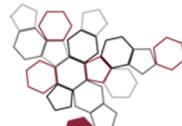




ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

Inquinamento atmosferico e beni culturali: effetti sui materiali a Roma



270/2017

RAPPORTI



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

Inquinamento atmosferico e beni culturali: effetti sui materiali a Roma

Informazioni legali

L'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Rapporti 270/2017
ISBN 978-88-448-0847-1

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto di copertina: Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro (ISCR)

Coordinamento pubblicazioni online:

Daria Mazzella

ISPRA – Area Comunicazione

Settembre 2017

Autori

Raffaella Gaddi, Mariacarmela Cusano, Patrizia Bonanni (ISPRA) , Carlo Cacace, Annamaria Giovagnoli (ISCR), Fabio Barbini, Aldo Di Giulio, Daiana Fausti, Carla Gargaruti, Stefano Listrani, Fabrizio Sacco (ARPA Lazio)

Ringraziamenti

Si ringraziano per il loro contributo il Dott. Giuseppe Guida, il Dott. Gianfranco Priori dell'Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro (ISCR) e la Dott.ssa Marina Bicchieri dell'Istituto Centrale di Patologia del Libro (ICRCPAL).

INDICE

INTRODUZIONE	5
1. I MATERIALI E IL DANNO	6
2. LA DEGRADAZIONE DEI MATERIALI	6
2.1 La degradazione dei materiali lapidei carbonatici.....	7
2.2 La corrosione del rame.....	7
2.3 Le funzioni dose- risposta.....	8
3. L'ANNERIMENTO	10
4. LA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO	12
5. I CAMPIONI ESPOSTI	12
6. IL METODO	14
6.1 Le misure colorimetriche.....	14
6.2 Le variazioni in peso.....	15
6.3 Le analisi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).....	15
6.4 Le indagini allo stereomicroscopio.....	15
6.5 Le analisi con Spettroscopia Raman.....	15
7. LA CARATTERIZZAZIONE DEI SITI	16
7.1 La caratterizzazione geografica.....	16
7.2 I dati climatici	21
7.3 La qualità dell'aria.....	23
8. I RISULTATI	28
8.1 Il marmo.....	28
8.1.1 <i>La recessione superficiale</i>	28
8.1.2 <i>L'annerimento</i>	29
8.1.3 <i>Le analisi al SEM e allo stereomicroscopio</i>	35
8.2 Il vetro.....	36
8.2.1 <i>L'annerimento</i>	36
8.3 Il rame	42
8.3.1 <i>La corrosione</i>	43
8.3.2 <i>Le analisi al SEM e allo stereomicroscopio</i>	49
8.3.3 <i>Le analisi con Spettroscopia Raman</i>	51
CONCLUSIONI	52
BIBLIOGRAFIA	53

INTRODUZIONE

Il deterioramento dei materiali che costituiscono il patrimonio culturale è un fenomeno complesso solitamente riconducibile a vari fattori, tra cui l'inquinamento dell'aria e le condizioni climatiche del territorio in cui i beni sono collocati.

L'azione sinergica dei fattori ambientali e climatici spesso comporta un danno di tipo estetico e/o strutturale del materiale originale che può compromettere la percezione e la fruizione dell'opera stessa e causarne la perdita di valore.

Gli inquinanti maggiormente coinvolti nei processi di degrado frequentemente riscontrati sui beni culturali (annerimento, recessione superficiale, corrosione, etc.) sono il biossido di zolfo (SO_2), il biossido di azoto (NO_2), l'ozono (O_3) e il particolato atmosferico (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ etc.).

Le politiche di riduzione di SO_2 messe in atto a livello europeo negli ultimi decenni, hanno portato ad una significativa diminuzione delle concentrazioni di questo inquinante in atmosfera, mentre altre sostanze (ossidi di azoto, particolato atmosferico, ozono), potenzialmente altrettanto pericolose sia per la salute umana che per l'ambiente e per i materiali da costruzione, continuano ad essere presenti in aria in quantità significative.

Pertanto la conoscenza di come gli inquinanti atmosferici influiscano sui processi di deterioramento e di alterazione delle opere d'arte è particolarmente importante per la loro protezione e per la scelta dei materiali appropriati da utilizzare per la costruzione di nuove strutture (Tzanis et al., 2009).

Per questo motivo il rapporto tra patrimonio culturale e ambiente continua a rappresentare per la ricerca scientifica un tema ancora molto attuale e di grande interesse.

A livello europeo, negli anni passati, sono stati condotti progetti di ricerca finalizzati alla valutazione e alla quantificazione del danno cui sono soggetti alcuni dei materiali che generalmente vengono impiegati nel settore dei beni culturali (MULTIASSESS Final Report 2007, CULT-STRAT 2006).

In particolare l'obiettivo di questi studi è stato quello di analizzare i meccanismi di deterioramento di ogni materiale preso in esame, arrivando a definire per ciascuno di essi, specifiche relazioni matematiche (funzioni dose-risposta) in grado di stimare quantitativamente, laddove non sia possibile misurarlo direttamente, il danno attribuibile agli inquinanti atmosferici e ai parametri climatici.

Nell'ambito dei suddetti progetti, le funzioni dose-risposta (di danno) sono state definite esponendo provini nuovi di alcuni materiali, in un determinato numero di siti su un'ampia scala geografica. Tali funzioni, oltre alla stima, permettono di prevedere l'andamento del danno di un materiale nel tempo e di realizzare mappe che mostrino le eventuali variazioni nello spazio del danno stesso (Verney-Carron et al, 2012).

Facendo riferimento ai lavori appena citati, ISPRA e ISCR (Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro), in collaborazione con ARPA Lazio, hanno avviato nel 2013 una campagna di monitoraggio della durata di tre anni, a Roma, con lo scopo di analizzare i processi di annerimento e di degradazione di alcuni dei materiali costituenti il patrimonio culturale italiano.

In particolare lo studio sperimentale è consistito nell'esposizione di campioni di marmo, rame e vetro in sette siti, all'interno del Grande Raccordo Anulare, in corrispondenza di sette centraline di monitoraggio della qualità dell'aria caratterizzate da differenti condizioni ambientali.

Sui provini sono state condotte analisi colorimetriche periodiche, in situ, per verificare le variazioni di colore causate dalla deposizione degli inquinanti, misure di differenze di peso, eseguite in laboratorio, per quantificare l'eventuale perdita di materiale, analisi con Microscopio Elettronico a Scansione (SEM-EDS) per la caratterizzazione del particolato depositato sui provini nel corso dell'esposizione e analisi con Spettroscopia Raman per la determinazione dei prodotti di corrosione del rame.

La sperimentazione ha permesso di definire l'andamento dei processi di annerimento del marmo e del vetro, di studiare la recessione superficiale del marmo e la corrosione del rame.

Per quanto riguarda il marmo, è stato inoltre possibile confrontare i dati sperimentali ottenuti nel corso della campagna di monitoraggio con quelli ricavati applicando le funzioni dose-risposta presenti in letteratura (Christodoulakis et al., 2016).

1. I MATERIALI E IL DANNO

La conservazione dei beni storico-artistici è un processo difficile e complicato a causa della molteplicità di metodi, stili, culture, tradizioni e soprattutto di materiali che ha caratterizzato la produzione del patrimonio culturale nel tempo e nello spazio.

Ogni materiale interagisce con l'ambiente circostante dipendentemente dalle sue proprietà chimico-fisiche; ogni materiale è quindi soggetto a differenti meccanismi di alterazione e deterioramento.

Nella tabella 1.1 sono riportate sinteticamente le principali tipologie di degrado, associate all'azione degli inquinanti atmosferici e dei fattori climatici, per alcuni dei materiali che più frequentemente sono impiegati nella costruzione del patrimonio culturale mondiale (Watt et al., 2009).

Tabella 1.1 - *Tipologie di alterazione di alcuni materiali costituenti i beni culturali*

Materiale	Tipologia di degrado
Materiali lapidei (naturali e artificiali)	Perdita di materiale; annerimento e sporcameto; colonizzazione biologica; formazione di croste nere
Metalli	Corrosione superficiale; formazione di patine stabili; pitting; perdita di rivestimento
Legno	Biodeterioramento
Vetro	Corrosione ("medieval potash glass"); sporcameto

Per una protezione adeguata ed efficace delle opere d'arte è importante la conoscenza dei materiali costitutivi e dei meccanismi di degrado che li caratterizzano.

In questo lavoro sono stati approfonditi tra le tipologie di degrado solitamente rilevate sui materiali in opera, la degradazione (espressa come perdita di materiale/recessione superficiale), l'annerimento del marmo, la corrosione del rame e l'annerimento del vetro.

2. LA DEGRADAZIONE DEI MATERIALI

I meccanismi di degradazione cui sono soggetti i materiali costituenti i beni culturali sono differenti in relazione al tipo di materiale e alle condizioni climatiche ed ambientali del territorio con cui il bene interagisce (Leygraf et al. 2016).

Nei due paragrafi successivi vengono brevemente sintetizzati gli effetti dell'interazione tra inquinanti/fattori climatici e i materiali lapidei (paragrafo 2.1) e gli effetti dell'interazione tra inquinanti/fattori climatici ed il rame (paragrafo 2.2).

2.1 La degradazione dei materiali lapidei carbonatici

L'interazione tra i materiali lapidei, che costituiscono un'alta percentuale del patrimonio storico mondiale (edifici, siti archeologici, statue), e gli inquinanti atmosferici favorisce generalmente la formazione di sostanze che possono trasformare il substrato originale del bene e causarne il suo graduale ed irreversibile degrado.

Nel caso dei materiali lapidei a matrice carbonatica, come il marmo studiato in questo progetto, il carbonato di calcio (CaCO_3 , componente principale di tali materiali) può reagire con l'acido solforico (H_2SO_4) e/o con l'acido nitrico (HNO_3) formatisi in atmosfera dalle reazioni di ossidazione rispettivamente di ossidi di zolfo e ossidi di azoto¹ (Bonanni et al.).

I prodotti che si generano da tali reazioni sono sali (gesso² $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e nitrati di calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) che possono cristallizzare in superficie (formazione di efflorescenze saline) oppure diffondersi e penetrare all'interno dei pori provocando tensioni meccaniche che portano al decoesione del materiale e alla sua disgregazione.

In questo lavoro, tramite misure di variazione in peso sui provini di marmo, è stata stimata la perdita di materiale/recessione superficiale causata dalla dissoluzione chimica del materiale esposto ad opera degli inquinanti e dei fattori climatici rilevati nei siti oggetto di studio.

2.2 La corrosione del rame

La corrosione è definita come la "distruzione di un materiale causata dall'azione chimica od elettrochimica esercitata dall'ambiente circostante" (Syed, 2006; Mazzeo 2013).

Il termine "corrosione atmosferica", la tipologia prevalente di corrosione che riguarda in particolare i metalli, indica l'attacco del materiale compiuto dagli agenti atmosferici.

Il rame presenta forme di degrado differenti che si evolvono nel corso dell'esposizione e che contribuiscono anche ad un cambiamento evidente del colore iniziale del materiale.

Generalmente un campione di rame non esposto presenta una colorazione rosa-arancione; dopo poche settimane di esposizione il colore superficiale vira verso il marrone opaco (Morcillo et al., 2012).

Tale cambiamento è dovuto all'ossidazione del rame con la conseguente formazione della cuprite (Cu_2O). Successivamente, con esposizioni prolungate nel tempo, in ambienti caratterizzati dalla presenza di zolfo e/o cloruri (Leygraf et al. 2016), il campione di rame assume una colorazione verde-azzurro (turchese) dovuta probabilmente alla formazione di prodotti di corrosione ricchi di zolfo (posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ e/o antlerite $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) o ricchi di cloruri (atacamite e paratacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ oppure nantokite CuCl in particolare in ambienti marini).

I prodotti di corrosione del rame sono generalmente stabili e poco solubili, per questo motivo la patina che si forma sul substrato molto spesso agisce da barriera protettiva anche a lungo termine.

In questo lavoro, la corrosione del rame è stata studiata attraverso misure di variazione di colore e di peso e analisi dei prodotti di corrosione (indagini al SEM-EDS e spettroscopia Raman).

¹ La reazione tra carbonato di calcio e acido solforico porta alla formazione di solfato di calcio (gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

La reazione tra carbonato di calcio e acido nitrico porta alla formazione di nitrato di calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

$\text{CaCO}_3 + 2(\text{HNO}_3) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

² Il gesso è una delle componenti principali delle croste nere, composte da agglomerati solidi e da particelle semisolidi che si formano principalmente in aree esposte all'inquinamento atmosferico ma protette da un intenso dilavamento delle acque piovane.

2.3 Le funzioni dose-risposta

Nei casi in cui non sia possibile misurare la corrosione/perdita di materiale sperimentalmente con misure in situ o in laboratorio (per esempio tramite tecniche di micro profilometria laser), si possono applicare modelli (funzioni dose-risposta) disponibili in letteratura (Global climate change impact, 2007) in grado di stimare il danno di un materiale in funzione dei parametri meteorologici e delle concentrazioni degli inquinanti coinvolti nei processi di degradazione.

Le funzioni dose-risposta, determinate principalmente per stimare il danno dei materiali da costruzione, vengono solitamente utilizzate anche per la quantificazione del degrado dei materiali che costituiscono i beni culturali (de la Fuente et al., 2013).

Per i materiali lapidei, una delle funzioni di danno più diffuse e applicate è quella di Lipfert (1989) in cui la recessione superficiale, proposta per qualsiasi tipo di calcare (indicata con L ed espressa in $\mu\text{m}/\text{anno}$), è stimata in funzione delle precipitazioni, del pH della pioggia, delle concentrazioni di SO_2 e di acido nitrico (HNO_3) secondo la seguente formula (1)³:

$$L = 18,8 \text{ Rain} + 0,016 \text{H}^+ \text{Rain} + 0,18 [\text{V}_{\text{dS}} [\text{SO}_2] + \text{V}_{\text{dN}} [\text{HNO}_3]] \quad (1)$$

I tre termini dell'equazione rappresentano rispettivamente i tre meccanismi che determinano il degrado di un materiale lapideo: effetto carsico ($18,8 \text{ Rain}$); effetto pioggia acida ($0,016 [\text{H}^+] \text{ Rain}$); deposizione secca ($0,18 [\text{V}_{\text{dS}} [\text{SO}_2] + \text{V}_{\text{dN}} [\text{HNO}_3]]$).

La funzione di Lipfert, valida per valori di pH compresi tra 5 e 6, sovrastima il contributo dell'effetto carsico e non considera quello del particolato atmosferico che nelle aree urbane è presente in concentrazioni significative (Bonazza et al. 2009).

Nella più recente funzione dose-risposta (2), proposta nell'ambito del progetto europeo MULTIASSESS (2007), la recessione superficiale dei materiali lapidei (indicata con R ed espressa in $\mu\text{m}/\text{anno}$) è stimata in funzione delle precipitazioni, del pH della pioggia, dell'umidità relativa e delle concentrazioni di SO_2 , di HNO_3 e del particolato atmosferico (PM_{10}).

$$R = 4 + 0,0059 [\text{SO}_2] \text{RH}_{60} + 0,054 \text{Rain} [\text{H}^+] + 0,078 [\text{HNO}_3] \text{RH}_{60} + 0,0258 \text{PM}_{10} \quad (2)$$

con

R = recessione superficiale nell'unità di tempo ($\mu\text{m}/\text{anno}$);

$[\text{SO}_2]$ = concentrazione di SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

RH_{60} = misura dell'umidità relativa quando $\text{RH} > 60$, altrimenti = 0;

Rain = precipitazioni (mm/anno);

$[\text{H}^+]$ = concentrazione di H^+ nelle precipitazioni (mg/l);

$[\text{HNO}_3]$ = concentrazioni di HNO_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁴;

PM_{10} = concentrazione di particolato atmosferico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Questa funzione di danno, ottenuta tramite campagne sperimentali con campioni di materiale lapideo Portland, stima l'erosione dopo un anno di esposizione in una situazione *multi-pollutants*, caratteristica delle aree urbane in cui il particolato atmosferico può raggiungere concentrazioni che spesso superano i limiti di legge.

Il progetto MULTIASSESS ha fornito inoltre funzioni dose-risposta per alcuni dei metalli che vengono utilizzati nel settore del patrimonio culturale.

Per il rame (formula 3), la perdita di materiale ML ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ anno}$) nel tempo è espressa in funzione delle concentrazioni di SO_2 , di O_3 , dell'umidità relativa, del pH della pioggia e delle precipitazioni.

³ L = recessione superficiale nell'unità di tempo ($\mu\text{m}/\text{anno}$); Rain = quantità di pioggia (mm/anno); H^+ = disponibilità di ioni idrogeno (nmol/cm^3); V_{dS} = velocità di deposizione di biossido di zolfo (cm/s); $[\text{SO}_2]$ = concentrazione del biossido di zolfo in aria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); V_{dN} = velocità di deposizione di acido nitrico (cm/s); $[\text{HNO}_3]$ = concentrazione di acido nitrico in aria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

⁴ Per il calcolo di $[\text{HNO}_3]$ si usa generalmente la seguente equazione: $\text{HNO}_3 = 516 \times e^{-3400/(T+273)} ([\text{NO}_2] \times [\text{O}_3] \times \text{Rh})^{0.5}$

$$ML = 0.0027[SO_2]^{0.32}[O_3]^{0.79}RH_{60} \cdot \exp\{f(T)\}t^{0.78} + 0.050Rain[H^+]t^{0.89} \quad (3)$$

con

ML= perdita di materiale (g/m² anno)

[SO₂] = concentrazione di SO₂ (µg/m³);

[O₃] = concentrazione di O₃ (µg/m³);

Rain = precipitazioni (mm/anno);

[H⁺] = concentrazione di H⁺ nelle precipitazioni (mg/l);

f(T) = 0.083(T-10) quando T<10°C, altrimenti -0.032 (T-10)

Le funzioni dose risposta permettono quindi di avere informazioni sul danno cui potrebbe essere sottoposto un bene in determinate condizioni ambientali.

Per valutare se tale danno stimato dai modelli possa essere considerato accettabile/tollerabile, nell'ambito del programma internazionale ICP Materials (International Co-operative Programme on Effects on Materials, including Historic and Cultural Monuments), è stata determinata la velocità tollerabile di corrosione⁵, per ciascun dei materiali considerati nello studio, mediante la seguente formula:

$$\text{Corrosione tollerabile} = n K_b \quad (4)$$

in cui K_b è la velocità di corrosione di background e n un valore definito sulla base di considerazione tecnico-economiche (Roots, 2008). Nella tabella 2.1 sono riportate, per ciascun materiale, la velocità di corrosione di background (n=1) e le velocità di corrosione accettabili/tollerabili con n=1.5, n=2 e n=2.5.

