



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in
Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Studio della morfologia e della composizione dei depositi su superfici lapidee in area portuale ed aeroportuale a Venezia

Relatore

Ch. Prof. Elisabetta Zendri

Laureanda

Erica De Zordi

Matricola 814482

Anno Accademico

2011 / 2012

SCOPO DELLA TESI	Pag.	4
1. Introduzione - L'AMBIENTE E I BENI CULTURALI: LA CITTA' DI VENEZIA	Pag.	5
1.1 GLI INQUINANTI ATMOSFERICI E LE FONTI DI EMISSIONE	Pag.	5
1.2 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO	Pag.	7
1.2.1 Composizione del particolato atmosferico	Pag.	8
Composti organici che compongono il particolato atmosferico	Pag.	8
Composti inorganici che compongono il particolato atmosferico	Pag.	9
1.3 LA DEPOSIZIONI DEGLI INQUINANTI ATMOSFERICI SULLE SUPERFICI LAPIDEE	Pag.	10
1.3.1 Deposizioni per via secca	Pag.	10
1.3.2 Deposizioni per via umida	Pag.	11
1.4 LA CITTA' DI VENEZIA	Pag.	12
1.4.1 L'aeroporto "Marco Polo" di Tessera (Venezia)	Pag.	12
1.4.2 Il porto di Venezia	Pag.	13
1.4.3 Il palazzo della Zecca	Pag.	14
2. PARTE SPERIMENTALE	Pag.	18
2.1 I SITI DI CAMPIONAMENTO	Pag.	18
2.2 SCELTA DEI SUPPORTI LAPIDEI COLLOCATI A TESSERA E A SANTA MARTA	Pag.	21
2.2.1 La pietra d'Istria	Pag.	21
2.2.2 La pietra di Lecce	Pag.	22
2.3 LA METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO	Pag.	22
2.4 ANALISI DEI DEPOSITI e DELLE CROSTE NERE: tecniche d'indagine	Pag.	24
2.4.1 Osservazioni al microscopio a contatto e al microscopio ottico	Pag.	24
2.4.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX	Pag.	24
2.4.3. Misure colorimetriche	Pag.	25
2.4.4. Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)	Pag.	26
2.4.5. Diffrazione a raggi X con il metodo delle polveri XRD (XRPD)	Pag.	27

3. RISULTATI E DISCUSSIONE	Pag.	31
3.1 Studio del deposito raccolto su campioni esposti presso l'Aeroporto di Tessera e a S.Marta	Pag.	31
3.1.1 Osservazioni al microscopio a contatto e al microscopio ottico	Pag.	31
3.1.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX	Pag.	35
3.1.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)	Pag.	46
3.2 Studio dei depositi raccolti nei diversi siti veneziani e dell'entroterra	Pag.	49
3.2.1 Osservazioni al microscopio ottico	Pag.	49
3.2.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX	Pag.	51
3.2.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)	Pag.	56
3.3 Studio di croste nere provenienti da alcuni edifici veneziani	Pag.	58
3.3.1 Osservazioni al microscopio a contatto e al microscopio ottico	Pag.	58
3.3.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX	Pag.	60
3.3.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)	Pag.	61
3.3.4 Diffrattometria a raggi X con il metodo delle polveri (XRPD)	Pag.	62
3.4 UN CASO DI STUDIO PARTICOLARE: Il Palazzo della Zecca	Pag.	63
3.4.1 Osservazioni al microscopio a contatto e al microscopio ottico	Pag.	64
3.4.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX	Pag.	65
3.4.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)	Pag.	66
3.4.4 Diffrattometria a raggi X con il metodo delle polveri (XRPD)	Pag.	67
Conclusioni	Pag.	70
Elenco delle tabelle e figure divise per capitoli	Pag.	72

SCOPO DELLA TESI

La manutenzione degli edifici pubblici è normata a livello legislativo, ma nel campo dell'architettura storica ci sono evidenti difficoltà a recepire tali indicazioni, soprattutto per la mancanza di indicazioni precise sulla tipologia dei parametri da considerare nella valutazione e controllo dello stato di conservazione dei materiali, anche dopo l'intervento di restauro. La scelta di questi parametri dipende da numerosi fattori, legati sia alla natura dei materiali che alle specifiche condizioni ambientali. La deposizione di particolato atmosferico rappresenta uno dei problemi più significativi in tema di manutenzione, in particolare per l'impatto visivo prodotto. Nel caso di Venezia si è registrato un aumento dell'attività legata al traffico aereo e portuale, con probabili ricadute in termini di maggiore quantità di polveri emesse in atmosfera e quindi depositate sulle superfici architettoniche. Per questo si è ritenuto di studiare quale possa essere l'impatto di tali attività, confrontando campioni esposti in aeroporto e in prossimità del porto per un periodo complessivo di sei mesi, con quelli provenienti da diverse zone della città e dell'entroterra.

La prima parte di questo lavoro è stata rivolta allo studio di provini di pietra d'Istria e pietra di Lecce esposti presso l'aeroporto "Marco Polo" di Tessera (Venezia) e presso la sede dell'ex facoltà di Scienze MM.FF.NN. sita a Santa Marta.

La seconda parte di questo lavoro si è concentrata, invece, nello studio di depositi prelevati in varie aree del territorio veneziano, sia nel centro storico della città lagunare che nell'entroterra, per valutare eventuali differenze con quelle rilevate nei depositi provenienti dall'aeroporto e dal porto.

Nella terza ed ultima parte si è preso in considerazione il caso di studio del Palazzo della Zecca a Venezia, cercando di individuare la variazione compositiva nel tempo delle croste nere formatesi sulla facciata esterna rivolta verso il Bacino San Marco. È stato possibile infatti confrontare alcuni dati relativi ad analisi chimico – fisiche eseguite nel 1999 su campioni provenienti dall'edificio sansoviniano con quelli ottenuti dall'analisi di campioni attuali.

I dati ottenuti permetteranno di valutare l'incidenza delle deposizioni di polveri sulle superfici lapidee, anche in relazione alla vicinanza con l'aeroporto e con il porto, e prevederne l'andamento nel tempo e conseguentemente offrire delle indicazioni per i piani di monitoraggio delle superfici architettoniche veneziane.

1. Introduzione - L'AMBIENTE E I BENI CULTURALI: LA CITTA' DI VENEZIA

Negli ultimi decenni, a seguito dello sviluppo dei mercati e degli scambi commerciali, si è registrato un'intensificarsi sempre maggiore delle attività portuali e aeroportuali a livello europeo e internazionale [1,2]. La struttura e il funzionamento degli ecosistemi, in particolare quelli costieri, si sono evoluti in maniera molto rapida seguendo principalmente le richieste economiche senza tenere conto delle inevitabili ripercussioni a livello ambientale, sociale e culturale [3-5]. Studi recenti hanno evidenziato come proprio le zone costiere siano da considerarsi le più delicate in quanto caratterizzate da ecosistemi molto fragili, oltre al fatto che rappresentano posti favoriti per la crescita della popolazione e lo sviluppo di grandi centri industrializzati [4, 5].

In particolare, l'incidenza di porti e aeroporti nei pressi dei centri abitati ha ricevuto un crescente interesse come fonte di inquinamento atmosferico e come fattore critico per quanto riguarda in primo luogo la qualità della vita ma anche la salvaguardia dei Beni Culturali. I danni causati agli oggetti del patrimonio culturale ad opera degli inquinanti atmosferici ed aerosol sono notevoli e mettono a rischio il mantenimento futuro dei beni stessi [6-13].

Allo stato attuale le superfici dell'architettura veneziana sono state oggetto di studi ed approfondimenti per quanto riguarda l'interazione dei materiali con l'aerosol marino e con le componenti inquinanti gassose ritenute storicamente quelle di maggiore impatto sulle matrici carbonatiche: SO_2 , NO_x e, in tempi più recenti, CO_2 [14-18]. Questi studi hanno mirato a studiare i processi di degrado (solfatazione, polverizzazione, acidificazione delle superfici, ecc.), che coinvolgono i materiali in particolare carbonatici che sono tipici dell'area veneziana mirando anche a proporre dei modelli utili per prevedere, identificare e classificare i fenomeni di degrado coinvolti in relazione alle specifiche condizioni ambientali [19-21] nell'ottica di valutare una corretta strategia di intervento per la conservazione del patrimonio culturale. La maggior parte di questi studi si fermano però all'identificazione degli inquinanti, in particolare gassosi ma poche, se non assenti, sono le ricerche che hanno preso in considerazione il rapporto tra questi e i fattori responsabili della loro presenza e produzione quali, ad esempio, il traffico aereo e navale in particolare [16, 17].

1.1 GLI INQUINANTI ATMOSFERICI E LE FONTI DI EMISSIONE

Di seguito vengono presentate in forma molto stringata i principali inquinanti responsabili anche del degrado dei materiali lapidei.

Gli inquinanti atmosferici possono essere definiti come quelle sostanze presenti in atmosfera che possono avere degli effetti negativi sulla salute dell'uomo e dell'ambiente inteso in senso ampio [22]. La pericolosità di queste sostanze in genere è strettamente legata al tipo e alla concentrazione degli inquinanti stessi in relazione al:

- sistema considerato (uomo, ecosistema, superfici architettoniche, ecc.);
- posizione e caratteristiche delle sorgenti di emissione;
- condizioni ambientali (frequenza delle precipitazioni, venti, aerosol marini, ecc.). Studi recenti hanno evidenziato in particolare come la copresenza di fattori diversi possa modificare la pericolosità relativa di alcuni inquinanti aumentandone il loro effetto [23, 24].

A causa delle molteplici caratteristiche di queste sostanze (quali ad esempio l'origine e la natura chimica), risulta difficile dare una classificazione univoca degli inquinanti atmosferici: diversi infatti sono gli aspetti coinvolti sia nella loro descrizione che in quella dei processi che li vedono protagonisti.

In maniera generale, gli inquinanti atmosferici possono essere classificati in tre gruppi principali:

- *Inquinanti naturali e antropici – in base alla fonte di origine*

Questi derivano rispettivamente da sorgenti naturali (eruzioni vulcaniche, processi naturali microbiologici, animali, ecc.) e da sorgenti antropiche, legate perciò all'attività dell'uomo (emissioni legate a uso domestico e industriale, produzione di gas quali NO_x, SO_x, idrocarburi, metalli pesanti, ecc.). Mentre le fonti di origine naturale sono difficilmente controllabili, molta attenzione viene posta all'identificazione e al controllo delle fonti di emissione antropiche [19].

- *Primari e secondari – in base al processo di formazione*

Gli inquinanti primari comprendono quelli emessi direttamente nell'atmosfera da fonti naturali e artificiali. Tra questi possiamo ricordare il monossido e il biossido di carbonio, gli ossidi di azoto principalmente sottoforma di monossido di azoto, le polveri, gli idrocarburi incombusti. Sono in genere legati a processi di combustione e una volta liberati in atmosfera sono soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione [6-8, 25].

Gli inquinanti secondari si formano in seguito a meccanismi di trasformazione chimico – fisica degli inquinanti primari [26]: si tratta perciò di nuove specie chimiche che spesso risultano più pericolose e di più vasto raggio d'azione rispetto ai composti originari. Si ricorda, ad esempio, la serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare in cui si assiste all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO₂), la produzione di ozono (O₃) e dunque all'ossidazione degli idrocarburi. Si verifica quindi la formazione di numerosi composti quali aldeidi, perossidi, acidi nitriloperacetici (PAN), acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare e molte altre specie minori [6-8].

- *Inquinanti gassosi e particolato atmosferico – in base alla natura chimico – fisica*

Mentre alcuni inquinanti atmosferici esistono in fase gassosa anche a temperatura ambiente (NO₂, SO₂, O₃), con il termine "particolato" si indicano le componenti inquinanti in forma liquida e solida. Il particolato atmosferico comprende tutto ciò che può essere trasportato per opera del vento o altri processi nell'atmosfera e riguarda le particelle con dimensioni maggiori di 1 µm in diametro [19]. In questa divisione vediamo perciò la presenza sia del biossido di zolfo e azoto sia delle polveri comunemente conosciute come PM_{2.5}, PM₁₀ [27].

L'inquinamento atmosferico non riguarda però solo la presenza di sostanze estranee alla composizione naturale dell'aria ma coinvolge anche l'aumento delle concentrazioni relative dei composti naturalmente presenti quali CO₂ [23].

Le fonti principali responsabili dell'aumento degli inquinanti nell'aria, in particolare negli ultimi decenni, sono per lo più legate all'attività dell'uomo. Le principali sorgenti antropiche di formazione di inquinanti sono rappresentate da:

1. *bruciatori degli impianti delle centrali termoelettriche e di riscaldamento che generano:*

- inquinanti aeriformi quali CO, SO₂, idrocarburi, aldeidi;
- ceneri composte da NaCl e MgCl₂, silice, ossidi di sodio, magnesio, vanadio, nichel;
- particelle carboniose incombuste;
- fumi formati dalla combinazione di sostanze solide e gassose (ad es. fly-ash)[6,7].

2. *il traffico veicolare e i motori a combustione dei mezzi di trasporto che producono:*

- polveri provenienti dall'usura del manto stradale;
- polveri di pneumatici;
- piombo tetraetile;
- idrocarburi incombusti;
- ossidi di C, N, S,

3. *la lavorazione di manufatti in processi industriali e la combustione dei rifiuti che immettono nell'atmosfera: vapori di solventi organici, anidride solforica, acido cloridrico, ossidi di azoto, idrocarburi incombusti e particolato [28].*

1.2 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

In questo lavoro si è deciso di focalizzare l'attenzione sulla caratterizzazione della parte solida del particolato atmosferico attraverso diverse metodologie analitiche. Come detto in precedenza, allo stato attuale molti sono gli studi che riguardano l'interazione chimica degli inquinanti atmosferici con le superfici lapidee e con altri materiali dell'arte [29-32]. Tali ricerche hanno portato ad una conoscenza approfondita sia delle relazioni esistenti tra inquinamento e superfici architettoniche che dell'incidenza di altri fattori ambientali (quali risalita capillare, acqua alta, ecc.) [6-8, 33, 34] ma poche sono ancora le informazioni disponibili per quanto riguarda il particolato. Alla luce di questo, è importante capire non solo quale sia la composizione chimica di questo ma anche come si distribuisce sulle superfici in relazione ad aspetti quali la vicinanza alle fonti di emissione, i venti, le condizioni atmosferiche, ecc.

Il particolato atmosferico è costituito da un insieme di sostanze sia organiche che inorganiche, allo stato solido e liquido, quali sabbie, polveri, fuliggine, ceneri, sostanze silicee, composti vegetali e metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali solubili (soprattutto solfati) oltre a diversi elementi come il carbonio, vanadio, ferro e nichel [35].

La pericolosità di questi elementi per i materiali lapidei è molto alta in quanto responsabili di processi di degrado molto spinti. Oltre alla pericolosità dei singoli elementi bisogna infatti considerare le azioni sinergiche di questi che conducono ad un aumento della loro pericolosità; queste sostanze inoltre possono svolgere un ruolo come catalizzatori di reazioni e un esempio di ciò è il carbone incombusto. Dal punto di vista morfologico, infatti, il carbone è caratterizzato da grandi superfici sferiche capaci di adsorbire sulla sua superficie notevoli quantità di gas e vapori e di unirsi ad elementi estranei quali pollini, composti di ferro e altri elementi pesanti. Tutto ciò porta ad una variazione delle caratteristiche chimiche – fisiche della pietra (ad esempio, variazione dell'indice di rifrazione, di permeabilità..) e ad un aumento dell'acidità delle deposizioni umide [36] con conseguente degrado di tipo chimico del materiale lapideo. Nel caso di Venezia, la maggior parte dei palazzi storici vedono l'impiego di pietre di natura carbonatica le quali sono particolarmente sensibili ad ambienti acidi e perciò soggette, ad esempio, a fenomeni di polverizzazione, formazione di processi di solfatazione [37], ecc.

Nell'ultimo ventennio, la maggior parte degli studi sono stati concentrati su una divisione del particolato atmosferico (PM, Particulate Matter) in frazioni differenti sulla base delle dimensioni delle particelle che lo costituiscono, aggiungendo perciò a fianco un pedice che faccia riferimento alla dimensione del particolato stesso: ad esempio, con la dicitura PM₁₀ si indica il particolato atmosferico con dimensione minore di 10 micron. La classificazione del PM in base alla dimensione è strettamente legata alle fonti di emissione, al

comportamento e alle caratteristiche finali dello stesso. Le dimensioni del particolato sono inoltre il fattore determinante del suo trasporto e della sua deposizione sulle superfici [19, 38].

Sulla base delle loro dimensioni, le particelle che costituiscono il particolato possono essere suddivise in:

- *fini*, che sedimentano in tempi piuttosto brevi (qualche ora). Hanno un diametro inferiore a 1 micron (PM_{1}) [39] e raccolgono particelle sia solide che liquide sospese in aria. Queste derivano principalmente da processi naturali quali aerosol di tipo naturale ed esalazioni legate a processi di combustione e a prodotti di reazione dei gas.

- *grossolane*, che tendono invece a rimanere in sospensione per un tempo maggiore (qualche settimana). Hanno dimensione variabile e comprendono sia particelle di origine naturale (foschie, polveri, sabbie) che di origine antropica [40, 41].

Le particelle grossolane comprendono due grandi classi di particolato atmosferico considerato particolarmente pericoloso per la salute dell'uomo quali il $PM_{2,5}$, con dimensioni inferiori a 2,5 micron, e i PM_{10} con dimensioni comprese tra 2,5 e 10 micron [42].

Considerando invece i processi responsabili della formazione del particolato stesso, è possibile suddividere quest'ultimo in primario e secondario. Nella tabella 1 vengono riportati, per entrambe le tipologie, le principali fonti (naturali e artificiali) di emissione responsabili della loro formazione [28, 43].

FONTE di	Descrizione	
<i>PARTICOLATO PRIMARIO</i> costituito da particelle sia fini che grossolane	NATURALE	eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, erosione disgregazione di rocce, pollini e residui vegetali, spore, spray marino, resti degli insetti.
	ANTROPICA	utilizzo dei combustibili fossili (riscaldamento domestico, centrali termoelettriche, inceneritori, ecc.); emissioni degli autoveicoli; all'usura dei pneumatici, dei freni e del manto stradale; vari processi industriali (fonderie, miniere, cementifici, ecc.); varie attività agricole.
<i>PARTICOLATO SECONDARIO</i> costituito in prevalenza dagli aerosol	NATURALE	ossidazione del biossido di zolfo e dell'acido solfidrico emessi dagli incendi e dai vulcani; ossidi di azoto liberati dai terreni; terpeni emessi dalla vegetazione.
	ANTROPICA	ossidazione degli idrocarburi, degli ossidi di zolfo e di azoto emessi dalle varie attività umane.

Tabella 1. Le fonti del particolato atmosferico.

1.2.1 Composizione del particolato atmosferico

Il particolato è caratterizzato da una composizione chimica molto eterogenea e, in linea generale, è costituito da una componente carboniosa e da ioni inorganici, oltre che elementi cristallini, aerosol marini, acqua e materiale biologico (pollini, batteri, spore, frammenti vegetali e animali) [44].

Composti organici che compongono il particolato atmosferico

La parte organica del particolato è costituita da carbonio elementare e da molecole organiche. Il carbonio elementare, che costituisce la componente più abbondante del particolato, viene emesso direttamente dall'atmosfera mediante processi di combustione. Il carbonio organico, invece, deriva soprattutto dall'ossidazione dei prodotti di combustione come i VOCs (composti organici volatili) e dalla loro successiva condensazione, dissoluzione in fase acquosa e adsorbimento su particelle di carbonio elementare.

La frazione organica del particolato emesso dal traffico veicolare comprende molti composti diversi fra cui alcani, benzaldeidi e idrocarburi policiclici aromatici [45].

Per quel che riguarda l'ambiente lagunare, i composti organici solitamente rinvenuti sono i PCBs (policlobifenoli), i PAHs (idrocarburi policiclici aromatici) e i polibromodifenil eteri (PBDEs) [46, 47].

La parte organica legata al particolato atmosferico rappresenta un serio problema ambientale [48] e ciò coinvolge anche i manufatti lapidei contribuendo, ad esempio, alla formazione di croste nere sulla loro superficie [49, 50].

Composti inorganici che compongono il particolato atmosferico

Oltre alla componente organica, il particolato è costituito da ioni inorganici quali ad esempio NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} derivanti in prevalenza dall'aerosol: dall'ossidazione degli ossidi di azoto (NO_x) e di zolfo (SO_2) si arriva alla formazione dell'acido nitrico e solforico i quali reagiscono con composti basici portando alla formazione di Sali quali ad esempio il nitrato e il solfato d'ammonio [6, 7, 19].

All'interno del particolato si possono rintracciare inoltre numerosi altri ioni metallici e non metallici [51-53] originati da altrettanto svariate sorgenti come riassunto nella tabella 2:

<i>Elementi</i>	<i>Fonte di emissione</i>
Al, Fe, Ca, Si, Ti	suolo, rocce, combustione del carbone
Na, Cl, Mg	aerosol marino, cloruri dall'incenerimento dei rifiuti
V	combustione del bitume del petrolio
C	combustione incompleta dei combustibili fossili
Pb	combustione di combustibili ricchi di Pb o rifiuti che lo contengono
Zn	combustione di legno o pneumatici

Tabella 2. Alcuni degli elementi presenti nel particolato e le loro fonti di emissione.

Le sorgenti che emettono il particolato atmosferico possono produrre particelle con una composizione chimica caratteristica: ad esempio, elementi quali il vanadio e il nickel sono tipicamente usati come traccianti per le emissioni dei olii pesanti usati nella combustione [43].

La composizione delle particelle dipende dalla loro natura, dai processi di genesi e di trasformazione che queste hanno subito ma anche dalla loro provenienza. Soprattutto nelle regioni costiere, l'aerosol marino rappresenta una delle principali frazioni inorganiche del particolato atmosferico ed è caratterizzato principalmente dalla presenza di ioni Na^+ , Cl^- , Mg^{++} , Ca^{++} e K^+ [53, 54]. Questo tipo di aerosol si può formare generalmente attraverso due meccanismi: il primo è dovuto all'azione dei venti sulle creste delle onde marine che genera uno spray salmastro con particelle di dimensioni fino a 100 micron; il secondo, invece, è legato alla rottura delle bolle d'aria sulla superficie delle onde con conseguente formazione di particelle con dimensioni comprese tra 1 e 10 micron [6, 7].

Le particelle di aerosol vengono rimosse dall'aria mediante la deposizione, sia secca che umida: questo processo, però, causa fenomeni di degrado fisico dei materiali a causa della cristallizzazione dei Sali nella struttura porosa del supporto. Quando all'interno substrato si raggiunge la saturazione della soluzione salina formatasi in seguito all'assorbimento di acqua, il solvente evapora ed il sale presente cristallizza negli spazi porosi del materiale portando ad un conseguente aumento del volume. Maggiore è la concentrazione del sale rispetto alla concentrazione di saturazione e più piccola è la dimensione dei pori, maggiore sarà la pressione di cristallizzazione esercitata sulla parete dei pori dai cristalli ed i conseguenti effetti sulla microstruttura dei materiali [8, 56].

1.3 LA DEPOSIZIONI DEGLI INQUINANTI ATMOSFERICI SULLE SUPERFICI LAPIDEE

In seguito all'emissione da varie fonti, gli inquinanti si disperdono nell'atmosfera dove possono partecipare a delle reazioni e trasformarsi da inquinanti primari a secondari [19, 57, 58]. Questo processo si conclude con la loro deposizione sulle superfici lapidee, per via secca o per via umida in relazione alla specifiche condizioni ambientali e al tipo di supporto [57].

La deposizione degli inquinati atmosferici è legata a due processi principali: la deposizione per via secca e quella per via umida che vengono di seguito illustrati.

1.3.1 Deposizioni per via secca

Questo processo è meno veloce ma più continuo rispetto a quello per via umida. Gli inquinanti agiscono sottoforma di gas o *aerosols* e, a seconda delle dimensioni, raggiungono la pietra e si depositano su di essa attraverso vari meccanismi: per effetto della diffusione molecolare browniana, fenomeni di turbolenza, termoforesi, flusso idrodinamico di Stefan o per gravità [19, 56].

Di seguito vengono brevemente descritti i diversi processi che comportano la deposizione del particolato sulle superfici lapidee.

Diffusione molecolare browniana e fenomeni di turbolenza Le particelle di dimensioni microscopiche (inferiori a 0,1 micron) presenti nell'aria sono caratterizzate da un movimento casuale ed irregolare di tipo browniano che è provocato dal continuo bombardamento che queste subiscono da parte delle molecole del mezzo in cui si trovano in sospensione. A causa di questo movimento le particelle si urtano tra loro o colpiscono le superfici dalle quali possono essere catturate.

Il trasporto e la deposizione delle particelle sono influenzati dalla turbolenza dell'aria, delle condizioni di umidità e dalla rugosità della superficie lapidea [6, 7].

Termoforesi Il fenomeno della termoforesi consiste nella migrazione di particelle, immerse in un ambiente gassoso o liquido, indotta da un gradiente di temperatura. Nel caso della pietra, la termoforesi può interessare la superficie lapidea quando questa sia più fredda dell'aria. Le particelle di dimensioni comprese tra 0,1 e 1 micron possono perciò depositarsi sulla superficie a causa del gradiente di temperatura esistente.

Flusso idrodinamico di Stefan quando su una superficie lapidea si deposita della condensa, in prossimità della superficie stessa si crea un flusso idrodinamico il quale aumenta la deposizione dei vari inquinanti atmosferici. Questo flusso può essere calcolato grazie alla seguente formula[7]:

$$V_s = \frac{M_{aria}}{M_{acqua}} * \frac{E}{p}$$

V_s = flusso idrodinamico di Stephan

M_{aria} = peso molecolare dell'aria

M_{acqua} = peso molecolare dell'acqua

E = velocità di evaporazione

P = densità dell'aria

Al contrario, nel caso in cui si verifichi l'evaporazione dell'acqua dalla superficie lapidea si forma un flusso idrodinamico che tenderà ad allontanare gli aerosols dalla pietra.

Deposizione per gravità Questo fenomeno interessa soprattutto le superfici orizzontali e si verifica in condizioni di aria calma, quando la velocità di sedimentazione e il raggio della particella sono proporzionali tra loro [57].

La sedimentazione gravitazionale ha un effetto significativo sulla deposizione di particelle grossolane (dimensioni >2 mm) mentre il moto browniano domina la deposizione di particelle molto fini (<0,1 mm) [8]. All'aumentare della dimensione delle particelle infatti aumenta di conseguenza la distribuzione delle stesse sulla superficie in seguito a velocità di deposizione maggiori.

Considerando la dimensione delle particelle è possibile creare dei modelli multi – *steps* che dividono le particelle fini e grossolani in un numero di intervalli caratterizzati da una specifica velocità. Tali metodi permettono una più completa descrizione della deposizione e distribuzione sia delle particelle grossolane che dei composti ad esse associate. La creazione di tali modelli è risultata molto utile in quanto non esiste ancora un metodo generalmente accettato per misurare direttamente la deposizione secca per quanto riguarda la raccolta delle particelle e lo scambio di gas con la superficie. Per misurare la deposizione secca di particelle sono stati utilizzati diversi tipi di substrati (ad esempio piatti, piastre di Petri in teflon, filtri a secco o rivestiti di olio, ecc.) ma nessuno è risultato esaustivo per descrivere la deposizione per gravità. Questo fenomeno inoltre è fortemente legato a fattori quali le caratteristiche della superficie (rugosità, dimensioni, ecc.) e l'esposizione agli agenti atmosferici [58].

La deposizione delle particelle rappresenta dunque la prima fase di interazione del particolato atmosferico con le superfici. Lo stadio successivo riguarda lo sviluppo di forze di adesione tra gli inquinanti e la superficie lapidea che possono essere di natura elettrostatica, forze intermolecolari o forze di Van Der Waals, o ancora legami idrogeno in genere legati a fenomeni di condensazione [6,7].

Le forze di natura elettrostatica nascono in seguito all'interazione tra particelle e superficie che possono legarsi in quanto caratterizzate da cariche elettrostatiche opposte perché una delle due risulta carica. Le forze di Van der Waals, invece, sono forze intermolecolari generate dall'interazione dipolare tra due molecole. Il momento dipolare di una certa molecola può provocare un nuovo dipolo su una seconda molecola creando una forza di attrazione tra le due particelle.

