adsorbimento**

Claudia Esposito<sup>1</sup> [claudia.esposito4@studenti.unina2.it](mailto:claudia.esposito4@studenti.unina2.it), Stefano Salvestrini<sup>1,2</sup>, Leone Vincenzo<sup>1,2</sup>, Paola Vanore<sup>1</sup>, Sante Capasso<sup>2</sup>, Pasquale Iovino<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze e Tecnologie Ambientali, Biologiche e Farmaceutiche, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via Vivaldi 43, Caserta

<sup>2</sup>Spin-off Universitario "Environmental Technologies srl", Via Vivaldi 43, Caserta

## 1. Introduzione

I "contaminanti emergenti" sono sostanze contenute nei farmaci e in prodotti commerciali di uso comune come detersivi, deodoranti e dentifrici, storicamente non considerati inquinanti, risultano essere dei potenziali agenti inquinanti ormai presenti nell'ambiente su scala globale. Essi sono in grado di provocare numerosi danni agli ecosistemi acquatici e sono comunemente ritrovati negli scarichi delle acque reflue comunali, agricole e industriali. Quando questi inquinanti sono presenti nei reflui, nonostante siano sottoposti ad una serie di processi depurativi, non vengono efficacemente rimossi. L'obiettivo della sperimentazione di seguito riportata è l'individuazione di sistemi efficienti di abbattimento degli inquinanti emergenti nelle acque, in particolare del Diclofenac, un derivato dell'acido acetico inserito nella categoria dei FANS (Farmaci Anti-Infiammatori Non Steroidei) utilizzato come anti-infiammatorio, antireumatico e soprattutto come analgesico. In questo studio è stato valutato l'impiego del carbone attivo come materiale adsorbente e l'applicazione della radiazione ultravioletta quale processo di ossidazione avanzata (AOP) per la depurazione delle acque. Questo lavoro sperimentale ha avuto come obiettivi principali:

- Valutare l'efficacia che ha la fotolisi sulla degradazione del Diclofenac mediante l'irradiazione ultravioletta;
- Determinare la capacità dei carboni attivi nella rimozione del Diclofenac nelle acque mettendo a punto esperimenti di adsorbimento utilizzando il metodo batch, al fine di individuare le condizioni migliori di pH e temperatura alle quali l'adsorbente è in grado di rimuovere questi contaminanti.

## 2. Risultati e discussioni

Gli esperimenti di fotolisi sono stati condotti sottoponendo a emissione ultravioletta  $\lambda$  254 nm e una fluena di  $400 \text{ W/m}^2$ , 20 mL di soluzione di Diclofenac, senza variare né pH né concentrazione iniziale. Sin dai primi minuti di irradiazione si nota come la soluzione da incolore assume una colorazione bruno-giallastra; ciò è dovuto alla formazione di un sottoprodotto cromoforo, il Carbazolo (fig.1, 2) [1]. Questo composto, una volta formatosi in soluzione, è stabile (fig. 3), presenta una bassa velocità di degradazione e risulta essere tossico per alcune specie ittiche lacustri e fluviali.

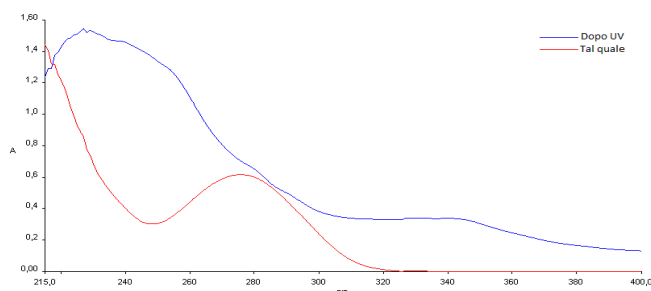


Fig. 1 – Spettri di assorbimento del Diclofenac prima e dopo irradiazione UV



Fig. 2 – Soluzione di Diclofenac dopo irradiazione.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

Il pH della soluzione contenente carbazolo, subisce un drastico calo, da un valore di 6.5 a un valore di 4.1. Ciò è dovuto al fatto che dal processo di fotolisi del Diclofenac, vengono liberati in soluzione ioni  $Cl^-$  dalla molecola con formazione di HCl. Inoltre, dalle analisi effettuate in cromatografia ionica (fig. 4), viene riscontrata la presenza di ioni acetato che contribuiscono all'abbassamento del pH.

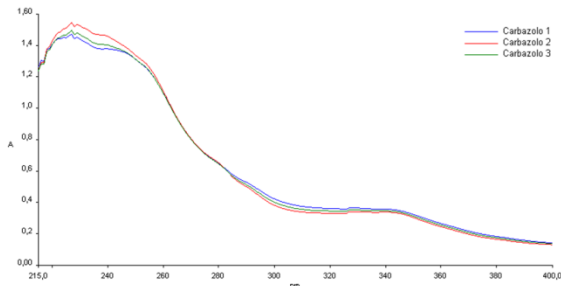


Fig.3 - Effetto del tempo di irradiazione UV.

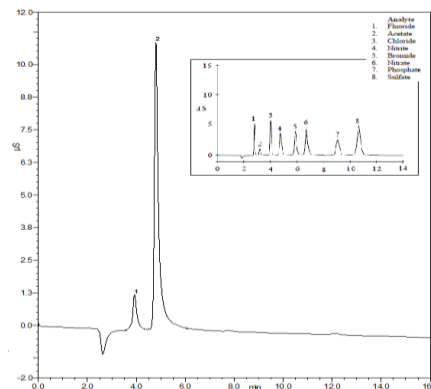


Fig.4 - Cromatogramma degli anioni presenti nella soluzione sottoposta a fotolisi.

Gli esperimenti hanno dimostrato che a pH acidi, come mostrato in figura 5, il carbone attivo mostra un'elevata efficacia di rimozione dovuta alle interazioni elettrostatiche che si stabiliscono tra adsorbente e adsorbato [2]. Le isoterme di adsorbimento (fig. 6) mostrano come il Diclofenac presenta un adsorbimento maggiore a temperature elevate, dimostrando l'endotermicità di tale processo.

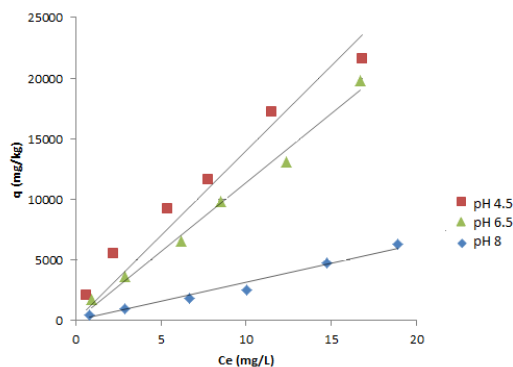


Fig. 5 - Effetto del pH sull'adsorbimento del Diclofenac

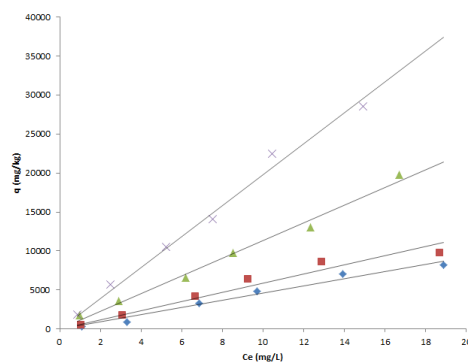


Fig. 6 - Isotherme di adsorbimento del Diclofenac

### 3. Conclusioni

I dati sperimentali hanno evidenziato, indipendentemente dal tempo di esposizione della soluzione ai raggi ultravioletti, che la formazione dei sottoprodotti della fotolisi, in particolare di carbazolo, è immediata. Inoltre dalle misure di pH della soluzione sottoposta a fotolisi è stato rilevato un abbassamento del pH, dovuto alla presenza di ioni cloro e di ioni acetato. Negli esperimenti in cui è stato valutato l'effetto di pH e temperatura sull'adsorbimento, le condizioni ottimali si raggiungono a pH 4.5 e ad una temperatura di 38°C.

### Bibliografia

- [1] Keen O.S., Thurman E.M., Ferrer I., Dotson A.D., Linden K.G.: "Dimer formation during UV photolysis of diclofenac", Chemosphere, 93, 1948–1956, 2013.
- [2] Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M., Blánquez P.: "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product", Chemical Engineering Journal, 211-212, 310–317, 2012.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Non destructive techniques in the post-intervention: diagnosis and monitoring of architectural surfaces in Built Cultural Heritage**

*Laura Falchi*<sup>1</sup> [laura.falchi@unive.it](mailto:laura.falchi@unive.it), *Elisabetta Zendri*<sup>1</sup>, *Guido Driussi*<sup>2</sup>, *Giulia Ricci*<sup>1</sup>, *Eleonora Balliana*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. Environmental Sciences, Informatics and Statistics, Ca' Foscari University of Venice

<sup>2</sup>Arcadia Ricerche Srl, Marghera-Venice, Italy

The present contribution deals with the use of non destructive techniques (NDTs) in the assessment of the conservation state, evaluation of the intervention effectiveness and monitoring of restored historical architectural surfaces [1]. A brief review of ND methods tailored on the authors experience will be given, together with the description of some NDT applications on real case studies, in relation to selected types of decay commonly found. Furthermore, an open discussion on i) the role and the good practices for ND monitoring; ii) the problems related to the individuation of indicators and corresponding threshold values for evaluating the materials conservation state; iii) the efficacy/durability of conservative interventions are discussed.

### **1. Introduction**

In the last 30 years, conservators have become more conscious of the restoration risks linked to the incomplete assessment of the intervention effectiveness and to the use of innovative restoration materials and techniques, whose behavior and compatibility over time is not entirely known, yet. The post-intervention diagnosis and the monitoring over time have been recognized as an essential action in the conservation of the Cultural Heritage (CH).

In this frame, NDTs could give a significant contribution not only in the definition of the conservation state of architectural surfaces, but also during and after maintenance and restoration interventions. The NDTs can address and reduce invasive sampling and allow an extensive evaluation of the variation of some characteristics (colour, water absorption, surface texture, cohesion, detachment, etc.) [2]. The importance of NDTs is enhanced for continuous or repeated monitoring campaigns in order to assess the restoration functionality accordingly to specific conservation questions. Throughout these campaigns, the use of invasive techniques might be however necessary but they should not be *a priori* choice if not supported and planned on the results obtained by NDTs.

### **2. Consideration about NDT and common decay in historical surfaces**

In this contribution different case studies will be presented in relation to decay forms and material properties, significant of the post intervention state of architectural surfaces. The decay forms considered, chosen because of their frequency and impact on historical surfaces, are: detachments, disaggregation/loss of material coherence, discolouration, deposits and moisture.

The mural paintings of Léon Tarasewicz in the Perusini's Tower of Corno di Rosazzo, Udine (Italy), has been analyzed by IR-thermography, working in the middle IR range 3-5  $\mu\text{m}$ . This NDT allowed the detection of subsurface defects, such as: detachments of the painting layers not visible by naked eye observation, cracks and air voids[3,4]. The investigation of the material coherence might be evidenced by 2D and 3D ultrasonic tomography. In the cases of 'Loggia dei Viretti' at the Sacra di San Michele near Turin and of the Ghirlandina Tower in Modena the US measurements evidenced the increased coherence after the consolidation intervention and homogeneously treated area [5-7]. The variation of the surface behaviour after the application of a protective product can be investigated by colorimetry of treated surfaces [9] or, in relation to liquid water, with in-situ contact





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

angle measurement and water absorption at low pressure with the pipette method [10]. These three methods were useful in the case of Ghirlandina Tower in Modena where they evidenced the decrease of the water repellent effect after 5 years.

The analyses of the surface composition can show the difference among original, decay deposits and superimposed materials. For this purpose, Raman spectroscopy with hand-held instrument was used in the didactic workshop held in Cibiana di Cadore (Belluno) [8].

### **3. Conclusion and perspectives**

Performing an analysis implies: economic costs, availability of analytic techniques and of skilled professionals; furthermore in the field of cultural heritage it implies also a “cultural-social” cost (e.g. the collection of samples might be a in itself a cost since it affects the artefact integrity). Therefore, the balance cost-benefit should be taken into account in CH diagnosis and monitoring, by involving non or micro invasive, easy to do, effective analyses before more expensive and invasive investigation [2, 8]. Furthermore, an increased contribution of NDTs in the post intervention monitoring and safeguarding of historical surfaces is of particular importance, since it allow a farsighted and well-planned monitoring that permits timely and effective conservation actions. Specific protocols and best practices should be developed in order to reduce the subjectivity and to obtain complementary information from several ND methods.

#### **Bibliografia**

- [1] **A. Moropoulou et al.**: “Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage”, *Constr Build Mater*, 48, pp.1222–1239, 2013
- [2] **A. Menezes, M. Glória Gomes, I. Flores-Colen**: “In-situ assessment of physical performance and degradation analysis of rendering walls”, *Constr Build Mater* 75: pp.283–292, 2015
- [3] **C. Daffara, R. Fontana, M. Melchiorre, S. Scraseia, E. Zendri**: “Optical techniques for the characterization of surface-subsurface defects in painted layers”. *SPIE Proc.* 808, 2011.
- [4] **M. Melchiorre, E. Zendri, C. Daffara**: “Thermal Imaging for the examination and conservation of contemporary mural paintings”. *10<sup>th</sup> Int. Conf., Art'11*, Florence, 2011.
- [5] **G.Driussi, G.Longega, Z. Morabito, M. Tonon**: “Restauro, conoscenza scientifica e risorse economiche, un processo virtuoso nel Restauro della Loggia dei Viretti alla Sacra di San Michele”. *Science and Cultural Heritage; Proc. intern. Conf.* Brixen: Ed. Arcadia Ricerche srl, 2012.
- [6] **R. Cadignani editor**: “The Ghirlandina Tower, Conservation project”, luca sossella editore srl, Rome, 2009.
- [7] **G.Driussi, Z. Morabito**: “Technical report for the Superintendence for Cultural and Environmental Heritage of Bologna”, Modena, Reggio Emilia, 2014. (internal report, unpubl.)
- [8] **E. Zendri, et al.**: “The monitoring of architectural stone surface treatment: choice of parameters and their threshold values”. International conference on preventive conservation of architectural heritage, Nanjing China, 2011.
- [9] **E. Zendri, F.C. Izzo, C. Bragagnolo, E. Toffoletto, J. De Franceschi, R. Trazzi**: “I murales di Cibiana di Cadore. Studio di Affresco. La Mare. Report of the didactic Workshop “The murales of Cibiana: Art and Science”, Cibiana, 22-23 October 2014 (unpubl.)
- [10] **CNR-ICR NorMaL 44/93**. “Assorbimento d’acqua a bassa pressione”, 1993



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Aerosol and black carbon along vertical profiles in the Arctic (Ny-Ålesund, Svalbard):  
implications for climate change**

*L. Ferrero<sup>1</sup> [luca.ferrero@unimib.it](mailto:luca.ferrero@unimib.it), D. Cappelletti<sup>2</sup>, B. Moroni<sup>2</sup>, G. Sangiorgi<sup>1</sup>, M.G. Perrone<sup>1</sup>, M. Busetto<sup>3</sup>, C. Lanconelli<sup>3</sup>, M. Mazzola<sup>3</sup>, A. Lupi<sup>3</sup>, A. Viola<sup>4</sup>, S. Becagli<sup>5</sup>, R. Traversi<sup>5</sup>, D. Frosini<sup>5</sup>, G. Močnik<sup>6</sup>, V. Vitale<sup>3</sup>, R. Udisti<sup>5</sup> and E. Bolzacchini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>DISAT, University of Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milan, Italy.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Biology and Biotechnology, University of Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy.

<sup>3</sup>ISAC CNR Viale Gobetti 101, 40129, Bologna, Italy.

<sup>4</sup>ISAC-CNR, Via Fosso del Cavaliere 100 - 00133 Roma Tor Vergata Italy

<sup>5</sup>University of Florence, Via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, Florence Italy.

<sup>6</sup>Aerosol d.o.o., Kamniška 41, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

## 1. Introduction

The climatic role of aerosol is especially important in the Arctic where the climate change appears to be more pronounced than in other regions of the globe<sup>[1]</sup>. This “Arctic amplification” is the results of complex feedbacks in which the role of aerosol needs to be investigated<sup>[2]</sup>. The radiative forcing of the aerosol is mainly related to three aerosol properties: chemical composition, size and vertical distribution. Their behaviour affects both direct, indirect and semidirect effect and related feedbacks<sup>[1]</sup>. In the Arctic, the aerosol radiative forcing varies in sign and magnitude along the year; particularly, depending on the black carbon (BC) localization with altitude the net effect (considering also the atmospheric “feedbacks”) can be a net cooling if the BC is located in the free troposphere, the opposite happens if it is located in the planetary boundary layer<sup>[3]</sup>. However, even the knowledge of the aerosol vertical distribution is called for in the Arctic, vertical profile data, especially for BC are scarce<sup>[4]</sup>. This work has the aim fill this gap.

## 2. Method

Tethered balloon measurements (>1 km) were conducted over Svalbard (Ny-Ålesund, Gruvebadet Station) during three year: 2011, 2012 and 2014, to study changes of the aerosol properties (number concentration, size distribution, black carbon concentration) with height in relationship with the Planetary Boundary Layer (PBL) dynamics. The measurement campaigns were first conducted in the framework of the CICC program (Cooperative Investigation of Climate-Cryosphere Interaction). A helium-filled tethered balloon was equipped with: 1) a miniaturized nanoparticle detector (miniDiSC); 2) an Optical Particle Counter (GRIMM 1.107), 31 size classes between 0.25 to 32  $\mu\text{m}$ ; 3) a micro-Aethalometer (AE51, Magee Scientific) for Black Carbon (BC) and absorption coefficient measurements; 4) a miniaturized cascade impactor (Sioutas SKC with 2 impaction stages: <1  $\mu\text{m}$ , >1  $\mu\text{m}$ ) to collect samples of particulate matter; 5) a meteorological station (Vaisala Tethersonde TTS 111). 230 vertical profiles were collected and analysed.

## 3. Results

In spring, a multilayered aerosol structure was evidenced. Aerosol stratification heights were detected for three broadsize ranges ( $d_p < 250$  nm,  $250 \text{ nm} < d_p < 1000$  nm,  $d_p > 1000$  nm) by a gradient method. Finest particles ( $d_p < 250$  nm) were layered mainly closer to the ground, where they showed higher concentration compared to accumulation mode particles (250-1000 nm; Figure 1).

The thermal structure of the lower troposphere, characterized by both ground level and high altitude thermal inversions, favoured the different behaviour of finest particle and accumulation mode particles (Figure 1). In addition, Figure 1 shows that the finest particles located close to the ground were characterized by a low content of BC which, instead, was more concentrated in the free



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

troposphere, (a situation that can bring to cooling effect<sup>[3]</sup>). The aforementioned behaviours were observed during Ozone Depletion Events (ODEs). ODEs promote the formation of  $\text{HNO}_3$ <sup>[5]</sup> which can favour the formation of secondary aerosol poor of BC. As a results aerosols of different sizes and with a different BC content were layered in a different way in the lower troposphere.

Conversely, in summer, BC and aerosol profiles had a positive correlation (Figure 2) due to the effect of shipping emission (Figure 2; mainly for cruise). Particularly, the aerosol concentration reached values up to  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , and BC up to  $2000 \text{ ng/m}^3$ . These values were 40-400 times higher than background values ( $\sim 500 \text{ cm}^{-3}$  and  $4\text{-}5 \text{ ng/m}^3$ ) measured in the absence of ship plumes; they evidenced the immense impact of ship emissions in the Arctic. Most important, BC emitted from ships was constrained within the planetary boundary layer where it can bring to a warming effect.

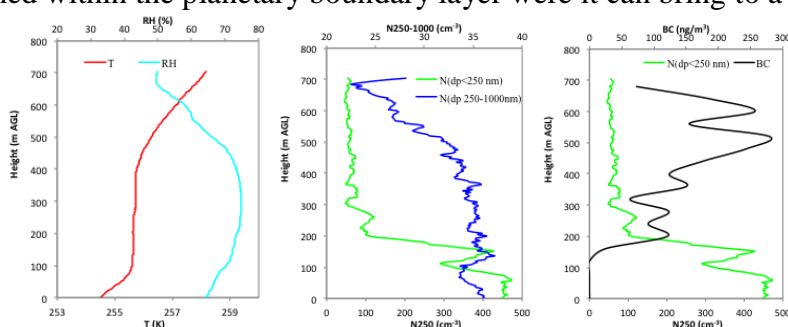


Figure 1. Vertical distribution of potential temperature and RH (left panel), nanoparticles and accumulation mode particles (central panel) and BC (right panel) on 6<sup>th</sup> April 2011.

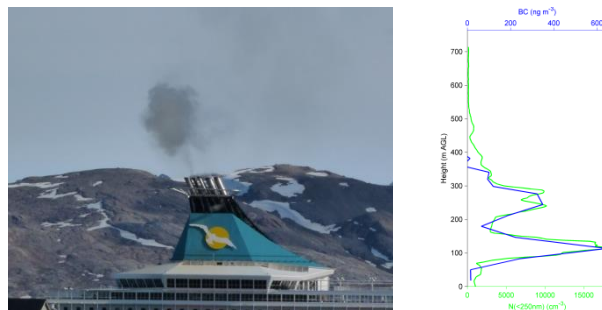


Figure 2. Vertical profile collected over Ny-Ålesund on 6<sup>th</sup> July 2011 affected by ship plumes in the harbour.

#### 4. Conclusions

Vertical profiles of aerosol and BC allowed to study the pollutant location in the Arctic atmosphere. In spring, aerosol stratifications were found related to the presence of thermal inversions. Vertical changes in aerosol concentrations were different for different aerosol sizes. Ground-based aerosol stratifications were mainly found for the finest size, and were associated to low BC concentrations suggesting the presence of secondary aerosol.

In summer, vertical profiles of aerosol properties allowed also to assess the impact of ships.

#### References

- [1] IPCC: Climate Change 2013.
- [2] Tunved P., et al., Atmos. Chem. Phys., 13, 3643–3660, 2013.
- [3] Shindell and Faluvegi, Nature Geoscience, 2, 294-300, 2009.
- [4] Samset, B.H. et al., Atmos. Chem. Phys., 13(5), 2423–2434, 2013.
- [5] Björkman M.P., et al., Tellus, 65, 19071, 1-18, 2013.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Carbonaceous particles in an industrial site of south Italy: OC, EC and single particle analysis**

*Alessandra Genga*<sup>1</sup> [alessandra.genga@unisalento.it](mailto:alessandra.genga@unisalento.it), *Roberto Giua*<sup>2</sup>, *Cosimino Malitesta*<sup>1</sup>,  
*Alessandra Nocioni*<sup>2</sup>, *Maria Siciliano*<sup>1</sup>, *Tiziana Siciliano*<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>*Centro Regionale Aria, ARPA Puglia*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Beni Culturali, Università del Salento, Lecce, Apulia, 73100, Italy*

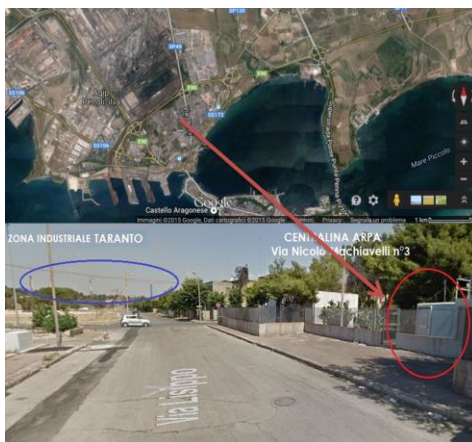
## 1. Introduction

It is known that carbonaceous species constitute a major, sometimes dominant, fraction of atmospheric particulate matter. Carbonaceous aerosol is commonly divided into an organic carbon (OC) and an elemental carbon (EC) fraction. Both of these have important roles and effects on climate and health because of their physical and chemical characteristics.

Despite the very large proportion of carbonaceous aerosols in PM<sub>x</sub> and the consequent relevance of this component for air quality, their origins are not fully understood and probably their contribution to PM<sub>x</sub> load vary largely across the different regions in Europe. In literature is reported that the major sources of these species are biomass, bio-fuel burning emission (BBE), and fossil-fuel combustion (FFC). The importance of these different sources, however, still cannot be estimated accurately and all different source apportionment methodologies have caution, because of the still limited knowledge of its molecular composition, atmospheric processes and characteristic emission profiles.

## 2. Discussion

In Taranto a monitoring campaign of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples has been carried out in May-July 2014 and in February-April 2015 focusing on achieving a better knowledge of the carbonaceous fraction in this site.



**Fig. 1** – *Samling site*

A sequential low-volume samplers (2.3 m<sup>3</sup>/h) was used to simultaneously collect PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples on quartz fibre filters (Whatman Q-grade, 47 mm in diameter). EC and OC in a 1.5 cm<sup>2</sup>



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

filter punch were measured on Sunset Laboratory Thermal–Optical Carbon Aerosol analyser using NIOSH 5040 protocol. PM10 samples, suited for SEM-EDX analysis, were collected on polycarbonate substrates for a sampling time of 6 hours.

On average, OC was the predominant contributor to the total carbon in both PM fractions. In fact it represents the 66% of the measured carbonaceous amount in PM10 and 68% in PM2.5. A considerable part of OC mass is distributed in the fine fraction, while the distribution between fine and coarse fraction of EC mass is not statistically different. It has to be reported that the size distribution of OC depends on the wind directions.

There have been estimated POA and SOA contributions. The direct estimation of SOA is complicated due to the complexity of chemical production pathways, the numerous anthropogenic and biogenic precursor species involved in its production, the large number of products produced during oxidation reaction, and resources and costs involved in analytical procedures for their identification and quantification. In order to overcome some of these issues, SOA has been estimated through an indirect method known as the EC tracer method [1].

SEM-EDX analysis has evicted the presence of different kind of carbonaceous particles: soot, carbonaceous irregular, carbonaceous spherical, kish flakes and biological which can be inferred to anthropic and/or natural emission sources [2].

### **3. Conclusions**

Relationship among carbonaceous particles and wind directions have been evicted and the SEM-EDX analysis let evaluate the presence of different emission sources.

### **Bibliography**

- [1] **C. Pio, M. Cerqueira, R.M. Harrison, T. Nunes, F. Mirante, C. Alves, C. Oliveira, A. Sanches de la Campa, B. Artinano, M. Matos:** "OC/EC ratio observed in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon", *Atmos Environ* 45, 6121-6132, 2011
- [2] **M. Ebert, D. Dorthe-Ebert, N. Benker, S. Weinbruch:** "Source apportionment of aerosol particles near a steel plant by electron microscopy" *J Environ Monit*, 14, 3257-3266, 2012.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Sintesi e proprietà luminescenti di scorpionato-complessi impiegati come marcatori in interventi di restauro**

Giulia Gheno<sup>1</sup> [giulia.gheno@unive.it](mailto:giulia.gheno@unive.it), Renzo Ganzerla<sup>2</sup>, Marco Bortoluzzi<sup>2</sup>, Francesco Enrichi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di Trieste

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Cà Foscari di Venezia

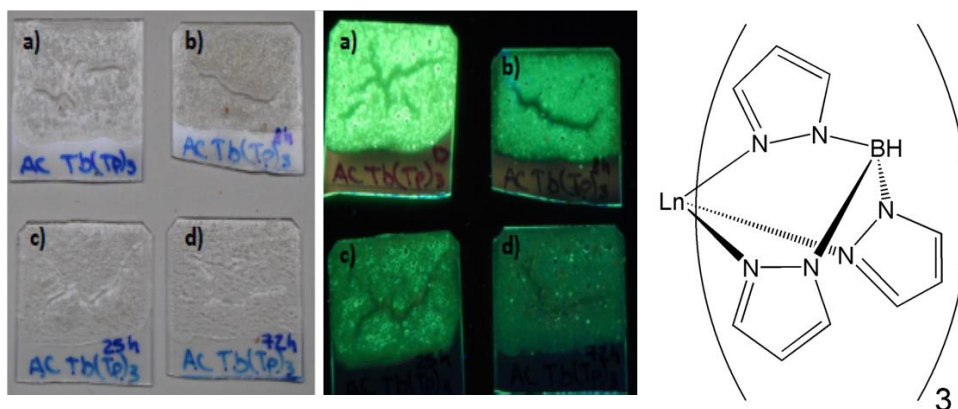
<sup>3</sup>Laboratorio Nanofab-Veneto Nanotech, Venezia

## 1. Introduzione

La possibilità di discriminare tra zone originali e non in un manufatto artistico è, da molti anni, al centro di un forte dibattito nel campo della Conservazione del Patrimonio Culturale. L'utilizzo di complessi luminescenti di ioni lantanidi come materiali dopanti al fine di ottenere marcatori per interventi di restauro è stato, tuttavia, scarsamente studiato [1]. Ben note, invece, sono le loro proprietà luminescenti e le applicazioni in diversi campi tecnologici, dalla biologia all'elettronica, dalla medicina all'illuminazione [2-6].

## 2. Relazione

I presupposti di questo lavoro di ricerca sono da individuarsi nelle ottime proprietà luminescenti dimostrate dal polimetilmetacrilato, utilizzato come matrice disperdente per complessi di ioni lantanidi con legante scorpionato tris(pirazol-1-il)borati (Tp)<sub>3</sub> [7]. Sono quindi stati individuati due leganti pittorici che potessero costituire potenziali matrici disperdenti per i complessi (Tp)<sub>3</sub> di europio e di terbio. Al fine di valutare l'influenza dell'ambiente di contorno alla sfera di coordinazione del complesso nell'efficienza di luminescenza dei marcatori, la scelta dei medium pittorici è ricaduta nell'acquerello, un legante acquoso, e nell'Acril 33, emulsione dei copolimeri etilacrilato e metilmetacrilato. Il drogaggio è stato effettuato tenendo conto di diversi parametri quali la natura del legante pittorico, le condizioni di incapsulamento e la concentrazione ottimale di complesso da aggiungere. Le analisi di fotoluminescenza (PL) ed emissione di fotoluminescenza (PLE) hanno dimostrato come i medium pittorici additivati con i complessi tris(pirazol-1-il)borato di europio Eu(Tp)<sub>3</sub> e terbio Tb(Tp)<sub>3</sub> mostrino ottime proprietà luminescenti e come tali proprietà vengano mantenute in seguito a degradazione foto-ossidativa e termo-ossidativa. Le analisi di luminescenza e i fotodecadimenti sono, quindi, state ripetute su stesure pittoriche ottenute con i due medium pittorici e caratterizzate dalla presenza dei pigmenti blu Ercolano, blu egiziano, malachite e giallo di cromo, alle quali era stata aggiunta la stessa quantità di complesso luminescente.







**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Fig. 1** – Matrici di Acril 33 dopate con il complesso  $Tb(Tp)_3$  in luce visibile (sinistra) e UV (centro,  $\lambda_{ex}=254$  nm).  $a = 0$  ore di invecchiamento;  $b = 8$  ore di invecchiamento;  $c = 25$  ore di invecchiamento;  $d = 72$  ore di invecchiamento. Geometria del complesso  $Ln(Tp)_3$  (destra).

Al fine di incrementare le proprietà luminescenti dei film pittorici già studiati, sono stati sintetizzati e studiate le proprietà luminescenti di complessi degli ioni trivalenti europio e terbio in cui il sistema antenna è rappresentato dai leganti tris(indazol-1-il)borato (Tind) o tris(benzotriazol-1-il)borato (Tbtz). La scelta è ricaduta in questi due leganti in quanto dotati di un sistema di coniugazione  $\pi$  più esteso del legante  $(Tp)_3$ , che dovrebbe, quindi, garantire un aumento del coefficiente di estinzione molare nonché un miglior assorbimento della radiazione UV. Si è potuto quindi determinare come i complessi  $Eu(Tbtz)_3$  e  $Tb(Tbtz)_3$  siano specie con forte emissione nella regione del visibile anche se le loro proprietà luminescenti risultano fortemente condizionate dall'ambiente di contorno alla sfera di coordinazione. Il legante tris(benzotriazol-1-il)borato, invece, non ha mostrato buone proprietà di antenna rispetto agli ioni  $Eu(III)$  e  $Tb(III)$ .

### 3. Conclusioni

L'utilizzo dei medium pittorici acquerello e Acril 33 come matrici disperdenti per i complessi di europio e terbio tris(pirazol-1-il)borato ha permesso di ottenere materiali velocemente e facilmente individuabili grazie ad una comune lampada di wood. La luminescenza dei marcatori, dovuta a transizioni elettroniche  $f-f$  e all'effetto antenna, è risultata essere fortemente dipendente non solo dal tipo di medium pittorico, ma anche dal pigmento utilizzato per ottenere la stesura pittorica. Invecchiamenti accelerati di tipo termo e foto-ossidativo hanno, inoltre, dimostrato la grande resistenza dei materiali al degrado. Le ottime proprietà luminescenti osservate per i complessi  $Eu(Tbtz)_3$  e  $Tb(Tbtz)_3$ , infine, li rendono ottimi candidati per futuri studi come materiali dopanti al fine di ottenere marcatori per interventi di restauro.

### Bibliografia

- [1] **G. Gheno, M. Bortoluzzi, R. Ganzerla, F. Enrichi**: "Inorganic pigments doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide complexes: A photoluminescence study", *J. Lumin.*, 145, 963–969, 2014.
- [2] **S. Cotton**: "Lanthanide and Actinide Chemistry", John Wiley & Sons Ltd, England, 2006.
- [3] **K. Binnemans**, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials", *Chem. Rev.*, 109, 4283–4374, 2009.
- [4] **B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink**, "Lanthanide ions as spectral converters for solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 11081–11095, 2009.
- [5] **Jean-Claude G. Bunzli**: "Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging", *Chem. Rev.*, 110, 2729–2755, 2010.
- [6] **Y. Ma, Y. Wang**: "Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 254, 972–990, 2010.
- [7] **M. Bortoluzzi, G. Paolucci, M. Gatto, S. Roppa, F. Enrichi, S. Ciorba, B. S. Richards**, "Preparation of photoluminescent PMMA doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide complexes", *J. Lumin.*, 132, 2378–2384, 2012



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**La conservazione di superfici lapidee attraverso l'applicazione di trattamenti fotocatalitici a base di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>**

*Francesca Gherardi*<sup>1</sup> [francesca.gherardi@polimi.it](mailto:francesca.gherardi@polimi.it), *Annalisa Colombo*<sup>2</sup>, *Sara Goidanich*<sup>1</sup>, *Lucia Toniolo*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Politecnico di Milano – Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Via Mancinelli, 7, 20131 Milano, Italia*

<sup>2</sup> *Fondazione CIFE, via G. Colombo 81, 20133, Milano, Italia*

### **1. Introduzione**

Nell'ultimo decennio la sintesi di rivestimenti innovativi basati sull'uso di nanoparticelle di biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) ha avuto un forte impulso [1,2]. Infatti, grazie alle sue proprietà fotocatalitiche, TiO<sub>2</sub> è in grado di decomporre composti inorganici e organici quali contaminanti atmosferici, rendendo la superficie su cui è applicato autopulente. I prodotti a base di TiO<sub>2</sub> già presenti in commercio presentano dei limiti poiché la maggior parte di questi rivestimenti richiede di essere illuminata da una sorgente di luce ultravioletta (UV), al fine di attivare il TiO<sub>2</sub>. In questa sperimentazione, verranno impiegate dispersioni di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>, a diverse concentrazioni, caratterizzate da un innovativo legante superficiale, in grado di rendere le nanoparticelle foto-attive non solo a seguito dell'esposizione alla radiazione UV ma anche alla luce solare [3].

### **2. Materiali e Metodi**

Le nano-TiO<sub>2</sub> sono state sintetizzate secondo il metodo riportato da Niederberger et al. [4]. Si tratta di nanoparticelle di anatasio, della dimensione di circa 5 nm, aggregate in cluster da circa 30 nm secondo Dynamic Light Scattering, che presentano gruppi benzoici ancorati alla superficie. Le nano-TiO<sub>2</sub> sono state aggiunte ad acqua deionizzata, in modo da ottenere dispersioni con concentrazioni pari a 1%, 2%, 3% in peso. Le dispersioni sono state stese a pennello su campioni di marmo di Carrara e Pietra di Noto, soggetti anche a trattamento consolidante a base di tetraetilortosilicato (TEOS), in modo da prevenire la penetrazione delle nanoparticelle nel substrato, ancorandole alla superficie. In particolare, le dispersioni sono state applicate seguendo due procedure: 1) applicazione subito dopo la stesura del consolidante sulla superficie umida (tecnica “wet on wet”); 2) applicazione a seguito della completa gelificazione del consolidante (quattro settimane). Diversi test sono stati realizzati per verificare l'eventuale cambiamento delle proprietà estetiche e della bagnabilità delle superfici dopo la stesura dei trattamenti (misure dell'angolo di contatto e colorimetria), la valutazione della loro attività fotocatalitica (*self-cleaning* test: valutazione dello scolorimento di un colorante organico steso sui campioni, esposti in una solar box), e la morfologia (ESEM-EDX). Inoltre, con il fine di studiare l'interazione chimica tra TEOS e nano-TiO<sub>2</sub> nelle diverse condizioni, i materiali sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FTIR.

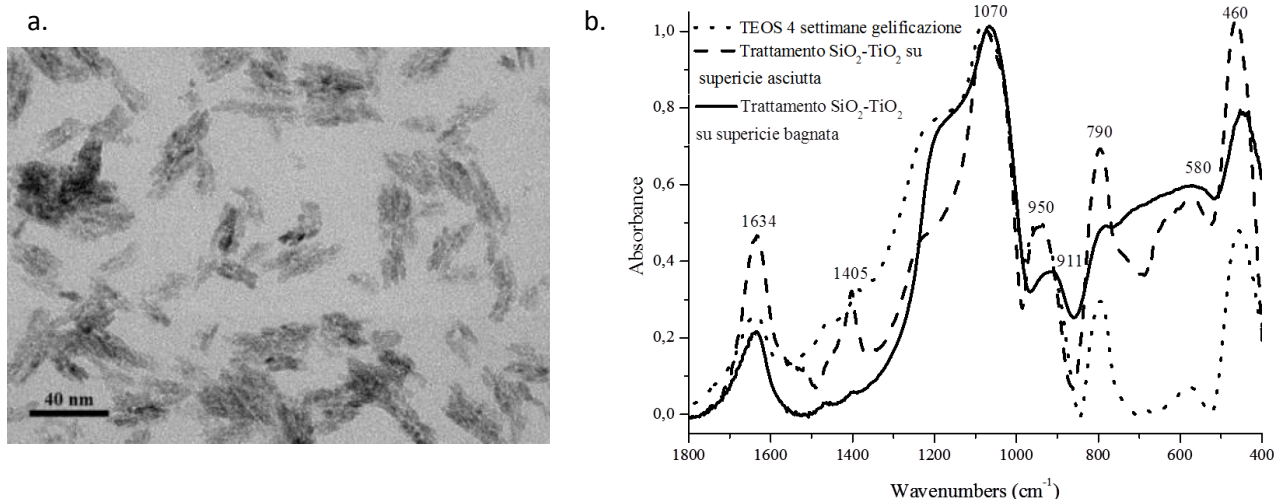
### **3. Risultati**

Le misure colorimetriche hanno dimostrato che i trattamenti a base di nano-TiO<sub>2</sub> non alterano le proprietà estetiche della pietra e ne modificano leggermente la bagnabilità, incrementandone l'idrofilicità. Il *self-cleaning* test ha mostrato che i campioni trattati secondo la tecnica “wet on wet” presentano un maggiore scolorimento del colorante organico steso sulla superficie lapidea, che corrisponde ad una maggiore attività fotocatalitica rispetto ai campioni trattati seguendo la seconda modalità e a quelli trattati esclusivamente con dispersioni di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>. Ciò è dovuto al fatto che solo la tecnica “wet on wet” permette di realizzare sulla superficie lapidea un unico strato omogeneo e definito, dello spessore di pochi μm, in cui le nanoparticelle sono inserite nella rete del gel di silice e vincolate alla pietra, così da evitare eventuali problemi di dilavamento. Le misure



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

realizzate tramite ESEM-EDX hanno confermato che la presenza del consolidante impedisce alle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  di penetrare in profondità nel substrato, anche nei campioni porosi di pietra di Noto, incrementando la loro attività fotocatalitica. Inoltre, negli spettri ottenuti da misure di spettroscopia FTIR è stata verificata sia la formazione di legami Si-O-Si caratteristici del gel di silice (picchi a 1077 and  $805\text{ cm}^{-1}$ ), sia l'interazione chimica tra la silice e le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ , data la presenza di un picco a  $942\text{-}903\text{ cm}^{-1}$ , associato alla formazione di legami Si-O-Ti (Fig.1 b).



**Fig. 1** – a. Immagine TEM delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ ; b. Spettri FTIR dei trattamenti stesi su vetrino.

#### 4. Conclusioni

I risultati ottenuti hanno dimostrato che le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  sintetizzate e impiegate nel set-up dei trattamenti sono foto-attive, non solo a seguito dell'esposizione alla radiazione UV, ma anche alla luce solare, incrementandone le performance e la versatilità rispetto ai trattamenti commerciali ad oggi in uso. Tra i trattamenti proposti, i risultati migliori dal punto di vista dell'attività fotocatalitica sono stati ottenuti dai campioni trattati secondo la tecnica "wet on wet". Infatti, seguendo questa procedura, è possibile formare sulla superficie lapidea uno strato sottile in cui le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  sono inglobate nel gel di silice. La sperimentazione continuerà con l'applicazione dei trattamenti su superfici architettoniche ed elementi decorativi in pietra di edifici storici, con il monitoraggio delle loro prestazioni e della durabilità. Infine, la ricerca sta continuando con il set-up di nanocompositi a base di nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  e polimeri idrofobi da impiegare come protettivi per superfici lapidee di interesse storico-architettonico.

#### Bibliografia

- [1] **X. Chen, S.S. Mao**: "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959, 2007.
- [2] **J. Chen, C. Poon**: "Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications", *Build Environ*, 44, 1899-1906, 2009.
- [3] **A. Colombo, F. Tassone, M. Mauri, D. Salerno, J.K. Delaney, M.R. Palmer, R. De la Rie, R. Simonutti**: "Highly transparent nanocomposite films from water-based poly(2-ethyl-2-oxazoline)/ $\text{TiO}_2$  dispersions", *RSC Adv*, 2, 6628-6636, 2012.
- [4] **M. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky**: "Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - A versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles", *Chem Mater*, 14, 4364-4370, 2002.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Nanoparticelle inorganiche e nanocompositi per il restauro delle opere d'arte**

*Rodorigo Giorgi<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *CSGI c/o Dipartimento di Chimica, Università di Firenze*

Il consolidamento e la protezione dei dipinti murali e del materiale lapideo a base carbonatica può essere eseguito mediante l'uso di dispersioni di nanoparticelle di idrossidi di metalli alcalino-terrosi. Questi sistemi presentano un'elevata compatibilità con il materiale originario, poiché costituiti dai medesimi componenti, e rappresentano una valida alternativa all'impiego di polimeri organici. L'utilizzo di nanoparticelle permette di superare i limiti applicativi dell'acqua di calce, garantendo, di contro, una buona penetrazione e una rapida conversione dell'idrossido in carbonato. Questa tecnologia, proposta per la prima volta più di venti anni fa, è attualmente impiegata per il consolidamento e la protezione di numerosi dipinti murali in numerosi paesi. Il successo ottenuto da questi sistemi ha portato alla commercializzazione di Nanorestore®, formulazione a base di idrossido di calcio in alcol isopropilico, che viene prodotta presso i laboratori del CSGI di Firenze ed è distribuita da CTS Srl.