Tabella 2.1 - Velocità di corrosione accettabile dei materiali. Fonte: Chapter IV- Mapping of Effects on Materials (2015)

Materiale	n=1.0	n=1.5	n=2.0	n=2.5
Calcare	3.2	5.0	6.4	8.0
Arenaria	2.8	4.0	5.5	7.0
Rame	0.32	0.5	0.64	0.8
Bronzo	0.25	0.4	0.5	0.6
Zinco	0.45	0.7	0.9	1.1
Acciaio	8.5	12.0	16.0	20.0
Alluminio	0.09	0.14	0.18	0.22

I valori “target” per la protezione dei materiali costituenti il patrimonio culturale da raggiungere nel 2020 e nel 2050, indicati nel rapporto “Indicators and targets for air pollution effects” (WGE, 2009), sono stati calcolati considerando n = 2.5 (per il 2020) e n = 2.0 (per il 2050) (Mapping of Effects on Materials, 2015).

I valori di corrosione accettabile vengono frequentemente (de la Fuente et al., 2013) utilizzati per verificare se un materiale collocato in un determinato territorio, possa essere soggetto ad un'aggressione ambientale al di sopra di quella consentita per intervenire, in tal caso, con appropriate e frequenti azioni di monitoraggio sia del territorio che dello stato di conservazione del bene.

Nel presente studio la perdita di materiale del marmo quantificata sperimentalmente, tramite misure di differenza di peso realizzate prima e dopo l'esposizione, è stata successivamente confrontata con il dato di recessione superficiale ottenuto applicando la funzione dose-risposta (2) che meglio rappresenta le condizioni di esposizione al degrado di materiali situati in un ambiente urbano.

⁵ La velocità tollerabile di corrosione è definita come il livello massimo a cui si verifica una risposta/danno tollerabile.

3. L'ANNERIMENTO

L'annerimento dei materiali in opera è causato dalla deposizione e dall'accumulo, sulle superfici esposte, di particolato atmosferico.

L'entità e la distribuzione del processo di annerimento dipendono da vari fattori: dalla concentrazione di particolato aerodisperso, dalla granulometria delle particelle, dal colore delle particelle rispetto a quello della superficie, dalla rugosità del materiale, dalle proprietà adesive della superficie, dal posizionamento della superficie stessa (verticale, orizzontale), dall'efficienza dei meccanismi di risospensione del vento, dal dilavamento della pioggia (Grossi et al. 2003).

L'annerimento dei materiali è generalmente più intenso nelle aree urbane rispetto alle zone rurali poiché le particelle carboniose, le maggiori responsabili dello scurimento della superficie, sono prodotte principalmente dalla combustione incompleta di combustibili fossili.

La deposizione di particolato atmosferico sulle facciate degli edifici di interesse storico è un processo che può produrre un degrado sia di tipo ottico ("visual nuisance") che strutturale (Brimblecombe et al., 2005; Grossi, Brimblecombe, 2007).

Le particelle depositate compromettono la lettura estetica delle opere d'arte, modificando il loro colore e il loro aspetto originali, e soprattutto facilitano la produzione di forme di alterazione che possono successivamente causare il deterioramento superficiale e profondo dei materiali costitutivi. Tra le forme di degrado più frequentemente riscontrate sulle superfici dei materiali vanno citate le *croste nere*⁶, strati superficiali compatti che si formano principalmente in zone più riparate dalla pioggia battente e che contribuiscono al degrado di tipo chimico-fisico del materiale.

Per valutare la velocità di annerimento di una superficie esposta all'aperto, sono stati condotti specifici studi in cui tale fenomeno per i materiali di differente natura è stato espresso in termini di perdita di riflettanza (R) e luminosità (L*), oppure come percentuale di superficie coperta per materiali opachi, o espresso in termini di perdita di trasparenza e percentuale di superficie coperta per materiali trasparenti (Lombardo, Ionescu 2009).

Tali studi hanno portato alla definizione di modelli che correlano l'annerimento dei materiali con le concentrazioni di particolato atmosferico in particolare con le concentrazioni di Polveri Totali Sospese (PTS), PM₁₀ e carbonio elementare (EC).

Le funzioni dose-risposta per l'annerimento si basano principalmente su modelli di radice quadrata (square root) o modelli esponenziali ricavati da lavori sperimentali e teorici (Beloin and Haynie, 1975; Hamilton, Mansfield 1992; Watt and Hamilton, 2003; Gordon et al., 2012).

I primi studi relativi alla definizione di relazioni matematiche per i processi di annerimento risalgono agli anni settanta; Beloin e Haynie (1975) studiarono l'annerimento in aree urbane e rurali durante un periodo di due anni individuando la seguente relazione matematica (5):

$$\Delta R = 0.074 \times \sqrt{C_{PTS} t} \quad (5)$$

in cui ΔR rappresenta la variazione relativa di riflettanza, C_{PTS} è la concentrazione delle particelle totali sospese e t il tempo di esposizione (Pio et al., 1998). Il modello square root è ritenuto adatto a descrivere i processi di annerimento di materiali esposti per tempi relativamente brevi.

Gli studi successivi si sono poi concentrati sul modello esponenziale (Haynie, 1986; Lanting, 1986), che descrive più appropriatamente i processi di annerimento di materiali esposti per tempi lunghi.

Nel 2009 Watt et al. adottano la relazione esponenziale (6) per definire l'annerimento di alcuni materiali (materiale lapideo Portland, plastica bianca, acciaio) esposti a Londra, Atene e Cracovia:

$$R = R_0 \exp(-\lambda C_{PM} t) \quad (6)$$

⁶ Le particelle carboniose rappresentano una delle componenti principali delle croste nere. Queste particelle, a causa della loro alta superficie specifica e del contenuto di metalli pesanti (Fe, Ni e Cr etc.), agiscono come supporti catalitici ai processi di ossidazione del biossido di zolfo (Bonazza et al., 2005; Ghedini et al., 2011).

In questa relazione R è la riflettanza dopo l'esposizione, R_0 la riflettanza iniziale, C_{PM} la concentrazione di particolato atmosferico e λ la costante dose-risposta di annerimento.

La suddetta relazione esponenziale (chiamata *di base*) è proposta in molti studi e parte dal presupposto che la riflettanza finale di una superficie annerita sia pari a zero. Poiché secondo alcuni autori questa condizione si potrebbe verificare difficilmente nel caso dei materiali da costruzione (Brimblecombe, Grossi 2004) è stato successivamente proposto anche il seguente modello esponenziale:

$$R_t = (R_0 - R_\infty) \exp(-kt) + R_\infty \quad (7)$$

in cui R_∞ rappresenta il valore della riflettanza ad annerimento infinito e k la costante di annerimento (Brimblecombe, Grossi 2009).

Anche nel caso del fenomeno di annerimento di un materiale, così come per la corrosione, è importante conoscere il livello di danno accettabile per poter agire pianificando le opportune attività di manutenzione dell'opera. Secondo alcuni autori (Grossi et al., 2003; Watt et al., 2008) una diminuzione del 30-35% della riflettanza superficiale è generalmente considerata un livello di sporco sufficiente per pianificare eventuali attività di pulitura.

Altri autori (Hancock et al., 1976; Bellan et al., 2000) hanno invece individuato i livelli di annerimento accettabili realizzando studi basati principalmente sul concetto di *area effettiva coperta* (EAC) che rappresenta la percentuale di area coperta dalle particelle di carbonio elementare, percepita dall'occhio umano. L'area coperta da particelle può essere calcolata tramite l'equazione di Lanting (8):

$$R/R_0 = (1-AC) + R_p/R_0 AC \quad (8)$$

dove

R = riflettanza (%) della superficie annerita

R_0 = riflettanza iniziale (%)

R_p = riflettanza delle particelle depositate (con $R_p=30$, Lanting 1986)

AC = frazione di area coperta dalle particelle

L'area effettiva coperta (EAC, percentuale effettiva di area coperta) si calcola come segue (9):

$$EAC = AC \times 100 \quad (9)$$

Nel caso in cui si utilizzino misure di luminosità (L^*) la relazione che si ottiene è la seguente (Grossi et al. 2003):

$$L_f^*/L_0^* = (1-AC) + L_p^*/L_0^* AC \quad (10)$$

$$AC = (L_f^*/L_0^* - 1) / (L_p^*/L_0^* - 1) \quad (11)$$

con

L_p = Luminosità delle particelle depositate (con $L_p=30$, Grossi, 2003; Urosevic, 2012)

Per quanto riguarda i livelli di annerimento accettabile secondo Lanting (1986), una copertura del 2% darebbe luogo a probabili reclami, mentre con una copertura del 5% scatterebbero le proteste da parte della cittadinanza.

La stima del livello tollerabile di annerimento di un edificio o di un'opera, è un strumento da utilizzare per avere informazioni sui tempi che dovrebbero intercorrere tra gli interventi di pulitura/manutenzione di una superficie, interventi generalmente finalizzati ad evitare la formazione di un degrado più esteso del bene che richiederebbe attività di restauro maggiormente invasive e costose.

Il fenomeno dell'annerimento, in studi recenti, è stato approfondito anche per i materiali trasparenti come il vetro, per il quale per esempio, vengono solitamente eseguite sia misure di riflettanza (Schwar 1998) che di trasmittanza (Verney-Carron et al 2012; Lombardo et al., 2005)⁷.

Lombardo et al. (2010) hanno definito una funzione dose-risposta per il vetro in cui l'annerimento è espresso in termini di *haze* (rapporto tra trasmittanza diffusa e trasmittanza totale) in funzione delle concentrazioni di SO₂, NO₂ e PM₁₀ presenti in aria.

In questo lavoro sia per il marmo che per il vetro, sono state effettuate misure di riflettanza per valutare l'andamento della luminosità (L*) in funzione delle concentrazioni di PM₁₀ e PM_{2,5} acquisite dalle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria, al fine di individuare una correlazione tra l'annerimento e il particolato atmosferico nel tempo per superfici verticali (facciate di edifici, statue, vetrate etc.).

4. LA CAMPAGNA DI MONITORAGGIO

Nel corso della campagna di monitoraggio campioni di tre differenti materiali, marmo, vetro e rame, sono stati collocati all'interno delle recinzioni di sette⁸ delle tredici centraline di monitoraggio della qualità dell'aria di Roma, al fine di correlare il danno misurato sperimentalmente sui provini esposti con le concentrazioni degli inquinanti registrate dalle centraline stesse. I provini sono stati sistemati in posizione verticale in appositi espositori muniti di tettoia per valutare l'andamento del degrado nel caso in cui il materiale sia protetto dalla pioggia battente; in due dei sette siti sono stati esposti provini anche in espositori senza tettoia per confrontare i processi di deterioramento nelle due differenti condizioni (protetti e non protetti dalla pioggia). Il progetto è stato realizzato da ISPRA e ISCR con la collaborazione di ARPA Lazio che ha fornito i dati climatici registrati dalle stazioni meteorologiche e i dati di inquinamento atmosferico delle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria presenti nella capitale.

La campagna sperimentale è durata da marzo 2013 ad aprile 2016.

5. I CAMPIONI ESPOSTI

All'interno delle recinzioni delle sette centraline selezionate (Arenula, Cinecittà, Cipro, Fermi, Francia, Magna Grecia, Villa Ada), è stato posizionato un espositore (figura 5.1) munito di tettoia contenente i seguenti provini posizionati verticalmente:

- 1 provino di marmo di Carrara di dimensioni 13 × 13 × 1,2 cm
- 9 vetrini di dimensioni di dimensioni 2,6 × 7,6 × 0,1 cm
- 1 provino di marmo di Carrara di dimensioni 2,5 × 2,5 × 0,8 cm

Nelle centraline di Francia e Magna Grecia sono stati esposti per ogni centralina, due espositori di cui uno con tettoia e uno senza tettoia. Oltre ai provini precedentemente citati, nei due siti sono stati esposti anche 6 campioni in marmo lucidati (dimensioni 2,5 × 2,5 × 0,8 cm) e 2 provini di rame (dimensioni 4 x 4 x 0,1 cm) per lo studio della corrosione.

⁷ Le misure di trasmittanza sono maggiormente utilizzate rispetto a quelle di riflettanza che richiedono l'uso di uno standard (un cartoncino bianco dietro il campione) e che correlano il danno solo all'assorbimento della luce, mentre nel caso di un materiale trasparente come il vetro, il danno ottico (Lombardo et al., 2010) è dovuto sia all'assorbimento (dal carbonio elementare) che alla dispersione della luce stessa (dai sali).

⁸ I siti sono stati scelti indipendentemente dal numero di beni presenti nel loro intorno.



Figura 5.1- *Espositore con tettoia con provini di marmo e vetro presenti nei sette siti*

I materiali selezionati per lo studio hanno caratteristiche, tra loro, molto diverse.

Il marmo di Carrara è considerato durevole quindi ideale come materiale da costruzione a causa delle sue proprietà fisiche quali l'alta densità, la bassa porosità e il basso assorbimento d'acqua (Tzanis et al., 2011). Nel settore dei beni culturali è, da sempre, utilizzato nella costruzione di edifici architettonici o nel campo della scultura.

Il vetro è un materiale trasparente, chimicamente inerte, non poroso e caratterizzato da una superficie piatta e liscia (Lombardo et al., 2010). È stato oggetto di numerose e recenti ricerche scientifiche perché considerato un buon materiale per lo studio dell'annerimento, date le sue proprietà, e perché ampiamente diffuso nelle costruzioni moderne.

Il rame è un metallo che ha trovato molte applicazioni nel settore dei beni culturali, per esempio come materiale di copertura, per strutture decorative e statue.

Il suo deterioramento è principalmente associato alla presenza di acqua sulla superficie, che contribuisce ad innescare i processi di degrado e la formazione di prodotti di corrosione (Syed 2006).

6. IL METODO

Sui campioni esposti sono state eseguite misure colorimetriche, di variazione in peso e analisi per la caratterizzazione delle particelle depositate e dei prodotti di degrado.

6.1 Le misure colorimetriche

Lo studio dell'annerimento sui provini di marmo e sui vetri è stato realizzato, in situ, con uno Spettrofotometro Minolta portatile compatto CM-700d con illuminante standard D65 (figura 6.1).

Per il marmo le misure sono state eseguite in modalità SCI (Specular Component Included); per il vetro e per il rame le misure sono state eseguite in modalità SCI (Specular Component Included) e in modalità SCE (Specular Component Excluded)⁹.

L'annerimento è stato determinato monitorando i cambiamenti di colore durante l'esposizione, espressi dalle variabili L^* (Luminosità, che varia da 0 nero a 100 bianco), a^* (che varia da $-\infty$ a $+\infty$ ed indica la componente cromatica rosso-verde) e b^* (che varia da $-\infty$ a $+\infty$ ed indica la componente cromatica giallo-blu)¹⁰.

La luminosità L^* viene considerata un indicatore della riflettanza superficiale del materiale e utilizzata in vari studi per la valutazione dell'annerimento (Grossi et al. 2003). In questo lavoro sono state analizzate in particolare le variazioni dei tre suddetti parametri (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) e la differenza di colore ΔE_{ab}^* , definita come:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Per individuare se il cambiamento di colore registrato durante la sperimentazione sia stato rilevabile o meno è stata presa come riferimento la norma UNI EN ISO 3668:2002 (Alaimo et al., 2013) nella quale è riportata (tabella 6.1) la seguente classificazione:

Tabella 6.1 - Classificazione della differenza di colore (Fonte: UNI EN ISO 3668:2002)

Classificazione	Grado di differenza
0	Nessuna differenza percepibile
1	Differenza molto leggera, ovvero appena percepibile
2	Differenza leggera, ma chiaramente percepibile
3	Differenza modesta
4	Differenza considerevole
5	Differenza molto importante

Gli andamenti di L^* misurati durante l'esposizione dei provini, sono stati correlati con le concentrazioni di particolato atmosferico (PM_{10} e $PM_{2.5}$) registrate dalle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria.

Le misure colorimetriche sono state realizzate anche sulla parte superiore orizzontale dei campioni per confrontarle con le variazioni dei parametri colorimetrici ottenute dopo i tre anni di esposizione sul lato verticale. Alle variazioni dei parametri colorimetrici (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) è stato applicato il test parametrico *t di Student* (test t) per verificarne la significatività.



Figura 6.1 - Spettrofotocolorimetro Minolta CM-700d

⁹ La modalità SCI permette la misura del colore includendo la componente speculare della luce riflessa; nella modalità SCE (che viene utilizzata in particolare per superfici lucide e trasparenti) viene esclusa la componente speculare e considerata soltanto la componente diffusa.

¹⁰ Lo spazio di colore $L^*a^*b^*$ (noto anche come spazio CIELAB) è uno degli spazi di colore uniformi definiti dalla CIE nel 1976.

6.2 Le variazioni in peso

Sui provini di marmo scoperti (dimensioni $2,5 \times 2,5 \times 0,8$ cm) e sui provini di rame coperti e scoperti è stata stimata la variazione in peso Δp (espressa in g).

I campioni di marmo prima dell'esposizione sono stati lavati con acqua distillata, asciugati in stufa a 105°C per 24 ore, seccati in essiccatore per circa 30 minuti e pesati fino al raggiungimento del peso costante.

I campioni di rame sono stati lucidati e sgrassati con acetone.

Le misure di peso sono state condotte con una bilancia Sartorius- Modello ME 215S 15205977.

Per il marmo la variazione in peso (misurata in g) è stata convertita, tramite apposita formula, in recessione superficiale (vedere paragrafo 8.1.1) e confrontata con il dato ottenuto applicando la funzione dose-risposta Multiassess (espresso in $\mu\text{m}/\text{anno}$).

6.3 Le analisi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Sui provini in marmo non lucidato (dimensioni $2,5 \times 2,5 \times 1,2$ cm) posizionati nei sette siti e sui campioni di rame coperti e scoperti esposti nei siti Magna Grecia e Francia, sono state condotte indagini al Microscopio Elettronico a Scansione per una valutazione qualitativa e semiquantitativa delle specie depositate sui materiali esposti e dei prodotti di corrosione del rame.

L'analisi è stata eseguita con microsonda ai raggi X (SEM-EDX) con lo strumento Zeiss EVO60, equipaggiato con il microprobe Oxford INCA Pentaflex EDX.

6.4 Le indagini allo stereomicroscopio

I provini di marmo e rame sono stati analizzati allo stereomicroscopio Leica MZ 16, in luce riflessa per lo studio del materiale depositato e per l'analisi visiva dei prodotti di corrosione del rame ad ingrandimenti pari a 7x e 40x.

6.5 Le analisi con Spettroscopia Raman

Le misure Raman sono state eseguite con lo strumento In-Via Reflex Raman Microscope della Renishaw dotato di un laser a diodi Renishaw a 785 nm e di un laser ad ioni Ar a 514.5 nm. L'area analizzata sotto il laser misura circa $20 \mu\text{m}^2$; la risoluzione strumentale è di 3 cm^{-1} e la potenza del laser sul campione è stata pari a 1-0.03 mW, in funzione delle caratteristiche del campione analizzato.

7. LA CARATTERIZZAZIONE DEI SITI

Per una migliore comprensione dei diversi contesti esaminati durante i tre anni di monitoraggio, in questo paragrafo, sono sinteticamente riportate la descrizione geografica e la caratterizzazione climatica e della qualità dell'aria dei sette siti di studio.

7.1 La caratterizzazione geografica

La campagna di monitoraggio è stata condotta presso le stazioni di Arenula, Cinecittà, Cipro, Fermi, Francia, Magna Grecia e Villa Ada (figura 7.1) situate all'interno del Grande Raccordo Anulare (GRA), autostrada che circonda il centro della città.