L'ultimo fenomeno, responsabile della deposizione di particolato ed inquinanti sulla pietra, è legato a processi di condensazione dell'umidità atmosferica sulle superfici. La presenza di condensa favorisce l'attacco e l'adesione del particolato atmosferico. L'adesione è dovuta alla presenza di forze di adesione capillari e alla formazione di ponti ad idrogeno [59, 60].

1.3.2 Deposizioni per via umida

La deposizione per via umida degli agenti atmosferici sulle superfici lapidee è invece legata al fenomeno delle piogge acide: l'acqua piovana contiene disciolti i gas dell'aria come azoto, ossigeno, anidride solforosa, biossido di carbonio i quali presentano una diversa solubilità.

In seguito alla solubilizzazione degli inquinanti, il pH della pioggia può assumere valori anche minori di 5 per la presenza principalmente degli ossidi di azoto, NO_x (NO e NO_2) e di zolfo (SO_2) [7, 31, 62].

Ad esempio, l'anidride solforosa SO_2 in presenza di acqua, porta alla formazione dell'acido solforico il quale è responsabile dei tipici processi di solfatazione delle superfici carbonatiche [8].

Questo tipo di deposizioni interessa principalmente le interazioni di tipo chimico con i materiali e riguardano solo parzialmente la parte solida del particolato atmosferico. Come detto in precedenza, questi aspetti sono stati largamente trattati in letteratura e non verranno considerati nel presente lavoro che mira invece a caratterizzare il particolato solido a prescindere dal danno che questo può arrecare sui materiali.

È importante ricordare che un fattore indispensabile per la realizzazione di tutti i fenomeni chimici di degrado è la presenza di vapore acqueo il cui contenuto nell'atmosfera risulta variabile. In aggiunta ai prodotti inquinanti, altri fattori da prendere in esame sono dunque: l'umidità relativa, le nebbie, la pioggia sia come mezzo solvente che come sistema di trasporto, oltre che ai venti e le condizioni meteorologiche generali [7]. La distribuzione e il conseguente accumulo di particolato di natura antropica o naturale possono variare infatti non solo in relazione alla vicinanza relativa al porto e all'aeroporto ma in base anche alla direzione stagionale dei venti presenti in laguna.

1.4 LA CITTA' DI VENEZIA

Al fine di comprendere le relazioni esistenti tra il particolato atmosferico e le superfici architettoniche veneziane sono stati presi in considerazione due fonti di emissione di particolato considerate potenzialmente pericolose: l'Aeroporto "Marco Polo" di Tessera (VE) e il Porto di Venezia, considerando in particolare l'incidenza crescente che questi hanno sulle emissioni [63, 64]. In aggiunta sono stati presi in considerazione diversi luoghi di campionamento all'interno della città e in terraferma al fine di valutare non solo l'incidenza di questi sul tipo di particolato presente ma anche per comprendere le differenze esistenti.

Di seguito vengono riportate alcune informazioni riguardanti l'aeroporto "Marco Polo" e il porto di Venezia. Al fine di ampliare la conoscenza sulla natura e incidenza del particolato è stato analizzato come caso di studio il palazzo della Zecca di Venezia. La decisione di considerare la Zecca all'interno di questo progetto di tesi nasce dalla possibilità di accostare i risultati ottenuti dal presente studio con le informazioni raccolte da precedenti analisi sull'edificio svolte nel 1999. Il confronto dei risultati raccolti a distanza di anni su uno stesso luogo offre la possibilità di comprendere non solo come il particolato atmosferico sia cambiato negli anni ma in particolare di investigare l'impatto di questo sui materiali lapidei nella prospettiva di un progetto di manutenzione e prevenzione futura. È importante, come già riportato, comprendere quale sia l'incidenza del particolato solido sui beni architettonici al fine di valutare quale sia l'interazione fisica dello stesso sulle superfici.

1.4.1 L'aeroporto "Marco Polo" di Tessera (Venezia)

Posizionato lungo una diramazione di terra bonificata, l'aeroporto "Marco Polo" di Venezia, si trova a 45° 30' 19"N 12° 21' 07"E (WGS84), la sua altitudine di riferimento è di circa 2 metri sul livello del mare (corrispondente a 7 piedi) mentre la temperatura di riferimento¹ risulta essere pari a 27.5°C (81.5 F).

Il complesso aeroportuale è posizionato a 14 km dalla città di Venezia: le arterie stradali vicine da considerare sono la bretella di raccordo con l'autostrada A27 (Mestre – Pian di Veduggia BL), via Orlanda e via Triestina. Oltre a questi è presente il reparto elicotteri della Polizia dello Stato e la società Officine Aeronavali situata nei pressi della testata della pista 22R [65].

Gli istogrammi riportati nella Figura 1 si riferiscono al numero di movimenti registrati dal 2005 al 2011 nella struttura aeroportuale veneziana. Il valore relativo all'anno 2011 include il traffico generato dalle compagnie aeree solitamente operanti all'Aeroporto "Antonio Canova" di Treviso che dal 1 giugno al 4 dicembre di quell'anno è stato trasferito sullo scalo veneziano a causa della chiusura dell'aeroporto trevigiano per manutenzione della pista di volo e degli edifici circostanti [66].

¹ La temperatura di riferimento dell'aeroporto è determinata ed espressa in gradi Celsius, quale media delle massime temperature diurne del mese più caldo dell'anno, calcolata sulla base di osservazioni pluriennali. Tale valore risulta perciò differente a seconda dell'aeroporto indicato.



Fig. 1. Dati annuali (2005 – 2011) riguardanti il numero di movimenti totali registrati all'Aeroporto di Tessera. Il dato relativo ai movimenti di aerei per l'anno 2012 non è stato riportato perché non ancora disponibile.

1.4.2 Il porto di Venezia

Il porto di Venezia, data la sua posizione geografica, costituisce l'incrocio delle principali rotte dell'Europa Centrale, oltre a rappresentare l'unico porto italiano di rilievo internazionale dotato di scalo fluviale che permette il trasporto delle merci su chiatta lungo il corso del fiume Po. Questo scalo marittimo è caratterizzato da 20.450.000 mq, 205 km di rete ferroviaria interna, 26 terminal merci (di cui 7 commerciali) e 8 terminal passeggeri. Si individuano sul territorio lagunare tre settori, classificati in base alla loro funzione: il primo è quello di Porto Marghera (45°27'0"N 12°16'30"E) dedicato al traffico commerciale soprattutto con navi containers e petroliere mentre il secondo è la Stazione Marittima (45°26'3"N 12°18'30"E) dove ormeggiano le navi traghetto e quelle da crociera. L'ultimo comparto è situato nel centro storico delle città, lungo la riva dei Sette Martiri (45°25'50"N 12°21'10"E) nel quale approdano in prevalenza yacht privati ma anche navi da crociera e navi militari [67].

Analogamente ai movimenti degli aerei, nella Figura 2 vengono riportati i transiti delle imbarcazioni nel porto della città lagunare considerando un arco temporale che va dal 2005 al 2012 [68].

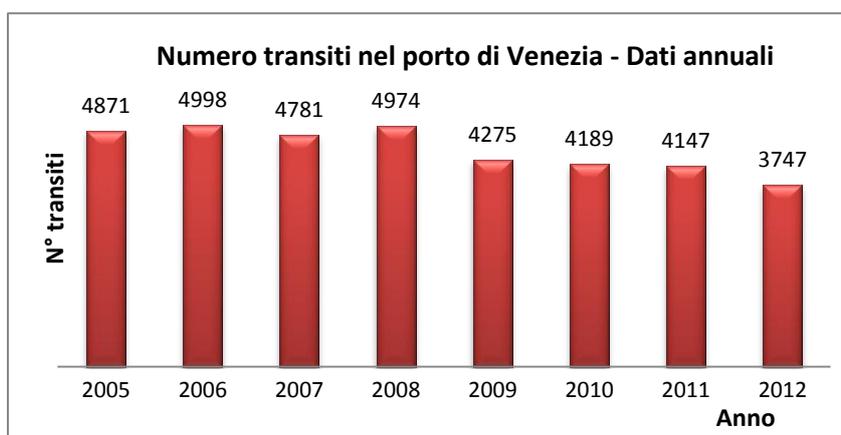


Fig. 2. Dati annuali (2005 – 2012) dei transiti registrati nel porto di Venezia.

1.4.3 Il palazzo della Zecca

L'edificio, oggetto del caso di studio proposto, è situato tra la Beccheria medievale a est e il rio della Zecca a ovest e il suo fronte principale è affacciato sul molo in Piazza San Marco. La Zecca, trasferita dall'area rialtina a San Marco dal 1277, svolgeva funzioni fondamentali nell'economia veneziana: oltre a coniare le monete della Repubblica, qui si conservava il tesoro dello Stato e i depositi dei privati.[69]

Nel 1532 i danni riportati da un principio di incendio e il permanere del rischio del fuoco per la sua struttura lignea, alla quale erano state inserite delle parti in pietra, ne consigliarono la riedificazione in pietra d'Istria: l'opera fu affidata a Jacopo Sansovino (Firenze 1486 – Venezia 1570) il quale iniziò i lavori nel 1537 e li portò a termine dieci anni dopo.

In un primo tempo fu realizzato un edificio a un solo piano, caratterizzato a piano terra da un bugnato rustico mentre per il piano superiore si adottò lo stile dorico; il complesso attornia un ampio cortile su cui si affacciavano, attraverso 30 arcate rustiche, botteghe e magazzini. Al centro una vera e propria vasca ottagonale inquadrata da colonne doriche, incatenate e sormontate da un timpano curvilineo, fungeva da base per la statua di Apollo: quest'opera, descritta dal Vasari, venne realizzata da Danese Cattaneo e trasferita successivamente nel cortile di Cà Pesaro.

Le murature e le volte dell'edificio sono in laterizio mentre le membrature e le cornici delle porte e delle finestre in pietra viva [70, 71].

Nel 1558 si decise la costruzione di un ulteriore piano, di ordine ionico, la cui copertura fu realizzata mediante lastre di piombo in modo da uniformare la fabbrica agli altri edifici limitrofi.

Anche se con compiti minori, la Zecca veneziana continuò ad operare pure dopo la caduta della Repubblica (1797) fino a perdere la sua attività nel 1852 durante la dominazione austriaca. Dopo l'annessione di Venezia al Regno d'Italia (1866), l'edificio fu prima sede della Camera di Commercio (dal 1872 al 1900) e nel 1905 si inaugurò presso la ex Zecca la nuova sede della Biblioteca Marciana [72].

Bibliografia

- [1] Upham P., Thomas C., Gillingwater D., Raper D., *Environmental capacity and airport operations: current issues and future prospects*, Journal of Air Transport Management (2003), 9, pp. 145-151.
- [2] Morrell P., *An evaluation of possible EU air transport emissions trading scheme allocation methods*, Energy Policy (2007), 35, pp. 5562-5570.
- [3] Swaney D.P., Humborg C., Emeis K., Kannen A., Silvert W., Tett P., R. Pastres R., Solidoro C., M. Yamamuro M., Y. Hénocque Y., R. Nicholls R., *Five critical questions of scale for the coastal zone: Estuarine*, Coastal and Shelf Science (2012), 96, pp. 9-21.
- [4] Miola A., Cluffo B., *Estimating air emissions from ships: Meta – analysis of modelling approaches and available data sources*, Atmospheric Environment (2011), 45, pp. 2242-2251.
- [5] Premuda M., Masieri S., Bortoli D., Kostadinov I., Petritoli A., Giovanelli G., *Evaluation of vessels emissions in a lagoon area with ground based Multi – axis DOAS measurements*, Atmospheric Environment (2011), 45, pp. 5212-5219.
- [6] Amoroso G., Fassina V., *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [7] Amoroso G., Camaiti M., *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea, Firenze, 2002.
- [8] Fassina, V., *Environmental pollution in relation to stone decay*. In: Air Pollution and Conservation, Elsevier, Amsterdam, pp. 133-170, 1988
- [9] Bonazza, A., Messina, P., Sabbioni, C., Grossi, C.M., Brimblecombe, P., *Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe*, Science of the Total Environment (2009), 407, pp. 2039-2050.
- [10] Brimblecombe P., Grossi C.M., Harris I., *Climate change critical to cultural heritage*. In: Fort R. et al. (Eds), Heritage, Weathering and Conservation. Taylor and Francis Group, London, pp. 387-393.
- [11] Clean air for Europe (CAFÉ), 2010, http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28026_en.htm
- [12] Cult Strat, 2010. Assessment of air pollution effects on cultural heritage e management strategies, the CULT-STRAT project. <http://www.corr-institute.se/cultstrat/web/page.aspx>
- [13] ICP-Materials, 2010. International cooperative programme on effects on materials, including historic and cultural monuments, convention on long-range transboundary air pollution (CLRTAP), United Nations Economic Commission for Europe (UN ECE). <http://www.corr-institute.se/ICP-Materials/>.
- [14] Schäfer K., Carsten J., Sturm P., Lechner B., Bacher M., *Aircraft emission measurements by remote sensing methodologies at airports*, Atmospheric Environment (2003), pp. 5261-5271.
- [15] Kurniawan J. S., Khardi S., *Comparison of methodologies estimating emissions of aircraft pollutants, environmental impact assessment around airports*, Environmental Impact Assessment Review, (2011), pp. 240-252.
- [16] Vallega A., *The coastal cultural heritage facing coastal management*, Journal of Cultural Heritage (2003), 4, pp. 5-24.
- [17] De la Fuente D., Vega J.M., Viejo F., Diaz I., Morcillo M., *City scale assessment model for air pollution effects on the cultural heritage*, Atmospheric Environment (2011), 45, pp.1223-1368.
- [18] Warke P.A., Curran J.M., Turkington A.V., Smith B.J., *Condition assessment for building stone conservation: a staging system approach*, Building and Environment (2003), 38, pp. 1113-1123.
- [19] Watt J., Hamilton R., Lefèvre R. – A., Ionescu A, *The effects of air pollution on Cultural Heritage*, Springer ed., 2009.
- [20] Fitzner B., Heinrichs K. & La Bouchardiere D. (2002), *Damage index for stone monuments* - in: Galan, E. & Zezza, F. (ed.): Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities, Proceedings of the 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Sevilla, Spain, 5-8 April 2000: 315-326, Swets & Zeitlinger, Lisse, The Netherlands.
- [21] Jimenez-Sanchez M., Dominguez-Cuesta M.J., Aranburu A., Martos E., *Quantitative indexes based on geomorphologic features: a tool for evaluating human impact on natural and cultural heritage in caves*, Journal of Cultural heritage (2011), 12, pp. 270-278.
- [22] D.Lgs. 152/2006, art. 268, 2012.
- [23] De la Fuente D., Vega J.M., Viejo F., Díaz I., Morcillo M., *Mapping air pollution effects on atmospheric degradation of cultural heritage*, Journal of Cultural Heritage (2012), In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2012.05.002>.
- [24] Jacobson M.Z., *Atmospheric pollution: history, science and regulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [25] Berti G., Galassi C., Faustini A., Forastiere F., *Inquinamento atmosferico e salute: sorveglianza epidemiologica e interventi di prevenzione*, Epidemiol Prev (2009), 6, pp. 1-144.

- [26] Liguori F., *Tesi specialistica in Scienze ambientali, Inquinamento di atmosfere urbane. Interpretazione dei dati e nowcasting con reti, Dipartimento di Scienze ambientali Venezia, 2006.* <http://www.arpa.emr.it/motap/ravenna/RELAZI~8.HTM>
- [27] Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J., Seinfeld J., Adams P., *Formation and cycling of aerosol in the global troposphere*, Atmospheric Environment (2000), pp. 4215-4240.
- [28] www.arpalazio.it
- [29] Haneef S.J. Johnson J.B., Dickinson C., Thompson E., Wood G.C., *Effect of dry deposition of NO_x and SO₂ gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones*, Atmospheric Environment (1992), 26 , pp. 2963-2974.
- [30] Lammel G., Metzger G., *Pollutant fluxes onto the facades of a historical monument*, Atmospheric Environment (1997), 31, pp. 2249-2259.
- [31] Hutchinson A.J., Johnson J.B., Thompson G.E., Wood G.C., Sage P.W., Cooke M.J., *Stone degradation due to wet deposition of pollutants*, Corrosion Science (1993), pp. 1881-1889.
- [32] Lars-Gunnar J., *Synergistic effects of air pollutants on the atmospheric corrosion of metals and calcareous stones*, Marine Chemistry (1990), pp. 113-122.
- [33] Camuffo D., Del Monte M., Ongaro A., *The pH of the atmospheric precipitation in Venice, related to both the dynamics of precipitation events and the weathering of monuments*, The Science of the Total Environment (1984), 40, pp. 125-139.
- [34] Maravelaki-Kalaitzaki P., Bertoincello R., Biscontin G., *Evaluation of the initial weathering rate of Istria stone exposed to rain action, in Venice, with X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Cultural Heritage(2002), 3, pp. 273-282.
- [35] Marconi A., *Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma. Laboratorio di Igiene Ambientale, Istituto Superiore di Sanità, Roma. Ann Ist. Super. Sanità (2003), pp. 329-342.*
- [36] United States. Environmental Protection Agency, 2009. Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report), <<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=216546>>.
- [37] Maravelaki P., Biscontin G., Zendri E., Marchesini L., Repaci G., *Evaluation of deterioration processes on the Istria stone of Venetian monuments; VIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon 1992, Portugal, pp. 1093-1102.*
- [38] Facchini M.C., Decesaris S., Mircea M., Cavalli F., S. Fuzzi S., *Chemical effects on cloud activation with special emphasis on the effect of carbonaceous aerosol from biomass burning*, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice 2003, France.
- [39] Ariola V., D'Alessandro A., Lucareli F., MARcazzan G., Mazzei F., Nava S., Garcia-Orellana I., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A., *Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy)*, Chemosphere (2006), 62, pp. 226-232.
- [40] Martuzzi M., Mitis F., Iavarone I., Serinelli M., *Health impact of PM₁₀ and ozone in 13 Italian cities*, World Health Organization, Copenhagen 2002, Denmark.<http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0012/91110/E88700.pdf>.
- [41] World Health Organization, *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrose dioxide and sulfur dioxide*, Geneva 2005, Switzerland, <http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>.
- [42] Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J., Seinfeld J., Adams P., *Formation and cycling of aerosol in the global troposphere*, Atmospheric Environment (2000), 34, pp. 4215-4240.
- [43] Van der Gon H.D., Magdalena Jozwicka M., Hendriks E., Mhtenkeni Gondwe M., Schaap M., *Mineral Dust as a component of Particulate Matter, Netherlands Research Program on Particulate Matter, Netherlands Environmental Assessment Agency, 2010,* <<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/500099003.pdf>>.
- [44] Lenschow P., Abraham H.J., Kutzner K., Lutz M., Preub J.D., Reichenbacher W., *Some ideas about the sources of PM₁₀*, Atmospheric Environment (2001), 35, pp. 23-33.
- [45] Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T., *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation*, Atmospheric Environment (1993), 27, pp. 1309-1330.
- [46] Secco T., Pellizzato F., Sfriso A., Pavoni B., *The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 1: organic pollutants*, Chemosphere (2005), 58, pp. 279-290.
- [47] Gambaro A., Radaelli M., Piazza R., Stortini A.M., Contini D., Belosi F., Zangardo R., Cescon P., *Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon*, Chemosphere (2009), 76, pp. 1017-1022.
- [48] Karasek F.W., Denney D. W., Chan K.W., Clement R.E., *Analysis of complex organic mixture on airborne particulate matter*, Analytical Chemistry (1978), 50, pp.82-87.
- [49] Nord A. G., Svärth A., Tronner K., *Air pollution levels reflected in deposits on building stone*, Atmospheric Environment (2004), 28, pp. 2615-2622.

- [50] Machill S., Althaus K., Krumbein E., Stegen W. E., *Identification of organic compounds extracted from black weathered surfaces of Saxonean sandstone, correlation with atmospheric input and rock inhabiting microflora*, *Organic Geochemistry* (1997), 27, pp. 79-97.
- [51] Colombi, C., Angius, S., Gianelle, V., Lazzarini, M., *Particulate matter concentrations, physical characteristics and elemental composition in the Milan underground transport system*, *Atmospheric Environment* (2013), In Press, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.035.
- [52] Lucarelli F., Mando P.A., Nava S., Prati P., Zucchiatti A., *Elemental composition of urban aerosol collected in Florence, Italy*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163 (2000), pp. 819 –824.
- [53] Nord A.G., Svärth A., Tronner K., *Air pollution levels reflected in deposits on building stone*, *Atmospheric Environment* (1994), 28, pp. 2615-2622.
- [54] Torfs K., Van Grieken R., *Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay on historic buildings at the Mediterranean coast*, *Atmospheric Environment* (1997), 31, pp. 2179-2192.
- [55] Zezza F., Macrì F., *Marine aerosol and stone decay*, *The Science of the Total Environment* (1995), 167, pp.123-143
- [56] P. Gasparoli, *Le superfici esterne degli edifici*, Alinea, Firenze, 2003.
- [57] Obadesi M., Sofuoglu A., Vardar N., Tasdemir Y., Holsen T.M., *Measurement of dry deposition and air-water Exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water sampler*, *Environmental Science Technologies* (1999), 33, pp. 426-434.
- [58] Leifu C., Shaolin P., Jingang L., Qianqian H., *Dry deposition velocity of total suspended particles and meteorological influence in four locations in Guangzhou, China*, *Journal of Environmental Sciences* (2012), 24, pp. 632–639.
- [59] Butt H.J., Kappel M., *Normal capillary forces*, *Advanced in Colloid and Interface Science* (2009), 146, pp. 48-60
- [60] Felicetti M.A., Salazar-Banda G.R., Coury J.R., Aguiar M.L., *Influence of particle size, applied compression, and substratum material on particle-surface adhesion force using the centrifuge technique*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2009), 48, pp. 877–887.
- [61] Amoroso G., Camaiti M., *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea, Firenze, 2002.
- [62] Alaimo R., Deganello S., Di Franco L., Montana G., *Caratteristiche composizionali del particolato solido atmosferico e chimismo delle acque di precipitazione nell'area urbana di Palermo*, In: *Atti del I Simposio Int. La conservazione dei monumenti nel bacino Mediterraneo: Influenza dell'ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo*, Bari, 7-10 giugno 1989, Italia, pp. 369-377.
- [63] AA.VV., *Impact of global change on the socio – economic development of Venice*, Workshop Report, Workshop organized by UNESCO Venice Office and COSES, 2011, Venice, Italy.
- [64] <http://www.arpa.veneto.it>
- [65] http://www.veniceairport.com/wb/Rumore/Report/Report_rllq_2009.pdf]
- [66] <http://www.veniceairport.it/save/stats/datiTraffico.jsp?m=02040201>
- [67] <http://www.port.venice.it/it/il-porto-in-cifre.html>
- [68] <http://www.port.venice.it/files/page/130122apvstatistichedicembre12.pdf>
- [69] Sandri D., Salvi E., Sorrusca G., Zampieri L., *Le potenzialità trasformative di un luogo – La Zecca ora Biblioteca Marciana*, 1989, Cluva Editrice, Venezia, pp.142-143.
- [70] Zucconi G., *Venezia – guida all'architettura*, Arsenale Editrice, Verona, 2001.
- [71] Tafuri M., *Jacopo Sansovino e l'architettura del '500 a Venezia*, Marsilio Padova, 1972.
- [72] Morresi M., *Jacopo Sansovino*, Electa Milano 2000, pp.182-191.

2. PARTE SPERIMENTALE

L'obiettivo di questa ricerca è la valutazione dell'impatto prodotto dalla deposizione di particolato atmosferico sulle superfici architettoniche della città di Venezia, con particolare attenzione a quelle ubicate nelle zone portuali ed aeroportuali. Si può infatti supporre che in queste zone l'impatto dell'ambiente sulle superfici possa risentire del traffico aereo e navale e di conseguenza possa incidere in maniera più evidente sull'entità delle deposizioni e anche sulla loro composizione.

Considerando il contesto veneziano, i venti predominanti provengono da ovest (W) e nord – est (NE) durante il periodo autunno – inverno dove frequente è la presenza di brezze notturne e della Bora (vento di origine NE). Durante la primavera – estate invece si registra una maggiore incidenza da parte dei venti originati da sud – est (SE), come ad esempio lo Scirocco, con un conseguente aumento dei contributi particellari proveniente da terra e dal mare [1-3]. E' perciò prevedibile una possibile variazione non solo nella quantità ma anche nel tipo di particolato (organico, inorganico, antropico, ecc.) raccolto nei vari siti di campionamento.

La prima fase di questa ricerca ha riguardato lo studio della deposizione del particolato su superfici lapidee di diversa porosità, mediante esposizione di 60 campioni di pietra (pietra d'Istria e pietra di Lecce) all'interno dell'area aeroportuale (aeroporto "Marco Polo" di Tessera) e nella sede dell'ex facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università Cà Foscari di Venezia (Santa Marta).

In entrambi i contesti i provini sono stati esposti agli agenti atmosferici, in un luogo protetto dal dilavamento diretto, per un periodo di sei mesi (da Agosto 2012 a Gennaio 2013). Ogni 60 giorni, da ogni sito, sono stati prelevati dei campioni lapidei, successivamente analizzati per rilevare modifiche morfologiche della superficie e caratterizzare il particolato depositatosi.

La seconda parte del lavoro ha riguardato l'analisi di depositi e croste nere provenienti da diversi siti distribuiti nella città di Venezia e dell'entroterra in modo da poter confrontare la morfologia e la composizione dei campioni del particolato raccolto.

Nella terza parte invece sono stati analizzati frammenti di campioni lapidei con croste nere provenienti specificatamente dal Palazzo della Zecca, ubicato sul Bacino San Marco. Lo scopo di questa parte dell'indagine è stato quello di valutare l'eventuale variazione della composizione delle croste nere provenienti dell'opera del Sansovino, confrontando la situazione attuale con quella rilevata 10 anni fa, in occasione di un primo cantiere di restauro. Si tratta di un'occasione molto importante di confronto tra depositi e croste provenienti da uno stesso edificio ma risalenti a periodi diversi. La possibilità di disporre di campioni datati è rara, poiché quelli raccolti in studi precedenti vengono generalmente utilizzati per le analisi o dispersi.

2.1 I SITI DI CAMPIONAMENTO

Allo scopo di caratterizzare i depositi accumulatisi sulle superfici architettoniche in relazione alla vicinanza di alcune delle principali sorgenti di emissione presenti nel territorio lagunare, la ricerca ha previsto l'esposizione di alcuni campioni carbonatici presso l'area aeroportuale di Tessera e la ex sede di Scienze di Santa Marta. Ogni 60 giorni, da ognuno dei due siti sono stati prelevati dei campioni e i depositi formati sono stati dunque analizzati.

Oltre a questi, sono stati esaminati diversi depositi raccolti da alcuni edifici veneziani e dell'entroterra per un confronto con quelli accumulati sui supporti esposti a Tessera e a Santa Marta. Per un paragone con le croste nere prelevate dal Palazzo della Zecca, invece, sono stati raccolti in area lagunare, altri campioni di croste nere.

Nella tabella 1 viene riportata la totalità dei punti di prelievo considerati durante questo lavoro mentre nelle mappe proposte di seguito (Fig. 1 e 2) è riportata la loro localizzazione.

SITI CONSIDERATI		DEPOSITO ESTERNO	crosta nera
1	Aeroporto Marco Polo, Tessera (VE)	X	
2	Ex sede della facoltà di Scienze, Santa Marta (VE)	X	
3	Via Torino, Mestre (VE)	X	
4	Palazzo Fortuny, VE	X	
5	Palazzo Cà Dolfin, VE		X
6	Sottoportego del ghetto, VE	X	X
7	Ospedale SS. Giovanni e Paolo, VE	X	X
8	Rialto, VE	X	X
9	San Giacomo dell'Orio, VE	X	X
10	Giardini della Biennale, VE	X	
11	Fondamenta dei Mori, VE	X	X
12	Sacca della Misericordia, VE	X	
13	Palazzo della Zecca, VE		X
14	Chiesa del Redentore, VE	X	
15	Sacca Fisola, VE	X	
16	Edificio privato, Pederobba (TV)	X	
17	Edificio privato, Montebelluna (TV)	X	
18	Edificio privato, Asolo (TV)	X	

Tabella 1. Tabella riassuntiva dei siti di prelievo considerati.