In questo contributo sono presentate alcune nuove formulazioni, ibride e nanocomposite, sviluppate recentemente per interventi di restauro su alcuni particolari casi-studio. I risultati ottenuti sembrano mostrare che l'impiego di materiali polifunzionali a matrice inorganica, o a matrice mista, possa dilatare notevolmente il campo di applicazione dei nanomateriali, specialmente per il trattamento di materiali lapidei, di legno archeologico e di pitture murali ipogee fortemente solfatate.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Biological effects of ultrafine particles from emission sources: diesel and biomass combustion**

*Gualtieri M<sup>1</sup>, Longhin E<sup>2</sup>, Hugony F<sup>1</sup>, Capasso L<sup>2</sup>, Roberto R<sup>1</sup>, Bengalli R<sup>2</sup>, A. Maggioni<sup>3</sup>, Casadei S<sup>3</sup>, M.C. Proverbio<sup>4</sup>, Battaglia C<sup>4</sup>, Camatini M<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ENEA, UTTS Strada per Crescentino 41, 13040 Saluggia (VC), Italy

<sup>2</sup> POLARIS Research Centre, Dept. of Earth and Environmental Sciences, University of Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126 Milano, Italy

<sup>3</sup> Innovhub-SSI Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili LEA - Laboratorio Motori Via Galileo Galilei, 1 - 20097 San Donato Milanese (MI), Italy

<sup>4</sup> Dept. of Medical Biotechnology and Translational Medicine. University of Milano, Milano, Italy

**Purpose**

Even particulate matter (PM) mass concentration is the reference parameter for air quality legislation, the significance of ultrafine particles (UFP) is becoming more prominent. UFP highly contribute to the number of PM, but very little to mass. Numerous toxicological studies have shown specific UFP characteristics and reactivity, including high lung deposition efficiency, enhanced induction of inflammatory and oxidative stress processes. Among UFP different sources emission, diesel and biomass combustion processes are the most important in the north of Italy.

**Methods**

UFP produced by diesel engines and biomass combustion were sampled adapting standardized procedures. Sampling of particles on Teflon filters has required filter holders modifications to avoid critical pressure drops. The chemical (organic compounds and metals) and physical (shape and dimensions) particles properties have been characterized. The human pulmonary BEAS-2B cell line has been used to assess the UFP effects.

**Results**

Particles dimensions showed a mean diameter lower than 100 nm and the tendency to form aggregates. Interestingly fly ashes particles were observed in biomass burning samples. These particles were composed mainly of potassium salts and were water soluble. Diesel UFP were characterized by a high content of phenanthrene, fluoranthene and pyrene while biomass UFP showed a significant content of chrysene too. Iron, aluminum and zinc were the most abundant metals determined in diesel UFP, even a significant content of chromium, nickel, vanadium and manganese was observed. UFP biomass showed a significant quantity of zinc and manganese.

The results of in vitro experiments showed that concentrations up to 100 µg/ml of UFP for 24h did not affect cell viability. Two non-cytotoxic concentrations, 25 and 50 µg/ml have been selected for subsequent experiments. 25 µg/ml at 24 hours of exposure produced a significant increase of antioxidant (GCLM, NDRG1, NQO1, TXNRD1) and extracellular matrix (MMP1) genes. Diesel exposure induced higher fold changes in analysed genes compared to biomass. These results demonstrate that UFP are able to significantly affect the antioxidant response of bronchial epithelial cells. Further researches will focus on the evaluation of significant proteins modification related to oxidative stress.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Monitoraggio e caratterizzazione del particolato atmosferico depositato su superfici lapidee del patrimonio architettonico: il Duomo di Milano**

*Davide Gulotta<sup>1</sup> [davide.gulotta@polimi.it](mailto:davide.gulotta@polimi.it), Paola Fermo<sup>2</sup>, Alessandra Bonazza<sup>3</sup>, Lucia Toniolo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica*

<sup>2</sup>*Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica*

<sup>3</sup>*ISAC-CNR, Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima*

### **1. Introduzione**

Le superfici del patrimonio architettonico in ambiente urbano sono esposte a fenomeni di degrado a causa dell'interazione con inquinanti atmosferici sia in fase gassosa, sia in fase particolata [1]. La specifica localizzazione di molti dei monumenti nei centri storici delle grandi città li sottopone, di fatto, alle tipiche emissioni legate prevalentemente a processi di combustione e numerose ricerche hanno ormai dimostrato la correlazione tra degrado delle superfici lapidee e concentrazione di inquinanti atmosferici. La precisa identificazione delle principali sostanze responsabili dei fenomeni di degrado superficiale, in particolare legati a meccanismi di annerimento, erosione delle matrici carbonatiche e disgregazione [2], è indispensabile ai fini della definizione dell'intervento conservativo e di strategie di manutenzione programmata, oltre che per la messa a punto di politiche di riduzione delle emissioni su scala più ampia. L'approccio metodologico per la caratterizzazione delle specie potenzialmente dannose può basarsi sul campionamento di aerosol atmosferico e di inquinanti gassosi [1] o sul prelievo di particolato presente sia nei depositi sui materiali [3], sia inglobato all'interno delle matrici cristalline delle croste nere [4]. I dati sulla composizione dell'aerosol possono essere integrati con quelli raccolti dagli enti regionali per la protezione ambientale (Arpa), tenendo però presente che la frazione monitorata è costituita prevalentemente da PM10. Essa non è sufficiente per lo studio degli effetti sulle superfici architettoniche, mentre risulta maggiormente significativo il monitoraggio della frazione PTS (particolato totale sospeso) o del particolato totale depositato sulle superfici stesse. Il presente studio riporta una selezione dei risultati dell'attività di monitoraggio della facciata del Duomo di Milano, finalizzata, in particolare, alla valutazione dell'annerimento superficiale ed alla caratterizzazione del particolato atmosferico depositato ai fini della sua manutenzione programmata.

### **2. Materiali e metodi**

Provini lapidei di marmo di Candoglia e filtri in fibra di quarzo (campionamento per deposizione gravitazionale) sono stati esposti presso la facciata del Duomo in condizione riparata dal dilavamento meteorico. Il particolato depositato è stato analizzato tramite spettroscopia FTIR, cromatografia ionica e microscopia elettronica SEM. La caratterizzazione della frazione carboniosa (rapporto EC/OC) è stata eseguita tramite TOT (Thermal Optical Transmittance). Il monitoraggio colorimetrico dei provini è stato eseguito tramite spettrofotometria in luce VIS.

### **3. Risultati e discussione**

L'effetto della deposizione superficiale rispetto alla componente L\* (spazio colore CIE L\*a\*b\*) evidenzia un progressivo annerimento del substrato lapideo di riferimento, con una riduzione di luminosità attestata intorno a 20 unità dopo 18 mesi di esposizione (Fig. 1a). Parallelamente, la valutazione della componente b\* indica un effetto di alterazione cromatica superficiale con incremento della saturazione del giallo, seppur di entità più contenuta (circa 4 unità).

Il confronto tra le concentrazioni dei principali ioni (solfati, nitrati e cloruri) determinati per le due tipologie di campioni conferma la tendenza dello ione solfato ad accumularsi nel corso del tempo. Il

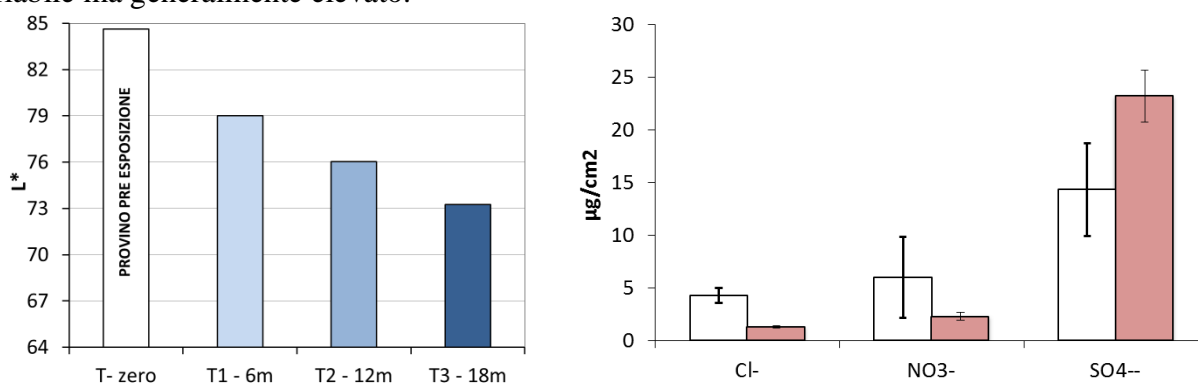




**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

comportamento di nitrati e cloruri appare fortemente influenzato dalla modalità di campionamento ed essi sono più efficacemente trattenuti dal supporto in quarzo, mentre nel caso della superficie lapidea (rappresentativa delle reali condizioni del caso studio) la ridotta concentrazione rilevata al termine dell'esposizione può essere ricondotta ad una loro migrazione attraverso la porosità del materiale.

L'analisi FTIR del particolato ha confermato l'elevato contenuto di solfato, presente come gesso, e di nitrati. La polvere depositata contiene inoltre carbonato di calcio, silicati e tracce di ossalato di calcio e composti organici. L'osservazione morfologica dei depositi tramite SEM ha evidenziato una prevalenza di particelle di natura metallica e allumino-silicatica rispetto a quelle carboniose. L'analisi della componente carboniosa (analisi su filtri) ha messo in evidenza un rapporto OC/EC variabile ma generalmente elevato.



**Fig. 1** – (sx) Variazione del parametro  $L^*$  su provini lapidei nel corso di 18 mesi di esposizione; (a dx) confronto tra le concentrazioni di ioni nel particolato depositato su filtri (barre bianche, 6 mesi di esposizione) e su provini lapidei (barre rosse, 18 mesi di esposizione).

### 3. Conclusioni

I risultati della ricerca forniscono un contributo per la messa a punto di un approccio metodologico integrato per la valutazione dell'impatto degli inquinanti atmosferici sulla conservazione delle superfici lapidee del patrimonio culturale. Il progressivo accumulo superficiale di solfati e la possibile migrazione di altri ioni all'interno del materiale possono essere utilizzati quali indicatori di rischio nella valutazione del suo stato di conservazione. I risultati ottenuti possono, quindi, contribuire alla definizione di procedure operative per il monitoraggio e la conservazione programmata del patrimonio architettonico.

### Bibliografia

- [1] **J. Watt, J. Tiblad, V. Kucera, and R. Hamilton**: The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage. Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] **D. Gulotta, M. Bertoldi, S. Bortolotto, P. Fermo, A. Piazzalunga, and L. Toniolo**: "The Angera stone: A challenging conservation issue in the polluted environment of Milan (Italy)," Environ. Earth Sci., vol. 69, no. 4, pp. 1085–1094, 2013.
- [3] **P. Fermo, R. G. Turrion, M. Rosa, and A. Omega**: "A new approach to assess the chemical composition of powder deposits damaging the stone surfaces of historical monuments.," Environ. Sci. Pollut. Res. Int., Dec. 2014.
- [4] **A. Bonazza, C. Sabbioni, and N. Ghedini**: "Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage," Atmos. Environ., vol. 39, no. 14, pp. 2607–2618, 2005.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Strategie di fitorisanamento di siti contaminati da solventi clorurati mediante l'impiego della *Zea Mays L.***

*Adriano Intiso* [aintiso@unisa.it](mailto:aintiso@unisa.it), *Emanuele Moccia*, *Antonio Proto*, *Patrizia Iannece*, *Federico Rossi*, *Angela Cicatelli*, *Stefano Castiglione*

*Dipartimento di Chimica e Biologia,  
Università di Salerno  
Via Giovanni Paolo II, 84084 Fisciano (SA) – Italia*

### **1. Introduzione**

La contaminazione da inquinanti organici clorurati, come per esempio il tricloroetilene (TCE), è un problema ambientale a livello globale, vista la loro grande diffusione e la loro pericolosità per la salute umana e l'ambiente<sup>[1]</sup>. Il TCE è stato classificato dalla IARC (International Agency for Research on Cancer) come sospetto agente cancerogeno (2A).

L'accumulo di tali inquinanti interessa diverse matrici ambientali ma la più preoccupante e complessa è senza dubbio l'inquinamento della falda acquifera. Viste le sue caratteristiche chimico-fisiche (scarsa solubilità in acqua e alta densità), il TCE viene classificato nella categoria degli inquinanti Dense Non Aqueous Phase Liquid (DNAPL), i quali sono difficilmente rimovibili se presenti in falda<sup>[2]</sup>.

Diverse sono le tecniche chimico-fisiche e meccaniche che vengono utilizzate per la rimozione di tale inquinante dalla falda acquifera tra cui le più importanti sono il Pump and Treat (P&T) e il PRB (Permeable Reactive Barriers)<sup>[3]</sup>. Tuttavia, l'efficacia di tali tecniche è limitata dalla scarsa solubilità del TCE in acqua. Il fitorisanamento rappresenta un'alternativa sostenibile, efficace ed economica adatta alla rimozione di diversi contaminanti organici clorurati presenti in falda o comunque nel suolo. La *Zea Mays L.* in virtù delle sue caratteristiche di crescita, di coltivazione e di utilizzo viene già largamente impiegata in processi di fitorimediazione da metalli pesanti<sup>[4]</sup>, in questo lavoro verrà valutata l'efficacia della pianta per la rimozione di composti volatili alogenati, TCE in particolare .

### **2. Relazione**

Il presente lavoro descrive l'impiego della *Zea Mays* nella tecnica di fitorisanamento di terreni contaminati da TCE. In particolare, per valutare sia la capacità del mais nell'estrarre il TCE da suoli contaminati, sia come quest'ultimo possa ripartirsi tra le diverse componenti sistema (terreno, pianta, atmosfera), è stato messo a punto il sistema sperimentale rappresentato in fig.1.

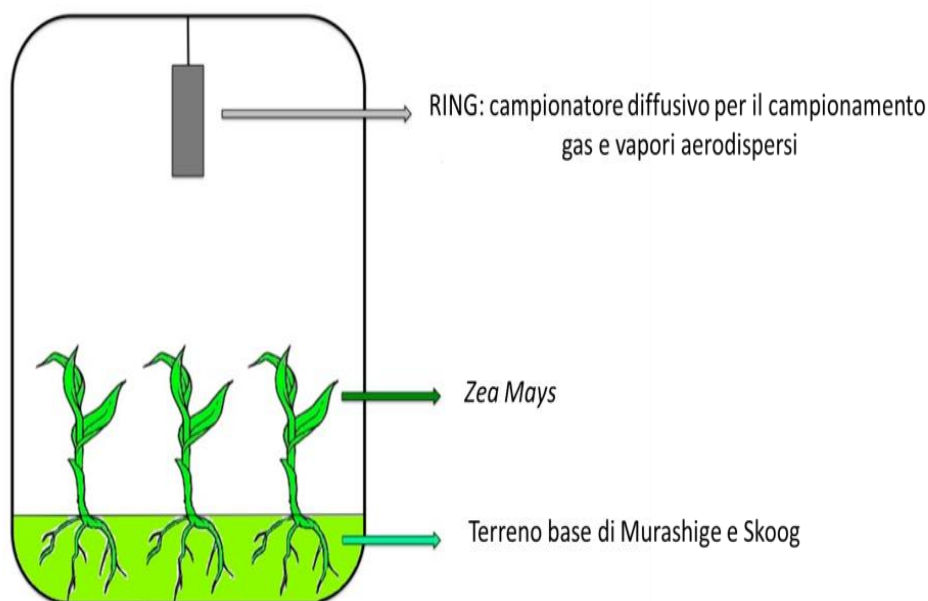


Fig. 1 Rappresentazione grafica dell'apparato sperimentale



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

I semi di mais sono stati distribuiti in contenitori sigillati, ed esposti a diverse quantità di TCE dissolte nel terreno di coltura.

Per valutare efficacemente il bilancio di massa del TCE all'interno del sistema sperimentale, in ogni contenitore è stato posto un campionatore passivo atmosferico di tipo RING, in modo tale da determinare, alla fine della durata del periodo di esposizione, la concentrazione di TCE presente nell'aria. Ogni elemento costituente il sistema, è stato infine analizzato attraverso GC-MS e LC-MS, dopo opportuno trattamento crio-meccanico (pianta) ed estrazione tramite solventi adeguati (pianta lavorata, campionatore passivo e terreno di coltura) <sup>[5]</sup>.

### **3. Conclusioni**

Nel presente lavoro è stata valutata la capacità della *Zea Mays* di estrarre il TCE da un suolo contaminato. Dai dati ottenuti è evidente come la ripartizione del TCE è influenzata dalla presenza della pianta. Infatti, alla fine dell'esperimento, nel sistema senza pianta, il TCE che è stato somministrato al substrato è presente quasi totalmente in atmosfera (~ 95%). Nel sistema con le piante, invece, in atmosfera è presente una quantità di TCE che oscilla tra il 35 - 40%. Si può ipotizzare, quindi, che la restante parte di TCE è presente all'interno della pianta. Il TCE all'interno della pianta può essere presente o tal quale oppure metabolizzato. La prima ipotesi è stata confutata tramite analisi delle piante al GC-MS dove non sono state trovate tracce di TCE; mentre, tramite analisi LC-MS è stata valutata la presenza di metaboliti (Acido dicloroacetico, Acido tricloroacetico, Ossalato e Tricloroetano – Glucuronide) prodotti a partire dal TCE <sup>[6]</sup>.

Una possibile continuazione del seguente lavoro potrebbe essere quella di individuare la concentrazione massima tollerabile dalla pianta, senza osservare alcun fenomeno di inibizione della crescita.

### **Bibliografia**

- [1] **Chiu WA, Jinot J, Scott CS, Makris SL, Cooper GS, Dzubow RC**: “Human health effects of trichloroethylene: key findings and scientific issues”, *Environ Health Perspect* 121:303–311 (2012).
- [2] **Schwille, F., Bertsch, W., Linke, R., Reif, W. & Zauter, S.**: “Dense chlorinated solvents in porous and fractured media; model experiments”, Lewis Publishers, (1988).
- [3] **Mackay, D. M. & Cherry, J. A.** :“Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation”, *Environ. Sci. Technol.* , 23, 630–636, (1989).
- [4] **R.A. Wuana, F.E. Okieimen** :“Phytoremediation Potential of Maize (*Zea mays* L.). A Review” *Afr J Gen Agri*, 6(4), 275–287, (2010).
- [5] **Cassinelli M.E.**: “Trichloroethylene – Method 3701”, 1-4, NIOSH Manual of Analytical Methods, (1994).
- [6] **Chappell J.** , “Phytoremediation of TCE in groundwater using *Populus*. English” U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste e Emergency Response, Technology Innovation Office, (1998).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Inertizzazione di ceneri leggere di inceneritore mediante geopolimerizzazione**

*Isabella Lancellotti [isabella.lancellotti@unimore.it](mailto:isabella.lancellotti@unimore.it), Chiara Ponzoni, Luisa Barbieri, Cristina Leonelli*

*Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari", Modena, Italy*

## **1. Introduzione**

I processi di inertizzazione a freddo basati sull'attivazione alcalina di alluminosilicati prevedono la reticolazione degli stessi in polimeri inorganici tridimensionali capaci di trattenere sia anioni che cationi di varia natura.

A differenza dei cementi, i materiali ottenuti dalla attivazione alcalina, anche detti geopolimeri, hanno un limitato tenore di calcio e maggior contenuto di alluminio. E' proprio la presenza di alluminio nel reticolo tridimensionale che richiama altri cationi per compensazione di carica. Il ruolo degli anioni nei geopolimeri non è a tutt'oggi noto, anche se alcune teorie assimilano questi reticoli a quelli delle zeoliti, indicandoli come "nanozeoliti".

Lo scopo della presente ricerca è quello di valutare la capacità della matrice geopolimerica di bloccare cationi ed anioni presenti nelle ceneri leggere degli inceneritori di rifiuti solidi urbani attraverso un loro inserimento nel reticolo tridimensionale senza alcun pretrattamento di lavaggio finalizzato a ridurre il contenuto di sali solubili. Questi ultimi costituiscono un problema se inseriti ad esempio in matrici cementizie o in matrici ceramiche da trattare ad alte temperature, mentre cloruri e solfati presenti nelle ceneri leggere degli inceneritori vengono efficacemente trattenuti dalla matrice geopolimerica [1].

## **2. Report**

### *2.1 Parte Sperimentale*

L'impianto individuato, per il trattamento dei fumi, si serve di un sistema SNCR, elettrofiltro, reattore a bicarbonato di sodio e carboni attivi, filtro a maniche e sistema SCR. Le ceneri leggere utilizzate in questa ricerca sono quelle raccolte dall'elettrofiltro.

Sono state realizzate prove di attivazione alcalina dei soli alluminosilicati Fig. 1 e degli alluminosilicati additivati delle ceneri leggere in % variabili dal 20 al 30%. In entrambi i casi si è scelto di lavorare nelle seguenti condizioni operative:

- miscelazione manuale dei componenti;
- formatura per colaggio in stampo;
- consolidamento in stampo sigillato per 24 ore a temperatura ambiente;
- stagionatura all'aria a temperatura e umidità ambiente;
- valutazione del processo di inertizzazione dopo 28 giorni di stagionatura.

Le formulazioni impiegate per i geopolimeri senza ceneri vedono presenti come componenti: metacaolino e/o un alluminosilicato messo in sostituzione e soluzione alcalina attivante. Al fine di diminuire il costo e l'impatto della materia prima da cava, metacaolino, si sono operate sostituzioni pari al 40-60% di un aggregato artificiale. A queste composizioni sono state aggiunte percentuali in peso variabili dal 20 al 30 di ceneri. Al fine di valutare la capacità di inertizzazione della matrice geopolimerica sono stati effettuati test di rilascio secondo la metodica EN 12457[2].



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### *2.2 Risultati e discussione*

Le ceneri hanno una granulometria fine compresa prevalentemente tra 1 e 200  $\mu\text{m}$  e diametro medio attorno ai 18-22  $\mu\text{m}$ . L'analisi mineralogica mostra come fasi principali cloruri, solfati e carbonati di sodio, potassio e calcio ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Dall'analisi chimica si nota un elevato quantitativo di cloruri, solfati, calcio e sodio, presenza di silicio e alluminio, elementi utili alla formazione della matrice geopolimerica e presenza significativa di metalli pesanti in particolare, Pb, Zn, Sn.

Il test di cessione in  $\text{H}_2\text{O}$  della cenere mostra che essa rilascia quantità molto significative di cloruri, solfati, solidi disciolti totali (TDS), Sb, As, Cd, Cr, Hg, Mo, Cu, Se, Pb e Zn, tali per cui sono classificate come rifiuto pericoloso. Lo stesso test svolto su campioni geopolimerici ha mostrato che il rilascio di molti metalli come Ba, Cd, Cr, Hg, Mo, Se, Ni, Cu, Pb e Zn rientra nei limiti di legge e per il campione contenente il 20% di cenere, anche gli anioni cloruro e solfato, mentre per il campione che ne contiene un 30% i cloruri risultano leggermente superiori al limite anche se con una percentuale di trattenimento molto elevata.



**Fig. 1** – *Campione di geopolimero contenente aggregato artificiale*

### **3. Conclusions**

Questo studio ha mostrato che la matrice geopolimerica ha una capacità di inertizzazione dei cationi molto elevata (>90%), nonostante le alte percentuali di ceneri inglobate (20-30%).

Per quanto riguarda gli anioni questa capacità si riduce, ma rimane a valori elevati; solfati e cloruri, infatti, mostrano rilasci dell'ordine del 10-30%. In generale questo dimostra quindi che la tecnica della geopolimerizzazione ha mediamente un'efficacia d'inertizzazione superiore al 90% per i cationi e all'80% per gli anioni.

### **References**

[1] **I. Lancellotti, E. Kamseu, M. Michelazzi, L. Barbieri, A. Corradi, C. Leonelli** "Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash", *Waste Manage.*, 30, 673-679, 2010.

[2] **Norma Europea EN 12457** "Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. <<http://webstore.ansi.org>>.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Gemme e perle dei reliquari dell'Abbazia di Nonantola (Modena): una indagine diagnostica mediante spettroscopia Raman e microfotografia ad elevata risoluzione**

*Aurelio Latella [aurelio.latella@unive.it](mailto:aurelio.latella@unive.it), Alessandra Cianciosi, Davide Manzini, Davide Vallotto, Davide Marchetto, Sauro Gelichi, Giulio Pojana*

*Università Cà Foscari Venezia  
Dorsoduro 3484d - 30123 Venezia*

L'Abbazia di S. Silvestro a Nonantola (Modena), è stata fondata nel 732 d.C., e ha raggiunto il suo apice politico e religioso nel Sec. XI. L'importanza di tale abbazia è testimoniata dalla presenza di molte reliquie in quanto destinazione finale di molti pellegrinaggi fin dai primi secoli dopo la sua costruzione.

L'ultimo censimento del Tesoro dell'Abbazia, condotto ca. 10 anni fa da parte dell'Ufficio Beni Culturali Arcidiocesi di Modena-Nonantola, ha permesso di scoprire e catalogare per la prima volta una serie di piccoli oggetti, correlati a reliquari di santi ignoti, molto probabilmente raccolti durante i secoli e di cui si era persa la memoria: oltre a rari e preziosi tessuti, reliquari in legno e piccoli oggetti di metallo, tutti del periodo medievale, sono state rinvenute più di 50 gemme e piccole perle, probabilmente correlate a reliquari e oggetti liturgici di cui sono ormai perse le tracce. Qui si presentano i risultati della prima indagine diagnostica su questi ultimi oggetti, i quali sono stati sistematicamente analizzati *in situ* mediante tecniche non invasive quali la spettroscopia Raman e la microfotografia ad elevata risoluzione, al fine di studiare la loro natura e il loro stato di conservazione. Tale indagine ha permesso di identificare, tra gli oggetti presi in esame, molti vetri colorati di varia fattura, oltre ad alcune gemme semipreziose quali granato almandino e quarzo. L'indagine diagnostica condotta può aiutare, per confronto, a contestualizzare gli oggetti e la loro natura, anche in relazione ad oggetti simili presenti nel Museo Benedettino e Diocesano di Arte Sacra di Nonantola mai esaminati finora, che saranno oggetto di una indagine successiva.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Impact assessment of PM<sub>10</sub> cement plant emissions on urban air quality by SCIPUFF dispersion model**

*Vincenzo Leone*<sup>1,2</sup> [vincenzo.leone@unina2.it](mailto:vincenzo.leone@unina2.it), *Pasquale Iovino*<sup>1</sup>, *Guido Cervone*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Environmental Physical Chemistry Laboratory, Department of Environmental, Biological and Pharmaceutical Science and Technologies, Second University of Naples, Caserta, Italy.*

<sup>2</sup>*GeoInformatics and Earth Observation Laboratory (GEO), Department of Geography and Institute for CyberScience, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA.*

### **1. Introduction**

Air pollution from residential and commercial sources is often a major problem. The recent increase in particulate matter (PM) has become a major concern for public health [1]. Exposure to elevated levels PM<sub>10</sub> is associated with cardiopulmonary and respiratory diseases and lower life expectancy [2]. Identifying major sources of emission that contribute to ambient concentration of pollutants is essential for developing an effective air quality management plan. Numerous approaches to the prediction the air pollutions sources emission and personal exposure to air pollution using models have been published in literature [3,4]. Air dispersion models predict the ambient air concentrations of a compound at specific spatial locations (called receptors) using mathematical equations that represent the numerous and complex meteorological processes responsible for dispersion. In spite of detailed scientific knowledge on the processes governing the adverse effects of urbanization, the prediction of transport, diffusion, (dry and wet) deposition, and chemical transformations for airborne chemical species, aerosols and particulate matter is a difficult problem to solve.

### **2. Report**

The Second-order Closure Integrated Puff (SCIPUFF) model has been used to study the impact of an industrial complex, located near Caserta City, Italy, on the ambient air quality. Specifically, a cement plant has been considered as the prime point source. The PM<sub>10</sub> emissions rate we have been calculated to be 18.29 kg/h according to the EU integrated pollution prevention and control (IPPC) directive. We have simulated the PM<sub>10</sub> dispersion model for year 2013, using the observed meteorological data of three stations (CE01, CE02, CE03). The simulated PM<sub>10</sub> concentrations have been compared with PM<sub>10</sub> concentrations observed by three monitoring site arranged into Caserta urban and sub-urban area. A total of 1080 simulated and observed concentrations have been used for model validation by computing different statistical parameters. Various statistical metrics, IOA, MFB, MNB, NMSE, RMSE and Bias have been calculated to compare the predictive performance of the models. Finally one mitigation scenario have been developed reducing the PM<sub>10</sub> emission rate of the 25%.

#### *2.1 Validation model*

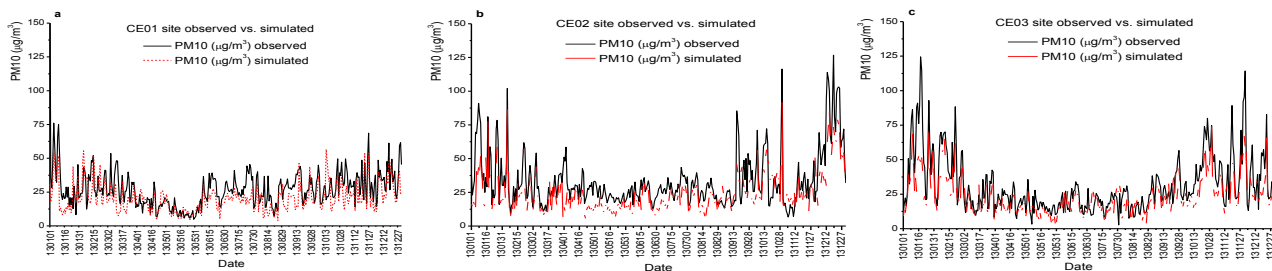
Figure 1 show a comparison of observed and simulated daily averaged PM<sub>10</sub> concentrations for the measurement stations CE01 (plot a), CE02 (plot b) and CE03 (plot c), for the whole 2013. The simulated temporal variations of PM<sub>10</sub> concentrations have showed a good agreement with the observations. It can be observed that the model results generally follow the trend of the measurements. There were several episodes of high particulate matter concentrations during the year 2013 in winter (Dec, Jan and Feb) which have been under-predicted by the model. Measures of bias, MFB, NMSE and RMSE indicate a good agreement between observed and SCIPUFF simulated value. MNB, MFB and Bias for all monitored sites have showed negative values (under-prediction concentration). This may be due explained by considering that in the model simulation we haven't been considered the vehicular traffic contribution and the emissions from domestic fuel use. The IOA values were generally high and ranged from 0.995 to 0.997 and they represent a very good predictions. The RMSE values ranged between 5.91-19.13. Overall, the simulated concentration field produced using statistical techniques showed a good agreement with the observed concentrations. The above criteria were satisfied for results for all the three stations for concentration estimations by both models for years 2013 inferring that performance of both models was considerably good. Low values of NMSE indicate that the overall deviations are less. Satisfactorily high values for Index of agreement indicate that the predicted values follow the trend of the observed values.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### 2.2 Mitigation of PM<sub>10</sub> Pollution in Caserta City by SCIPUFF model.

We have simulated the PM<sub>10</sub> dispersion model in urban area of Caserta using as input the same dates showed for validation model. The only difference was that in this model we have decreased the emission rate of 25% (scenario 1). The concentration nearby three monitored sites are reducing on average of the 36.5% for the period between Jan-Mar; 92.7% for the period between Apr- Jun; 93.4% for the period between Jul-Sep; and 37.7% for the period between Oct-Dec.



**Fig. 3** - time series comparison of observed versus modelled PM<sub>10</sub> concentration levels for the year 2013 in the monitoring site CE01 (plot a), CE02 (plot b) and CE03 (plot c). Black line: observed PM<sub>10</sub> concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), red line: simulated PM<sub>10</sub> concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### 3. Conclusion

The SCIPUFF model has been used to study the impact of cement plant, located near Caserta City, Italy, on the PM<sub>10</sub> air pollution for the year 2013. The agreements between the measured and modelled PM<sub>10</sub> concentrations were reasonably good for the model for all monitored sites. The mismatch between the measured and modelled values might be attributed to the possible contribution of additional sources to measurements (vehicular traffic, domestic fuel use, etc), because the models in this study estimated only the contribution of cement plant. The estimated PM<sub>10</sub> concentrations from the regression models appeared to be highest in winter, lower in autumn and spring, and lowest in summer both for observed concentrations and for simulated concentration. The statistical parameters results have showed that the model-predicted concentrations are in good agreement with observed values and the model performance was found to be satisfactory, showing that the cement plant give the meaningful contribution to PM<sub>10</sub> pollution and to the deterioration of air quality in Caserta City.

The mitigation scenario simulated using SCIPUFF has showed that the concentration nearby three monitored sites may be reduced on average by 36.5% for the period between Jan- Mar; 92.7% for the period between Apr-Jun; 93.4% for the period between Jul-Sep; and 37.7% for the period between Oct-Dec.

### References

- [1] WHO (World Health Organization): WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide - global update 2005, WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2005.
- [2] Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. Jr., Speizer, F.E. "An association between air pollution and mortality in six U.S. cities". The New England Journal of Medicine, 329(24), 1753-1759, 1993.
- [3] Iovino, P., Canzano, S., Leone, V., Chiara, B., Salvestrini, S., Capasso, S. "Contribution of vehicular traffic and industrial facilities to PM<sub>10</sub> concentrations in a suburban area of Caserta (Italy)". Environmental Science and Pollution Research, 21, 13169–13174, 2013.
- [4] Fruin, S., Urman, R., Lurmann, F., McConnell, R., Gauderman, J., Rappaport, E., Franklin, M., Gilliland, F.D., Shafer, M., Gorski, P., Avol, E. "Spatial variation in particulate matter components over a large urban area". Atmospheric Environment, 83, 211–219, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**UNA NUOVA TECNICA MICRO-INVASIVA PER L'IDENTIFICAZIONE DEI  
COMPOSTI ORGANICI NELLE OPERE POLICROME: IL MICRO-CAMPIONAMENTO  
CON MATRICE Ag-GEL ASSOCIATO AD ANALISI SERS**

*Livia Lombardi*<sup>1,2</sup> [livia.lombardi@uniroma1.it](mailto:livia.lombardi@uniroma1.it), *Marcella Guiso*<sup>1</sup>, *Armandodoriano Bianco*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale A. Moro 5, 00185, Roma

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale A. Moro 5,  
00185, Roma

## 1. Introduzione

La SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) è una tecnica spettroscopica che combina la spettroscopia laser con le particolari proprietà ottiche delle nanostrutture metalliche, le quali consentono l'amplificazione del segnale Raman e la riduzione del background di fluorescenza, in seguito all'interazione risonante tra le molecole del colorante e le nanostrutture di Ag.

Per quanto riguarda il settore dei Beni Culturali, l'interesse nasce dal fatto che le tecniche analitiche non invasive, comunemente utilizzate per l'identificazione dei pigmenti inorganici, non consentono il riconoscimento dei coloranti organici. Quindi, in genere, è necessario prelevare campioni millimetrici per l'esecuzione di tecniche distruttive e invasive, come l'HPLC.

In particolare, l'attenzione si è focalizzata sull'utilizzo di matrici solide e, tra quelle oggetto delle pubblicazioni più recenti, la più interessante è risultata la matrice Ag-Agar, introdotta da C. Lofrumento et al. [1] per l'estrazione di coloranti dai tessuti e la loro successiva identificazione mediante tecnica SERS.

Il presente lavoro mostra i risultati ottenuti con il micro-campionamento con matrice Ag-gel associato ad analisi SERS, per la prima volta applicato allo studio dei coloranti organici in opere pittoriche.

## 2. Relazione

La prima fase della ricerca è stata la realizzazione dei provini per l'esecuzione dei test di micro-campionamento. Seguendo le ricette contenute nei manuali antichi e medievali [1], sono state preparate le principali lacche organiche impiegate nelle opere policrome, sia a partire dalle materie prime vegetali e animali, sia per cimatura, riestraendo il colorante da lana precedentemente tinta (tecnica di preparazione tipica del periodo medievale).

Al fine di testare l'applicabilità del micro-campionamento con matrice Ag-gel alle varie tecniche artistiche, sono stati realizzati provini di dipinti su tavola, con l'uovo come legante, di dipinti su carta, utilizzando gomma arabica, e di dipinti murali, con colla animale (colla di coniglio), per un totale di 18 provini.

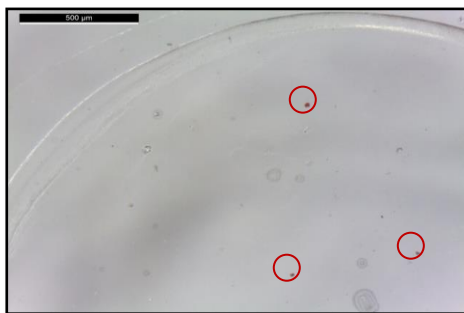
Sulla base dell'esperienza acquisita e delle difficoltà riscontrate nell'utilizzo della matrice Ag-agar, è stato introdotto un nuovo tipo di gel che, grazie alla trasparenza, alla ridotta temperatura di gelificazione e alla maggiore rigidità, è risultato essere migliore per questa applicazione rispetto all'Agar ed è stato ideato un Kit per la micro-campionamento associato ad analisi SERS (in corso di brevettazione), contenente dispositivi specificamente progettati e tutto il necessario per l'esecuzione del protocollo e volto a renderlo più semplice, rapido e riproducibile.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Sui provini preparati sono stati condotti i test di micro-campionamento, utilizzando i dispositivi progettati, per un totale di 162 micro-campionamenti.

La valutazione dell' invasività del micro-campionamento è stata effettuata mediante documentazione fotografica di tutti i 162 micro-campioni con un microscopio Leica 3D (esempio in fig. 1) e video-colorimetria (MHT SpectroShade).



**Fig. 1** – Esempio dei micro-campioni prelevati sulla matrice di gel

### **3. Conclusioni**

I risultati ottenuti permettono di affermare che i micro-campioni, prelevati con la tecnica sviluppata, sono pari a circa 20 µm, quindi nettamente inferiori alla dimensione comunemente prelevata per l'esecuzione di tecniche invasive come l'HPLC.

Inoltre, le indagini video-colorimetriche condotte mostrano che non vi è alcuna variazione delle proprietà ottiche delle superfici dipinte dopo il micro-campionamento.

### **Bibliografia**

[1] **C. Lofrumento, M. Ricci, E. Platania, M. Becucci, E. Castellucci**: “SERS detection of red organic dyes in Ag-Agar gel”: *J. Raman Spectroscopy* , 44, 47-54, 2012

[2] **M.P. Merrifield**: “Original treatises dating from the XII to the XVIII centuries on the art of painting”, John Murray, London , 1849



### Tropospheric oxidative degradation of anthracene with NO<sub>3</sub>. Theoretical Study.

*Andrea Maranzana<sup>1</sup> [andrea.maranzana@unito.it](mailto:andrea.maranzana@unito.it), Glauco Tonachini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Università di Torino, dipartimento di Chimica, Corso Massimo D'Azeglio 48, Torino*

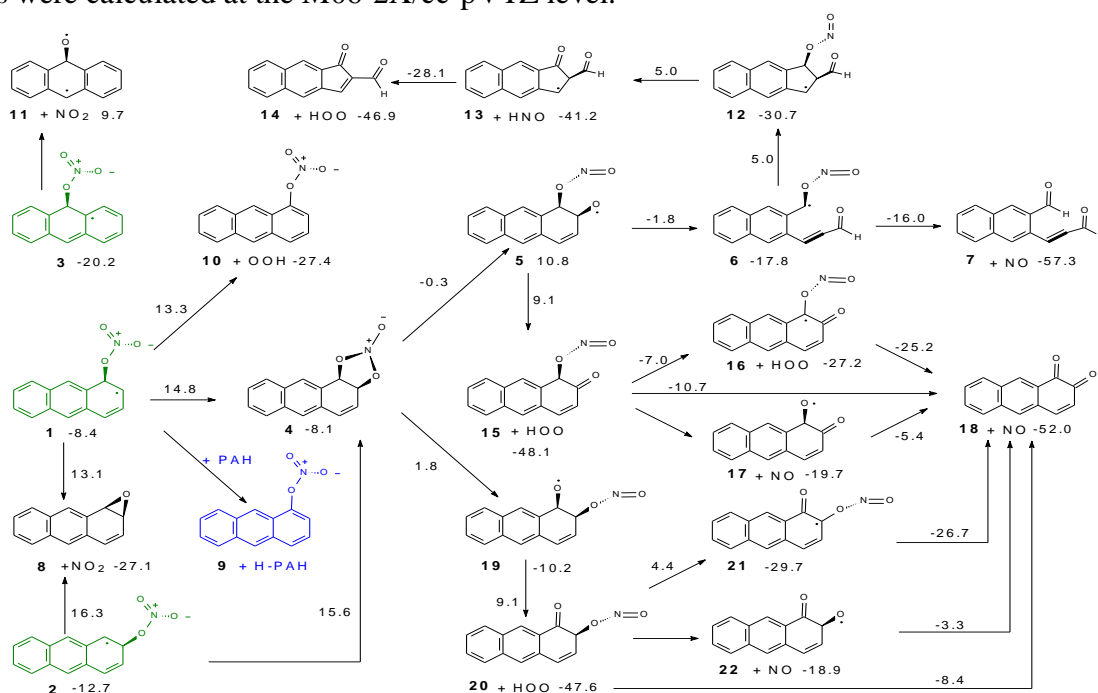
## 1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous and toxic[i] environmental pollutants present in atmosphere. They are emitted into the atmosphere during incomplete combustion of fossil fuels[ii] and biomass. Under typical atmospheric conditions, anthracene is partitioned between gas and particle phases [Figures 10.2 and 10.3 in ref. iii] for which oxidative degradation can present mechanistic differences. The reaction with NO<sub>3</sub> might dominate the loss pathway during night-time. However, current knowledge of the NO<sub>3</sub>-initiated atmospheric oxidation of naphthalene is still limited[iv]. The reactivity of PAHs in the gas phase is significantly greater than when associated with carbonaceous particles [**Errore. Il segnalibro non è definito.**], suggesting that the particle surface may have an inhibiting effect on the heterogeneous reaction. However, the reaction of PAHs with ozone adsorbed on graphite particles is 2 orders of magnitude faster than the corresponding gas phase reactions [v].

With this theoretical study we explore the reaction mechanisms of anthracene with NO<sub>3</sub>, in the gas and particle phases (in this study a soot platelet is modelled by a larger C<sub>60</sub>H<sub>20</sub> PAH) in order to explain possible differences in terms of mechanism and kinetics.

## 2. Results

The geometries of the reactants, transition structures, intermediates, and products have been optimized at the M06-2X level with the 6-31G(d,p) basis set. Single-point energies of various species were calculated at the M06-2X/cc-pVTZ level.

