

Progetto di ricerca su:

**APPROFONDIMENTI SULL'INCIDENZA AMBIENTALE
DELL'ACCIAIERIA DI BORGIO VALSUGANA**

Contributo DIMTI

INTRODUZIONE

Nell'ambito del Progetto, il DIMTI ha condotto delle indagini per la caratterizzazione ambientale integrativa, riguardante la frazione inorganica di inquinanti depositatisi sulle facciate e superficie esposte di edifici, pavimentazioni, monumenti dislocati in area urbana al fine di valutarne i limiti e le possibilità di agire come campionatori passivi di inquinamento sia presente sia passato. Infatti, le superficie esposte continuativamente alle atmosfere urbane e industriali costituiscono un importante substrato per la deposizione di inquinanti di varia natura, con il notevole vantaggio di non richiedere particolare strumentazione o installazioni.

Di contro, per l'ottenimento di un dato significativo è necessario tener presente dei fenomeni di dilavamento naturale, prevalentemente di origine meteorologica, ai quali le superficie in questione sono soggette. È altresì importante disporre delle informazioni relative a eventuali interventi di pulitura e di restauro, che potrebbero aver completamente modificato lo stato superficiale originario con una conseguente perdita di informazioni ambientali.

Un approccio analogo è stato adottato per lo studio della componente inorganica di particolato "intrappolato" sulla superficie di aghi di abete. Allo stato attuale, i risultati di questo secondo studio sono stati decisamente più interessanti e completi di quelli ottenuti dallo studio di campioni da superficie esposte di edifici e monumenti. La bontà del dato ne ha sancito la pubblicabilità come risulta dalla scrittura a spedizione a due riviste internazionali di altrettanti articoli: uno di review sulla metodologia e normativa attualmente esistente in materia, alle quali nell'ambito di tale Progetto è stato fornito un importante quanto originale contributo metodologico, basato sull'impiego della microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e tecniche collegate, quali la spettroscopia x a dispersione di energia (EDXS) e la diffrazione elettronica da area selezionata (SAED) [Bertolotti and Gialanella, 2012]. Una ulteriore pubblicazione ha riguardato lo studio a livello microscopico, in questo caso con tecniche di microscopia elettronica a scansione in modalità "low vacuum" (LVSEM) ed EDXS, [Bertolotti and Gialanella, 2012a], e macro-analitico, con la tecnica della spettroscopia a emissione ottica con sorgente al plasma (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy – ICP AES), di campioni di aghi prelevati in posizioni strategiche rispetto a possibili fonti di emissione. I risultati ottenuti, per il dettaglio dei quali si rimanda ai citati e submission file allegati al presente report, hanno consentito di tracciare un quadro coerente circa la presenza attuale di possibili sostanze da emissioni inquinanti, anche in quanto risultato della evoluzione subita nella problematica in questione, realisticamente per effetto dei miglioramenti sia dell'impianto sia delle procedure.

Nel seguito sono presentati i risultati sin qui ottenuti dalla campagna di prelievi di campioni da superficie esposte di edifici dell'area urbana di Borgo. Vengono illustrati i criteri, le modalità e la dislocazione dei *campionamenti*; si richiamano criticamente le *metodologie di indagine sperimentali* adottate; vengono infine richiamati e discussi alcuni dei *risultati* sin qui ottenuti e delineati quali potrebbero essere gli *sviluppi futuri* di tale attività.

Campionamenti

In principio, gli edifici e i monumenti da campionare per gli studi in oggetto andrebbero selezionati in modo da essere rappresentativi di diversi periodi di esposizione documentata, diverse posizioni nell'area urbana, eventualmente caratterizzati da diversi gradi di deterioramento.

Altri criteri seguiti nel corso del campionamento sono: superficie sia orizzontali sia verticali, superficie esposte e riparate dalla pioggia, a diversa altezza dal suolo (al fine di tener conto dell'effetto della risospensione), differenti gradi di rugosità e diversi materiali, diversi tipi di elementi architettonici. Diverse esposizioni agli agenti atmosferici, al sole e al vento.

Il quantitativo di campione prelevato è il compromesso tra la esigenza di non danneggiare eccessivamente il manufatto, qualora questo fosse un problema e la necessità che il provino sia rappresentativo della tipologia di materiale/struttura che si va a indagare, in relazione anche a una possibile stratigrafia del campione.