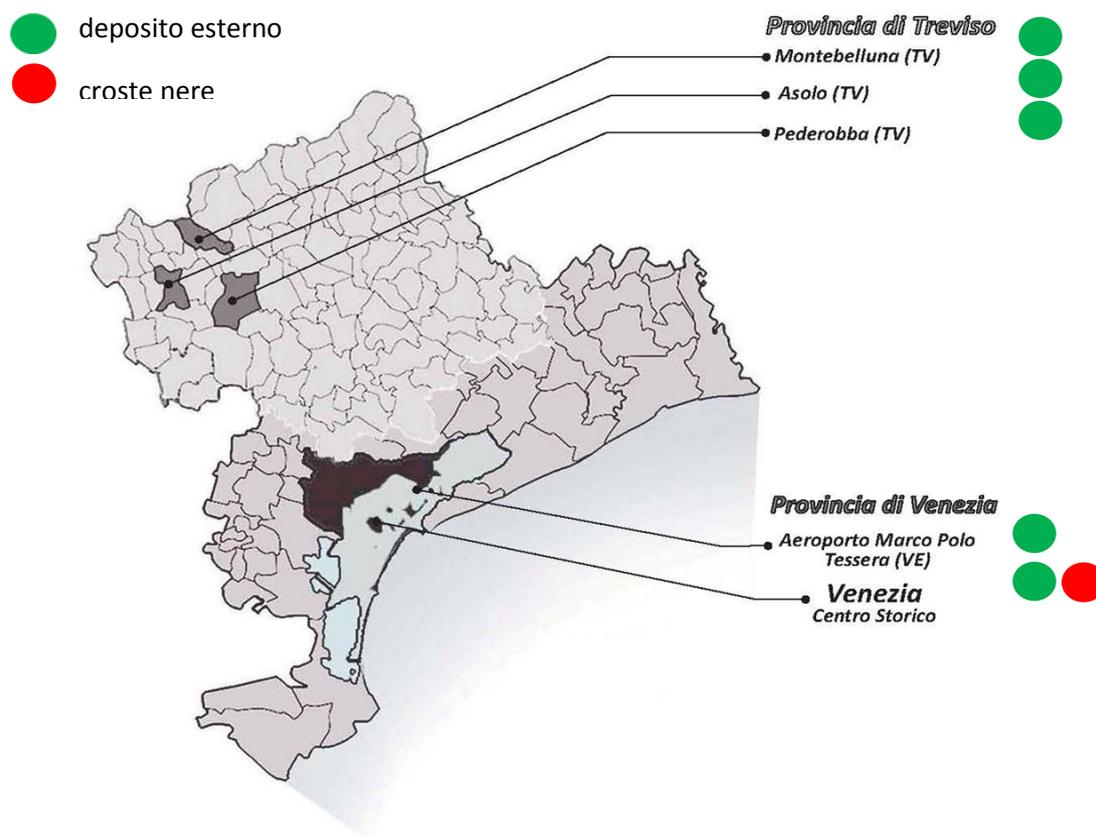


Fig. 1. Indicazione dei luoghi sottoposti a prelievo in questo studio: il centro storico di Venezia, l'Aeroporto "Marco Polo" di Tessera, Montebelluna (TV), Asolo (TV), Pederobba (TV). A lato di ogni sito considerato viene descritta la tipologia di deposito raccolto.

punti di prelievo: il centro storico di Venezia

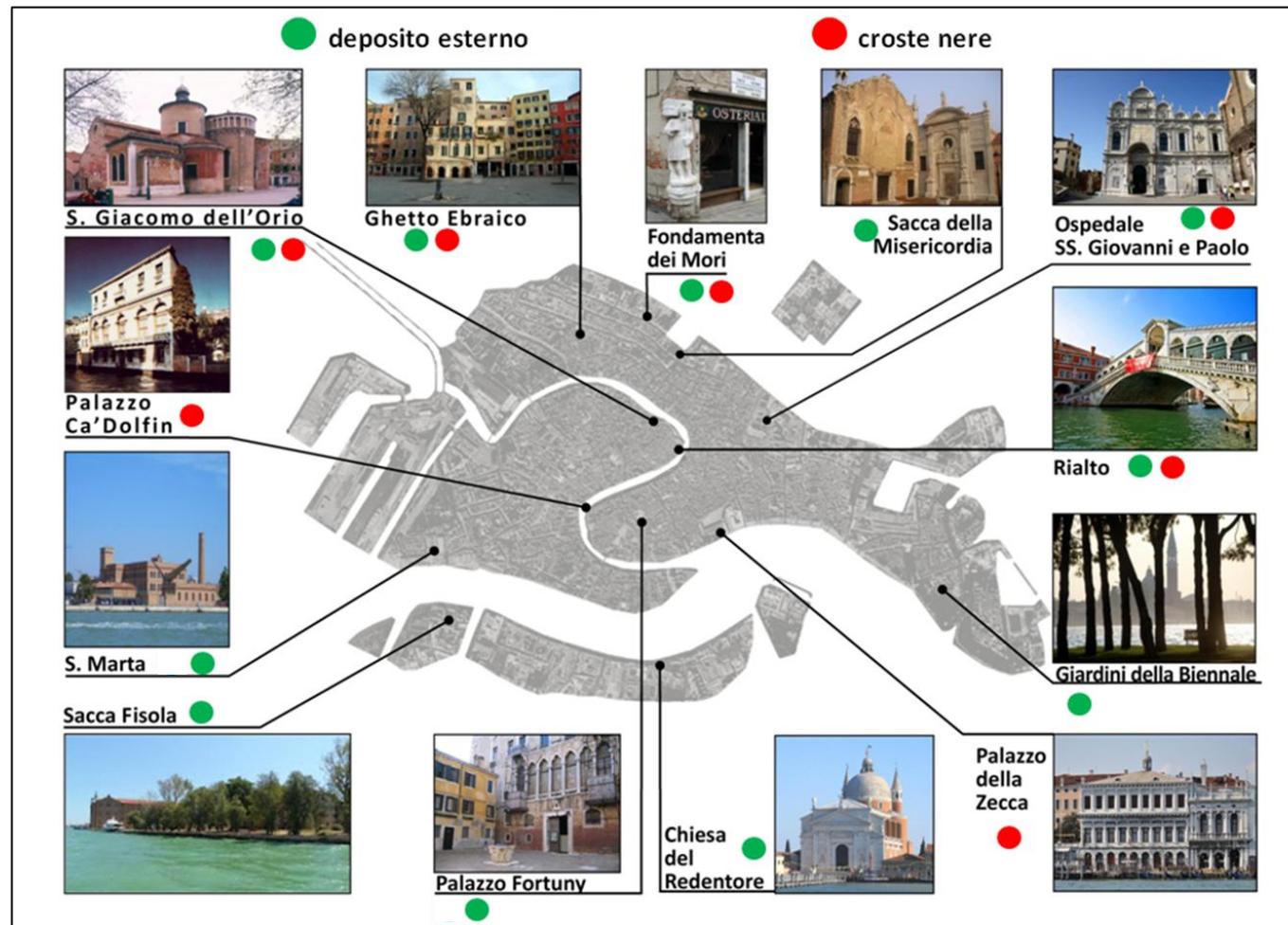


Fig.2. Rappresentazione grafica della distribuzione spaziale dei punti di prelievo presi in esame a Venezia. A lato di ogni sito viene indicata la tipologia di deposito prelevato.

2.2 SCELTA DEI SUPPORTI LAPIDEI COLLOCATI A TESSERA E A SANTA MARTA

I materiali costitutivi delle lastre esposte presso l'Aeroporto di Tessera e la ex sede di Scienze di Santa Marta sono la pietra d'Istria e la pietra di Lecce.

Queste tipologie di substrati sono stati selezionati tenendo conto che la pietra d'Istria è uno dei materiali più utilizzati a livello costruttivo e ornamentale a Venezia, città oggetto di questo studio. La pietra di Lecce, invece, è stata scelta per avere un confronto con un materiale caratterizzato da una maggiore porosità.

2.2.1 La pietra d'Istria

La pietra d'Istria è un calcare di scogliera del Giurese/Cretacico inferiore dell'Istria medio – occidentale e l'originale ambiente di formazione è rappresentato dalla zona costiera di un mare tropicale dove si potevano osservare zone di acqua poco profonda tra strutture di tipo atollo e barriere coralline nelle quali circa 130 milioni di anni fa si depositarono fanghi carbonatici trasformati in calcari dalla successiva litificazione.

Dal punto di vista petrografico si classifica come una micrite (o mudstone), una roccia formata per diagenesi di un fango calcareo composto da cristallini di calcite a grana finissima (dimensioni inferiori ai 4 millesimi di mm), caratterizzata da pori con un raggio medio di 16,7 micron, generalmente globulari o allungati. Questa pietra è caratterizzata da una bassa porosità ($0,25 - 0,33 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$) e quindi da un'elevata compattezza che conferisce al materiale una buona impermeabilità: di conseguenza, le aggressioni da parte degli agenti atmosferici riguardano soprattutto le zone superficiali di questo substrato di color bianco avorio o giallognolo. La pietra utilizzata in questo studio presenta una porosità leggermente maggiore, caratteristica della pietra estratta attualmente e di qualità inferiore rispetto a quella utilizzata in passato [4].

Il calcare considerato, oltre a presentare una struttura isotropa in cui si possono però osservare delle vene orientate riempite di calcite secondaria, non è gelivo ed ha un coefficiente di imbibizione in acqua attorno a $0,10 - 0,20$: questo basso valore rende questo materiale ideale come barriera per l'acqua di risalita.

La pietra d'Istria è costituita essenzialmente da carbonato di calcio microcristallino con varie impurezze, quali materiali argillosi ed ossidi di ferro, le quali sono concentrate soprattutto lungo i piani di sedimentazione e stilolitici che rappresentano quindi possibili zone di attacco chimico – fisico. È importante ricordare, però, l'ottima durezza nei confronti degli agenti atmosferici ed inquinanti che questa roccia presenta [5].

Diffusa in numerose città tra le quali Treviso, Belluno, Conegliano, Ferrara, Bologna e Cipro, la pietra d'Istria che ha avuto un ruolo fondamentale per Venezia dove fu utilizzata anche nelle fondazioni degli edifici per impedire l'umidità di risalita.

Non è noto con certezza quando questa pietra arrivò nella città lagunare per la prima volta ma il suo uso per opere scultoree databili nella seconda metà del XIII secolo (come ad esempio le basi scolpite delle due colonne di Marco e Todaro della Piazzetta) è indicativo di una prima introduzione di piccole quantità di pietra dopo le conquiste di Parenzo (1267) e Giustinopoli (1276).

Usata soprattutto per la statuaria e gli elementi di fabbriche gotiche, fa eccezione Palazzo Ducale dove il materiale è in opera sia come materiale strutturale che di paramento delle facciate. Successivamente viene molto utilizzata prevalentemente per rivestimenti ed elementi architettonici quali colonne, pilastri ed architravi: con l'unità d'Italia, però, molte altre pietre diventano concorrenziali e l'importazione di questo materiale a Venezia diminuisce fino a cessare quasi del tutto all'inizio del Novecento [6].

Le cave di pietra d'Istria sono ubicate soprattutto nella penisola istriana, nelle città di Rovigno, Orsera e Parenzo.

2.2.2 La pietra di Lecce

Questa roccia calcarea, risalente al periodo miocenico, appartiene al gruppo delle calcareniti marnose ed è una formazione rocciosa tipica della regione salentina, molto diffusa soprattutto nei comuni di Lecce, Corigliano d'Otranto, Melpignano, Cursi e Maglie.

La pietra di Lecce è caratterizzata da una composizione piuttosto omogenea ed è costituita principalmente da carbonato di calcio (CaCO_3), presente sotto forma di granuli di calcare (microfossili e frammenti di fossili di fauna marina risalenti a 6 milioni di anni fa) e cemento calcitico a cui si legano glauconite, quarzo, vari feldspati e fosfati, sostanze argillose finemente disperse quali caolinite, smectite e clorite[7].

Grazie alla presenza dell'argilla questo materiale risulta facile da lavorare, ha una colorazione variabile dal bianco al giallo paglierino, oltre ad essere compatto e di grana fine. Si ricorda che una volta estratta, la durezza e resistenza della pietra crescono con il passare del tempo.

Tra gli esempi di utilizzo di questa tipologia di pietra vengono riportati il palazzo dei Celestini, la Chiesa di Santa Chiara e il Duomo di Lecce.

2.3 LA METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

Al fine di caratterizzare il particolato atmosferico che si depone sulle superficie architettoniche, sono stati attuati tre diversi tipi di campionamento (deposizioni di particolato su provini di pietra esposti, deposizioni di particolato incoerente e le croste nere) i quali verranno di seguito trattati separatamente.

Deposizioni di particolato su campioni di pietra esposti

Questa prima parte della ricerca ha visto l'esposizione di 60 campioni lapidei, 30 di pietra d'Istria e 30 di pietra di Lecce, distribuiti presso l'aeroporto "Marco Polo" di Tessera (VE) e la ex sede di Scienze MM.FF.NN. dell'Università Cà Foscari di Venezia.

I campioni di pietra d'Istria (porosità pari a circa 0,9%) e quelli di pietra di Lecce (porosità 47%) [4] esposti sono stati tagliati rispettivamente nelle dimensioni 5,0 x10x2,0 cm e 5,0x5,0x2 cm.

Preparazione dei campioni e modalità di esposizione

Prima dell'esposizione agli agenti atmosferici, i campioni sono stati lavati con acqua distillata e quindi spazzolati per rimuovere eventuali presenze di depositi sulla superficie. Allo scopo di rendere più rugosa la superficie dei campioni di pietra d'Istria e favorire il processo di adesione del particolato, i campioni sono stati abrasi con carta al carburo di silicio (granulometria 1200). L'abrasione è stata condotta secondo le medesime modalità per ogni campione, in modo da ottenere superfici con rugosità comparabile.

Tutti i campioni lapidei sono stati osservati con microscopio ottico a contatto (Dino – Lite – Pro AM413T – FVW) per una lettura della morfologia superficiale e per un confronto della stessa dopo i periodi di esposizione (ottobre, dicembre, gennaio). I punti di osservazione sono stati esattamente individuati grazie all'utilizzo di mascherine, che sono state utilizzate in seguito per valutare le variazioni morfologiche corrispondenti sempre agli stessi punti d'osservazione. I supporti lapidei presentano infatti delle naturali eterogeneità e per questo è necessario fissare dei punti di osservazione per evitare valutazioni errate. Per ogni campione sono stati considerati tre punti di osservazione.

Sempre su tutti i campioni sono state eseguite misure colorimetriche. Questa misura consente di valutare in modo oggettivo il colore dei materiali, attraverso la determinazione di tre parametri numerici (si veda di seguito per la descrizione del metodo). L'esposizione all'ambiente esterno e la conseguente deposizione del particolato sulle superfici ne comporta delle variazioni cromatiche, che sono correlabili all'entità della

deposizione stessa. Si è ritenuto di grande interesse valutare l'impatto di queste deposizioni, in termini cromatici, sia per valutare se le due aree (portuale e aeroportuale) presentano delle differenze in termini di modifiche cromatiche, correlabili appunto all'entità delle deposizioni, e sia per stabilire dei criteri di monitoraggio delle superfici architettoniche, indispensabili per attivare e realizzare progetti di manutenzione e prevenzione del danno. Allo stato attuale questi dati non sono disponibili. Nelle misure colorimetriche, come nel caso delle osservazioni morfologiche, sono stati considerati tre punti di analisi, definiti attraverso l'utilizzo di mascherine.

Tutti i campioni prima dell'esposizione sono stati trattati in stufa a 95 °C e portati a peso costante.

In entrambi i siti di esposizione (Aeroporto "Marco Polo" e la ex sede di Scienze di Santa Marta) i provini sono stati collocati in posizione orizzontale in un luogo protetto dal dilavamento diretto ma in modo tale da essere esposti all'interazione con il particolato atmosferico. Oltre ai provini lapidei, in ogni sito sono stati sistemati dei substrati di alluminio al fine di facilitare l'individuazione delle particelle deposte data la difficoltà nel riconoscere la maggior parte delle particelle dal substrato dopo la loro deposizione su di esso a causa di vari fattori quali la porosità del materiale, la rugosità della superficie e la possibile reazione con il substrato lapideo.

Deposizioni di particolato incoerente

Al fine di una più accurata conoscenza sia della morfologia che della composizione chimica dei depositi, si è deciso di raccogliere altri campioni di depositi da vari edifici veneziani (Fig.2). I siti di prelievo sono stati scelti in modo da indagare la maggior parte del territorio lagunare considerando sia depositi formati all'interno che all'esterno dei vari siti considerati. I campioni sono stati prelevati da substrati lapidei, in zone protette dal diretto dilavamento e ad un'altezza superiore al metro e mezzo dal suolo in modo da minimizzare la possibile influenza dovuta all'azione di vari animali (come cani, uccelli, ecc.) [8].

Per un ulteriore approfondimento, sono stati raccolti, altri campioni sia nell'entroterra veneziano che da alcuni edifici privati della provincia di Treviso (Fig.1).

Tutti i depositi sono stati raccolti grazie all'utilizzo di una spatola di alluminio la quale ha facilitato il prelievo dei campioni: questi sono stati conservati in buste di alluminio in modo da evitare ogni tipo di contaminazione. I campioni, prima di essere analizzati, sono stati messi in essiccatore per 24 ore in modo da eliminare l'umidità in essi contenuta.

Croste nere

I campioni di croste nere sono stati prelevati oltre che dal Palazzo della Zecca, anche da vari siti dislocati nella città di Venezia. Queste croste nere sono state prelevate mediante azione meccanica utilizzando un bisturi, la cui lama è stata sostituita ad ogni prelievo. In modo analogo ai campioni di deposito, anche le croste nere sono state conservate in buste di alluminio e poste in essiccatore per 24h prima dell'analisi.

2.4 ANALISI DEI DEPOSITI E DELLE CROSTE NERE: TECNICHE D'INDAGINE

2.4.1. OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO A CONTATTO E IN MICROSCOPIA OTTICA

Allo scopo di analizzare la morfologia delle particelle costitutive dei depositi, questi sono stati osservati al microscopio ottico a contatto (Dino – Lite – Pro AM413T – FVW) e al microscopio ottico (Olympus SZX16). Gli ingrandimenti impiegati sono stati 32x, 50x e 100x: i primi due hanno dato la possibilità di ottenere una visione globale del campione mentre il terzo è stato usato per l'osservazione dei dettagli. La stessa strumentazione e gli stessi ingrandimenti sono stati utilizzati anche per lo studio della struttura macroscopica delle croste nere raccolte da vari edifici veneziani.

2.4.2. MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM) E MICROANALISI EDX

Questa tecnica permette una valutazione dettagliata della morfologia e della composizione chimica elementare dei materiali oltre che immagini ad alto ingrandimento. Nell'ambito dei bb.cc. questa tecnica viene correntemente utilizzata per l'analisi di campioni provenienti da superfici lapidee e da tutti i supporti dell'arte (tele, tavole, opere scultoree, reperti archeologici, ceramiche, vetri, metalli, ecc) [9-11]. E' particolarmente utile nella valutazione dello stato di conservazione dei materiali lapidei, in quanto consente di osservare la morfologia del materiale in relazione alla profondità e rilevare quindi l'entità del degrado, oltre a definire la composizione elementare dei depositi e dei prodotti del degrado [10, 11]. Di seguito vengono riportate, a titolo di esempio, le immagini e le rispettive analisi EDX (Fig.3) delle principali tipologie di particelle che si possono osservare durante lo studio di un campione di deposito.

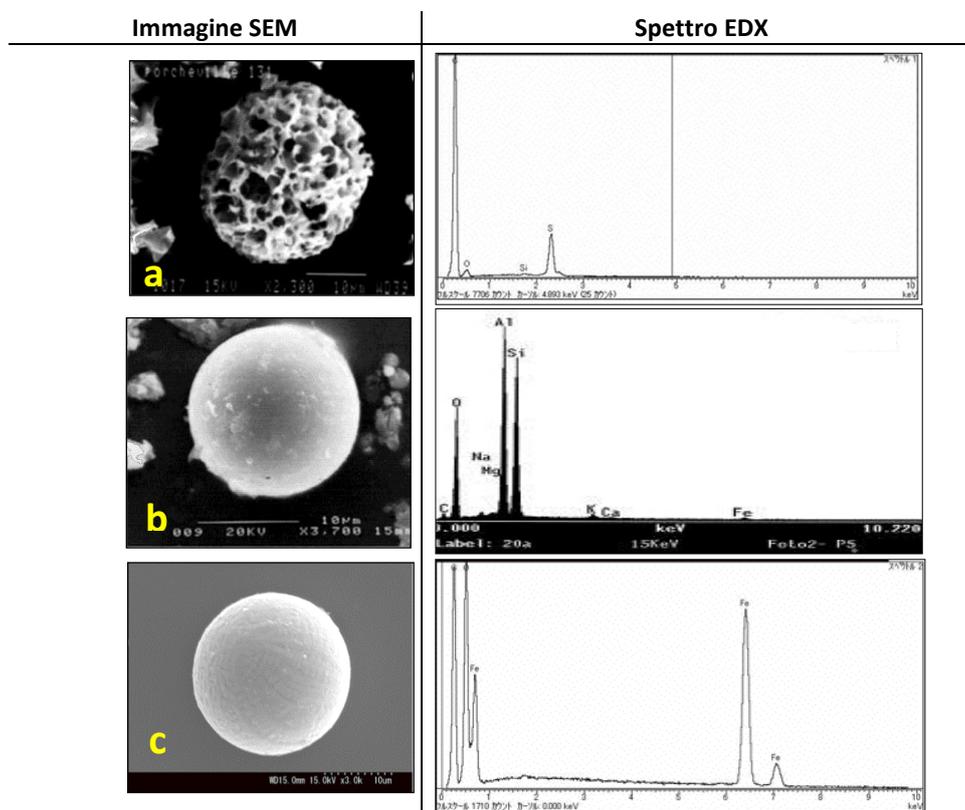


Fig. 3. Foto SEM (a, b, c) e corrispondenti spettri EDX delle principali tipologie di particelle individuabili in un deposito:
a) particella di carbone derivante da processi di combustione [19] e relativo spettro [19];
b) particella di alluminio – silicati e spettro corrispondente [22];
c) particella ad alto contenuto di carbonio e ferro [21] e relativo spettro EDX [19].

La particella (a) presenta un aspetto spugnoso e le cavità che si osservano costituiscono una traccia della decomposizione degli idrocarburi e dell'ossidazione dei solfuri a causa della combustione degli olii pesanti [14, 15]. A differenza di questa, le altre due tipologie di particelle sono caratterizzate da una superficie liscia (b) o rugosa (c) [16] sulla quale talvolta si possono osservare delle piccole entità di forma non regolare e colorazione tendente al grigio – biancastro di composizione variabile

Dall'interpretazione degli spettri EDX si evince che le particelle spugnose (a) sono costituite in prevalenza da carbonio, elemento presente anche nella terza tipologia descritta (c) in cui si riscontano anche ferro ed ossigeno. Le particelle con superficie liscia (b), invece, sono costituite soprattutto da alluminosilicati derivanti dalla combustione del carbone [17]. Questa tecnica, estremamente utile per lo studio morfologico del particolato, presenta però delle limitazioni legate all'incapacità dello strumento di individuare elementi che presentano un basso numero atomico (H, C, N, O) [18].

Nel nostro caso la tecnica SEM – EDX è stata utilizzata anche allo scopo di studiare la morfologia e la composizione elementare delle croste nere prelevate dai vari siti oggetto di questo studio [19, 20].

La preparazione dei campioni

La totalità dei campioni di depositi e delle croste nere raccolte è stata analizzata utilizzando due diversi tipi di microscopi elettronici: SEM – EDS JEOL JSM – 5600 LV, per l'analisi elementare dei campioni, e SEM - TM3000 Tabletop Microscope Hitachi per la registrazione fotografica delle immagini della maggioranza dei campioni. Lo strumento TM3000 pur non avendo la possibilità di una analisi elementare dei depositi offre, rispetto allo strumento da noi in dotazione, una maggiore nitidezza e qualità delle immagini finalizzata ad una caratterizzazione morfologica più accurata. Questo tipo di analisi non ha richiesto nessun trattamento preliminare dei campioni i quali sono stati fissati al porta campioni grazie all'utilizzo di un nastro biadesivo. Le immagini sono state raccolte a 20 keV e gli ingrandimenti sono variati da 200x – 5000x.

2.4.3. MISURE COLORIMETRICHE

Questa misura è di particolare importanza in quanto permette di valutare in termini oggettivi gli effetti prodotti dalla deposizione di particolato sull'aspetto delle superfici e definire l'intervallo di tempo minimo dopo il quale tali effetti diventano visibili all'occhio umano.

Il colore è una proprietà fisica degli oggetti e in quanto tale può essere valutato da un punto di vista oggettivo ricorrendo a dei criteri di misurabilità e riproducibilità [21]. A tal proposito nel 1931 la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) propone lo spazio colorimetrico Yxy: questo è un modello basato su dei valori di tristimolo XYZ da lei definiti e ha il vantaggio di un'interpretazione relativamente facile dei dati numerici in quanto direttamente correlati alla percezione visiva. Qualche decennio più tardi (1976) viene creato un secondo modello (CIELAB), lo spazio colorimetrico L*, a*, b* dove il primo parametro corrisponde alla brillantezza del colore, a* alla componente rosso – verde e b* a quella giallo – blu [22, 23]. Questo modello consente di esprimere differenze di colore uguali con valori numerici uguali, indipendentemente dal colore considerato e risulta quindi utile nel caso in cui si vogliono effettuare calcoli di differenza del colore.

Le misure di differenza totale del colore (ΔE) possono essere effettuate ricorrendo alla formula di seguito riportata [24]:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Attraverso la radice quadrata della somma delle variazioni dei singoli fattori L*, a*, b* è possibile infatti ricavare un altro parametro che permette di valutare le variazioni di colore che hanno interessato il

materiale. Si è convenuto che variazioni di ΔE maggiori di 3 comportino modifiche cromatiche rilevabili dall'occhio umano [25].

Allo scopo di valutare le variazioni cromatiche subite dai campioni lapidei dopo l'esposizione presso i siti dell'Aeroporto e di Santa Marta, sono state effettuate delle misure colorimetriche utilizzando uno spettrofotometro a doppio raggio con area sensibile pari a 3 mm, Konica Minolta CM – 2600d, illuminante standard D65, 100% UV ed angolo di osservazione a 10°.

2.4.4. SPETTROFOTOMETRIA FTIR IN RIFLETTANZA ATTENUATA (ATR)

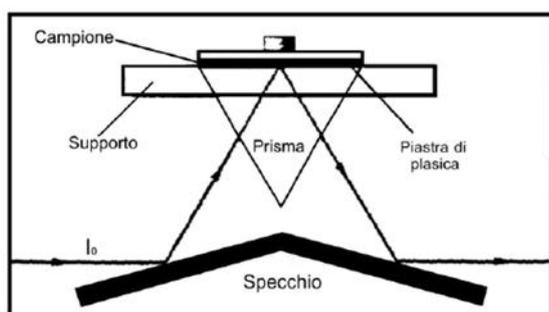


Fig. 3. Schema della tecnica ATR.

L'analisi in riflettanza attenuata è una tecnica mediante la quale, attraverso il contatto fisico tra il campione ed un cristallo attraversato dalla radiazione infrarossa, è possibile ottenere spettri che contengono informazioni qualitative relative alla superficie del campione. Quest'ultimo viene deposto al di sopra di un prisma costituito da un materiale ad elevato indice di rifrazione per tutte le radiazioni IR (AgCl o KRS – 5, una miscela di bromuri e ioduri di tallio): queste riflettono sulla superficie interna del cristallo creando un'onda evanescente che si proietta

ortogonalmente sul campione posto in stretto contatto con il cristallo. Ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche micron nella sostanza e una piccola parte di radiazione viene assorbita (attenuata): dopo alcune riflessioni, la diminuzione del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro dando uno spettro di riflettanza [26-28].

Con questa tecnica si ottengono spettri che sono simili ma non identici ai normali spettri di assorbimento in FTIR ed è necessario osservare che anche se si individuano le stesse bande, le loro intensità relative possono essere diverse. In aggiunta l'assorbanza varia con l'angolo di incidenza ma è indipendente dallo spessore del campione dato che la radiazione penetra al suo interno solo per pochi micron. Gli spettri che si ottengono sono dunque caratterizzati da una minore risoluzione ma sono confrontabili con gli spettri FTIR, se registrati con lo stesso angolo di incidenza.