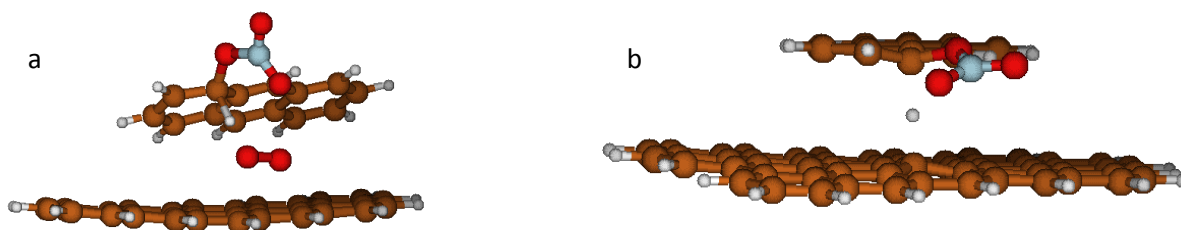


**Fig. 1** – Reaction mechanism in the gas phase



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

NO<sub>3</sub> adds to anthracene without any barrier on the potential energy surface to form three anthracenyl nitrate radicals (**1**, **2** and **3** in Figure 1). We focused our attention on the intermediate **1**. Several competitive reactions could occur from **1**: a) it could lose NO<sub>2</sub> and concertedly close the epoxide ring **8**. b) Hydrogen is abstracted by O<sub>2</sub> and form the anthracen-1-yl nitrate **10** (Figure 2a). c) 5-membered ring **4** formation, d) in the particle phase, also hydrogen abstraction operated by the C<sub>60</sub>H<sub>20</sub> substrate can be conceivable (**1-9**), shown in Figure 2b. In the gas phase, the first three reactions have similar free energy barriers:  $\Delta G^\ddagger = 13.1, 13.3, \text{ and } 14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectively.



**Fig. 2** – a) *Hydrogen abstraction by O<sub>2</sub>*. b) *H-transfer to the soot platelet*.

From the intermediate **4**, two N–O cleavages (**4-5** and **4-19**) open the way to other reactions. The pathway characterized by the lowest barriers implies a C–C bond cleavage (**5-6**) followed by NO loss to form the very stable dialdehyde **7** ( $-57.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Other reactions to form ketone **18** or aldehyde **14** present higher free energy barriers and they can hardly compete. They represent only minor pathways.

When anthracene is adsorbed on a soot platelet, reactivity seems to drop. This part of the study is still underway.

### 3. Conclusions.

In the gas phase the most probable products are the epoxide **8**, the aromatic nitrate **10** (or analogous isomers from **2** and **3**), and the dialdehyde **7**.

After completing this study we will be able to compare the reactivity of NO<sub>3</sub> in the gas phase and in the particle phase, and to rationalize the possible differences in the reaction mechanisms.

Future developments could include the study of different tropospheric temperatures, and the comparison of our results with similar reactions operated by O<sub>3</sub>.

### References

- [<sup>i</sup>] I. J. Keyte, R. M. Harrison, G. Lammel: “Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review”, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9333-9391, 2013.
- [<sup>ii</sup>] L.H. Lim, R.M. Harrison, S. Harrad: “The Contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Env. Sci. Tech.* 33, 3538-3542, 1999.
- [<sup>iii</sup>] B. J. Finlayson-Pitts, J. N., Jr. Pitts: “Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications”, Academic Press, 1999.
- [<sup>iv</sup>] J. Sasaki, S.M. Aschann, E.S.C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey: “Products of the gas-phase OH and 3 radical-initiated reactions of naphthalene.”, *Environ. Sci. Technol.* 31, 3173-3179, 1997.
- [<sup>v</sup>] E. Perraudin, H. Budzinski, E. Villenave: “Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles”, *J. Atm. Chem.*, 56, 57-82, 2007.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Un approccio integrato per la caratterizzazione di microplastiche in ambienti marini costieri**

*Davide Marchetto [davidmar@unive.it](mailto:davidmar@unive.it), Aurelio Latella, Davide Vallotto, Giulio Pojana*

*Università Cà Foscari Venezia  
Dorsoduro 3484d - 30123 Venezia*

La contaminazione dovuta ai rifiuti marini di plastica è divenuta rilevante a livello mondiale a causa del sempre maggiore utilizzo di materiali polimerici per oggetti di uso comune, spesso monouso. Le sorgenti, i punti di accumulo e il comportamento nell'ambiente marino costiero di tali rifiuti, in particolare delle componenti più piccole, le microplastiche, risultano ancora non chiariti. Le microplastiche possono ritrovarsi nelle sabbie costiere a seguito di diversi processi di degradazione e contaminazione da sorgenti sia terrestri che marittime.

Si presenta un approccio integrato di analisi relativo alle caratterizzazione fisica (dimensioni, forma, colore) e chimica di particelle plastiche di dimensioni comprese nell'intervallo 1-5 mm, recentemente denominate Large Micro Plastics (LMP). Le LMP sono una componente dei rifiuti marini interessante per una migliore comprensione della composizione e genesi delle particelle più piccole, quali le Small Micro Plastics (SMP, <1 mm) e le nanoplastiche (<300 µm). Le LMP possono essere inoltre un valido indicatore di processi di frammentazione e degradazione di detriti marini polimerici di dimensioni maggiori. Per la caratterizzazione delle dimensioni, forma e colore, parametri ancora poco studiati in dettaglio, delle LMP estratte è stata sviluppata una procedura di analisi fotografica ad elevata risoluzione accoppiata ad analisi di immagine. L'identificazione chimica è stata invece realizzata mediante l'applicazione della spettroscopia nel vicino infrarosso (Near Infra Red, NIR) e Raman, quest'ultima accoppiata anche a microscopia ottica.

L'approccio sviluppato ha consentito di condurre una dettagliata caratterizzazione fisica e chimica delle LMP raccolte tra Agosto 2014 e Febbraio 2015 al Lido di Venezia in un'area costiera protetta precedentemente non soggetta ad alcuna indagine su tali contaminanti ambientali.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **The Risks of Manufactured Nanomaterials: A New Research Challenge for Environmental Chemistry**

*Antonio Marcomini [marcom@unive.it](mailto:marcom@unive.it), Danail Hristozov, Elena Semenzin*

*Department of Environmental Sciences, Informatics & Statistics; University Ca' Foscari Venice*

Nanotechnology is one of the key emerging technologies identified in the European Union (EU) 2020 Strategy<sup>1</sup>. It has enormous potential to contribute to innovation and economic growth, which fosters large investments in developing new industrial applications. However, current uncertainties around the Environmental, Health and Safety (EHS) risks of manufactured nanomaterials (MN) are raising societal concerns that can reduce the benefits from nanotechnology. The introduction of unsafe nanoproducts to the market can cause serious health effects as well as enormous economic costs for enterprises in the form of over-balancing regulations and demolished consumer confidence. In order to avoid future liabilities, sound scientific analysis of the risks of MN is required, taking into consideration all stages of their life cycles, thus protecting the safety of workers, downstream users, consumers, ecosystems, and the general public.

The production and use of MN are addressed by the European REACH regulation № 1907/2006, which requires that industries perform Chemical Safety Assessment (CSA) for any produced or imported industrial substance. The required CSA follows the traditional risk assessment (RA) framework, including hazard assessment, exposure assessment and risk characterization steps. It has been recognized, however, that substantial limitations and uncertainties hinder the RA of MN. There are serious gaps in our basic understanding of key nano-bio interactions, mechanisms of biological uptake, fate, distribution and bioaccumulation<sup>2</sup>. In response to this multiple projects have been initiated to fill the knowledge gaps and enable quantitative RA of nanomaterials, which is urgently needed to support timely regulatory decisions and risk management actions. In addition, the academic community has been working together with industries and regulators for more than 10 years now to develop tools to assess the risks from MN, in spite of the limitations.

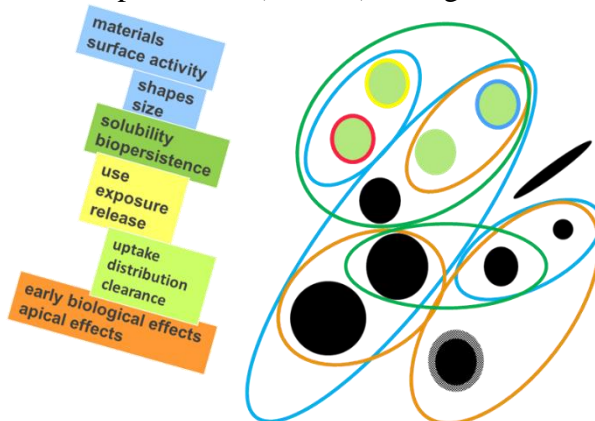
Most of these tools, however, are not intended to facilitate regulatory decision making, but instead to serve as hazard/risk screening and/or research prioritization approaches for use by Small and Medium Enterprises and Industries to identify sources of risk in the lifecycle of MN and to pinpoint areas of knowledge deficits. The present deficit of quantitative data and scientifically sound approaches will lead in the near and in the medium terms to uncertain and ambiguous, largely qualitative risk estimations based on expert judgments, which may fail to support proper risk management actions. Therefore it is important to study the possibilities to aid the traditional RA framework with complementary/alternative tools in an attempt to achieve quantitative RA of MN. There is need for quantitative tools that can effectively address the existing uncertainties in order to allow robust higher-tier RA of MN. Such tools (e.g. *in silico*, aerosol dynamic, kinetic and stochastic models) are already under development in major projects such as MARINA, SUN and NANoREG, but the application of some of them with sufficient data may take years, while robust RA results are urgently needed to inform adequate and timely Risk Management. Therefore, decision analytical tools may be helpful before sufficient data become available for regulatory RA. These tools can potentially overcome some of the limitations of the existing qualitative approaches, while at the same time provide a flexible framework, adaptable to various needs.

Although a significant amount of research has been performed, so far the acquired knowledge and data are insufficient for regulatory RA. A major reason behind this is the sparse approach towards testing of individual nanomaterials, which has been adopted until now, rather than a



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

targeted research agenda aiming at rational grouping of MN according to their a) physicochemical properties (especially in situ in complex milieu), and b) biological characteristics.



**Figure 2:** The concept behind grouping of nanomaterials <sup>3</sup>.

Rational grouping of MN on the basis of standardized data can be itself a way of risk screening as in given circumstances groups of physicochemical characteristics may be associated to strong toxic effects and/or to high exposure potentials. Such an approach has been developed by the European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC) 'Nano Task Force' <sup>4</sup> and will be implemented into a tiered framework for RA of MN currently being developed in the EU FP7 MARINA project.

## References

1. European Commission Europe 2020 Flagship Initiative Innovation Union: Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, The European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions; Brussels, 2010.
2. Hristozov, D. R.; Gottardo, S.; Critto, A.; Marcomini, A., Risk Assessment of Engineered Nanomaterials: A Review of Available Data and Approaches from a Regulatory Perspective. *Nanotoxicology* 2012, 6, 880–898.
3. Oomen, A. G.; Bos, P. M. J.; Fernandes, T. F.; Hund-Rinke, K.; Boraschi, D.; Byrne, H. J.; Aschberger, K.; Gottardo, S.; von der Kammer, F.; Kühnel, D.; Hristozov, D.; Marcomini, A.; Migliore, L.; Scott-Fordsmand, J.; Wick, P.; Landsiedel, R., Concern-driven Integrated Approaches to Nanomaterial Testing and Assessment – Report of the NanoSafety Cluster Working Group 10. *Nanotoxicology* 2014, 8 (3), 334–348.
4. Arts, J. H. E.; Hadi, M.; Irfan, M.-A.; Keene, A. M.; Kreiling, R.; Lyon, D.; Maier, M.; Michel, K.; Petry, T.; Sauer, U. G.; Warheit, D.; Wiench, K.; Wohlleben, W.; Landsiedel, R., A decision-making framework for the grouping and testing 2 of nanomaterials (DF4nanoGrouping). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2015, (in press).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Determinazione di acidi carbossilici perfluorinati in campioni di latte materno**

*Tania Martellini<sup>1</sup> [tania.martellini@unifi.it](mailto:tania.martellini@unifi.it), Alessandra Cincinelli<sup>1</sup>, Aurora Cascone<sup>1</sup>, Cristiana Guerranti<sup>2</sup>, Chiara Clementini<sup>2</sup>, Miguel Motas Guzmán<sup>3</sup>, Maria Dolores Perèz Càrceles<sup>4</sup>, Sandra Jiménez Rejón<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" - Università degli Studi di Firenze

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente – Università di Siena

<sup>3</sup>Área de Toxicología - Universidad de Murcia

<sup>4</sup>Área de Medicina Legal - Universidad de Murcia

## 1. Introduzione

Negli ultimi anni, come testimoniano i più recenti studi di letteratura [1,2,3], la comunità scientifica ha rivolto l'attenzione verso i composti organici perfluorinati (PFC), una classe di composti inizialmente poco studiata a causa della loro bassa tossicità acuta e delle difficoltà analitiche nella loro determinazione.

I PFC sono molecole in cui tutti gli atomi di idrogeno della catena carboniosa sono sostituiti da atomi di fluoro. La presenza di numerosi atomi di fluoro gli conferisce proprietà chimico-fisiche particolari che hanno fatto sì che questi composti venissero impiegati fin dagli anni '50 in maniera intensiva in diverse applicazioni industriali e domestiche; l'ampio utilizzo ha comportato la diffusione e l'accumulo dei PFC in tutti i comparti ambientali anche in zone remote, lontano dalle fonti di inquinamento.

A fronte di una bassa tossicità acuta, i PFC mostrano invece un'elevata resistenza alla degradazione e l'esposizione umana a questi contaminanti avviene principalmente attraverso la dieta. Il latte umano è un fluido corporeo ricco di acqua, grassi e proteine e, come tale, rappresenta un mezzo particolarmente idoneo per la valutazione dell'inquinamento "in vivo" permettendo di stimare l'esposizione presente e pregressa di una popolazione ad inquinanti come i PFC.

## 2. Risultati

In questo studio è stato possibile determinare la presenza di acidi carbossilici perfluorinati (PFCA) a lunga catena mediante GC-EI-MS, grazie alla applicazione di una procedura di derivatizzazione dell'estratto che ha permesso di trasformare gli acidi perfluorinati nei relativi esteri metilici [4].

Lo scopo della ricerca è stato quello di determinare la presenza di PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA e PFDoDA in campioni di latte materno e stimare i potenziali rischi, dovuti all'allattamento al seno, per la salute dei neonati. I campioni sono stati prelevati da donatrici spagnole presso l'ospedale Primary Care Center, Bahia de Portman (Spagna). Prima di effettuare i campionamenti le donatrici hanno compilato un questionario con domande riguardanti l'età, il numero e frequenza delle gravidanze, le abitudini alimentari e di vita, utili per valutare eventuali differenze nelle concentrazioni di PFC presenti nei campioni di latte materno.

I PFCA sono stati determinati nella maggior parte dei campioni analizzati. Il PFOA si è rivelato essere il composto predominante, mentre PFNA, PFDA, PFUnDA e PFDoDA sono stati quantificati solo in pochi campioni e, molto spesso, a livelli <LOQ. Inoltre i campioni delle madri primipare mostravano livelli significativamente più alti di PFOA se paragonati a quelli trovati nei campioni di latte materno di donatrici alla seconda o terza gravidanza.

I dati ottenuti mostrano che il latte materno non sembra essere una fonte importante di esposizione per i neonati in quanto i valori di concentrazione determinati sono risultati essere in linea con altri studi europei condotti sulla stessa matrice [5,6] ed inferiori alla dose massima di riferimento consigliata.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Gli studi di letteratura hanno evidenziato che i livelli di contaminazione del latte materno riflettono l'esposizione della madre a questi composti durante le sue attività quotidiane (abitudini alimentari, attività lavorativa, residenza, etc). Tuttavia, altri parametri come il numero di gravidanze, l'età, il peso, etc. possono avere un ruolo chiave sulla presenza o assenza di PFC nel latte materno. In questo studio una relazione significativa è stata osservata non solo tra i valori di concentrazione e il numero di figli delle donatrici, ma anche tra le concentrazioni di PFC e il consumo di pesce.

### **3. Conclusioni**

Dai risultati ottenuti in questo studio, il latte materno sembra non essere una fonte importante di esposizione per i neonati a questo tipo di contaminanti. Va però notato che un rischio tossicologico moderato si può, comunque, evidenziare per i primogeniti, a seguito dell'accumulo di queste sostanze nel corpo materno durante tutta la vita, fino alla prima gravidanza, e alla conseguente assunzione di questi contaminanti attraverso l'allattamento al seno da parte del neonato. Pertanto, i rischi connessi con un'esposizione ai PFC attraverso l'allattamento al seno devono essere confrontati con i benefici derivanti da questa pratica.

### **Bibliografia**

- [1] **EFSA (European Food Safety Authority):** "Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure" *The EFSA Journal* ,10(6), 2743, 1-55, 2012
- [2] **Ingelido A. M., Marra V., Abballe A., Valentini S., Iacovella N., Barbieri P., Porpora M. G., di Domenico A., De Felip E.:** "Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid exposures of the Italian general population" *Chemosphere* , 80, 1125 – 1130, 2010
- [3] **Fromme H., Tittlemier S. A., Völkel W., Wilhelm M., Twardella D.:** "Pefluorinated compounds –Exposure assessment for the general population in western countries" *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212 (3), 239-270, 2009
- [4] **Dufková V., Čabala R., Maradová D. , Štícha M.:** "A fast derivatization procedure for gas chromatographic analysis of perfluorinated organic acids" *J. Chromatogr. A*, 1216, 8659- 8664, 2009
- [5] **Guerranti C., Perra G., Corsolini S., Focardi S. E.:** "Pilot study on levels of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in selected foodstuffs and human milk from Italy.", *Food Chem.*, 140 (1-2), 197-203, 2013
- [6] **Bernsmann T., Fürst P.:** "Determination of perfluorinated compounds in human milk" *Organohalogen Compounds* , 70, 718–721, 2008



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Caratterizzazione di RAEE e metodi innovativi per il recupero di metalli strategici**

*Martinotti Valter<sup>1</sup> [valter.martinotti@rse-web.it](mailto:valter.martinotti@rse-web.it), Ciceri Giovanni<sup>1</sup>, Americo Rigoldi<sup>2</sup>, Claudia Marras<sup>2</sup>, Serpe Angela<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>RSE SpA - Dip. Sviluppo sostenibile e Fonti Energetiche, Milano*

*<sup>2,3</sup>R Metals Srl Spin e Dip. di Scienze Chimiche e Geologiche, Univ. degli Studi di Cagliari, Monserrato (CA).*

**Abstract**

Le nuove tecnologie della Green Economy si basano sull'uso di specifiche materie prime (Metalli Strategici, MS) il cui controllo (estrazione, produzione, fornitura) costituisce la base per una futura leadership economica su scala mondiale.

L'imprevista crescita della domanda di queste materie prime, che si è registrata a partire dal 2000 e i vincoli esistenti connessi con la loro fornitura, hanno modificato sostanzialmente le dinamiche del loro mercato globale.

Tra le varie misure prese in considerazione per far fronte a questa delicata situazione, quella del loro recupero e riciclo appare essere la più perseguibile in tempi rapidi, sebbene sussistano limiti di tipo ambientale e tecnologico che devono essere necessariamente risolti prima di procedere ad una applicazione su vasta scala.

Si riportano i risultati di uno studio finalizzato alla caratterizzazione e al recupero di MS, quali: elementi delle Terre Rare, metalli preziosi e metalli di base di interesse industriale, presenti nei Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE).

Le tipologie di RAEE considerate sono state: (i) super magneti permanenti al Nd (SM) contenuti negli Hard Disk Driver (HDD) di PC, rappresentativi di quelli utilizzati nei motori elettrici delle auto ibride ed elettriche e nei generatori delle turbine eoliche, (ii) schede elettroniche di PC suddivise nelle loro sotto componenti CPU e RAM, rappresentative di quelle utilizzate nell'elettronica di bordo delle auto ibride ed elettriche.

I risultati acquisiti hanno consentito di caratterizzare la composizione dei RAEE considerati e di definire due metodologie di estrazione di MS innovative ed ecocompatibili, basate su tecnologie idrometallurgiche.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Studio della qualità dell'aria all'interno di un edificio scolastico nel quartiere Tamburi a Taranto**

*Annalisa Marzocca<sup>1</sup> [a.marzocca@arpa.puglia.it](mailto:a.marzocca@arpa.puglia.it), Genoveffa Farella<sup>2</sup>, Paolo Rosario Dambrosio<sup>1</sup>, Alessia Di Gilio<sup>1</sup>, Maria Tutino<sup>1</sup>, Roberto Giua<sup>1</sup>, Giorgio Assennato<sup>1</sup>, Gianluigi de Gennaro<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ARPA Puglia

<sup>2</sup>Università degli Studi di Bari

### **1. Introduzione**

La gestione della qualità dell'aria si pone come un problema rilevante, oltre che scientifico, anche sociologico dal momento che l'inquinamento atmosferico incide sulla salute e conseguentemente sulla qualità della vita della popolazione esposta. Particolare attenzione è rivolta alle immissioni prodotte da complessi industriali soprattutto quando essi sono adiacenti ai centri abitati. Diversi studi in letteratura hanno infatti dimostrato che la presenza di siti industriali può avere delle ricadute negative da un punto di vista ambientale sui territori circostanti a seguito dell'immissione di significative quantità di inquinanti sia in forma gassosa, sia particolata [1, 2].

### **2. Relazione**

Obiettivo principale di questo studio è la valutazione della qualità dell'aria all'interno di peculiari ambienti indoor di interesse prioritario per la comunità, situati in prossimità di siti ad alto impatto sulla salute come l'area industriale di Taranto, annoverata tra le zone ad alto rischio ambientale ed inclusa nell'elenco dei siti inquinati di interesse nazionale a causa della presenza di un ampio complesso industriale in prossimità dell'insediamento urbano. Essa è caratterizzata da una molteplicità di attività industriali problematiche, tra cui il più grande impianto siderurgico a ciclo integrale d'Europa, una raffineria, una cava, un cementificio, un impianto di compostaggio, un porto in cui vengono movimentate rinfuse liquide e solide, oltre che container. Tali impianti sono notoriamente delle potenziali sorgenti di particolato atmosferico e di emissioni gassose (Composti Organici Volatili, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>).

#### **2.1 Disegno sperimentale**

È stato individuato come sito idoneo per eseguire la campagna di monitoraggio della qualità dell'aria indoor l'Istituto Comprensivo G. Galilei- Plesso Gabelli- Scuola dell'Infanzia – Primaria – Secondaria di I Grado in Via Verdi 1, nel quartiere Tamburi a Taranto. In particolare è stata effettuata la raccolta su filtro di PM 2.5 e successiva caratterizzazione chimica, uno studio di screening di COV e la determinazione di BTEX.

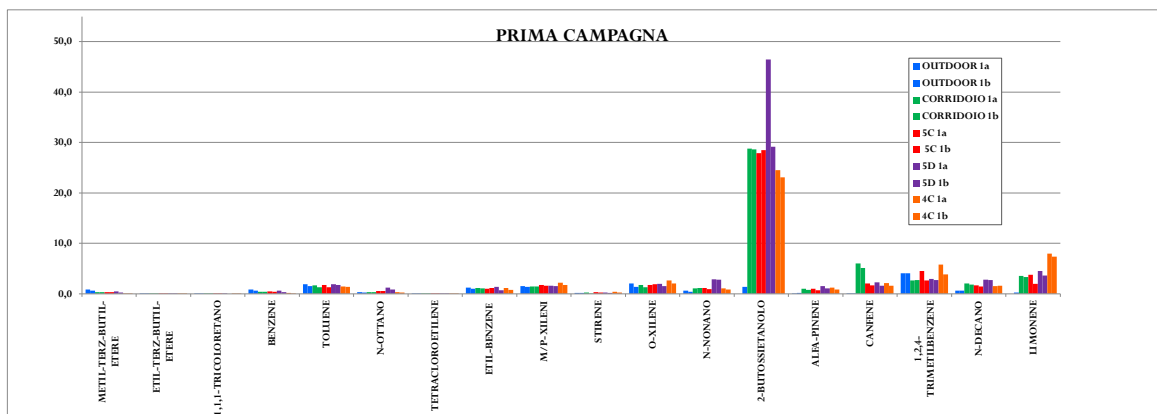
I campioni di PM2.5 sono stati raccolti su filtri in fibra di quarzo dall' 11 dicembre 2014 al 22 dicembre 2014 mediante campionatore Skypost PM HV (Tecora). In questa zona centrale è stato posizionato anche un analizzatore di IPA totali (ECO-CHEM PAS 2000) ed un analizzatore a fotoionizzazione per il monitoraggio dei profili temporali dei COV Totali e per la misura dei parametri microclimatici (Corvus IAQ Monitor- Ion Science). Nelle tre aule utilizzate per la didattica e nella zona centrale sono stati inoltre posizionati 2 campionatori diffusivi Radiello per Termodesorbimento per la determinazione dell'esposizione media settimanale a Composti Organici Volatili; tali campionatori sono stati esposti in maniera continuativa per 7 giorni, trascorsi i quali la cartuccia è stata sostituita con una pulita esposta anch'essa per una settimana. Nelle aule adibite alla didattica è inoltre stato effettuato un campionamento frazionato di COV esponendo il campionatore diffusivo soltanto durante le ore di attività e la presenza degli alunni (dalle 8 alle 13.00 dal lunedì al sabato). In ciascuna aula infine è stato posizionato un analizzatore a fotoionizzazione per il monitoraggio dei profili temporali dei COV Totali e per la misura dei parametri microclimatici. Parallelamente alle misure nell'aria indoor sono state eseguite misurazioni nell'atrio dell'edificio oggetto del monitoraggio [3].



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## 2.2 Risultati

In Figura 1 sono mostrati a titolo di esempio alcuni risultati ottenuti per lo screening di COV



**Fig. 1** – Concentrazioni di COV misurate in ciascun sito tra il 10 e il 17 Dicembre 2014

Le concentrazioni medie di COV misurate in questo studio sono al di sotto o paragonabili con quelle trovate in uno studio precedente condotto nelle scuole di Bari [4], ad eccezione del 2-Butossietanolo, inquinante che presenta elevate concentrazioni indoor. La sua elevata concentrazione probabilmente è stata determinata dalle attività di pulizia, effettuate al termine delle lezioni scolastiche[5]. Nello studio in questione particolare importanza è stata conferita nel disegno sperimentale della campagna al fine di consentire un confronto sincrono tra le concentrazioni di inquinanti outdoor ed indoor, per valutare fenomeni di intrusione e più in generale l'impatto delle riconosciute sorgenti outdoor sulla qualità dell'aria indoor, distinguibili da quelli prodotti da sorgenti indoor.

### 3. Conclusioni

Dall'analisi delle concentrazioni dei COV è emerso che per la maggior parte dei composti la sorgente è outdoor, a parte che per il 2-Butossietanolo e per i terpeni (Alfa-pinene, Canfene e Limonene) presenti nei prodotti per la pulizia. Tuttavia le concentrazioni di COV misurate in questo studio sono al di sotto o al massimo paragonabili con quelle trovate in uno studio condotto otto differenti edifici scolastici nella città di Bari. Studi simili potranno essere condotti in altre scuole, al fine di identificare le fonti di pericolo che possono contribuire alla scarsa IAQ e per valutare se esista o meno un nesso di causalità tra l'esposizione agli inquinanti e i sintomi di malessere riscontrati in coloro che utilizzano tali ambienti che possono influire negativamente sulle prestazioni a scuola o sulla stessa frequenza.

### Bibliografia

- [1] Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J.-L., et al., Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmos Environ* 74, 547-563, 2005.
- [2] Bosco, M.L., Varrica, D., Dongarra, G. Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environ Res* 99, 18-30, 2005.
- [3] UNI EN ISO 16000-1:2006. Indoor Air—Part 1: General Aspects of Sampling Strategy.
- [4] De Gennaro, G., Farella, G., Marzocca, A., Mazzone, A., & Tutino, M. Indoor and outdoor monitoring of volatile organic compounds in school buildings: indicators based on health risk assessment to single out critical issues. *IJERPH*, 10 (12), 6273-6291, 2013.
- [5] Rella, R., Sturaro, A., & Vianello, A. 2-Butoxyethanol from cleaning products responsible for complaints in workplaces: a case study, *J Environ Monitor*, 14(10), 2659-2662, 2012.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Variazioni stagionali e di lungo termine della fotochimica di acque superficiali lacustri**

*Marco Minella [marco.minella@unito.it](mailto:marco.minella@unito.it), Davide Vione, Elisa De Laurentiis, Claudio Minero*

*Dipartimento di Chimica e and NIS Center of Excellence, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino*

## 1. Introduzione

Tra i principali processi che portano alla trasformazione di composti organici, tra cui xenobiotici, in ecosistemi acquatici vi sono i processi fotochimici. [1] Questi rivestono non solo un ruolo primario nella trasformazione di composti di origine antropica biorefrattari, che tenderebbero altrimenti ad accumularsi fino a concentrazioni pericolose per il biota, ma rivestono anche un ruolo peculiare nella trasformazione di componenti naturalmente presenti quali, ad esempio, il *pool* di composti solubili di origine alloctona o autoctona costituenti il carbonio organico disciolto. [2]

I processi fotochimici possono riguardare l'assorbimento diretto della radiazione solare da parte di molecole organiche (*direct photolysis*) che può portare alla loro diretta fototrasformazione, oppure essere guidati dalla reattività delle molecole organiche con transienti fotogenerati da specie presenti in soluzione, quali gli ioni nitrito e nitrato, la frazione cromoforica della materia organica disciolta (CDOM) o colloidali inorganici (*indirect photolysis*). Tra i principali transienti ossidanti fotogenerati vi sono i radicali ossidrilici ( $\cdot\text{OH}$ ), l'ossigeno singoletto ( $^1\text{O}_2$ ), il radical ione carbonato ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) e gli stati di tripletto della materia organica ( $^3\text{CDOM}^*$ ). Tutte queste specie reagiscono con le molecole organiche, inducendone la trasformazione ed incrementandone generalmente la biodisponibilità.

Variazioni della composizione chimica di un corpo idrico possono modificare il ruolo e le cinetiche dei processi di fotolisi diretta ed indiretta e, conseguentemente, il destino che xenobiotici e composti naturali hanno nell'ecosistema indagato.

Attualmente esistono strumenti che permettono di modellizzare la reattività fotochimica di un'acqua superficiale a partire dalle sue caratteristiche chimiche e spettrali [3]. Conseguentemente è possibile prevedere il ruolo che la variazione della composizione chimica delle acque, eventualmente legata a cambiamenti climatici o a modifiche delle politiche di sfruttamento del corpo idrico, ha sulle concentrazioni di stato stazionario dei transienti reattivi fotogenerati e, quindi, sulle capacità del corpo idrico di sfruttare i meccanismi di autodepurazione fotochimica.

## 2. Relazione

Scopo del presente lavoro è quello di modellizzare le variazioni stagionali e di lungo termine delle proprietà fotochimiche di differenti corpi idrici (laghi situati nella zona prealpina, alpina e nord europea) a partire dalle serie storiche della composizione chimica delle loro acque superficiali. La significatività delle variazioni su archi temporali decennali e pluridecennali ha permesso di monitorare le relazioni esistenti tra le concentrazioni calcolate di stato stazionario dei transienti reattivi fotogenerati ed i cambiamenti del chimismo di base del corpo idrico. In più, un approccio forzatamente multivariato al problema ha permesso di individuare interessanti correlazioni tra le variazioni stagionali della composizione chimica delle acque superficiali e le proprietà di autodepurazione fotochimica dei corpi idrici stessi.

### 2.1 Analisi delle serie storiche

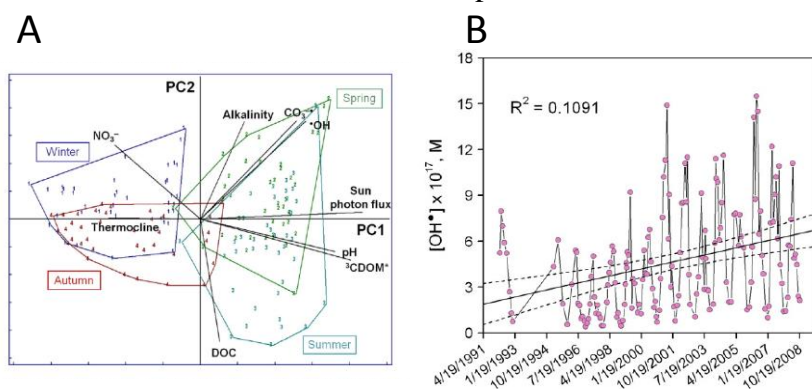
Lo studio si è focalizzato sull'analisi delle serie storiche della composizione chimica delle acque superficiali di 6 laghi per i quali erano a disposizione, con una notevole frequenza ed estensione temporale, i fattori che più influenzano la fotogenerazione di transienti reattivi (pH, alcalinità, DOC,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ). I laghi in questione sono i Laghi Maggiore, Iseo e Garda (Italia), il lago alpino Piburgersee (Austria), il lago di Ginevra (Svizzera) ed infine il lago Peipsi (Estonia-Russia).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Attraverso l'utilizzo del software APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics [3], sviluppato e validato dagli autori di questa comunicazione) è stato possibile calcolare l'evoluzione temporale di  $\bullet\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  e  $^3\text{CDOM}^*$ . L'analisi di questi dati ha permesso ad esempio di individuare come, su base stagionale, le concentrazioni più alte dei radicali  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  si abbiano nella stagione primaverile e come la massima concentrazione di  $^3\text{CDOM}^*$  sia propria del periodo estivo. Sono inoltre emerse correlazioni interessanti tra le variabili chimiche e fotochimiche, quali ad esempio l'anticorrelazione fra  $\bullet\text{OH}$  ed il contenuto di materia organica disciolta e la forte correlazione fra pH e  $^3\text{CDOM}^*$  (si veda a scopo esemplificativo la Fig. 1A).

Sul piano delle variazioni a lungo termine si sono potuti suddividere i laghi studiati in funzione della loro stabilità chimica e fotochimica nel tempo. Corpi idrici come il lago Maggiore, a seguito di politiche lungimiranti di gestione delle acque, hanno mostrato un notevole miglioramento della loro capacità di depurazione fotochimica (si veda ad esempio la Fig. 1B). Viceversa, nel caso del Lago Peipsi, ad un netto depauperamento dello stato trofico del lago si è accompagnata una diminuzione della capacità di fotodegradare gli inquinanti. Il caso del Piburgersee è anche interessante perché, ad un significativo cambiamento dei parametri chimici (presumibilmente legato ai cambiamenti climatici) corrisponde una sostanziale stabilità del comportamento fotochimico.



**Fig. 1** – *Composizione chimica e concentrazioni di stato stazionario dei transienti per l'epilimnio del Lago Maggiore dal 1991 al 2008. (A) Analisi delle Componenti Principali (PCA); (B) variazione sul lungo periodo della concentrazione di stato stazionario del radicale  $\bullet\text{OH}$ .*

### 3. Conclusioni

L'analisi dell'evoluzione storica dei parametri chimici delle acque superficiali di differenti laghi ci ha permesso di prevedere e quindi analizzare i cambiamenti sia stagionali, sia sul lungo periodo della loro capacità di depurazione fotochimica. E' anche stato possibile quantificare il ruolo di una corretta gestione ambientale sulle capacità del lago stesso di autodepurarsi, proteggendosi quindi da *stress* aggiuntivi di origine antropica quali l'introduzione di xenobiotici.

### Bibliografia

- [1] **R.G. Zepp, D.M. Cline**: "Rates of direct photolysis in aquatic environment", *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359–366, 1977.
- [2] **D. Vione, M. Minella, V. Maurino, C. Minero**: "Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species", *Chemistry - Eur. J.*, 20, 10590-10606, 2014.
- [3] **M. Bodrato, D. Vione**: "APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters", *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 732-740, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **I vantaggi economici e ambientali della Green Economy**

*Roberto Morabito [roberto.morabito@enea.it](mailto:roberto.morabito@enea.it)*

*ENEA – Unità Tecnica Tecnologie Ambientali*

E' ormai opinione largamente condivisa che l'attuale crisi sia non soltanto economica e finanziaria ma anche ambientale, climatica e sociale. L'attuale modello di sviluppo economico, imperniato sulla cosiddetta brown economy, si è di fatto basato sullo sfruttamento di risorse naturali, a lungo credute infinite e sulla scarsa attenzione agli impatti delle attività antropiche su ambiente, società e qualità della vita. Appare sempre più necessaria, per uscire dalle crisi, una transizione verso un nuovo modello economico, una green economy, basato su un uso sostenibile delle risorse ed una riduzione drastica degli impatti ambientali e sociali ai fini di un miglioramento generalizzato della qualità della vita.

Centrale nel nuovo approccio delle politiche per lo sviluppo sostenibile è, in particolare, l'idea che gli interventi sui sistemi produttivi e sui servizi realizzati con specifiche finalità ambientali siano all'origine di importanti ricadute, non solo ambientali ma anche economiche e sociali, e che tali interventi siano indispensabili per la competitività e la crescita dei sistemi economici. Altrettanto centrale è l'idea, ormai ampiamente condivisa, che tali interventi non possono essere esclusivamente di natura tecnologica propriamente detta, né possono essere esclusivamente di natura "energetica", ma debbono essere frutto di un approccio integrato in grado di condurre i sistemi produttivi verso la sostenibilità con politiche, tecnologie, metodologie, sistemi di gestione, logistica, etc.

La sfida verso la green economy implica certamente il consolidamento delle filiere green già sviluppate e in via di sviluppo (dalle fonti rinnovabili, alla protezione dell'ambiente all'industria del riciclo) e lo sviluppo di nuove, ma anche e soprattutto la conversione delle filiere brown in filiere green (dal manifatturiero, al chimico, al siderurgico) verso una società a basso contenuto di carbonio ed efficiente dal punto di vista dell'utilizzo delle risorse e delle materie prime.

In particolare, per un paese come l'Italia, povera di materie prime e con una forte vocazione manifatturiera, lo sviluppo di una forte industria del riciclo è una questione strategica. E' necessario avviare una fase di transizione da una economia di tipo lineare, basata sulla trasformazione delle risorse in rifiuti, ad una economia di tipo circolare, dove i rifiuti diventano una preziosa fonte di materie prime seconde da reimmettere nei cicli produttivi. Particolare importanza in questo quadro riveste lo sviluppo di metodologie, tecnologie e approcci innovativi, ambientalmente compatibili e caratterizzati da sostenibilità economica, come ad esempio la simbiosi industriale e le tecnologie idrometallurgiche per il recupero di metalli, metalli preziosi e terre rare da RAEE.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Aumento della capacità e sensibilità analitica per i contaminanti: le sfide per la valutazione del rischio per la salute**

*Angelo Moretto*[angelo.moretto@unimi.it](mailto:angelo.moretto@unimi.it)

*Dipartimento di Scienze Biomediche e Cliniche  
Università degli Studi di Milano*

*Centro Internazionale per gli Antiparassitari e la Prevenzione Sanitaria (ICPS)  
Ospedale Luigi Sacco, Milano*

"Was ist das nit gift ist: alle ding sind gift/vnd nichts ohn gift/Allein die dosis macht das ein ding kein gift ist."

da: *Dritte Defension (1538) di Theophrastus Philippus Aureolus Bombastus von Hohenheim (1493-1541), meglio noto come Paracelso.*

“Cosa vi è che non sia tossico? Tutto è tossico e nulla senza tossicità. Solo la dose rende una sostanza non tossica”. Quest’affermazione esprime un concetto fondamentale, che sempre dobbiamo ricordare quando parliamo di tossicità e rischio di effetti tossici per l’uomo in seguito ad esposizione a sostanze; il concetto che gli organismi possono gestire le sostanze, o adattarsi alla loro presenza, senza che compaiano effetti tossici, purché non sia superata una certa quantità (dose). Pertanto, questo principio è il fondamento della possibilità che abbiamo di identificare e stabilire le condizioni che ci permettano di accettare la presenza di elementi “estranei” negli alimenti o nel nostro ambiente di vita e lavoro.

Presupposto fondamentale per definire accettabile un’esposizione è che questa sia inferiore alla dose che causa effetti tossici. Il processo con il quale si giunge alla definizione della condizione che riteniamo accettabile è definito “valutazione del rischio”. La valutazione del rischio è, convenzionalmente, suddivisa in identificazione e caratterizzazione del pericolo, e caratterizzazione dell’esposizione; semplificando:  $\text{rischio} = \text{pericolo} \times \text{esposizione}$ . I pericoli posti dalle sostanze sono identificati (quale effetto tossico) e caratterizzati (a quale dose e con quale gravità, relazione dose-risposta) mediante studi tossicologici su animali e, talora, su volontari, e con studi *in vitro*. Il secondo fattore dell’equazione che definisce il rischio è l’esposizione.

L’aumento della capacità e della sensibilità analitica permette ora di misurare e “trovare” un sempre maggior numero di sostanze negli alimenti che mangiamo, nell’acqua che beviamo, nell’aria che respiriamo; ci permette ciò di trovare sempre più esposizioni. La presenza di sostanze indesiderate è considerata nella moderna società occidentale un problema da affrontare; indesiderate sono





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

considerate soprattutto quelle sostanze che derivano dall'attività umana (prodotti fitosanitari, diossine, policlorobifenili o PCB, idrocarburi policiclici aromatici o IPA, metalli pesanti, etc).

In generale, le quantità di sostanze derivanti dall'attività umana sono basse e inferiori alle dosi massime considerate "sicure". Questo è soprattutto vero per le sostanze aggiunte "volontariamente" quali gli additivi, i coloranti e i prodotti fitosanitari. Il livello di preoccupazione del pubblico, che si esprime soprattutto attraverso le organizzazioni dei consumatori e ambientaliste, e che è anche confermato da indagini demoscopiche, è peraltro superiore a quanto ci si aspetterebbe sulla base di questi dati. È quindi evidente, in questo contesto, che il miglioramento delle capacità analitiche può portare ad accrescere il livello di preoccupazione della popolazione, che non sempre e non facilmente comprende il concetto di rischio. Di fronte all'aumento del numero di sostanze, e di occasioni in cui queste sostanze sono ritrovate, la reazione è spesso quello della ricerca di una utopica condizione di rischio zero con la richiesta di interventi di "bonifica", anche irragionevoli dal punto di vista scientifico e costosi dal punto di vista economico e sociale. Un'efficace e corretta comunicazione dei concetti di valutazione dei rischi, delle relazioni rischio-beneficio, e della comparazione dei rischi è una sfida importante e difficile, che è appunto acuita dal progresso tecnico scientifico.

Un'altra preoccupazione espressa è quella della possibilità che si verifichino effetti avversi legati alla assunzione di più sostanze contemporaneamente o nell'arco di breve tempo (effetto della miscela). Anche in questo caso il livello di preoccupazione del pubblico su questo argomento è generalmente sproporzionato al rischio stimato. Occorre, però, sottolineare che su questo problema i tossicologi sono attivamente impegnati per avere delle risposte. È noto, infatti, che diversi effetti possono derivare dalla presenza di più sostanze: effetto additivo, antagonismo, sinergia e potenziamento. Mentre la possibilità che ci sia un effetto antagonista non ha rilevanza per la salute pubblica, l'occorrenza di un effetto additivo e la sinergia/potenziamento pongono degli interrogativi ai ricercatori e ai regolamentatori. L'evidenza disponibile fino ad ora ci dice che, quando tutti i composti della miscela sono presenti a dosi che, se somministrate da sole, non causano effetti tossici, non si osservano effetti avversi derivanti da sinergia o potenziamento. L'attenzione dei ricercatori e degli enti regolamentatori o di valutazione del rischio, invece, si è rivolta principalmente alla valutazione del rischio di effetto additivo per l'esposizione a composti che causano effetti tossici con modo d'azione simile. La sfida scientifica, allora, è quella di identificare quali sostanze sono da considerare in uno stesso gruppo su cui fare una valutazione cumulativa, in altre parole quando le esposizioni combinate devono essere considerate globalmente e non valutando ogni singolo composto individualmente.