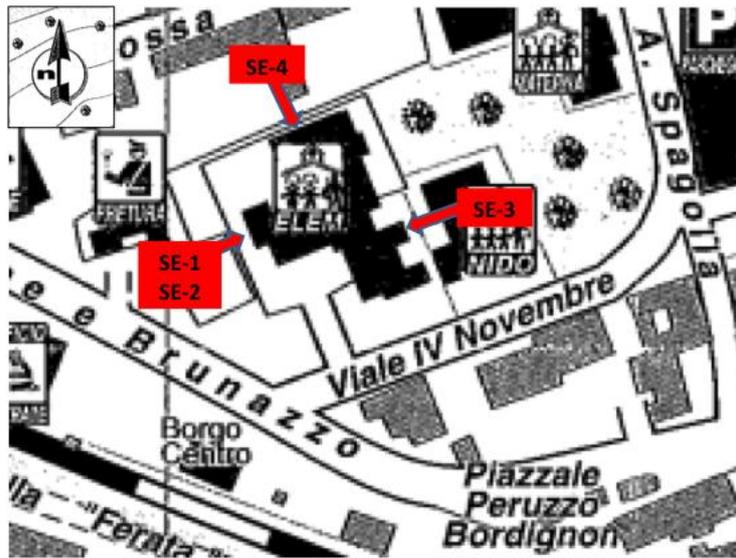
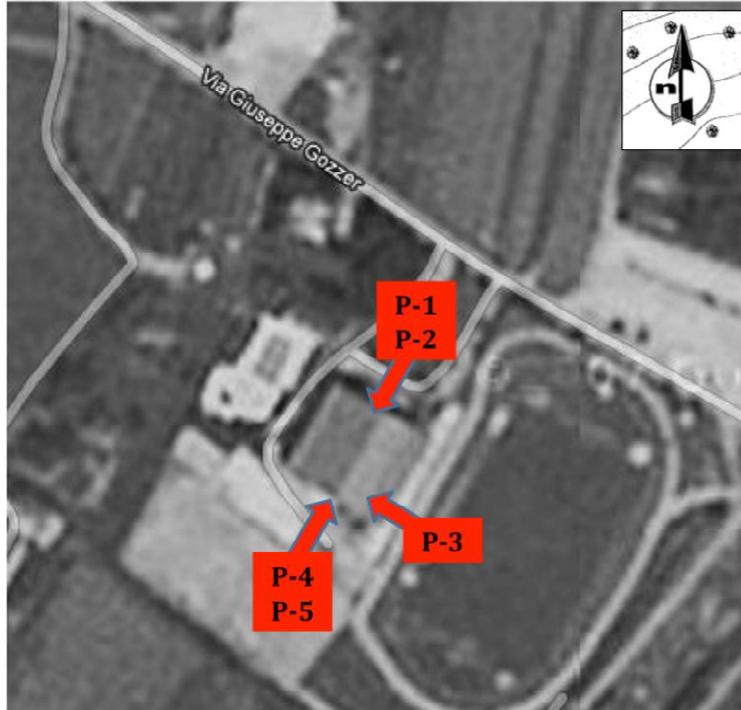
Gli strumenti di prelievo impiegati sono pennelli, bisturi e pinzette. I reperti vengono immediatamente posti in apposito contenitore o busta e classificato secondo gli approcci standard.

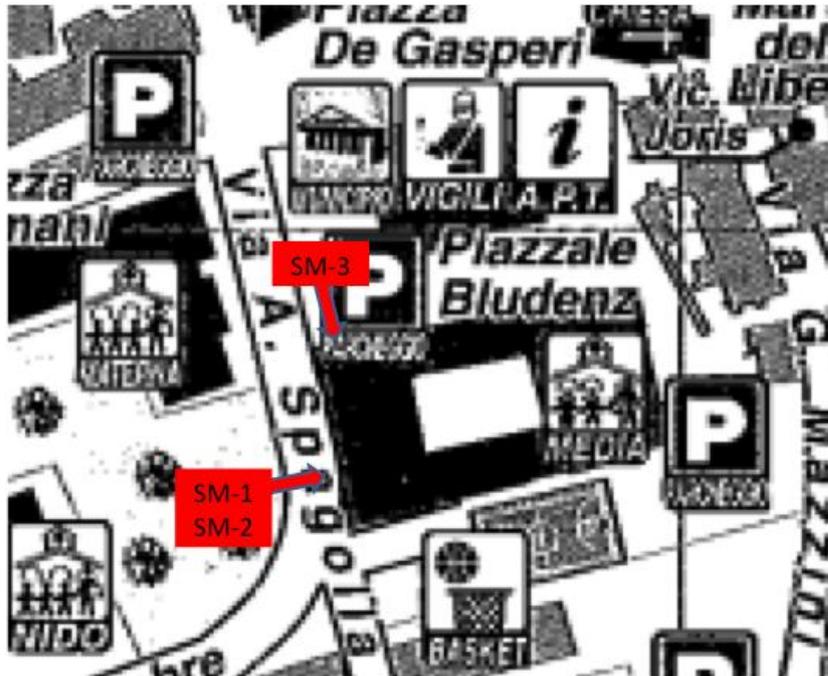
Nella tabella sono riportate le informazioni sui prelievi eseguiti nel corso della presente ricerca. Come si può notare, ad oggi manca, giacché non disponibile, un dato importante ai fini della lettura e interpretazione dei dati sperimentali: la data di realizzazione o ultimo restauro della struttura dalla quale il prelievo viene effettuato. Per questo motivo le analisi delle quali nel presente report hanno carattere soprattutto esemplificativo delle informazioni che un tale approccio potrebbe portare.