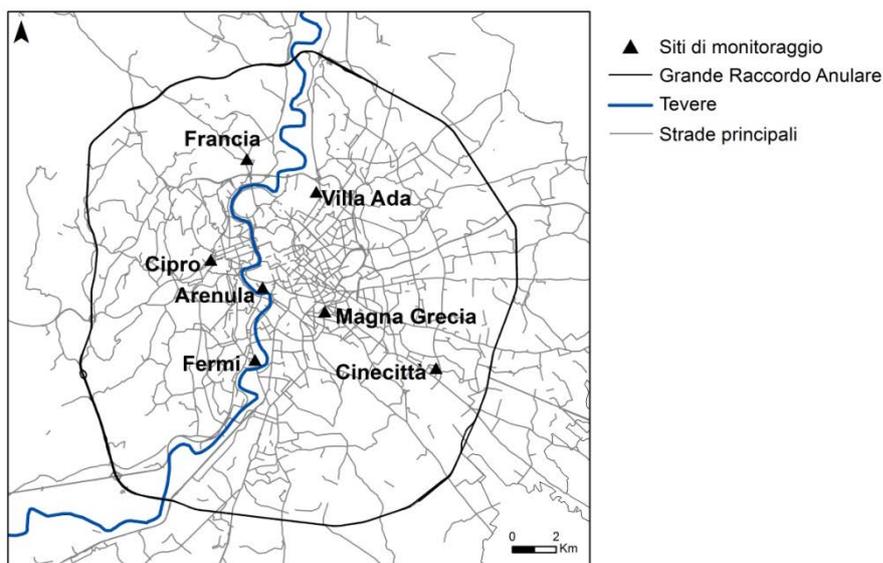


Figura 7.1 - Georeferenziazione dei siti di monitoraggio

Nelle figure sottostanti (figure 7.2-7.8) e nella tabella 7.1 sono riportate rispettivamente le foto e ortofoto e una breve descrizione delle caratteristiche generali di ciascuno dei siti di monitoraggio selezionati.



Figura 7.2 - Arenula



Figura 7.3 - Cinecittà



Figura 7.4 - Cipro



Figura 7.5 - Fermi



Figura 7.6 - Francia



Figura 7.7 - Magna Grecia



Figura 7.8 - Villa Ada

Tabella 7.1 - Caratteristiche generali dei siti selezionati

Sito	Caratteristiche	Esposizione
Arenula	Stazione urbana di fondo nel centro della città, collocata in una piazza nella zona a traffico limitato. E' il sito più vicino al fiume Tevere	Sud-ovest
Cinecittà	Stazione urbana di fondo nella parte sud est della città, collocata nel cortile di una scuola elementare a pochi metri da una strada secondaria.	Nord-est
Cipro	Stazione urbana di fondo nel centro della città, situata sul ciglio di una strada secondaria.	Nord-ovest
Fermi	Stazione urbana di traffico ad ovest del Tevere da cui dista circa 400 m, è situata a pochi metri da una strada ad alto traffico veicolare giornaliero.	Nord- nord ovest
Francia	Stazione urbana di traffico nella parte nord ovest della città, è situata a pochi metri da una strada ad elevato traffico veicolare.	Nord
Magna Grecia	Stazione urbana di traffico nel centro della città, è situata a pochi metri da una strada ad alto traffico veicolare giornaliero.	Nord- nord est
Villa Ada	Stazione urbana di fondo nella parte nord della città, è situata all'interno dell'omonimo parco cittadino.	Nord

Nella tabella 7.2 sono riportati il tipo di stazione, il tipo di zona e la caratteristica di zona delle sette stazioni in cui si è svolta la campagna di monitoraggio.

Tabella 7.2 - Caratteristiche delle sette centraline di monitoraggio della qualità dell'aria

Stazione	Tipo stazione	Tipo zona	Caratteristica Zona
Arenula	Fondo	Urbana	Residenziale/commerciale
Cinecittà	Fondo	Urbana	Residenziale
Cipro	Fondo	Urbana	Residenziale
Francia	Traffico	Urbana	Residenziale
Fermi	Traffico	Urbana	Residenziale
Magna Grecia	Traffico	Urbana	Residenziale
Villa Ada	Fondo	Urbana	Parco

Nella tabella 7.3 sono riportate le distanze (in m) di ciascun sito dalla strada locale più vicina, dalla strada ad alto traffico veicolare (denominata strada principale che in alcuni casi coincide con la strada locale), dal Grande Raccordo Anulare e dal fiume Tevere.

Tabella 7.3 - Distanza dei siti di monitoraggio dalle strade locali, principali, dal GRA e dal Tevere

Siti	Strada Locale	Distanza sito-strada locale (m)	Strada Principale	Distanza sito-strada principale (m)	Distanza sito - Tevere (m)	Distanza sito - GRA (m)
Arenula	Piazza Cairoli	0	Via Arenula	40	285	7662
Cinecittà	Via Belloni	7	Via Togliatti	177	7705	2436
Cipro	Via della Meloria	0	Via Angelo Emo	70	1533	5187
Francia	Largo Belloni	3	Via Flaminia Nuova	5	1232	3884
Fermi	Viale Marconi	2	Viale Marconi	2	408	7156
Magna Grecia	Via Magna Grecia	7	Via Magna Grecia	7	2521	7907
Vila Ada	Via Salaria	170	Via Salaria	170	1277	5599

Arenula è il sito più vicino al fiume Tevere mentre Cinecittà il sito più vicino, in linea d'aria, al GRA. Le centraline di Fermi, Francia e Magna Grecia sono situate a pochi metri da strade ad alto traffico veicolare mentre Villa Ada risulta essere tra i siti considerati, quello più lontano in linea d'aria, da strade aperte al traffico.

Poiché questo lavoro è finalizzato allo studio del degrado dei materiali costituenti il patrimonio culturale, nei pressi di ciascuno dei siti della campagna di monitoraggio è stato calcolato il numero dei beni architettonici/archeologici (quindi prevalentemente di natura lapidea) di Roma, attualmente georeferiti nella banca dati di Vincoli in Rete¹¹ progetto realizzato da ISCR (figura 7.9).

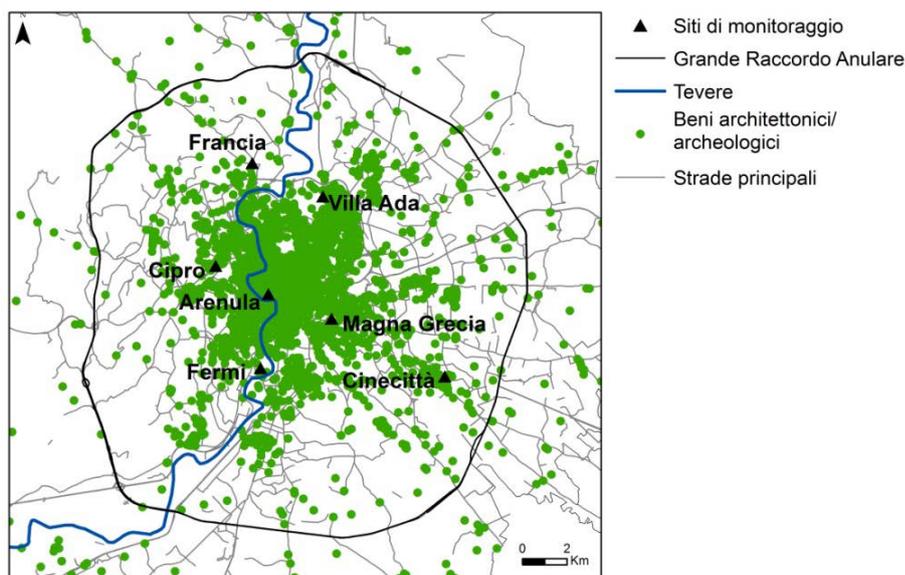


Figura 7.9 - Localizzazione dei beni architettonici e archeologici georeferiti nella banca dati di Vincoli in Rete

Per il conteggio dei beni sono stati costruiti intorno ai siti considerati, buffer di raggio pari a 50 m, 100 m, 200 m e 500 m e calcolati i beni ricadenti in ciascuno di essi (tabella 7.4).

Tabella 7.4 - Numero dei beni ricadenti in buffer di 50 m, 100 m, 200 m e 500 m per ciascun sito

Sito	n beni (buffer 50 m)	n beni (buffer 100 m)	n beni (buffer 200 m)	n beni (buffer 500 m)
Arenula	7	18	98	516
Cinecittà	0	0	1	14
Cipro	0	1	5	22
Fermi	0	0	0	5
Francia	0	0	0	3
Magna Grecia	0	0	1	30
Villa Ada	0	0	0	14

Arenula, Magna Grecia e Cipro sono i siti nelle cui vicinanze è presente il maggior numero di beni poiché posizionati nella parte più centrale della città.

¹¹ <http://vincoliinrete.beniculturali.it/VincoliInRete/vir/utente/login>

7.2 I dati climatici

Per la caratterizzazione meteo-climatica di Roma durante il periodo di monitoraggio, sono stati raccolti i dati registrati nelle stazioni presenti nella città, situate in via del Collegio Romano¹² e in via Boncompagni¹³ (figura 7.10).

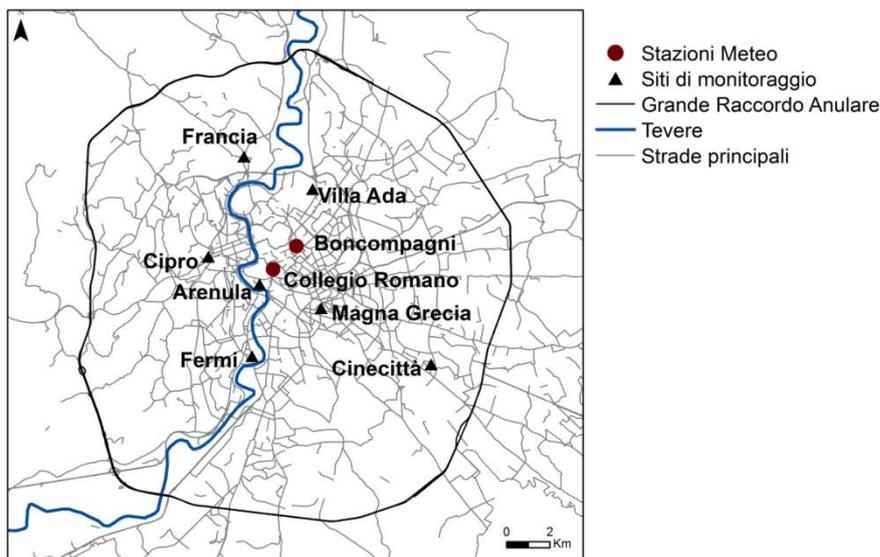


Figura 7.10 - Stazioni meteorologiche (in rosso) presenti a Roma

In particolare sono stati elaborati i dati disponibili relativi alla temperatura media, all'umidità relativa media e alle precipitazioni da marzo 2013 ad aprile 2016.

Nelle tabelle 7.5 – 7.7 sono mostrati i dati dei tre parametri per ciascuna stazione di misura nell'intero periodo di esposizione e le medie dei 4 anni considerati¹⁴.

Tabella 7.5 - Precipitazioni cumulate annue (mm) dal 2013 al 2016

Stazione	Precipitazioni (mm)				
	2013	2014	2015	2016	2013-2016
Collegio Romano	681,8	976,2	656,6	136,0	2450,6
Boncompagni	737,7	999,6	741,3	217,2	2695,8

Tabella 7.6 - Temperatura media annua (°C) dal 2013 al 2016

Stazione	Temperatura (°C)				
	2013	2014	2015	2016	2013-2016
Collegio Romano	19	18	18	14	18
Boncompagni	19	17	17	13	17

Tabella 7.7 - Umidità Relativa media annua (%) dal 2013 al 2016

	Umidità Relativa media (%)				
	2013	2014	2015	2016	2013-2016
Collegio Romano	70	72	68	70	70
Boncompagni	62	66	63	65	64

¹² Fonte dei dati: CRA- CMA, Unità di Ricerca per la climatologia e la meteorologia applicate all'agricoltura: <http://cma.entecra.it/homePage.htm>

¹³ Fonte dei dati: ARPA Lazio

¹⁴ Per il 2013 le medie sono state calcolate da marzo a dicembre, per il 2016 da gennaio a aprile

Nella tabella 7.8 sono riportate le medie minime e massime stagionali (delle due stazioni meteorologiche) della temperatura e dell'umidità relativa registrate nel periodo di misura 2013-2016.

Tabella 7.8 - Medie minime e massime stagionali di temperatura e umidità relativa (2013-2016)

Stagione	Temperatura (°C)		Umidità Relativa (%)	
	min	max	min	max
Inverno	5	18	38	96
Primavera	9	28	35	90
Estate	18	31	35	83
Autunno	2	24	38	94

Nelle figure 7.11-7.13 sono riportati gli andamenti registrati per ogni parametro nelle tre stazioni durante l'intero periodo di esposizione (marzo 2013- aprile 2016).

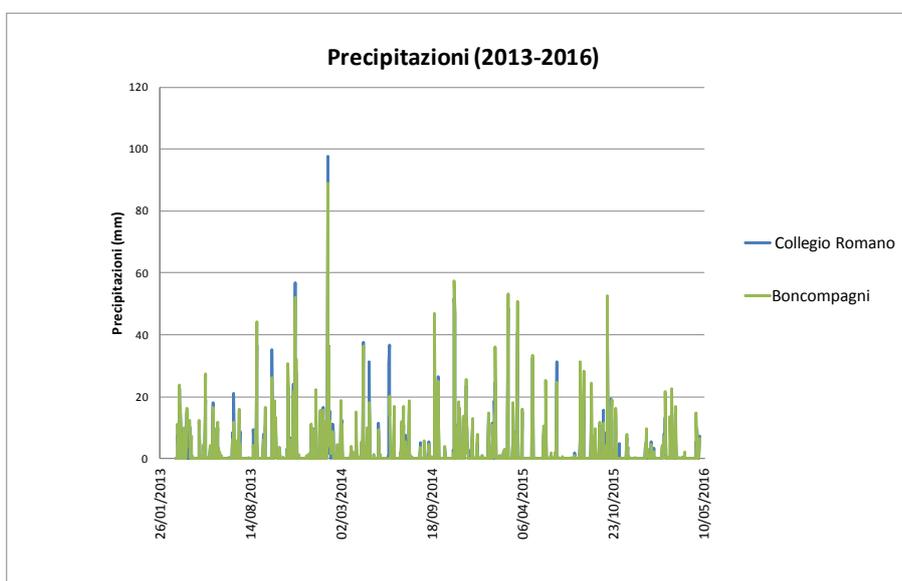


Figura 7.11 - Precipitazioni cumulate (mm) dal 2013 ad aprile 2016

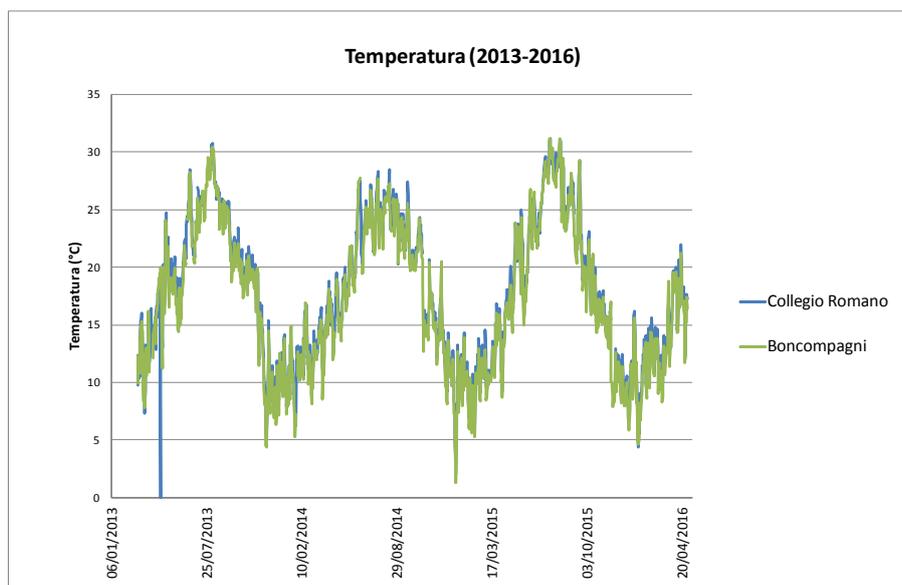


Figura 7.12 - Temperatura media (°C) dal 2013 ad aprile 2016

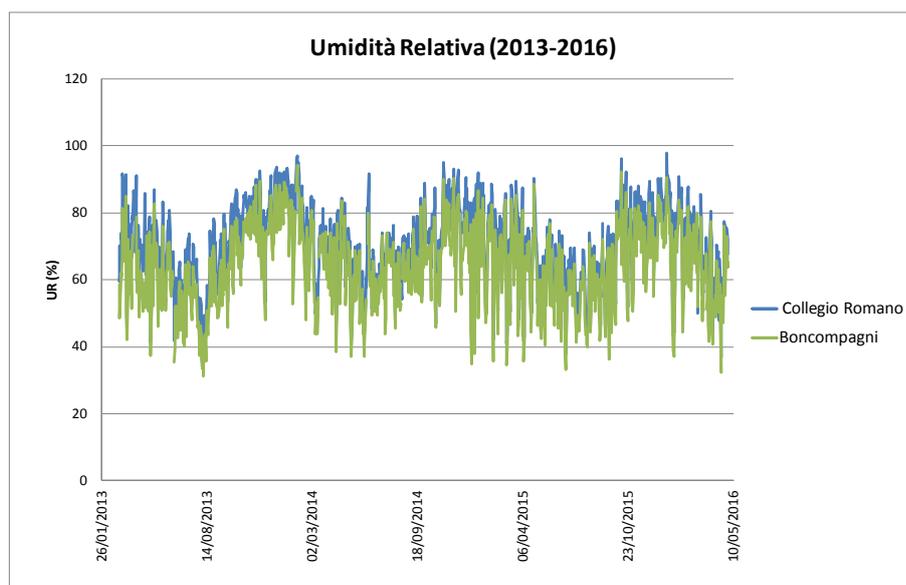


Figura 7.13 - Umidità Relativa media (%) dal 2013 ad aprile 2016

7.3 La qualità dell'aria

In questo paragrafo, per effettuare un'esauritiva caratterizzazione del territorio in cui sono stati collocati i campioni analizzati, sono riportati i dati relativi alle concentrazioni di inquinanti in aria registrati durante la campagna di monitoraggio (marzo 2013 - aprile 2016) nei siti di misura.

Le tabelle 7.9-7.14 riportano le concentrazioni medie degli inquinanti che maggiormente influiscono sui processi di corrosione e di annerimento (SO_2 , NO_2 , O_3 , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ e PM_1) per ciascuno dei 4 anni e per l'intero periodo di esposizione¹⁵.