In conclusione, il miglioramento delle tecniche analitiche ci permetterà di conoscere meglio e di più, ma ci pone, al tempo stesso, delle nuove sfide sia scientifiche che sociali che dobbiamo affrontare per meglio gestire la salute pubblica.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Effetto antimicrobico della fase gas di formulazioni chimiche sui rifiuti domestici**

*Ilaria Zarrella<sup>1</sup> [ilaria.zarrella@gmail.com](mailto:ilaria.zarrella@gmail.com), Antonio Proto<sup>1</sup>, Raffaele Cucciniello<sup>1</sup>, Concetta Pironti<sup>1</sup>, Oriana Motta<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Biologia – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze Umane, Filosofiche e della Formazione – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

### **1. Introduzione**

La prevenzione è una delle vincenti strategie internazionali volte a controllare la diffusione delle infezioni e la conseguente insorgenza di malattie infettive.[1] L'ambiente domestico assume sempre maggiore importanza strategica come responsabile principale della catena di eventi che determinano la trasmissione delle infezioni attraverso la comunità.[2] Queste indicazioni stimolano, quindi, a migliorare le pratiche attuali per promuovere una maggiore igiene anche nell'ambito domestico. Negli ultimi anni la cultura della raccolta differenziata e del riciclaggio dei rifiuti si è diffusa in quasi tutti i paesi, ciò comporta l'allungamento dei tempi di permanenza dei rifiuti negli ambienti domestici e la conseguente diffusione di cattivi odori direttamente correlata alla crescita di microrganismi (funghi e batteri). Questo lavoro propone procedure semplici ed efficaci per abbattere gli odori sgradevoli dei rifiuti mantenendo sotto controllo la proliferazione microbica. A tal fine sono state analizzate le potenzialità del dicloroisocianurato e di una miscela di sostanze naturali con proprietà microbicide e con diverso grado di volatilità.[3]

### **2. Relazione**

Il nostro scopo è stato quello di combinare gli effetti antimicrobici di sostanze naturali quali la cinnamaldeide ed il limonene con l'isopropanolo al fine di aumentare il loro potenziale antimicrobico e prolungare l'azione microbica nel tempo della fase gassosa. Nel caso dell'isocianurato si sfrutta la sua lenta idrolisi per testare l'efficacia della fase gassosa come agente sanificante.

In entrambi i casi è stata valutata l'efficacia della fase gas nell'inibire la crescita di *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Debaryomyces hansenii*.

### **3. Conclusioni**

L'esito delle prove sperimentali ci ha consentito di concludere che la fase gas delle sostanze testate è in grado di arrestare la crescita microbica e controllare la diffusione di odori sgradevoli per un tempo superiore a quattro settimane.

### **Bibliografia**

- [1] **Bloomfield SF, Uso EE.** "The antibacterial properties of sodium hypochlorite and sodium dichloroisocyanurate as hospital disinfectants". *J Hosp Infect*, 1, 20-30, 1985
- [2] **Sattar SA, Tetro J, Springthorpe VS.** "Impact of changing societal trends on the spread of infections in American and Canadian homes". *Am J Infect Control*. 27(6), S4-21, 1999
- [3] **Motta O, Zarrella I, Cucciniello R, Vigliotta G, Proto A.** "Study of the antibacterial activity in the gas phase of a chemical formulation for household waste management". *Lett Appl Microbiol*. 60(3), 223-8, 2015.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Studio sull'evoluzione temporale degli impatti di un impianto di trattamento di rifiuti organici mediante metodologia LCA**

*Esmeralda Neri<sup>1</sup> [esmeralda.neri@unibo.it](mailto:esmeralda.neri@unibo.it), Fabrizio Passarini<sup>1,2</sup>, Daniele Cespi<sup>1</sup>, Federica Zoffoli<sup>1</sup>,  
Silvia Salciccia<sup>1</sup>, Ivano Vassura<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica Industriale, Università di Bologna*

<sup>2</sup>*Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale "Energia e Ambiente" – Università di Bologna*

### **1. Introduzione**

Lo scopo di questo studio è quello di valutare come sono variati gli impatti dell'impianto di compostaggio Romagna Compost a seguito dell'intervento di ampliamento e adeguamento, che ha portato ad un'evoluzione impiantistica notevole: dal processo di compostaggio tradizionale ad un sistema integrato anaerobico-aerobico.

### **2. Relazione**

Il presente lavoro è stato sviluppato tramite la metodologia di valutazione del ciclo di vita *Life Cycle Assessment* (LCA). Il vantaggio di questa analisi è quello di riuscire a considerare tutti gli aspetti del ciclo di vita dei diversi sotto-processi considerati, dal compostaggio vero e proprio, all'utilizzo di reagenti, combustibili e materiali ausiliari, dal trasporto e smaltimento dei flussi di rifiuti finali al recupero energetico. Inoltre, è stato effettuato un riesame delle tecnologie utilizzate negli impianti di recupero dei rifiuti organici e del concetto di *Best Available Techniques* (BAT). Mediante l'analisi di inventario, è stato studiato in maniera approfondita l'impianto e le attività svolte al suo interno e, vista la notevole quantità di dati primari disponibili derivanti dai registri di conduzione e dalle comunicazioni con gli Enti (Arpa, Provincia, etc), è stato possibile suddividerli per ciascun anno di funzionamento e raggrupparli in base alla fase del processo di appartenenza (stoccaggio e pretrattamento del rifiuto organico, fermentazione anaerobica, compostaggio, ecc.). Per quanto riguarda la valutazione degli impatti, eseguita con il metodo Recipe 2014, è stato preso in esame il periodo temporale dal 2007 al 2013, esaminando tutti gli anni di funzionamento. Nello specifico, ci si è posti l'obiettivo di valutare se e quanto l'introduzione del sistema di recupero energetico (elettrico e termico) nel 2010 (ampliamento dell'impianto con introduzione di undici fermentatori anaerobici) abbia portato ad un reale miglioramento del processo con una diminuzione complessiva degli impatti. Dopo aver analizzato in dettaglio il processo, nella seconda fase dello studio, sono stati estesi i confini del sistema per valutare gli impatti associati al trasporto del rifiuto dal luogo di raccolta all'impianto Romagna Compost e gli impatti associati alla diversa gestione dei rifiuti nell'ambito nazionale. La modellazione è stata effettuata con il programma di calcolo SimaPro, uno dei più diffusi software per analisi LCA, utilizzato in industrie, istituti di ricerca ed università. Infine, si è voluto individuare quali fossero i sotto-processi che maggiormente influiscono sull'impatto complessivo, tramite un'analisi di contributo, e quanto la qualità dei dati e le approssimazioni fatte influiscano sui risultati ottenuti, effettuando un'analisi di incertezza tramite il metodo Monte Carlo.

### **3. Conclusioni**

Dall'analisi dei risultati si è riscontrato un notevole miglioramento degli impatti ambientali negli anni successivi al 2009, grazie al recupero energetico del biogas prodotto nella fase di fermentazione anaerobica. L'energia elettrica prodotta e ceduta alla rete ENEL ha permesso, in parte, di evitare la sua produzione da fonti convenzionali, e quindi evitare i maggiori impatti



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

associati a questi impianti. Le attività più critiche, confermate anche dall'analisi di contributo, sono il trasporto dei rifiuti organici e lo smaltimento del materiale non compostabile (CER 19 05 01), destinato alla discarica o al termovalorizzatore. Dal punto di vista teorico, il metodo più semplice per ridurre gli impatti sarebbe quello di rendere ancora più efficiente la raccolta differenziata, attraverso la sensibilizzazione e la formazione dei cittadini. Una miglior qualità del rifiuto organico, infatti, implica una riduzione del flusso di materiale non compostabile verso altri impianti di smaltimento e quindi una riduzione degli impatti ambientali. Per quanto riguarda il processo di trasporto, la maggior capacità dell'impianto ha permesso di trattare, oltre ai rifiuti della provincia di Forlì-Cesena, anche i rifiuti provenienti da altre regioni (Marche, Abruzzo e Campania). Tale quota può variare di anno in anno, in base a fattori logistici ed economici che vanno oltre la gestione del processo. A tal riguardo, l'art. 182 del d.lgs. n. 152/2006 stabilisce il principio di autosufficienza per lo smaltimento dei rifiuti urbani non pericolosi e per i rifiuti derivanti dal loro trattamento a livello di ambito territoriale ottimale, ad esclusione delle frazioni di rifiuto urbano destinate al recupero, per le quali è sempre permessa la libera circolazione sul territorio nazionale al fine di favorire quanto più possibile il recupero, privilegiando il concetto di prossimità di tali impianti. La presenza di impianti adeguati negli ambiti territoriali di riferimento, ridurrebbe le distanze di trasporto, comportando minor consumo di carburante ed emissioni. È possibile quindi affermare che studi di valutazione del ciclo di vita permettono di prevedere, con buona probabilità, quali siano gli aspetti più critici nella fase produttiva in modo da apportare miglioramenti ambientali che a volte si traducono anche in guadagni economici e di immagine aziendale.

### **Bibliografia**

- [1] Decreto legislativo n° 152 del 03/04/2006 e successive modifiche ed integrazioni, "Norme in materia ambientale", Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana, 2006.
- [2] Decreto legislativo n° 36 del 13/01/2003 e successive modifiche ed integrazioni, "Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti", Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana, 2003.
- [3] Decreto legislativo n° 75 del 29/04/2010, "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti", Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana, 2010.
- [4] Delibera di giunta provinciale n° 101564 del 27/11/2007, "Autorizzazione impianto Romagna Compost", Provincia di Forlì-Cesena, 2007.
- [5] Delibera di giunta regionale n° 1996 del 29/12/2006, "Regolamentazione dell'utilizzo del biostabilizzato ottenuto dalla stabilizzazione aerobica delle matrici organiche dei rifiuti", bollettino ufficiale delle regione Emilia Romagna, 2006.
- [6] **Goedkoop M., Heijungs R., Huijbregts H., De Schryver A., Struijs J., van Zelm R.**, "ReCiPe 2008", 2012.
- [7] Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Rapporto rifiuti urbani, Dati di sintesi, 2014.
- [8] **Passarini F., Nicoletti M., Ciacci L., Vassura I., Morselli L.**, "Environmental impact assessment of a WtE plant after structural upgrade measures", Waste Management, 2013.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Il Chimico 2.0 in una società in cambiamento**

*Battista Nicoli* [battista.nicoli@waterlifelab.it](mailto:battista.nicoli@waterlifelab.it); [bnicoli@tiscalinet.it](mailto:bnicoli@tiscalinet.it)

*Ordine dei Chimici di Bergamo*  
*Water & Life Lab s.r.l.*

### **1. Introduzione**

L'attività del Chimico in campo ambientale è andata negli ultimi decenni sviluppandosi in coincidenza con l'aumentata sensibilità sociale ai temi collegati all'ambiente e con l'introduzione di normative sempre più dettagliate e specifiche.

Negli anni dello sviluppo industriale, in un ambiente sempre più antropizzato, si è assistito ad un progressivo deterioramento della qualità delle matrici aria, acqua e suolo.

L'attività del chimico, solitamente collegata all'attività produttiva, ha iniziato a differenziarsi in maniera sempre più consistente occupandosi delle tematiche legate alla tossicità delle sostanze e degli effetti della loro diffusione nell'ambiente e nei prodotti alimentari.

### **2. Relazione**

Il chimico si trova oggi davanti a se diverse possibilità di impegno ed impegno nel settore ambientale: consulente, ricercatore, analista responsabile di laboratori di analisi, ... avendo opzioni operative nelle aziende produttive, nel settore dei servizi, nella ricerca, nell'insegnamento e negli Enti pubblici.

#### *2.1 Il Chimico 2.0 nel panorama tecnico Italiano.*

Il Chimico esplica una serie di attività rilevanti ed importantissime ai vari livelli ed ambiti:

- Ricerca e Sviluppo;
- Progettazione e consulenza;
- Qualità e sicurezza;
- Insegnamento e formazione;
- Controllo delle matrici ambientali;
- Controllo della qualità degli alimenti;
- Studio della tossicità e degli effetti delle sostanze.

#### *2.2 L'Ordine dei Chimici*

L'Ordine dei Chimici è un ente di diritto Pubblico non Economico istituito con legge dello Stato allo scopo di regolamentare la professione. L'Ordine è organizzato in unità territoriali che esercitano una funzione di vigilanza, di repressione dell'abusivismo, di referenti per l'erogazione di sanzioni disciplinari, di tenuta dell'elenco degli iscritti.

L'Ordine Territoriale opera tramite:

- il Consiglio Direttivo eletto dagli iscritti del territorio di competenza;
- la Commissione Formazione;
- la Commissione Disciplina;
- il responsabile anticorruzione e trasparenza.

Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole aumento delle competenze degli Ordini con l'introduzione di nuovi organismi operativi. In aggiunta si sono incrementati gli obblighi e le necessità dovute all'aggiornamento delle modalità di gestione, alle necessità/opportunità di informatizzazione e digitalizzazione.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Purtroppo le motivazioni d'iscrizione all'Ordine sembrano venir meno con il passare degli anni; i giovani al termine del ciclo di Studi Universitari spesso non sono motivati a riconoscersi nella categoria. Mentre il Chimico, operatore esperto in materia, non sembra avere quel riconoscimento da parte della pubblica opinione che sarebbe indispensabile e necessario.

#### *2.4 Il Chimico Ambientale*

La sensibilità sociale e politica per i temi legati all'ambiente si è progressivamente sviluppata a partire dagli anni '70/80 ed ha portato all'emanazione delle prime normative sulle acque di scarico e sulla qualità dell'aria.

Sul finire degli anni '80, soprattutto in conseguenza delle direttive e dei regolamenti comunitari, si è avviato un percorso complesso ed articolato che ha coinvolto ed aggiornato tutta la normativa riguardante l'aria, l'acqua destinata al consumo umano, superficiale, di scarico e di falda, il suolo e le terre di scavo, i rifiuti, l'impatto acustico. Oltre a questo sono state introdotte numerose norme sulla sicurezza degli operatori e degli impianti industriali che coinvolgono e richiedono la presenza del Chimico.

Anche le modalità di classificazione delle sostanze e delle miscele sono state aggiornate, attualmente è in corso un processo di unificazione nazionale, europea e mondiale (regolamento REACH e CLP).

In questo quadro il Chimico ha acquisito un ampio raggio operativo e può valorizzare le specifiche competenze. La conoscenza degli elementi e delle sostanze, delle reazioni chimiche e dei effetti sui cicli fondamentali della vita consentono al Chimico un approccio adeguato alle questioni ambientali e gli fornisce la competenza per studiare e risolvere i tanti problemi legati allo sviluppo della società contemporanea.

Il Chimico che si occupa di tematiche ambientali individua mediante azioni mirate le conseguenze delle attività antropiche sulle matrici ambientali, studia le interazioni chimiche e biologiche dei cicli vitali, indaga gli effetti delle sostanze introdotte nell'ambiente e ricerca e definisce i rimedi.

Particolare importanza rivestono le attività di laboratorio che si esplicano nel campionamento e nell'analisi delle diverse matrici ambientali, anche collegate alla sicurezza e all'igiene ambientale e degli ambienti di lavoro.

Negli ultimi decenni i laboratori di analisi chimica e microbiologica sono aumentati notevolmente e dall'inizio degli anni '90 si è iniziato ad applicare in modo esteso i principi della qualità dettati dalle norme internazionali. La norma UNI CEI ISO EN 17025 fa attualmente da riferimento per la conduzione in qualità dei laboratori. ACCREDIA è l'Ente Unico Italiano che accredita i laboratori.

### **3. Conclusioni**

La figura del Chimico 2.0 ha una rilevanza determinante nella ricerca e nella regolazione dei fenomeni di diffusione delle sostanze nell'ambiente e dei loro effetti, nello studio dei rimedi e dei presidi di trattamento delle emissioni e nella formazione culturale adeguata alle conoscenze scientifiche. Purtroppo però spesso la scienza in generale e la chimica in particolare sono relegate ad un ruolo comprimario e non adeguato alle reali necessità. Trascurare le competenze e le potenzialità del chimico in generale, e ambientale in particolare, vuol dire rinunciare a significative opportunità di ricerca, sviluppo e miglioramento economico e di tutela della salute pubblica.

### **Bibliografia**

[1] Sito CNC Roma ([www.chimici.it](http://www.chimici.it))





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Particolato atmosferico e degrado dei materiali: sviluppo di una metodica per l'analisi SEM/EDS di depositi atmosferici campionati tramite "Deposition Box"**

*Lara Nobili<sup>1</sup> [lara.nobili3@unibo.it](mailto:lara.nobili3@unibo.it), Elena Bernardi<sup>1</sup>, Ivano Vassura<sup>1</sup>, Simona Raffo<sup>1</sup>, Marco Casati<sup>2</sup>, Luca Ferrero<sup>2</sup>, Giorgia Sangiorgi<sup>2</sup>, Grazia Perrone<sup>2</sup>, Ezio Bolzacchini<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna.  
Viale del Risorgimento 4, Bologna, 40136, Italia.*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano Bicocca. Piazza della Scienza 1, 20126 Milano.*

## 1. Introduzione

Il particolato atmosferico, a seguito della sua deposizione umida e secca sulle superfici, può avere un ruolo attivo nei processi di degrado e corrosione dei materiali esposti all'aperto [1, 2], contribuendo a ridurre il tempo di vita. Lo studio delle deposizioni atmosferiche per via secca risulta estremamente complesso, soprattutto in merito agli aspetti legati al campionamento, a causa della molteplicità di fenomeni che concorrono nel determinare i flussi di deposizione (diffusione, termoforesi, impatto, sedimentazione, etc.). Questa problematica risulta ancora più critica per quanto riguarda lo studio degli effetti delle deposizioni sulle superfici che costituiscono il patrimonio storico artistico [3, 4]. Per effettuare tali studi è necessario infatti ottenere, tramite esposizione di superfici reali o surrogate, campioni di depositi atmosferici che risultino riproducibili sia dal punto di vista della massa deposta che da quello dell'uniformità del deposito. Tale obiettivo non è facilmente raggiungibile e, ad oggi, non esiste un metodo di campionamento realmente affidabile.

## 2. Esposizione tramite "Deposition Box" e valutazione dei depositi ottenuti

### 2.1 Campionamento mediante "Deposition Box"

È stato progettato un nuovo sistema di esposizione chiamato "deposition box" [5] costituito da una camera di esposizione di dimensioni 50x50x20cm coperta da un tetto a falde e realizzata in modo da poter essere esposta sia in ambiente *indoor* che *outdoor*. All'interno della camera di esposizione vengono alloggiati i campioni e il flusso d'aria è standardizzato tramite una ventola (Air Exchange Rate 7 min<sup>-1</sup>).

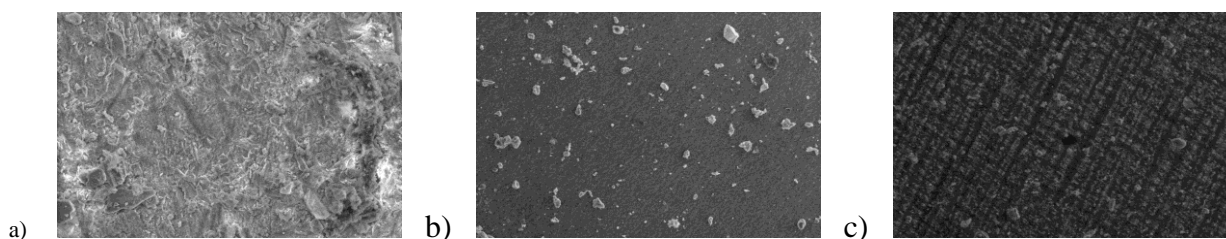
Attraverso l'utilizzo di questo sistema, sono state effettuate alcune campagne di esposizione di provini in marmo e superfici surrogate (alluminio, teflon, quarzo) in due siti milanesi: Torre Sarca (45°31'19"N 9°12'46"E, sito esposto ad alto traffico urbano) e Villa Necchi Campiglio (45°28'08"N 9°12'08"E, collocata all'interno del provvedimento "AreaC" nel centro di Milano).

### 2.2 Analisi SEM-EDS

Sui campioni raccolti sono state effettuate analisi mediante Variable Pressure Scanning Electron Microscopy (VP-SEM) ed Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), per valutare forma, dimensione, composizione elementare e distribuzione delle particelle raccolte. Attraverso la tecnica SEM-EDS in basso vuoto è stata effettuata una mappatura sistematica e rappresentativa dell'intera superficie dei campioni esposti. Per ogni area selezionata, sono state acquisite sia immagini SEM con detector VPSE (Fig. 1) e QBSD a differenti ingrandimenti (100x, 500x, 1000x, 5000x) che mappe areali e spettri puntuali EDS per caratterizzare la composizione elementare. Le immagini acquisite sono state poi elaborate con il software freeware *ImageJ*.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – Immagini SEM a 500x di un a) marmo; b) foglio di alluminio; c) filtro in PTFE.

### 3. Conclusioni

La caratterizzazione SEM/EDS delle superfici esposte e l'elaborazione dei dati ottenuti hanno permesso di determinare il range dimensionale delle particelle deposte (da 150  $\mu\text{m}$  fino a 1  $\mu\text{m}$ ) e di valutare il grado e l'omogeneità di ricopertura sia in relazione alle differenti matrici che al sito di esposizione, contribuendo così alla validazione del nuovo sistema “*deposition box*”. Il grado di ricopertura dei materiali esposti è stato valutato anche combinando le immagini SEM con le mappe EDS acquisite. Attraverso il software *ImageJ* è stato inoltre possibile valutare il numero di particelle deposte in funzione del loro range dimensionale.

Gli sviluppi futuri di questa ricerca coinvolgono l'utilizzo della “*deposition box*” nello studio dell'azione del particolato atmosferico nei processi di deterioramento delle superfici di materiali di interesse artistico architettonico.

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il FAI, Fondo Ambiente Italiano, per aver permesso l'esecuzione dei campionamenti e l'attività sperimentale presso Villa Necchi Campiglio.

### Bibliografia

- [1] **B. Liu, D.W. Wang, H. Guo, Z.H. Ling, K. Cheung**: “Metallic corrosion in the polluted urban atmosphere of Hong Kong”. *Environ. Monit. Assess.*, 187:4112, 1-11, 2015.
- [2] **B. Graue, S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, K. Simon**: “The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments—a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals”, *Environ. Earth Sci.*, 69, 1095–1124, 2013.
- [3] **D. Maro, O. Connan, J.P. Flori, D. Hébert, P. Mestayer, F. Olive, L. Solier**: “Aerosol dry deposition in the urban environment: Assessment of deposition velocity on building facades”. *J. Aerosol Sci.*, 69, 113–131, 2014.
- [4] **M. Ferm, J. Watt, S. O'Hanlon, F. De Santis, & C. Varotsos**: “Deposition measurement of particulate matter in connection with corrosion studies”. *Anal. Bioanal. Chem.* 384(6), 1320–30, 2006.
- [5] **M. Casati, G. Rovelli, L. D'Angelo, E. Bolzacchini, A. Sansonetti, C. Conti, L. Ferrero**. “Total Suspended Particles sampling on not-filter substrates for the evaluation of particles-induced decay on cultural heritage”. *Atti del convegno PM2014, Genova, 20-23 maggio 2014*.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Modelli *in silico* ad uso regolatorio: I principi, la realtà, gli sviluppi**

*Ester Papa*<sup>1,2</sup> [ester.papa@uninsubria.it](mailto:ester.papa@uninsubria.it), Paola Gramatica<sup>1</sup>

<sup>1</sup>QSAR Research Unit in Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Dipartimento di Scienze Teoriche ed Applicate, Università degli Studi dell'Insubria Varese (Italy)

<sup>2</sup>ITODYS, Université Paris Diderot, 75013, Paris, (France)

#### **1. Introduzione**

Il regolamento REACH per la gestione delle sostanze chimiche in Europa ha ufficialmente introdotto nel 2007 una rivoluzione nel sistema regolatorio internazionale con risvolti nella sfera socio-economica e politica, oltre che sul piano scientifico ed etico [1]. La presa di coscienza relativa alla limitatezza delle informazioni esistenti sulle sostanze chimiche presenti sul mercato europeo e internazionale necessarie per fornire un'adeguata valutazione del pericolo e dei rischi per uomo ed ambiente associati all'esposizione a tali sostanze, ha imposto un cambio di atteggiamento e di attenzione nei confronti dell'utilizzo delle metodologie modellistiche *in silico* su base strutturale (i.e. basate sulle Relazioni Quantitative Struttura-Attività (QSAR)). La necessità di un intervento celere per colmare le lacune conoscitive, che imponesse modalità più efficienti di acquisizione e generazione dei dati, con una sostanziale modifica e semplificazione del supporto regolatorio precedente, e di un uso più consapevole e meno dispendioso dei test sperimentali, con necessità di ridurre il numero di test sugli animali, hanno rappresentato gli elementi determinanti di questo cambiamento. L'applicazione di metodologie predittive di tipo QSAR consente infatti la predizione dei dati mancanti per molecole esistenti già presenti sul mercato, per molecole di nuova sintesi non ancora commercializzate, o per molecole non ancora sintetizzate, oltre che la prioritizzazione delle sostanze chimiche in funzione delle proprietà chimico fisiche ed eco-tossicologiche di interesse, al fine di ridurre i test animali o razionalizzarne l'esecuzione [2-4].

Fino al 2001, anno della pubblicazione da parte della Commissione Europea del documento "White Paper Strategy for a future Chemicals Policy" [5], tali metodologie trovavano un'applicazione prevalentemente in ambito farmaceutico con finalità industriali e nel settore ambientale, soprattutto con finalità accademiche, ma, a partire da questa data, la modellistica *in silico*, applicata alla predizione di diversi parametri quali proprietà chimico fisiche e tossicologiche delle sostanze chimiche, è stata seriamente riconsiderata e la sua applicazione avallata in sede regolatoria.

Tuttavia, già in fase pre-REACH era stato evidenziato il bisogno di armonizzare le modalità di creazione, validazione ed applicazione dei modelli *in silico*. Tale necessità ha portato nel 2004 alla stesura dei principi di validazione OECD, che ad oggi fungono da punto di riferimento per sviluppatori ed utilizzatori di modelli *in silico* a scopo regolatorio [6, 7], ed al finanziamento di numerosi progetti europei già conclusi o ancora in corso (i.e. OSIRIS EU-FP6, CADASTER EU-FP7, OPENTOX EU-FP7, CALEIDOS Life+, etc...).

Oggi, ad un decennio dalla definizione dei principi OECD e dall'entrata in vigore del regolamento REACH, è possibile riflettere sui cambiamenti effettivamente avvenuti in ambito scientifico, industriale e regolatorio che coinvolgono la creazione e l'applicazione di modelli QSAR.

#### **2. Relazione**

La presente keynote tratterà le principali problematiche relative allo sviluppo ed all'utilizzo delle metodologie QSAR in ambito regolatorio con particolare riferimento al regolamento REACH.

Verranno descritti in modo dettagliato i principi OECD per lo sviluppo e la validazione dei modelli QSAR [6, 7], (i.e. "a defined endpoint; an unambiguous algorithm; a defined domain of



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

*applicability; appropriate measures of goodness-of-fit, robustness and predictivity; a mechanistic interpretation, if possible*”).

Saranno poi presi in considerazione i passaggi del Regolamento REACH che avallano l'utilizzo delle metodologie QSAR [1], le valutazioni relative all'impatto economico ed etico (i.e. numero di test su animali), oltre che i sistemi di supporto messi a disposizione dalle autorità competenti (i.e. QSAR Model Reporting Format (QMRF) Database e l'OECD Toolbox). Inoltre, verranno commentati i dati reali di utilizzo ad oggi delle metodologie QSAR in ambito REACH, sulla base dei dati ufficiali pubblicati dall'European Chemical Agency (ECHA) [8].

Infine, anche sulla base di recenti studi volti a valutare i benefici e le barriere associate all'utilizzo regolatorio dei modelli QSAR [9], saranno presi in considerazione gli sviluppi futuri potenzialmente destinati a migliorarne l'utilizzo e l'integrazione nell'ambito del contesto regolatorio internazionale.

### **Bibliografia**

- [1] **European Chemicals Agency**: “Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency”, ECHA, Helsinki (Finland), 2007.
- [2] **H. Liu, E. Papa, P. Gramatica**: “QSAR Prediction of Estrogen Activity for a Large Set of Diverse Chemicals under the Guidance of OECD Principles” *Chem. Res. Toxicol.* 19, 1540-1548, 2006.
- [3] **E. Papa, P. Gramatica**: “QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure” *Green Chem.* 12, 836-843, 2010.
- [4] **P. Gramatica, S. Cassani, A. Sangion**: “PBT Assessment and Prioritization by PBT Index and Consensus Modeling: Comparison of Screening Results from Structural Models” *Environ Intern.* 77, 25-34, 2015.
- [5] **European Commission**: “White Paper Strategy for a future Chemicals Policy”, EU Commission, Brussels (Belgium), 2001.
- [6] **Organization for the Economic Cooperation and Development**: “OECD principles for the Validation, for Regulatory Purpose, of (Q)SAR Models” OECD, Paris (France), 2004.
- [7] **Organization for the Economic Cooperation and Development**: “Guidance Document on the Validation of (Q)SAR Models” OECD, Paris (France), 2007.
- [8] **European Chemicals Agency**: “The Use of Alternatives to Testing on Animals for the REACH Regulation. Second report under Article 117(3) of the REACH Regulation”, ECHA, Helsinki (Finland), 2014.
- [9] **C. Mays, E. Benfenati, S. Pardoe**: “Use and perceived benefits and barriers of QSAR models for REACH: findings from a questionnaire to stakeholders”, *Chemistry Central Journal*, 6:159-167, 2012.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Prediction and screening of fish biotransformation half-lives**

*Ester Papa*<sup>1,2</sup> [ester.papa@uninsubria.it](mailto:ester.papa@uninsubria.it), *Leon van der Wal*<sup>3</sup>, *Jon Arnot*<sup>4,5</sup>, *Alessandro Sangion*<sup>1</sup>,  
*Stefano Cassani*<sup>1</sup>, *Paola Gramatica*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *QSAR Research Unit in Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Department of Theoretical and Applied Sciences, University of Insubria, Varese (Italy)*

<sup>2</sup> *ITODYS, UMR 7086 Université Paris Diderot, Paris (France)*

<sup>3</sup> *REACH Mastery, Como (Italy)*

<sup>4</sup> *ARC Arnot Research & Consulting, Toronto, ON (Canada)*

<sup>5</sup> *Department of Physical and Environmental Science, University of Toronto Scarborough, Toronto, ON (Canada)*

## **1. Introduction**

The bioaccumulation assessment of new and existing chemicals is a legal requirement for many regulatory agencies and a relevant step in exposure and risk assessment. The first-order, whole body, primary biotransformation rate constant ( $k_M$ ; day) and the corresponding half-life (HL; days) are key parameters determining the overall bioaccumulation potential of a chemical in fish and in food webs, particularly for hydrophobic chemicals. However, given the limited availability of measured data, the extensive costs associated with bioaccumulation testing, and the need to reduce animal testing, there is a need to develop and evaluate more *in silico* tools for predicting  $k_M$  and the related HL.

Additionally, the prediction of  $k_M$  and HL values may be useful to refine the assessment of potentially hazardous substances such as Persistent Bioaccumulative and Toxic compounds (PBTs).

## **2. Results and discussion**

A structurally heterogeneous data set of 632 *in vivo* mass- and temperature- normalized biotransformation half-life values ( $HL_N$ ; days) was taken from literature [1]. Molecular structures manually designed, checked and energetically optimized for the 632 compounds [2] were used to calculate mono-, and bi-dimensional molecular descriptors, as well as PubChem fingerprints, by the software PaDEL-Descriptor ver. 2.17 [3]. The three new QSAR models were developed in the software QSARINS [2, 4] by Multiple Linear Regression (MLR - Ordinary Least Squares (OLS) method), and the best modelling variables were selected by Genetic Algorithm-Variable Subset Selection; the applicability domain was checked using the leverage approach. Predictions generated by different QSARs were used to perform Principal Component Analysis and rank over 1000 additional chemicals according to their predicted biotransformation half life. These chemicals have been recently screened as potential PBTs by the Insubria PBT-Index [5, 6], in agreement with the US-EPA PBT-Profiler (<http://www.epa.gov/oppt/sf/tools/pbtprofiler.htm>).

### *2.1 In Silico QSAR models to predict fish biotransformation Half-Lives*

Performances calculated for the three QSAR models generated on three independent prediction sets are reported in Table 1. All the models appear to be robust and externally predictive also when applied to generate predictions on different splitting schemes. However prediction errors  $> 1$  log unit were generated in one or more of the three models for 81 out of 632 compounds (13%). In order to increase accuracy of results, predictions by all the models reported in Table 1 in addition to predictions by EPI Suite- $HL_N$  model [7] were combined by averaging predictions. In this way prediction errors  $> 1$  log unit were reduced to 6%, with better identification of slow/very slow biotransformed compounds (i.e. substances of potential regulatory concern).





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

Table 1

Models	R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup> <sub>LOO</sub>	RMSE Training	RMSE Prediction
M1	0.74	0.73	0.6	0.56
M2	0.75	0.73	0.59	0.56
M3	0.76	0.74	0.57	0.58

### 2.2 Screening of the Biotransformation Half Lives of PBTs

A list of over 1300 chemicals recently prioritized as potential PBTs [6] was additionally screened for their potential biotransformation HL by using the three models listed in Table 1 and EPI Suite-*HL<sub>N</sub>* model [2, 7]. Principal Component Analysis was subsequently applied to predictions in the applicability domain of the QSAR Models, and compounds were labelled according to their potential for biotransformation (i.e. Fast/Very fast, Moderate or Slow/very Slow). Results from the PCA show that the potential, predicted PBT behaviour of compounds might be overestimated if the biotransformation process is not taken into account.

### 3. Conclusions

New QSAR models were generated for the prediction of in vivo biotransformation half-lives in fish which show predictive capacity using different approaches, molecular descriptors, and different data splits. A combinatorial approach was used to address uncertainty, e.g., the three new QSARs provided accurate prediction for ~85% of the chemicals which increased to ~94% by combining them with EPI Suite-*HL<sub>N</sub>* model. Our results show that the potential for biotransformation could be considered to refine PBT assessment procedures in particular for those chemicals already screened as PBTs, which may have potential for fast/moderate biotransformation.

This study is an example of how alternative methods to animal testing, i.e. *in silico* QSAR models, can be successfully used at different level of hazard and risk assessment procedures not only to fill data gaps but also to address uncertainty, prioritize testing, and refine previous assessments.

### Bibliografia

- [1] **JA. Arnot, D. Mackay, TF. Parkerton, M. Bonnell:** "A database of fish biotransformation rates for organic chemicals" *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2263–70, 2009.
- [2] **E. Papa, L. van der Wal, JA. Arnot, P. Gramatica:** "Metabolic biotransformation half-lives in fish: QSAR modelling and consensus analysis" *STOTEN* 470-471, 1040-1046, 2014.
- [3] **CW. Yap:** "PaDEL-Descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints" *J. Comput. Chem.* 32, 1466-1474, 2011.
- [4] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich:** "QSARINS: A new software for the development, analysis and validation of QSAR MLR models" *J Comput Chem.* 34, 2121–2132, 2013.
- [5] **E. Papa, P. Gramatica:** "QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure" *Green Chem.* 12, 836-843, 2010.
- [6] **P. Gramatica, S. Cassani, A. Sangion:** "PBT assessment and prioritization by PBT index and consensus modelling: comparison of screening results from structural models" *Environ. Int.* 77, 25-34, 2015.
- [7] **JA. Arnot, W. Meylan, J. Tunkel, P. Howard, D. Mackay, M. Bonnell, RA. Boethling:** "Quantitative structure activity relationship for predicting metabolic biotransformation rates for organic chemicals in fish" *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1168-1177, 2009.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Sorgenti di inquinamento atmosferico, traccianti di sorgente e modelli recettore: progressi nell'armonizzazione degli studi di source apportionment**

*M.G. Perrone<sup>1</sup> [grazia.perrone@unimib.it](mailto:grazia.perrone@unimib.it), E. Bolzacchini<sup>1</sup>, L. Ferrero<sup>1</sup>, G. Sangiorgi<sup>1</sup>, C.A. Belis<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e Territorio e Scienze della Terra, Università di Milano Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126 Milano*

<sup>2</sup>*European Commission, Joint Research Centre, Air and Climate Unit, via Fermi 2749, Ispra (VA)*

### 1. Introduzione

Con il termine *source apportionment* si intende l'identificazione del tipo di sorgenti inquinanti (naturali e/o antropiche) e la stima del loro contributo alle concentrazioni degli inquinanti in aria.

La quantificazione del contributo delle sorgenti alle concentrazioni degli inquinanti è un aspetto fondamentale negli studi di inquinamento atmosferico, e un principio chiave della strategia sull'inquinamento atmosferico per l'implementazione delle direttive comunitarie sulla qualità dell'aria (2008/50/CE; 2004/107/CE).

Esistono diverse metodologie che possono essere utilizzate in studi di *source apportionment*, seguendo due diversi approcci che comprendono: - modelli "orientati alla sorgente", che calcolano le concentrazioni degli inquinanti in atmosfera a partire da un certo numero di informazioni in ingresso, tra cui i dati noti sulle emissioni, dati meteorologici e processi chimico-fisici di trasformazione degli inquinanti in atmosfera; - modelli "orientati al recettore" o modelli recettore, che stimano il contributo delle sorgenti a partire dalle concentrazioni misurate nel sito di campionamento (detto appunto "recettore").

### 2. Traccianti di sorgente e modelli recettore

A partire dalla concentrazione misurata degli inquinanti al sito recettore, i modelli recettore identificano e stimano il contributo delle sorgenti risolvendo l'equazione di bilancio di massa (eq.1):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{eq.1})$$

dove  $x_{ij}$  è la concentrazione della specie  $j$ -esima nel campione  $i$ -esimo,  $g_{ik}$  il contributo della  $k$ -esima sorgente al campione  $i$ -esimo,  $f_{kj}$  la concentrazione della  $j$ -esima specie nella  $k$ -esima sorgente, ed  $e_{ij}$  il residuo (la differenza tra il valore misurato e stimato). Sono stati sviluppati diversi modelli e metodi recettore, con una distinzione principale nel caso in cui il numero e la composizione chimica delle sorgenti,  $f_{kj}$ , è nota (modello Chemical Mass Balance, CMB, che risolve un problema di regressione con una soluzione dei minimi quadrati pesati) o se mancano le informazioni *a priori* sui profili chimici di sorgente (metodi di analisi fattoriale, tra cui Positive Matrix Factorization, PMF)

I modelli recettore sono molto usati ad esempio negli studi di *source apportionment* del particolato atmosferico (PM), partendo dai dati sperimentali di concentrazione atmosferica ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ),  $x_{ij}$ , delle  $j$  specie chimiche analizzate nei campioni di PM e, nel caso del CMB, di informazioni sui profili di sorgente come frazione in massa nel PM emesso alla sorgente ( $\mu\text{g } \mu\text{g}$ ),  $f_{kj}$ .

Se il vantaggio dei modelli recettore è che permettono di calcolare il contributo (e l'incertezza) di diverse sorgenti alle concentrazioni atmosferiche in un certo sito usando come dati di input solo dati sperimentali di speciazione chimica al sito recettore (e alla sorgente, CMB), un aspetto rilevante, ed eventualmente "critico" diventa la pianificazione dell'attività di monitoraggio finalizzata a studi di *source apportionment* e la selezione dei dati di input. In particolare la selezione dei traccianti e, per il CMB, dei profili di sorgente.

I traccianti, ovvero specie chimiche caratteristiche di alcuni tipi di sorgente o *markers* univoci di una sorgente, devono soddisfare il principio di conservazione di massa, e quindi avere proprietà



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

chimico-fisiche (non reattivi e, nel caso del PM, bassa volatilità) tali da poter essere considerati stabili durante il trasporto. Inoltre è necessario che diversi traccianti siano realmente informativi rispetto a specifiche sorgenti affinché i modelli recettore siano in grado di identificare tutti i principali tipi di sorgente che contribuiscono alle concentrazioni atmosferiche al sito recettore. Per gli studi di *source apportionment* del PM si usano ad esempio dati di speciazione chimica completa, comprendendo come traccianti composti della frazione carboniosa (OC/EC), ionica inorganica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ...) ed elementi (Al, Fe, Ni, Pb, Si, V...). Si è dimostrato inoltre come alcuni composti organici in traccia siano markers molto importanti per l'identificazione di alcune sorgenti organiche primarie (es. levoglucosano *maker* per la combustione della legna, idrocarburi policiclici aromatici per diverse sorgenti di combustione; alcani per sorgenti biogeniche primarie, opani e sterani per il traffico diesel/benzina; colesterolo per la sorgente cottura di alimenti...).

Infine, è molto importante eseguire dei test di sensibilità per stimare la variabilità dei risultati di un modello recettore in funzione dei dati di input, testando diverse selezioni e combinazioni di traccianti e della loro incertezza, e, nel caso del CMB, diversi profili composizionali per un certo tipo di sorgente in combinazione con altri profili di sorgente mantenuti fissi [1] [2].

### **3. Armonizzazione degli studi di source apportionment**

I modelli recettore sono ufficialmente riconosciuti e utilizzati come strumento di gestione della qualità dell'aria in US, e software e banche dati sono liberamente distribuiti dall' US-EPA. Recentemente è stato pubblicato un protocollo europeo per la disseminazione e promozione delle migliori metodologie disponibili in studi di *source apportionment* con modelli recettore [3]. L'obiettivo è quello di presentare una guida con una revisione delle diverse metodologie a sito recettore usate in Europa per l'identificazione delle sorgenti, e fornire una valutazione quantitativa delle *performance* dei modelli di *source apportionment* includendo i risultati di esercizi di *intercomparison* tra diverse metodologie [4], [5].

### **4. Conclusioni**

Lo sviluppo di nuovi metodi analitici e tecniche sperimentali avanzate (es. tecniche di spettrometria di massa avanzata, analisi isotopiche...) applicate allo studio dell'inquinamento atmosferico permette ormai di avere dati sperimentali completi di speciazione chimica che possono essere usati in modelli recettore per quantificare il contributo delle sorgenti inquinanti alle concentrazioni misurate. Negli ultimi dieci anni gli studi di *source apportionment* con modello recettore si sono molto diffusi in Europa, e sono in continuo sviluppo per le capacità in termini di risoluzione di diversi tipi di sorgente e di accuratezza nella stima dei contributi. Lo sviluppo di metodi di *source apportionment* validati ed armonizzati è un risultato importante per l'effettiva utilità dei risultati di stima del contributo delle sorgenti inquinanti per la gestione delle politiche di qualità dell'aria.

### **Bibliografia**

- [1] **M.G. Perrone et al.**: "Sources of high PM<sub>2.5</sub> concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling" *Science of the Total Environment*, 414, 343-355, 2012
- [2] **R.J. Sheesley et al.**: "Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles" *Atmospheric Environment*, 41, 9050-9063, 2007
- [3] **C. Belis et al.**: "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models", European Union, 2014. <http://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/downloads.aspx>
- [4] **F. Karagulian et al.**: "The European Intercomparison Exercise for Receptor Models 2011-2012", European Union, 2012: <http://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/downloads.aspx>.
- [5] **C. Belis et al.**: "Assessment of source apportionment models performance: the results of two European intercomparison exercises", *Atmospheric Environment*, 2015 (submitted)



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **PM chemical composition and oxidative potential at a traffic site and in a low emission zone in Milan**

*M.G. Perrone<sup>1</sup> [grazia.perrone@unimib.it](mailto:grazia.perrone@unimib.it), J. Zhou<sup>2</sup>, M. Malandrino<sup>3</sup>, C. Rizzi<sup>1</sup>, G. Sangiorgi<sup>1</sup>, L. Ferrero<sup>1</sup>, J. Dommen<sup>2</sup>, E. Bolzacchini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Department of Earth and Environmental Sciences, University of Milano Bicocca, Milan, 20126, Italy*

<sup>2</sup>*Paul Scherrer Institut (PSI), Villigen, CH-5232, Switzerland*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, University of Turin, Turin, 10125, Italy*

### **1. Introduction**

Traffic is the major primary source of atmospheric particulate matter (PM) in the urban area of Milan, Northern Italy [1], and it affects the chemical composition of aerosol particles. The relation between PM chemical composition and various biological effects induced by particles has been investigated in previous studies [2].