Questo metodo d'analisi non distruttivo può essere utilizzato per analizzare depositi, film e solidi duttili. I campioni possono essere analizzati tal quali senza preparazione ed esiste la possibilità di confrontare questi spettri con quelli ottenuti in trasmissione senza ricorrere ad ulteriori correzioni matematiche [29].

Questa tecnica è stata utilizzata sia per l'analisi dei depositi che delle croste nere e permette l'identificazione di composti inorganici ed organici riconoscibili dalle caratteristiche vibrazioni come riportate in numerose pubblicazioni [30-33].

Nella tabella 2 vengono riportati gli assorbimenti caratteristici rilevabili per i composti individuati nelle nostre analisi. I valori si riferiscono alla letteratura [30-33].

		numero d'onda (cm ⁻¹)									
		4000 – 3000	3000 – 1800	1800 – 1600	1600 – 1400	1400 – 1100	1000	1000 – 800	700	600	600 – 400
COMPOSTI	CaCO ₃		2520 vw	1795 vw	1440 s,b			875 s, sp 850 w	715 w		
	CaSO ₄ *2H ₂ O	3540 s 3410 s		1680 vw 1620 w		1114 vs 1115 vs				670 s	600 s 460 w,b
	SiO ₂			1615 w		1165 s	1090 s	800 m, sp	780 m	694 m	520 w 400 w
	Silicati (K- feldspati)	3600 m				1100 – 1070 s 1035 vs		990 s 910 m	770 w 785 w	670 m 690 m	
	plagioclasì			1630 m		1150 s 1100 s	1000 s		760 m		
	KNO ₃		2428 vw	1780 s		1380 vs		825 w	725 w		
	CaC ₂ O ₄ *H ₂ O	3480 – 3060		1620 vs	1456 vw	1380 vw 1320 s			784 m, sp		
	CaC ₂ O ₄ *2H ₂ O	3400 s, vb		1646 vs	1466 vw	1362 w 1326 s		880 w			

Tabella 2. Assorbimenti caratteristici all'analisi FTIR (cm⁻¹) presi da letteratura relativi ai composti individuati.

Condizioni sperimentali adottate

Per le analisi in riflettanza attenuata è stato utilizzato uno spettrofotometro Nicolet Nexus 670 dotato di cella di compressione in diamante (Smart Orbit Nex Diamond Crystal W/Spa – 2 Tower). Per ogni campione gli spettri sono stati registrati nella regione del medio infrarosso (dai 4000 ai 400 cm⁻¹) con una risoluzione di 4 cm⁻¹, effettuando 132 scansioni sia per il campione che per il background.

La visualizzazione e la successiva rielaborazione dei dati è avvenuta grazie all'utilizzo del software Omnic E.S.P. 60.

2. 4.5. DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X CON IL METODO DELLE POLVERI (XRPD)

Allo scopo di identificare la composizione mineralogica delle croste nere raccolte [34, 35] presso il Palazzo della Zecca, dall'Ospedale SS. Giovanni e Paolo, da Cà Dolfin e da edifici situati nei pressi di Rialto, il ghetto ebraico e la Fondamenta dei Mori, è stata impiegata la diffrazione a raggi X, una tecnica applicata in numerosi casi di studio [36-38].

Lo spettro di diffrazione che si ottiene consente infatti di risalire alle fasi mineralogiche dei campioni in esame poiché le radiazioni X vengono rifratte dai reticoli cristallini in modo specifico per ogni specie. La diffrazione ai raggi X infatti può essere interpretata come la riflessione discontinua su fasci di piani reticolari paralleli che avviene solo per determinati angoli definiti dalla legge di Bragg¹.

Nel "metodo delle polveri" il campione, dopo essere stato macinato in una sottile polvere cristallina, viene colpito con una radiazione X monocromatica. È quindi possibile misurare le d_{hkl} e le relative intensità della radiazione diffratta per diversi valori dell'angolo θ [39].

¹ La legge fa riferimento all'equazione $2 d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$ dove d_{hkl} è la distanza interplanare del piano cristallografico hkl (in Å), θ indica l'angolo di diffrazione, n è un numero intero e piccolo maggiore o uguale a 1 mentre λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente (in Å).

La preparazione dei campioni

Sono state eseguite delle misure di diffrazione dei raggi X sui campioni di croste nere raccolte da diversi siti. Per l'analisi sono stati prelevati circa 0,6 g di campione i quali, dopo essere stati accuratamente macinati, sono stati analizzati utilizzando un diffrattometro a polveri Philips con goniometro PW1050/70. È stata impiegata la radiazione $\text{CuK}\alpha$ avente una lunghezza d'onda di 1,54178 Å, la quale è stata filtrata dal Ni e selezionata da un monocromatore: quest'ultimo è stato sistemato fra il campione, il rivelatore ed un contatore proporzionale ad alta discriminazione.

I composti presenti all'interno del campione sono stati identificati dal confronto dei picchi XRD ottenuti con quelli presenti nel database del programma utilizzato per l'elaborazione dei dati.

Bibliografia

- [1] Camuffo D., *Fluctuation in wind direction at Venice, related to the origin of the air masses*, Atmospheric Environment (1981), 15, pp. 1543-1551
- [2] Masiol M., Ramapazzo G., Ceccato D., Squizzato S., Pavoni B., *Characterization of PM₁₀ sources in a coastal area near Venice (Italy): an application of factor-cluster analysis*, Chemosphere (2010), 80, pp. 771-778
- [3] Contini D., Gambaro A., Belosi F., De Pieri S., Cairns W.R.L., Donato A., Zanotto E., Citron M., *The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ e PAH in Venice*, Journal of environmental management (2011), 92, pp. 2119 – 2129.
- [4] Amoroso G., Fassina V., *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [4] Amoroso G., Camaiti M., *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea, Firenze, 2002
- [5] Armani E., *L'indagine sugli intonaci dell'edilizia storica veneziana in Il colore nell'edilizia storica: riflessioni e ricerche sugli intonaci e le coloriture*, Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1984.
- [6] Fiorentin N., *La pietra d'Istria e Venezia: atti del Seminario di studio*, Venezia, 3 ottobre 2003, Regione del Veneto, Sommacampagna, Cierre, Verona, 2006
- [7] Montana A., Crespi R., Liborio G., *Minerali e rocce*, Mondadori Electra, Milano, 2004.
- [8] Nord A.G., Svärth A., Tronner K., *Air pollution levels reflected in deposits on building stone*, Atmospheric Environment (1994), 28, pp. 2615-2622.
- [9] Creagh D.C., *The characterization of artefacts of cultural heritage significance using physical techniques*, Radiation Physics and Chemistry (2005), 74, pp. 426-442.
- [10] Kopar T., Ducman V., *Low-vacuum SEM analyses of ceramic tiles with emphasis on glaze defects characterization*, Materials Characterization (2007), 58, pp. 1133-1137.
- [11] Fort Gonzalez R., Alvarez de Buergo M., Martin M., Lopez de Azcona M.C., *Stone decay in 18th century monuments due to iron corrosion. The Royal Palace, Madrid (Spain)*, Building and Environment (2004), 39, pp. 357-364.
- [12] Viles H. A., *The early stages of building stone decay in an urban environment*, Atmospheric Environment (1990), 24, pp. 229-232.
- [13] Giorgi R., Baglioni P., *New results in the application of innovative experimental techniques for investigation of stone decay's processes*, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, June 19–24 (2000), pp. 587-594.
- [14] Sugiura N., Sato S., *Website materials to learn substances and environment: developed from airborne particle observation*, Chemical Education Journal (2007), 10, pp.??-??.
- [15] Sippula O., Hokkunen J., Puustinen, Piri P. Y., Jokiniemi J., *Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers*, Atmospheric Environment (2009), 43, pp. 4855-4864.
- [16] Setsuko S., Sugiura N., *Website materials to learn substances and environment: developed from airborne particle observation*, Chemical Education Journal (2007), 10, pp.??-??.
- [17] Valentim B., Prieto A.C., Sanz A., Flores D., Nononha F., *Characterization of fly ash from a power plant and surroundings by micro-Raman spectroscopy*, International Journal of Coal Geology (2008), 73, pp. 359-370.
- [18] Esbert R. M., Diaz-Pache F., Grossi C.M., Alonso F.J., Ordaz J., *Airborne particulate matter around the cathedral of Burgos (Castilla y Leon, Spain)*, Atmospheric Environment (2001), 35, pp. 441-452.
- [19] Potgieter-Vermaak S.S., Godoi R.H.M., Van Grieken, Potgieter J.H., Oujja M., Castillejo M., *Micro – structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques*, Spectrochimica Acta Part A (2005), 61, pp. 2460-2467.
- [20] Bugini R., Laurenzi T.M., Realini M., *Rate of formation of black crusts on marble. A case of study*, Journal of Cultural Heritage (2000), 1, pp. 111- 116.
- [21] Cordaro M., Borrelli E., Santamaria U., *Il problema della misura del colore delle superfici in ICR: dalla colorimetria tristimolo alla spettrofotometria di riflettanza*, Colorimetria e Beni Culturali, Collana Quaderni di ottica e fotonica 6, SIOF (2000), Centro Editoriale Toscano, Firenze, 2000. <http://www.gruppodelcolore.it/Docs/Atti_full_00.pdf>
- [22] Palazzi S., *Colorimetria, La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Nardini Editore, Firenze, 1995.
- [23] AA.VV., *La comunicazione precisa del colore, il controllo del colore: dalla sensazione alla strumentazione*, Minolta.
- [24] Normal – 43/93, *Misure colorimetriche su superfici opache, Raccomandazioni NORMAL*, CNR centro studi di Milano e Roma sulle cause di deperimento e sui metodi di conservazione delle opere d'arte – ICR Istituto Centrale per il Restauro., Roma, 1993.

- [25] Biscontin G., Driussi G., Valle A., Color changes in resin treated materials, In: International Congress Scientific Methodologies Applied to works of Art, Firenze, 1984, pp. 100 – 103.
- [26] http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia_infrarossa.pdf.
- [27] <http://webusers.fis.uniroma3.it/silvia/slide/RAMAN-IR.pdf>.
- [28] Ghauch A., Deveau P. E., Jacob V., Baussand P., *Use of FTIR spectrometry coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds*, Talanta (2006), 68, pp. 1294-1302.
- [29] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., *Fondamenti di Chimica Analitica*, EdiSES, Napoli, 2005.
- [30] Shaka H., Saliba N. A., *Concentration measurements and chemical composition of PM10 – 2.5 at a coastal site in Beirut, Lebanon*, Atmospheric Environment (2004), 38, pp. 523-531.
- [31] Coury C., Dillner A.M., *A method to quantify organic functional groups and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated reflectance FTIR spectroscopy and multivariate chemiometric techniques*, Atmospheric Environment (2008), 42, pp. 5923-5932.
- [32] Blando J.D., Turpin B. J., *Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility*, Atmospheric Environment (2000), 34, pp. 1623-1632.
- [33] Allen D.T., Palen E. J., Haimov M.I., Hering S.V., Young J.R., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI/FTIR): method development and field calibration*, Aerosol Science and technology (1994), 21, pp. 325-342.
- [34] Xu F., Tang J., Gao S., *Characterization and origin of weathering crusts on Kylin carved-stone, Kylin countryside, Nanjing. A case of study*, Journal of Cultural Heritage (2010), pp. 228-232.
- [35] Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., *Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation*, The Science of the Total Environment (1996), 187, pp. 79-91.
- [36] Marinoni N., Pellizon Birelli M., Rostagno C., Pavese A., *The effects of atmospheric micro-pollutants on modern concrete*, Atmospheric Environment (2003), 37, pp. 4701-4712.
- [37] Cardella C., Delalieuxa F., Roumpopoulosb K., Moropouloub A., Augerc F., Van Griekena R., *Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France*, Construction and Building Materials (2003), 17, pp. 165-179.
- [38] Torfs K., R. Van Grieken R., *Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast*, Atmospheric Environment (1997), 31, pp. 2179-2192.
- [39] Borchardt W., *Crystallography: an introduction*, Springer, Berlino, 2011.
- [40] Knappe S., Möhler H., Opfermann J., Walter H., *Thermal Analysis for paints*, NETZSCH – Gerätebau GmbH, 2001.
- [41] Xie Y., Xie W., Pan W.P., Riga A., Anderson K., *A study of ash deposits on the heat exchange tubes using SDT/MS and XRD techniques*, Thermochimica Acta (1998), 324, pp. 123-133.
- [42] Barcina L. M., Espina A., Suárez M., García J. R., Rodríguez J., *Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC)*, Thermochimica Acta (1997), 290, pp. 181-189.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Studio del deposito raccolto su campioni esposti presso l'Aeroporto di Tessera e a S.Marta

3.1.1 Osservazioni al microscopio ottico e al microscopio a contatto

Ad ogni monitoraggio (ottobre, dicembre, gennaio) le superfici dei provini raccolti dai diversi siti sono state osservate con microscopio a contatto (ingrandimento 50x): i depositi quindi sono stati rimossi dal substrato e osservati al microscopio ottico a ingrandimenti variabili. Le immagini dei depositi, riportate nelle tabelle di seguito, sono state registrate tutte allo stesso ingrandimento (50x) (Tabella 1 e 2).

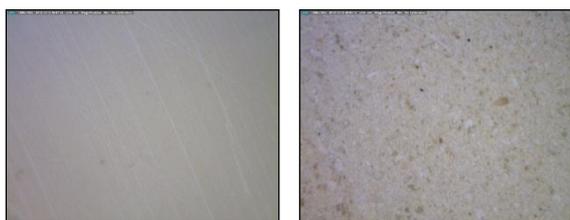


Fig. 1. Superfici dei campioni di pietra d'Istria (a sinistra) e Lecce (a destra) prima dell'esposizione (ingr. 50x).

Le foto a lato (Fig. 1) si riferiscono alla superficie delle lastre di Pietra d'Istria (a sinistra) e pietra di Lecce (a destra) osservata prima dell'esposizione dei campioni nei diversi siti di monitoraggio: da queste è possibile osservare la diversa morfologia dei substrati presi in esame, in particolare la diversa rugosità superficiale che si può riflettere in una diversa capacità di adsorbire e trattenere il deposito atmosferico.

Di seguito vengono riportate, come sopra detto, le immagini relative alle superfici dei supporti e alla frazione di deposito rimossa per semplice rovesciamento dei campioni (parte non adesiva). Per quanto riguarda i supporti, le foto riportate sono rappresentative delle diverse serie di campioni esposti ed esaminati.

sito: AEROPORTO DI TESSERA		
campionamento	PIETRA D'ISTRIA	PIETRA DI LECCE
PRIMO		
deposito (50X)		
SECONDO		
deposito (50X)		
TERZO		
deposito (50X)		

Tabella 1. Immagini al microscopio a contatto e al microscopio ottico dei campioni e dei depositi raccolti all'Aeroporto Marco Polo di Tessera durante le tre fasi di monitoraggio.

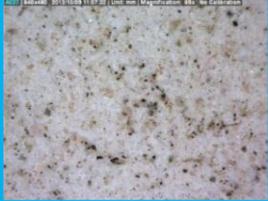
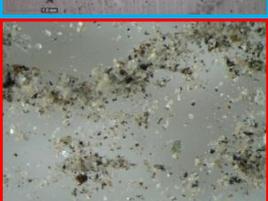
sito: SANTA MARTA		
monitoraggio	PIETRA D'ISTRIA	PIETRA DI LECCE
PRIMO		
deposito (50X)		
SECONDO		
deposito (50X)		
TERZO		
deposito (50X)		

Tabella 2. Immagini al microscopio a contatto (campione lapideo con deposito) e al microscopio ottico (deposito) dei campioni e dei depositi raccolti a Santa Marta dopo il periodo di esposizione.

Dall'osservazione delle immagini è possibile notare delle differenze morfologiche tra i depositi provenienti dall'Aeroporto e quelli invece rimossi dai campioni esposti presso il sito di Santa Marta e tale variabilità risulta osservabile in tutti e tre i monitoraggi effettuati. Indipendentemente dal momento in cui sono stati prelevati (ottobre, dicembre, gennaio), è possibile riscontrare invece delle analogie tra i campioni di deposito provenienti dallo stesso sito.

Il materiale accumulatosi sui provini provenienti dall'Aeroporto, a prescindere dal tipo di substrato considerato e dunque dalla porosità del supporto, risulta formato da numerose particelle aventi forme e

colorazioni variabili, caratterizzati da particelle nerastre aventi una peculiare forma allungata, oltre che da entità sferiche di colore giallo o rosso, e altre, invece, più scure dotate di lucentezza metallica. Si possono notare inoltre, strutture sia biancastre ed irregolari che particelle contraddistinte da una minore consistenza ed in prevalenza biancastre – grigie, marrone chiaro e rosate.

A differenza di questi, i campioni di deposito provenienti da Santa Marta sono costituiti sostanzialmente da particelle di colore bruno – arancione rosato con forma irregolare e da ulteriori entità spigolose, di colore verde, rosa e azzurro e dunque facilmente individuabili. La presenza di particelle di colore nero, che s'ipotizzano essere particelle carboniose derivanti da processi di combustione, è meno evidente rispetto a quella rilevata nei depositi provenienti dall'aeroporto, in linea con quanto atteso.

Un dato interessante riguarda la dimensione del particolato raccolto nel mese di gennaio e in tutti e due i siti. La dimensione media delle particelle risulta essere ridotta rispetto ai campionamenti precedenti. Questa differenza può derivare da fattori climatici ed in particolare dalla piovosità degli ultimi periodi che può aver contribuito all'abbattimento della frazione più grossa del particolato [1].

Le precipitazioni cadute nel mese di gennaio in Veneto risultano infatti superiori del 74% rispetto alla media del ventennio 1994 – 2012 [5].

3.1.2 Osservazioni al microscopio elettronico (SEM) e microanalisi EDX

Prima di rimuovere il deposito dalle lastrine di pietra esposte, queste sono state osservate al SEM per analizzare la morfologia delle superfici. A titolo d'esempio si riporta l'immagine di un campione di pietra d'Istria (Fig. 2) in cui è evidente però la difficoltà nel riconoscere visivamente il materiale depositato dal substrato stesso. Per questo motivo si è deciso di analizzare solamente il deposito accumulato.

I depositi accumulati sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione munito di microsonda per l'analisi elementare. Di seguito verranno considerati separatamente i siti in cui sono stati esposti i supporti lapidei presi in esame e i corrispondenti depositi raccolti ad ogni campionamento.

Le immagini (Fig. 3 e 4) vogliono rappresentare la tipologia di deposito e non si riferiscono alla quantità di deposito raccolto determinato invece per via ponderale.

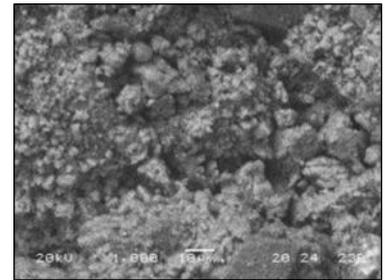


Fig.2. Campione di pietra di Lecce con deposito proveniente dal sito dell'Aeroporto (1000x).

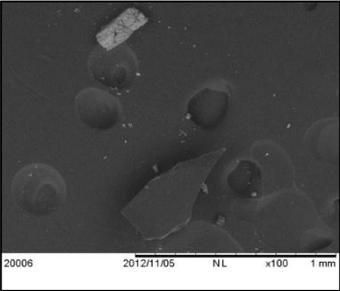
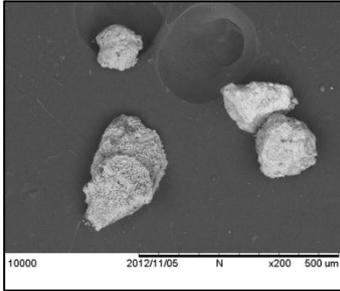
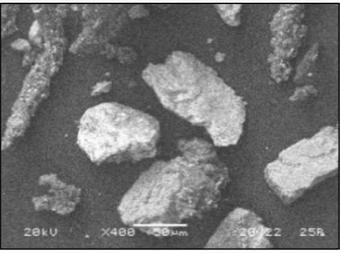
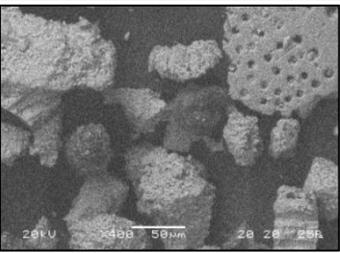
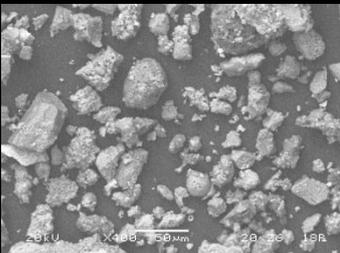
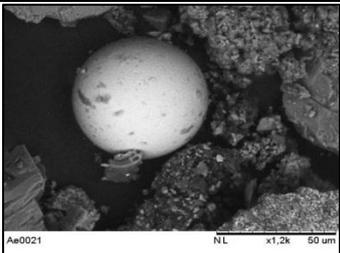
s i t o : A E R O P O R T O D I T E S S E R A		
campionamento	PIETRA D'ISTRIA	PIETRA DI LECCE
PRIMO		
SECONDO		
TERZO		

Fig. 3. Foto SEM dei depositi raccolti dal sito dell'Aeroporto in riferimento ai tre monitoraggi effettuati.

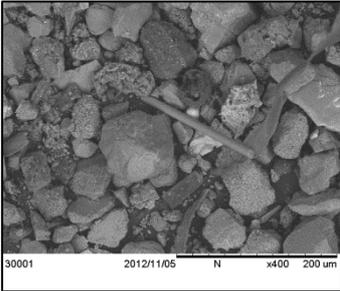
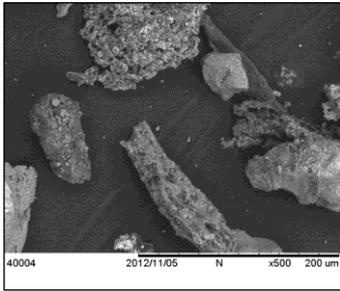
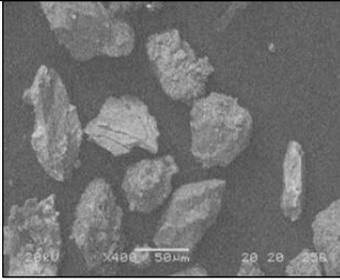
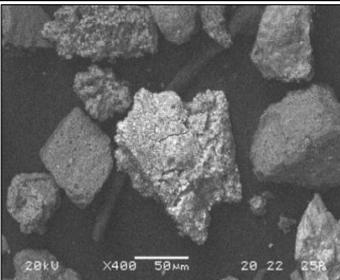
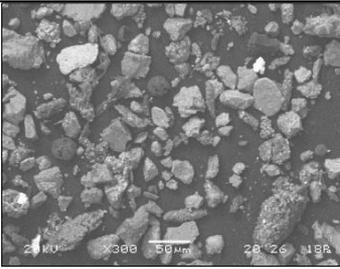
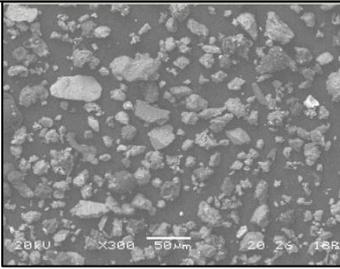
s i t o : S A N T A M A R T A		
campionamento	PIETRA D'ISTRIA	PIETRA DI LECCE
PRIMO		
SECONDO		
TERZO		

Fig. 4. Campioni di deposito raccolti presso la ex sede di Scienze di Santa Marta.

Per la discussione dei risultati ottenuti , vengono riportati gli esiti delle indagini SEM e EDX separate per i due siti, attraverso delle immagini significative e microanalisi specifiche sul particolato.

PRIMO MONITORAGGIO

- *Deposito da Pietra d'Istria*

La quantità di particolato raccolta in questo primo periodo di monitoraggio è molto ridotta e l'analisi morfologica non mette in evidenza la presenza di particelle particolari per morfologia e composizione.

- *Deposito da Pietra di Lecce*

In generale, nei campioni di pietra di Lecce si può notare la presenza di diversi granelli aventi caratteristiche superficiali variabili: dall'analisi EDX emerge che le particelle caratterizzate da una superficie liscia e spigolosa sono probabilmente, data la loro composizione (C, O, Ca), frammenti di pietra, a differenza degli altri che presentano una composizione elementare (C, O, P, S, Ca), oltre che una morfologia superficiale diversa (si vedano immagini riportate in tabella 3 e 4). Quest'ultime appaiono formate infatti da agglomerati di particelle di ridotte dimensioni unite tra loro. Come nel caso precedente, neanche in questo tipo di substrato sono state riconosciute particelle di carbone derivanti da processi di combustione o di alluminosilicati, specie che generalmente caratterizzano i depositi.

SECONDO MONITORAGGIO

- *Deposito da Pietra d'Istria*

Il deposito raccolto dalla pietra d'Istria è composto da particelle aventi forma irregolare e spigolosa, oltre che da strutture allungate di origine carboniosa. Dall'analisi EDX emerge infatti che l'elemento preponderante è il C seguito da Si, Ca, Al, Na, S, K e Fe (Tabella 3 e 4). L'abbondanza del C rilevata dallo spettro EDX è da attribuire molto probabilmente, come evidenziato dalla mappatura sotto riportata, all'adesivo utilizzato per far aderire i campioni al supporto metallico utilizzato per l'analisi SEM.

È stata inoltre osservata una particella (Fig. 5) caratterizzata da una forma sferoidale e da una superficie non omogenea: l'analisi elementare condotta testimonia la presenza soprattutto di Si, Fe e in quantità minore di Ca, Al, Zn, Mg e Mn (Fig. 6).

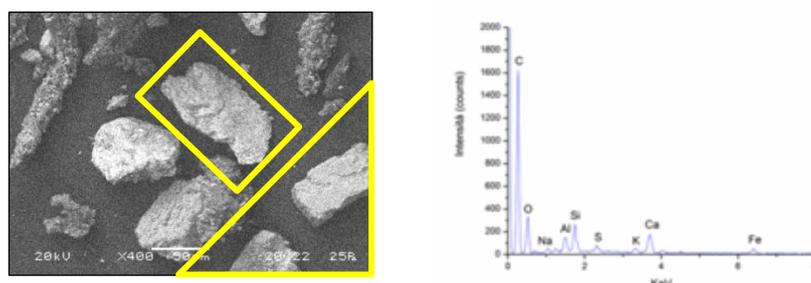


Fig. 5. Deposito proveniente dal sito d'Aeroporto, pietra d'Istria, secondo monitoraggio (ingr.400x) e relativo spettro EDX.

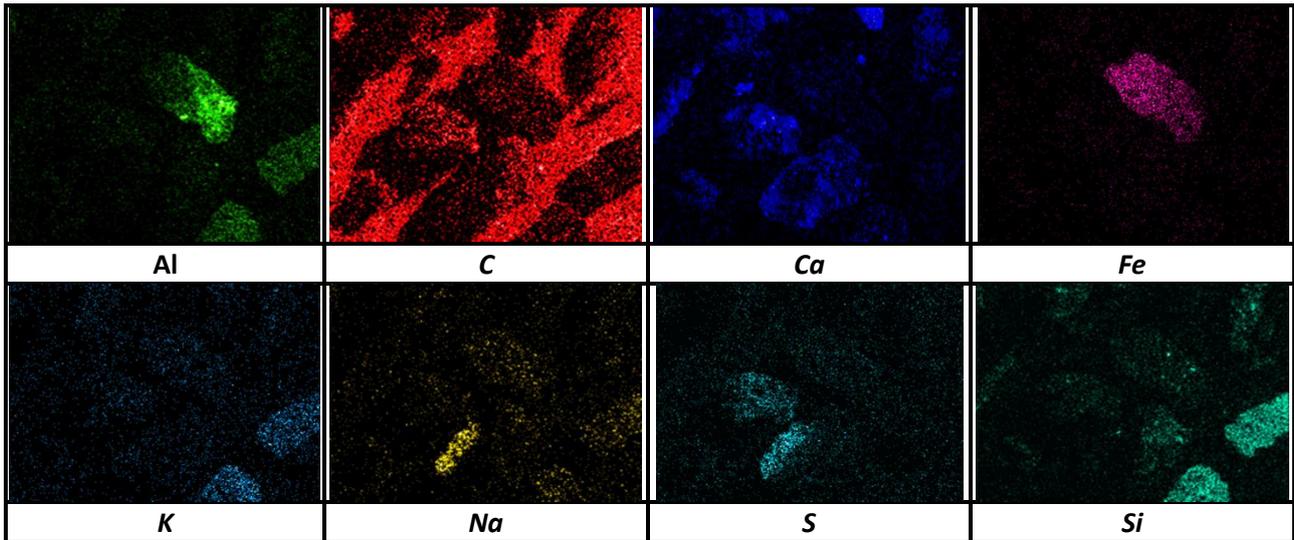


Fig. 6. Mappatura del campione di pietra d'Istria proveniente dal sito dell'Aeroporto di Tessera raccolto al secondo monitoraggio.