Tabella dei luoghi di campionamento.

Luogo	Uso passato (eventualmente) e presente	Condizioni conservative	Tipologia di zona, uso di edifici contigui, possibili fonti di inquinamento.	Età	Sample ID
Centro cittadino	Scuola elementare	ottime	Parco giochi, stazione ferroviaria, edifici residenziali, strada ad alto livello di traffico veicolare lungo il lato sud dell'edificio.		SE
Centro cittadino	Scuola media	ottime	Area urbana		SM
Centro cittadino	Originariamente "Casa del Fascio", attualmente stazione di polizia	buone	Area urbana (piazza principale) Municipio, edifici residenziali, servizi pubblici		CP
Area urbana	Centro sportivo	ottime	Periferia agricola		P
Centro cittadino	Originariamente scuola elementare	buone	Edifici residenziali in zona residenziale		O
Centro cittadino	Abitazione privata	buone	Area urbana		Battisti

Seguono mappe dei siti di prelievo





Metodologie sperimentali

Le metodologie sperimentali sono essenzialmente quelle richiamate nella introduzione della presente sezione, descritte nella sezione sulle *metodologie sperimentali* del presente report di Progetto e presentate, anche per quello che riguarda un riscontro sulle possibilità di indagine che offrono, in [Bertolotti and Gialanella, 2012b].

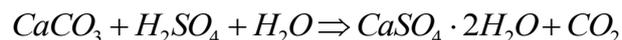
Verranno in questa sede presentati i risultati ottenuti da analisi di sezioni metallografiche e LVSEM-EDXS di taluni di questi campioni, in tutti i casi frammenti di intonaco con tracce di degrado superficiale. Approfondimenti futuri riguarderanno lo studio di altre tipologie di campioni.

Risultati e commenti

Campione "Battisti"

In estrema sintesi l'analisi di questo campione di intonaco da copertura esterna (di edificio sito in via omonima) ha mostrato i seguenti aspetti:

1 – Formazione di strato di solfato di calcio idrato ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gesso) superficiale che deriva dalla reazione di anidride solforica (SO_3) presente in atmosfera con il carbonato di calcio presente nell'impasto dell'intonaco, reazione eventualmente mediata dalla formazione di acido solforico (H_2SO_4) indotta dalla presenza di acqua atmosferica e/o meteorica. La reazione complessiva di formazione di gesso sulla superficie di materiali calcarei può pertanto essere scritta come:



2- Intrappolamento di nanoparticelle, contenenti solfato di bario (barite), BaSO_4 , la cui origine è riconducibile all'usura di pastiglie di freni di veicoli.

Al di là di indicazioni sulla composizione del materiale base non sono emersi ulteriori indicatori di inquinanti dall'esame di tale reperto.