### **2. Material and methods**

In this work we studied the effect of local traffic source on the chemical composition and the oxidative potential (OP) of PM. OP is a measure of the capacity of particles to induce oxidative damage and is considered to be a relevant metric related to adverse health effects induced by PM exposure [3]

PM (total suspended particles) was sampled in the urban area of Milan at two sites: a traffic site (TR, within the Campus of the University of Milano Bicocca) and a limited traffic site (within "Area C" low emission zone, LEZ). The sampling campaign was performed simultaneously at the two sites in October 2013 (1-15 October) during working days, from 8.00 a.m.-18.00 p.m, when traffic limitation inside the LEZ was implemented.

The chemical composition of PM (collected on quartz fibre filters, 11.0 cm Ø) was analysed in detail including: the carbonaceous fraction (organic carbon, OC, and elemental carbon, EC), inorganic ions, elements, and trace organic compounds, including carboxylic acids, alkylamines, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkanes. The OP of PM was assessed by two different chemical assays (a-cellular methods): the dithiothreitol (DTT) assay (which measures the consumption of DTT due to the ability of redox active compounds to transfer an electron from DTT to oxygen); the 2,7 dichlorofluorescein (DCFH) assay (a measure of equivalent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of reactive oxygen species in the PM samples by oxidising DCFH to fluorescent DCF).



**Fig.1** PM sampling at the traffic site (TR) and the limited traffic site (LEZ) in Milan.

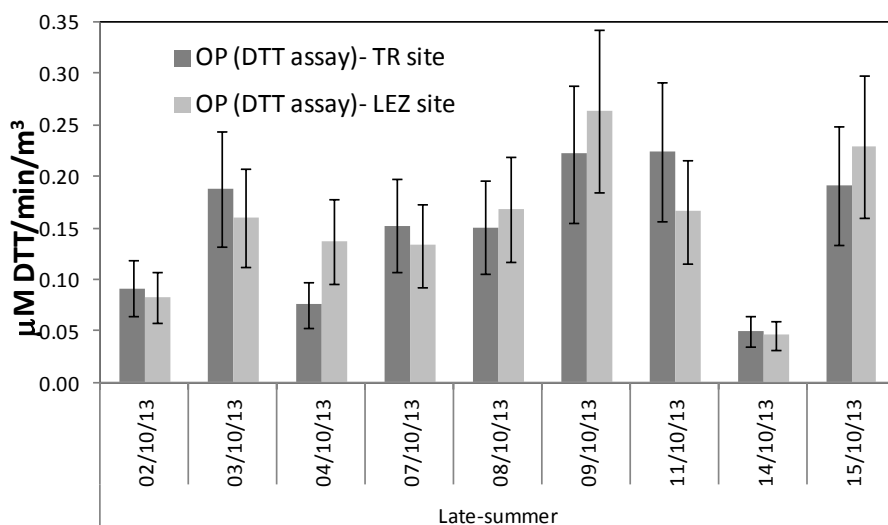


**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### 3. Results

The impact of local traffic differed at the two sites (TR and LEZ), and concentrations were lower at the LEZ site for pollutants in PM, such as EC (-36%) and PAHs (-25%), which are directly related to traffic.

Same OP values were measured at the TR and LEZ site (OP-DTT at TR=  $0.15 \pm 0.02$   $\mu\text{M DTT}/\text{min}/\text{m}^3$  air; OP-DTT at LEZ =  $0.15 \pm 0.02$   $\mu\text{M DTT}/\text{min}/\text{m}^3$  air), with daily OP values which varied (Figure 2) but were well correlated between the two sites (OP-DTT  $R^2=0.89$ ). This could indicate that OP of PM in Milan is more closely associated to other non traffic-related pollutants and meteo variables.



**Fig. 2** Daily OP values (OP-DTT) of PM sampled at the TR site and the LEZ site in Milan (1-15 Oct 2013).

### 4. Conclusions

The relation between PM chemical composition and the OP of PM as obtained from the two different measurement methods of OP was investigated analysing data from both sampling sites. OP-DTT were significantly correlated (Spearman rank correlation;  $p < 0.05$ ) with secondary PM components (sulphate and oxalic acid), as well as with global radiation and wind. For OP-DCFH, a significant correlation was observed with the concentration of PM total mass, OC, all major inorganic ions (sulphates, nitrates, ammonium), and relative humidity.

### Bibliography

- [1] **M.G. Perrone et al.**: "Sources of high PM<sub>2.5</sub> concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling" *Science of the Total Environment*, 414, 343-355, 2012
- [2] **M.G. Perrone et al.**: "Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells" *Environmental Pollution*, 176, 215-217, 2013
- [3] **A. Nel et al.**: "Atmosphere. Air Pollution-related illness: effects of particles" *Science*, 308(5723), 804-806, 2005



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Monitoraggio ed arricchimento isotopico della CO<sub>2</sub> in acque termali.**

*Concetta Pironti<sup>1</sup> [c.pironti3@studenti.unisa.it](mailto:c.pironti3@studenti.unisa.it), Raffaele Cucciniello<sup>1</sup>, Antonio Proto<sup>1</sup>, Federico Rossi<sup>1</sup>, Oriana Motta<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Biologia – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze Umane, Filosofiche e della Formazione – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

## 1. Introduzione

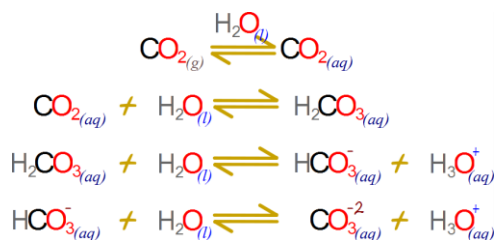
Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ , delta isotopico) è un parametro chimico con importanti applicazioni in diverse aree scientifiche: nell'ambito delle scienze ambientali per monitorare i cambiamenti climatici e l'impatto antropico sull'ambiente; negli studi archeologici così come negli studi di geochimica per monitorare l'attività vulcanica<sup>[1]</sup> ed anche in alcuni test di medicina non invasiva per testare la presenza di infezione da *Helicobacter pilori*<sup>[2]</sup>. Per il carbonio il rapporto isotopico  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  è generalmente espresso come  $^{13}\text{C}$ :

$$\delta^{13}\text{C} = [ (R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}) \ / \ R_{\text{standard}}^{13} ] \times 1000$$

dove  $R_{\text{campione}}$  ed  $R_{\text{standard}}$  rappresentano i rapporti isotopici, rispettivamente, del campione e dello standard. Lo standard internazionale di riferimento per il carbonio è la Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB), una dolomite fossile caratterizzata da un rapporto isotopico  $R$  pari a 0,0112372 ( $^{13}\text{C} = 0,00\%$ ).

## 2. Relazione

In questo lavoro viene descritto il monitoraggio della CO<sub>2</sub> in siti termali e la valutazione del delta isotopico delle specie presenti in esse. Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio viene analizzato liberando la CO<sub>2</sub> contenuta nei bicarbonati disciolti in acqua e nei sedimenti di carbonato. In particolar modo è stato osservato un arricchimento nell'isotopo più pesante  $^{13}\text{C}$  nei sedimenti, dovuto all'equilibrio chimico:



Inoltre mimando l'ambiente di reazione risulta probabile la minore solubilità del carbonato arricchito con  $^{13}\text{C}$ . Per la determinazione degli isotopi stabili del carbonio sono adottate due metodologie: la misura diretta del delta isotopico dell'anidride carbonica in fase gassosa prodotta dall'ossidazione dei prodotti alimentari, eseguita con uno spettrometro infrarosso non dispersivo NDIRS, ed una indiretta facendo assorbire l'anidride carbonica su un film polimerico ed analizzato attraverso la spettroscopia infrarossa convenzionale.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### **3. Conclusioni**

Le principali innovazioni di questa ricerca riguardano sia l'ambito di ricerca indagato sia i risultati ottenuti, come l'arricchimento isotopico in presenza di temperatura e pressione elevata e la diversa solubilità dei bicarbonati arricchiti con isotopi differenti del carbonio.

### **Bibliografia**

- [1] **S. Caliro, C. Panichi, D. Stanzione**, "Variation in the total dissolved carbon isotope composition of thermal waters of the Island of Ischia and its implications for volcanic surveillance" *J VOLCANOL GEOTH RES* 90, 219-240,1999.
- [2] **A. Proto, O. Motta, F. De Caro, F. Quarto**, "New FTIR Methodology for the Evaluation of C-13/C-12 Isotope Ratio in Helicobacter Pylori Infection Diagnosis." *J. INFECTION*, 59, 90-94, 2009.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Determinazione simultanea degli NO<sub>x</sub> in atmosfera mediante l'impiego di un nuovo substrato per il campionamento attivo**

*Antonio Proto<sup>1</sup> [aproto@unisa.it](mailto:aproto@unisa.it), Raffaele Cucciniello<sup>1</sup>, Federico Rossi<sup>1</sup>, Concetta Pironti<sup>1</sup>, Oriana Motta<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Biologia – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze Umane, Filosofiche e della Formazione – Università di Salerno- Via Giovanni Paolo II,132 – 84084 Fisciano (SA)*

## **1. Introduzione**

La legislazione europea (Direttiva 2008/50/EC) in materia di inquinamento atmosferico prevede dei limiti di concentrazione in atmosfera pari a 40 µg/m<sup>3</sup> come valore medio annuo di NO<sub>2</sub> e 30 µg/m<sup>3</sup> come valore critico di NO<sub>x</sub>. La determinazione degli ossidi di azoto viene generalmente effettuata mediante strumenti a chemiluminescenza in grado di determinare simultaneamente entrambi gli ossidi. Tali strumenti presentano allo stesso tempo dei costi elevatissimi.

Negli ultimi decenni notevole interesse è stato mostrato nei confronti di campionatori passivi in grado di fornire valori di concentrazione di inquinanti mediati rispetto ad un periodo di analisi prolungato, elevata maneggevolezza, basso costo e possibilità di utilizzo in assenza dell'operatore.

Il primo dispositivo passivo per la determinazione di NO<sub>2</sub> è stato messo a punto da Palmes [1] ed è caratterizzato dalla presenza di trietanolmina come adsorbente selettivo per il biossido di azoto. Attualmente non sono presenti in commercio dispositivi passivi in grado di determinare simultaneamente NO ed NO<sub>2</sub>.

Substrati adsorbenti a base di trietanolmina (TEA), generalmente depositata su silice, sono comunemente impiegati anche all'interno di fiale adsorbenti per il campionamento attivo di NO<sub>2</sub> e di NO<sub>x</sub> [2]. In particolare, per la determinazione di NO<sub>x</sub> è anteposta un'ulteriore fiala ossidante a base di CrO<sub>3</sub>, tossico e cancerogeno, per favorire l'ossidazione di NO ad NO<sub>2</sub>.

Inoltre, una delle principali limitazioni connesse all'impiego della trietanolmina risiede nella temperatura di fusione del composto (20°C) che ne rende impossibile l'impiego in condizioni di temperatura inferiore [3].

## **2. Relazione**

In relazione alle limitazioni mostrate dalla attuali metodiche di analisi il presente lavoro si propone di valutare l'impiego di un substrato inorganico, quale la mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>), per la determinazione simultanea di NO ed NO<sub>2</sub> in atmosfera.

In un precedente lavoro, è stata studiata l'interazione della mayenite con gli ossidi di azoto, sono state caratterizzate le specie formate in seguito all'adsorbimento ed è stata messa a punto una metodica di quantificazione delle specie campionate [4].

Nel presente lavoro è mostrato l'impiego della mayenite come adsorbente per NO<sub>x</sub> all'interno di fiale adsorbenti per il campionamento attivo correlando i risultati ottenuti con un classico analizzatore a chemiluminescenza. I campionamenti sono condotti in un centro urbano caratterizzato da elevato traffico auto veicolare.

L'impiego della mayenite permette la cattura di NO<sub>x</sub> anche a basse temperature ed evita l'impiego di cromo esavalente.

La figura 3 riporta una fiala adsorbente all'interno della quale è posta la mayenite.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 3** – Fiala adsorbente per  $\text{NO}_x$  connessa alla pompa aspirante.

### 3. Conclusioni

I risultati ottenuti in termini di concentrazione di  $\text{NO}_x$  mostrano una buona correlazione tra le due tecniche impiegate. Pertanto, le fiale adsorbenti a base di mayenite rappresentano una valida alternativa agli attuali sistemi di misura di  $\text{NO}$  ed  $\text{NO}_2$  in atmosfera. Di rilievo la possibilità di utilizzare una singola fiala adsorbente per il monitoraggio simultaneo degli ossidi di azoto a differenza del sistema trietanolamina/ossido di cromo e il notevole vantaggio di evitare l'impiego di composti a base di cromo esavalente.

### Bibliografia

- [1] **J. N. Cape**: “The use of passive diffusion tubes for measuring concentrations of nitrogen dioxide in air”, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 39, 289–310, 2009.
- [2] **NIOSH Manual of analytical methods, Fourth Edition**: “Nitric oxide and nitrogen dioxide: Method 6014, 1, 1-4, 1994.
- [3] **C. Kirby, M. Fox, J. Waterhouse**: “Reliability of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement: in situ properties of the triethanolamine absorbent”, *J. Environ. Monit.*, 2, 307-312, 2000.
- [4] **R. Cucciniello, A. Proto, F. Rossi, O. Motta**. “Mayenite based supports for atmospheric  $\text{NO}_x$  sampling”, *Atmos. Environ.*, 79, 666-671, 2013.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**La combinazione di indicatori input-state-output per valutare e classificare la sostenibilità delle nazioni**

*Federico M. Pulselli<sup>1</sup> [fpulselli@unisi.it](mailto:fpulselli@unisi.it), Luca Coscieme<sup>2</sup>, Serena Mancini<sup>1</sup>, Nadia Marchettini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Ecodynamics Group, Department of Physical, Earth and Environmental Sciences, University of Siena, Italy.*

<sup>2</sup>*Department of Zoology, School of Natural Sciences, Trinity College, University of Dublin, Ireland.*

### 1. Introduzione

Lo studio della sostenibilità è tradizionalmente connesso con la composizione delle sfere economica, sociale e ambientale; la sostenibilità si realizza quando le istanze delle tre sfere sono contemporaneamente soddisfatte [1]. Questo approccio tende a facilitare la proliferazione di indicatori (ad es. l'iniziativa UN Sustainable Development Goals) che spesso vengono giustapposti senza rappresentare l'idea di un sistema nella sua interezza. Alcune alternative propongono la sfera ambientale come base fisica imprescindibile per lo sviluppo della società; a loro volta, ambiente e società fungono da piattaforma per il sistema economico. Questa visione è meno comune ma dà origine a una rappresentazione più verosimile del concetto di sostenibilità. Per dare corpo ad essa, è possibile costruire un framework di indicatori che include l'input fisico che alimenta un dato sistema, la struttura/organizzazione delle componenti che lo caratterizzano e la produzione di un output utile. Il framework Input-State-Output (I-S-O) descrive dunque il comportamento del sistema, analizzato attraverso lo studio dei suoi diversi aspetti (Figura 1).



**Fig. 1** – Il framework Input-State-Output e alcune specifiche

In generale, vanno scelti indicatori appropriati per quantificare le tre fasi e le misure possono essere considerate e rappresentate simultaneamente (ad es. in un diagramma a tre assi). Ciò consente di non perdere l'informazione di ogni singolo indicatore ed evidenziare mutue relazioni, interazioni, feedbacks e l'evoluzione del sistema nel tempo. Questo approccio è stato introdotto inizialmente per investigare e classificare sistemi ecologici, utilizzando l'*energia* come indicatore di input, l'*ecologia* per lo stato del sistema e la valutazione degli *ecosystem services* per determinarne l'output [2]. In seguito, sono stati proposti alcuni preliminari studi di stampo ecologico-economico, aventi come oggetto economie nazionali [3-4], in cui la triade di indicatori è stata scelta allo scopo di includere le componenti ambientali che insistono sul sistema (input), quelle sociali che lo caratterizzano (state) e quelle economiche che rappresentano il prodotto (output).

### 2. Relazione

In questa sede si riportano i risultati di uno studio condotto su circa 100 nazioni, utilizzando una triade composta da: *emergy pro-capite* (*empower*) come indicatore ambientale di input; livello di *occupazione* come indicatore sociale di stato; *PIL pro-capite* come indicatore economico di output.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

I valori degli indicatori sono divisi in alto e basso dominio in base al valore che assumono rispetto alla mediana. Questa ripartizione permette di individuare alcune categorie che aiutano a classificare i sistemi oggetto dello studio (Tabella 1).

**Tab. 1** – *Classificazione delle nazioni secondo il framework I-S-O.*

“Low” e “high” indicano, rispettivamente, valori al di sotto e al di sopra della mediana. Fonti: a) per l'emergia: NEAD [5]; b) per occupazione e PIL: The World Bank [6].

Classe	Empower-pc	Occupaz. (%)	PIL-pc	% di nazioni
I	low	high	low	17
II	high	high	high	32
III	low	low	low	31
IV	high	low	low	6
V	high	low	high	13
VI	high	high	low	1
VII	low	high	high	0
VIII	low	low	high	0

Dall'analisi *cross-country* emergono alcune osservazioni: sistemi molto ricchi (II) e molto poveri (III) coesistono, cosa che implica l'esistenza di disuguaglianze sotto molti punti di vista, dall'accesso alle risorse, alle condizioni sociali ed economiche. Gli aspetti sociali sono cruciali: la “distrazione sociale” (IV e V) è una minaccia per il futuro perchè genera iniquità, migrazioni, conflitti, ecc.; la dematerializzazione e il *decoupling* (disconnessione tra input e output – VII e VIII) sono interessanti strategie atte a preservare l'ambiente da sovrasfruttamento o evitare costi, ma non sono possibili eludendo la dipendenza dei sistemi dal capitale naturale e dai servizi ecosistemici.

### 3. Conclusioni

Il framework I-S-O è uno strumento utile per lo studio dei sistemi e la loro evoluzione verso la sostenibilità, dal momento che aspetti ambientali, sociali e economici sono considerati insieme e la loro integrazione non implica una perdita di informazione. Rispetto ai sistemi di valutazione di cui la società tradizionalmente si dota, questo approccio evidenzia la componente fisica come cruciale per lo sviluppo, per cui gli indicatori sistemici di base fisica sono necessari per complementare l'informazione socio-economica. Inoltre, diverse triadi di indicatori possono essere proposte per rappresentare l'input, lo stato e l'output del sistema, dando accesso ad ulteriori informazioni.

### Bibliografia

- [1] E. Barbier: “The Concept of Sustainable Economic Development”. *Environ. Conserv.*, 14, 101-110, 1987.
- [2] L. Coscieme, F.M. Pulselli, N. Marchettini, P.C. Sutton, S. Anderson, S. Sweeney: “Emergy and ecosystem services: A national biogeographical assessment”. *Ecosys. Serv.*, 7, 152-159, 2014.
- [3] L. Coscieme, F.M. Pulselli, S.E. Jørgensen, S. Bastianoni: “Thermodynamics-based categorization of ecosystems in a socio-ecological context”. *Ecol. Model.*, 258, 1-8, 2013.
- [4] S. Bastianoni, L. Coscieme, F.M. Pulselli: “The input-state-output model and related indicators to investigate the relationships among environment, society and economy”. *Ecol. Model.*, in press, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2014.10.015>, 2014.
- [5] National Environmental Accounting Database, by the Center for Environmental Policy, University of Florida, USA. <http://www.cep.ees.ufl.edu/need/>.
- [6] The World Bank, The World Bank Group. WDI, World Development Indicators. <http://worldbank.org>, 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Tra chimica e archeologia: cibi per il corpo, nutrimenti per l'anima**

*Erika Ribechini* [erika.ribechini@unipi.it](mailto:erika.ribechini@unipi.it)

*Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa*

**1. Introduzione**

Il cibo ha costituito nel corso dei secoli lo specchio delle condizioni di vita di antiche popolazioni e parte significativa della nostra storia complessiva, per questo la ricostruzione della storia dell'alimentazione può contribuire alla conoscenza dell'economia, della politica e della salute dei nostri antenati. Ma in che cosa consisteva l'alimentazione di coloro che sono vissuti in epoche precedenti alle nostre? Per rispondere a questa domanda, negli ultimi anni un importante contributo sta giungendo dalla chimica e in particolare, da quel settore della chimica analitica che, utilizzando tecniche di indagine molecolare basate su spettrometria di massa, si occupa dello studio di residui organici in oggetti di interesse archeologico.

**2. Relazione**

Nel corso di questa relazione verranno presentati lo stato dell'arte di procedure analitiche ben consolidate basate su cromatografia e spettrometria di massa (tra cui GC/MS e HPLC/MS), così come le maggiori problematiche riscontrabili nello studio di residui alimentari da contesti archeologici. Inoltre, saranno anche mostrati i vantaggi e le prospettive dell'uso di tecniche di indagine basate su proteomica solo di recente impiegate nel settore archeometrico. Verranno anche esposti numerosi casi studio, dai quali sarà possibile evincere le potenzialità e il contributo della chimica analitica alla ricostruzione della storia della nostra alimentazione.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Valorizzazione dei residui dei veicoli a fine vita: dal Car-Fluff ai CSS**

*Marika Ricci*<sup>1</sup> [marika.ricci6@gmail.com](mailto:marika.ricci6@gmail.com), *Alessandro Santini*<sup>2</sup> e *Luciano Morselli*<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> *CIRI Energia e Ambiente, Università di Bologna*

<sup>2</sup> *Gruppo Fiori*

<sup>3</sup> *Università di Bologna*

<sup>4</sup> *CIRI energia e Ambiente*

## 1. Introduzione

I CSS o Combustibili Solidi Secondari, grazie alle loro particolari qualità tecniche, si pongono dal punto di vista ambientale ed energetico come valida alternativa all'utilizzo di combustibili tradizionali, riducendo i costi di approvvigionamento.

Il CSS è un combustibile solido recuperato da rifiuti non pericolosi e destinati alla produzione di energia presso gli impianti di incenerimento e/o co-incenerimento.

## 2. Relazione

Il presente lavoro descrive la possibilità di poter convertire il car fluff risultante dalle demolizioni di automobili e non recuperabile, poterlo trasformare in CSS ed essere quindi recuperato a livello energetico e non inviato in discarica.

### 2.1 Classificazione CSS

I CSS vengono classificati in base a tre parametri: il potere calorifico inferiore (indice del valore energetico e quindi economico), il contenuto di cloro (indice del grado di aggressività sugli impianti) e il contenuto di mercurio (indice della rilevanza dell'impatto ambientale). Tale classificazione, che prevede 125 tipologie diverse di CSS a seconda della combinazione dei tre parametri fornisce all'utilizzatore un'informazione immediata e chiara del combustibile.

#### 2.1.1. Criticità norma UNI 15359

La criticità di carattere applicativo della norma UNI EN 15359 riguardo ai requisiti previsti per il campionamento e alla classificazione del CSS che di norma, si completano nell'arco di un periodo di produzione di 12 mesi. Tale prescrizione implica per il produttore di CSS la necessità di disporre di aree di stoccaggio molto ampie, con conseguenti notevoli oneri, soprattutto nel caso di impianti già in esercizio, che potrebbero non essere in grado di reperire spazi adeguati

#### 2.2 Dati merceologici Italmetalli 2012

Le frazioni merceologiche prodotte da Italmetalli sono così suddivise:

- da 0-20 mm di diametro sono presenti al 45 %
- da 20 – 50 mm di diametro sono presenti al 39 %
- da 50 – 100 mm di diametro sono presenti al 14 %
- diametro superiore a 100 mm sono presenti al 2 %

Quindi le frazioni con diametro più piccolo tra i 0 – 20 mm e tra 20 -50 mm rappresentano le frazioni maggiormente presenti.

	0-20 mm	20-50 mm	20-100 mm	> 100 mm	Original sample
PCI (MJ/kg)	10,7	15,2	18,7	23,8	13,8
Hg (mg/MJ)	0,06	0,059	0,054	0,036	0,058
Cl (%)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tabella 1: classificazione CSS Italmetalli 2012

Tramite la tabella della classificazione dei CSS si può desumere quanto segue, considerando per il mercurio i limiti dati dalla mediana:

Diametro 0 – 20 mm : **PCI** classe **4**, **Hg** classe **3**, **Cl** classe **1**, Diametro 20 -50; **PCI** classe **3**, **Hg**, classe **3**, **Cl** classe **1**; Diametro 20 -100 ; **PCI** classe **3**, **Hg** classe **3**, **Cl** classe **1**; Diametro > 100 mm; **PCI** classe **2**, **Hg** classe **3**, **Cl** classe **1**; Original sample: **PCI** classe **4**, **Hg** classe **3**, **Cl** classe **1**.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

A parità di classe di Hg e Cl, la tipologia di fluff che ha un potere calorifico maggiore risulta essere quella con diametro > di 100 mm. La frazione più importante dal punto di vista merceologico per costituire il CSS è quella con diametro > 100 mm. Vanno inoltre considerati altri aspetti quali caratteristiche chimiche – fisiche, metalli pesanti ed IPA, e dalle analisi svolte alcuni metalli superano i limiti imposti dalla UNI EN 15359; il piombo è il metallo che eccede maggiormente i limiti di almeno nove volte (il limite è di 240 mg/kg S.S.). E' presumibile, che questi valori riscontrati siano dovuti al caso specifico in questione, e non ad un andamento delle analisi annuali; con buona approssimazione si può pensare che sia un caso isolato e che i valori siano in linea generale molto meno elevati.

### 2.3 Dati Italmetalli – Italterro 2014

	PCI	Cl	Hg	Classe	Note
Fluff pesante Italterro	30	0,2	0,03	1 1 1	-
Aspirato grosso	24	1,4	0,015	2 4 1	Si intende sopravaglio da 40 mm del fluff leggero di Italmetalli
Aspirato fine	16	2,2	0,006	3 5 1	Si intende sottovaglio da 40 mm del fluff leggero di Italmetalli
Aspirato TQ	19	1,8	0,01	3 5 1	Fluff tal quale

Tabella 2: classificazione CSS Italmetalli 2014

Visto che per andare al cementificio o comunque a recupero termico occorre trattare il fluff, i dati maggiormente significativi sono quelli del fluff pesante, dove infatti il valore del Hg viene diviso per 30 MJ/kg e quindi risulta molto basso. Il fluff leggero non è ancora trattato completamente presso Italmetalli, quindi restano dei cavetti e alcuni metalli e inerti che riducono il PCI e alzano il Cl. Per il 2014 devono essere ad oggi elaborati i dati riguardanti le analisi chimiche-fisiche e quindi non può essere effettuata una specificazione.

### 3. Conclusioni

Per quanto riguarda i dati del 2012 ciò che si differenzia maggiormente nelle varie frazioni merceologiche riguarda il potere calorifico inferiore: esso risulta essere basso per le frazioni con diametro inferiore 100 mm, mentre l'unico caso in cui si ha un buon potere calorifico è quello della frazione con diametro > 100 mm.

Il problema dell'utilizzo della frazione con  $d > 100$  mm risiede nel fatto che essa rappresenta solo il 2 % del car fluff totale, quindi una quantità esigua per poter essere utilizzata come CSS da inviare ai cementifici; si può approssimare che si producono 1000 t/anno di frazione con  $d > 100$  mm;

Inoltre i cementifici accettano CSS con diametro tra i 20 – 30 mm, quindi in prima ipotesi si potrebbe pensare di poter frantumare la frazione  $d > 100$  mm per poterla ridurre ad una dimensione utilizzabile dai cementifici; ma producendone così poca come frazione non si riuscirebbero ad ammortizzare i costi del macchinario che andrebbe utilizzato per la riduzione dimensionale

Per il futuro si possono ricercare dati già fruibili in azienda o da altri casi studio di riferimento, conformi alla norma UNI EN 15359, facendo così una classificazione e specificazione del possibile CSS più veritiera e conforme.

Per quanto riguarda i dati del 2014 il fluff più significativo è sicuramente quello pesante, che presenta le classi migliori sia per cloro, mercurio e soprattutto elevato potere calorifico. In più, trattando l'aspirato tal quale, ne risulta che l'aspirato fine risulta avere le stesse classi di quello tal quale, mentre per l'aspirato grosso con maglia superiore a 40 mm, aumenta il PCI e diminuisce il cloro. Quindi trattando l'aspirato tal quale si ottiene una migliore qualità di possibile CSS, in particolar modo per l'aspirato grosso.

### Bibliografia essenziale

- [1] **A.Santini**, "Industrial ecology applied to ELV management. Material and energy recovery from ASR" - Tesi di dottorato 2012 ciclo XXIV, Alma Mater Studiorum, Università di Bologna
- [2] **L.Morselli, A. Santini, F. Passarini, I. Vassura**, (2010). Automotive shredder residue (ASR) characterization for a valuable management, Waste Management 30 (11), pp. 2228-2234



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Rimozione del glifosato da matrici acquose mediante materiali mesoporosi funzionalizzati contenenti magnetite**

*Luca Rivoira<sup>1</sup> [luca.rivoira@unito.it](mailto:luca.rivoira@unito.it), Giada Calì<sup>1</sup>, Sonia Fiorilli<sup>2</sup>, Barbara Onida<sup>2</sup>,  
Maria Concetta Bruzzoniti<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125, TORINO*  
<sup>2</sup>*DISAT, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129, TORINO*

### **1. Introduzione**

L'erbicida glifosato (N-fosfonometil glicina) è attualmente uno degli inquinanti maggiormente rinvenuti nelle acque superficiali, la cui concentrazione, unitamente a quella del suo metabolita l'acido amminometilfosfonico (AMPA), quasi sempre eccede i limiti di legge fissati a 0.1 µg/L [1]. Il glifosato è una sostanza con caratteristiche fitotossiche per tutte le piante e per questo motivo viene ampiamente utilizzato come diserbante sistemico di post-emergenza non selettivo. Sebbene non sia stata ancora verificata una sua tossicità per la salute umana o un suo bioaccumulo [2], il glifosato viene classificato come tossico per gli organismi acquatici.

E' pertanto necessario dimostrare sviluppare adeguati sistemi di rimozione del glifosato dalle acque. A tal scopo è stato recentemente studiato l'utilizzo di membrane biopolimeriche [3], che, tuttavia, presentano alti costi di gestione.

I processi di adsorbimento risultano molto efficienti e ancora poco investigati per quanto riguarda il glifosato.

### **2. Relazione**

Il presente lavoro descrive la sintesi, la caratterizzazione e l'applicazione di un materiale mesoporoso a base silice, appositamente modificato per promuovere l'adsorbimento di glifosato da differenti tipologie di matrici acquose ambientali.

Il materiale di supporto è una silice mesoporosa del tipo SBA-15. Per promuovere le interazioni ioniche tra la superficie del mesoporoso e il gruppo carbossilico e fosfonico del glifosato è stata effettuata una funzionalizzazione della superficie con amminogruppi. Inoltre, per conferire proprietà magnetiche al materiale, migliorandone la sua separazione dalla matrice acquosa a seguito del trattamento di rimozione, si è effettuata una successiva inclusione di ossidi di ferro nella struttura porosa.

I materiali così sintetizzati sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, FE-SEM, EDS e FT-IR valutando anche la porosità e l'area superficiale specifica mediante misure di adsorbimento di azoto. Durante tali studi è stata evidenziata la presenza di cluster di ossidi di ferro misti, che conferiscono al materiale una parziale magnetizzazione.

Il trattenimento di glifosato da parte di questi materiali è stato valutato attraverso un disegno di esperimenti fattoriale in tre variabili (pH e forza ionica della soluzione di glifosato e rapporto fra massa di glifosato e la massa di materiale messa a contatto) su due livelli (2<sup>3</sup>). Le prove sono state effettuate in batch, secondo il seguente protocollo: soluzioni a concentrazione nota di glifosato (2 mg/L) sono state poste a contatto per 24h con i materiali e successivamente filtrate (0.45 µm). La rimozione percentuale ad opera del materiale è stata quantificata mediante cromatografia ionica, con rivelazione conduttimetrica. Grazie alla ottimizzazione delle tre variabili studiate, tramite il disegno di esperimenti, si è ottenuto un trattenimento quantitativo del glifosato, anche per concentrazioni in soluzione simili a quelle tipicamente riscontrate nelle acque naturali. [1]



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

E' stato successivamente ottimizzato un trattamento di desorbimento, sfruttando la variazione delle interazioni fra la molecola e la superficie del materiale al variare del pH, ottenendo un rilascio quantitativo del glifosato trattenuto e la rigenerazione del substrato.

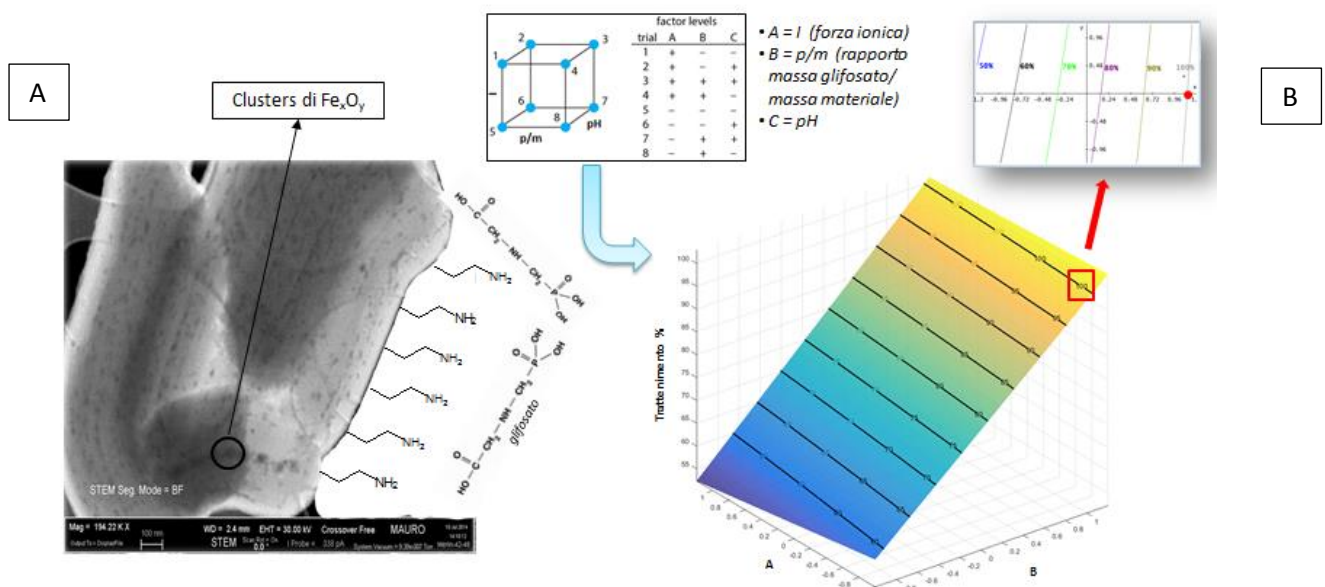
Misure di adsorbimento gas-volumetrico di azoto a 77 K evidenziano come la superficie del materiale non risulti alterata da questi processi, suggerendone così un utilizzo in cicli consecutivi di adsorbimento/desorbimento. Sono pertanto stati effettuati studi di adsorbimento/rilascio successivi, verificando che l'efficienza di trattenimento non diminuisce e che sia i trattenimenti che i rilasci si mantengono quantitativi, fino a 5 cicli consecutivi.

Infine il materiale è stato applicato con successo alla rimozione di glifosato da matrici reali (acque potabili e acque reflue) nelle condizioni sperimentali ottimizzate.

### 3. Conclusioni

In questo studio è stata effettuata con successo la sintesi di un materiale a base silice, mesoporoso, modificato, in grado di trattenere quantitativamente il glifosato da matrici reali, anche ricche in contenuto organico e inorganico come le acque reflue. E' stato inoltre dimostrato come lo stesso materiale possa essere impiegato anche a cicli di adsorbimento/desorbimento consecutivi, senza alcuna diminuzione nelle sue prestazioni.

Sulla base di questi risultati, interessanti sviluppi futuri riguardano un'ottimizzazione del processo di incorporazione degli ossidi di ferro magnetici, per accentuarne le proprietà magnetiche.



**Figura 1** – (A) immagine STEM del materiale sintetizzato e funzionalizzato. (B) costruzione e risultati del disegno di esperimenti.

### Bibliografia

- [1] **ISPRA**, “Rapporto Nazionale Pesticidi nelle Acque”, Rapporto ISPRA 208/2014
- [2] **World Health Organization**, “Glyphosate and AMPA in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality”, 2005
- [3] **R T.A. Carneiro, T. B. Taketa, R. J. Gomes Neto, J. L. Oliveira, E. V.R. Campos, M. A. de Moraes, C. M.G. da Silva, M. M. Beppu, L. F. Fraceto**: “Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer Membranes”, Journal of Environmental Management, 151, 353–360, 2015



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Campagna di monitoraggio del Black Carbon dentro e fuori la ZTL di Milano tramite misure con Etalometro AE31**

*C. Rizzi<sup>1</sup> [c.rizzi8@campus.unimib.it](mailto:c.rizzi8@campus.unimib.it), M. Casati<sup>1</sup>, M.G. Perrone,<sup>1</sup> G. Sangiorgi,<sup>1</sup> G. Rovelli<sup>1</sup>, L. D'Angelo<sup>1</sup>, L. Ferrero<sup>1</sup>, E. Bolzacchini<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italia*

### **1. Introduzione**

Nel tentativo di far fronte all'elevato traffico automobilistico nei centri cittadini e contrastare l'inquinamento, numerose città europee hanno adottato provvedimenti mirati a regolamentare e limitare il traffico veicolare attraverso l'istituzione di sistemi di accesso a pagamento per i veicoli a motore alle zone centrali delle città. Dal 2012 la città di Milano ha istituito "Area C", un provvedimento che regola gli accessi alla zona a traffico limitato (ZTL) Cerchia dei Bastioni.

Studi precedenti [1,2] dimostrano che le concentrazioni di particolato totale sospeso (PTS) non variano significativamente tra la zone interne ed esterne alla ZTL. I medesimi studi evidenziano tuttavia che le concentrazioni di alcune componenti del particolato, quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), alcani lineari, Elemental Carbon (EC) e Black Carbon (BC), diminuiscono in modo significativo all'interno della ZTL milanese. Alla luce di questi risultati, si è deciso di indagare in modo più approfondito il BC, che viene emesso primariamente da sorgenti di combustione ed è considerato un buon indicatore della sorgente traffico.

### **2. Materiali e metodi**

In questo studio vengono presentati i dati di una campagna di monitoraggio del Black Carbon svolta a Milano in due siti: Villa Necchi Campiglio (VN; 45°28'08"N, 9°12'08"E), situata all'interno della ZTL e Torre Sarca (TS; 45°31'91"N, 9° 12' 46" E) collocata all'esterno della ZTL. Il campionamento ha avuto inizio a giugno 2014 e si è concluso a gennaio 2015. Il monitoraggio del BC è stato condotto in parallelo nei due siti, utilizzando due Etalometri modello AE31 (Magee Scientific Co. Berkeley CA) che misurano in real-time la concentrazione della frazione carboniosa otticamente assorbente delle particelle di aerosol. Lo strumento AE31 determina le concentrazioni atmosferiche del BC tramite misure ottiche, realizzate utilizzando 7 laser con diverse lunghezze d'onda: 370nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm, 880 nm e 950 nm. Le misure sono state effettuate con un flusso di 4 LPM e con un time-base di 5 minuti. Le concentrazioni di BC vengono determinate sulla base delle misure effettuate alla lunghezza d'onda di 880 nm.

### **3. Risultati e prospettive future**

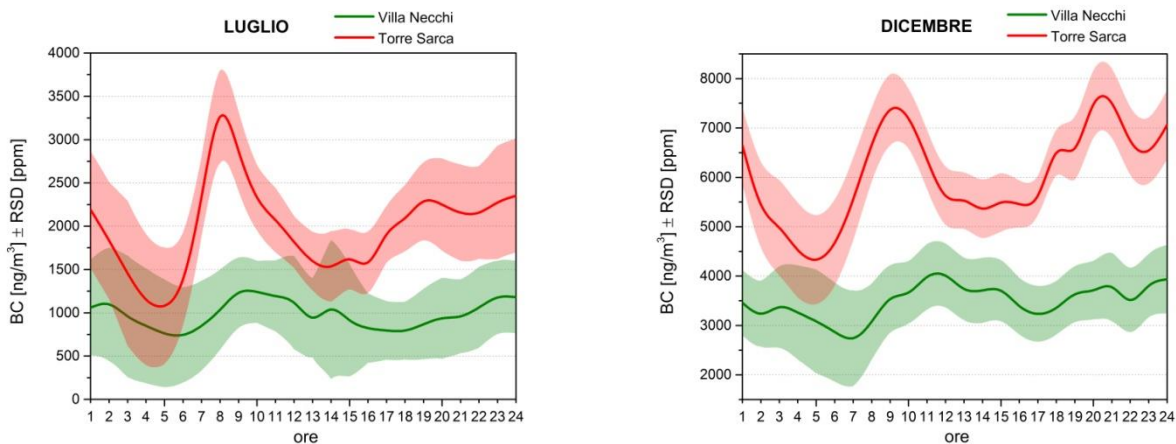
Gli andamenti delle concentrazioni di BC ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) di un giorno tipo della stagione estiva e della stagione invernale sono riportati in Fig. 1: il trend seguito dal BC appare simile dei due siti di campionamento, anche se nel sito interno alla ZTL le concentrazioni risultano sempre molto inferiori rispetto al sito esterno.

Si può notare, inoltre, che nella stagione invernale le concentrazioni risultano maggiori rispetto alla stagione estiva. Nel mese di luglio, le concentrazioni di BC variano da valori minimi, che si attestano intorno a  $750 \text{ ng}/\text{m}^3$  per Villa Necchi e  $1100 \text{ ng}/\text{m}^3$  per Torre Sarca, a valori massimi dell'ordine dei  $1300 \text{ ng}/\text{m}^3$  e  $3200 \text{ ng}/\text{m}^3$  rispettivamente. Per quanto riguarda il mese di dicembre, le concentrazioni mostrano valori minimi di circa  $2700 \text{ ng}/\text{m}^3$  per Villa Necchi e  $4000 \text{ ng}/\text{m}^3$  per Torre Sarca; i valori massimi risultano invece di circa  $4300 \text{ ng}/\text{m}^3$  nel sito interno alla ZTL e  $7500 \text{ ng}/\text{m}^3$  nel sito esterno. Gli andamenti del giorno tipo mostrano inoltre che, per il sito di Torre Sarca, è presente un massimo nelle concentrazioni di BC tra le ore 8 e le 10 della mattina, sia nel caso del



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

mezzo di luglio che nel mezzo di dicembre. Tale andamento risulta, invece, meno evidente nel sito di Villa Necchi.



**Fig. 1** – Andamento delle concentrazioni di Black Carbon ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) di un giorno tipo estivo (luglio 2014) e invernale (dicembre 2014) nei due siti Villa Necchi e Torre Sarca

I dati ottenuti saranno ulteriormente elaborati al fine di indagare in modo più approfondito le differenze, in termini di concentrazione e di andamenti giornalieri, riscontrate nei due siti.