Dal confronto delle mappature dei singoli elementi è possibile risalire alla composizione elementare dei vari granelli che compongono il deposito. Ad esempio, la particella incorniciata in giallo nell'immagine di riferimento (Fig. 5) risulta essere composta in prevalenza da Al e Fe a differenza delle due particelle poste in basso a destra, composte soprattutto da Si e K. Da quanto appena detto, si evince la variabilità composizionale, oltre che morfologica che caratterizza questi depositi.

- **Deposito da Pietra di Lecce**

Dall'osservazione del deposito proveniente dalla pietra di Lecce esposta a Tessera si individuano, tra numerosi agglomerati di particelle, sia corpi carboniosi che entità caratterizzate da una forma tendenzialmente sferoidale, una superficie irregolare e composte in prevalenza da Ca e P. Altri elementi presenti ed individuati durante l'analisi elementare sono C, Al e Si (Tabella 3 e 4).

Non si notano in ogni caso differenze significative rispetto a quanto rilevato sui campioni di pietra d'Istria.

TERZO MONITORAGGIO

- **Deposito da Pietra d'Istria**

La situazione è simile a quella rilevata nei precedenti monitoraggi sebbene si rilevi la presenza di numerose particelle arrotondate le quali, anche se morfologicamente simili, presentano una composizione diversa come si evince dagli spettri EDX (Tabella 3 e 4). Dall'analisi elementare emerge infatti come la particella di sinistra (a) sia composta da Mg, Al, Si, K, Ca e Ti a differenza della particella b in cui si osserva la presenza di Na, Mg, Al, Si e Ca.

- **Deposito da Pietra di Lecce**

La situazione è analoga a quella osservata nei precedenti monitoraggi e a quanto rilevato sulla pietra d'Istria. Anche in questo caso la differenza più significativa consiste nella presenza di particelle sferiche (Tabella 3 e 4). Dall'analisi EDX emerge che queste hanno una composizione elementare simile a quelle individuate nella pietra d'Istria: nella particella a, si osserva, però un maggiore contenuto di Fe rispetto alle altre entità sferiche morfologicamente simili.

PRIMO MONITORAGGIO

- *Deposito da Pietra d'Istria*

Nei depositi provenienti da questo sito, a differenza di quanto osservato in quelli provenienti da Tessera, è stato possibile osservare la presenza sia di particelle di alluminosilicati (Tabella 3 e 4) che particelle derivanti da una combustione, riconoscibili dal tipico aspetto spugnoso. Oltre a queste, si sono notati degli aggregati aventi forma allungata, strutture cave ricoperte di particelle aventi ridotte dimensioni (attorno alla decina di micron di diametro) e aggregati di materiale costituiti da strutture leggermente sferoidali. Tutte queste particelle risultano circondate da altre aventi forme spigolose ed irregolari. Da quanto appena descritto emerge dunque l'eterogeneità morfologica che caratterizza questi depositi.

Attraverso la microanalisi è stato possibile individuare gli elementi presenti e mappare la loro distribuzione nei campioni esaminati come evidenziato dalla Fig. 7. . Gli elementi che caratterizzano questi campioni sono Al, C, Ca, Fe, K, Mg, Na, O e Si. Come nel sito precedente, indipendentemente dal tipo di substrato considerato, il deposito risulta formato da particelle aventi forme e dimensioni variabili, per le quali è possibile ipotizzare un'origine differente.

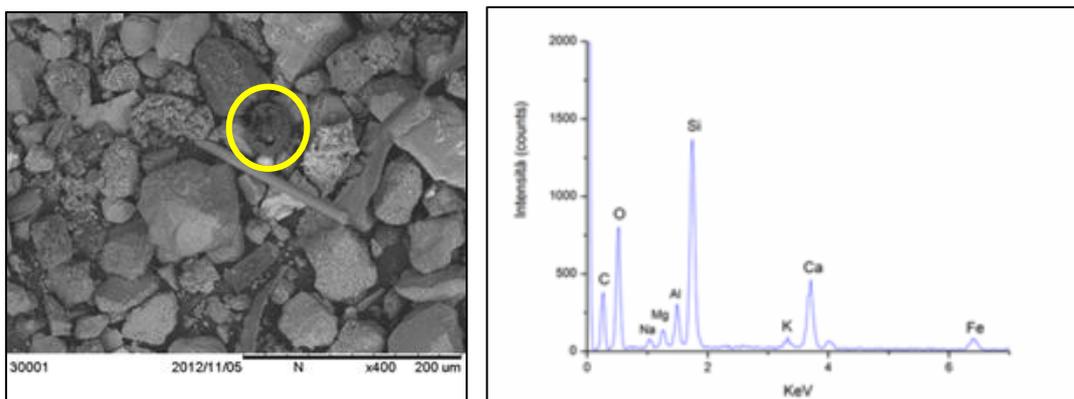


Fig. 7. Immagine d'insieme del deposito raccolto dalla pietra di Lecce proveniente dal sito dell'Aeroporto e relativo spettro EDX.

La mappatura riportata (Fig. 8) evidenzia la distribuzione degli elementi individuati tramite l'analisi EDX e dunque il contributo di ogni elemento alla composizione globale delle particelle che costituiscono questi depositi. La particella porosa, indicata dal cerchio giallo nell'immagine di riferimento (Fig. 7), è costituita in prevalenza da carbonio, a conferma dell'origine da processi di combustione.

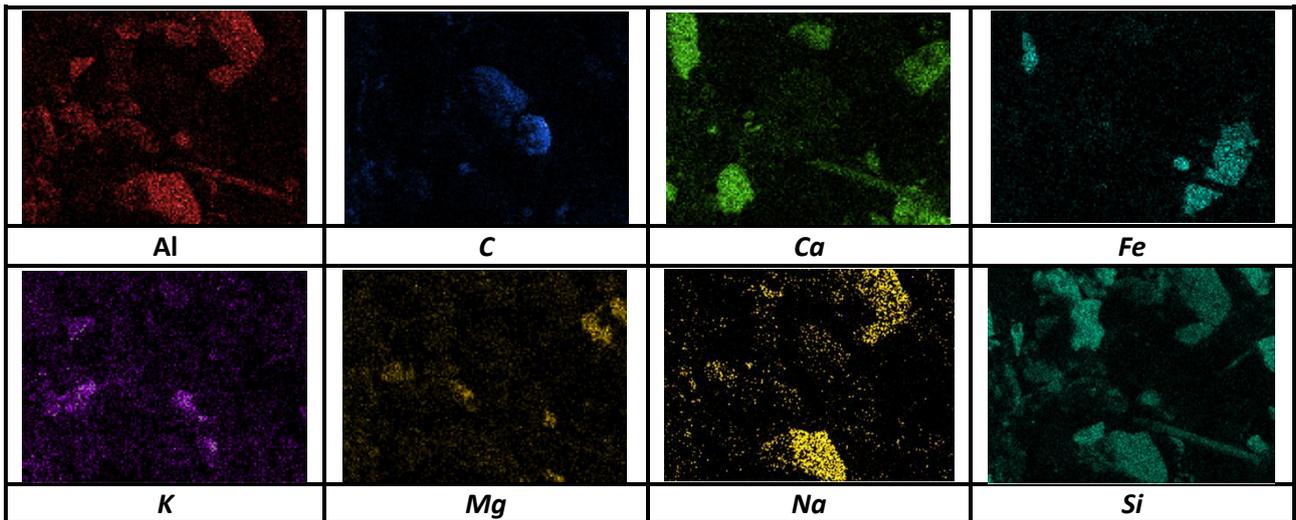
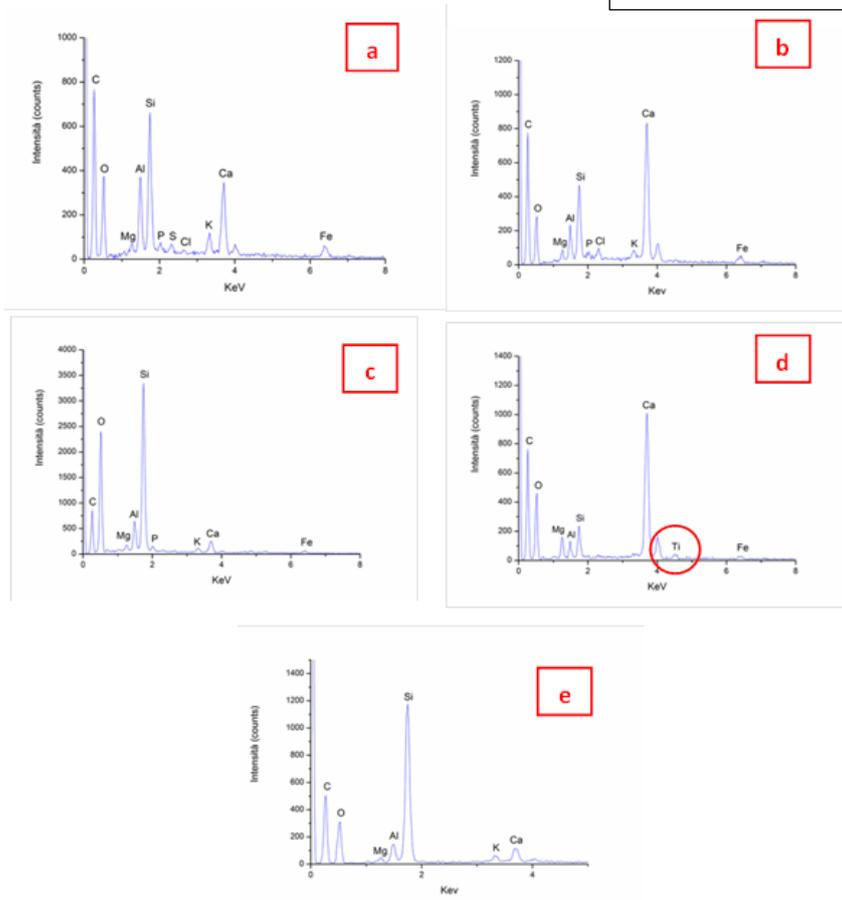
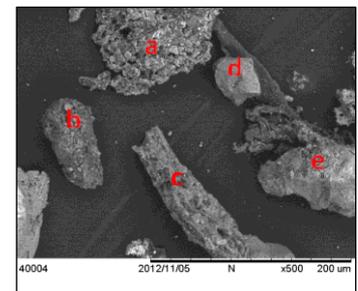


Fig. 8. Mappatura degli elementi principali riscontrati nel deposito raccolto dalla pietra d'Istria, primo monitoraggio, Santa Marta.

- **Deposito da Pietra di Lecce**

A titolo d'esempio e per sottolineare ancora una volta l'eterogeneità morfologica e nella composizione dei depositi, si riportano gli spettri EDX relativi all'analisi elementare delle particelle rilevate in questa fase.

Fig.9. Parte del deposito raccolto dal sito di Santa Marta, pietra di Lecce, primo monitoraggio (ingr. 500x). A lato, spettri EDX corrispondenti.



Dall'osservazione degli spettri EDX emerge come tutti i frammenti illustrati (Fig. 9) siano composti da Mg, Al, Ca e Si. Oltre a questi elementi molto frequenti sono il K e il Fe mentre altri (P e Cl) si riscontrano solo in alcune particelle. In una sola delle entità prese in esame (d) è emersa la presenza in tracce di Ti, elemento che talvolta si ritrova nelle ceneri di carbone.

SECONDO MONITORAGGIO

- **Deposito da Pietra d'Istria**

Analogamente ai campioni sopra descritti, anche il deposito proveniente dal sito di Santa Marta è costituito da un insieme di particelle in cui sono presenti in particolare C e Si, oltre che Ca, Al, Fe, Mg, S e K.

- **Deposito da Pietra di Lecce**

Le particelle depositate in questo secondo monitoraggio presentano una eterogeneità sia per quel che riguarda la forma che le dimensioni. E' possibile osservare, ad esempio, un corpo allungato sulla cui superficie si possono riconoscere degli inclusi aventi una forma irregolare. Quest'ultima entità risolta essere costituita prevalentemente da Si, oltre che da C, Al, Ca, Mg e Fe.

Sono state osservate inoltre delle particelle carboniose con forma ovoidale la cui composizione è rappresentata da C, Ca e in quantità più ridotte da Si, Al e Cl (Tab. 3 e 4).

In generale non si rilevano differenze sostanziali con il primo monitoraggio e con il tipo di supporto.

TERZO MONITORAGGIO

- **Deposito da Pietra d'Istria**

La situazione osservata è analoga alle precedenti e si rivela la presenza, probabilmente casuale, di particelle aventi forma spigolosa costituite in prevalenza da Fe (Tab. 3 e 4).

Le particelle carboniose presentano un diametro variabile tra i 13 e i 41 micron e una forma non sempre sferica.

- **Deposito da Pietra di Lecce**

Anche in questo caso, il deposito raccolto non presenta delle anomalie rispetto ai depositi osservati in precedenza

Dall'osservazione delle immagini SEM dei depositi si può osservare come questi siano costituiti, a prescindere dalla loro provenienza (Aeroporto di Tesserà e ex sede di Scienze di Santa Marta) e dal momento del campionamento (ottobre, dicembre, gennaio), da un insieme eterogeneo di particelle caratterizzate da forme, dimensioni e composizione variabili.

Tra queste però è stato possibile rintracciare la presenza di alcune particelle caratterizzate da una peculiare morfologia che le rende facilmente riconoscibili come le particelle più o meno porose di origine organica derivanti da un'incompleta ossidazione del carbone [3] e quelle di alluminosilicati caratterizzate, invece, da una forma sferoidale.

La prima tipologia di particelle è stata osservata solo nei depositi provenienti dal sito di Santa Marta mentre le particelle di alluminosilicati sono tipiche, ma non esclusive, dei depositi raccolti all'Aeroporto, indipendentemente dal mese di campionamento.

Sia i depositi provenienti dal sito dell'Aeroporto che quelli di Santa Marta sono caratterizzati da una notevole eterogeneità composizionale. Questi sono costituiti principalmente da ossidi di Si, Al, Fe e Ca e in misura minore da quelli di Mg, K, Na e Ti.

Si possono osservare inoltre notevoli differenze nella composizione anche all'interno di depositi provenienti dallo stesso sito e non solo tra quelli prelevati dalle due diverse aree prese in esame.

Oltre a quelli già citati, sono stati individuati altri elementi come Cu, Pb, Ba e Zn presenti però in quantità minori rispetto agli altri.

3.1.3 Misure colorimetriche

Come già riportato, la misura dei parametri di tristimolo è di particolare interesse poiché consente di valutare oggettivamente l'incidenza del particolato sull'aspetto dei supporti lapidei. Questo dato risulta indispensabile nella definizione dei progetti di manutenzione delle superfici architettoniche in quanto ne definisce la cadenza, attraverso una determinazione veloce, non invasiva ed economica. Questi dati indicano inoltre la velocità con cui cambia l'aspetto dei materiali esposti all'ambiente esterno. Il periodo di esposizione è stato comunque breve (6 mesi) ma significativo per una prima valutazione.

Dal momento dell'esposizione (Agosto 2012), ogni 60 giorni, alcuni dei campioni esposti sono stati raccolti e su questi sono state effettuate delle misure colorimetriche: i valori di ΔE^* calcolati (Tabella 4) quindi si riferiscono alle variazioni cromatiche registrate tra il mese di Agosto e il corrispondente al monitoraggio (Ottobre o Dicembre o Gennaio).

Per ciascun tipo di substrato, le coordinate L^* , a^* e b^* di ogni punto di osservazione (alto, centro, basso) per tutti i campioni sono state mediate e i valori ottenuti sono stati utilizzati per calcolare il valore di ΔE^* (Tabella 5). I valori di ΔE calcolati in relazione al sito, al tipo di substrato considerato e al periodo di monitoraggio vengono riportati anche in Fig. 10.

monitoraggio	CAMP	tal quale			dopo esposizione			ΔE^* [SCI]
		L^* medio	a^* medio	b^* medio	L^* medio	a^* medio	b^* medio	
primo (ottobre)	SM - PI	75,44	1,21	8,51	73,40	1,51	9,27	2,20
	SM - PL	76,05	3,08	17,96	76,96	2,33	15,96	2,32
	A - PI	75,93	1,97	9,07	74,62	1,01	8,54	1,42
	A - PL	77,15	2,48	16,43	77,91	1,40	13,42	3,28
secondo (dicembre)	SM - PI	76,66	1,30	9,30	73,97	1,58	7,80	3,09
	SM - PL	76,98	2,57	17,21	76,50	1,68	12,27	5,05
	A - PI	75,65	1,17	9,13	74,76	1,09	8,55	1,06
	A - PL	76,82	2,88	17,92	75,85	1,73	14,53	3,71
terzo (gennaio)	SM - PI	76,23	1,33	10,44	73,67	1,26	9,59	2,69
	SM - PL	75,95	1,83	14,31	72,16	2,68	17,05	4,76
	A - PI	75,67	0,99	8,73	72,16	1,13	9,26	3,55
	A - PL	77,93	2,58	16,95	73,45	1,47	13,41	5,81

Tabella 5. Riepilogo dei dati relativi alle misure colorimetriche effettuate sui campioni di pietra d'Istria e pietra di Lecce raccolti durante i tre monitoraggi (ottobre, dicembre, gennaio) dai due siti presi in esame (Aeroporto Marco Polo, Tessera e la ex sede di Scienze di Santa Marta). SM - PI = campioni di pietra d'Istria provenienti da Santa Marta; SM - PL = campioni di pietra di Lecce provenienti da Santa Marta; A - PI = campioni di pietra d'Istria provenienti dall'Aeroporto; A - PL = campioni di pietra di Lecce provenienti dall'Aeroporto.

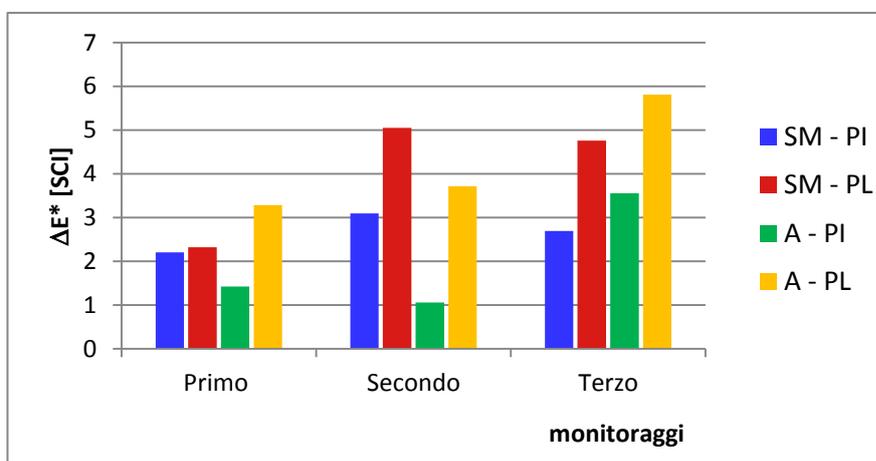


Fig. 10. Istogramma in cui vengono riportati i valori di ΔE calcolati in relazione al sito, al tipo di substrato considerato e al periodo di monitoraggio (primo = ottobre, secondo = dicembre, terzo = gennaio).

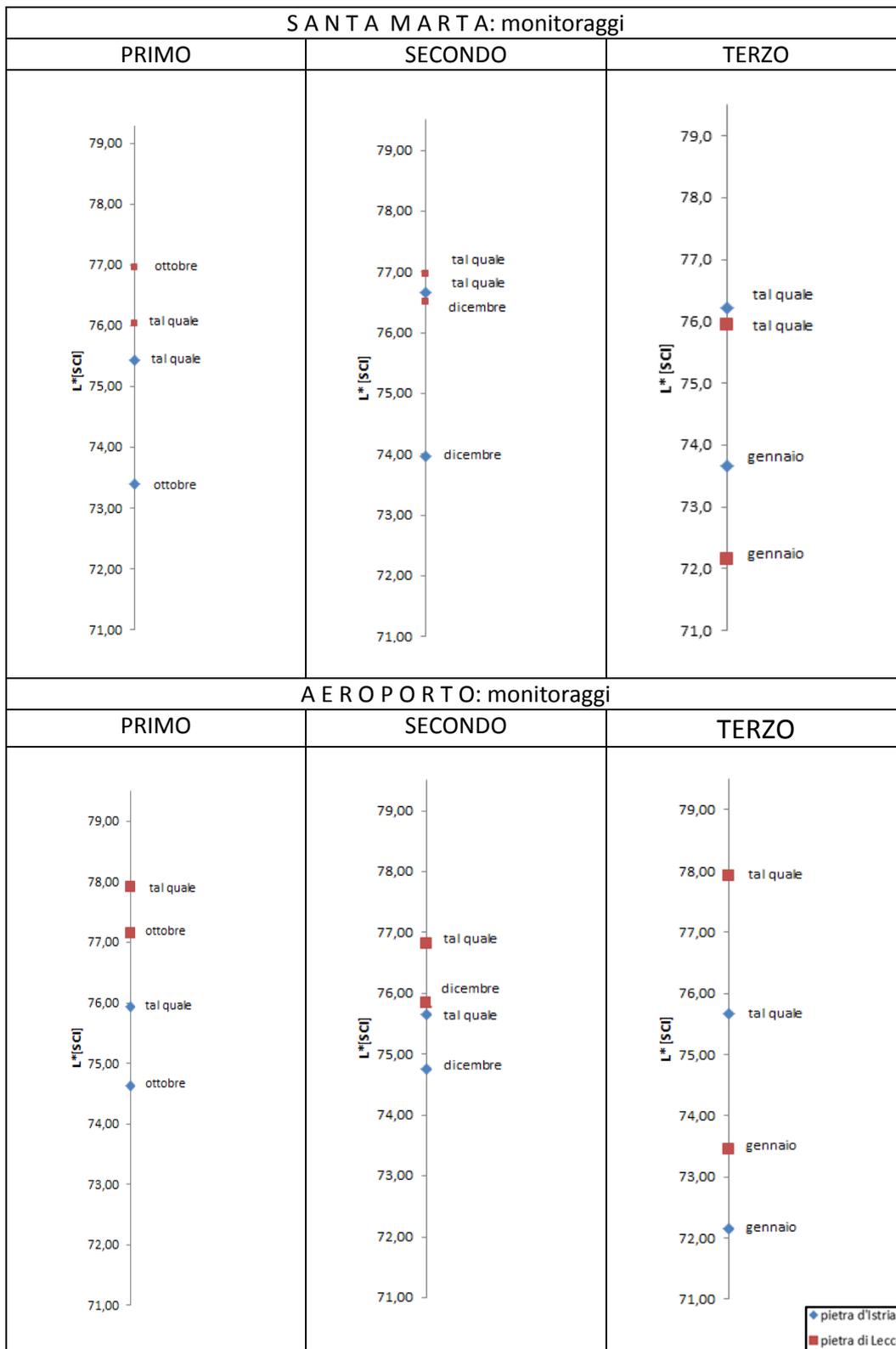


Fig. 4. Variazioni dei valori di brillantezza medi calcolati per ogni supporto e nei due siti.

Le variazioni cromatiche rilevate (Fig. 11) indicano un generale aumento di ΔE con variazioni superiori a tre, ritenuto il limite oltre al quale l'occhio umano è in grado di percepire le differenze cromatiche. Tale limite viene raggiunto già dopo 6 mesi complessivi di esposizione e per entrambi i siti e supporti. Solamente nel caso della pietra d'Istria questo valore si mantiene leggermente più basso ma comunque sulla soglia.

In generale le variazioni di ΔE sono legate sia a variazioni di brillantezza che delle componenti rosso – blu e giallo – verde. In particolare si osserva una tendente riduzione del parametro ΔL legato alla brillantezza del supporto, come riportato in Fig. 11.

3.1.4 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)

I depositi raccolti dai campioni di pietra d'Istria e da quelli di pietra di Lecce provenienti dai due siti considerati (Aeroporto "Marco Polo", Tessera e la ex sede della Facoltà di Scienze a Santa Marta), sono stati analizzati attraverso spettrofotometria FTIR – ATR. Questa analisi ha rivelato una notevole omogeneità composizionale in tutti i campioni analizzati sia per quelli depositati sui supporti lapidei che per quelli sui filtri.

Come già detto in precedenza, la scelta di analizzare separatamente i depositi raccolti su supporto lapideo da quelli raccolti su filtri deriva dalla necessità di separare l'eventuale presenza di prodotti derivanti dalla possibile interazione chimica del particolato con la componente carbonatica del supporto, rispetto alla composizione reale del deposito.

A titolo di esempio si riportano gli spettri FTIR – ATR relativi al primo (Fig. 12) e al terzo campionamento (Fig. 13) effettuato presso l'Aeroporto e la ex sede di Scienze di Santa Marta. Gli spettri riportati si riferiscono ai campioni di depositi raccolti dai campioni di pietra d'Istria, del tutto simili a quelli provenienti dai supporti in pietra di Lecce, come già osservato.

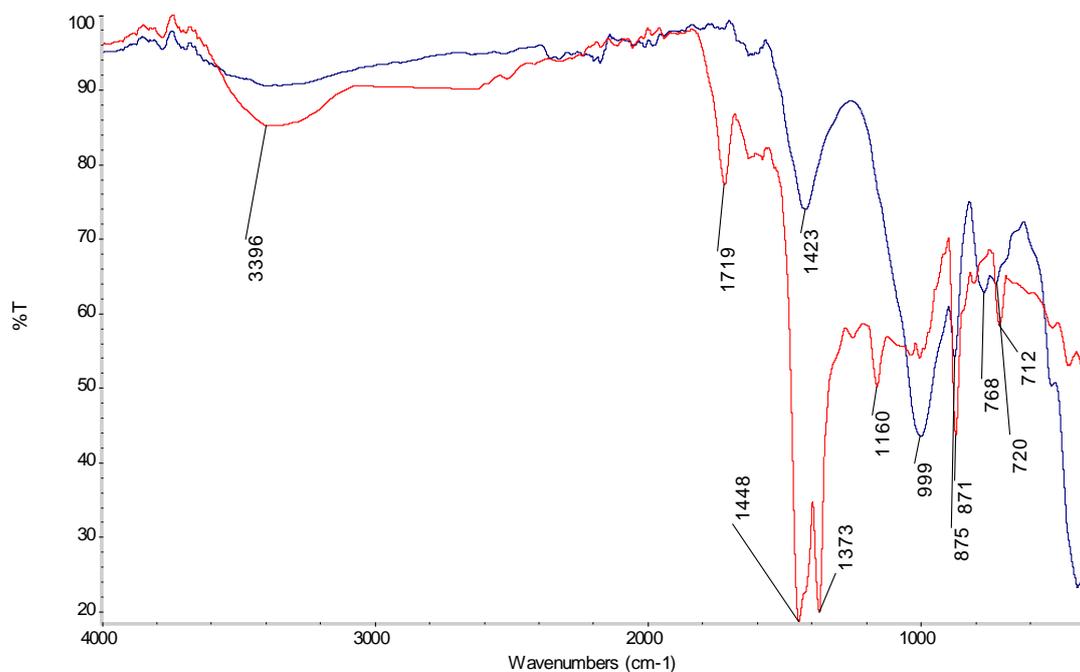


Fig. 12. Spettri FTIR – ATR relativi al primo monitoraggio del deposito raccolto su pietra d'Istria nell'area dell'Aeroporto "Marco Polo" di Tessera (Rosso) e Santa Marta (Blu).