Tabella 7.9- Concentrazioni medie di biossido di azoto (NO_2) dal 2013 al 2016

Sito	NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Arenula	50	54	45	49	46	46	48
Cinecittà	39	42	35	40	45	41	38
Cipro	47	50	42	46	50	47	45
Francia	64	66	65	61	63	59	63
Fermi	66	67	64	64	69	65	65
Magna Grecia	64	67	64	65	64	62	64
Villa Ada	40	40	30	31	40	40	34

¹⁵ Poiché la campagna di monitoraggio è iniziata a marzo del 2013 e terminata ad aprile 2016, per questi due anni sono state elaborate anche le medie parziali (per il 2013 da marzo a dicembre, per il 2016 da gennaio a aprile).

Tabella 7.10 - Concentrazioni medie di ozono (O_3) dal 2013 al 2016

Sito	O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Arenula	39	35	37	39	34	35	38
Cinecittà	51	46	46	42	37	42	45
Cipro	43	40	41	39	33	33	40
Villa Ada	41	37	44	45	37	40	43

Tabella 7.11- Concentrazioni medie di biossido di zolfo (SO_2) dal 2013 al 2016

Sito	SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Villa Ada	0,2	0,2	0,2	0,5	1,0	0,4	0,4

Tabella 7.12- Concentrazioni medie di PM_{10} dal 2013 al 2016

Sito	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Arenula	26	28	28	29	27	26	28
Cinecittà	29	31	30	35	39	30	31
Cipro	24	26	28	28	28	26	27
Francia	31	33	31	32	31	29	31
Fermi	32	33	31	31	31	29	31
Magna Grecia	27	29	29	31	32	30	30
Villa Ada	22	23	24	26	26	25	24

Tabella 7.13- Concentrazioni medie di $PM_{2,5}$ dal 2013 al 2016

Sito	$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Arenula	15	17	16	17	16	16	16
Cinecittà	17	19	17	22	25	18	19
Cipro	15	16	15	17	15	14	16
Francia	18	20	19	21	18	17	19
Villa Ada	14	16	14	16	15	15	15

Tabella 7.14 - Concentrazioni medie di PM₁ dal 2013 al 2016

Sito	PM ₁ (µg/m ³)						
	2013 (media parziale)	2013	2014	2015	2016 (media parziale)	2016	2013-2016
Villa Ada	9	10	7	6	6	6	8

Le concentrazioni degli inquinanti registrate nelle centraline di traffico mostrano ovviamente valori medi maggiori rispetto alle concentrazioni delle stazioni di fondo. Le concentrazioni medie elaborate nel periodo di monitoraggio considerato, sono state confrontate con i valori limite annui¹⁶, definiti nel Decreto Legislativo n. 155 del 13 Agosto 2010, per la protezione della salute umana, poiché non esistono al momento valori limite specifici per gli effetti dell'inquinamento atmosferico sui materiali da costruzione.

Dai risultati riportati nelle tabelle i valori limite annui di PM₁₀ e PM_{2.5} non sono stati superati in nessuna centralina; il valore limite annuo di NO₂ è stato superato in tutte le centraline fatta eccezione per Villa Ada e per Cinecittà (valore superato solo nel 2016).

Nelle figure 7.14 – 7.19 vengono riportati gli andamenti degli inquinanti di SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5} e PM₁ da marzo 2013 a aprile 2016.

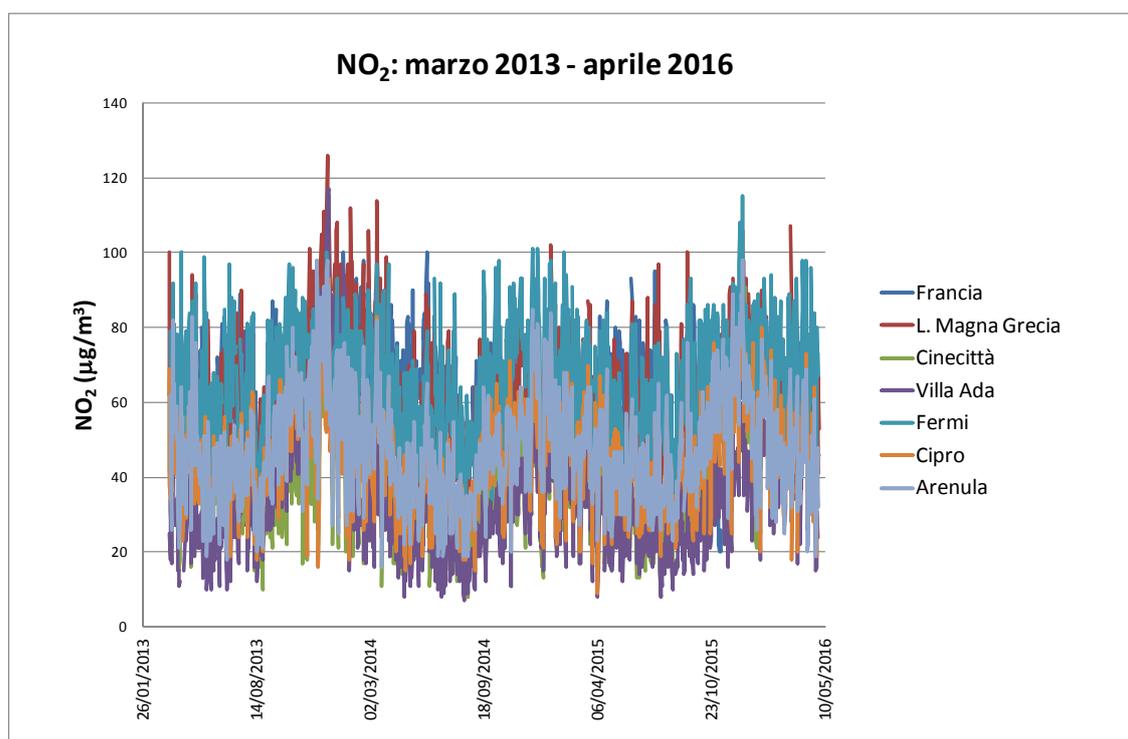


Figura 7.14 - Andamento delle concentrazioni di NO₂ da marzo 2013 ad aprile 2016

¹⁶ Per NO₂, PM₁₀ e PM_{2.5} sono rispettivamente 40 µg/m³, 40 µg/m³ e 25 µg/m³, mentre per l'O₃ non sono indicati valori limite annuali e per SO₂ esiste un livello critico annuo per la protezione degli ecosistemi (20 µg/m³).

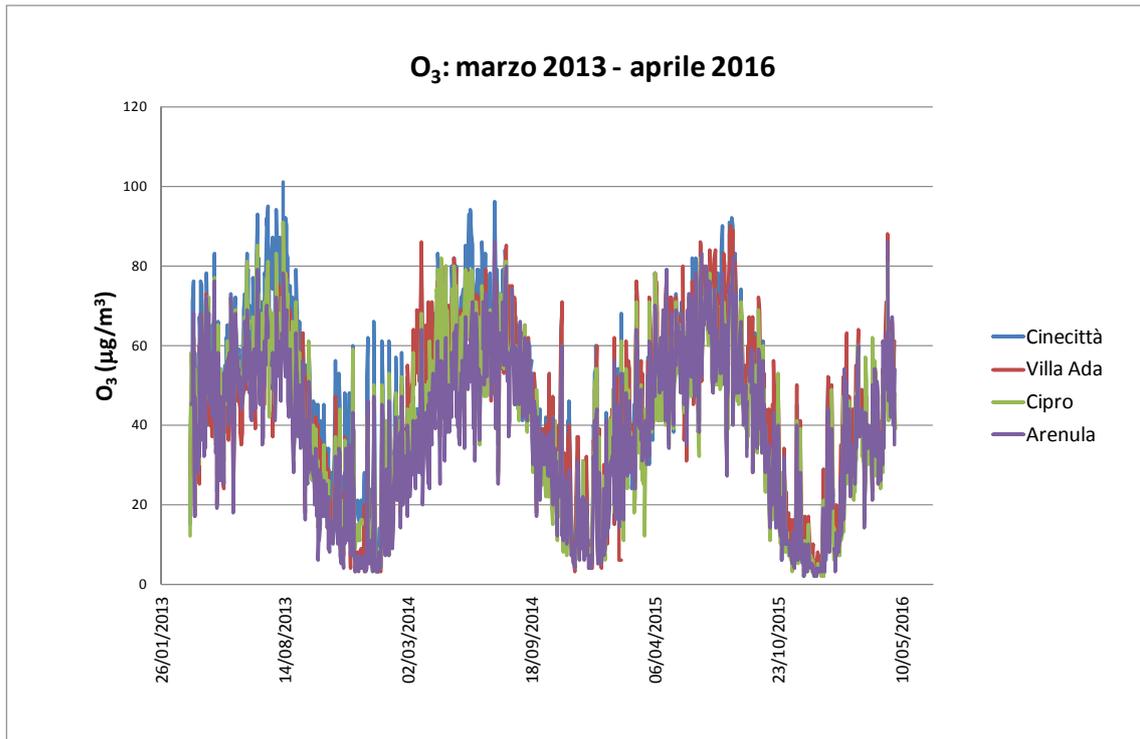


Figura 7.15 - Andamento delle concentrazioni di O₃ da marzo 2013 ad aprile 2016

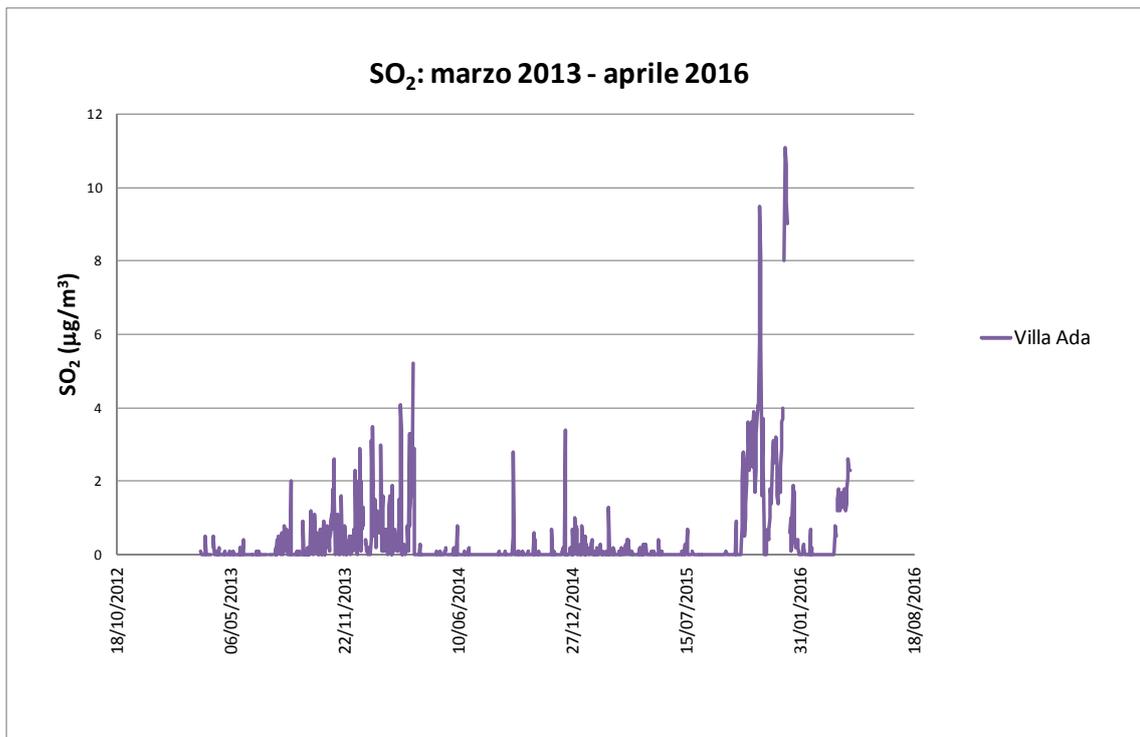


Figura 7.16- Andamento delle concentrazioni di SO₂ da marzo 2013 ad aprile 2016

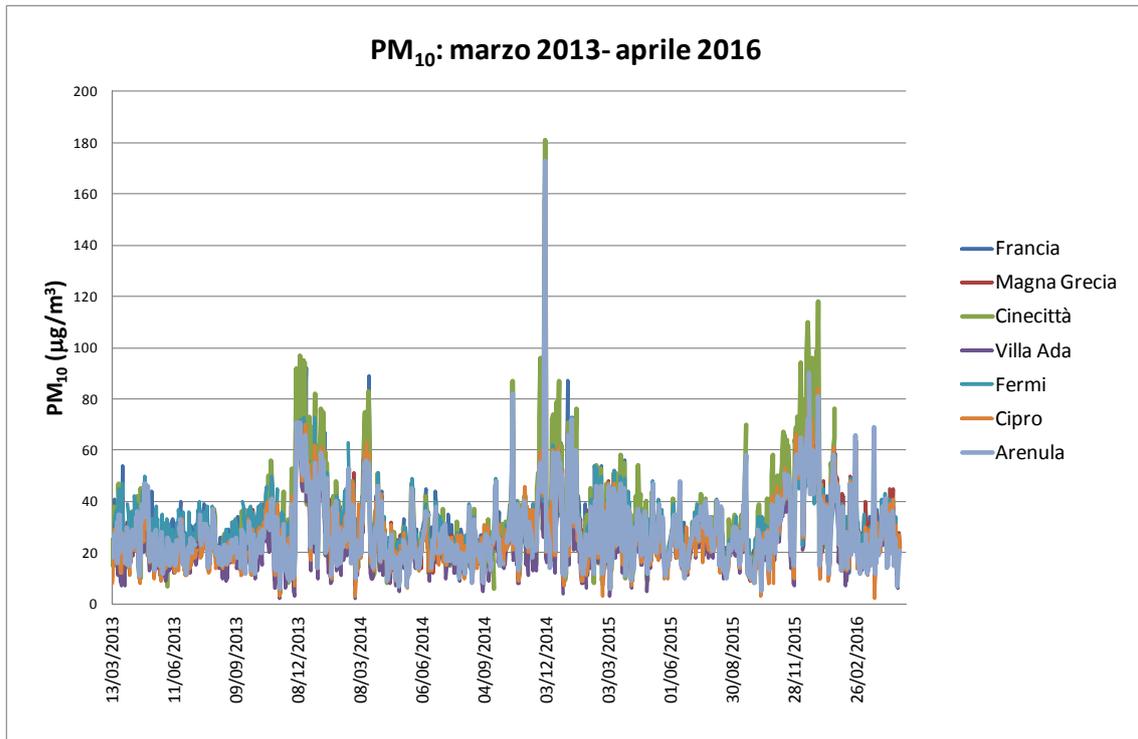


Figura 7.17 - Andamento delle concentrazioni di PM₁₀ da marzo 2013 ad aprile 2016

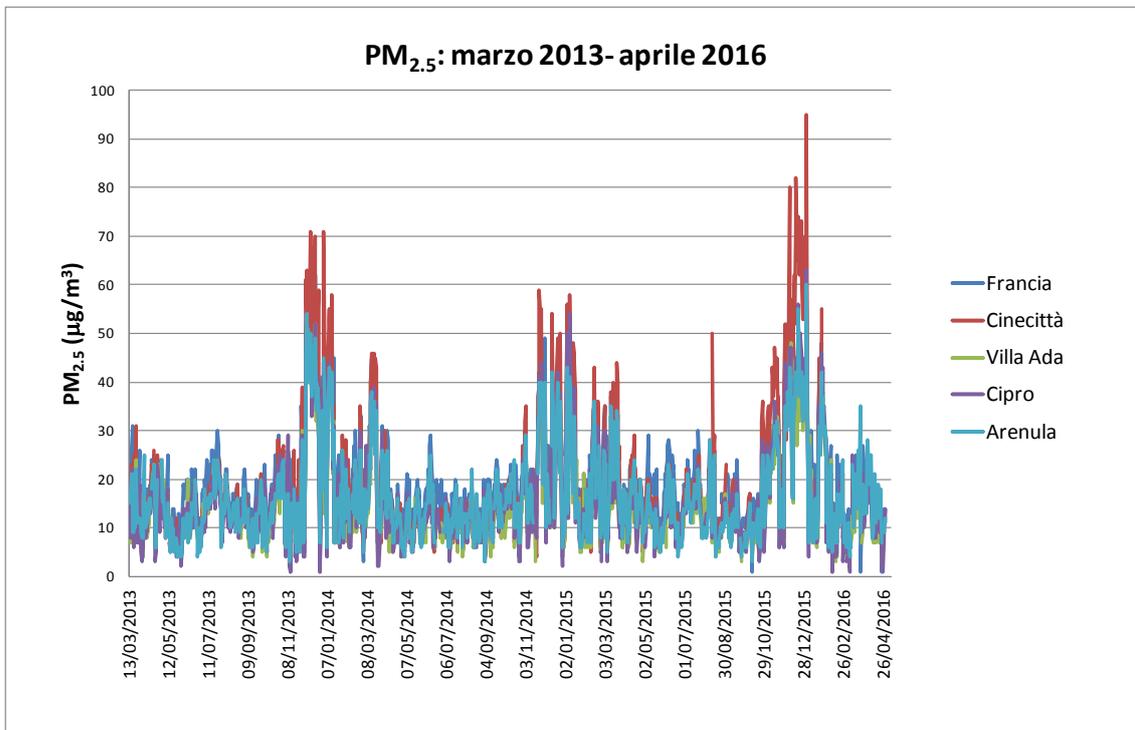


Figura 7.18 - Andamento delle concentrazioni di PM_{2.5} da marzo 2013 ad aprile 2016

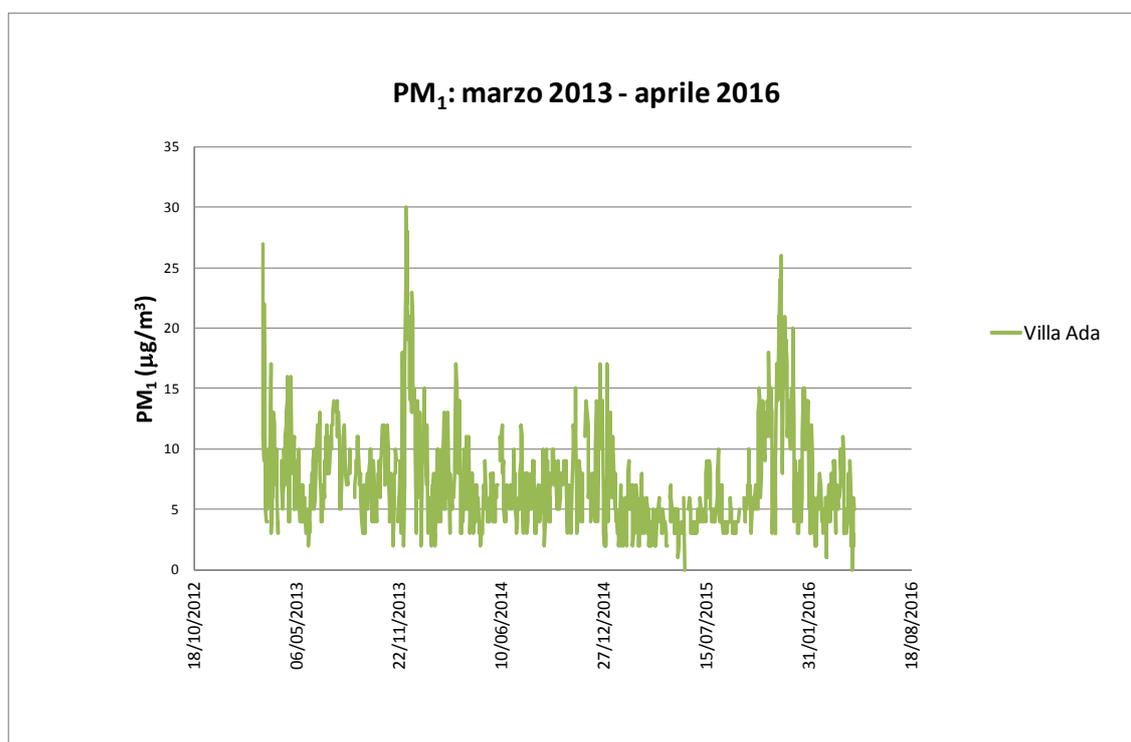


Figura 7.19 - Andamento delle concentrazioni di PM_1 da marzo 2013 ad aprile 2016

8. I RISULTATI

Nei paragrafi seguenti sono riportati i risultati delle elaborazioni ottenute per ciascuno dei materiali considerati.