Grazie alle misure effettuate alle 7 diverse lunghezze d'onda, sarà possibile effettuare uno studio relativo alle principali sorgenti di particolato che interessano i siti studiati. I risultati di questo studio di sorgente potranno, inoltre, essere confrontati e validati con quelli ottenuti utilizzando il modello CMB (Chemical Mass Balance), implementato a partire da dati di composizione chimica del particolato atmosferico raccolto durante precedenti campagne di campionamento effettuate in parallelo dentro e fuori la ZTL di Milano.

Le misure di BC proseguiranno in nuovo sito, per quanto riguarda il monitoraggio esterno alla ZTL. Nel nuovo sito (U9,  $45^{\circ}30'38''$  N  $9^{\circ}12'43''$  E), oltre alle misure effettuate con Etalometro AE31, sarà possibile affiancare altri strumenti per la misura on-line delle particelle (Optical Particles Counters, Condensed Particles Counters) ed effettuare anche misure spettroradiometriche al fine di studiare nel dettaglio alcuni dei processi atmosferici innescati dalla presenza di BC.

### Bibliografia

- [1] **C. Rizzi, L. Ferrero, M.G. Perrone, G. Sangiorgi, V. Rozzoni, E. Bolzacchini**: “Effetto della Zona a Traffico Limitato di Milano sulla composizione chimica del PM”, abstract XXV Congresso SCI, 7-12 Settembre 2014, Arcavacata di Rende (CS) ABC-O7
- [2] **Invernizzi G., Ruprecht A., Mazza R., De Marco C., Mocnik G., Sioutas C., Westerdahl D.**: “Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy.”, Atmospheric Environment 45, 3522-3527, 2011.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Riutilizzo di ceneri leggere da rifiuti solidi urbani, stabilizzate con fumo di silice**

*Nicola Rodella<sup>1</sup> [n.rodella@unibs.it](mailto:n.rodella@unibs.it), Mariangiola Brisotto<sup>1</sup>, Stefano Sacrato<sup>2</sup>, Laura E. Depero<sup>1</sup>,  
Elza Bontempi<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Università degli studi di Brescia, Via Branze, 38, 25123, Brescia, Italy

<sup>2</sup>Delta Phoenix s.r.l., 25030 Maclodio, Brescia, Italy

## 1. Introduzione

L'incenerimento di rifiuti solidi urbani, comporta un notevole vantaggio al problema del loro smaltimento diminuendone il volume e producendo energia, ottenuta attraverso la loro combustione. Tuttavia esistono alcune problematiche: prima tra tutte la produzione di ceneri leggere altamente tossiche per l'uomo e l'ambiente. Attualmente queste ceneri vengono conferite in apposite discariche in Germania con un elevato impatto economico ed ambientale, dovuto anche al loro trasporto su ruota. Il gruppo di chimica per le tecnologie dell'Università degli studi di Brescia ha brevettato un metodo a basso costo per stabilizzare questo rifiuto e ottenere un materiale inerte e riutilizzabile come materia prima seconda. Il processo di stabilizzazione negli ultimi anni è stato ottimizzato in funzione della disponibilità delle materie prima presenti in loco e del suo riutilizzo successivo.

Il materiale infatti una volta stabilizzato può essere reimpiegato in diversi tipi di industria: test positivi sono stati ottenuti aggiungendolo come carica nelle plastiche, nei calcestruzzi e nelle ceramiche.

## 2. Relazione

Il presente lavoro mira a descrivere la composizione e la preparazione del materiale finalizzato al suo riutilizzo in campo edilizio come inerte nel calcestruzzo. In particolare è stato studiato l'effetto di un attacco con acido solforico sul conglomerato confrontando diverse miscele commerciali con il prodotto ottenuto contenente l'inerte COSMOS. A differenza della attuale tecnologia COSMOS brevettata è stata utilizzata una fonte di silice differente derivante da un prodotto di scarto dell'industria del silicio e delle leghe ferro-silicio. Questo permette di attuare il processo in regioni in cui la cenere di lolla di riso (che è la fonte di silice attualmente utilizzata per la stabilizzazione) non è presente.

### 2.1 Attacco dei solfatico

Uno dei principali motivi del degrado dei calcestruzzi è l'attacco solfatico, che avviene per l'interazione tra lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$  ed i prodotti presenti nella matrice cementizia:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , *C-S-H*, *C-A-H*. Questo fenomeno è chimicamente aggressivo con conseguenti trasformazioni chimico-fisiche, provocando un peggioramento delle sue prestazioni con conseguenze devastanti per il calcestruzzo. Si distinguono attacco solfatico interno ed esterno in base alla provenienza dello ione solfato, che nel primo caso è già presente all'interno della matrice cementizia, nel secondo caso proviene dall'ambiente esterno

Nella figura 1 mostra un esempio di attacco solfatico, dove è possibile osservare efflorescenze superficiali a causa della risalita e della ricristallizzazione di sali solfatici. Inoltre possono avvenire danni strutturali causati da rigonfiamenti provocati dalla formazione di ettringite, con conseguenti distacchi. Se la concentrazione di  $\text{SO}_4^{2-}$  è molto elevata l'attacco può rivelarsi molto aggressivo portando ad un vero e proprio spappolamento della matrice del calcestruzzo[2].





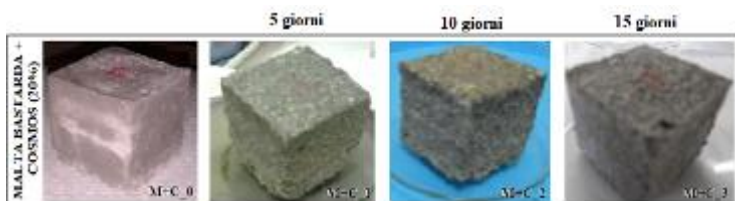
**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – Esempio di attacco solfatico in una galleria

### 2.2 Test di laboratorio

È stato così deciso di testare il comportamento di quattro diverse tipologie di intonaci edili risananti nei confronti dell'attacco acido. Sono stati realizzati una serie di provini che, dopo un periodo di maturazione, sono stati trattati con una soluzione di acido solforico in condizioni ambientali rigorosamente controllate. Successivamente si è andati ad investigare la formazione di fasi di degrado quali ettringite, thaumasite e gesso. Tra i diversi intonaci utilizzati è stata testata una miscela di malta bastarda e COSMOS su cui sono stati eseguiti tutti i trattamenti (Fig.2).



**Fig. 2** – Attacco con acido solforico su provini contenenti Cosmos

### 3. Conclusioni

Se si analizzano i dati ottenuti dalle diverse analisi si può vedere come avendo mescolato nell'impasto della malta bastarda del COSMOS (inerte) si sono ottenuti alcuni risultati molto importanti, come ad esempio l'assenza di portlandite (prodotto d'idratazione della malta) la quale può essere causa di corrosione delle barre d'armatura. Inoltre osservando i diversi provini è stato notato che la presenza di COSMOS sembra aver limitato l'effetto espansivo dell'ettringite.

### Bibliografia

- [1] N. Rodella, A. Bosio, R. Dalipi, A. Zacco, L. Borgese, L.E. Depero, E. Bontempi, **Waste silica sources as heavy metal stabilizers for municipal solid waste incineration fly ash**, Arabian Journal of Chemistry, 30 April 2014, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.04.006
- [2] S. Collepari, J. Jacob Ogoumah Olagot, F. Simonelli, R. Troli. **Degrado del calcestruzzo per attacco solfatico**. Enco - Engineering Concrete 48 (2010).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Molecole in Cucina**

*Daniela Romanazzo*<sup>1,2</sup> [daniela.romanazzo@uniroma2.it](mailto:daniela.romanazzo@uniroma2.it), *Giovanni Fares*<sup>2</sup>  
[giovanni.fares@hotmail.it](mailto:giovanni.fares@hotmail.it), *Vanessa Biagiotti*<sup>2</sup> [vanessa.biagiotti@uniroma2.it](mailto:vanessa.biagiotti@uniroma2.it)

<sup>1</sup>Università degli Studi di Roma Tor Vergata

<sup>2</sup>L.U.D.I.S. srl [www.ludislab.com](http://www.ludislab.com)

#### **1. Introduzione**

La L.U.D.I.S. è una società convenzionata con l'Università degli Studi di Roma Tor Vergata che si occupa di ricerca educativa, didattica della chimica e divulgazione scientifica. Lo studio e la ricerca, alla base del lavoro della L.U.D.I.S., offrono la possibilità ad utenti non professionisti di ascoltare, osservare e comprendere l'imprescindibile legame esistente tra l'esperienza quotidiana, la ricerca e la chimica.

#### **2. Relazione**

Molecole in Cucina ha lo scopo di sottolineare la forte relazione che intercorre tra chimica e cucina, focalizzando l'attenzione sul ruolo e le reazioni di amidi e proteine. [1]

Gli amidi e le proteine [2] rappresentano due esempi di polimeri naturali le cui strutture rivestono una particolare importanza nell'arte culinaria in quanto, le reazioni chimiche che li coinvolgono durante il processo di lavorazione e cottura, rendono questi polimeri i principali responsabili di colore, sapore, odore e consistenza di una pietanza.

Amidi: esperimenti di gelatinizzazione e texture (teoria dei frattali in cucina)

Polimerizzazione: processi di sferificazione

#### **3. Conclusioni**

La cucina rappresenta per un chimico un luogo stimolante, ricco di spunti scientifici e aperto all'espressione sperimentale ma soprattutto offre la possibilità di trattare ed approfondire argomenti disciplinari certamente complessi ma estremamente affascinanti.

#### **Bibliografia**

[1] **G. Fares, A. Comandini**: "Florian Il mago dei profumi" Cult Editore, 2011.

[2] **P.W. Atkins**: "Molecole" Zanichelli Editore S.p.A, 199.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Determination of Trichloroethylene diffusion matrix in water and micellar solutions**

*Federico Rossi<sup>1</sup> [frossi@unisa.it](mailto:frossi@unisa.it), Raffaele Cucciniello<sup>1</sup>, Adriano Intiso<sup>1</sup>, Oriana Motta<sup>2</sup>, Nadia Marchettini<sup>3</sup>, Antonio Proto<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Department of Chemistry and Biology, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA), Italy*

<sup>2</sup> *Department of Human, Philosophical and Educational Science, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA), Italy*

<sup>3</sup> *Department of Earth, Environmental and Physical Sciences - DEEP Sciences, Università di Siena, Pian dei Mantellini 44, 53100 Siena, Italy*

## 1. Introduction

Trichloroethylene is one of the most diffuse DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) contaminant found in soils, in groundwater and in subsurface water reservoirs. Due to its chemico-physical properties (High density and low water solubility), the remediation of TCE from soils and aquifers presents several difficulties. One of the most used remediation technique is the surfactant/co-solvent enhanced extraction, where sodium dodecyl sulphate (SDS) micelles are employed in order to improve the extraction yield of the classic "pump and treat" (P&T) method [1].

The numerical simulations for understanding the fate of DNAPLs before and during the remediation procedure are based on advection-dispersion models, where the dispersion coefficients are a function of the molecular diffusivity of the DNAPL in water and of the mechanical dispersion due to the water flows [2]. Moreover, the accurate evaluation of the mass transfer coefficients associated with the dissolution of DNAPL pools and ganglia in the subsurface environment is also strongly dependent on the pollutants diffusion coefficients [3].

At best of our knowledge,  $D_{TCE}$  has never been determined experimentally, probably because TCE is only slightly soluble in water and its volatility makes difficult the preparation of stable standard solutions. Also, a scarce literature exists about the interactions of TCE with SDS monomers or micelles.

In this work we present a method based on the Taylor dispersion technique to determine  $D_{TCE}$  in a broad range of temperatures and, in principle, in any solvent. Moreover, we investigated the transport properties of TCE/SDS water solutions to find large and negative off-diagonal terms (cross-diffusion coefficients) in the multi-component diffusion matrix of the system.

## 2. Results

The Taylor dispersion technique (TDT) [4] is a fast and reliable method for measuring the diffusion coefficients of solutes in one- or multi-components solutions [5]. Though less precise respect to other techniques, the TDT presents several advantages like a simpler experimental apparatus (generally a HPLC), a small concentration difference between the sample and the solvent, the absence of a calibration procedure, etc. The TDT is based on the diffusive spreading of a pulse of solution injected into a laminarly flowing stream of the same mixture but with slightly different concentrations. A small volume of the perturbing solution is injected into the flowing eluent at the entrance of a long capillary tube. As it moves along the tube at a constant speed, the injected sample is deformed by the shear flow, the rate of which has a parabolic shape across the capillary, and by



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

radial diffusion. The drop spreads out into a shape that can be fitted by a combination of  $n$  Gaussian functions for an  $(n + 1)$ -component system ( $n$  solutes + 1 solvent). The eluted peak, sometimes called the Taylor peak, is monitored by a suitable detector such as a refractive index detector (RID). The diffusion coefficients are calculated from the parameters of the Gaussian functions that fit the eluted peak.

Figure 1 shows the dispersion peaks of TCE obtained for two different initial concentrations of the samples injected in a flowing solution of  $[TCE] = 1 \times 10^{-4}$  M in water at 25 °C. Solid lines represent the best fitting curves of the experimental data. The two peaks were fitted simultaneously and the integration yielded a value  $8.16 \pm 0.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Diffusion coefficients were determined for other temperatures in the interval 20 – 60 °C and for solutions containing SDS below and above the critical micelles concentration. In the latter case, large and negative cross-diffusion coefficients were found, for example at 25 °C  $D_{11} = 2.74 \times 10^{-6}$ ,  $D_{12} = -2.27 \times 10^{-6}$ ,  $D_{21} = -1.46 \times 10^{-6}$ ,  $D_{22} = 7.69 \times 10^{-6}$  in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

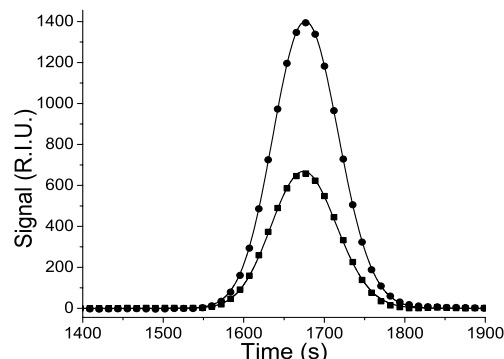


Fig. 3 – TCE Dispersion peaks in water

### 3. Conclusions

In this work we presented a fast and convenient method based on the Taylor dispersion technique, which allowed to measure for the first time  $D_{TCE}$  in a broad range of temperature and, if necessary, in any solvent. In principle, this method could be applied to all those chemicals, which present experimental difficulties, such as high volatility or low solubility in water. Our results are important to understand the solubility properties of the micellar solutions and also suggest that the inclusion of the Fickian cross-diffusion terms in dispersion models can be important to understand the fate of TCE during the remediation procedures.

### Bibliography

- [1] Hunt, J. R.; Sitar, N.; Udell, K. S. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: 1. Analysis of mechanisms. *Water Resour. Res.* **1988**, *24*, 1247–1258.
- [2] Schuille, F. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*; Lewis Publishers, 1988.
- [3] Lee, K. Y.; Chrysikopoulos, C. V. Dissolution of a well-defined trichloroethylene pool in saturated porous media: experimental results and model simulations. *Water Res.* **2002**, *36*, 3911–3918.
- [4] Rossi, F.; Vanag, V. K.; Tiezzi, E.; Epstein, I. R. Quaternary Cross-Diffusion in Water-in-Oil Microemulsions Loaded with a Component of the Belousov–Zhabotinsky Reaction. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8140–8146.
- [5] Rossi, F.; Vanag, V. K.; Epstein, I. R. Pentanary Cross-Diffusion in Water-in-Oil Microemulsions Loaded with Two Components of the Belousov-Zhabotinsky Reaction. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 2138–2145.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Mesoporous materials for controlled release of biocides**

*Maria Luisa Saladino [marialuisa.saladino@unipa.it](mailto:marialuisa.saladino@unipa.it), Paola Colomba, Vanessa Bertolino,  
Eugenio Caponetti*

*CGA-UniNetLab Università di Palermo Via F. Marini, 14, 90128 Palermo (Italy)  
Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Viale delle Scienze ed 17 90128 Palermo (Italy)*

#### **1. Introduction**

Biodeterioration represents one of the main causes of deterioration of monuments and works of art in humid environments. Microorganisms contribute significantly to the overall deterioration phenomena. Nanostructured materials that encapsulate a biocide lead to an increase in the lifetime of the conservation process with consequent cost savings.

The goal of this study is to design and investigate some functionalized systems for controlled release constituted by mesoporous silica and some commercial biocides.

#### **2. Report**

Mesoporous silica MCM-41 was prepared in alkaline environment from tetraethoxysilane as Si source and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template.[1]

Amino groups were successfully grafted onto the pore surface with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) in order to create favourable surface-drug interactions.

The encapsulation of some commercial biocides was performed adding the mesoporous materials in a biocides aqueous solution.

The characterization of the obtained materials was performed by X-ray diffraction and <sup>29</sup>Si Cross Polarization–Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy. The release of the biocides in water was investigated by using the UV-Visible Spectroscopy.

Results showed that ordered mesoporous structure is preserved after the functionalization and that the biocides do not affect the hexagonal structures and the pore size. The NMR investigation indicated the formation of covalent bond between the amino group and the silica after functionalization.

Results demonstrated that the release of the biocides depends on the functionalization. These results show a promising suitably strategy for the controlled release of drugs like the cisplatin derivatives in therapeutic applications.

#### **References**

[1] **M.L. Saladino, E. Krалеva, S. Todorova, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti**, “Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of mesoporous Mn-MCM-41 materials”*Journal of Alloy and Compounds*, 509, 8798- 8803, 2011.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Identification of potential environmentally hazardous pharmaceuticals by QSAR modeling**

*Alessandro Sangion*<sup>1</sup> [a.sangion@hotmail.it](mailto:a.sangion@hotmail.it), *Stefano Cassani*<sup>1</sup>, *Ester Papa*<sup>1,2</sup>, *Paola Gramatica*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*University of Insubria, via J.H.Dunant 3, 21100 Varese (Italy)*

<sup>2</sup>*ITODYS, Université Paris Diderot, 75013, Paris*

### **1. Introduction**

In the last decades the improvement of welfare and lifestyle, the aging of human population and the increased request for food have led to a steady increase in the use of human and veterinary pharmaceuticals [1]. Due to this extensive and widespread use of these chemicals, many parent compounds and metabolites are excreted into waste waters or directly in the environment entering in aquatic and terrestrial ecosystems and being ubiquitous present. Since pharmaceuticals compounds are specially designed to be biologically active, once in the environment, they can interact with flora and fauna expressing their activity on the wildlife. Even if a lot is known about pharmaceuticals' human toxicity, there is a lack of knowledge about their environmental fate, potential environmental hazard and ecotoxicology. For these reasons pharmaceuticals are considered emerging environmental contaminants so that European regulatory agency on pharmaceuticals, EMEA (European Medicines Evaluation Agency), published, in 2006, a guideline for the environmental risk assessment of human pharmaceuticals [2] that shall accompany the application for marketing authorisation.

As part of hazard assessment we propose the characterization of the intrinsic hazard potential of pharmaceuticals screening them for their potential persistence in the environment, bioaccumulation and toxicity to fish (i.e. PBT behaviour), also taking into account information on potential for biotransformation.

Then several *ad hoc* QSAR and QAAR (Quantitative Activity-Activity Relationships) models for the prediction of ecotoxicity for species representatives of different aquatic trophic levels, were developed and a Principal Component Analysis (PCA) was performed to combine the prediction of different models.

### **2. Report**

More than 400 pharmaceuticals were screened for their potential PBT behavior, and potential for biotransformation, and modeled for their acute toxicity in *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna*, *Oncorhynchus mykiss* and *Pimephals promelas*. The screenings were performed by applying the Insubria PBT Index [3], and the Biotransformation model by Papa et al. [4], which are both implemented in the software QSARINS [5-6]. Ecotoxicological data were collected from literature, and from online databases (ECOTOX, ROCHE and NOAA [8-10]); a careful data filtering and curation phase was carried out to compose consistent datasets for each species. All the QSAR and QAAR models were developed and validated in the software QSARINS.

#### *2.1 PBT and Biotransformation screening*

Screening for persistence, bioaccumulation and toxicity and for biotransformation potential revealed that less than 10% of pharmaceuticals analyzed shows PBT properties, and are also slowly biotransformed. . However, for this 10% of prioritized of pharmaceuticals there is the possibility, once entered into the environment, to persist and become ubiquitous.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### 2.2 QSAR and QAAR modeling

We obtained a QSAR for *Pseudokirchneriella subcapitata* grow rate inhibition at 72h and two models for each species of fish; all models are stable, robust ( $R^2 > 0.75$  and  $Q^2_{loo} > 0.70$ ), externally validated and *predictive* also when they are applied to generate predictions on different splitting schemes.

Interspecies correlation models between *Daphnia* and both fish species and between *P. promelas* and *O. mykiss* are stable, robust and validated ( $R^2 > 0.75$  and  $Q^2_{loo} > 0.70$ ) and can be used to extrapolate acute toxicity from and to different trophic levels.

Finally, the Principal Component Analysis (PCA) was applied to combine predictions by the different models, and to screen the most environmentally hazardous pharmaceuticals according to their toxicological profile in the different organisms.

### 3. Conclusions

Concluding, the potential environmental hazard, intrinsic in the chemical structure, of a large number of pharmaceuticals was studied assessing their potential PBT behaviour and toxicities to aquatic organisms. Based on these results, a priority list containing the potentially most hazardous drugs was finally proposed.

The identification of the structural features mainly associated with the potential PBT behaviour of the prioritized pharmaceuticals is particularly relevant to perform the *rational design of new, environmentally safer, pharmaceuticals*. Additionally the priority list can be used to refine procedures of input prevention and control at consumer level.

### References

- [1] **K.E. Arnold, A.R. Brown, G.T. Ankley, J.P. Sumpter**: Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 369,20130569, 2014
- [2] **[EMA] European Medicines Agency**. Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. EMEA/CHMP/SWP/4447/00 corr 1, 2006.
- [3] **E. Papa, P. Gramatica**: QSPR as a support for the EU REACH regulation and rational design of environmentally safer chemicals: PBT identification from molecular structure. *Green Chem* 12,836-843, 2010
- [4] **E. Papa, L. van der Wal, J. Arnot, P. Gramatica**: Metabolic biotransformation half-lives in fish: QSAR modelling and consensus analysis. *STOTEN* 470-471,1040-1046, 2014.
- [5] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich**: QSARINS: A New Software for the Development, Analysis, and Validation of QSAR MLR Models. *J Comput Chem* 34, 2121-2132, 2013.
- [6] **P. Gramatica, S. Cassani, N. Chirico**: QSARINS-Chem: Insubria Datasets and New QSAR/QSPR Models for Environmental Pollutants in QSARINS. *J Comput Chem* 35,1036-1044, 2014.
- [7] **C.W. Yap**: PaDEL-Descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints. *J. Comput. Chem.* 32,1466-1474, 2011.
- [8] **US EPA. U.S. Environmental Protection Agency**, *ECOTOX Database, Release 4.0*. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/> Accessed 19 November 2014
- [9] **Roche**. Safety Data Sheets. <http://www.roche.com>. Accessed 19 November 2014
- [10] **[NOAA] National oceanic and atmospheric administration**: Pharmaceuticals in the environment. <http://products.coastalscience.noaa.gov/peiar/search.aspx>, 2006. (Accessed 19 November 2014)



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Interspecies QAAR for pharmaceuticals**

*Alessandro Sangion*<sup>1</sup> [a.sangion@hotmail.it](mailto:a.sangion@hotmail.it), *Stefano Cassani*<sup>1</sup>, *Paola Gramatica*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> DiSTA, University of Insubria, Varese (Italy)

#### **1. Introduction**

Due to their extensive and progressive use in human and veterinary medicine, pharmaceuticals have been reported to be ubiquitously in surface and waste waters and are widely considered emerging environmental contaminants. Moreover, pharmaceuticals are specifically designed to be biologically active and their presence in the environment may be cause of serious concern for the wildlife. Even though a lot is known about pharmaceuticals' human toxicity, there is a lack of knowledge about their potential environmental hazard and ecotoxicology. In-silico approaches, like those based on quantitative structure–activity relationships (QSARs), are valuable tools able to maximize the information contained in existing experimental data; in particular, quantitative activity-activity relationships (QAARs) allows to find out the interspecies correlations and to predict missing information extrapolating from one species to another.

#### **2. Report**

In this study we present different interspecies toxicity models between *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*, between *Daphnia magna* and *Oncorhynchus mykiss* and between the two species of fish *Pimephales promelas* and *Oncorhynchus mykiss*, for the prediction of acute toxicity of many pharmaceuticals chemicals. In addition to the pure correlation QAARs, we also propose models based on species response and a selected molecular descriptor by the all-subset procedure included in QSARINS software[1], starting from a matrix of hundreds calculated 0D-2D descriptors by PaDEL-Descriptor software[2]. All models presented are stable, robust and validated ( $R^2 > 0.75$  and  $Q^2_{loo} > 0.70$ ) and can be used to extrapolate acute toxicity from and to different trophic levels. Particular attention was given to the structural applicability domain (AD) of the proposed models. We also analyzed the different correlations between the species, highlighting which ones were more correlated and which descriptors have more influence on them. Finally we applied the developed models to predict acute toxicity where data, for at least a species, were present and we compared the predictions derived from different models for the same chemical in order to propose consensus models to extrapolate information from crustacean to fish level.

#### **3. Conclusions**

Concluding the QAAR models developed allow to extrapolate information from different trophic levels predicting the missing information and highlighting the environmentally most hazardous pharmaceuticals.

#### **References**

- [1] **P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich**: QSARINS: A New Software for the Development, Analysis, and Validation of QSAR MLR Models. *J Comput Chem* 34, 2121-2132, 2013.
- [2] **C.W. Yap**: PaDEL-Descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints. *J. Comput. Chem.* 32, 1466-1474, 2011.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Pharmaceutical Ecotoxicity: Data Curation and QSAR Modeling**

*Alessandro Sangion*<sup>1</sup> [a.sangion@hotmail.it](mailto:a.sangion@hotmail.it), *Stefano Cassani*<sup>1</sup>, *Paola Gramatica*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> DiSTA, University of Insubria, Varese (Italy)

#### **1. Introduction**

In the last years pharmaceuticals have become a class of potential emerging pollutants since they are increasingly present in waste and surface water, soil and air. However, there is lack of (eco)toxicological data, available in literature and different databases. *In silico* approaches, like those based on QSARs, are valuable tools to maximize the information contained in existing experimental data and to predict missing information, filling the data gap. Online databases like ECOTOX [1] together with literature datasets were checked, looking for consistent (eco)toxicological data on a set of more than 400 pharmaceuticals. In addition to good quality data, we found thousands of values for unspecified species, effect or test condition, often with a wide range of experimental responses for the same chemical.

#### **2. Report**

Toxicity was modeled by multiple linear regression (MLR) and the Genetic Algorithm was used to select the relevant molecular descriptors by the MLR-Ordinary Least Squares (OLS) method by using our software QSARINS (QSAR-Insubria). [2] Best models were validated for their robustness in cross validation and external validation. Principal Component Analysis (PCA) was applied to verify the toxicity trend.

In this poster we present how to prepare consistent datasets with a clearly defined end-point, according to the first OECD principle for QSAR modeling, after a data curation procedure. Then, we used these refined datasets to develop QSARs for different species representatives at different trophic levels (algae, *Daphnia* and fish), of aquatic ecosystem, in order to define the potential aquatic toxicological profile of pharmaceuticals. We obtained QSAR models stable, robust ( $R^2 > 0.75$  and  $Q^2_{loo} > 0.70$ ), externally validation ( $Q^2_{ext} > 0.70$ ) demonstrated the high predictive ability of the models. Finally, predictions by different models were combined by PCA to screen the studied pharmaceuticals, highlighting the toxicity trend.

#### **3. Conclusions**

QSAR models and chemometric explorative analysis allow the identification of the most environmentally hazardous pharmaceuticals, which should be prioritized for experimental tests.

#### **References**

- [1] US-EPA, ECOTOX Database. Available at: <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- [2] P. Gramatica, N. Chirico, E. Papa, S. Cassani, S. Kovarich: QSARINS: A New Software for the Development, Analysis, and Validation of QSAR MLR Models. J Comput Chem 34, 2121-2132, 2013.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **Caratterizzazione chimica dell'aerosol marino polare in estate (Mare Glaciale Artico, campagne oceanografiche AREX 2011-2012)**

*G. Sangiorgi<sup>1</sup> [giorgia.sangiorgi@unimib.it](mailto:giorgia.sangiorgi@unimib.it), M.G. Perrone<sup>1</sup>, L. Ferrero<sup>1</sup>, G. Rovelli<sup>1</sup>, F. Marazzi<sup>1</sup>, A. Molinelli<sup>1</sup>, M. Casati<sup>1</sup>, L. D'Angelo<sup>1</sup>, C. Rizzi<sup>1</sup>, E. Bolzacchini<sup>1</sup>, S. Becagli<sup>2</sup>, R. Traversi<sup>2</sup>, R. Udisti<sup>2</sup>, W. Walczowski<sup>3</sup>, T. Zielinski<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano – Bicocca, 20126, Milano*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, 50019, Sesto Fiorentino, Firenze*

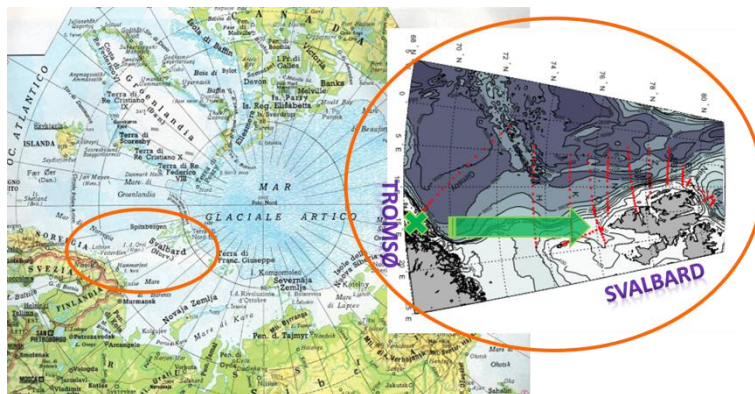
<sup>3</sup>*Istituto di Oceanologia, Accademia Polacca delle Scienze, 81-712 Sopot, Polonia*

## **1. Introduzione**

La regione artica è un'area molto sensibile a fenomeni quali il cambiamento climatico globale e i processi di trasporto, deposizione e accumulo degli inquinanti atmosferici. La composizione chimica della troposfera artica è fortemente influenzata dai movimenti delle masse d'aria su grande scala, per cui gli inquinanti atmosferici riescono ad essere trasportati fin qui anche da zone lontane delle medie latitudini di Europa, Asia e nord America (long-range transport).[1] Tuttavia, ancora pochi sono i dati sperimentali ad oggi disponibili per poter descrivere questo processo e comprendere l'origine delle specie chimiche che compongono la troposfera artica, soprattutto per quanto riguarda il particolato atmosferico.

## **2. Campionamento e analisi**

Per chiarire questo aspetto sono state organizzate e realizzate due campagne di campionamento del particolato totale sospeso (Total Suspended Particles, TSP) durante le estati 2011 e 2012 (20 giugno – 12 agosto) a bordo del veliero oceanografico OCEANIA (Istituto di Oceanologia, Accademia Polacca di Scienze), accoppiando alle attività oceanografiche la raccolta di campioni di TSP. Durante le due campagne il veliero, alimentato quasi esclusivamente dal vento, ha seguito lo stesso percorso attraverso il Mare Glaciale Artico, partendo da Tromsø (Norvegia) e arrivando fino alle Isole Svalbard, al largo delle quali ha effettuato transetti longitudinali (Fig. 1). La durata del campionamento è stata di 48 ore (2011; n=24) e 72 ore (2012; n=14) per ciascun campione.



**Fig. 1** – Percorso del veliero oceanografico OCEANIA attraverso il Mare Glaciale Artico

I campioni di TSP raccolti sono stati estratti e analizzati per determinare diverse specie chimiche:  
a. Organic Carbon (OC) ed Elemental Carbon (EC) mediante trasmittanza termo-ottica,



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

- b. ioni inorganici solubili in acqua mediante cromatografia ionica,
- c. composti organici in traccia: Idrocarburi Policiclici Aromatici da 3 a 6 anelli aromatici (IPA) e alcani lineari da 20 a 32 atomi di carbonio mediante gas-cromatografia associata alla spettrometria di massa; ammine alifatiche a catena corta e acidi dicarbossilici a catena corta mediante cromatografia ionica.

Gli IPA derivano da processi di combustione e sono quindi principalmente di origine antropica, gli alcani sono emessi da sorgenti sia antropiche che naturali, le ammine sono prevalentemente prodotte da organismi marini (come il fitoplancton), gli ioni e gli acidi dicarbossilici derivano sia da emissioni primarie che da processi di formazione secondaria.

### **3. Risultati e conclusioni**

La concentrazione media del TSP durante le due campagne estive è stata di  $5.5 \pm 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , in linea con i bassi livelli di particolato sospeso misurati in aree polari remote. Come atteso, il contributo principale al TSP è stato quello derivante dal sale marino, che rappresenta in media il  $72 \pm 6\%$  degli analiti misurati ( $3.3 \pm 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Il totale degli ioni (in media  $3.7 \pm 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) spiega l' $83 \pm 3\%$  delle specie determinate e il restante  $17 \pm 3\%$  è stato attribuito all'OC (in media  $0.7 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre l'EC è quasi sempre inferiore al detection limit ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La maggior parte dell'OC resta ancora indeterminato, poiché le specie organiche analizzate nel TSP raccolto rendono conto solo del 5% dell'OC (acidi dicarbossilici ~4% dell'OC, ammine ~1%, alcani lineari ~0.1% e IPA <0.01%).

Come atteso, quindi, in area marina remota la sorgente marina è la principale sorgente di particolato, emettendo non solo ioni, ma anche ammine e acidi carbossilici come componenti sia primari sia secondari del TSP. Oltre a questi, però, sono stati misurati anche IPA e alcani le cui emissioni derivano principalmente da processi di combustione di origine sia antropica che naturale (ad esempio, gli incendi) localizzati essenzialmente su zone continentali o costiere. Questi composti sono quindi stati trasportati in area polare con fenomeni di long-range transport, come testimoniato anche dall'analisi delle back trajectories, che mostra come le masse d'aria, durante le campagne di misura, avevano origine non solo locale (Isole Svalbard e area marina adiacente), ma derivavano anche da aree più lontane, come le zone più settentrionali di Europa e America. Inoltre, va considerato che anche il traffico navale lungo la rotta del veliero può aver rappresentato un'importante sorgente di particolato antropico in alcuni momenti della campagna di misura, soprattutto per i campioni raccolti vicino alla costa.

### **Bibliografia**

[1] C.J. Halsall, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B.N. Billeck, L. Lockhart, F. Ya. Rovinsky, E. Ya. Kononov, B. Pastukhov: "Spatial and Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic Atmosphere", Environ. Sci. Technol., 31(12), 3593-3599, 1997.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **UV degradation of organic pollutants in water**

*Michela Saracino*<sup>1,2</sup> [michela.saracino@isof.cnr.it](mailto:michela.saracino@isof.cnr.it), *Silvia Montanari*<sup>1,2</sup>, *Massimo L. Capobianco*<sup>1</sup>,  
*M. Luisa Navacchia*<sup>1</sup>, *Alberto Zanelli*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF) e Proambiente s.c.r.l., 101, via P. Gobetti, 40129 Bologna, Italy*

<sup>2</sup> *Università di Bologna, Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", 4, Viale del Risorgimento, 40134 Bologna, Italy*

#### **1. Introduction**

The Directive 2013/39/EU sets a “watch list” of emerging contaminants to be monitored in surface waters. At the present, the list contains diclofenac, 17-beta-estradiolo and 17-alpha-ethinylestradiol, but no environmental quality standards has been suggested for these compounds. The emerging organic contaminants (EOC) have been defined as compounds that have no regulatory standard because only recently begun to be detected and quantified in the environment. These contaminants are often recalcitrant to the conventional wastewater treatment processes, so they are released in the environment where they produce multi-component mixtures whose ecotoxicity is probably higher than the single compound itself.<sup>1</sup> The employment of new technologies for water purification, such as advanced oxidation processes (AOPs), would provide a complete decomposition of biorecalcitrant compounds to preventing them from persisting in the environment. Among AOPs, UV and ultrasounds based technologies are very promising in the decomposition of organic pollutants in aqueous solution. In 2007, Kidak investigated the effect of ultrasonic cavitation on the decomposition of phenol, demonstrating that the combination of UV-irradiation and ultrasounds provides considerable degrees of degradation.<sup>2</sup>

#### **2. Report**

The previous work developed in our laboratory focused on a UV-TiO<sub>2</sub> degradation, performed in a Rayonet photochemical reactor, of a mixture of five EOC: benzophenone-3 (BP3), benzophenone-4 (BP4), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCF) and triton X-100 (TRX). These pollutants are some of the most frequently detected in water, they contain chemical groups of different nature, showing different water affinities. A complete mineralization was achieved after 4 hours of photocatalytic treatment.<sup>3</sup>

The aims of the present work are to scale-up the photocatalytic process and speed up the degradation of the 5 EOC by combining UV irradiation and ultrasounds.

The efficiency of the degradation treatments has been determined by following the disappearance of the parent molecules by HPLC and measuring the Total Organic Carbon (TOC) to assess the degree of mineralization.

##### *2.1 Scale-up of the photocatalytic process*

A prototype consisting of a tank (10 ÷ 25 L), a recycling pump (0.36 m<sup>3</sup>/h) and four UV lamps (~254 nm, 36 W each) is under development at CNR-ISOF. The prototype has been designed to test photocatalysts supported on substrates with different shapes.

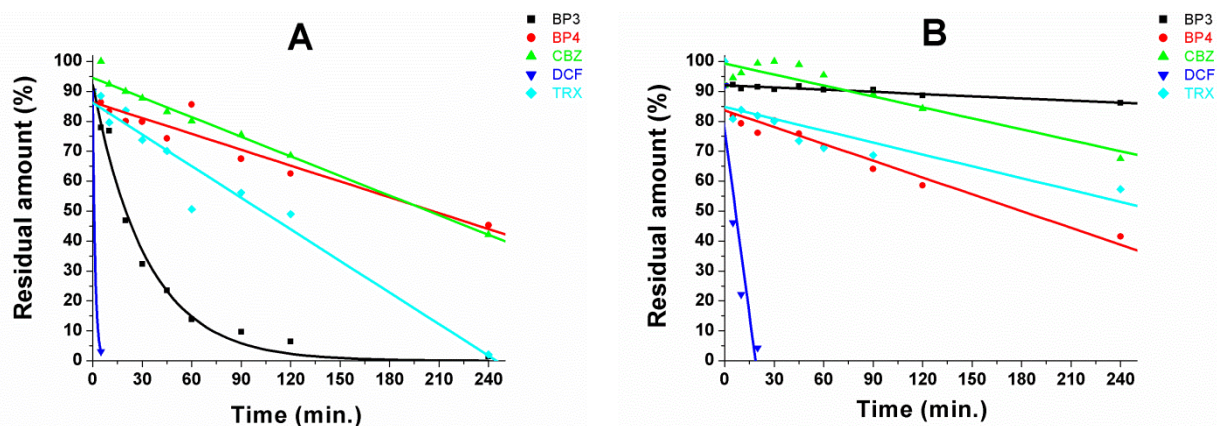
##### *2.2 UV - ultrasounds combined process*

A ultrasounds source (Elmasonic P30H) has been equipped by two UV lamps (~254 nm, 9 W each), an air blower and a cooler. Two frequencies, 37 and 80 kHz, are available and power can be supplied in the ranges 30 ÷ 100 W and 36 ÷ 120 W, respectively. A dispersed photocatalyst could be added.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – A) UV (144 W) treatment of contaminated water (10 L) with 0.25 m<sup>2</sup> Pureti photocatalyst; B) UV (9 W) treatment with ultrasounds (37 kHz, 30 W) of contaminated water (1 L).

Figure 1-A shows the residual amount of the five contaminants treated in the prototype, if compared to the residual amounts obtained in the previous lab-scale UVC-TiO<sub>2</sub> process,<sup>3</sup> DCF disappears in the same time, but BP3 and TRX need double time. In the prototype, BP4 and CBZ residual amounts after 4 hours are about 60%, whereas in the lab-scale test were rather completely decomposed after 2 hours. However, the electrical energy consumed per gram of contamination removed, that is the sum of the masses removed for each contaminant, is 3.1 kWh/g for the prototype against 21 kWh/g in the lab-scale experiment, demonstrating an increase of energy efficiency after the scale-up.

Regarding the treatments with ultrasounds, the degradation rate of the contaminants is faster by using the coupled system UV and ultrasounds than by using ultrasounds or UV alone. Figure 1-B reports the results of the coupled technique. However, the electric energy consumed per gram of contamination removed results about 17 kWh/g indicating that a better balance between the power of UV and ultrasounds is required.

### 3. Conclusion

In conclusion, the prototype allows to decrease the energy consumption per unit of mass decomposed, but degradation rates need to be improved. New photocatalysts are under development in our laboratory to accelerate the kinetics.

About ultrasounds, test with different ultrasounds frequencies and UV/ultrasounds power ratio are in progress to find out the best parameters to reach more efficient degradations. Studies on the combination of UV, US and photocatalysts are also in progress.

### References

- [1] T. Backhaus, M. Karlsson: "Screening level mixture risk assessment of pharmaceuticals in STP effluents", *Water Res.*, 49, 157-165, 2014.
- [2] R. Kidak, N. H. Ince: "Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol", *J. Hazard. Mater.*, 146 (3), 630-635, 2007.
- [3] M. Saracino, F. Bezzi, C. Mingazzini, M. L. Capobianco, M. L. Navacchia, A. Zanelli: "Immobilized TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic mineralization of emerging pollutants" atti del XXV Congresso della Società Chimica Italiana, Arcavacata di Rende (CS), Italia, 7-12 settembre 2014, poster FAR-P41, pag. 141.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Multiplexed chemiluminescence lateral flow immunoassay biosensor for the simultaneous detection of ovalbumin and collagen in paint samples**

*Giorgia Sciutto<sup>1</sup> [giorgia.sciutto2@unibo.it](mailto:giorgia.sciutto2@unibo.it), Martina Zangheri<sup>2</sup>, Fabio Di Nardo<sup>3</sup>, Laura Anfossi<sup>3</sup>, S. Prati<sup>1</sup>, M. Mirasoli<sup>2</sup>, M. Guardigli<sup>2</sup>, Claudio Baggiani<sup>3</sup>, R. Mazzeo<sup>1</sup>, A. Roda<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory (M2ADL), University of Bologna - Ravenna Campus, Via Guaccimanni 42, I-48100 Ravenna, Italy*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, University of Bologna, Via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy*

<sup>3</sup> *Department of Analytical Chemistry, University of Torino, Via P. Giuria, 5, 10125 Torino, Italy*

### **1. Introduction**

The development of accurate and user-friendly devices for “point-of-care” (POC) analysis is one of the most challenging objective in the diagnostics for cultural heritage. Indeed, the on-site prompt identification of paint materials and the diagnosis of their state of conservation are of outmost importance for addressing urgent restoration issues, selecting proper conservation strategies and monitoring restoration activities.

### **2. Discussion**

Initially research efforts have been focused on the set up of a portable analytical device for the single identification of ovalbumin in historical samples. On this basis, the present research work was dedicated to the development of a new biosensor based on a Chemiluminescence Lateral Flow Immuno-Assay (CL-LFIA) coupled with a portable ultrasensitive CCD-based “contact” imaging device [1] for the simultaneous detection of two different proteins in artistic samples.