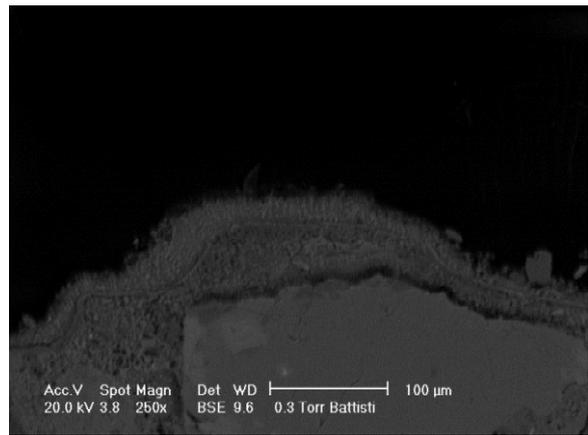
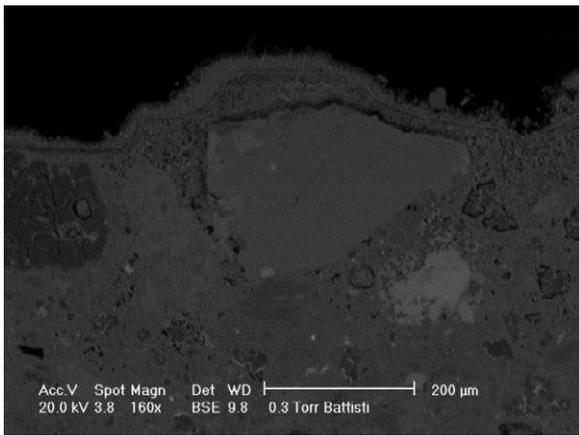
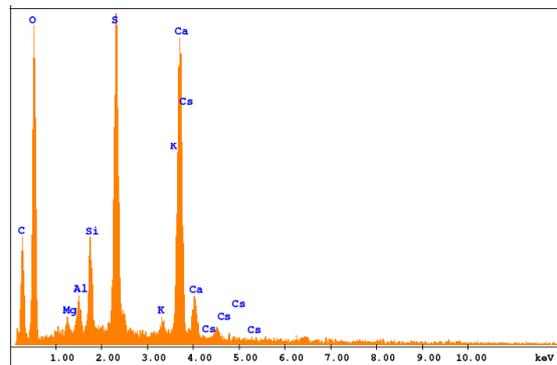


Figura 1: Micrografie LVSEM della sezione dello strato superficiale del campione “Battisti” che mostra (sx) la microstruttura tipica dell’intonaco, con malta e inerti. Nella immagine ingrandita (dx) si osserva la tipica struttura “a feltro” costituita dai grani aciculari di gesso. La composizione chimica di tale strato è desumibile dallo spettro EDXS riportato in figura, nel quale sono ben visibili le linee caratteristiche di zolfo e calcio, elementi caratterizzanti del gesso.



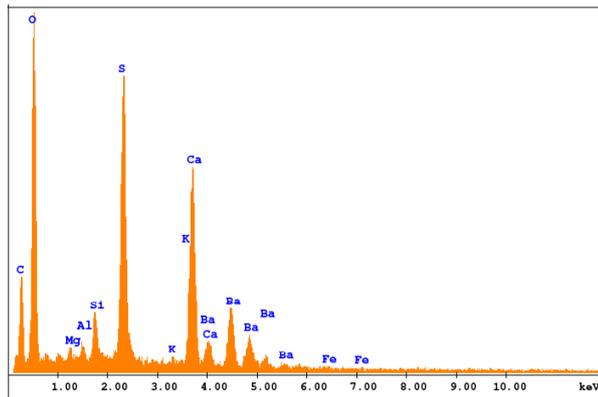


Figura 2: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione “Battisti” che mostra, all’interno dello strato di gesso formatosi come descritto in precedenza, delle particelle di dimensioni submicrometriche (che appaiono chiare nella micrografia), la cui composizione chimica è caratterizzata da bario e zolfo (vedi spettro EDXS di pertinenza) . Il solfato di bario ($BaSO_4$) è un additivo tipico delle formulazioni di materiali per pastiglie freni per autotrazione. Vista la collocazione originaria del provino analizzato questa sembra la origine più probabile delle particelle appena descritte.