8.1 Il marmo

Sui campioni di marmo sono state eseguite indagini finalizzate: 1) allo studio della recessione superficiale, attraverso misure di differenze di peso; 2) alla valutazione dell'annerimento mediante misure colorimetriche; 3) alla caratterizzazione del particolato depositatosi con analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS) e allo stereomicroscopio.

8.1.1 La recessione superficiale

Le misure per la quantificazione della variazione in peso sono state eseguite sui provini non protetti dalla pioggia (indicati con s) dopo uno (2014) e due anni (2015) dall'inizio dell'esposizione.

Nella tabella 8.1 è riportata la recessione superficiale ottenuta, a partire dalla variazione in peso misurata, applicando la formula (12)¹⁷ (Tzanis et al., 2011):

$$R(\mu\text{m}) = (W_1 - W_0) / (A \times \rho) \quad (12)$$

Tabella 8.1 - Recessione superficiale dei campioni dopo uno e due anni di esposizione

Sito	2014	2015
	R (µm)	R (µm)
Francia (s)	4,0	6,1
Magna Grecia (s)	3,1	4,7

¹⁷ $R(\mu\text{m}) = (W_1 - W_0) / (A \times \rho)$

R = recessione superficiale espressa in µm

W_1, W_0 rispettivamente i pesi dopo l'esposizione (uno e due anni) e il peso prima dell'esposizione

A = superficie totale del campione

ρ = densità del materiale considerato

La recessione superficiale dopo un anno di esposizione (marzo 2013- marzo 2014) è stata confrontata (tabella 8.2) con il dato ottenuto applicando la formula ricavata dal progetto Multiassess (relazione 2).

Tabella 8.2 - Confronto tra la recessione superficiale sperimentale e quella ottenuta applicando la funzione dose-risposta Multiassess

	R sperimentale ($\mu\text{m}/\text{anno}$)	R-Multiassess ($\mu\text{m}/\text{anno}$)
Francia (s)	4,0	5,4
Magna Grecia (s)	3,1	5,3

Il valore teorico di recessione superficiale, calcolato con la funzione dose-risposta, risulta in entrambi i casi superiore al dato sperimentale.

Considerando che la velocità tollerabile di corrosione per il materiale lapideo indicata nel WGE 2009 al 2020 e al 2050 è rispettivamente pari a 8,0 $\mu\text{m}/\text{anno}$ e 6,4 $\mu\text{m}/\text{anno}$ (tabella 2.1), dopo il primo anno di esposizione il danno stimato per i siti di Francia e Magna Grecia risulta essere al di sotto del valore accettabile.

8.1.2. L'annerimento

Le analisi sono state realizzate, in ogni sito periodicamente per 3 anni, sui campioni di marmo di dimensioni di 13 x 13 x 1 cm posti verticalmente e coperti dalla pioggia battente; nei siti di Francia e Magna Grecia sono stati monitorati anche i campioni esposti alla pioggia. Le misure dei parametri colorimetrici sono state eseguite, ogni due mesi, su 9 aree di ciascun campione esposto per ogni sito.

L'obiettivo dello studio è di determinare una possibile relazione tra il fenomeno di annerimento (misurato come variazione della luminosità, L^*) e le concentrazioni di particolato atmosferico registrate dalle centraline nel tempo.

La tabella 8.3 riporta i ΔL^* , Δa^* , Δb^* ¹⁸ elaborati per tutti i provini e le concentrazioni medie di PM_{10} e $PM_{2.5}$ (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) nel periodo considerato (marzo 2013 – aprile 2016) e il tempo di esposizione (in giorni).

I dati raccolti vanno da marzo 2013 ad aprile 2016. Per Francia e Magna Grecia sono riportati i risultati ottenuti sia sui provini coperti (c) che su quelli scoperti (s)¹⁹.

Tabella 8.3 - Marmo: ΔL^* , Δa^* e Δb^* , concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di PM_{10} e $PM_{2.5}$ misurate durante periodo di esposizione, il tempo di esposizione t (giorni).

***Le differenze ΔL^* , Δa^* e Δb^* sono significative per $p=0,01$ eccetto quelle evidenziate con il doppio asterisco*

SITO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	PM_{10}	$PM_{2.5}$	t (giorni)
Arenula	-2,58	0,20	0,75	28	16	1141
Cinecittà	-3,52	0,29	0,50	31	19	1049
Francia (c)	-2,18	0,18	0,41	31	19	1050
Francia (s)	1,69**	0,36	1,34	31	19	1050
Fermi	-3,28	0,27	0,91	31	-	1141
Magna Grecia (c)	-2,09	0,21	0,35	30	-	1144
Magna Grecia (s)	0,46**	0,16	0,38	30	-	1144
Villa Ada	0,92**	0,13	-0,19**	24	15	1141

I dati riportati in tabella evidenziano una bassa variazione di Luminosità (spostamento dal bianco al nero).

¹⁸ I risultati presentati sono le medie delle misure effettuate sui 9 punti.

¹⁹ I dati del sito Cipro non sono riportati poiché il monitoraggio è durato soltanto 10 mesi a causa del furto dei provini di marmo posizionati sull'espositore.

Tra i provini coperti, il ΔL^* più elevato è stato ottenuto nel sito Cinecittà ($\Delta L^* = 3,52$). Il $\Delta a^* > 0$ per tutti i provini indica un leggero spostamento del colore verso il rosso. Il $\Delta b^* > 0$ per tutti i provini (eccetto per Villa Ada) indica uno spostamento del colore verso il giallo.

La tabella 8.4 riporta la differenza di colore ΔE_{ab}^* calcolata per ciascun sito.

Tabella 8.4 - Marmo: differenza di colore ΔE_{ab}^*

SITO	ΔE_{ab}^*
Arenula	2,70
Cinecittà	3,57
Fermi	3,42
Francia (c)	2,22
Francia (s)	2,19
Magna Grecia (c)	2,13
Magna Grecia (s)	0,62
Villa Ada	0,95

Le differenze di colore più alte sono state stimate per Fermi e Cinecittà.

Considerando il modello di Lanting, attraverso le misure di L^* , per i campioni per i quali è stato registrato un decremento di luminosità, è stato possibile stimare l'area coperta (AC) applicando la formula 11 e la corrispondente EAC (formula 9).

La tabella 8.5 riporta i valori di EAC stimati per ciascun sito.

Tabella 8.5 - Marmo: percentuale di area coperta effettiva (EAC)

SITO	EAC (%)
Arenula	5
Cinecittà	7
Fermi	7
Francia (c)	4
Magna Grecia (c)	4

Dopo un periodo di esposizione di 3 anni, EAC è $\geq 5\%$ a Arenula, Fermi e Cinecittà quindi superiore al valore che causerebbe secondo la definizione di Lanting (Grossi et al., 2003; Urosevic et al., 2012) le proteste della cittadinanza.

I valori di luminosità ottenuti durante i tre anni di monitoraggio sono stati correlati con le concentrazioni di particolato nel tempo.

Nei grafici seguenti (fig. 8.1- 8.6) sono riportati gli andamenti della Luminosità in funzione del prodotto $PM_{10} \times t$ dei provini protetti da pioggia battente in ciascun sito.

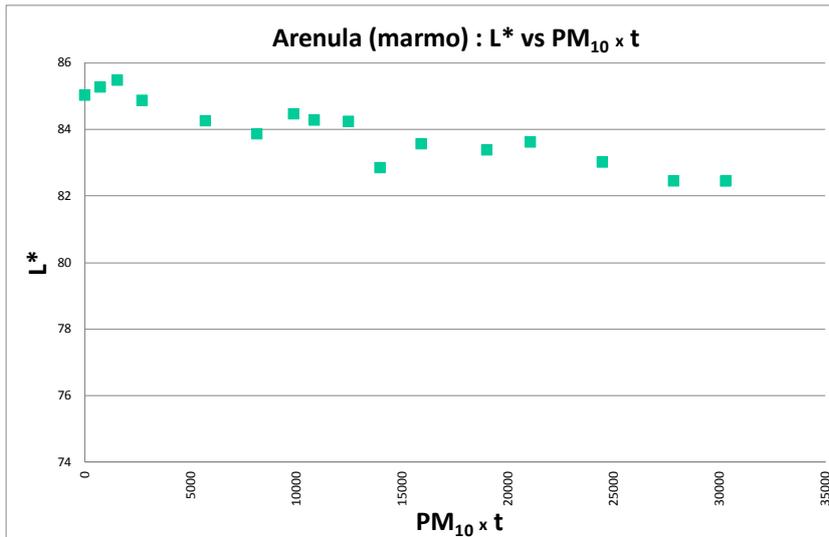


Figura 8.1 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ ad Arenula

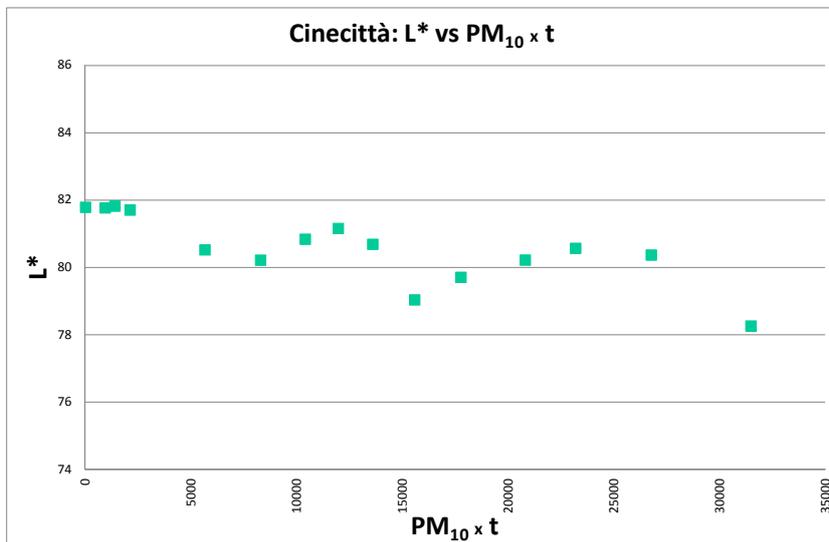


Figura 8.2 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Cinecittà

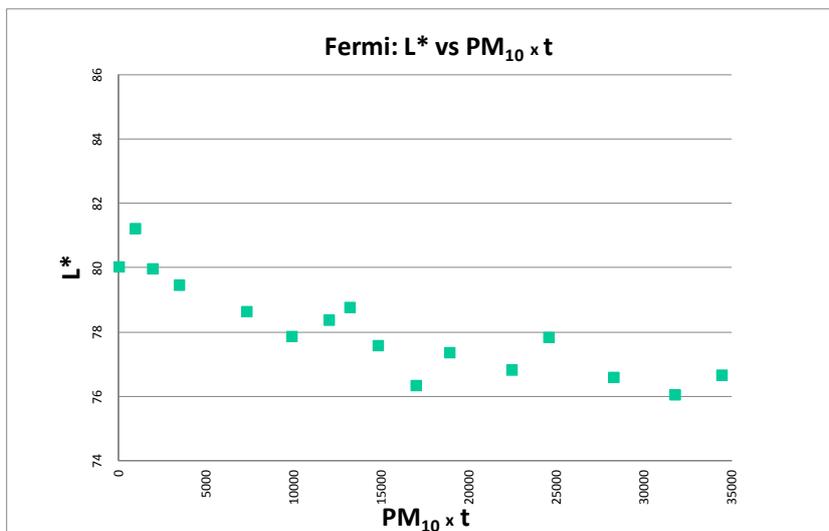


Figura 8.3 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Fermi

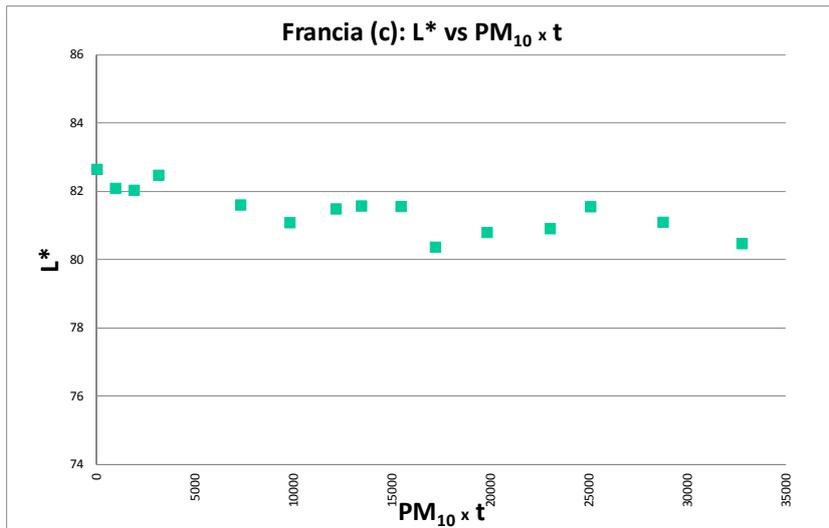


Figura 8.4 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Francia (c)

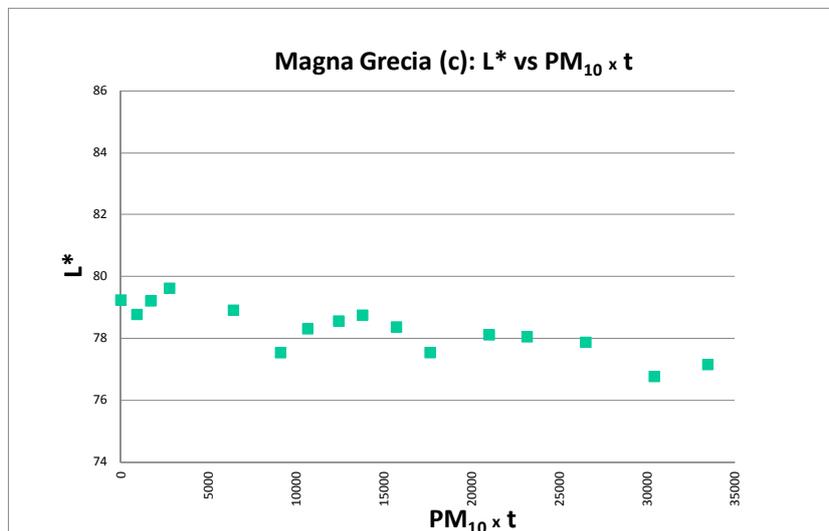


Figura 8.5 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Magna Grecia (c)

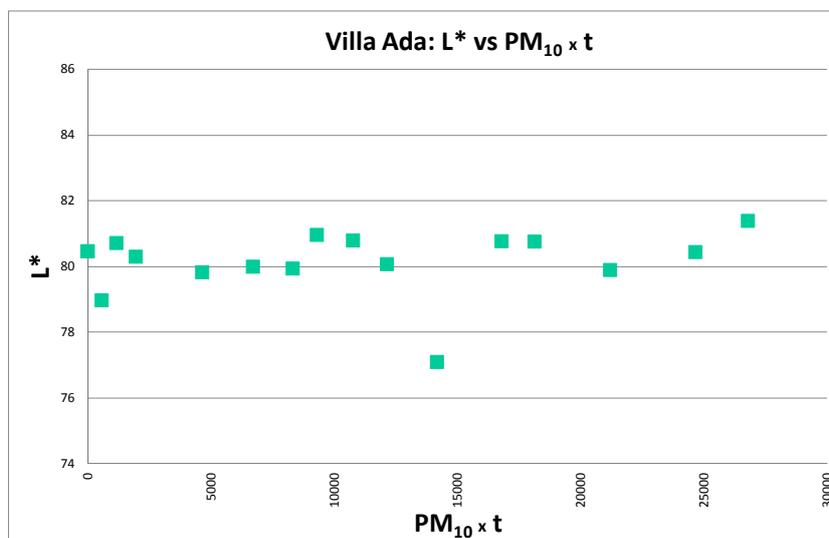


Figura 8.6 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Villa Ada

Nelle figure 8.7-8.8 sono riportati gli andamenti della luminosità in funzione del prodotto $PM_{10} \times t$, dei provini non protetti da pioggia battente nei siti Francia e Magna Grecia in cui si registra per entrambi un aumento di luminosità più evidente per i campioni di Francia²⁰.

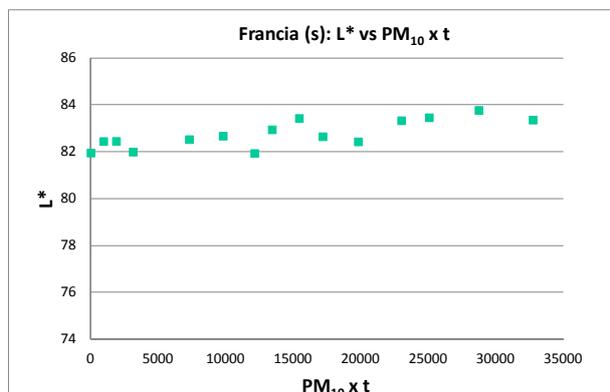


Figura 8.7 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Francia (s)

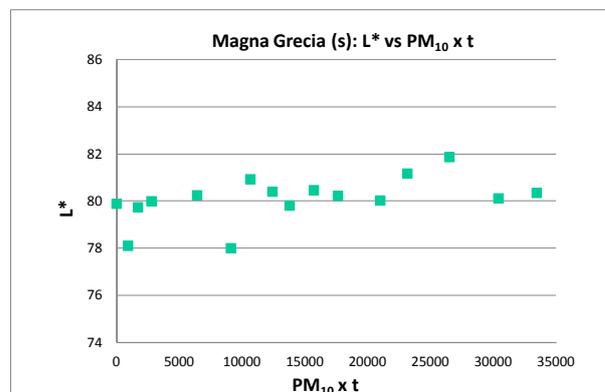


Figura 8.8 - Marmo: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ a Magna Grecia (s)

L'andamento di L^* nel caso dei campioni scoperti non presenta alcuna correlazione con la concentrazione di particolato per il tempo.