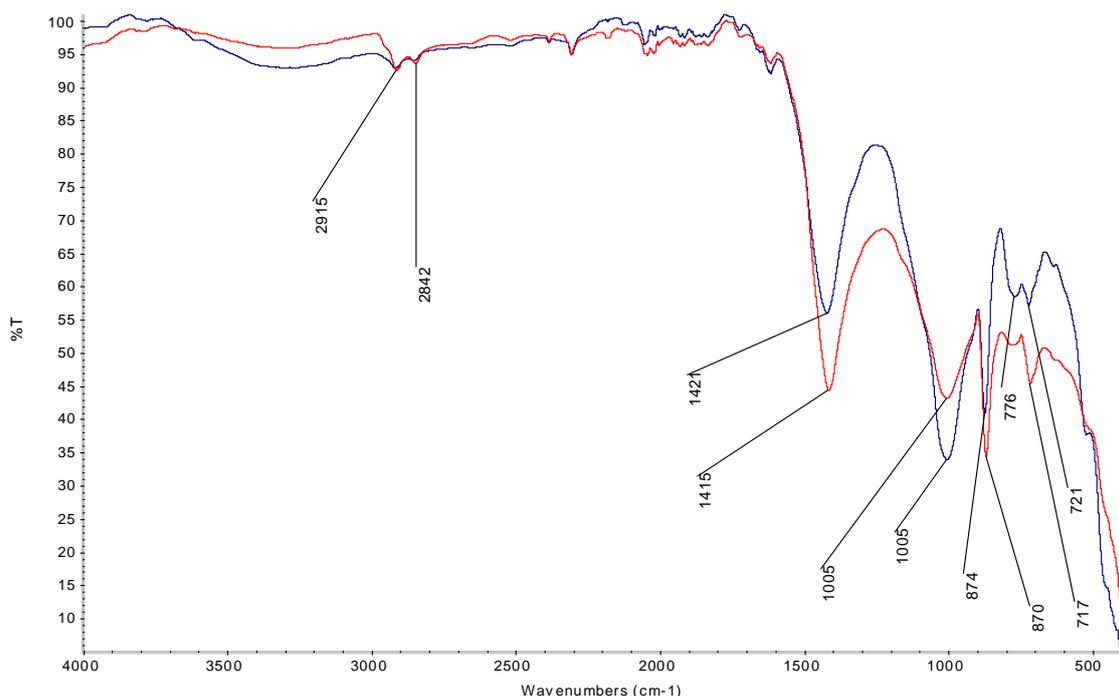


Fig. 13. Spettri FTIR – ATR relativi al terzo monitoraggio del deposito raccolto su pietra d’Istria nell’area dell’Aeroporto di Tessera (Rosso) e Santa Marta (Blu).

Gli spettri relativi al terzo monitoraggio nell’area di S.Marta e Aeroporto (Fig. 13) indicano la presenza essenzialmente di calcite e silicati, identificabili dai picchi caratteristici riportati in Tab. 2 (vedi parte sperimentale). Solo in un campione proveniente dall’aeroporto, relativo al primo campionamento, si rileva la presenza di nitrati, in particolare identificabili dal picco a circa 1380 cm⁻¹. Questo sale, molto solubile, viene facilmente rilevato nelle croste provenienti dagli edifici veneziani. Quello che risulta anomalo, è l’assenza di questo sale negli altri campioni. Si ritiene che possa trattarsi di una presenza casuale, legata forse anche ad azioni di tipo biologico [4].

Un dato interessante riguarda l’assenza di gesso, considerata una componente significativa nei depositi [5]. Probabilmente questo sale è meno presente rispetto agli anni passati ed anche le interazioni chimiche tra supporto carbonatico e acido solforico, che portano alla formazione di gesso, sono più contenute, come testimoniato anche dalla minore presenza di SO₃ in atmosfera [6]. Più in generale, potrebbero essere presenti anche altri solfati provenienti dall’aerosol marino, quali solfato di sodio e solfato di magnesio [7]. Le analisi spettrofotometriche FTIR – ATR eseguite sui diversi campioni analizzati non riportano la presenza di queste specie, ma ciò potrebbe derivare anche dalla loro elevata solubilità e conseguente adsorbimento nei supporti lapidei e nei filtri. E’ anche necessario ricordare che la tecnica FTIR, per quanto sensibile, non è in grado di rilevare specie presenti in bassa percentuale, stimata attorno al 3%.

Considerata la omogeneità composizionale di tutti i campioni analizzati, oltre agli spettri sopra riportati, i risultati delle analisi FTIR – ATR vengono riportati in forma riassuntiva nella Tabella 7, indicando le specie rilevate.

sito: SANTA MARTA			
Monitoraggio	Carbonato di calcio	Silicati	Nitrati
primo			
deposito su pietra	x	tracce	x
deposito su filtro	x	tracce	-
secondo			
deposito su pietra	x	x	-
deposito su filtro	x	x	-
terzo			
deposito su pietra	x	x	-
deposito su filtro	x	x	-
sito: AEROPORTO di TESSERA			
Monitoraggio	calcite	quarzo	nitrati
primo			
deposito su pietra	x	tracce	x
deposito su filtro	x	x	-
secondo			
deposito su pietra	x	x	-
deposito su filtro	x	x	-
terzo			
deposito su pietra	x	x	-
deposito su filtro	x	x	-

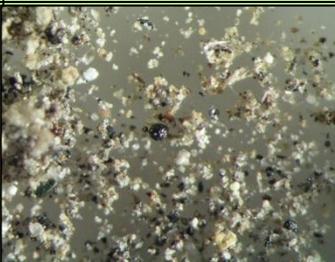
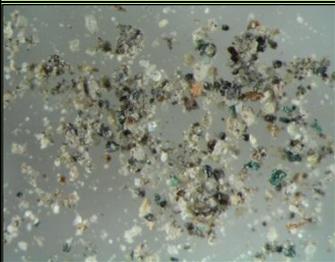
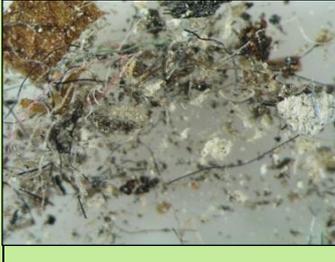
Tabella 7. Tabella riassuntiva delle specie individuate durante i tre monitoraggi, sito si Santa Marta e Aeroporto.
(x = presente; xx = quantità media; xxx = quantità elevata; - = non rilevato).

3.2 Studio dei depositi raccolti nei diversi siti veneziani e dell'entroterra

Oltre ai depositi raccolti dai campioni lapidei appositamente esposti, l'analisi qualitativa FTIR – ATR ha riguardato anche lo studio di depositi accumulati all'esterno di vari edifici localizzati sia nella città lagunare che nell'entroterra. In alcuni dei siti presi in esame sono state prelevate anche delle croste nere, successivamente analizzate.

3.2.1 Osservazioni al microscopio ottico

Allo scopo di ottenere una caratterizzazione morfologica preliminare, i campioni raccolti sono stati osservati al microscopio ottico a diversi ingrandimenti. Nella tabella 8 che segue vengono riportate le immagini più significative dei depositi raccolti dai diversi siti localizzati nella città lagunare e nell'entroterra (immagini registrate ad uguali ingrandimenti, 50X).

SITO	IMMAGINE deposito (50x)	SITO	IMMAGINE deposito (50x)
Via Torino		Giudecca, Sacca Fisola	
Palazzo Fortuny		Giudecca, Chiesa del Redentore	
Ospedale SS. Giovanni e Paolo		Giardini della Biennale	
Rialto		Chiesa della Misericordia / Campo dei Mori	

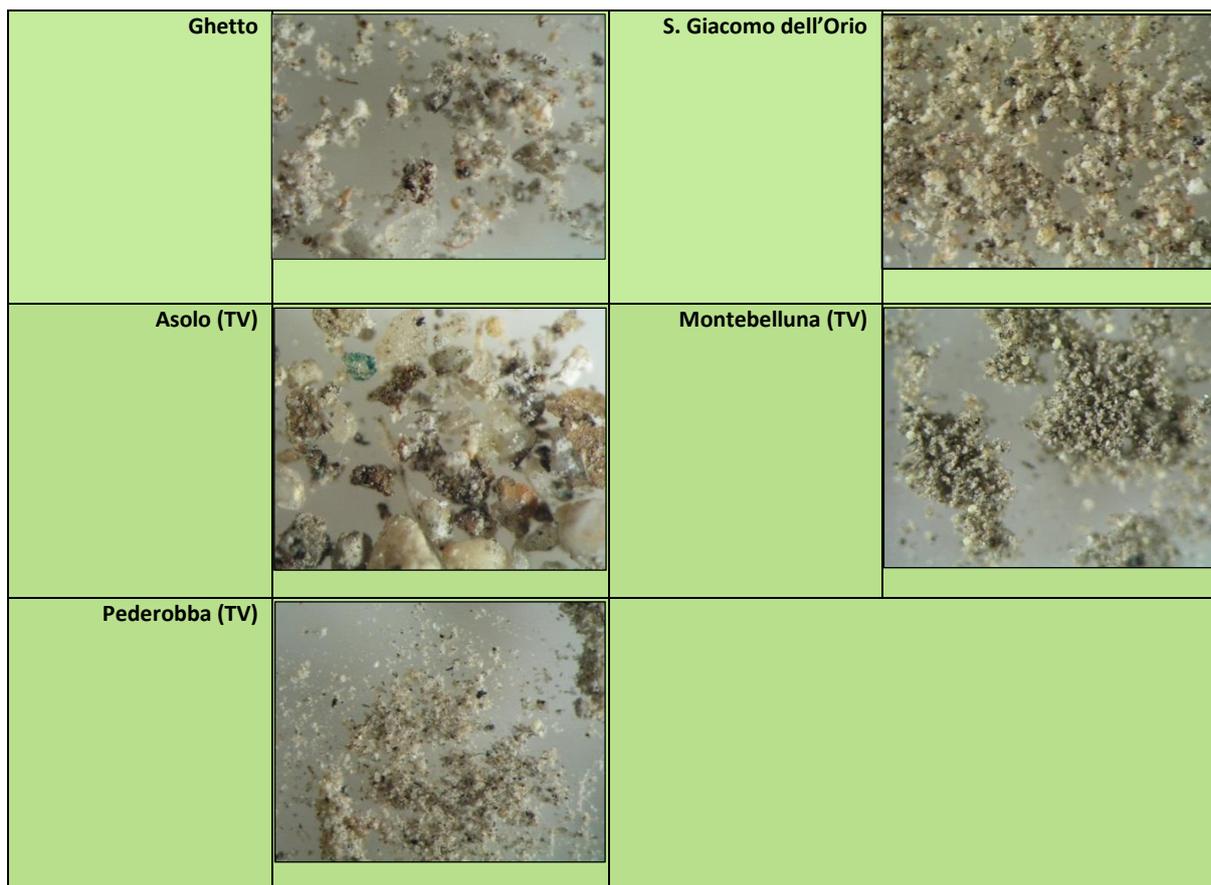


Tabella 8. Immagini al microscopio ottico dei depositi raccolti nei vari siti considerati (50x).

I depositi, indipendentemente dal sito di provenienza, risultano formati da un insieme eterogeneo di particelle aventi forme, colorazioni e dimensioni variabili. Questi campioni sono generalmente formati da particelle aventi forma irregolare, di colore generalmente grigio e bruno – arancio, nel quale si osservano, come nel caso dei depositi provenienti da Sacca Fisola (Giudecca) e Montebelluna (TV), alcune particelle di colore nero sferiche e traslucide, molto simili a quelle rilevate nei depositi raccolti presso i siti di S.Marta e dell'Aeroporto. In alcuni casi la dimensione media dei granuli risulta maggiore rispetto alla media (si veda il deposito raccolto ad Asolo e alla Giudecca) ma queste differenze potrebbero essere legate, come già osservato, alle diverse condizioni di deposizione a loro volta legate a condizioni micro ambientali (correnti d'aria, umidità relativa, condizioni del supporto). La presenza di particelle carboniose è diffusa, ma colpisce come siano maggiori le dimensioni di quelle presenti nei depositi prelevati ai Giardini, alla Giudecca e da Palazzo Fortuny.

3.2.2 Osservazioni al microscopio elettronico (SEM) e microanalisi EDX

Tutti i campioni di deposito raccolti dai diversi siti sono stati analizzati mediante SEM – EDS. Ciò ha permesso una descrizione morfologia delle particelle, oltre che l'analisi elementare di queste.

Di seguito vengono riportati gli esiti delle indagini condotte sui campioni osservati e ritenuti maggiormente significativi, suddivisi per sito di raccolta.

Depositi provenienti da VIA TORINO

In questi campioni è stato possibile rintracciare sia particelle ovoidali di colore chiaro (si ricorda che la colorazione dipende, nelle osservazioni al SEM, dal peso atomico dell'elemento analizzato) caratterizzate da una superficie rugosa che particelle carboniose caratterizzate da una porosità variabile (Fig. 14).

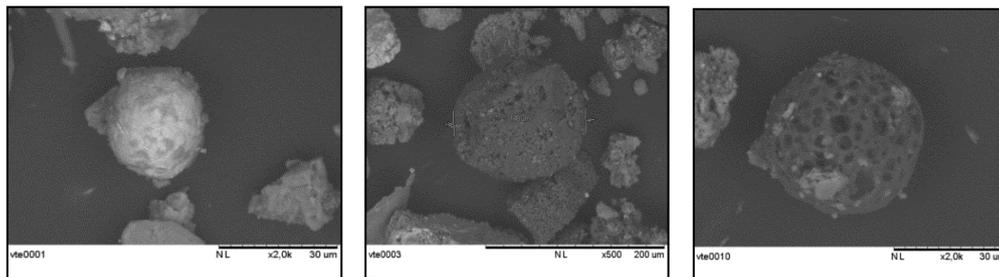


Fig. 14. Particelle individuate presso la sede di Scienze di Via Torino (a partire da sinistra: ingr. 2000x, 500x, 2000x).

Le immagini (Fig. 15) confermano l'eterogeneità che caratterizzano i depositi, composti da particelle aventi forma, dimensione e composizione variabili come si rileva anche dagli spettri EDX di seguito riportati.

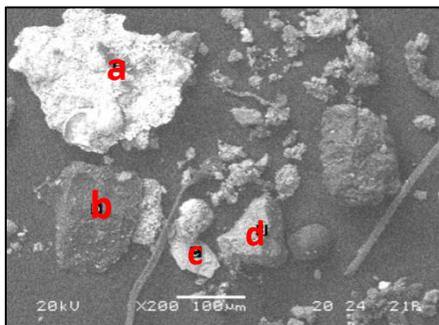
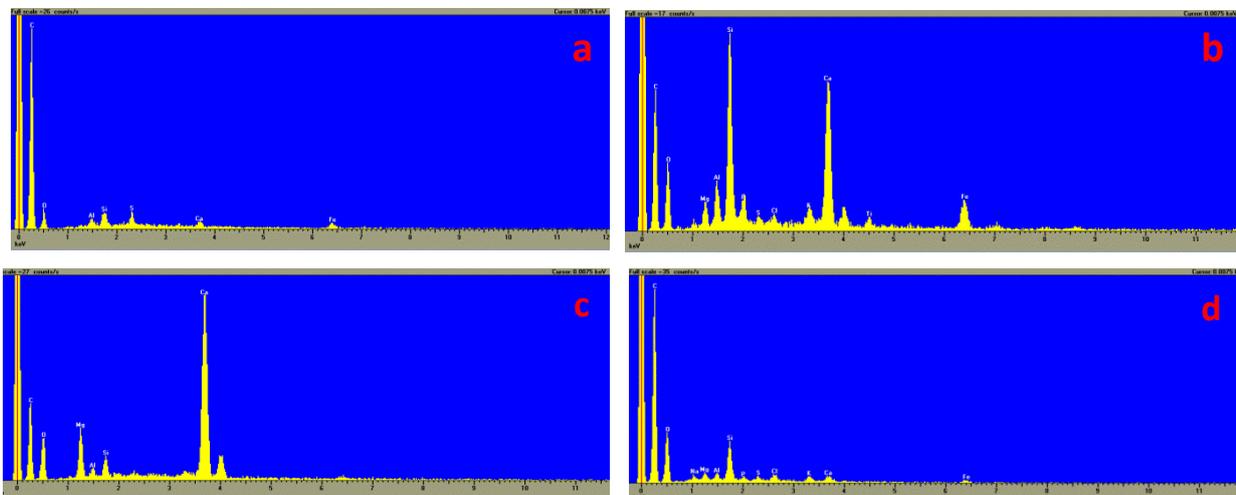


Fig. 15. Immagine d'insieme del deposito raccolto all'esterno della sede di Scienze sita in via Torino (Mestre) – ing. 200x. Sotto, i rispettivi spettri EDX.



Dalle analisi EDX riportate si può osservare come i frammenti denominati a e d siano costituiti prevalentemente da C a differenza degli altri due in cui gli elementi prevalenti sono Ca e Si. Oltre a questi, sono presenti, anche se in modo meno significativo, numerosi altri elementi quali Mg, Al, Si, Ca, Fe, S e K (Fig. 15). Il Cl è stato invece individuato solo nei frammenti d e b; in quest'ultimo campione è stata inoltre rilevata la presenza anche di Ti.

La composizione e le morfologie rilevate non sono sostanzialmente diverse da quanto rilevato nei campioni di deposito prelevati dai supporti lapidei.

Depositi provenienti da PALAZZO FORTUNY (VE)

Dalle immagini riportate di seguito si può osservare la variabilità delle particelle individuate in questo deposito. Oltre alle particelle di carbone provenienti da processi di combustione, sono state individuate diverse entità sferiche distinguibili tra loro grazie alle loro caratteristiche superficiali. A titolo di esempio viene riportato lo spettro EDX della particella denominata (b) la quale risulta essere costituita in prevalenza da Fe oltre che da C, Al, Si e Ca (Fig. 16). È stata individuata inoltre un'altra tipologia di particelle caratterizzata da una superficie spugnosa e da un evidente ripiegamento su se stessa: dall'analisi EDX emerge la loro natura carboniosa.

Tutte le particelle individuate in questo campione hanno un diametro compreso tra i 20 e i 30 micron.

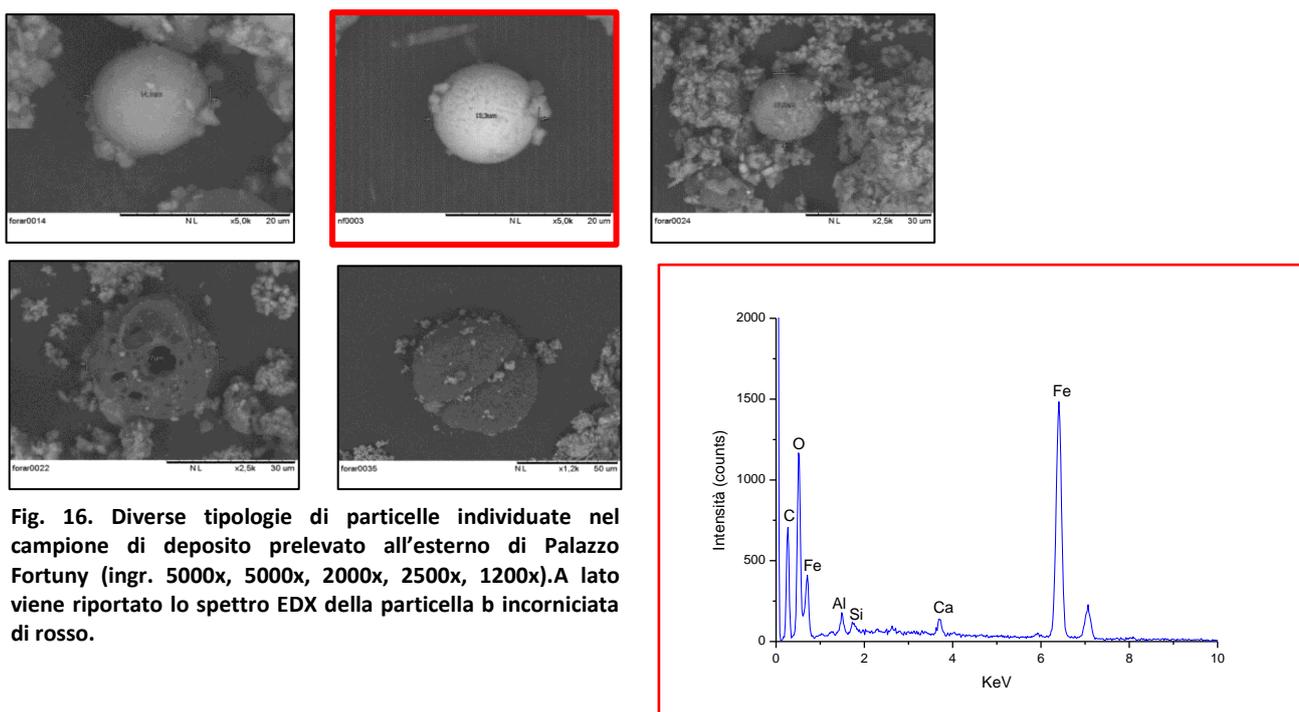


Fig. 16. Diverse tipologie di particelle individuate nel campione di deposito prelevato all'esterno di Palazzo Fortuny (ingr. 5000x, 5000x, 2000x, 2500x, 1200x). A lato viene riportato lo spettro EDX della particella b incorniciata di rosso.

Inoltre in questo deposito è possibile osservare alcune strutture aventi forma allungata e ricoperte di particelle di dimensioni ridotte, formate da C, Si, Cl, K, Ca oltre che da Na e Mg come si può osservare dallo spettro EDX riportato a lato dell'immagine (Fig. 17). E' evidente in questo caso il contributo dell'aerosol marino, evidenziato dalla presenza di Cl, K, Na e Mg, in modo analogo a quanto già osservato nel campione in Via Torino a Mestre.

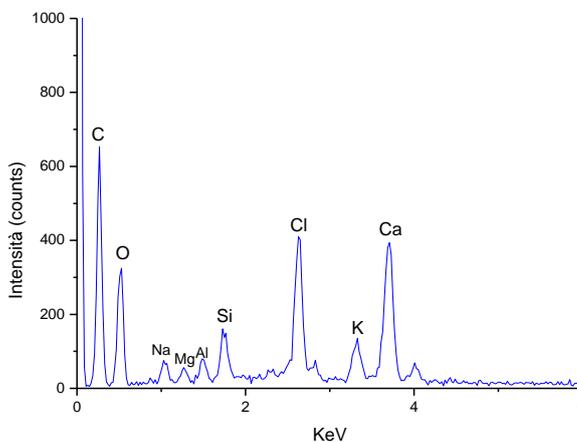
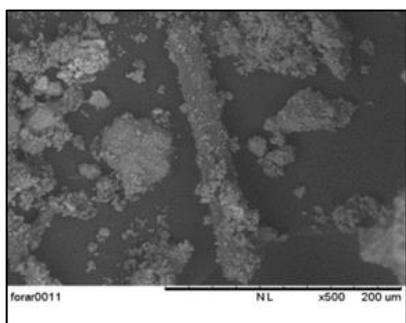


Fig. 17. Particolare del campione prelevato all'esterno del Palazzo Fortuny (ingr.500x) e spettro EDX corrispondente.

Anche in questo caso non è difficile rilevare le analogie con quanto osservato in altri campioni. La qualità e la morfologia di questi depositi sembrano essere però più vari rispetto a quelli provenienti da via Torino, appunto per la presenza di un forte contributo derivante dall'aerosol marino.

Depositi dai GIARDINI DELLA BIENNALE (VE)

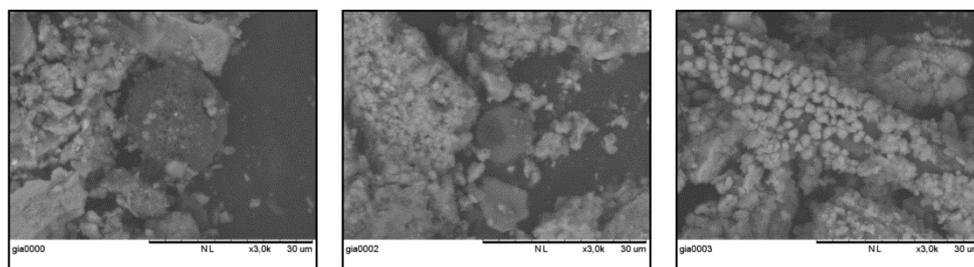
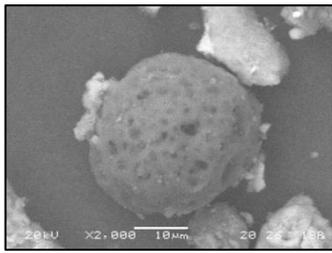


Fig. 18. Particelle riscontrate nel deposito raccolto ai giardini della Biennale (ingr.3000x).

Oltre alle particelle individuate anche negli altri campioni, come ad esempio le particelle di carbone derivanti da una parziale combustione e le particelle di forma allungata osservate anche nel deposito precedente, in questo campione è stata rintracciata la presenza di una particella di polline (Fig. 18), sulla cui superficie si possono osservare delle minute protuberanze distribuite in maniera uniforme. La vicinanza con i giardini rende questa presenza assolutamente plausibile.

Depositi provenienti da SACCA FISOLA (VE)



Questo deposito non si differenzia in maniera sostanziale dai precedenti, inclusa la componente legata all'aerosol marino. Si sono rintracciate inoltre numerose particelle carboniose il cui diametro medio è di circa 40 micron (Fig 19).

Fig. 19. Particella carboniosa individuata nel deposito di Sacca Fisola (ingr.2000x).

Deposito proveniente da MONTEBELLUNA (TV)

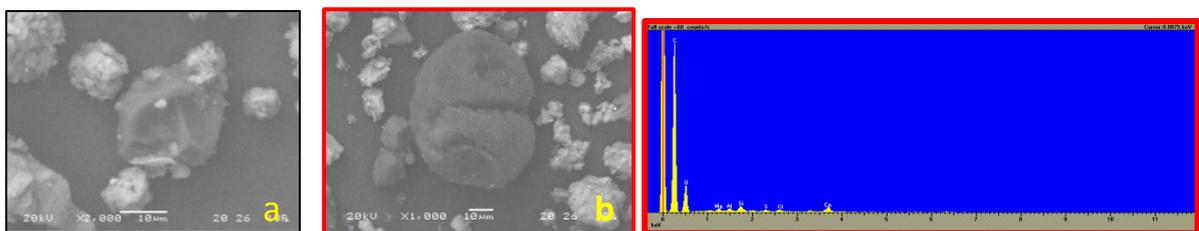


Fig. 20. Particolari del deposito raccolto a Montebelluna (TV) (ingr.2000x e 1000x) e spettro EDX della particella b.

Questo campione, a differenza dei precedenti, è caratterizzato da numerose particelle di forma irregolare caratterizzate da evidenti vuoti (particella denominata a), oltre che da particelle carboniose ripiegate su se stesse (b), riscontrate anche nel deposito raccolto all'esterno del Palazzo Fortuny di Venezia. Dallo spettro riportata a destra dell'immagine emerge come queste ultime entità siano costituite sostanzialmente da carbonio (Fig. 20).

Deposito proveniente da PEDEROBBA (TV)

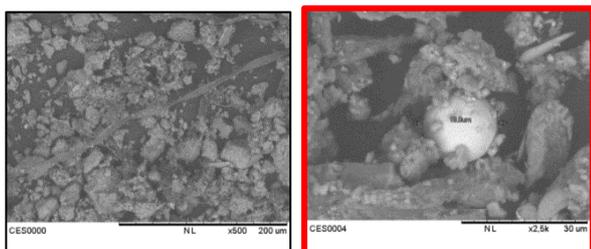
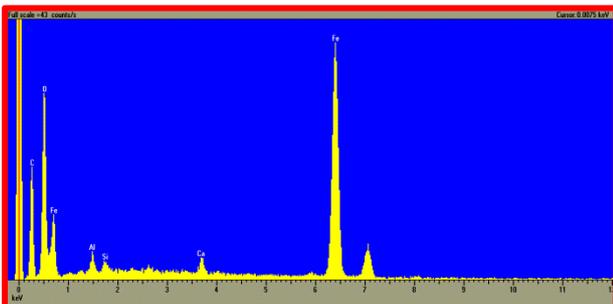


Fig. 21. A) immagine d'insieme del deposito raccolto a Pederobba (ingr.500x). B) Particella di Fe (ingr.2500x) di cui sotto viene riportato lo spettro.



Il deposito proveniente da Pederobba è costituito da un insieme eterogeneo di particelle caratterizzate sia da forme che da dimensioni variabili come si può osservare dall'immagine "A" riportata a lato.

Tra le particelle che caratterizzano questo campione è stata rintracciata la presenza di un'entità sferica dotata di una superficie rugosa facilmente riconoscibile, composta prevalentemente da ferro, come emerge dallo spettro EDX riportato (Fig. 21).