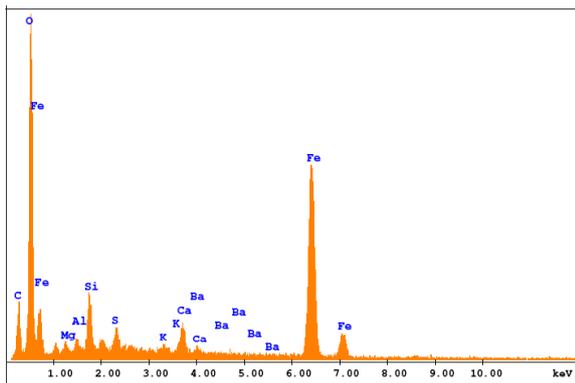
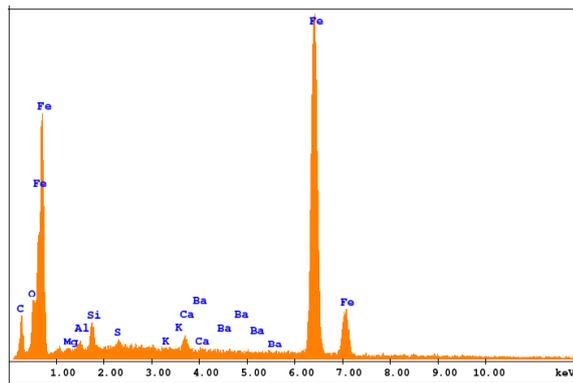
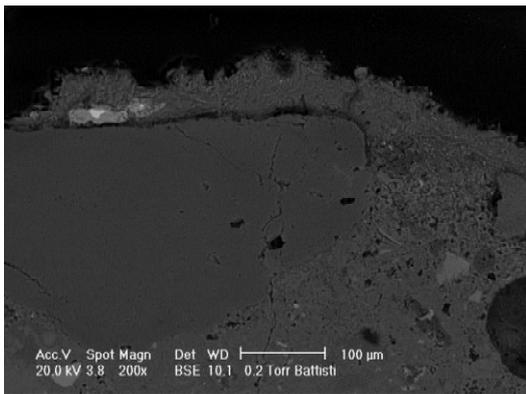


Figura 3: All’interno dello strato di gesso è stato osservato occasionalmente un frammento originariamente metallico : particolare in alto a sx nella micrografia LVSEM. La parte più chiara del frammento risulta essere sostanzialmente a base di ferro (spettro EDXS in alto) . Tale parte è circondata da uno strato, che le elevate concentrazioni di ossigeno e ferro suggerite dallo spettro EDXS corrispondente (basso)

Campione SE-3

Questo provino, ancora di intonaco esterno, ha confermato la formazione di strati superficiali di gesso (Figura 4). Inoltre, all'interno dello stato di concrezione superficiale sono state individuate delle particelle di dimensioni notevolmente inferiori al micrometro contenenti quali elementi caratterizzati platino e cerio (Figura 5). La fonte più probabile di tali elementi sono i supporti ceramici per catalizzatori di autoveicoli, che evidentemente in talune fasi operative tendono a rilasciare tali elementi. La presenza di platino e rodio in depositi superficiali di aree esposte a traffico veicolare è stata di recente approfondita [Rampazzi et al., 2011], soprattutto dal punto di vista dell'effetto che tali metalli potrebbero avere sulla fenomenologia del degrado di aree esposte. Nel presente contesto val la pena ricordare l'importante impatto che nano dispersioni di elementi pesanti potrebbero avere sulle condizioni sanitarie e di salute pubblica. Anche in questo provino sono stati osservati delle particelle di dimensioni maggiori al micrometro a base di ferro e ferro/cromo (Figura 6). Non è chiaro quale possa effettivamente essere l'origine di tali frammenti.

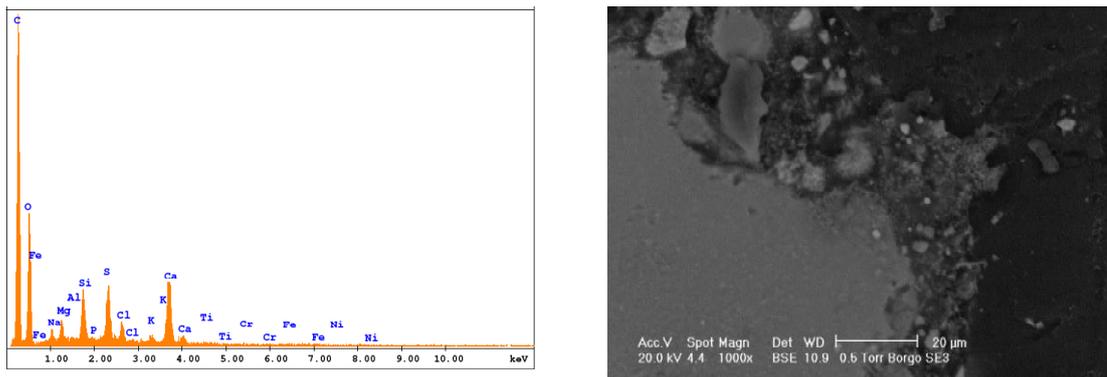


Figura 4: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione SE-3 che mostra la formazione di uno strato di gesso. La presenza di tale composto è confermata dalle analisi EDXS, che mostrano nello spettro di pertinenza le linee del calcio e dello zolfo particolarmente intense. In tale spettro si nota che la linea più intensa è quella relativa al carbonio, che è peraltro riconducibile alla resina nella quale il provino è stato inglobato.