Il trend della luminosità è stato analizzato anche in funzione del prodotto $PM_{2.5} \times t$; gli andamenti non si differenziano significativamente da quelli ottenuti correlando L^* con $PM_{10} \times t$ quindi in questo lavoro sono stati riportati i risultati relativi alla correlazione con PM_{10} che viene misurato, diversamente dal $PM_{2.5}$ (non registrato nelle centraline di Fermi e Magna Grecia), in tutti i siti. La correlazione tra L^* e le concentrazioni di particolato nel tempo ha permesso di studiare il tipo di andamento della luminosità registrata nei tre anni di misura. Analizzando i dati sperimentali, il modello esponenziale base (Watt et al. 2009) è risultato quello più idoneo per descrivere la correlazione tra L^* e le concentrazioni di particolato per il tempo.

Dai risultati ottenuti, la relazione che definisce l'annerimento dei provini di marmo esposti in posizione verticale, risulta essere:

$$\Delta L^* = L_0^* (1 - \exp -\lambda C_{PM10} t) \quad (13)$$

Nella tabella 8.6 sono riportati i coefficienti di determinazione R^2 calcolati per ciascun sito considerando le concentrazioni di PM_{10} .

Tabella 8.6 - Marmo: coefficiente di determinazione della correlazione tra L^* e $PM_{10} \times t$

SITO	R^2
Arenula	0,85
Cinecittà	0,62
C. Francia (c)	0,62
Fermi	0,78
Magna Grecia (c)	0,70
Villa Ada	0,03

La relazione tra la luminosità e la concentrazione di PM_{10} risulta buona in tutti i siti eccetto Villa Ada. I valori del coefficiente λ (in $m^3 / \mu g$ giorno) che correla l'annerimento con le concentrazioni di PM_{10} nel tempo sono stati stimati per ciascun sito e riportati nella tabella 8.7.

²⁰ L'aumento di L^* nei campioni scoperti potrebbe essere attribuito alla formazione di efflorescenze di solfato di calcio (Pio et al, 1998).

Tabella 8.7 - Costante di annerimento λ ($m^3/\mu g$ giorno) per il marmo

SITO	λ
Arenula	1×10^{-6}
Cinecittà	1×10^{-6}
Fermi	2×10^{-6}
Francia	1×10^{-6}
Magna Grecia	1×10^{-6}
Villa Ada	$0,3 \times 10^{-6}$

L'intervallo di λ va da 1×10^{-6} a $2 \times 10^{-6} m^3/\mu g$ giorno, escludendo il valore di Villa Ada (in cui la correlazione tra L^* e $PM_{10} \times t$ non è risultata significativa).

I risultati ottenuti in questo lavoro possono essere confrontati con quelli ricavati dalla sperimentazione condotta da Kobus e Yates (2014) sui provini di Portland, esposti in posizione verticale a Cracovia, in cui il coefficiente di annerimento è risultato pari a $3 \times 10^{-6} m^3/\mu g$ giorno. Il dato di Fermi è comparabile con quello definito per Cracovia anche se è necessario sottolineare che si stanno confrontando due materiali con caratteristiche chimico-fisiche differenti.

Dal valore ottenuto per il coefficiente di annerimento è possibile risalire, in prima approssimazione, al tempo (espresso in anni) necessario per un intervento di manutenzione sul marmo esposto applicando la funzione dose-risposta (13).

Considerando infatti: a) una diminuzione della luminosità del 35%, (decremento di L^* che comporterebbe azioni di pulitura della superficie secondo Kobus et Yates), b) la velocità di annerimento più alta rilevata in questo studio (quella di Fermi pari a $2 \times 10^{-6} m^3/\mu g$ giorno), c) una concentrazione media di PM_{10} pari a $40 \mu g/m^3$ (il limite annuo stabilito per la protezione della salute umana), il tempo stimato per l'intervento di pulitura del marmo in posizione verticale (una facciata per esempio) è di circa 15 anni.

I risultati finora riportati sono riferiti all'annerimento di una superficie calcarea esposta in posizione verticale. In questo lavoro sono state eseguite misure colorimetriche anche nella parte superiore dei provini prima e dopo l'esposizione per definire le variazioni ΔL^* , Δa^* e Δb^* e ΔE^*_{ab} del campione nella posizione orizzontale (tabella 8.8) e confrontarli con i dati ottenuti per i provini verticali.

Tabella 8.8 - Marmo: ΔL^* , Δa^* e Δb^* e ΔE^*_{ab} dei campioni in posizione orizzontale. * Non è stato possibile eseguire la misura sul provino di Francia al termine della sperimentazione a causa della caduta del provino stesso dall'espositore

SITO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}
Arenula	-30,87	2,82	8,27	32,08
Cinecittà	-24,22	2,37	6,53	25,19
Fermi	-41,74	2,26	5,83	42,21
Francia c*	-	-	-	-
Francia s	-8,41	0,93	1,58	8,61
Magna Grecia c	-41,93	2,40	6,57	42,51
Magna Grecia s	-8,55	1,25	2,70	9,06
Villa Ada	-10,41	0,57	1,53	10,54

Le evidenti variazioni colorimetriche riportate in tabella 25 ottenute nei 3 anni di esposizione, sono attribuibili al fatto che la velocità di annerimento di un materiale posizionato orizzontalmente è superiore alla velocità di annerimento di una superficie in posizione verticale (Brimblecombe and Grossi, 2004).

I ΔL^* più significativi sono quelli registrati a Fermi e a Magna Grecia.

La diminuzione di luminosità nella parte orizzontale dei provini è stata rilevata anche sui campioni scoperti.

In tutti i siti, le variazioni cromatiche ($\Delta a^* > 0$ e $\Delta b^* > 0$) indicano uno spostamento del colore verso il rosso e verso il giallo.

8.1.3 Le analisi al SEM e allo stereomicroscopio

Sui campioni di 2,5 x 2,5 x 0,8 cm sono state eseguite analisi al SEM-EDS per lo studio del particolato depositato durante il periodo di esposizione.

Le analisi sono state realizzate anche su un campione di riferimento per determinare gli elementi presenti sul materiale non esposto (tabella 8.9).

Tabella 8.9 - Marmo: Analisi qualitativa al SEM degli elementi rilevati sui campioni

CAMPIONE	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Riferimento	x		x	x	x		x		x	x					x		
Arenula	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x			x	x		
Cinecittà	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x
C. Francia c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x
C. Francia s	x		x	x	x	x	x		x	x			x	x	x	x	x
Fermi	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x
Magna Grecia c	x		x	x	x		x	x		x					x		
Magna Grecia s	x		x	x	x		x	x		x					x		x
Villa Ada	x			x	x		x	x	x	x					x		

Dall'analisi qualitativa, nel campione di riferimento, oltre al calcio e al carbonio (che indicano la presenza di carbonato di calcio), sono stati rilevati anche elementi quali il magnesio, il potassio, il silicio, l'alluminio, lo zolfo e il ferro attribuibili ad altri minerali presenti in minore quantità all'interno del substrato originale.

Oltre alle sostanze presenti sul materiale tal quale, dopo l'esposizione sono stati individuati sui campioni esposti anche i seguenti elementi: il sodio, **Na**, (presso Arenula, Cinecittà, Francia e Fermi), il fosforo **P** (nei siti Cinecittà, Francia e Fermi), il cloro **Cl** (in tutti i siti), il titanio **Ti** (Arenula, Cinecittà, Fermi), il vanadio **V** (Cinecittà), il cromo **Cr** (Francia), il manganese **Mn** (Arenula, Cinecittà, Francia e Fermi), il rame **Cu** (Francia e Fermi) e lo zinco **Zn** (Cinecittà, Francia, Fermi e Magna Grecia).

Gli elementi rilevati sui provini dopo l'esposizione possono essere associati a differenti sorgenti emmissive di inquinanti.

Il sodio, il cloro, il magnesio e il potassio sono generalmente di provenienza marina; l'alluminio, il ferro, il titanio, il calcio e il silicio sono solitamente attribuibili alla componente crostale; lo zolfo, il manganese e il cromo alla combustione di carburanti; il vanadio, il rame, lo zinco e il piombo possono essere associati all'usura e lacerazione dei materiali di rivestimento dei freni degli pneumatici e alla combustione di combustibili fossili (Otzga et al., 2013;); il fosforo generalmente è attribuibile al biodegrado.

Le analisi allo stereomicroscopio sui provini in posizione verticale mostrano come atteso, una distribuzione non omogenea delle particelle (figure 8.9a, 8.9b), diversamente da quanto rilevato sulle superfici orizzontali che appaiono uniformemente coperte dal deposito (figure 8.9c, 8.9d). Nelle superfici orizzontali è inoltre evidente una presenza maggiore della componente crostale rispetto a quella carboniosa che, seppure in poche aree, è più rilevabile nei campioni verticali.

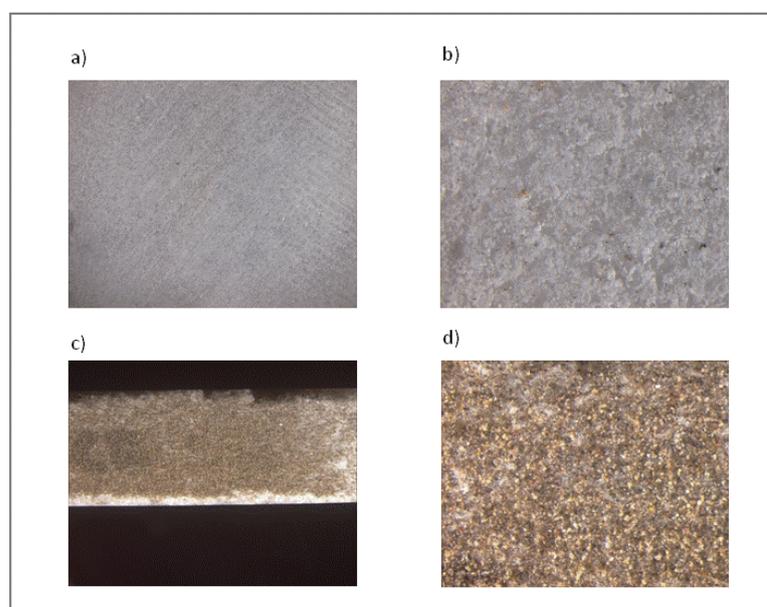


Figura 8.9 - Analisi allo stereomicroscopio del campione coperto di Francica: a) superficie verticale ingrandimento 7x; b) superficie verticale ingrandimento 40x; c) superficie orizzontale ingrandimento 7x; d) superficie orizzontale ingrandimento

8.2 Il vetro

Per il vetro sono state eseguite indagini per lo studio dell'annerimento mediante misure periodiche colorimetriche in situ. I risultati riportati sono quelli ottenuti in modalità SCI.

8.2.1 L'annerimento

Nel presente studio sono state eseguite misure periodiche (ogni 4 mesi) con lo spettrofotocolorimetro Minolta posizionando, dietro i campioni di vetro, un cartoncino bianco e analizzando pertanto le variazioni dei parametri colorimetrici dei provini causate dalla deposizione di particolato atmosferico.

Le analisi sono state realizzate per 3 anni sui campioni di dimensioni di 7,5 x 2,5 x 0,1 cm posti verticalmente e coperti dalla pioggia battente. Le misure sono state eseguite su 9 aree dei campioni esposti per ogni sito; i dati raccolti riguardano il periodo marzo 2013 - aprile 2016.

Nei siti Francia e Magna Grecia sono stati posizionati anche campioni non coperti esposti alla pioggia. La tabella 8.10 riporta le variazioni dei parametri colorimetrici ΔL^* , Δa^* , Δb^{*21} , le concentrazioni medie di PM_{10} e $PM_{2.5}$ registrate nel periodo di esposizione dei campioni, e il tempo (in giorni) di monitoraggio.

Tabella 8.10 - Vetro: ΔL^* , Δa^* e Δb^* , concentrazioni medie ($\mu g/m^3$) di PM_{10} e $PM_{2.5}$ misurate durante periodo di esposizione, il tempo di esposizione t (giorni). Le differenze ΔL^* , Δa^* e Δb^* sono significative per $p = 0,01$

SITO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	PM_{10}	$PM_{2.5}$	t
Arenula	-4,83	0,13	3,08	28	16	1141
Cinecittà	-6,32	0,35	3,11	31	19	1049
Cipro	-5,96	0,15	3,63	27	16	1144
Fermi	-16,16	0,40	5,97	31	-	1141
Francia_c	-14,70	0,40	5,48	31	19	1050
Francia_s	-3,92	0,09	3,38	31	19	1050
Magna Grecia_c	-7,10	0,16	4,04	30	-	1144
Magna Grecia_s	-4,72	0,17	4,12	30	-	1144
Villa Ada	-10,98	0,34	5,59	24	15	1141

²¹ I risultati presentati sono le medie delle misure effettuate sui 9 punti

Diversamente dai provini di marmo, il ΔL^* misurato evidenzia come in tre anni i campioni esposti e protetti abbiano subito un evidente annerimento in ciascun sito. I provini che presentano un maggiore annerimento sono quelli di Francia e Fermi. Il Δa^* è di poco maggiore di zero per tutti i provini ad indicare un leggero spostamento verso il rosso. Il Δb è > 0 per tutti i provini ad indicare un più evidente spostamento del colore iniziale verso il giallo.

Nella tabella 8.11 è riportata la variazione di colore ΔE_{ab}^* stimata per i provini di vetro.

Tabella 8.11 - Vetro: differenza di colore ΔE_{ab}^*

SITO	ΔE_{ab}^*
Arenula	5,73
Cinecittà	7,05
Cipro	6,98
Fermi	17,23
Francia_c	15,69
Francia_s	5,18
Magna Grecia_c	8,17
Magna Grecia_s	6,26
Villa Ada	12,33

Le differenze di colore ΔE_{ab}^* tra prima e dopo l'esposizione sono evidenti in tutti i siti.

La differente risposta dei due materiali analizzati (marmo e vetro) è probabilmente dovuta alle loro differenti caratteristiche superficiali.

Nel marmo la variazione di luminosità è stata meno evidente e l'annerimento del materiale non è risultato omogeneo (come evidenziato dalle analisi allo stereomicroscopio). Questo fenomeno, come riportato in letteratura da Watt et al. (2008), è probabilmente dovuto al fatto che su una superficie rugosa, come il marmo, l'azione del vento può causare una distribuzione del materiale depositato e accumulato più disomogenea rispetto a quella che si avrebbe su una superficie liscia come il vetro.

I valori di L^* ottenuti sperimentalmente sono stati correlati con le concentrazioni di particolato nel tempo in ciascun sito.

Nelle figure 8.10- 8.18 sono riportati gli andamenti della Luminosità in funzione del prodotto $PM_{10} \times t$ dei provini protetti da pioggia battente.