In particular, a multiplex CL-LFIA is presented in which two immunoassays are simultaneously performed on the same strip for detecting ovalbumin and collagen. The assay involved a simple extraction of the analytes from paint samples followed by their detection by a multiplex competitive immunoassay with chemiluminescent (CL) detection employing ready-to-use analytical cartridges.

### **3. Conclusion**

The device for the single identification of ovalbumin in painting materials already proved suitable for detection of the protein in samples obtained from fresh, artificially aged and historical samples. Preliminary evaluation of the CL-LFIA were successfully performed on paint reconstructions.

The analysis is fast (overall analysis time is less than one hour) and requires very small painting samples (i.e., one milligram or less). Moreover, thanks to the use of ready-to-use analytical cartridges and a portable CL detection instrument, analyses could be performed - even directly by restorers - in different working contexts, from research centres to conservation and restoration laboratories or even on site, where the samples are collected. This will enable a point-of-need approach, thus reducing response time and cost of analysis.

### **References**

[1] M. Mirasoli, A. Buragina, L.S. Dolci, P. Simoni, L. Anfossi, G. Giraudi, A. Roda, *Biosens Bioelectron* 32 (2012) 283– 287



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Assessing risks of nano-enabled products used in restoration of works of art**

*Elena Semenzin<sup>1</sup> [semenzin@unive.it](mailto:semenzin@unive.it), Chengfang Pang<sup>1</sup>, Andrea Brunelli<sup>1</sup>, Danail Hristozov<sup>1</sup>,  
Teresa Balbi<sup>2</sup>, Laura Canesi<sup>2</sup>, David Chelazzi<sup>3</sup>, Antonio Marcomini<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Dept. Environmental Sciences, Informatics and Statistics - University Ca' Foscari of Venice,  
Venice, Italy*

<sup>2</sup>*Dept. Biology, University of Genoa, Genoa, Italy*

<sup>3</sup>*Dept. Chemistry Ugo Schiff and CSGI Consortium, University of Florence, Italy*

### **1. Introduzione/Introduction**

The development of advanced technologies for artworks preservation has provided conservators with new nanoparticle formulations that represent novel scientific solutions to several issues in restoration and conservation [1]. However, the potential human health and environmental impacts that may potentially emerge from these new materials and/or techniques are still unknown [2].

To address these issues, the FP7 Project NANOFORART (Nano-materials for the conservation and preservation of movable and immovable artworks) has developed some products based on advanced materials with low environmental impacts. Those include nanoparticle dispersions, micellar solutions, microemulsions and chemical gels used for the consolidation, pH control and cleaning of works of art.

### **2. Relazione/Report**

We assessed the environmental impacts of a set of nanoparticle dispersions (i.e. four formulations of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in 1-propanol, 2-propanol, ethanol, and two formulations of CaCO<sub>3</sub> nanoparticle dispersed in water and in a 2-propanol/water mixture, respectively), along their life-cycle by performing a screening risk assessment. Exposure to both humans and the environment was evaluated by estimating the potential release of the nanoparticles in the manufacturing, preparation, application and post-application stages in order to identify relevant exposure scenarios. Health and environmental hazards were evaluated by self-classifying the investigated formulations according to the "Guidance on the Application of the CLP Criteria" provided by the European Chemicals Agency (ECHA) [3]. This work was supported by tests on nanoparticle dispersions performed according to Human Skin Equivalent Models (HSEM) [4].

The results revealed that no relevant exposure and effect are expected for the environmental compartments. For human health, although the self-classification highlighted potential health hazards for some of the proposed dispersions, it was found that the main route of exposure, represented by dermal contact, could lead to adverse toxicological effects only for one system at the highest tested concentration (representative of real application conditions). All the other systems resulted as not irritant for human skin at concentrations representative of real application conditions. However, the use of common personal protective equipment (i.e. gloves, glasses) and prevention measures (i.e. ventilated room), is always recommended in order assure appropriate workers protection.

### **3. Conclusioni/Conclusions**

This is one of the first studies addressing environmental impacts of nano-enabled products that can be employed for cultural heritage applications as substitutes of the pure organic solvents and other chemicals with recognized toxicity and environmental impact. The work performed in the NANOFORART project will be further developed and expanded in the frame of the EU Horizon 2020 NANORESTART project in which the sustainability of nanomaterials used for restoration and



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

conservation of contemporary art will be assessed according to environmental, economic, social and technical aspects.

**Bibliografia**

[1] **P. Baglioni, D. Chelazzi**: “Nanoscience for the conservation of works of art”, 49-76, RSC Publishing, London, 2013.

[2] **D. Hristozov D., S. Gottardo, A. Critto, A. Marcomini**: “Risk assessment of engineered nanomaterials: a review of available data and approaches from a regulatory perspective”, *Nanotoxicol*, 6, 880–898, 2012.

[3] **ECHA – European Chemicals Agency**: “Guidance on the Application of the CLP Criteria. Guidance to Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures”. Version 2. April 2012.

[4] **OECD/OCDE**: “Guideline 439 - In Vitro Skin Irritation: Reconstructed Human Epidermis Test Method”, 2010.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **A new approach for the recovery of organic dyes used in tapestries**

*Ilaria Serafini, [ilaria.serafini@uniroma1.it](mailto:ilaria.serafini@uniroma1.it), Marcella Guiso, Armandodoriano Bianco*

*Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro 5, 00185, Roma, Italy*

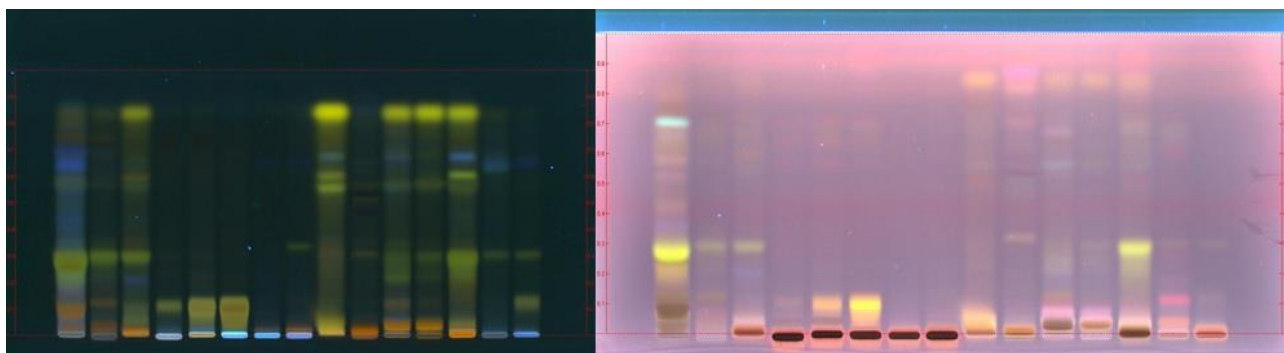
#### **1. Introduction**

In many tapestries it is worth noting that there is a widespread state of deterioration of the dyes used in the dyeing of yarn, especially for the colours yellow, red and purple. The back of the tapestries (the "verso") apparently is not subject to decay. In this part this phenomenon is apparently not active or in an initial step. The degradation of the colour of the fibers visible on the right of the tapestry may be due to the total destruction of the dye molecules, due to photodegradation mechanisms. It may have occurred mechanical alterations of the surface of the yarn. If it considers the madder root, it contains a large number of compounds characterized by an anthraquinone structure, which give to the yarn the red hue and other types of molecules [1], present in the matrix, are probably fixed on the yarn. These substances may be involved in the aging process and their participation in the processes of degradation or function is currently under investigation. The aim of this work is to develop a methodology for the identification of dye molecules through HPTLC,  $^1\text{H-NMR}$ , ESI-MS and ESI-MS/MS experiments.

#### **2. Relation**

##### *2.1 Chromatographic separation*

Madder extract has been obtained in the same condition of dye bath [2], described in literature. Then, the extract was separated through a "acid" silica gel column. The chromatographic separation of extract was performed using this treated silica gel (ratio 1:24, w/w), deactivated with 10% of deionized water. The eluents used have been  $\text{CHCl}_3$ : MeOH, starting from 9:1 ratio and increasing progressively MeOH content up to 1:1 ratio. The fractions obtained were analyzed by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and ESI-MS



**Fig. 1** – HPTLC plate of some fractions extracted, seen in different fluorescences.

##### *2.2 Analyses and identification*

Firstly, this extract has been studied through LC and both  $^1\text{H-NMR}$ . Fractions obtained were compared with extracts from modern textiles, dyed according to original recipes. This comparison has been carried out through HPTLC (fig.1), which highlights the most important compounds, present in all these samples. These samples have been then analysed with TLC and ESI-MS, ESI-MS<sup>n</sup>.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

These samples, focused during HPTLC and TLC analyses, were solubilized in a 1:1 mixture of acetonitrile and 0.3% formic acid in water and then analysed in ESI-MS and ESI-MS<sup>n</sup> (fig.2-3). This way has allowed the drawing of a structural profile of the compounds.

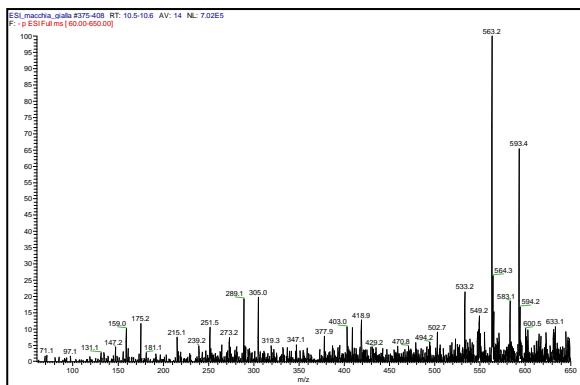


Fig.2: ESI-MS spectrum of a fraction, from a yellow band in TLC

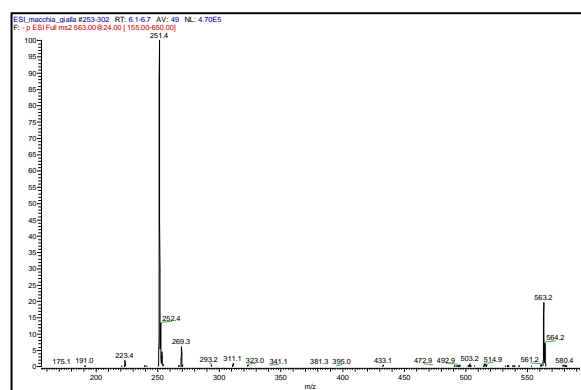


Fig.3: MS/MS experiment, performed on the peak at 563 m/z.

### 3. Conclusions

In order to improve the number of information obtained by the historical textiles, it will be investigated and employed new techniques for a soft extraction of the dye from aged fibers [3], [4]. Furthermore, to have a data set to refer to, the separation columns and subsequent NMR analysis, ESI-MS and ESI-MSMS have been very useful. This allows to identify, in addition to the already known purpurin and alizarin, some of the many other compounds present in the madder's root, extracted during the dye processes and probably fixed on fiber. This phenomenon will be clarify in order to understand the importance of these compounds in the degradation processes. As a further development, the study of the mechanisms and modes of degradation of the colouring substances and textile fibers will be approached, in order to design new ways of restoration of tapestries and other textile works.

### References

- [1] **G. C. H. Derksen, H.A.G. Niederländer, T.A. Van Beek**: "Analysis of anthraquinones in *Rubia tinctorum* L. by liquid chromatography coupled with diode-array UV and mass spectrometric detection", *Journal of Chromatography*, 978, 119–127, 2002.
- [2] **Dominique Cardon**, *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*, Archetype Publications Ltd, London., 2007.
- [3] **J. Nilsson, F. Vilaplana, F. S. Karlsson, J. Bjurman, T. Iversen**, "The Validation of Artificial Ageing Methods for Silk Textiles Using Markers for Chemical and Physical Properties of Seventeenth-Century Silk", *Studies in Conservation*, 55, 55-65, 2010.
- [4] **L. Valianou, I. Karapanagiotis, Y. Chryssoulakis Y.**, "Comparison of extraction methods for the analysis of natural dyes in historical textiles by high-performance liquid chromatography", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2175–2189, 2009.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **La qualità dell'aria indoor in Italia: nuovi orientamenti e linee guida**

*Gaetano Settimo [settimo@iss.it](mailto:settimo@iss.it)*

*Reparto Igiene dell'Aria-Istituto Superiore di Sanità, Roma*

### **1. Introduzione**

Diversi studi hanno evidenziato il ruolo e il grado di influenza delle sorgenti interne sulla qualità dell'aria indoor [1, 2, 3, 4]. La Commissione Europea (UE), a conclusione dell'Anno Europeo dell'Aria, nel documento *Cleaner Air for All*, ha sostenuto come: *è vero che sono stati moltiplicati gli sforzi e le azioni, ma tutte queste iniziative messe insieme, non fanno una politica integrata e globale in materia di qualità dell'aria interna.*

In Italia, non esiste un riferimento normativo. L'accordo siglato tra Ministero della Salute, Regioni e Province autonome, concernente: "Linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati" (Accordo 27 settembre 2001) è ancora lontano dal fornire, indicazioni su tempi, procedure da utilizzare, valori guida, o standard da adottare, ecc.. A Livello di rapporti internazionali, di particolare interesse risulta l'adesione e la collaborazione, da parte del nostro Paese, alle iniziative che riguardano le grandi sfide sui temi dell'Ambiente e della salute, come la sottoscrizione della *Dichiarazione di Parma su Ambiente e Salute* del 2010, o del *Piano di Azione Europeo per l'Ambiente e la Salute dei Bambini (CEHAPE)*.

### **2. Relazione**

Diverse Organizzazioni Internazionali e singoli Stati in Europa, hanno nel tempo emanato una cospicua quantità di studi, norme e regolamenti in tal senso. In particolare, le principali strategie adottate hanno portato ad interventi in diversi settori in maniera più efficace e vasta rispetto al passato, mediante azioni che possono così riassumersi:

- ✓ Definizione e imposizione di valori guida/limiti alle concentrazioni di inquinanti atmosferici su selezionati inquinanti (OMS, ed altre istituzioni di vari Paesi europei).
- ✓ Emanazione d'indicazioni di carattere igienico-sanitario per prevenire l'esposizione della popolazione.
- ✓ Messa a punto di metodologie di rilevamento dell'aria indoor (ISO 16000).
- ✓ Impostazione e pianificazione di attività di monitoraggio dell'aria indoor obbligatorie.
- ✓ Indicazione delle metodologie per la caratterizzazione emissiva dei materiali (*European Collaborative Action* (ECA): n° 27 e n° 29).
- ✓ Valutazione e studio preventivo del possibile impatto sull'ambiente indoor dei materiali utilizzati in particolari opere civili.

#### *2.1 La qualità dell'aria indoor. Linee guida OMS. I riferimenti*

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha messo a punto, per la Regione Europea, le Linee guida per la qualità dell'aria indoor, relative ad un certo numero di inquinanti, presenti in ambienti confinati per i quali le conoscenze scientifiche relative agli effetti sull'uomo sono state giudicate sufficientemente salde. Le sostanze considerate sono benzene, biossido di azoto, idrocarburi policiclici aromatici (soprattutto benzo[a]pirene), naftalene, monossido di carbonio, radon, tricloroetilene e tetracloroetilene [5].

Visto il crescente interesse igienico-sanitario che il problema riveste, a livello comunitario, diversi Paesi hanno istituito gruppi di lavoro multidisciplinari, con il compito specifico di elaborare valori



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

guida per la qualità dell'aria negli ambienti indoor; tra questi Germania, Francia, Belgio, Portogallo, Paesi Bassi, Regno Unito, Finlandia, Polonia ed Austria [6].

Pertanto fino a poco tempo fa, al fine di valutare la qualità dell'aria indoor, in assenza di valori guida o di riferimento, si consideravano i valori limite di esposizione professionale industriale (VLEP Dlgs 81/08 s.m.i., o i TLV dell'ACGIH, ridotti di 1/10 o 1/100). Tale approccio è ormai superato, anche grazie alla predisposizione d'indicazioni per operare in senso fornite da diversi gruppi di lavoro.

Altri importanti riferimenti sono quelli degli organismi di normazione come l'*International Organization for Standardization* (ISO) e il Comitato Europeo di Normazione (CEN), che da tempo sono impegnati nello sviluppo di metodiche standardizzate con cui effettuare le misurazioni (es. metodologie di campionamento, di analisi e di valutazione dei livelli misurati, ecc.) e riguardano le norme della serie EN ISO 16000: Aria in ambienti confinati, norme che sono state in parte recepite in Italia dall'UNI. Allo stesso tempo, l'esigenza di elaborazione e sviluppo di nuove norme ha portato l'ISO, a proseguire i lavori della serie ISO 16000, con l'emanazione di ulteriori specifiche norme (siamo giunti alla parte 39) e con l'attivazione della nuova serie di norme ISO 12219 *Interior air of road vehicles*.

### **3. Conclusioni**

In Italia, diverse Commissioni e gruppi di lavoro sono stati attivati, con lo scopo di costituire concreti punti di riferimento per gli operatori sia pubblici che privati. Tra questi il Gruppo di Studio Nazionale sull'inquinamento indoor, attivato dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS), nel quale sono rappresentate le varie componenti (Ministero della salute, regioni, istituti di ricerca, università, ecc.), che sta lavorando per fornire documenti tecnico-scientifici condivisi, al fine di consentire una omogeneità di azioni a livello nazionale, in attesa di una legge quadro per la qualità dell'aria indoor, che tenga conto delle indicazioni OMS.

### **Bibliografia**

- [1] Jantunen M., Oliveira Fernandes E., Carrer P., Kephelopoulos S.: Promoting actions for healthy indoor air (IAIAQ). European Commission Directorate General for Health and Consumers. Luxembourg; 2011. URL: [http://ec.europa.eu/health/healthy\\_environments/docs/env\\_iaiaq.pdf](http://ec.europa.eu/health/healthy_environments/docs/env_iaiaq.pdf).
- [2] European Communities. Segnali Ambientali 2013. AEA, 2013. Agenzia europea dell'ambiente, Copenhagen: URL: <http://www.eea.europa.eu/publications/eea-signals-2013>.
- [3] Willem H., Singer B.C.: Chemical Emissions of Residential Materials and Products: Review of Available Information. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. LBNL-3938E. 2010.
- [4] Umweltbundesamt Federal Environment Agency: Building Products: Determining and avoiding pollutants and odours Results from a research project. Editorial deadline: February 2007.
- [5] World Health Organization. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. WHO Regional Publications. Copenhagen: WHO; 2010. URL: [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0009/128169/e94535.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf).
- [6] Settimo G.: Qualità dell'aria negli ambienti confinati: aspetti tecnici e legislativi. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2015. Rapporto ISTISAN 2015/4.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Recupero di terre rare da RAEE: La storia di una PMI all'avanguardia**

*Sgarioto S.<sup>1</sup> [serena.sgarioto@relightitalia.com](mailto:serena.sgarioto@relightitalia.com), Giorgetti S.<sup>1</sup>, Bacchetta F.<sup>1</sup>, Ferrari B.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>RELIGHT S.R.L., Via Lainate 98/100, 20017 Rho (MI) - ITALY*

### **1. Introduzione**

L'Unione Europea ha classificato le terre rare come elementi chimici critici, per la loro importanza economica e per le difficoltà di estrazione dalle materie prime. Le terre rare sono considerate essenziali in molti settori tecnologici, per le proprietà magnetiche ed ottiche, specialmente nel campo HI-TECH (magneti, catalizzatori, monitor, lampade a fluorescenza, smartphones). Il 97% della produzione mondiale di terre rare si trova in Cina e ciò comporta una forte volatilità del mercato; per far fronte a tale problematica, l'Unione Europea, tramite "EU Raw Material", sostiene progetti di ricerca volti a recuperare le terre rare presenti nelle apparecchiature in cui tali materiali sono concentrati.

Il recupero delle terre rare contribuisce a:

- ridurre l'impatto ambientale determinato dal processo di estrazione degli elementi chimici dai minerali primari.
- ridurre i vincoli di approvvigionamento di tali elementi da Paesi che detengono il monopolio dei processi di estrazione.
- supportare progetti di ricerca e sviluppo per l'individuazione di nuove tecniche e tecnologie di recupero.

### **2. Relazione**

Relight srl è un'azienda fondata nel 1999 che si occupa del recupero e trattamento di apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita (RAEE). Relight raggiunge tassi di recupero superiori al 90% del materiale in ingresso e, al fine di chiudere il ciclo del processo di recupero, l'azienda ha sviluppato, assieme ad altri partner italiani ed europei, due progetti, rispettivamente Hydroweee e Hydroweee Demo, promossi dalla Comunità Europea. Lo scopo è quello di implementare un processo idrometallurgico e portarlo su scala industriale al fine di recuperare le terre rare e metalli preziosi presenti nei RAEE, incluse lampade, monitor e TV a tubo catodico (CRT). Ad oggi, infatti, le polveri decadenti dal processo di recupero di lampade e CRT, ricche di terre rare, non vengono pienamente valorizzate in quanto sono inviate a smaltimento.

#### *2.1 Progetto Hydroweee (2009-2012)*

L'obiettivo è stato quello di sviluppare un processo idrometallurgico per l'estrazione di terre rare e materiali preziosi presenti in lampade fluorescenti, CRT, LCD, batterie al litio. All'interno del sito produttivo di Relight è stato allestito un impianto pilota in cui sono stati condotti esperimenti in parallelo con il laboratorio di uno dei partner del progetto, Università dell'Aquila, al fine di ottimizzare gli step del processo. Durante la prima fase di leaching, l'acido reagisce con gli ossidi di terre rare, portandoli in soluzione; la successiva filtrazione consente di separare la fase solida da quella liquida, contenente le sostanze da recuperare. Il liquor è trattato con acido ossalico al fine di ottenere il precipitato di terre rare. I test condotti presso l'impianto pilota hanno consentito di raffinare gli step del processo e massimizzare il tasso di recupero e di purezza del precipitato di



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

terre rare. Sono, inoltre, state condotte campagne sperimentali per il trattamento dei reflui di scarto al fine di minimizzare la produzione dei rifiuti derivanti dal processo.

*2.2 Progetto Hydroweee Demo (2012-2016)*

Sulla base dei dati ottenuti durante la fase di sperimentazione presso l'impianto pilota, è stato implementato l'impianto stazionario su scala industriale presso il sito produttivo di Relight.



Figura 1. L'impianto stazionario.

L'impianto consiste di 3 reattori principali, ognuno dedicato ad una specifica fase del processo, e da tre filtropresse. Ogni batch può trattare 600 Kg di materiale; l'impianto risponde anche ad una serie di criticità operative riscontrate nel precedente progetto:

- Riduzione della quantità di vetro presente nelle polveri di CRT e lampade fluorescenti.
- Riduzione del consumo di reagenti.
- Introduzione di un sistema di raffreddamento per diminuire la temperatura del processo di leaching senza inficiare la resa del processo.
- Introduzione di uno specifico sistema di trattamento delle acque di processo.

Il tasso di purezza del prodotto finale è superiore al 95%.

### **3. Conclusioni**

La partecipazione di Relight ai progetti promossi dalla UE consentono all'azienda di raggiungere l'importante obiettivo di chiudere il ciclo del recupero di materiali provenienti dal trattamento dei RAEE, con indubbi vantaggi ambientali e sociali.

Hydroweee e Hydroweee Demo possono essere considerati, a livello italiano ed europeo, uno dei primi progetti nell'impegnativa sfida del "EU Raw Material" promosso dalla comunità Europea.

### **Bibliografia**

- [1] European Commission, (2010), Critical raw materials for the Eu. Report of the ad-hoc Working group on defining critical raw materials;
- [2] V. Innocenzi, I. De Michelis, B. Kopacek, F. Vegliò, Yttrium recovery from primary and secondary sources: a review of main hydrometallurgical processes. *Waste Manage.*
- [3] I. De Michelis, I.F. Ferella, E. Fioravante Varelli, F. Vegliò, Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses, *Waste Manage.* 31 (2011), 2559-2568.)
- [4] V. Innocenzi, I. De Michelis, F. Ferella, F. Vegliò', Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps fluorescent powders: experimental results and economic simulation, *Waste Manage.* 33 (2013) 2390-2396.
- [5] V. Innocenzi, I. De Michelis, F. Ferella, F. Beolchini, B. Kopacek, F. Vegliò', Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation, *Waste Manage.* 33 (2013), 2364-2371.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Il contributo della ricerca per un'agricoltura sostenibile sul piano ambientale**

*Claudia Sorlini [claudia.sorlini@unimi.it](mailto:claudia.sorlini@unimi.it)*

*già professore di Microbiologia agraria, Università di Milano*

### **1. Introduzione**

Cinquant'anni di green revolution, basata sull'uso di prodotti agrochimici e sulle monocolture, ha consentito di triplicare sul pianeta la produzione di cereali, mentre la popolazione raddoppiava. Oggi tutti concordano nel ritenere che il cibo prodotto sia superiore al fabbisogno dell'intera popolazione mondiale (anche se restano ancora oggi più di 800 milioni di persone che soffrono la fame). L'onda lunga della green revolution, tuttavia, ha portato, come sottoprodotto, una serie di effetti negativi sull'ambiente: inquinamento delle acque superficiali e profonde, dei suoli e dell'aria, e in particolare incremento di produzione di gas serra, nonché uno sfruttamento eccessivo delle risorse naturali (acqua, fertilità dei suoli, energia) e riduzione di biodiversità. Lo stato delle risorse naturali sta creando preoccupazioni anche a livello delle grandi istituzioni, a partire dalle Nazioni Unite che si apprestano a lanciare i nuovi obiettivi del millennio dal titolo, appunto, "Obiettivi per uno sviluppo sostenibile", e dall'Europa che alla sostenibilità ambientale, in particolare dell'agricoltura, sta dedicando molta attenzione e investimenti.

### **2. Relazione**

Il presente scritto descrive in sintesi nella prima parte gli effetti ambientali del modello di agricoltura industriale, mentre nella seconda illustra alcune tra le più importanti linee di ricerca che contribuiscono a prevenire o a ridurre gli impatti sull'ambiente, anche attraverso la proposizione di modelli diversi di agricoltura.

#### *2.1 Conseguenze sull'ambiente del modello di agricoltura industriale*

I composti agrochimici usati intensivamente da 50 anni hanno comportato inquinamento delle acque superficiali e profonde e dei suoli, causato rispettivamente dal ruscellamento nei corpi idrici superficiali, dalla percolazione in falda e dalla persistenza e accumulo di questi composti, soprattutto quando non biodegradabili. Così molte molecole xenobiotiche, spesso ecotossiche, vengono adsorbite dalle piante dove possono accumularsi, sotto forma di molecole originarie o di intermedi metabolici, che non perdono la tossicità, nei semi e nei frutti e da qui lungo tutta la catena alimentare, fino all'uomo. Alla contaminazione di acqua e suolo, vanno aggiunte le emissioni gassose legate ai trattamenti aerei delle coltivazioni. Oggi in Europa si utilizzano fitofarmaci appartenenti a classi di tossicità decisamente inferiori a quelle autorizzate nei decenni precedenti (basta pensare ai composti cloroorganici) e i nuovi prodotti vengono usati in quantità molto inferiori e hanno per lo più tempi di permanenza nel terreno brevi. Ma non è così per altre regioni del pianeta, soprattutto nei paesi emergenti (a cominciare dalla Cina, con il suo miliardo e trecento milioni di abitanti, il Brasile, l'India ecc.), dove si stanno usando tutte le generazioni di pesticidi con danno incalcolabile all'ambiente e alla salute non solo degli abitanti di questi paesi, ma anche di tutti quelli nei quali vengono esportati frutta, cereali e altri alimenti contaminati.

Inoltre l'agricoltura industriale fa un grande uso di risorse, quali acqua, energia suoli fertili. Questi ultimi si stanno drammaticamente impoverendo di sostanza organica (l'84% dei suoli europei hanno un contenuto di sostanza organica che non supera il 3,5%, con grave danno anche per il mancato intrappolamento di carbonio che, sotto forma di anidride carbonica, si libera nell'aria andando ad





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

incrementare la quantità di gas serra); inoltre, con lo sviluppo della monocoltura, si sta perdendo agrobiodiversità con un ritmo sostenuto.

Le previsioni per il futuro non sono rosee, in quanto la domanda di cibo sta crescendo più velocemente dell'offerta. Le ragioni sono da ricercarsi nell'aumento della popolazione, nella richiesta di cibo di origine animale e nel fatto che la produzione agricola non aumenta più con il ritmo del passato, e in alcuni casi non aumenta per niente.

Questa situazione è aggravata dal cambiamento climatico che si manifesta non solo attraverso un incremento generalizzato della temperatura del pianeta, ma anche attraverso fenomeni meteorologici violenti che si abbattono sui territori compromettendo raccolti e fertilità.

### *2.2 Il contributo della ricerca*

Il mondo della ricerca, soprattutto nel campo biotecnologico, sta fornendo interessanti prospettive per rendere l'agricoltura più sostenibile sotto il profilo ambientale. In particolare si sta lavorando per trovare o ottenere, attraverso le tecniche del breeding tradizionale o avanzato (Marker Assisted Selection - MAS), piante (non geneticamente modificate) in grado di fornire ottime rese riducendo l'uso di fertilizzanti e pesticidi, contenendo il consumo o il degrado di risorse naturali. Ad esempio si sono ottenute varietà di riso che crescono bene in "asciutto", cioè eliminando la fase di crescita tradizionale in sommersione, con evidente risparmio idrico e contenimento della diffusione di pesticidi. Sono state selezionate piante di mais che hanno la capacità di sintetizzare e accumulare polifenoli che proteggono la pianta contro gli agenti biologici nocivi; piante con alta efficienza di utilizzo di nutrienti, che quindi consentono di ridurre l'uso di fertilizzanti chimici: fra queste si segnalano piante di leguminose capaci di accumulare ferro (elemento fondamentale nella dieta) anche in suoli poveri di questo elemento (1). Molte indagini sono finalizzate a ottenere piante che resistano alle nuove condizioni ambientali determinate dal cambiamento climatico, cioè a eventi meteorologici violenti, a temperature più alte, a siccità e a concentrazioni saline maggiori. E ancora altre interessanti ricerche stanno aprendo campi di applicazione all'uso di biofertilizzanti, cioè di particolari batteri della rizosfera che hanno la capacità di promuovere la crescita delle piante, rendendo biodisponibili nutrienti del terreno che altrimenti non potrebbero essere utilizzati, modulando la produzione di ormoni della crescita e svolgendo attività antagonista nei confronti di agenti patogeni. In altri termini consentono di ridurre sia l'uso di fertilizzanti, sia di fitofarmaci, senza perdere in produttività (2).

### **3. Conclusioni**

La sfida per i prossimi decenni si gioca sulla possibilità di rendere disponibile quantità di cibo in grado di rispondere alla crescente domanda, ma riducendo l'impatto ambientale e conservando le risorse naturali necessarie alla produzione di alimenti che dovranno continuare ad essere disponibili per le generazioni future.

### **Bibliografia**

- [1] N. Jelali, M. Dell'Orto, M. Rabhi, G. Zocchi, S. Abdelly, M. Gharsalli. Physiological and biochemical responses for two cultivars of *Pisum sativum* ("Merveille" and "Lincoln") to iron deficiency conditions. *Scientia Horticulturae* 124, 116-121. 2010.
- [2] R. Marasco, E. Rolli, B. Ettoumi, G. Vigani, F. Mapelli, A.F. Abou-Hadid, U.A. El-Behairy, C. Sorlini, A. Cherif. A Drought Resistance-Promoting Microbiome is selected by root system under Desert Farming. *PLOS ONE* 7 (10), pag. e26741.1- e26741.4, 2013.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Removal of Fluoroquinolone contaminants from water by adsorption on sepiolite and its photo-induced regeneration**

*Michela Sturini<sup>1</sup> [michela.sturini@unipv.it](mailto:michela.sturini@unipv.it), Andrea Speltini<sup>1</sup>, Federica Maraschi<sup>1</sup>, Serena Tarantino<sup>2</sup>, Antonella Profumo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, University of Pavia, via Taramelli 12, 27100 Pavia*

<sup>2</sup>*Department of Earth Sciences and Environmental, University of Pavia, via Ferrata 1, 27100 Pavia*

### **1. Introduction**

Veterinary antibacterials are extensively administered for therapeutic purpose in farms and livestock. They are often detected in soil, groundwater and wastewater [1,2]. The fate and transport of these contaminants are strongly affected by their sorption to soil constituents, such as minerals [3]. Fluoroquinolones (FQs) have been included in the list of the “emerging pollutants”, defined as <<new chemicals that have no regulatory status but may have an adverse impact on the environment and human health>> [4]. In this study the sorption capacity and mechanism of Marbofloxacin (MAR) and Enrofloxacin (ENR) on sepiolites SP-1 and SSE16, were investigated. Due to its natural abundance, high surface area, porosity and high cation exchange capacity, sepiolite can be considered a possible tool for wastewaters remediation by adsorption processes.

### **2. Results**

Sepiolite is a hydrous magnesium silicate characterized by fibrous morphology and intracrystalline channels. The removal of two veterinary FQs, commonly employed in cattle and swine farms in northern Italy, from water by using sepiolite was investigated. Adsorption experiments were performed at pH 7.5 and in tap water to better simulate realistic conditions. In the case of MAR, the experimental data were well fitted by Langmuir model, while the sigmoidal model was used for ENR. Adsorption isotherms showed that the two antibiotics are adsorbed in remarkable amounts. XRPD patterns performed on mineral samples enriched with 40 mg g<sup>-1</sup> MAR and 100 mg g<sup>-1</sup> ENR, and on the pristine minerals, evidenced no significant variations in the sepiolite structure as function of FQs adsorbed amounts, proving that the adsorption occurs only on the textural porosity (interfibre microporosity and mesoporosity) and not in the structural microporosity. Also FTIR analyses were carried out on the same samples and suggested the interaction between the carboxylic group of FQs and the Mg<sup>2+</sup> ions present on the surface of the mineral.

Being FQs photosensitive molecules, irradiation experiments were carried out on enriched sepiolite samples under solar light. A complete degradation occurred, differently from results previously obtained on clays [5], confirming that the drugs adsorption takes place onto the external surface of the mineral.

### **3. Conclusions**

The results of this study indicate that sepiolite is an efficient adsorbent material for the removal of antibiotic contaminants from water. XRD and FTIR analyses suggest that FQs adsorption takes place on the external surface of the mineral. Indeed, sunlight irradiation proved to efficiently degrade the adsorbed drugs and allowed the sepiolite to be regenerated and recycled. These findings make sepiolite a promising tool for environmental remediation.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Bibliography**

- [1] **A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, A. Profumo:** “Fluoroquinolones antibiotics in environmental waters: sample preparation and determination”, *J. Sep. Sci.*, 33, 1115–1131, 2010.
- [2] **A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, A. Profumo, A. Albini:** “Analytical methods for the determination of fluoroquinolones in solid environmental matrices”, *Trend. Anal. Chem.*, 30, 1337–1350, 2011.
- [3] **J. Tolls:** “Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review”, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3397–3406, 2001.
- [4] **D.D. Barceló, M. Petrovic:** “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1141–1142, 2007.
- [5] **M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, E. Rivagli, L. Pretali, L. Malavasi, A. Profumo, E. Fasani, A. Albini:** “Sunlight photodegradation of marbofloxacin and enrofloxacin adsorbed on clay minerals”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 299, 103–109, 2015.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Rice husk biomass for the removal of Marbofloxacin and Enrofloxacin from contaminated water**

*Michela Sturini [michela.sturini@unipv.it](mailto:michela.sturini@unipv.it), Federica Maraschi, Elisa Rivagli, Antonella Profumo, Andrea Speltini*

*Department of Chemistry, University of Pavia, via Taramelli 12, 27100 Pavia, Italy*

### **1. Introduction**

The widespread of pharmaceuticals in the environment and their fate, effects and threats associated to their occurrence are matter of great concern. Among these drugs, fluoroquinolones (FQs) are an important class of “emerging” micropollutants [1]. Marbofloxacin (MAR) and Enrofloxacin (ENR) were chosen because largely used in cattle and swine farms in the South Lombardy plain (Italy), and directly released in ditches and rivers by farms wastewaters [2]. Once administrated, FQs are metabolized to a minor extent and a large part of the unmodified initial dose reaches urban wastewater treatment plants (WWTPs) that are not able to abate these pollutants. In the present work, the capability of rice husk for removal of MAR and ENR from contaminated waters has been evaluated.

### **2. Results**

Rice husk is an agricultural waste from rice cultivation largely available in the Pavia plain. It is an insoluble and woody material, characterized by chemical stability and high mechanical strength. It mainly consists of cellulose (32%), hemicellulose (21%), lignin (21%), silica (20%) and crude protein (3%). Furthermore, the presence of functional groups, such as carboxyl, hydroxyl and amidogen, makes this biomass a potential adsorbent material [3,4].

The husk obtained from a local rice milling plant was washed, dried, ground, sieved and tested for kinetic and sorption studies. The experimental data were fitted by the Freundlich and Langmuir models obtaining maximum adsorption capacities of 25 mg g<sup>-1</sup> and 35 mg g<sup>-1</sup> for MAR and ENR, respectively. In order to simulate the effect of natural organic matter, commonly present in environmental waters, adsorption experiments were performed in the presence of humic acids (0.5-4 mg L<sup>-1</sup>) and in raw river water. Kinetic experiments were performed to determine the time required to reach equilibrium. The application of such bioadsorbent under actual environmental conditions was then tested on water samples (final wastewater effluent and raw river water) before and after spikes. Under these conditions, complete removal of FQs at the microgram per litre levels was achieved.

### **3. Conclusions**

The obtained results demonstrate that rice husk can effectively adsorb and remove significant amount of FQs from aqueous samples. Being a widely available non-food waste biomass, rice husk can find environmental applications in the treatment of contaminated waters. Indeed its employment seems promising and could also be extended to other organic pollutants.

### **Bibliography**

[1] **K. Kümmerer**: “Emerging Contaminants versus Micro-pollutants”, Clean Soil Air Water 39, 889–890, 2011.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

- [2] **M. Sturini, A. Speltini, L. Pretali, E. Fasani, A. Profumo**: “Solid-phase extraction and HPLC determination of fluoroquinolones in surface waters”, *J. Sep. Sci.* 32 3020-3028, 2009.
- [3] **M. Akhtar, M.I. Bhangar, S. Iqbal, S. Moosa Hasany**: “Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic investigations”, *J. Hazard. Mater.*, B128, 44-52, 2006.
- [4] **V. Vadivelan, K. Vasanth Kumar**: “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 90-100, 2005.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Studio del degrado fotocatalitico di cere naturali mediante impiego di TiO<sub>2</sub> nanometrico**

*Giulia Torrielli<sup>1</sup> [giulia.torrielli@libero.it](mailto:giulia.torrielli@libero.it), Valentina Caratto<sup>2,3</sup>, Federico Locardi<sup>1</sup>, Elisa Sanguineti<sup>2,3</sup>, Laura Gaggero<sup>2</sup>, Maurizio Ferretti<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, Via Dodecaneso 31, 16146 Genova, Italy*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e della Vita, Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132, Genova, Italy*

<sup>3</sup>*SPI-CNR, Corso Perrone 24, 16154, Genova, Italy.*

## 1. Introduzione

La cera è sempre stata un materiale facilmente reperibile in natura e quindi impiegata anche in ambito artistico. Si pensi all'uso di maschere funerarie presso gli antichi romani, l'utilizzo come legante nella pittura a encausto, nella preparazione di bozze scultorie per la fusione a cera persa. Oltre ad essere un materiale scultoreo e legante la cera è stata impiegata in ambito conservativo, per esempio per realizzare stuccature o nella tecnica della foderatura a cera-resina. La cera essendo termo reversibile e termoplastica permetteva una completa adesione delle due tele. Con il tempo però si è compreso come questo materiale, penetrando nelle fibre della tela, causasse problemi allo strato preparatorio a base di gesso e a quello pittorico. Inoltre molti beni artistici (sculture, elementi di decoro architettonico, dipinti mobili e murali) sono situati in luoghi di culto, dove non è raro che siano deturpati da residui di cera di candele devozionali.

Nel presente studio è stata esaminata l'azione fotocatalitica indotta da differenti tipi di TiO<sub>2</sub> nanometrico su campioni di cera naturale. Lavori precedenti dimostrano come il TiO<sub>2</sub> sia efficace per la pulitura di materiali lapidei<sup>[1]</sup> affetti da degrado causato da bio-deterogeni<sup>[2]</sup> o sostanze organiche<sup>[3]</sup> ma non sono ancora note le interazioni con la cera naturale.

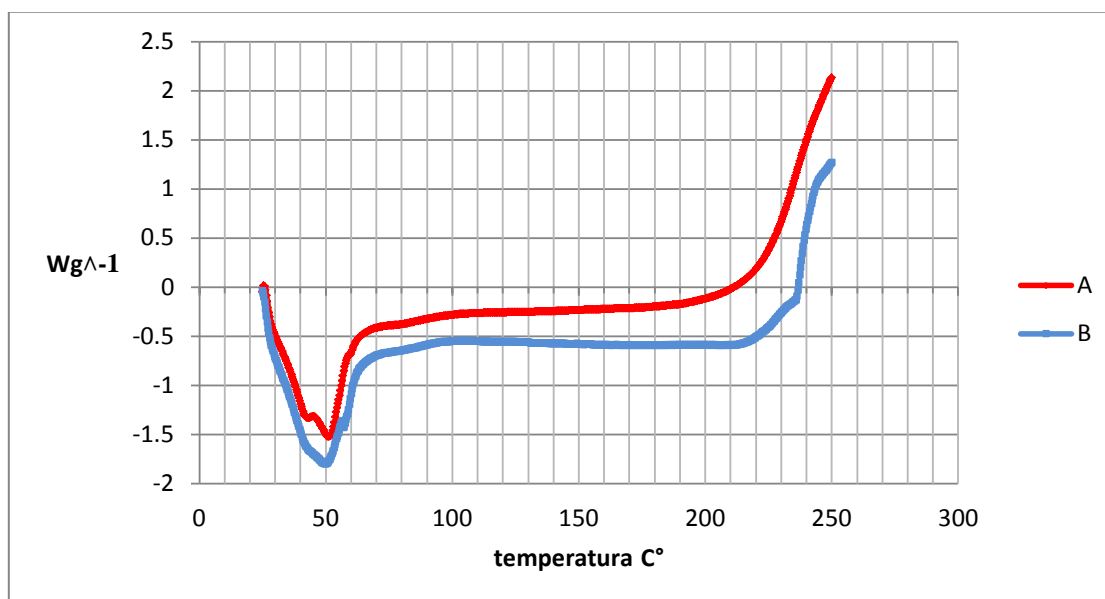
## 2. Risultati e discussione

Sono state impiegate quattro tipologie di ossido di titanio nanometrico: una commerciale (P25 - Sigma-Aldrich) e tre di sintesi, TiO<sub>2</sub> in forma anatasio, TiO<sub>2</sub> drogato azoto e TiO<sub>2</sub> drogato zolfo. La sintesi è stata effettuata secondo la tecnica sol-gel, impiegando come precursori isopropossido di titanio (Sigma- Aldrich), isopropanolo (Sigma-Aldrich) e acqua o soluzioni acquose di NH<sub>3</sub><sup>[4]</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le nanopolveri sono state caratterizzate mediante XRD, SEM, TEM, e  $\mu$ Raman. Le prove di fotocatalisi sono state eseguite con l'impiego di un simulatore solare, mentre per i campioni trattati con il TiO<sub>2</sub> drogato S è stata utilizzata anche una lampada UVA. Il monitoraggio delle variazioni avvenute sulla superficie dei campioni trattati è stato eseguito con analisi DSC.