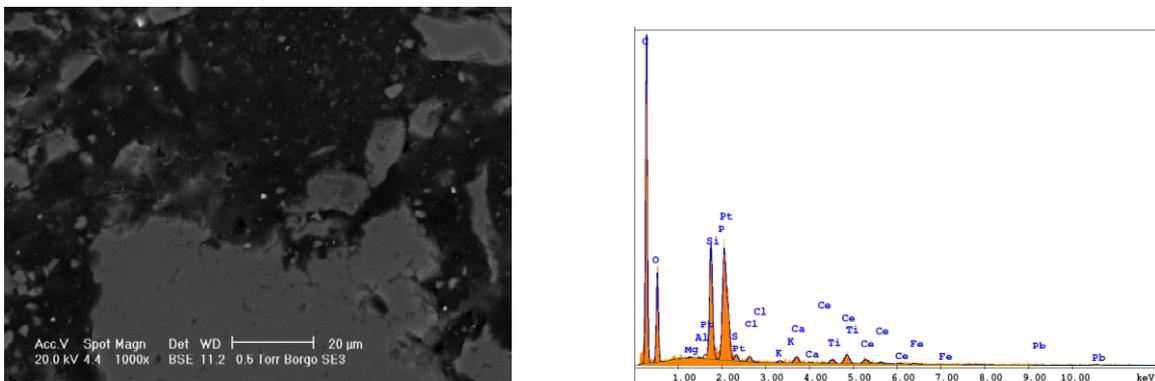


Figura 5: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione SE-3 che mostra nello strato superficiale l'intrappolamento di particelle di dimensioni sub micrometriche che la spettroscopia X ha rivelato contenere tra i principali elementi costitutivi platino (Pt) e cerio (Ce). Tali elementi sono probabilmente derivati dai supporti ceramici impiegati per i catalizzatori di autoveicoli.

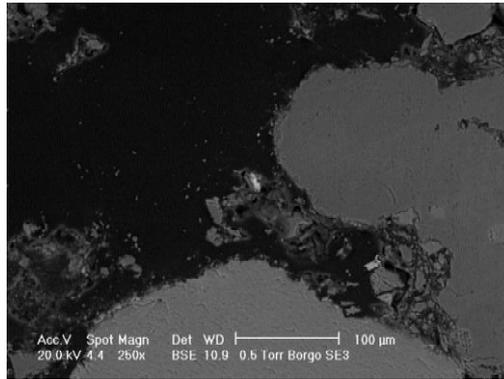
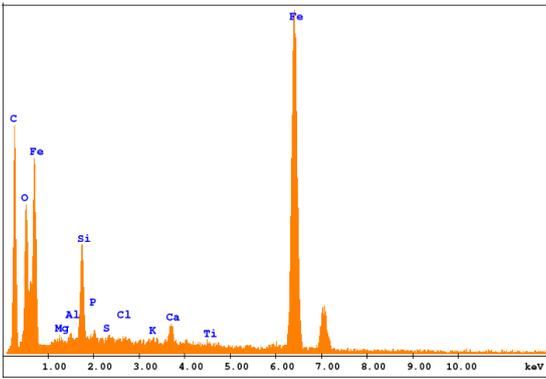
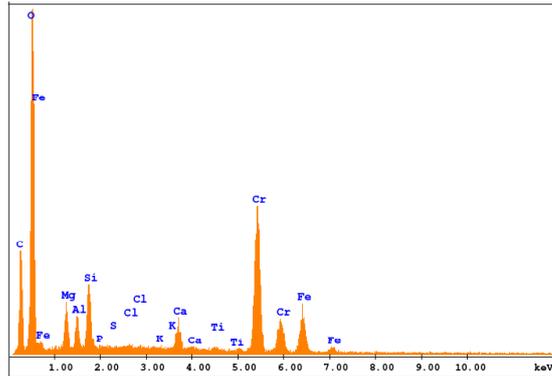


Figura 6: Micrografia LVSEM che mostra una ulteriore tipologia di frammenti di metalli pesanti osservata nel presente campione: base ferro e cromo/ ferro.



Campione SE-4

Il prelievo SE-4 è analogo al precedente e infatti mostra la stessa dispersione fine di particelle contenenti platino e cerio (Figura 7).