Questa tipologia di particella è stata osservata anche nel deposito raccolto all'esterno del Palazzo Fortuny e in quello di Via Torino.

Dall'osservazione delle immagini SEM appena descritte viene confermata l'eterogeneità generale di questi depositi, caratteristica già emersa dalle osservazioni fatte in microscopia ottica. A differenza delle particelle porose di origine carboniosa individuate in quasi tutti i campioni osservati (eccetto Pederobba), solo nei depositi di Via Torino e di Palazzo Fortuny sono state rintracciate delle particelle sferiche composte prevalentemente da Fe. Questo elemento è un prodotto della combustione dei combustibili a base di petrolio e la sua concentrazione è molto difficile da stimare considerando che molte rocce contengono minerali a base di Fe.

In due dei siti sono state inoltre osservate delle particelle aventi forme particolari: è il caso della particella di polline individuata nel deposito proveniente dai Giardini e delle entità caratterizzate da particolari introflessioni rintracciate nel campione raccolto a Montebelluna, la cui origine non è nota.

Dall'analisi EDX del particolato raccolto nei siti della città lagunare considerati sopra (Giardini, Sacca Fisola, Palazzo Fortuny, Via Torino), emerge come l'apporto dato dall'aerosol marino sia preponderante.

3.2.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)

La totalità dei depositi raccolti è stata analizzata attraverso spettrofotometria FTIR – ATR dalla quale emerge una sostanziale omogeneità di composizione, come già osservato nelle precedenti analisi, relative ai depositi raccolti a S.Marta e all’aeroporto.

A titolo d’esempio vengono riportati gli spettri ritenuti più significativi, dei depositi provenienti dall’esterno del Palazzo Fortuny, da Sacca Fisola e da S. Giacomo dell’Orio (Fig. 22).

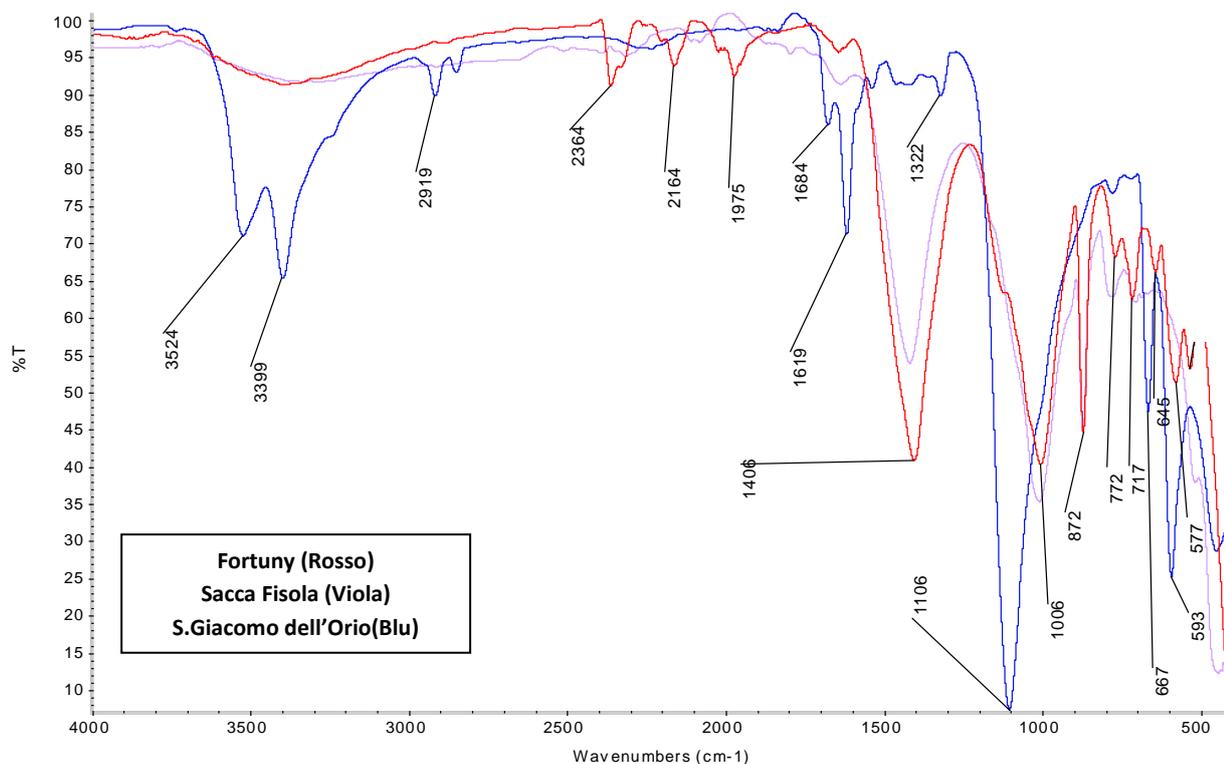


Fig. 22. Confronto tra gli spettri FTIR – ATR relativi ai depositi raccolti all’esterno del Palazzo Fortuny (Rosso), zona di Sacca Fisola (Viola) e di San Giacomo dell’Orio (Blu). Per una migliore leggibilità i picchi principali comuni vengono riportati una volta sola.

Il deposito proveniente da San Giacomo dell’Orio, che si differenzia dagli altri, è costituito sostanzialmente da gesso, composto assente sia nel deposito di Sacca Fisola che in quello raccolto all’esterno del Palazzo Fortuny, e possibili tracce di ossalati (1684 e 1322 cm^{-1}). Dall’analisi FTIR – ATR di questi due depositi emerge, per entrambi, la presenza di silicati e calcite, quest’ultimo più abbondante nel deposito raccolto a Palazzo Fortuny.

Nella tabella 7 vengono elencati i depositi analizzati e le specie individuate.

Punto di raccolta	Gesso	Calcite	Silicati	Ossalati
Palazzo Fortuny		xx	x	
S. Giacomo dell’Orio	xx			tracce
Sacca Fisola		x	x	

Tabella 1. Tabella riassuntiva delle specie individuate nei depositi raccolti a Venezia. (x = presente; xx = quantità media; xxx = quantità elevata; - = non rilevato).

Dall'osservazione degli spettri riportati in figura 23 emerge come i depositi raccolti in provincia di Treviso (Asolo, Montebelluna e Pederobba), a differenza di quelli prelevati in territorio veneziano, siano caratterizzati da una componente organica registrata a 2920 e 2852 cm^{-1} e presente in modo significativo nel deposito di Asolo e Montebelluna. In questi depositi si osserva inoltre la presenza di calcite e silicati, composti individuati anche in alcuni dei depositi raccolti a Venezia (ad esempio, Palazzo Fortuny e Sacca Fisola).

I depositi analizzati in provincia di Treviso e le specie individuate vengono schematizzate nella tabella 8.

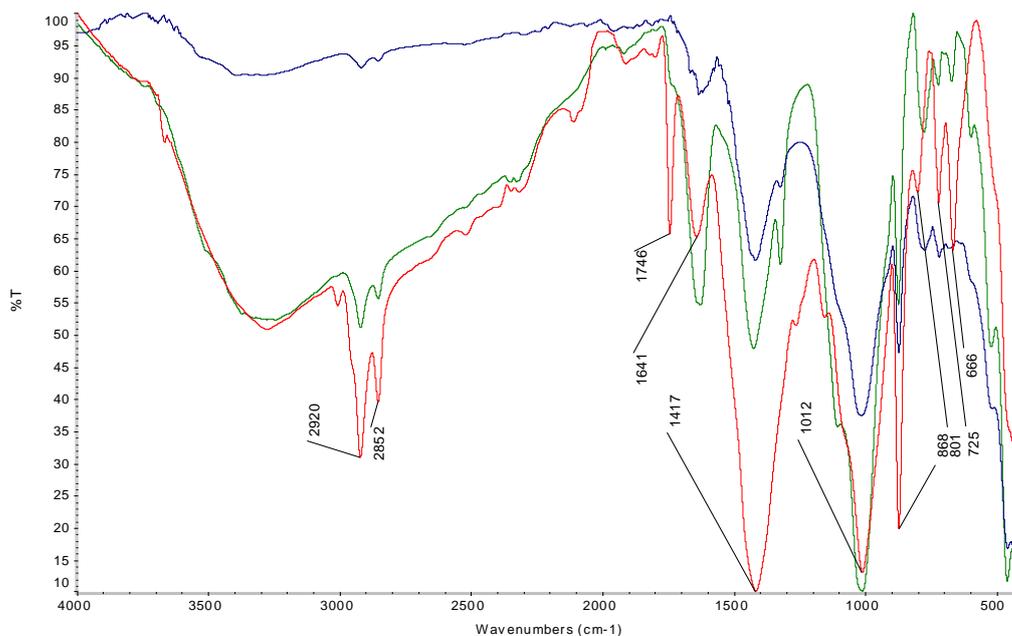


Fig. 23. Confronto tra gli spettri FTIR – ATR relativi ai depositi raccolti ad Asolo (Rosso), Montebelluna (Verde) e Pederobba (Blu). Per una migliore leggibilità i picchi principali comuni vengono riportati una volta sola.

Punto di raccolta	Calcite	Silicati	Composti organici
Asolo	xx	x	xx
Montebelluna	x	xx	xx
Pederobba	x	x	tracce

Tabella 2. Tabella riassuntiva delle specie individuate nei depositi raccolti ad Asolo, Montebelluna e Pederobba. (x = presente; xx = quantità media; xxx = quantità elevata; - = non rilevato).

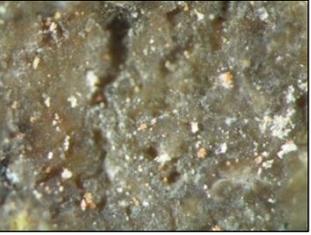
3.3 Studio di croste nere provenienti da alcuni edifici veneziani

Oltre ai depositi, da alcuni edifici della città lagunare (Palazzo Cà Dolfin, sottoportego del ghetto, l’Ospedale di SS. Giovanni e Paolo, Rialto, San Giacomo dell’Orio e campo dei Mori) sono state raccolti dei frammenti di croste nere e caratterizzati, allo scopo di valutare eventuali differenze in termini composizionali tra depositi incoerenti (presumibilmente più recenti) e croste nere che possono ragionevolmente corrispondere a depositi e prodotti del degrado più datati.

I prelievi delle croste nere sono stati eseguiti dopo la rimozione dei depositi incoerenti.

3.3.1 Osservazioni al microscopio a contatto e al microscopio ottico

Tutti i campioni di croste nere prelevati sono stati osservati al microscopio ottico ad ingrandimenti variabili. Le immagini riportate nella tabella 9 sono state registrate a 0,7x e 50x: nel primo caso è stato possibile ottenere una visione d’insieme dei campioni mentre ad ingrandimenti maggiori è stato possibile evidenziare le caratteristiche morfologiche caratteristiche dei diversi frammenti.

SITO del PRELIEVO	IMMAGINE campione	
	ingr. 0,7x	ingr. 50x
Palazzo Cà Dolfin		
Sottoportego del ghetto		
Ospedale SS. Giovanni e Paolo		
Rialto		

<p>S. Giacomo dell’Orio</p>		
<p>Campo dei Mori</p>		

Tabella 9. Immagini al microscopio ottico dei campioni di croste nere prelevati (ingr. 0,7x e 50x).

Le immagini sopra riportate permettono di osservare la morfologia delle croste nere raccolte: le loro superfici sono generalmente caratterizzate da un aspetto rugoso, oltre che da un colore variabile da grigio – nero al rossastro. La crosta nera appare formata da una matrice prevalentemente omogenea nella quale si possono osservare particelle di varie forme e dimensioni. Il diverso aspetto è dovuto, oltre ad un inevitabile diverso grado di esposizione agli agenti atmosferici, anche alle diverse condizioni di umidità del supporto, che possono influire sulla diversa morfologia degli aggregati salini [8].

3.3.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX

Tutti i campioni raccolti sono stati osservati al SEM – EDS e ciò ha permesso di analizzarne la morfologia e la composizione elementare. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti relativamente a due dei campioni di croste nere prelevati ritenuti più significativi e provenienti da Cà Dolfin e dall’Ospedale dei SS. Giovanni e Paolo.

Campione: Palazzo Cà Dolfin

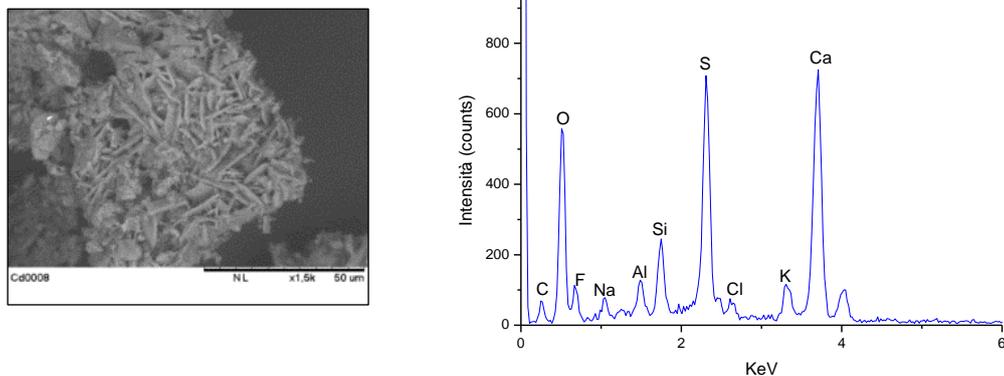


Fig. 24. Frammento di crosta nera proveniente da Cà Dolfin (ingr.1500x). A lato viene riportato il relativo spettro EDX.

Dall’analisi di questi campioni emerge la presenza prevalente di gesso, caratterizzata da aggregati cristallini caratteristici (a “rosa del deserto”) (Fig. 24). Lo spettro EDX (Fig. 24) mostra la notevole presenza di Ca, S e O, elementi che confermano la presenza del gesso. Sono inoltre presenti Si e Al, già rilevati nei depositi analizzati in precedenza e Na, Cl e K, derivanti dall’aerosol marino. Grazie ad un’attenta osservazione di questo campione è stato inoltre possibile individuare, tra i cristalli aghiformi del gesso, delle particelle carboniose caratterizzate da una consistenza spugnosa, le quali sono responsabili della colorazione grigio – nerastra dei depositi costituite le croste nere (Fig. 25).

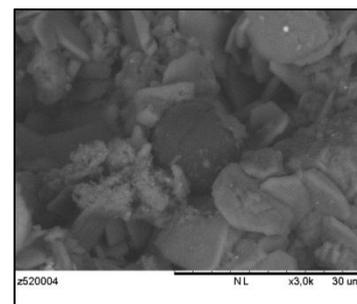


Fig. 25. Particella carboniosa circondata dai cristalli del gesso.

Campioni provenienti dall’ Ospedale dei SS. Giovanni e Paolo

Il campione appare formato da un insieme omogeneo di particelle di ridotte dimensioni tra le quali si notano delle entità più grandi caratterizzate da una forma irregolare. A differenza dei campioni precedenti non sono evidenti le strutture caratteristiche dei cristalli di gesso, ma l’analisi EDX ne rileva comunque la presenza. L’analisi di questi campioni è del tutto simile a quella dei campioni precedenti.

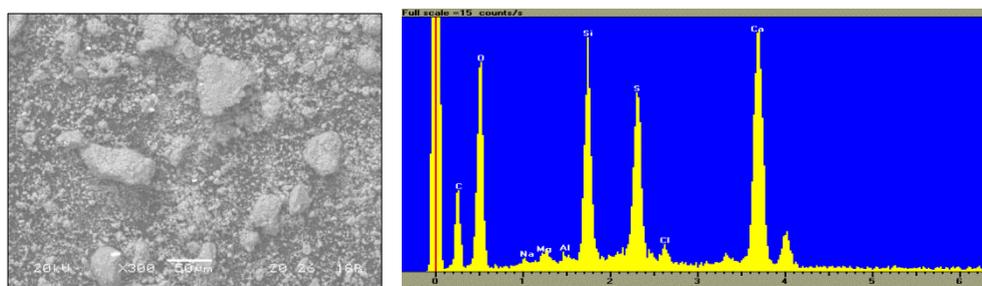


Fig. 26. Crosta nera proveniente dall’Ospedale dei SS. Giovanni e Paolo (ingr. 300x). A destra, spettro EDX corrispondente.

3.3.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)

Tutti i campioni sono stati analizzati attraverso FTIR – ATR e qui di seguito, a titolo di esempio, viene riportato lo spettro del campione proveniente da Cà Dolfin (Fig. 27), rappresentativo della totalità dei campioni prelevati. S'individua la presenza praticamente esclusiva di gesso (picchi a 3526, 3399, 1681, 1619, 1106, 668 e 597 cm^{-1}). I risultati ottenuti da questa analisi confermano dunque quanto emerso dalle analisi SEM – EDS, sebbene non si rilevi la presenza di silicati, rilevati invece attraverso l'analisi EDX. Ciò deriva molto probabilmente dalla diversa sensibilità delle tecniche strumentali adottate. E' interessante comunque rilevare anche l'assenza dei segnali relativi al carbonato di calcio, invece osservati negli spettri relativi alle polveri raccolte dai supporti lapidei collocati presso S.Marta e l'aeroporto, campioni nei quali era stata anche evidenziata la presenza di silicati.

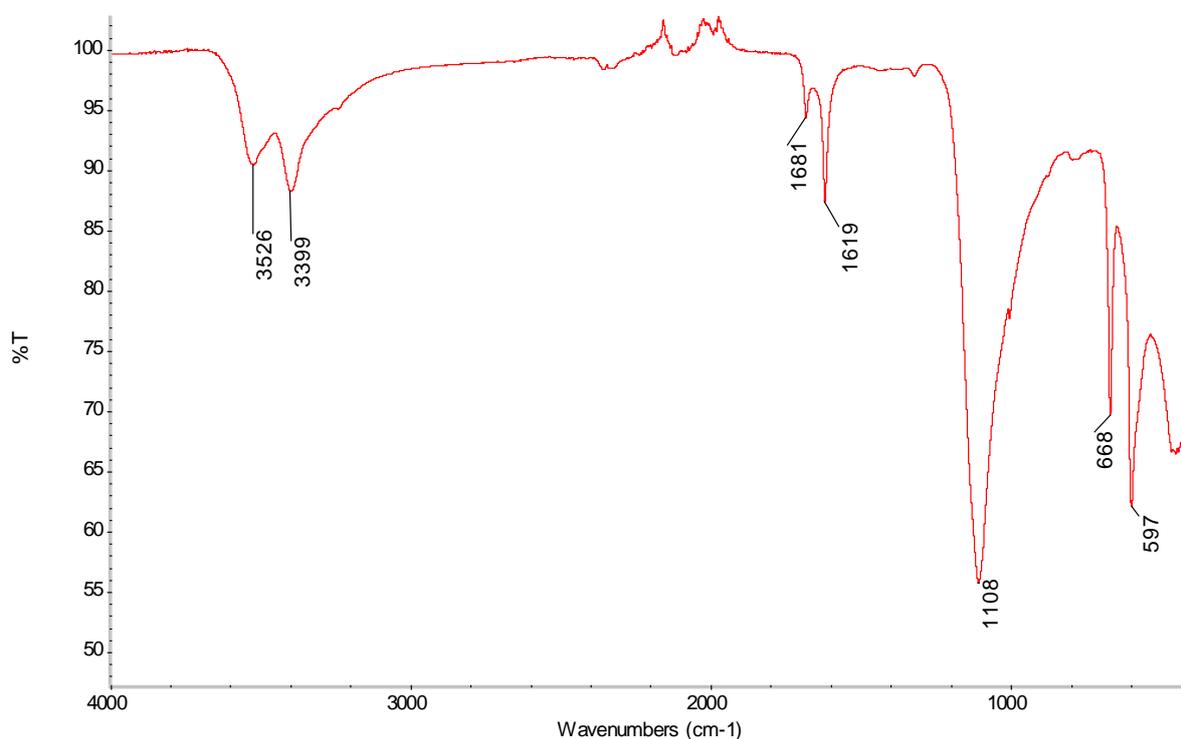


Fig. 27. Spettro ATR del campione di crosta nera proveniente da Cà Dolfin.

3.3.4 Diffrazione a raggi X con il metodo delle polveri (XRPD)

Per riconoscere le fasi mineralogiche presenti nelle croste nere raccolte in territorio veneziano, i campioni sono stati analizzati attraverso diffrazione a raggi X. La totalità delle croste analizzate risulta essere composta da gesso, come già evidenziato da altre analisi, e di calcite e quarzo come riportato in tabella 10. Di seguito viene riportato a titolo d'esempio, il diffrattogramma del campione di crosta nera prelevato presso il Palazzo Cà Dolfin (Fig. 28).

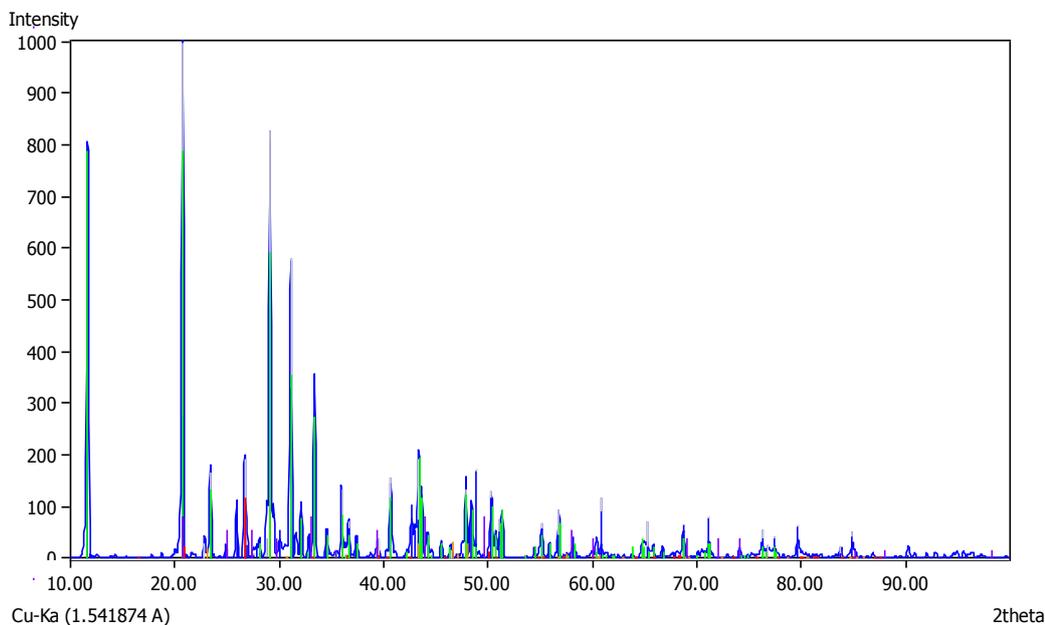


Fig. 28. Diffrattogramma del campione di crosta nera proveniente da Cà Dolfin.
 Legenda: *blu* = campione, *verde* = gesso; *rosso* = quarzo; *giallo* = calcite

Campione	Composto identificato da analisi XRD		
	Gesso CaSO ₄ *2H ₂ O	Calcite CaCO ₃	Quarzo SiO ₂
Cà Dolfin	x	x	x
Ospedale SS. Giovanni e Paolo	x	x	x

Tabella 10. Tabella riassuntiva delle specie individuate dalla analisi XRD delle croste provenienti da Ca Dolfin e Ospedali SS. Giovanni e Paolo

3.4 UN CASO DI STUDIO PARTICOLARE: Il Palazzo della Zecca

Allo scopo di effettuare un confronto composizionale nel tempo dei depositi, sono stati raccolti dei campioni di croste nere dall'edificio della Zecca di Venezia: i risultati ottenuti durante questa campagna d'indagine sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti alla fine degli anni '90 su croste nere provenienti dallo stesso sito.

La ricerca svolta nel 1999 aveva come scopo quello di caratterizzare le patine presenti sulle superfici architettoniche dell'area Marciana, anche alla luce delle conoscenze relative ad alcuni tipi di trattamenti conservativi eseguiti in passato.

Di seguito vengono quindi brevemente riportati alcuni dei risultati disponibili relativi alla campagna d'indagine svolta alla fine degli anni 90, i quali verranno successivamente confrontati con quelli ottenuti sui campioni raccolti nel mese di dicembre 2012.

In quell'occasione le aree da campionare sono state scelte in base ad una serie di caratteristiche osservabili sulle superficie stesse.

CARATTERIZZAZIONE DELLE CROSTE PRELEVATE NEL 1999

Le osservazioni al SEM e le analisi elementari EDX evidenziarono la presenza in particolare di Si, S, Al, Fe, Na e Cl. Questi ultimi due elementi derivano dalla deposizione di Sali da aerosol, mentre la presenza di S è legata a quella del gesso, sia di deposito che di degrado. Si e Al possono derivare, come constatato anche in numerosi altri campioni provenienti dall'area marciana, dall'applicazione di silicati inorganici per la protezione della superficie lapidea [9].

Le analisi FTIR hanno confermato la presenza di gesso e di ossalato di calcio quali specie principali e quantità molto più contenute di nitrati, silicati e sostanze organiche.

Questa composizione è del tutto confrontabile con quella rilevata su numerose altre superfici lapidee in area veneziana.

Anche dall'analisi XRD, sempre effettuata sui campioni prelevati nel 1999, emerge la presenza del gesso, oltre a quella della weddellite (ossalato di calcio biidrato) e della whewellite (ossalato di calcio monoidrato). L'assenza di silicati potrebbe essere attribuita alla loro scarsa presenza all'interno del campione oppure alla bassa risoluzione dello strumento utilizzato.

Nel mese di dicembre 2012 sono stati prelevati altri quattro campioni, in collaborazione con la Soprintendenza BAP di Venezia, i cui punti di prelievo sono riepilogati nella tabella 12 ed evidenziati nella figura 29. Solamente in due casi è stato possibile prelevare dei campioni da aree non ancora interessate da interventi di restauro, come riportato nella tabella. In particolare il campione C1 è stato prelevato dal terzo sottoarco dell'edificio (a partire da sinistra) mentre un secondo (C3) è stato raccolto dalla parte alta del secondo piano. Entrambi questi campioni non hanno subito, durante l'ultimo intervento di restauro, nessun trattamento a differenza delle zone da cui sono stati prelevati gli altri due campioni (C2.1, C2.2), le quali sono state invece trattate con un impacco a base di sepiolite ed acqua, intervento comunemente eseguito per ridurre lo spessore dei depositi di gesso.

campione	Punto di prelievo	Eventuali trattamenti eseguiti
C1	terzo sottoarco da sinistra	Nessuno
C2.1	cornicione primo piano <i>strato superficiale</i>	Impacco con sepiolite ed acqua
C2.2	cornicione primo piano <i>strato più profondo</i>	Impacco con sepiolite ed acqua
C3	cornicione secondo piano	Nessuno

Tab. 12. Zone in cui sono stati effettuati i prelievi al Palazzo della Zecca, Venezia – dicembre 2012.

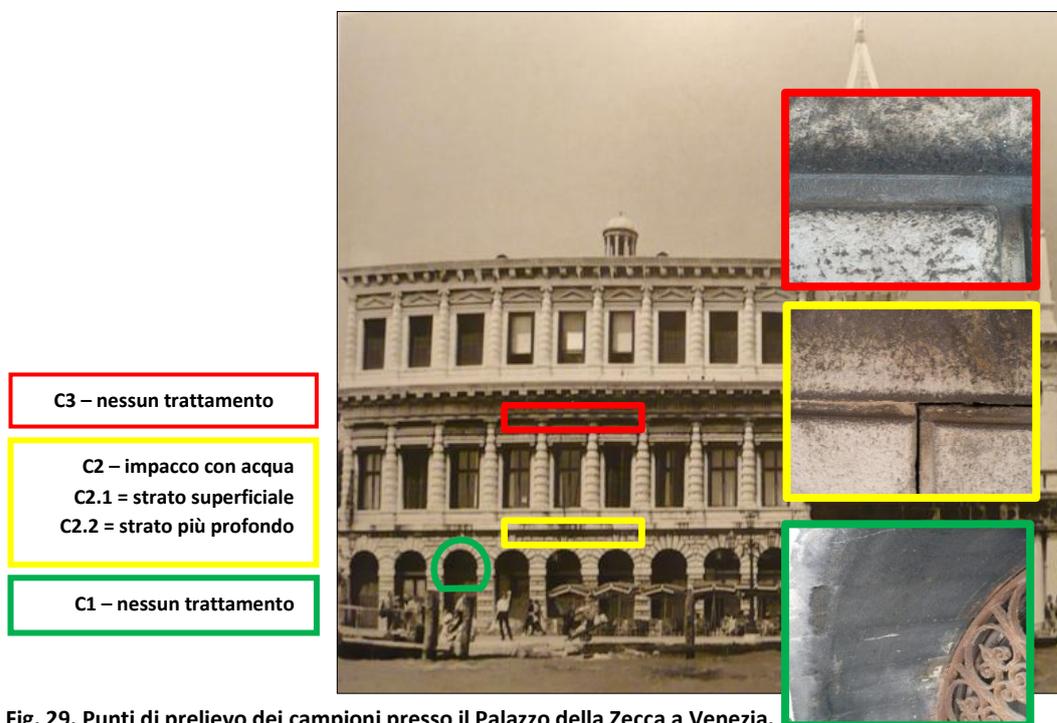


Fig. 29. Punti di prelievo dei campioni presso il Palazzo della Zecca a Venezia.