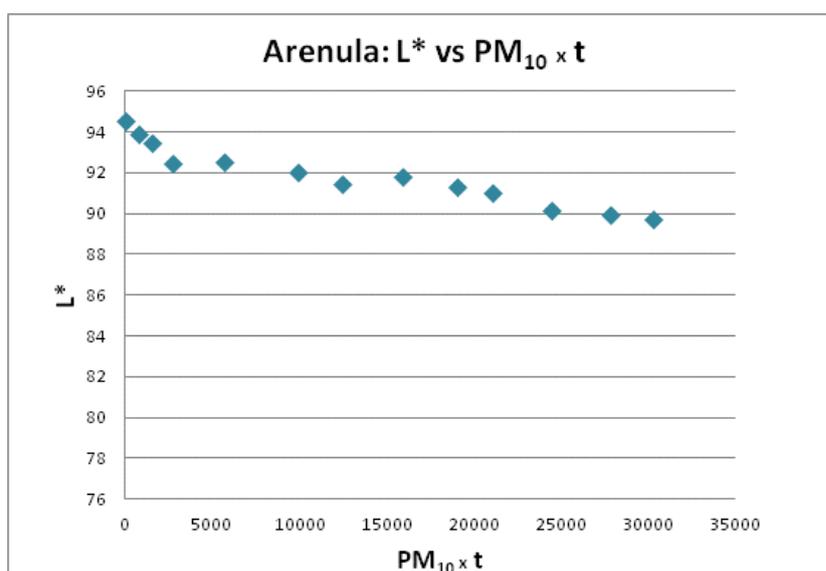


Figura 8.10 - Vetro: Andamento di L^* vs $PM_{10} \times t$ ad Arenula

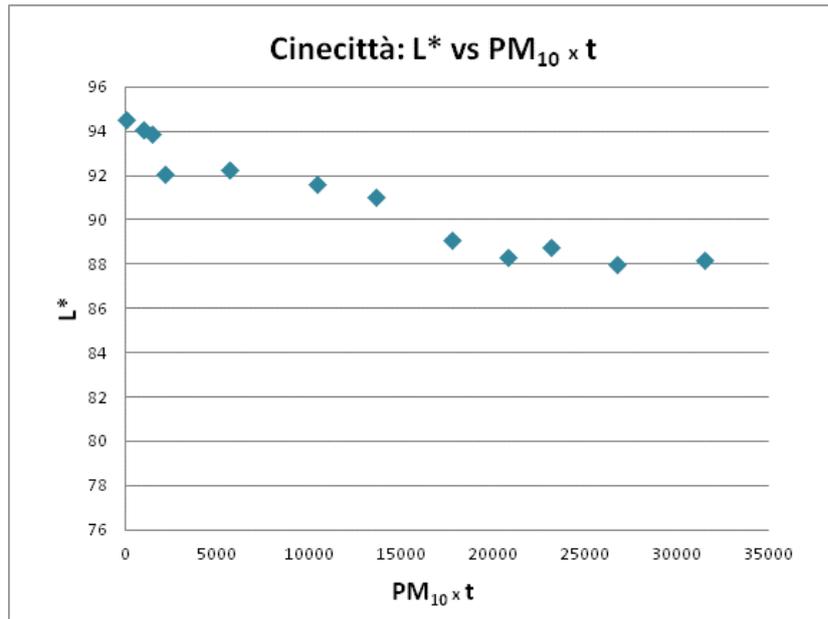


Figura 8.11 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Cinecittà

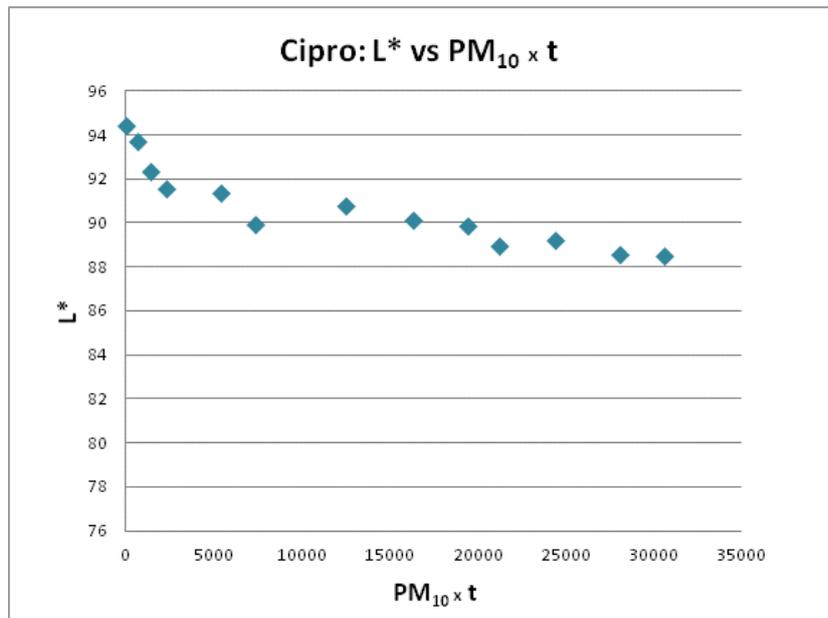


Figura 8.12 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Cipro

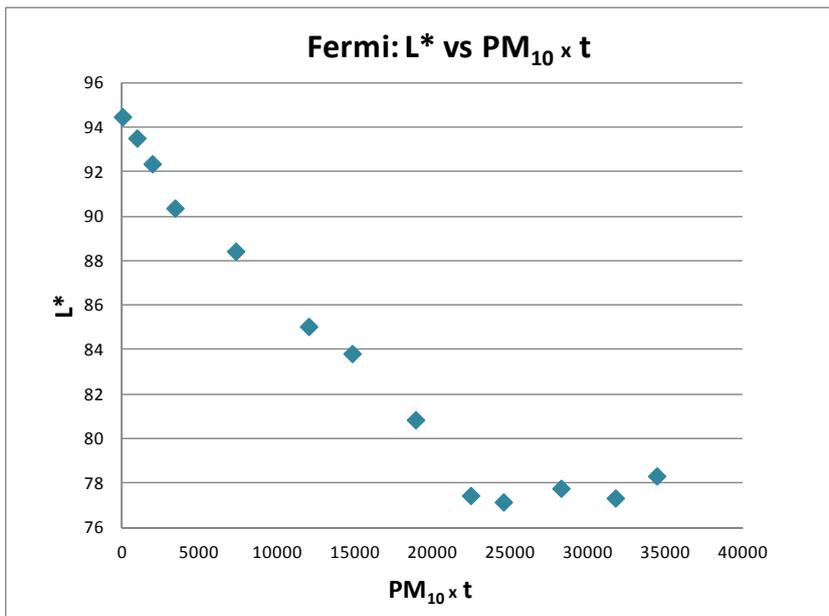


Figura 8.13 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Fermi

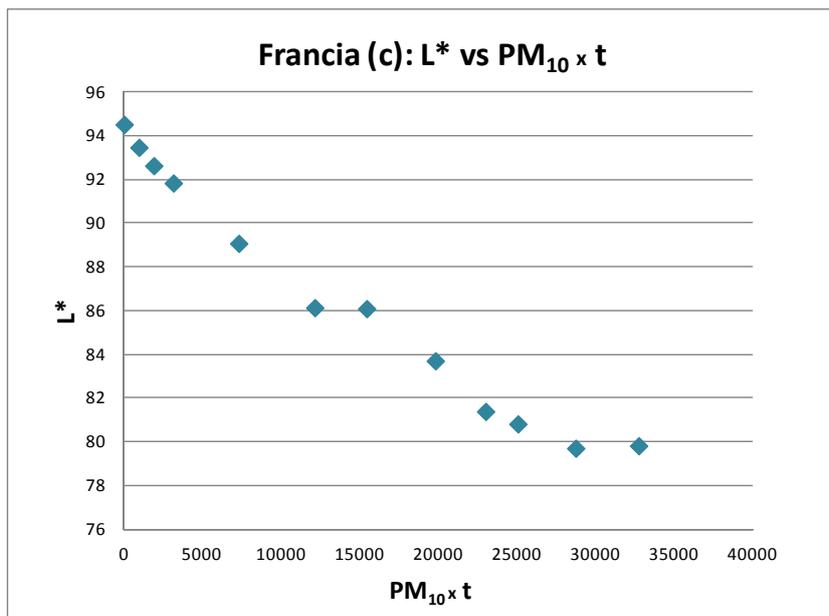


Figura 8.14 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Francia (c)

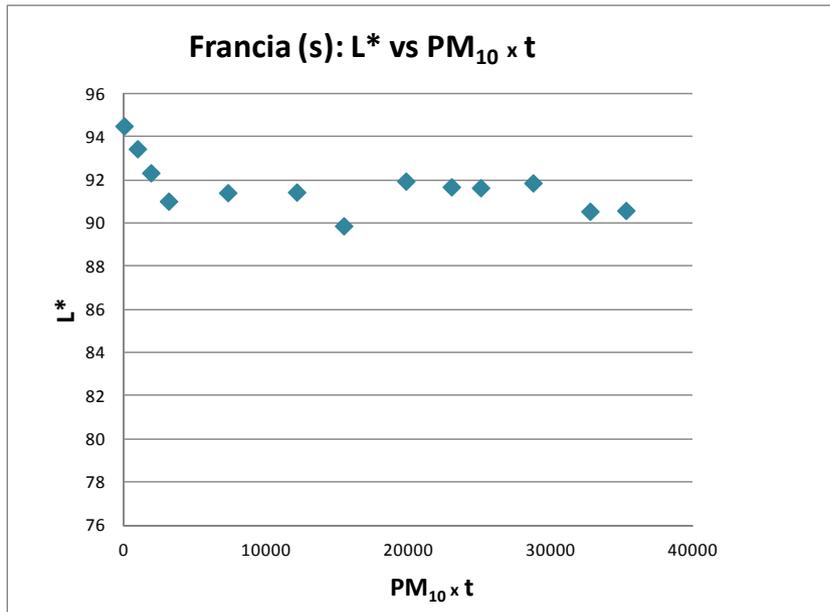


Figura 8.15 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Francia (s)

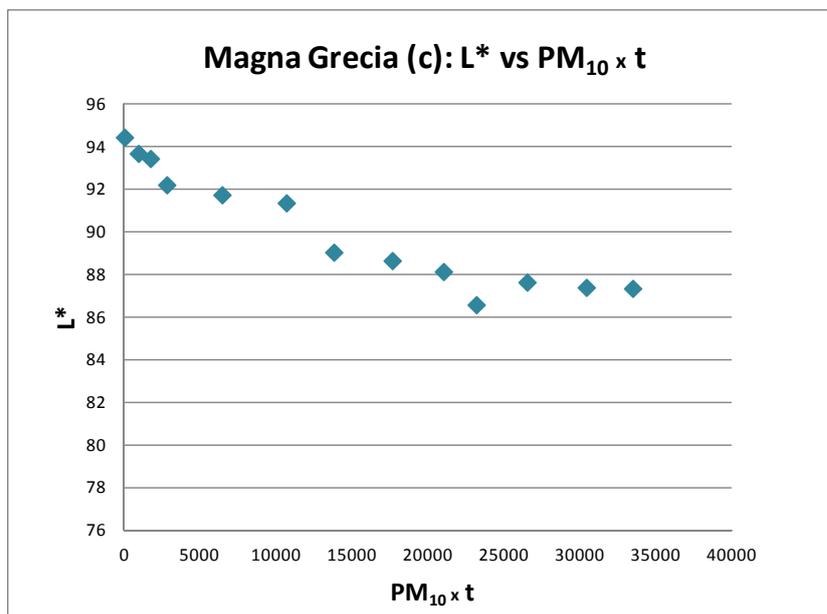


Figura 8.16 - Vetro: Andamento di L* vs PM₁₀ x t a Magna Grecia (c)

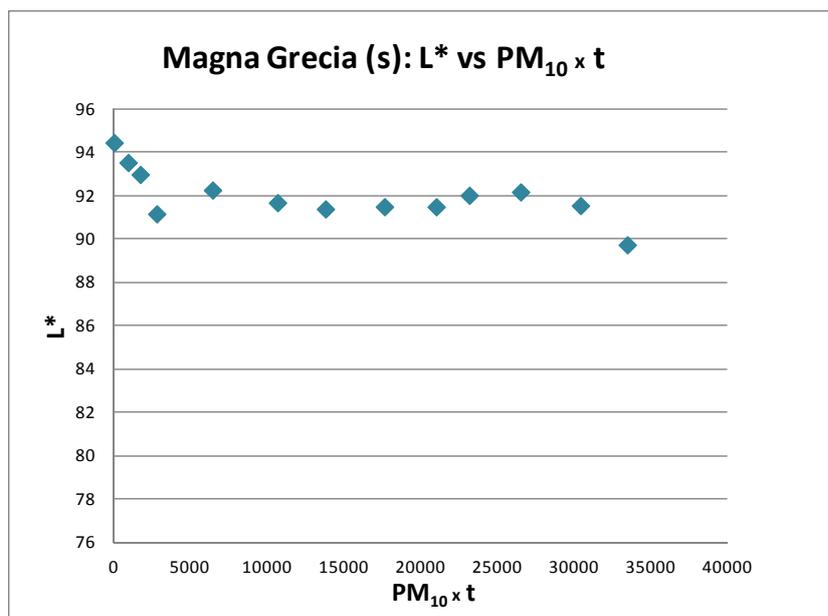


Figura 8.17 - Vetro: Andamento di L^* vs $PM_{10} x t$ a Magna Grecia (s)

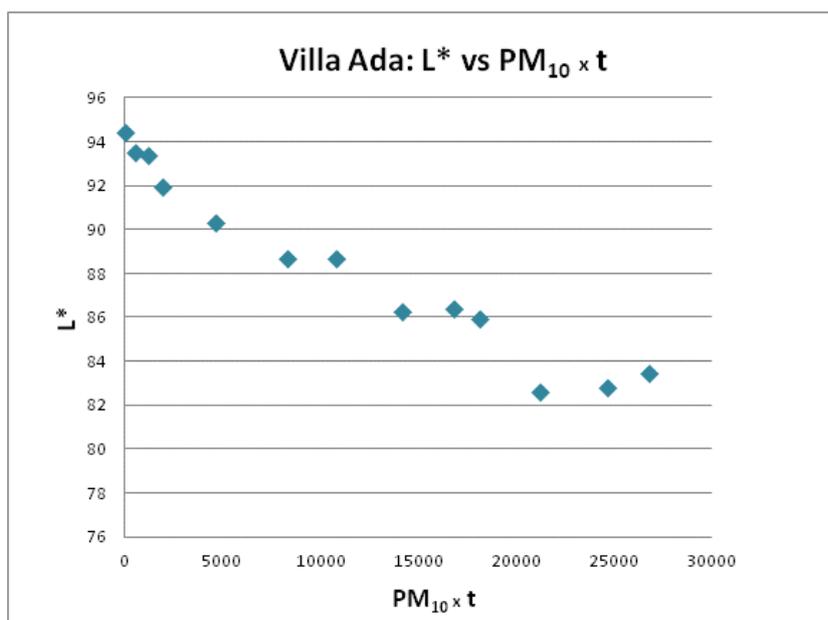


Figura 8.18 - Vetro: Andamento di L^* vs $PM_{10} x t$ a Villa Ada

La correlazione tra L^* e le concentrazioni di particolato nel tempo ha permesso di studiare il tipo di andamento della luminosità registrata nei tre anni di misura.

Dai risultati ottenuti l'annerimento del vetro in posizione verticale risulta essere descritto, anche in questo caso, da una relazione di tipo esponenziale base (formula 13).

Nella tabella 8.12 sono riportati i coefficienti di determinazione stimati dell'andamento di L^* in funzione di $PM_{10} \times t$, che sono risultati buoni per quasi tutti i campioni (eccetto per i campioni scoperti di Francia e Magna Grecia).

Tabella 8.12 - Vetro: Coefficiente di determinazione della correlazione tra L^* e $PM_{10} \times t$

SITO	R^2
Arenula	0,92
Cinecittà	0,91
Cipro	0,81
Fermi	0,92
Francia (c)	0,97
Francia (s)	0,32
Magna Grecia (c)	0,89
Magna Grecia (s)	0,46
Villa Ada	0,95

I coefficienti λ ($m^3/\mu g$ giorno) di annerimento per ciascun sito, sono mostrati nella tabella 8.13:

Tabella 8.13 - Costante di annerimento λ ($m^3/\mu g$ giorno) per il vetro

SITO	λ
Arenula	1×10^{-6}
Cinecittà	2×10^{-6}
Cipro	2×10^{-6}
Francia (c)	5×10^{-6}
Fermi	6×10^{-6}
Magna Grecia (c)	2×10^{-6}
Villa Ada	5×10^{-6}

I valori di λ vanno da 1×10^{-6} a $6 \times 10^{-6} m^3/\mu g$ giorno; la velocità di annerimento più alta è nel sito di Fermi in cui il ΔL^* è stato più rilevante.

In questo caso considerando una diminuzione della luminosità del 35%, la costante di annerimento di Fermi e una concentrazione di PM_{10} pari a $40 \mu g/m^3$, il tempo previsto per l'intervento di manutenzione e di pulitura del vetro in posizione verticale è di circa 5 anni quindi inferiore a quello stimato per il marmo.

8. 3 Il rame

Sui campioni di rame sono state eseguite indagini finalizzate: 1) allo studio della corrosione, attraverso misure di differenze di peso e di variazione di colore; 2) alla caratterizzazione dei prodotti di corrosione con analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS) e mediante spettroscopia Raman.

8.3.1 La corrosione

La corrosione del rame e la successiva formazione di patine sono state analizzate tramite misure di variazione di colore e misure di differenza in peso prima e dopo l'esposizione. I campioni (di dimensioni 4x4x0,1cm) sono stati posizionati coperti e non coperti nei siti di Magna Grecia e Francia in posizione verticale.

Nella tabella 8.14 sono riportati i valori delle variazioni cromatiche ΔL^* , Δa^* e Δb^* dopo due anni di esposizione (da luglio 2013 a luglio 2015) ottenuti in modalità SCI.

Tabella 8.14 - Rame: ΔL^* , Δa^* e Δb^* . Le differenze ΔL^* , Δa^* e Δb^* sono significative per $p = 0,01$ eccetto quelle evidenziate con il doppio asterisco

SITO	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Francia (c)	-41,29	-2,96	-1,90
Francia (s)	-50,08	-7,70	-17,59
Magna Grecia (c)	-40,35	-3,18	-1,58
Magna Grecia (s)	-42,21	-2,60**	-7,33

Le variazioni dei tre parametri sono evidenti in entrambi i siti. Per i campioni coperti e scoperti è stata registrata una diminuzione di luminosità e dei parametri cromatici che indicano uno spostamento del colore iniziale per tutti i campioni verso il verde ($\Delta a^* < 0$) e verso il blu ($\Delta b^* < 0$).

Anche le differenze di colore ΔE_{ab}^* mostrano un evidente cambiamento del colore superficiale (tabella 8.15).

Tabella 8.15 - Rame: differenza di colore ΔE_{ab}^*

SITO	ΔE_{ab}^*
Francia (c)	41,44
Francia (s)	53,63
Magna Grecia (c)	40,50
Magna Grecia (s)	42,92

Nelle figure 8.19- 8.21 e nelle figure 8.22-8.24 sono riportati rispettivamente gli andamenti dei tre parametri in funzione del tempo per i campioni coperti e scoperti nel sito Francia.

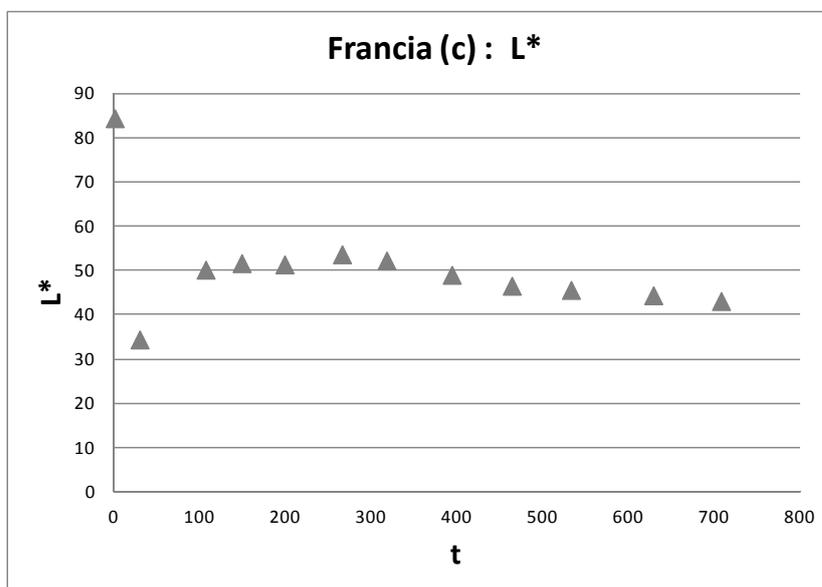


Figura 8.19 - Rame: Andamento di L^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Francia

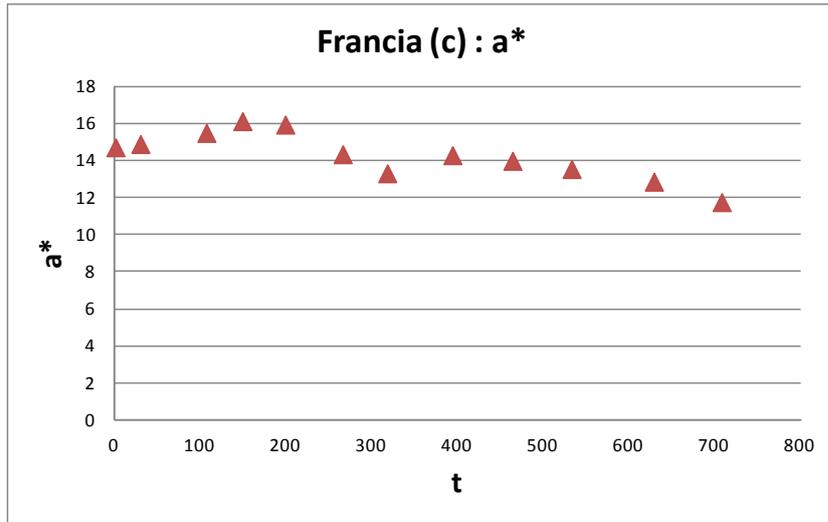


Figura 8.20 - Rame: Andamento di a^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Francia

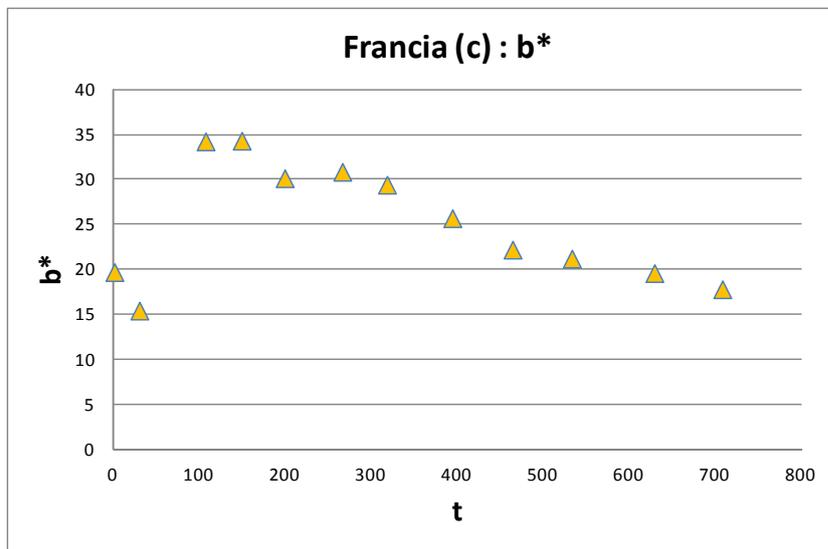


Figura 8.21 - Rame: Andamento di b^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Francia