Un aspetto peculiare riscontrato in questo provino riguarda la presenza di particelle contenenti piombo in aggiunta agli altri elementi caratteristici del materiale esaminato e rilevati anche nelle altre acquisizioni. La origine di questo elemento non è semplice da individuare, tenuto conto che vista la sua pericolosità per la salute risulta bandito da tutti i prodotti di largo consumo, compreso il materiale da costruzione e pitture.

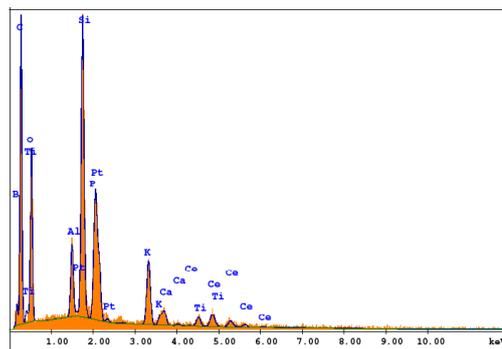
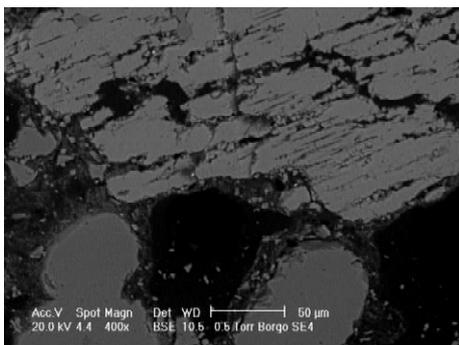


Figura 7: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione SE-4 che mostra nello strato superficiale l'intrappolamento di particelle di dimensioni sub micrometriche che la spettroscopia X ha rivelato contenere tra i principali elementi costitutivi platino e cerio. Come visto in precedenza, tali elementi sono verosimilmente provenienti dai supporti ceramici impiegati per i catalizzatori di autoveicoli.

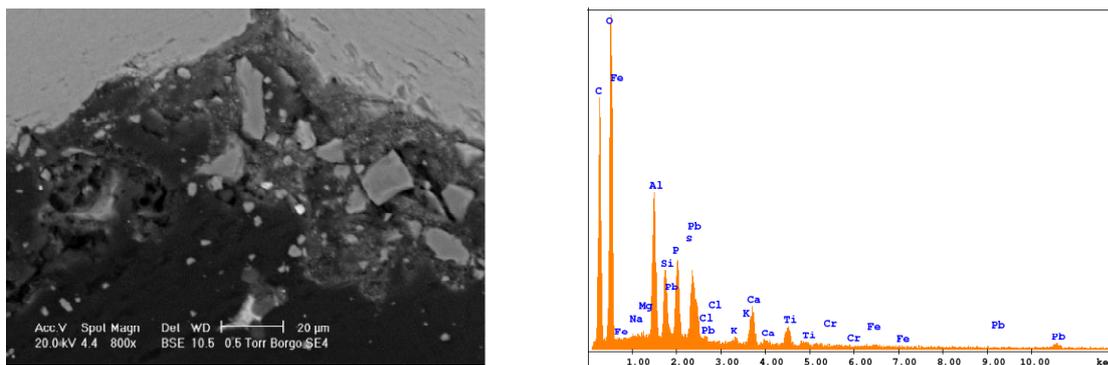


Figura 8: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione SE-4 riferita a una regione nella quale sono presenti delle particelle, le due più chiare al centro del campo di immagine, contenenti del piombo.

Campione SM-2

In questo campione si riporta la presenza di particelle quali quelle dal contrasto più chiaro in figura 9, che sembrerebbero costituite da frammenti di acciaio inox austenitico (Figura 9).

Un altro aspetto interessante che emerge dall'analisi di questo campione è il degrado cui sono soggetti i grani calcarei presenti nell'intonaco, fenomeno tipicamente indotto da permeazione di acqua piovana a elevata acidità (Figura 10)