3.4.1 Osservazioni al microscopio ottico



Fig. 30. Immagine al microscopio ottico (ingr. 50x) del campione C1.

Dall'osservazione al microscopio ottico delle croste nere prelevate dal Palazzo della Zecca è possibile notare come, indipendentemente dal punto di prelievo, i campioni siano formati da un ammasso di materiale polverulento di colore grigio all'interno del quale si trovano inglobate delle particelle nerastre di ridotte dimensioni, aventi forma sferica e dotate di una particolare lucentezza (Fig. 30). Data la somiglianza tra i campioni, a titolo di esempio, viene riportata la foto del campione C1 registrata a 50x.

3.4.2 Osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi EDX

L'omogeneità morfologica delle croste nere provenienti da questo sito è ribadita anche dalle osservazioni al microscopio ottico a scansione. Questi campioni sono formati da un insieme omogeneo di particelle aventi forma irregolare dal quale spiccano delle entità caratterizzate da una forma spigolosa e dotate di una evidente lucentezza che le rende facilmente individuabili. Queste, come si può osservare dallo spettro riportato in Fig. 31, sono costituite da S, Ca e Ba.

La figura 31 riporta, a titolo d'esempio, una visione d'insieme del campione prelevato dal sottarco e un particolare della crosta nera con il relativo spettro EDX. Rispetto alle croste prelevate dagli altri siti di Venezia, non si rilevano differenze sostanziali, a meno della morfologia dei cristalli di gesso, che dipende però dalle condizioni ambientali in cui si verifica l'accrescimento delle strutture cristalline.

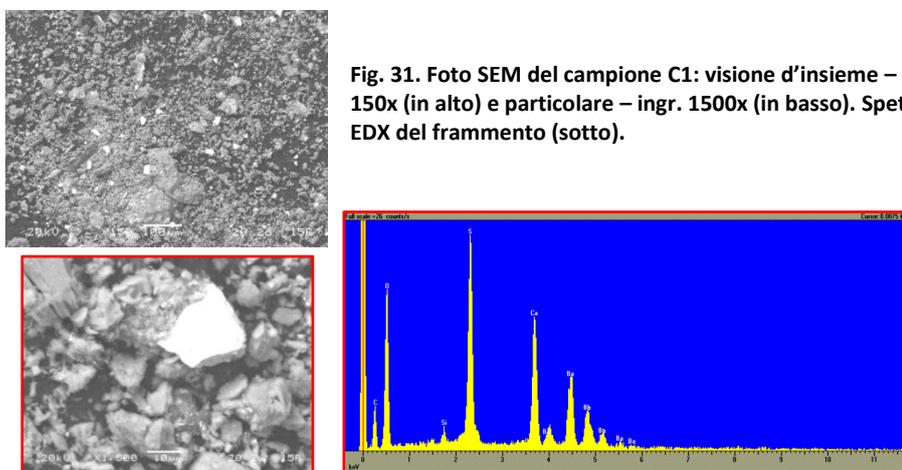


Fig. 31. Foto SEM del campione C1: visione d'insieme – ingr. 150x (in alto) e particolare – ingr. 1500x (in basso). Spettro EDX del frammento (sotto).

A prescindere dal punto di prelievo e dal trattamento subito, i campioni prelevati dal sito della Zecca presentano un spettro EDX, e dunque una composizione elementare, molto simile tra loro come riportato in tabella (Tabella 12).

campione	Elementi individuati
C1	Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe
C2.1	Mg, Al, Si, Ca, Fe
C2.2	Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe
C3	Mg, Al, Si, K, Ca, Fe

Tab. 12. Composizione elementare delle croste nere prelevate alla Zecca – dicembre 2012.

3.4.3 Spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata (ATR)

La totalità dei campioni prelevati nel 2012 dal Palazzo della Zecca sono stati analizzati attraverso la spettrofotometria FTIR in riflettanza attenuata. Dagli spettri riportati di seguito emerge come tutti i campioni analizzati siano caratterizzati da una omogeneità composizionale e in tutti è ben distinguibile la presenza del gesso (Fig. 32).

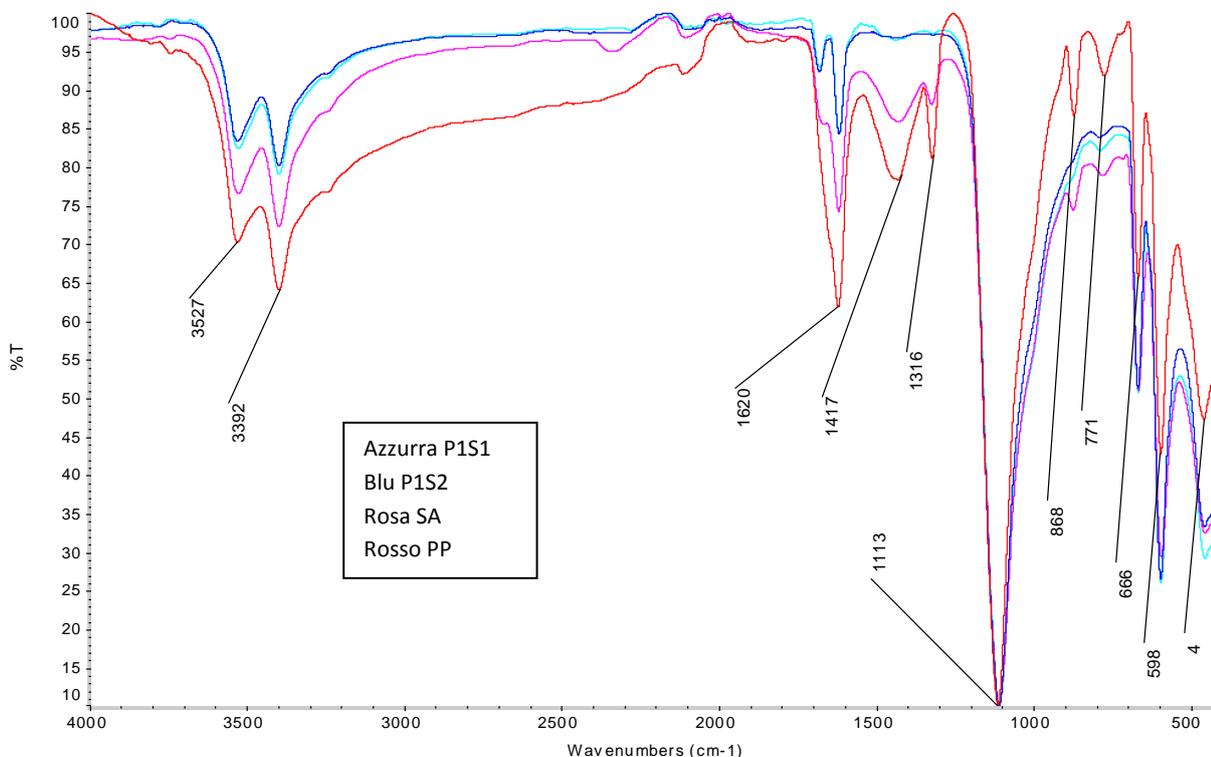


Fig. 32. Spettri FTIR – ATR delle croste nere prelevate nel mese di dicembre 2012 dal Palazzo della Zecca. Per una migliore leggibilità vengono riportati solo i picchi principali comuni.

Oltre al solfato di calcio diidrato, è stata individuata la presenza di calcite ed ossalato di calcio, come riportato nella tabella 13. I campioni C2.1 e C2.2 risultano essere costituiti sostanzialmente da gesso, composto presente, anche se in maniera meno preponderante, anche negli altri due campioni analizzati (C1 e C3) in cui si riscontra inoltre la presenza di piccole quantità di calcite ed ossalati.

L'assenza di questi ultimi composti nei primi due campioni analizzati (C2.1 e C2.2) è probabilmente da attribuire agli interventi di restauro eseguiti di recente, sebbene l'applicazione di sola sepiolite ed acqua difficilmente possa essere in grado di rimuovere le patine di ossalato di calcio.

Nella tabella di seguito vengono riassunte le specie presenti all'interno delle croste nere provenienti dal sito della Zecca con indicazione della loro quantità relativa, ottenuta dal confronto tra le intensità dei picchi relativi ad uno stesso campione.

campione	gesso	calcite	ossalati
C1	xx	x	x
C2.1	xxx		
C2.2	xxx		
C3	xx	x	x

Tab. 13. Specie presenti all'interno delle croste nere prelevate dal sito della Zecca, mese di dicembre 2012.

Rispetto al campionamento del 1999, non si rilevano differenze sostanziali nella composizione dei depositi, a conferma di quanto rilevato anche dall'analisi dei campioni di polveri provenienti da altri edifici veneziani. Ovviamente questi campioni non sono sufficienti per dare delle indicazioni generali e lo studio andrebbe esteso a un numero di edifici e di situazioni decisamente più ampio.

3.4.4 Diffrazione a raggi X con il metodo delle polveri (XRPD)

Dall'analisi XRD risulta che in tutti i campioni analizzati (Tabella 14) è presente il gesso, oltre alla calcite, quarzo e ossalato di calcio diidrato. La presenza di quest'ultimo composto potrebbe essere dovuta alla presenza di un possibile residuo di trattamenti conservativi attuati in passato in cui era previsto l'utilizzo di composti organici, come già riportato in precedenti studi.

L'identificazione dei composti cristallini presenti all'interno dei campioni analizzati è stata effettuata sulla base del confronto degli spettri ottenuti con quelli presenti nel database del programma di riferimento utilizzato per l'elaborazione dei dati.

Campione	Composti identificati da analisi XRD			
	Gesso CaSO ₄ *2H ₂ O	Calcite CaCO ₃	Quarzo SiO ₂	Weddelite Ca(C ₂ O ₄ * 2 H ₂ O)
C1	X	X	X	X
C2.1	X	X	X	
C2.2	X	X	X	
C3	X	X	X	X

Tabella 14. Tabella riassuntiva: le fasi cristalline individuate nei campioni di croste nere prelevate a Venezia – dicembre 2012

Dall'interpretazione dei diffrattogrammi emerge che, a prescindere dal punto di prelievo e dal trattamento subito, la composizione mineralogica dei campioni è pressoché costante. Questi sono costituiti infatti da gesso, calcite e quarzo: in aggiunta a questi, nei campioni C1 e C3 è stata rinvenuta la presenza di tracce di weddellite, un minerale formato da ossalato di calcio diidrato. Tali risultati confermano i precedenti.

Dal confronto dei dati ottenuti nel 1999 con quelli odierni si evince come, nel tempo, la composizione delle croste nere sia rimasta simile data l'analogia delle fasi mineralogiche individuate durante le due campagne d'indagine, tranne che per la presenza della whewellite. Questo composto, individuato dalle analisi svolte in passato, risulta oggi assente probabilmente a causa della sua rimozione a seguito di un intervento di restauro.

In figura 33 viene riportato, a titolo di esempio, il diffrattogramma del campione C1 prelevato presso la Zecca nel mese di dicembre 2012 (Fig. 33).

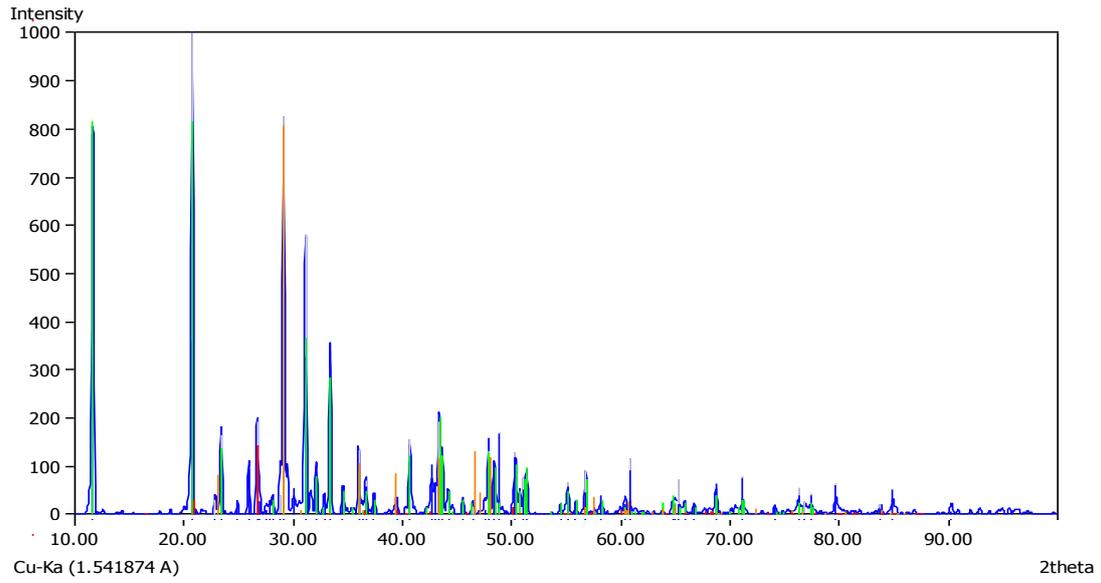


Fig.33. Diffratogramma del campione di crosta nera prelato alla Zecca (C1) in cui si individua la presenza di gesso, calcite, quarzo e weddelite.

Bibliografia

- [1] Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W., *Ecological effects of particulate matter*, Environment International (2003), 29, pp. 213 – 239.
- [2] <http://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/comunicati-stampa/archivio/comunicati-2013/meteo-e-clima.-un-gennaio-all2019insegna-della-piovosita>.
- [3] Blissett R.S, Rowson N.A., A review of the multi – component utilisation of coal fly ash, (2012), 97, pp. 1 – 23.
- [4] Mansch R., Bock E., Biodeterioration of natural stone with special reference to nitrifying bacteria, Biodegradation (1998), 9, pp. 47-64
- [5] Zendri E., Biscontin G., Bakolas A., Moropoulou A., Indagini preliminari sul degrado della facciata in marmo della Chiesa degli Scalzi, In: Scienza e Beni Culturali (1994), X, Libreria Progetto Editore, Venezia, pp.626-643.
- [6] http://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori_ambientali/atmosfera.
- [7] Morabito E., Zendri E., Piazza R., Ganzerla R., Montalbani S., Marcoleoni E., Bonetto F., Scandella A., Barbante C., Gambaro A., Deposition in St. Mark's Basilica of Venice, Environment Science Pollution Res. (2012), DOI 10.1007/s11356-012-1162-z.
- [8] Amoroso G., Fassina V., *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [9] AA.VV., in: La prova del tempo. Verifiche degli interventi per la conservazione del costruito, Scienza e Beni culturali (2000), 16, Edizioni Arcadia, Venezia.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi prendeva spunto dalla volontà di caratterizzare e comprendere le interazioni esistenti tra i materiali lapidei e il particolato atmosferico legato alle emissioni provenienti dall'Aeroporto Marco Polo di Venezia e il Porto di Venezia. In particolare, partendo dalle conoscenze già acquisite riguardanti le interazioni di tipo chimico tra particolato atmosferico e materiali lapidei, si è voluto investigare il deposito solido e le interazioni esistenti di tipo fisico. Mentre infatti molti solo gli studi inerenti le reazioni e i fenomeni di degrado del sistema pietra – inquinanti atmosferici poche sono ancora le informazioni disponibili sulla pericolosità della parte solida ritenuta non attiva. Il lavoro è stato perciò sviluppato cercando di identificare tale particolato cercando anche ove possibile di comprendere le possibili interazione legate alla vicinanza e alla natura delle fonti di emissione. A tale scopo sono state utilizzate diverse tecniche al fine di ottenere dei risultati tra di loro confrontabili e completi. Si è cercato perciò non solo di caratterizzare il particolato e capire la sua relazione con le superfici architettoniche ma di comprendere la pericolosità ad esso associato in previsione di una migliore politica di sostenibilità dei beni culturali.

Dalle osservazioni in microscopia ottica dei depositi accumulati sui campioni di pietra d'Istria e pietra di Lecce esposti presso l'Aeroporto e la ex sede di Scienze di Santa Marta emerge come questi, indipendentemente dalla porosità del supporto lapideo e dal momento in cui è avvenuto il monitoraggio, siano costituiti da un insieme eterogeneo di particelle e presentino delle differenze solo nel caso in cui si considerino siti diversi. Questa eterogeneità morfologica che viene confermata anche dalle immagini SEM in cui si possono però individuare alcune tipologie di particelle ricorrenti, contraddistinte sia da un aspetto che da una composizione caratteristica, come le particelle porose di carbone e le entità sferiche costituite prevalentemente di alluminosilicati. Queste tipologie di particelle sono state individuate anche nei depositi raccolti all'esterno sia di diversi edifici veneziani che di alcuni edifici privati dell'entroterra e in alcuni di questi, in aggiunta, si sono osservate altre entità sferoidali composte prevalentemente da ferro.

Dai dati raccolti e dal confronto con la letteratura si può affermare che sia la struttura morfologica che la composizione elementare del particolato non differiscono in modo sostanziale in relazione ai siti considerati. Si può dunque ipotizzare che la vicinanza di una superficie architettonica all'area portuale o aeroportuale non rappresenti un fattore potenzialmente pericoloso per i supporti lapidei. Indipendentemente dal sito di raccolta, infatti i depositi risultano formati principalmente da silicati e carbonato di calcio oltre che da tracce di ossalati e nitrati.

Una diversità nella composizione è stata invece individuata tra i depositi e le croste nere raccolte in ambito veneziano. A differenza del particolato, le croste nere sono composte sostanzialmente da gesso, calcite e quarzo. Analogamente a quanto detto per i depositi, dunque, anche le croste nere prelevate in area lagunare sono caratterizzate da una composizione simile. Tali composti sono tipici dei fenomeni di degrado che interessano le pietre di tipo calcareo e sono comuni anche in ambienti privi di siti aeroportuali ma per lo più legate ad emissioni varie di origine antropica.

Per quel che riguarda le croste nere prelevate dal Palazzo della Zecca, dal confronto dei risultati ottenuti alla fine degli anni 90 con quelli odierni, si evince come non si siano verificate nell'arco di un decennio, sostanziali modificazioni nella composizione del particolato. La presenza dell'Aeroporto e del porto non sembrano perciò aver influenzato in maniera massiccia il tipo di deposito.

La deposizione di quest'ultimo sulle superfici lapidee è responsabile però di variazioni cromatiche percepibili dall'occhio umano già dopo sei mesi, come hanno testimoniato le misure colorimetriche effettuate sui campioni di pietra esposti in Aeroporto a Tessera e a Santa Marta, in entrambi i tipi di substrato. I risultati ottenuti, in particolare i dati colorimetrici, evidenziano la necessità di un controllo

semestrale degli interventi di restauro e l'importanza di progettare una manutenzione preventiva delle superfici architettoniche in modo tale da ridurre l'impatto del particolato su di esse. Data la natura dei depositi, è possibile ipotizzare un intervento periodico sulle superfici ricorrendo a degli impacchi a base di acqua in modo da provvedere alla loro rimozione.

Indice delle tabelle e figure divise per capitoli

1. Introduzione

Tabelle

Tabella 1. Le fonti del particolato atmosferico.

Tabella 2. Alcuni degli elementi presenti nel particolato e le loro fonti di emissione.

Figure

Figura 6. Dati annuali (2005 – 2011) riguardanti il numero di movimenti totali registrati all'Aeroporto di Tessera. Il dato relativo ai movimenti di aerei per l'anno 2012 non è stato riportato perché non ancora disponibile.

Figura 7. Dati annuali (2005 – 2012) dei transiti registrati nel porto di Venezia.

2. Parte Sperimentale

Tabelle

Tabella 1. Tabella riassuntiva dei siti di prelievo considerati.

Tabella 2. Assorbimenti caratteristici all'analisi FTIR (cm-1) presi da letteratura relativi ai composti individuati.

Figure

Fig.1. Indicazione dei luoghi sottoposti a prelievo in questo studio: il centro storico di Venezia, l'Aeroporto "Marco Polo" di Tessera, la ex sede di Scienze di Via Torino (Mestre), Montebelluna (TV), Asolo (TV), Pederobba (TV). A lato di ogni sito considerato viene descritta la tipologia di deposito raccolto.

Fig.2. Rappresentazione grafica della distribuzione spaziale dei punti di prelievo presi in esame a Venezia. A lato di ogni sito viene indicata la tipologia di deposito prelevato.

Fig. 3. Foto SEM (a, b, c) e corrispondenti spettri EDX delle principali tipologie di particelle individuabili in un deposito.

Fig. 8. Schema della tecnica ATR.

3. Risultati e discussioni

Figure

Fig. 1. Superfici dei campioni di pietra d'Istria (dx) e Lecce (sx) prima dell'esposizione (ingr. 50x).

Fig. 2. Campione di pietra di Lecce con deposito proveniente dal sito dell'Aeroporto (1000x).

Fig. 3. Foto SEM dei depositi raccolti dal sito dell'Aeroporto in riferimento ai tre monitoraggi effettuati.

Fig. 4. Campioni di deposito raccolti presso la ex sede di Scienze di Santa Marta.

Fig. 5. Deposito proveniente dal sito d'Aeroporto, pietra d'Istria, secondo monitoraggio (ingr.400x) e relativo spettro EDX.

Fig. 6. Mappatura del campione di pietra d'Istria proveniente dal sito dell'Aeroporto di Tessera raccolto al secondo monitoraggio.

Fig. 7. Immagine d'insieme del deposito raccolto dalla pietra di Lecce proveniente dal sito dell'Aeroporto e relativo spettro EDX.

Fig. 8. Mappatura degli elementi principali riscontrati nel deposito raccolto dalla pietra d'Istria, primo monitoraggio, Santa Marta.

Fig.9. Parte del deposito raccolto dal sito di Santa Marta, pietra di Lecce, primo monitoraggio (ingr. 500x). A lato, spettri EDX corrispondenti.

Fig. 10 . Istogramma in cui vengono riportati i valori di μE calcolati in relazione al sito, al tipo di substrato considerato e al periodo di monitoraggio (primo = ottobre, secondo = dicembre, terzo = gennaio).

Fig. 9. Variazioni dei valori di brillantezza medi calcolati per ogni supporto e nei due siti.

Fig.12. Spettri FTIR – ATR relativi al primo monitoraggio del deposito raccolto su pietra d'Istria nell'area dell'Aeroporto "Marco Polo" di Tessera (Rosso) e Santa Marta (Blu).

Fig.13. Spettri FTIR – ATR relativi al terzo monitoraggio del deposito raccolto su pietra d'Istria nell'area dell'Aeroporto di Tessera (Rosso) e Santa Marta (Blu).

Fig.14. Particelle individuate presso la sede di Scienze di Via Torino (a partire da sinistra: ingr. 2000x, 500x, 2000x).

Fig.15. Immagine d'insieme del deposito raccolto all'esterno della sede di Scienze sita in via Torino (Mestre) – ing. 200x. Sotto, i rispettivi spettri EDX.

Fig.16. Diverse tipologie di particelle individuate nel campione di deposito prelevato all'esterno di Palazzo Fortuny (ingr. 5000x, 5000x, 2000x, 2500x, 1200x). A lato viene riportato lo spettro EDX della particella b incorniciata di rosso.

Fig.17. Particolare del campione prelevato all'esterno del Palazzo Fortuny (ingr.500x) e spettro EDX corrispondente.

Fig.18. Particelle riscontrate nel deposito raccolto ai giardini della Biennale (ingr.3000x).

Fig.19. Particella carboniosa individuata nel deposito di Sacca Fisola (ingr.2000x).

Fig. 20 Particolari del deposito raccolto a Montebelluna (TV) (ingr.2000x e 1000x) e spettro EDX della particella b.

Fig.21. A) immagine d'insieme del deposito raccolto a Pederobba (ingr.500x). B) Particella di Fe (ingr.2500x) di cui sotto viene riportato lo spettro.

Fig.22. Confronto tra gli spettri FTIR – ATR relativi ai depositi raccolti all'esterno del Palazzo Fortuny (Rosso), zona di Sacca Fisola (Viola) e di San Giacomo dell'Orio (Blu). Per una migliore leggibilità i picchi principali comuni vengono riportati una volta sola.

Fig.23. Confronto tra gli spettri FTIR – ATR relativi ai depositi raccolti ad Asolo (Rosso), Montebelluna (Verde) e Pederobba (Blu). Per una migliore leggibilità i picchi principali comuni vengono riportati una volta sola.

Fig.24. Frammento di crosta nera proveniente da Ca Dolfin (ingr.1500x). A lato viene riportato il relativo spettro EDX.

Fig.25. Particella carboniosa circondata dai cristalli del gesso.

Fig.26. Crosta nera proveniente dall'Ospedale dei SS. Giovanni e Paolo (ingr. 300x). A destra, spettro EDX corrispondente.

Fig.27. Spettro ATR del campione di crosta nera proveniente da Cà Dolfin.

Fig.28. Diffrattogramma del campione di crosta nera proveniente da Cà Dolfin.

Fig.29. Punti di prelievo dei campioni presso il Palazzo della Zecca a Venezia.

Fig. 30. Immagine al microscopio ottico (ingr. 50x) del campione C1.

Fig. 31. Foto SEM del campione C1: visione d'insieme – ingr. 150x (in alto) e particolare – ingr. 1500x (in basso). Spettro EDX del frammento (sotto).

Fig. 32. Spettri FTIR – ATR delle croste nere prelevate nel mese di dicembre 2012 dal Palazzo della Zecca. Per una migliore leggibilità vengono riportati solo i picchi principali comuni.

Fig.33. Diffrattogramma del campione di crosta nera prelevato alla Zecca (C1) in cui si individua la presenza di gesso, calcite, quarzo e weddelite.

Table

Tabella 1. Immagini al microscopio a contatto e al microscopio ottico dei campioni e dei depositi raccolti all'Aeroporto Marco Polo di Tessera durante le tre fasi di monitoraggio.

Tabella 2. Immagini al microscopio a contatto (campione lapideo con deposito) e al microscopio ottico (deposito) dei campioni e dei depositi raccolti a Santa Marta dopo il periodo di esposizione.

Tabella 3---Aeroporto

Tabella 4---santa marta

Tabella 5. Misure colorimetriche effettuate sui campioni di pietra d'Istria e pietra di Lecce raccolti durante i tre monitoraggi (ottobre, dicembre, gennaio) dai due siti presi in esame (Aeroporto Marco Polo, Tessera e la ex sede di Scienze di Santa Marta) .

Tabella 6. Immagini al microscopio ottico dei depositi raccolti nei vari siti considerati (50x).

Tabella 7. Tabella riassuntiva delle specie individuate nei depositi raccolti a Venezia.

Tabella 8. Tabella riassuntiva delle specie individuate nei depositi raccolti ad Asolo, Montebelluna e Pederobba.

Tabella 9. Immagini al microscopio ottico dei campioni di croste nere prelevati (ingr. 0,7x e 50x).

Tabella 10. Tabella riassuntiva delle specie individuate dalla analisi XRD delle croste provenienti da Ca Dolfin e Ospedale SS. Giovanni e Paolo

Tabella 11. Zone in cui sono stati effettuati i prelievi al Palazzo della Zecca, Venezia – dicembre 2012.

Tabella 12. Composizione elementare delle croste nere prelevate alla Zecca – dicembre 2012.

Tabella 13. Specie presenti all'interno delle croste nere prelevate dal sito della Zecca, mese di dicembre 2012.

Tabella 14. Tabella riassuntiva: le fasi cristalline individuate nei campioni di croste nere prelevate a Venezia – dicembre 2012