Nella preparazione dei campioni la cera è stata colata in stampi siliconici delle dimensioni di 45 mm x 45 mm e spessore di circa 3 mm. L'idrofobicità caratteristica del materiale ha richiesto l'utilizzo di una sospensione di nano particelle di TiO<sub>2</sub> in acqua deionizzata molto densa così da poterla stendere sulla superficie a pennello. Il tempo complessivo di esposizione è stato di 360 minuti. Rispettivamente a 30, 180 e 360 minuti è stata prelevata una porzione di materiale per la caratterizzazione mediante analisi DSC con cui è stato misurato il  $\Delta H$  di fusione della cera. A titolo di esempio la figura riporta il confronto al tempo t180 fra la cera non trattata e quella trattata con TiO<sub>2</sub> drogato S sotto luce UVA.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali



**Fig. 1** – Analisi DSC al tempo  $t = 180$  min di un campione di cera trattata con  $\text{TiO}_2$  drogato S (A) e di un campione non trattato (B)

Dai risultati ottenuti è stato possibile osservare una efficace azione fotocatalitica di degrado della cera da parte del  $\text{TiO}_2$  progressiva nel tempo. Il  $\text{TiO}_2$  drogato S ha avuto una attività fotocatalitica migliore sotto la luce UVA rispetto alla luce solare.

### 3. Conclusioni

La ricerca ha mostrato la possibilità di impiegare  $\text{TiO}_2$  nanometrico per sfruttarne le proprietà fotocatalitiche su cera naturale.

L'impiego di ossido di titanio come ausilio per la rimozione di cere di deposito da superfici artistiche necessita tuttavia ancora un approfondito studio su materiali reali per evitare che la reazione fotocatalitica possa danneggiare anche parti del manufatto. Prima di ogni tipo d'intervento sarà quindi necessario eseguire una caratterizzazione diagnostica del bene e della sua superficie.

### 4. Bibliografia

- [1] **P. Munafo, E. Quagliarini, G. B. Goffredo, F. Bondioli, A. Licciulli**, “Durability of nano-engineered  $\text{TiO}_2$  self-cleaning treatments on limestone”, *Const. Build. Mat.*, 65 (2014) 218–231.
- [2] **M. F. La Russa, A. Macchia, S. A. Ruffolo, F. De Leo, M. Barberio, P. Barone, G. M. Crisci, C. Urzì**, “Testing the antibacterial activity of doped  $\text{TiO}_2$  for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials”, *Int. Biodeter. Biodegradation*, 96 (2014) 87-96.
- [3] **E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, C. Cordoni, P. Munafò**, “Self-cleaning and depolluting stone surfaces:  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for limestone”, *Const. Build. Mat.*, 37 (2012) 51–57.
- [4] **V. Caratto, L. Setti, S. Campodonico, M. M. Carnasciali, R. Botter, M. Ferretti**, “Synthesis and characterization of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by sol–gel method”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 63 (2012) 16-22.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**I vantaggi economici e ambientali della Green Economy**

*Alessandro Vaglio*

*Università degli Studi di Bergamo*

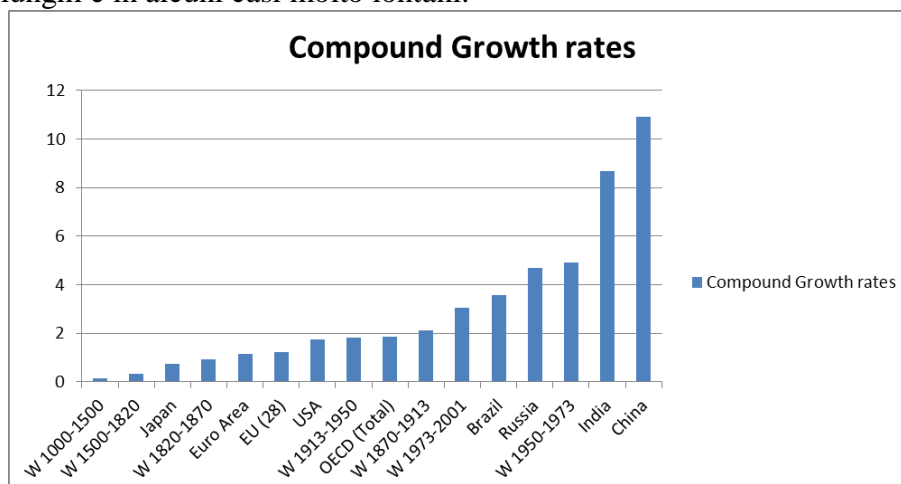
Nel mio intervento, mi propongo di fornire un contributo da economista ad un tema cui il prof. Morabito contribuirà dal lato più specificamente scientifico. Ho pensato quindi di dividere questo intervento in tre parti principali.

Nella prima vorrei riflettere sul primo dei due termini, *crescita* e *sostenibile*, che ci occupano e ci interrogano in questi anni. Se infatti guardiamo agli ultimi anni, la performance di crescita dei paesi industrializzati, o, se preferiamo dei *vecchi* paesi industrializzati, questa è stata nel complesso piuttosto modesta. Vi è una interpretazione potenzialmente insidiosa di questo fatto, che potrebbe indurre a ritenere che il problema della sostenibilità sia meno urgente in questo contesto di lenta crescita rispetto ad anni passati. Mi propongo di argomentare che una interpretazione di questo tipo è fortemente unilaterale e che le previsioni di *stagnazione secolare* proposte da alcuni autorevoli economisti non alterano, anche se corrette, la natura del problema della sostenibilità.

La seconda parte dell'intervento sarebbe dedicata invece alla domanda: a che punto siamo con la sostenibilità della crescita? Vorrei citare alcuni dati che sostengono l'idea che i paesi che hanno effettivamente fatto qualche passo verso la sostenibilità (intesa come dis-accoppiamento tra crescita ed emissioni di gas serra) sono stati i paesi in fase di decollo economico, mentre nei *vecchi* paesi industrializzati crescita economica e crescita delle emissioni continuano a procedere nella stessa direzione, sia che la crescita economica sia lenta o veloce. Trattandosi probabilmente di un beneficio dell'arretratezza, tuttavia anche la superiore performance dei paesi di recente sviluppo è destinata a essere transitoria.

La terza parte dell'intervento riguarderebbe le politiche. Da questo punto di vista, le politiche ambientali si sono caratterizzate negli ultimi anni per un ricorso crescente a strumenti di "mercato" (il sistema EU-ETS, per esempio). E' il caso di valutare se questo genere di strumenti non sia stato sopravvalutato rispetto a strumenti più tradizionali quali quello fiscale o politiche di *command & control*.

Nel grafico trovate i tassi di crescita composti del GDP in termini reali, per gruppi di paesi e per alcuni paesi singoli, in anni compresi tra il 1999 e il 2013. Per confronto, ho introdotto nel grafico i tassi di crescita composti calcolati dal prof. A. Maddison per l'economia mondiale relativamente a periodi molto lunghi e in alcuni casi molto lontani.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Nella storia del mondo, il periodo che ha segnato il massimo tasso di crescita è il 1950-1973 (sopra il 4% annuo composto). In India e Cina, nel periodo tra il 1999 e il 2014 il tasso di crescita è stato più o meno doppio (rispettivamente, superiore all'8 e al 10%). All'estremo opposto, tra 1999 e 2014 troviamo il Giappone, l'Unione Europea e gli USA, il cui tasso di crescita è stato inferiore a quello del periodo di più lenta crescita della storia contemporanea, cioè la prima metà del 900 (con le due guerre mondiali (1913-1950)). Questi dati (e altri, non pretendo di ridurre tutta la questione a questo grafico) hanno indotto un gruppo di studiosi, il più famoso dei quali è Larry Summers, a parlare di una prospettiva di *stagnazione secolare*.

Questa tematica è sicuramente di grande interesse politico sociale, e senz'altro, fonte di molti anni a venire di ricerca macroeconomica, ma resta da chiedersi quale sia la rilevanza di questi temi dal nostro punto di vista. C'è un'implicazione potenzialmente pericolosa di questa visione, ed è che, strangolati Come vedete, nella storia dell'Europa occidentale, anche se la crescita più rapida del PIL è stata conseguita nel periodo 1950-1973, a una velocità doppia del massimo raggiunto in altri periodi, resta il fatto che il periodo che va dal 1820 ai giorni nostri è quello che conosce una crescita economica non paragonabile al resto della storia dell'Europa moderna, pur considerando la terribile prima metà del secolo XX. In altre parole, non "cambierà un'epoca" per via della secStag, dal punto di vista della sostenibilità. E poi, se c'è una cosa che le scienze ambientali ci hanno insegnato, è guardare oltre i tassi di crescita, ai livelli: in un serbatoio vuoto, un incremento del livello dell'acqua del 10 % sarebbe probabilmente tollerabile per un po' di tempo. In un serbatoio già quasi traboccante, anche un piccolo incremento è poco sostenibile.

con le dimensioni dell'attività umana nel 1000, una tasso di crescita del 10% sarebbe probabilmente stato tollerabile: con un sistema umano già preponderante, anche un basso tasso di crescita può risultare insostenibile.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Determination of ultra - trace total mercury in bottled waters produced in Calabria (Southern Italy).**

*Massimiliano Vardè<sup>1</sup> [m.varde@iia.cnr.it](mailto:m.varde@iia.cnr.it), Franco Cofone<sup>1</sup>, Alessandro Servidio<sup>1</sup>, Annalisa Rosselli<sup>2</sup>, Valentino Mannarino<sup>1</sup>, Mario Di Traglia<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Istituto sull'Inquinamento Atmosferico - CNR, U.O.S. di Rende, c/o UNICAL Polifunzionale, 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy.*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Medicina Sperimentale, Scuola di Specializzazione in Farmacologia Medica, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via S. Maria di Costantinopoli 16, 80138 Napoli, Italy*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Sanità Pubblica e Malattie Infettive, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy.*

## **1. Introduction**

In many studies researchers have investigated concentration levels of major and trace elements in bottled waters from around the world in order to assess the risks for health and representativeness of groundwater quality. Despite numerous studies in Europe about trace metals in bottled waters these have not showed the presence of mercury because the reported detection limit was above 5 ng L<sup>-1</sup>. [1, 2]

## **2. Abstract**

Mercury is a silver-white metallic element (Hg, Z= 80) and a well-known toxic heavy metal for wildlife and humans health. The persistence of Hg in the environment is due to its complex biogeochemical cycle. The main sources of mercury in the environment are both natural and anthropogenic. Naturally mercury is released into the environment through volcanic and geothermal activities and by erosion processes of minerals and soils that contain it. Many are the sources of anthropogenic mercury: coal burning, mining, smelting, and production of iron and non-ferrous metals, cement production, oil refining, wastes from consumer products and artisanal and at the moment small scale gold mining is a major source for emissions and releases of mercury worldwide. Among these anthropogenic sources, many of these play an important role in the release of mercury into the waters. Deposition of natural and anthropogenic mercury is its main pathway to most aquatic systems, either as direct deposition to the water surface or as indirect deposition in runoff from the watershed. In rainwater, surface groundwater mercury is present in ionic form as Hg<sup>2+</sup> and found in the concentration range 5 - 100 ng L<sup>-1</sup>. EU Directive and international standards has set the criteria to distinguish different types of drinking water respectively in spring and natural mineral water (bottled), and tap water. These three types of drinking waters have fixed levels of contaminants to which no adverse effects occur.

### *2.1 Purpose of the study*

In this study we show the total mercury (THg) (inorganic + organic) measured at ultra-trace levels (sub-part per trillion, ppt) in bottled waters of different Calabria brands.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

### 2.1.1. Sampling and storage

Twelve brands of bottled waters consisting of both sparkling and still types collected randomly from six Calabrian cities, were assessed for their representativeness of groundwater quality in Calabria. All the samples were logged, preserved in a zip bag and then kept at room temperature in a clean laboratory before the chemical analysis. (Fig.1 a, b)



**Fig. 1 a, b – CRMs and Bottled waters at IIA - CNR Hg Lab.**

### 2.2 Analytical procedure and QA/QC

Three water samples of each brand of bottled water were transferred into an acid-cleaned 50 mL tubes with 1 mL of 1% hydrochloric acid and oxidized with concentrated bromine monochloride 24 hours before reduction with hydroxylamine hydrochloride and instrumental analysis. Cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS) was used for the determination of total mercury following the US-EPA Method 1631 version E. Quality assurance and quality control (QA/QC) of the analysis were carried out using replicates, method blanks, matrix spikes, initial + ongoing precision and recovery (IPR, OPR) standards. Validation, precision, and accuracy of the method were statistically evaluated and monitored with three different certified reference material (CRM® 579, ORMS-5, ERM®-CA615, seawater, river water and groundwater respectively) containing certified concentration of total Hg. (Fig.1, a)

### 3. Conclusions

The maximum contaminant level goal in mineral natural waters for mercury is 1 µg/L or 1 ppb. EU Directive 2003/40/EC has set this maximum admissible concentrations (MAC) of protection based on the best available science to prevent potential health problems. The ultra-low concentrations of mercury (sub - ppt) found in Calabrian bottled waters provide a good index about mercury level in groundwater in Calabria and these first results pose no significant threat to human health and for the environment.

### References

- [1] **Manfred Birke, et al.**, “Determination of major and trace elements in European bottled mineral water — Analytical methods”, *J. Geochem. Explor.*, 107, 217–226, 2010.
- [2] **E. Dinelli et al.**, “Comparative study between bottled mineral and tap water in Italy”, *J. Geochem. Explor.*, 112, 368–389, 2012.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

**Mercury at picomole L<sup>-1</sup> (pM) level in drinking water by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS) along four provinces in Southern Italy (Calabria).**

*Massimiliano Vardè<sup>1</sup> [m.varde@iia.cnr.it](mailto:m.varde@iia.cnr.it), Annalisa Rosselli<sup>2</sup>, Alessandro Servidio<sup>1</sup>, Franco Cofone<sup>1</sup>, Valentino Mannarino<sup>1</sup>, Mario Di Traglia<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Istituto sull'Inquinamento Atmosferico - CNR, U.O.S. di Rende, c/o UNICAL Polifunzionale, 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italia.*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Medicina Sperimentale - Scuola di Specializzazione in Farmacologia Medica, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via S. Maria di Costantinopoli 16, 80138 Napoli, Italia.*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Sanità Pubblica e Malattie Infettive, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italia.*

Mercury (Hg) is a toxic heavy metal and a global pollutant widely distributed in the environment. Both natural and anthropogenic sources release it into the atmosphere, where it is present in the most common form as elemental mercury (Hg<sup>0</sup>). Hg has an extended atmospheric residence time enabling it to be transported over long distances. Wet and dry deposition of mercury associated with oxidation processes removes it from the atmosphere to terrestrial and aquatic ecosystems. In precipitation, surface water (lakes, rivers, oceans) and groundwater mercury is mainly present in soluble ionic form (inorganic Hg<sup>2+</sup>). Hg is considered extremely dangerous to wildlife and humans, due to its ability to bioaccumulate in the ecological chain of its methylated form, methylmercury (MeHg), especially in fish.

Drinking water is considered a minor source of mercury exposure except in cases of significant pollution. In fact, at high levels of contamination (which are not typically found in drinking water), inorganic mercury can affect the nervous system, causing symptoms such as irritability, nervousness, changes in vision or hearing, and difficulty with memory. The World Health Organization in 2011 stated that assuming a 60-kg adult drinking 2 liters of water per day and allocating 10% of the tolerable daily intake (TDI) to drinking-water, since the major sources of exposure are through food, the guideline value for inorganic mercury is 6 µg L<sup>-1</sup>. [1]

The European Commission has set a maximum limit for Hg in drinking water of 1 µg L<sup>-1</sup> in Directive n. 2003/40/EC, while the Food and Drug Administration (FDA) and the Environmental Protection Agency (US-EPA) has set the limit at 2 µg L<sup>-1</sup>. In last years, many researchers have used for mercury detection instrumental techniques and chemical methods that allow the quantification of mercury concentration levels in the order of ppt using cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP -MS). In this work we show concentration levels of total mercury in tap water and drinking water from public water fountains from different places in Calabria. We carried out chemical analysis following the US -EPA Method 1631 version E by oxidation, purge and trap and cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS).

For cleaning and sampling procedures we have taken all the precautions outlined respectively in SOPs of GMOS project (observation system Global Mercury [www.gmos.eu](http://www.gmos.eu)) and US-EPA methods. Drinking water samples taken from public water fountains and private houses are considered representative of the average level of mercury in water that is assumed by the Calabrian living in the surrounding area near the sampling sites. The performance of chemical analysis are statistically discussed showing, respectively, calibration range used, linearity of the method, recovery (%) of calibration standards and three waters certified reference materials (CRMs) for mercury content, limit of detection and the limit of quantification. The analytical method used in this work allows us





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

to quantify the total mercury at picomole L<sup>-1</sup> [sub-parts per trillion (ppt)] so as to evaluate the small differences of Hg concentration in the water sampling points and to be able to assess the level of this toxic metal taken daily with drinking water.



**Fig. 1** – a) Public water mountain, b) tap water c) Certified Reference Materials (CRMs)

The study of Hg in drinking water at low concentration levels, is a key to study a possible temporal variation, and it may prove necessary to understand the origin of Hg in water.

The concentration levels of mercury found in the tap water and public water fountains examined in this work in Calabria turn out to be lower than orders of magnitude compared to current standards and let us to affirm that there is no risk associated with the intake of mercury with drinking water.

## References

- [1] **World Health Organization (WHO)** “Guidelines for drinking-water quality” - 4th ed., 2011.
- [2] **US-EPA., Method 1669:** “Sampling Ambient Water for Trace Metals at Epa Water Quality Criteria Levels”. Tech. Rep.. U.S. Environmental Protection Agency, 1996
- [3] **US-EPA., Method 1631, Revision E:** “Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry”. US Environmental Protection Agency, 2002.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

**Emission characterization of pellet stoves fueled with different pellet quality classes**

*Ivano Vassura*<sup>1,2</sup> [ivano.vassura@unibo.it](mailto:ivano.vassura@unibo.it), *Elisa Venturini*<sup>1</sup>, *Francesca Agostini*<sup>3</sup>, *Andrea Pizzi*<sup>4</sup>,  
*Giuseppe Toscano*<sup>4</sup>, *Elena Bernardi*<sup>1</sup> and *Fabrizio Passarini*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Industrial Chemistry "Toso Montanari", University of Bologna, Bologna, I-40146, Italy*

<sup>2</sup>*Interdepartmental Centre for Industry Research "Energy and Environment", University of Bologna, Rimini, I-47900, Italy*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, University of Turin, Turin, I-10125, Italy*

<sup>4</sup>*Department of Agricultural, Food and Environmental Sciences, Polytechnic University of Marche, Ancona, I-60131, Italy*

## **1. Introduction**

The rising concerns over energy dependence on fossil fuels and the environmental hazards connected with global warming lead energy policies to trend toward renewable energy sources. In Europe, the Directive 2009/28/EC promotes the use of woody biomass as feed in combustion plants to produce heat or electricity and to reduce non-renewable resource consumption. One of the most widespread use of woody biomass as fuel is in domestic pellet devices. Their use as heating system strongly increased in Europe-28 in last years [1].

The big and quick growth of pellet market, especially in the domestic sector, caused the necessity to establish qualitative standard on raw material. In fact, low-quality solid biofuels can damage combustion equipment and produce slagging, corrosion, and poor process control [2]. High solid biofuel quality is required by pellet devices in order to obtain high efficiency and low emissions. [3]. Pellet certification is based on qualitative standard on raw material and on pellet production and working processes.

Emissions from residential wood combustion has been considered as a major contributor to ambient air pollution [4]. Household air pollution from incomplete combustion contains health-damaging pollutants such as carbon monoxide (CO), particulate matter (PM) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [5]. Nevertheless, pellet certification does not take into consideration combustion emissions.

In this work, emission factors of a pellet stove were measured for pellets with different ash content, based on certification classes of ISO 17225-2 (A1, A2 and B) [6], to assess how they differ from a pellet class to another.

## **2. Report**

### *2.1 Material and methods*

Combustion tests were carried out with a typical top-feed pellet stove (mod. 6000AV, Caminetti Montegrappa). Tests were performed by firing the stove with a commercial softwood pellet (A1), while for A2 and B classes, pellet was prepared ad hoc in the laboratory. For each class, two operating conditions were considered: partial load (around 50 % of the nominal power) (PL), and nominal load (NL). Each test was repeated three times. The flue gases composition was on-line monitored along the standard stack connected to the device. The total particulate emissions (TSP) were collected in a dilution tunnel, to take into account the condensable fraction. For each test, double PM sampling was performed simultaneously by means of two samplers. The PM characterization includes several parameters, such as inorganic ions, PAHs and water soluble organic carbon (WSOC).



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### 2.2 Results

Emissions for lower quality class pellet are higher for CO, NO, TSP and for the most of the inorganic ions determined, i.e. chlorine, sulphates, potassium and nitrates. Among the determined components, sulphates, potassium and WSOC at PL give the highest contribution to TSP.

Even if CO emission factors are higher for lower quality pellet, other incomplete combustion products, i.e. WSOC and PAHs, show a different behavior. At PL, emissions factors are quite similar for all the pellet classes, while at NL, A2 and B pellets show lower emission factors (Table 1), especially for WSOC.

**Tab. 1**—Average and standard deviation of *WSOC, PAHs and TSP emission factors*.

Pellet class	Phase	TSP		WSOC		PAHs	
		Average	Std. dev.	Average	Std. dev.	Average	Std. dev.
		mg/MJ				µg/MJ	
A1	PL	78	9	22	4	30	20
	NL	46	9	9	2	1	3
A2	PL	120	10	36	5	24	5
	NL	78	3	5.0	0.9	11.2	0.3
B	PL	179	9	27	4	20	10
	NL	160	10	5	1	10	20

### 3. Conclusions

The preliminary results of this study demonstrate that, even if the main pollutants show higher emissions for lower quality class pellets, the emissions of the most dangerous TSP components, such as WSOC and especially PAHs, do not markedly differ from a class to another.

TSP composition will be further investigated to better determine how the different pellet quality classes affect the emissions.

TCR TECORA is sincerely thanked for its technical and equipment support to the research project.

### References

- [1] **EUwood**: "Final report: Real potential for changes in growth and use of EU forests", Hamburg/Germany, 2010.
- [2] **P. Lehtikangas**: "Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark" Biomass Bioenergy, 20, 351–60, 2001.
- [3] **D. Duca, G. Riva, E. Foppa Pedretti, G. Toscano**: "Wood pellet quality with respect to EN 14961-2 standard and certifications", Fuel, 9–14, 2014.
- [4] **K.M. Win, T. Persson, C. Bales**: "Particles and gaseous emissions from realistic operation of residential wood pellet heating systems", Atmos Environ, 59, 320-327, 2012.
- [5] **A.A. Commodore, S.M. Hartinger, C.F. Lanata, D. Mäusezahl, A.I. Gil, D.B. Hall, M. Aguilar-Villalobos, L.P. Naeher**: "A pilot study characterizing real time exposures to particulate matter and carbon monoxide from cookstove related woodsmoke in rural Peru", Atmos Environ, 79, 380-384, 2013.
- [6] **ISO**: "Method 17225-2. Solid biofuels — Fuel specifications and classes — Part 2: Graded wood pellets", 2014.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Modellizzazione delle reazioni fotochimiche nelle acque superficiali: Trasformazione degli inquinanti e mappatura della fotoreattività degli ambienti acquatici**

*Davide Vione [davide.vione@unito.it](mailto:davide.vione@unito.it), Marco Minella, Elisa De Laurentiis, Claudio Minero*

*Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino*

### **1. Introduzione**

Le reazioni fotochimiche nelle acque superficiali costituiscono importanti processi di degradazione di inquinanti biorefrattari e si dividono di solito in fotolisi diretta, in cui l'assorbimento di radiazione solare da parte dell'inquinante ne determina la trasformazione, ed in processi di fotolisi indiretta o sensibilizzata. In quest'ultimo caso la radiazione solare è assorbita da composti detti fotosensibilizzatori, quali ad esempio la materia organica disciolta cromoforica (CDOM) e gli ioni nitrito e nitrate. L'assorbimento di radiazione determina la produzione di specie reattive quali i radicali ossidrilici ( $\bullet\text{OH}$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ), l'ossigeno singoletto ( $^1\text{O}_2$ ) e gli stati di tripletto della CDOM ( $^3\text{CDOM}^*$ ). Tali specie sono in grado di reagire con varie molecole disciolte, tra cui gli inquinanti, causandone la trasformazione. I processi descritti svolgono un ruolo importante nell'autodepurazione dei corpi idrici ma possono talvolta produrre intermedi più pericolosi dell'inquinante di partenza [1,2].

Di recente, con lo sviluppo di un software in grado di modellizzare con successo i processi fotochimici nelle acque naturali (APEX: Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics [3]), è stato possibile prevedere le reazioni di trasformazione degli inquinanti in funzione delle caratteristiche dell'ambiente acquatico (composizione chimica, profondità, stagione) ed iniziare a correlare i processi fotochimici con le conseguenze dei cambiamenti climatici [4].

### **2. Relazione**

Il presente lavoro descrive una serie di applicazioni della modellizzazione fotochimica, inclusi il destino fotoindotto degli inquinanti e la mappatura della fotoreattività delle acque superficiali.

#### *2.1. Processi di fototrasformazione*

Le reazioni fotochimiche possono contribuire alla degradazione degli inquinanti ed alla inattivazione di microrganismi patogeni, tra cui i virus presenti nelle acque superficiali. Nel caso degli inquinanti è possibile prevedere non soltanto il tempo di semivita dei composti disciolti ma anche i processi prevalenti (fotolisi diretta e/o reazioni fotosensibilizzate dalle diverse specie reattive). Tutto questo è importante, poiché le varie reazioni fotochimiche portano alla formazione di intermedi con diverso impatto ambientale. Anche se non sempre un certo intermedio di reazione è specifico per un determinato processo fotoindotto, ogni reazione tende a produrre una miscela di intermedi con rese diverse e legate al processo stesso. Ad esempio, i pesticidi della famiglia delle feniluree producono specie tossiche per reazione con  $\bullet\text{OH}$  ma non con  $^3\text{CDOM}^*$ ; le condizioni ambientali che favoriscono il primo processo tendono dunque ad aumentare l'impatto ambientale di questa classe di inquinanti [5]. Il ruolo delle diverse reazioni fotochimiche (dirette ed indirette) ha anche importanza nel caso della fotoinattivazione dei virus, poiché processi diversi tendono a prevalere in acque caratterizzate da differente profondità e composizione chimica [6].

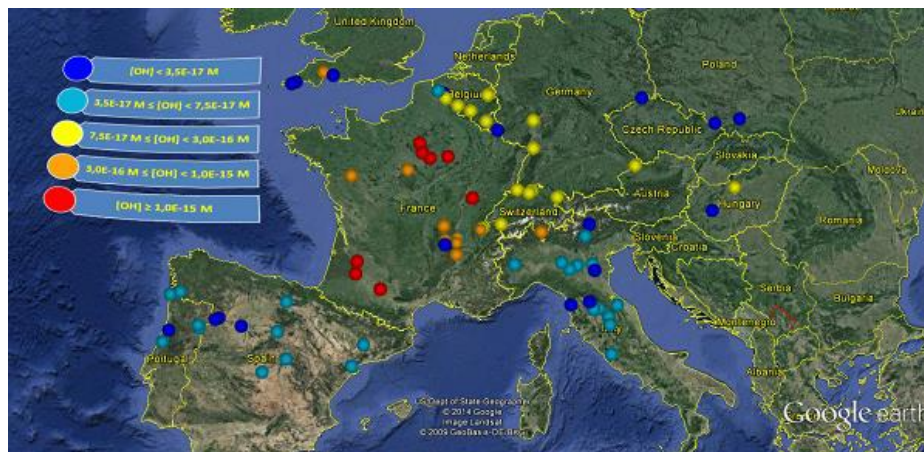
#### *2.2 Mappatura della fotoreattività delle acque superficiali*

A partire dai dati di composizione chimica delle acque è possibile prevedere l'importanza delle reazioni fotochimiche. A livello europeo, dati piuttosto estesi di composizione chimica sono disponibili sul sito del *Global Environment Monitoring System* ([www.GEMStat.org](http://www.GEMStat.org)) e possono essere utilizzati per la modellizzazione fotochimica. La Figura 1 mostra un esempio dei risultati del



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

lavoro di modellizzazione nel caso di  $\bullet\text{OH}$ , in condizioni estive e per valori di latitudine compresi tra 40 e 50°N (allo scopo di limitare la variabilità dell'irradianza solare). Dalla figura si evince che i livelli più alti di concentrazione di  $\bullet\text{OH}$  si riscontrano in Europa centrale (soprattutto in Francia) ed i livelli più bassi in Europa meridionale (Italia, Spagna). Tali risultati hanno implicazioni interessanti, per la fotodegradazione degli inquinanti che reagiscono prevalentemente con  $\bullet\text{OH}$  e per la formazione di intermedi tossici attraverso il medesimo processo (ad es. nel caso delle feniluree).



**Fig. 1** – Mappatura delle concentrazioni di  $\bullet\text{OH}$  (le più basse in blu, le più alte in rosso)

### 3. Conclusioni

Il lavoro di ricerca descritto permette di valutare i processi di trasformazione fotochimica degli inquinanti e di individuare le condizioni in cui essi possono essere più o meno persistenti, oppure in cui è favorita la formazione di intermedi pericolosi.

Gli sviluppi futuri riguarderanno la possibilità di correlare con crescente efficacia le modificazioni dei corpi idrici indotte dai cambiamenti climatici con i processi indotti dalla radiazione solare.

### Bibliografia

- [1] **K. Fenner, S. Canonica, L.P. Wackett, M. Elsner**: "Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities", *Science*, 341, 752-758, 2013.
- [2] **K. McNeill** (guest editor): "Themed issue on aquatic photochemistry", *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 626-878, 2014.
- [3] **M. Bodrato, D. Vione**: "APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters", *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 732-740, 2014.
- [4] **D. Vione, M. Minella, V. Maurino, C. Minero**: "Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species", *Chemistry - Eur. J.*, 20, 10590-10606, 2014.
- [5] **D. Fabbri, M. Minella, V. Maurino, C. Minero, D. Vione**: "Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates", *Chemosphere*, 119, 601-607, 2015.
- [6] **M. J. Mattle, D. Vione, T. Kohn**: "Conceptual model and experimental framework to determine the contributions of direct and indirect photoreactions to the solar disinfection of MS2, phiX174, and adenovirus", *Environ. Sci. Technol.*, 49, 334-342, 2015.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## **Quantificazione degli idrocarburi pesanti nella matrice suolo: estensione del campo di applicazione mediante studio inter-laboratoriale di un metodo di riferimento.**

Matteo Vitelli<sup>1</sup> [m.vitelli@arpalombardia.it](mailto:m.vitelli@arpalombardia.it), Gabriella Podda<sup>1</sup>, Antonietta De Gregorio<sup>1</sup>, Luisa Colzani<sup>1</sup> Patrizia Vannini<sup>2</sup>, Mauro Proserpio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Settore Laboratori – UUOO Laboratori di Milano e Brescia - ARPA Lombardia

<sup>2</sup> Settore Laboratori – Direzione - ARPA Lombardia

### **1. Introduzione**

Gli idrocarburi sono tra i contaminanti del suolo più spesso ricercati e più frequentemente trovati all'interno dei siti contaminati. Come ben noto, il termine "idrocarburi" si riferisce a un'ampia classe di molecole caratterizzate da un vasto *range* di temperature di ebollizione, inoltre queste si presentano nella matrice suolo in miscele complesse, variabili in base al prodotto petrolifero d'origine e ai processi di degradazione che questo subisce nel tempo. La quantificazione di tale miscela è effettuata, secondo la normativa nazionale, con due parametri che coprono un definito intervallo di temperature di ebollizione denominati dalla normativa vigente [1] "Idrocarburi leggeri C<12" e "Idrocarburi pesanti C>12". La procedura di estrazione e la scelta del metodo di rivelazione nella matrice suolo sono state oggetto di notevole interesse da parte della comunità scientifica [2,3] e di un'attività di standardizzazione a livello internazionale che ha portato allo sviluppo del metodo ISO 16703:2004, poi revisionato nel 2011, per la quantificazione di idrocarburi in concentrazioni maggiori di 100 mg/kg.

La normativa italiana [1] prevede una concentrazione soglia di contaminazione (CSC) da idrocarburi pesanti per suoli destinati a uso verde/residenziale pari a 50 mg/kg, inferiore quindi al campo di concentrazioni previste dal metodo di riferimento. Per di più la mancanza in commercio di matrici certificate di riferimento (CRM) con concentrazioni di idrocarburi prossime alla CSC, unitamente alla mancanza di circuiti interlaboratorio a livelli di concentrazione sufficientemente bassi, può rendere difficilmente realizzabile l'obiettivo di una misurazione accurata e riproducibile a bassi livelli, prerequisito di una corretta *decision-making* e di una adeguata comparabilità tra risultati che possono presentare livelli di incertezza molto elevati.

La rete laboratoristica di ARPA Lombardia ha di conseguenza avviato una verifica interlaboratoriale di un'estensione a basse concentrazioni del metodo ISO 16703:2011, mediante l'impiego di una tecnica di estrazione accelerata con solvente (*Accelerated Solvent Extraction*), e determinazione mediante GC-FID in condizioni sperimentali strettamente controllate, al fine di garantire adeguata sensibilità e omogeneità di risposta tra le diverse sedi laboratoristiche e, nel contempo, ottenere una riduzione dell'incertezza di misura rispetto a quanto allo stato attuale può essere ricavato dall'esame dei risultati di circuiti interlaboratoriali (oltre 70% di incertezza estesa intorno alla concentrazione di 90 mg/kg) [4].

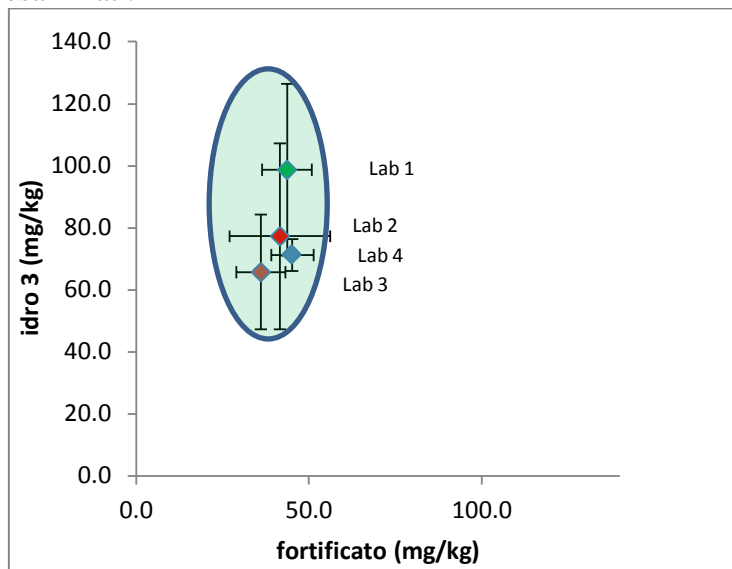
### **2. Relazione**

Il presente lavoro riporta lo stato dell'arte della metodica impiegata e la messa a punto delle condizioni sperimentali stabilite per l'estrazione e la determinazione di campioni di terreno appositamente preparati a concentrazioni prossime al limite di legge di 50 mg/kg e distribuiti tra i laboratori ARPA coinvolti nello studio collaborativo. Sono descritte le prove di omogeneità del campione preparato, i risultati provenienti da quattro diversi laboratori in termini di precisione ed esattezza rispetto ai valori attesi (recupero %). La fig. 3 riporta il grafico di Youden che riassume



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
**Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

graficamente le dispersioni dei dati di ripetibilità riportati dalle quattro sedi laboratoristiche su due dei diversi campioni esaminati.



**Fig. 1** – Grafico di Youden raffigurante la dispersione dei risultati di due campioni di terreno analizzati da diverse sedi laboratoristiche: uno fortificato a 50 mg/kg e l'altro denominato "idro 3", fornito da UNICHIM, di concentrazione assegnata pari a 90 mg/kg.

### 3. Conclusioni

I risultati ottenuti mostrano come sia possibile ridurre il limite di quantificazione del metodo, con una diminuzione dell'incertezza di misura tale da rendere la procedura analitica idonea ad effettuare una valutazione di conformità. Si evidenzia peraltro come, a concentrazioni d'idrocarburi pesanti inferiori ai 100 mg/kg, sia associato un livello non trascurabile d'incertezza delle misurazioni che richiede una stima affidabile e associata al dato analitico per un appropriato confronto con i valori di riferimento.

**Ringraziamenti:** Si ringraziano i componenti del gruppo *TeSA* (Team di supporto all'Accreditamento) di ARPA Lombardia per il contributo alla realizzazione del presente studio.

### Bibliografia

- [1] Decreto Legislativo 152/2006 – Parte IV, Titolo V, Allegato 5, Tabella 2.
- [2] **E.Saari, P.Perämäki, J.Jalonen**: "Evaluating the impact of GC operating settings on GC-FID performance for total petroleum hydrocarbon (TPH) determination" *Microchemical J.*, 94, 13-18, 2010.
- [3] **R. Becker, H-G Buge, W.Bremser, I.Nehls**: "Mineral oil content in sediments and soils: comparability, traceability and a certified reference material for quality assurance", *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 645-651, 2006.
- [4] UNICHIM "Supplemento al rapporto di prova" - IDRO-3 del 06/09/2013.





**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

### **LCA of microwaves absorbers obtained from copper slags**

*Elisabetta Zerazion<sup>1</sup> [elisabetta.zerazion@unimore.it](mailto:elisabetta.zerazion@unimore.it), Sara Mohaddes<sup>1</sup>, Consuelo Mugoni<sup>2</sup>, Paolo Neri<sup>1</sup>, Martina Pini<sup>1</sup>, Cristina Siligardi<sup>2</sup>, Anna Maria Ferrari<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *DISMI Department, University of Modena and Reggio Emilia, Via Amendola 2, 42100 Reggio Emilia, Italy*

<sup>2</sup> *DIEF Department, University of Modena and Reggio Emilia, Strada Vignolese 905, 41125 Modena, Italy*

#### **1. Introduction**

Copper slag is generated during pyrometallurgical production of copper from copper ores containing materials like iron, alumina, calcium oxide and silica. Every ton of metal production generates about 1,63 ton of slag [1] which dumping or disposal cause environmental and space problems [2,3,4]. Despite its high iron content, this slag is currently disposed of in landfills, further processed as inert material, or used as an abrasive in industrial processes. However, this last option is not a sustainable solution, because the granules derived from the slag and used as an abrasive are themselves disposed of after re-use. However, because it is composed of iron oxides and silicates, the slag has semi-conductive and mild ferromagnetic properties and could be used to produce innovative advanced materials for heating applications, substituting materials with much higher embodied energy and bringing environmental benefits.

#### **2. Microwave absorbing elements**

The aim of the study is to assess the environmental impact due to the life cycle of absorbing elements for microwave ovens obtained from copper slags and to compare the results with those obtained by traditional products. The absorber is a ceramic tile or a massive material, which is used as an auxiliary material for microwave ovens which covers the inner surfaces with the function to attenuate microwave emissions in accordance with the provisions of the legislation (Dir. 2013/35/UE). This function also leads to other beneficial effects, such as reduced heating times for materials entering in the kiln, resulting a decrease in the energy demand. The Life Cycle Assessment (LCA) was applied in order to drive the research towards the end of waste issue and contribute to the development of a new awareness and knowledge on the associated environmental damage.

##### *2.1 Materials and methods*

The analyzed systems are three microwave absorbers: bulk, CS tile, SiC tile. The first and the second are obtained using copper slags, while the latter is produced using as main material silicon carbide (SiC).

The functional unit for the three analyzed systems is equal to the necessary mass for covering the industrial activities of the microwave oven in its entire life cycle (20 000 hours).

For the study was considered the tile dimensions identified by the company Microenergy S.r.l. (325x325x10mm) and for each products was considered the relative mass that represents their respective functional unit: 2,28kg for the system of bulk, 3kg for the CS tile and 2,01kg for SiC tile. The duration of the three products is assumed to be equal to the lifetime of a microwave oven which is used at full capacity, such as those used for wood drying (20 000 hours) and it is also assumed that the considered MW absorbers maintain constant their performance throughout the life of the oven.

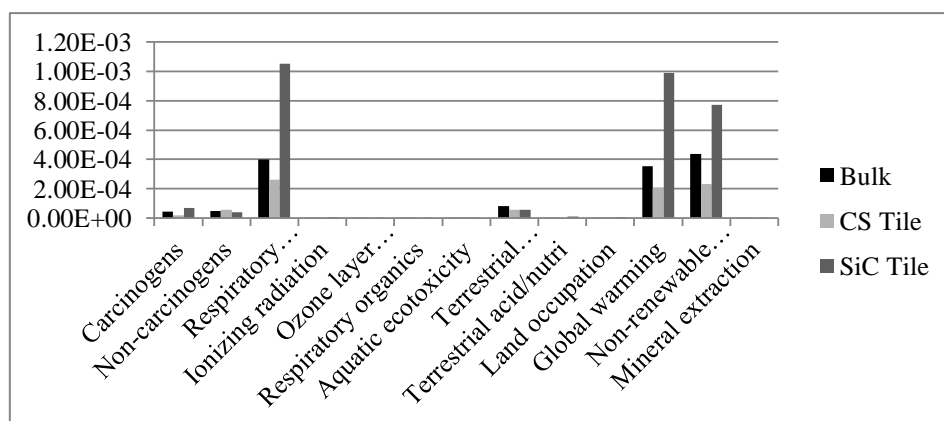
The LCA study was performed using the SimaPro 8.0.2 software and IMPACT2002+ impact assessment method. The system boundaries for the analysis include raw materials extraction, use and end of life phase, including transports and all production processes thus obtaining a “cradle to grave” perspective.



**SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**  
Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

## 2.2 Results and discussion

The results of the comparative analysis, reported in Fig. 1, show that all three products have a higher environmental load to the following impact categories: Respiratory Inorganics, Global Warming and Non Renewable Energy. The analyses show that innovative products have an environmental load which is 54% for the bulk and 74% for the second (CS tile) lower than the environmental impact calculated for the traditional product (SiC tile). This environmental benefit is due to the incidence on the total impact of the raw materials supply required for the first phase of the analyzed life cycles (production phase).



**Fig. 1** – Comparison of environmental impact values (Pt) for the three materials by impact categories.

## 3. Conclusions

Among the all MW absorbers analyzed, the innovative material CS tile shows the best environmental performance followed by the massive material containing slags (bulk).

Therefore the expected results are confirmed, because both innovative materials are more sustainable than the traditional one due to the high percentage of recovery materials that contain obtaining in this way the valorization of the metallurgic wastes.

On the other hand other advances to this study could be made as introducing site specific analyses to examine the possible release of substances during the entire life cycle of the chosen materials.

Besides, it is important to run tests to certify the duration of the materials and their performances during their entire life cycle.

## Bibliography

- [1] M. Classen, H. J. Althaus, S. Blaser et al.: "Life Cycle Inventories of Metals. Final report ecoinvent data v2. 1", No 10. EMPA Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH, 2009.
- [2] S.Çoruh, O. N. Ergun, T. W. Cheng: "Treatment of copper industry waste and production of sintered glass-ceramic." Waste Manage. Res. 24, 234-241, 2006.
- [3] Gorai, B., Jana, R. K.: "Characteristics and utilisation of copper slag—a review." Resour. Conserv. Recy. 39(4) 299-313, 2003.
- [4] B. D. Pandey, K. A. Natarajan: "Microbiology for Minerals, Metals, Materials and the Environment." Ed. CRC Press, 2015.