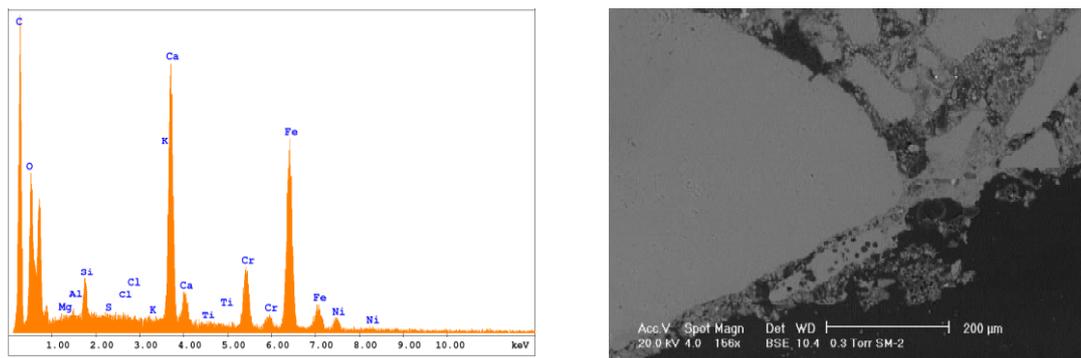


Figura 9: Micrografia LVSEM di una porzione dello strato superficiale del campione SM-2 che mostra nello strato superficiale l'intrappolamento di particelle di dimensioni sub micrometriche che per la composizione chimica sembrerebbero essere di acciaio inox austenitico: vedi la presenza di cromo, ferro e nichel.

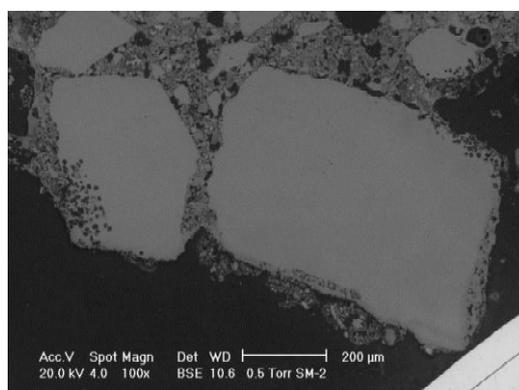


Figura 10: Micrografia LVSEM di granuli di inerti calcarei presenti nell'intonaco (campione SM-2) che mostrano evidenti segni di attacco per interazione con acque a elevata acidità.

Sviluppi futuri

I risultati sperimentali ottenuti dalle analisi sui campioni prelevati da edifici, pur con i limiti interpretativi evidenziati, essenzialmente legati alla mancanza di informazioni circostanziate sulla storia manutentiva degli edifici stessi, mostrano una notevole potenzialità quali testimoni di condizioni ambientali pregresse. Tali aspetti potranno dunque essere pienamente sfruttati ai fini degli studi ambientali seguendo diverse direzioni. In primo luogo i dati ottenuti e qui illustrati indicano l'importante ruolo nei fenomeni di deposizione del traffico veicolare, vista la presenza di residui evidentemente riconducibili a usura del sistema frenante e emissione di materiale del catalizzatore.

Sono stati inoltre individuati depositi contenenti particelle di acciaio inossidabile, la cui origine rimane tutta da indagare, non potendosi peraltro escludere anche in tal caso una qualche fenomenologia tribologica.

Sarà interessante approfondire se il rilascio di nanoparticelle da parte dei supporti catalitici per autotrazione sia fenomeno ineliminabile o legato a non appropriate condizioni di esercizio, migliorabili facilmente con un occhio di riguardo inquadrati nel più ampio contesto delineato dall'insieme di metodologie di indagine e modellazione poste in essere nel presente progetto.

Dalla integrazione dei risultati ottenuti dalle altre azioni del Progetto emergeranno importanti riscontri, grazie in particolare alla lettura sinottica dei dati empirici e di modellazione. La modellazione oltre a trarre dei riscontri certi di determinati scenari potrà individuare altri siti sensibili, sui quali concentrare futuri sforzi di ricerca.

Bibliografia

Bertolotti and Gialanella, 2012:

Bertolotti G. and Gialanella S., Conifer needles as passive samplers of inorganic pollutants: historical acceptance, characteristics and issues in the study of particles emitted by industrial activities submitted to *Water, Air and Soil Pollution*, (2012).

Bertolotti and Gialanella, 2012a:

Bertolotti G. and Gialanella S., Conifer needles as passive samplers of particulate matter emitted by steelworks, submitted to *International Journal of Environmental Studies* (2012).

Bertolotti and Gialanella, 2012b:

Bertolotti G. and Gialanella S., Deterioration of the stone building facades of the Engineering Faculty in Trento (suburban area in Northern Italy), submitted to *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2012)

Rampazzi et al., 2011:

Rampazzi L., Giussani B., Rizzo B., Corti C., Pozzi A., Dossi C., Monuments as sampling surfaces of recent traffic pollution, *Environmental Science and Pollution Research* **18**, 184-191 (2011)