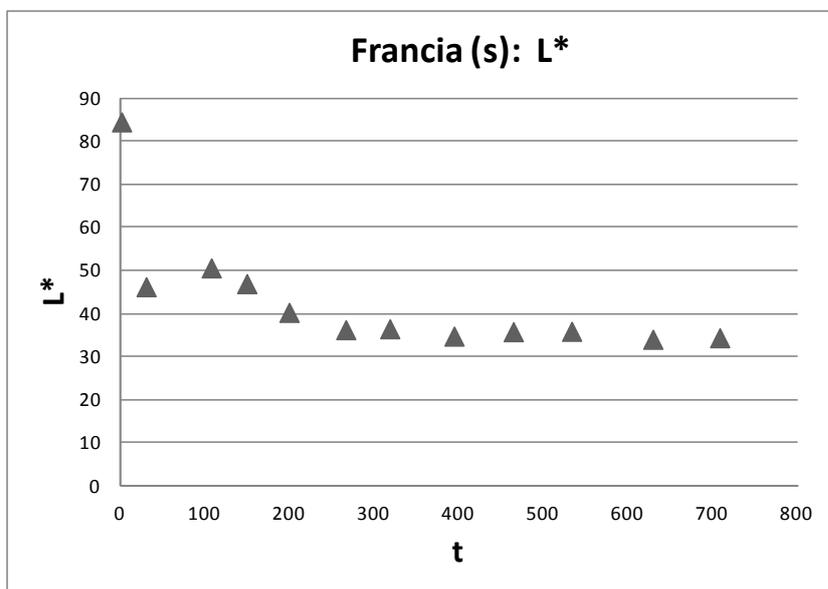


Figura 8.22 - Rame: Andamento di L^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Francia

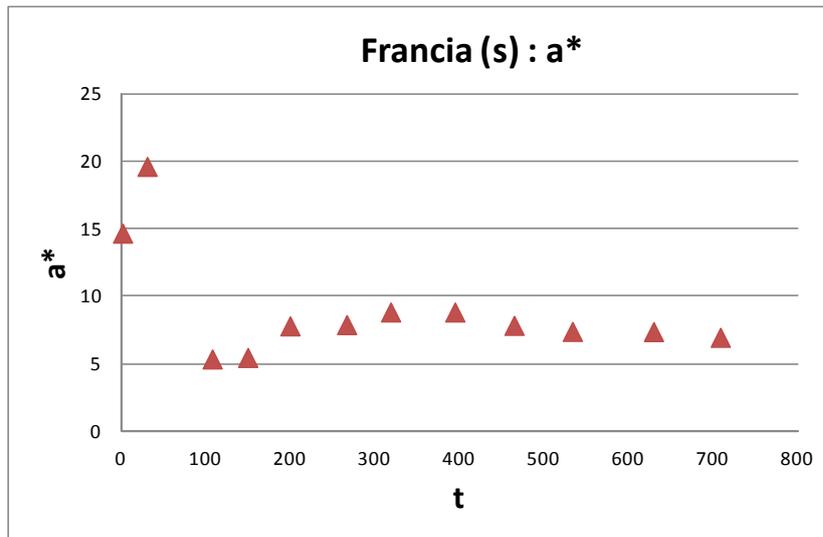


Figura 8.23 - Rame: Andamento di a^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Francia

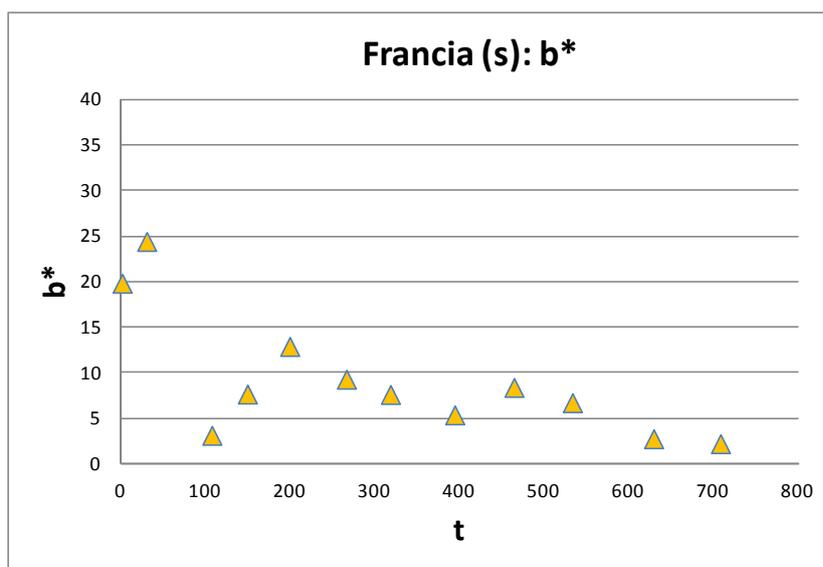


Figura 8.24 - Rame: Andamento di b^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Francia

Le figure 8.19 e 8.22 evidenziano in particolare che la diminuzione di L^* avviene dopo il primo mese di esposizione per poi stabilizzarsi nei mesi successivi. Il parametro a^* (direzione rosso-verde) mostra un andamento costante nel tempo (figure 8.20-8.23) mentre il parametro b^* (direzione giallo-blu) varia il secondo mese di misura per poi stabilizzarsi (figure 8.21-8.24).

Nelle figure 8.25-8.30 sono riportati gli andamenti dei tre parametri colorimetrici nel tempo per i provini coperti e scoperti di Magna Grecia.

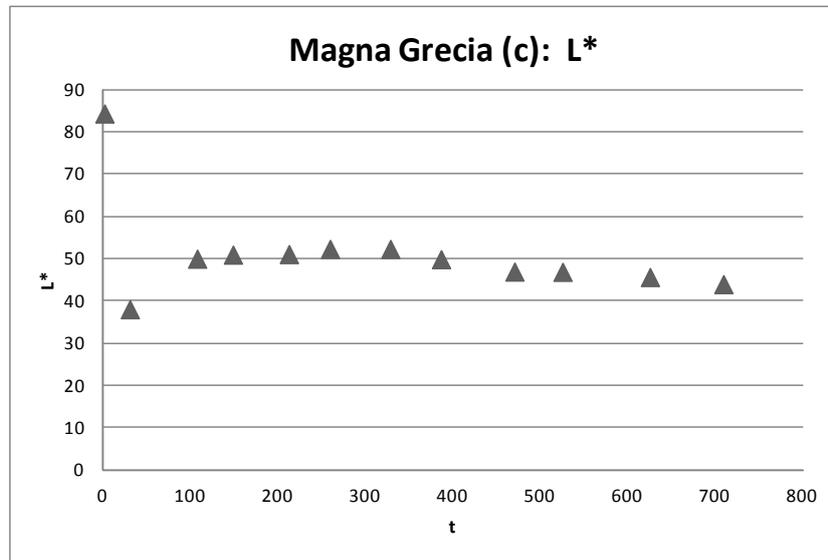


Figura 8.25 - Rame: Andamento di L^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Magna Grecia

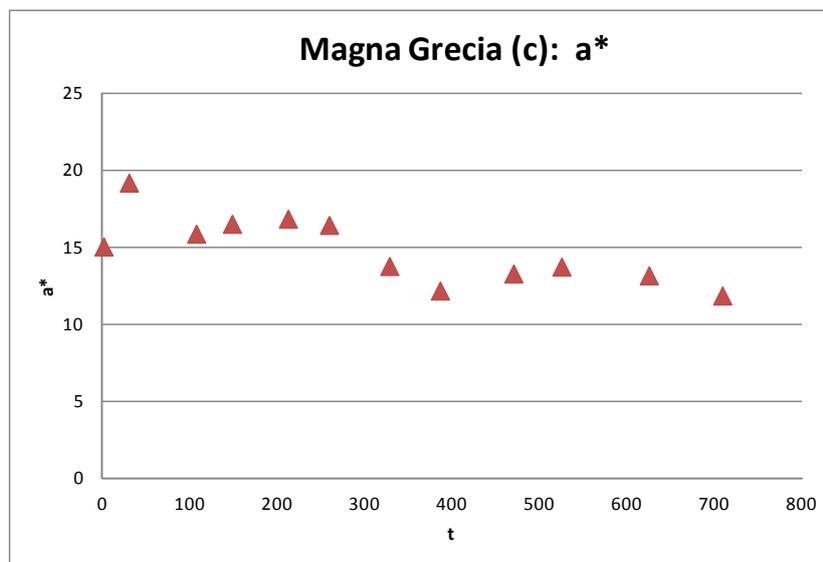


Figura 8.26 - Rame: Andamento di a^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Magna Grecia

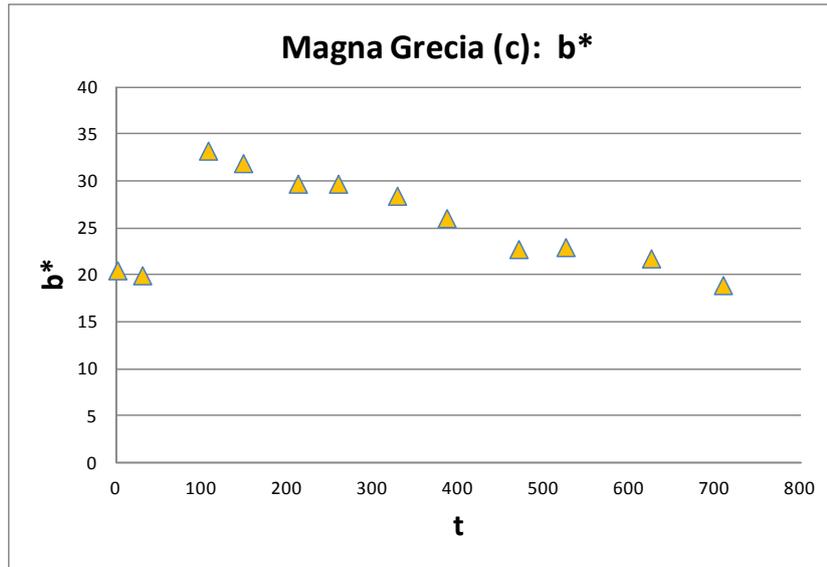


Figura 8.27 - Rame: Andamento di b^* nel tempo (giorni) per il campione coperto a Magna Grecia

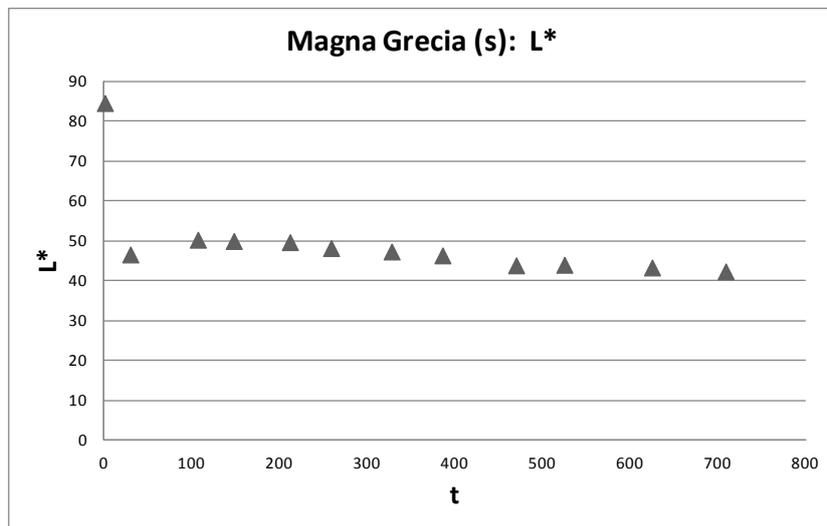


Figura 8.28 - Rame: Andamento di L^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Magna Grecia

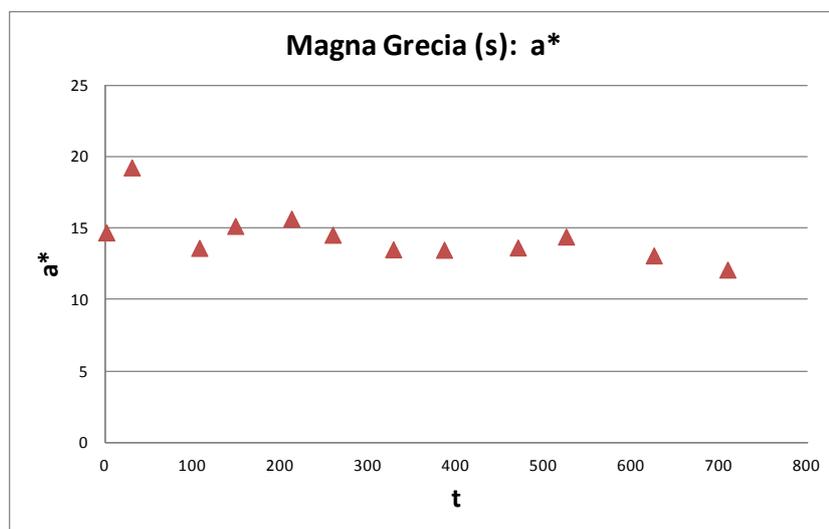


Figura 8.29 - Rame: Andamento di a^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Magna Grecia

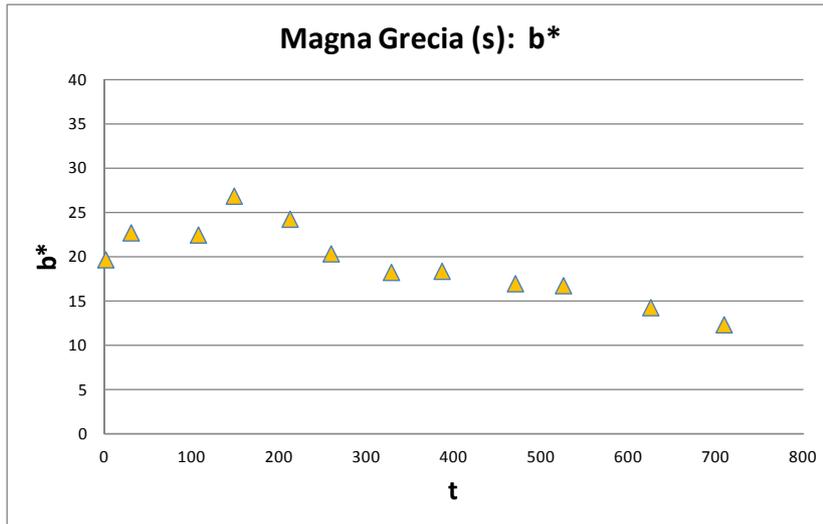


Figura 8.30 - Rame: Andamento di b^* nel tempo (giorni) per il campione scoperto a Magna Grecia

Sia per i campioni coperti che per quelli scoperti di Magna Grecia la variazione di L^* avviene dopo il primo mese di esposizione. I parametri a^* e b^* aumentano evidentemente i primi mesi dell'esposizione per poi diminuire e stabilizzarsi nei mesi successivi. In entrambi i siti, la corrosione si è principalmente attivata il primo mese di esposizione così come evidenziato in altri studi in cui i campioni sono stati posizionati inclinati²² (Goidanich et al. 2011; Odnevall Wallinder et al. 2014).

Nelle figure 8.31 e 8.32 sono riportate, a titolo d'esempio per un campione scoperto posizionato a Francia, le rappresentazioni grafiche dei tre parametri (L^* , a^* e b^*) rispettivamente prima e dopo l'esposizione che mostrano l'evidente spostamento sia della luminosità che della componente cromatica dopo due anni di sperimentazione.

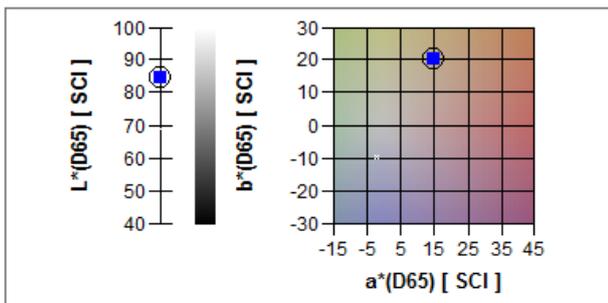


Figura 8.31 - Parametri colorimetrici (L^* , a^* e b^*): campione scoperto di Francia prima dell'esposizione

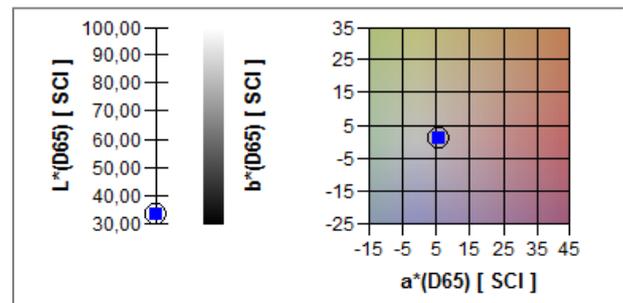


Figura 8.32 - Parametri colorimetrici (L^* , a^* e b^*): campione scoperto di Francia dopo 2 anni di esposizione

Il processo corrosivo del rame è stato studiato eseguendo anche misure di variazione in peso dei provini tal quali prima e dopo l'esposizione per verificare l'aumento o la diminuzione del peso dei campioni, attribuibile alla formazione dei prodotti di corrosione.

Nella tabella 8.16 e nella figura 8.33 sono riportati i risultati delle misure della variazione in peso espressa in g/m^2 ottenuta dopo i due anni di campagna (Tzanis et al.2011).

²² La velocità di corrosione di superfici di rame in verticale è inferiore rispetto a quella osservata per superfici orizzontali o inclinate

Tabella 8.16 - *Variazioni in peso (g/m^2) dopo 2 anni di esposizione*

SITO	Δp (g/m^2)
Francia (s)	1,7
Francia (c)	2,6
Magna Grecia (s)	1,4
Magna Grecia (c)	1,5

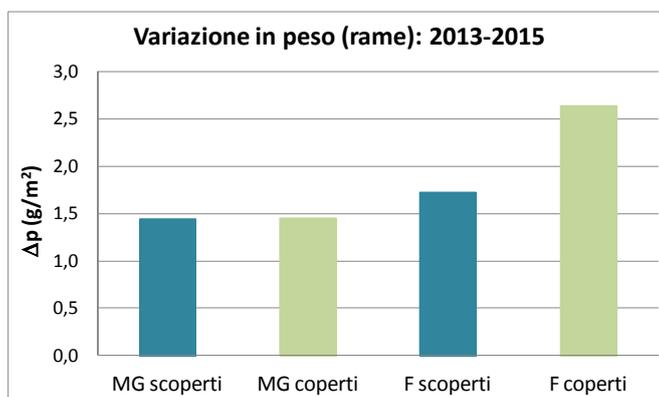


Figura 8.33 - *Variazioni in peso (g/m^2) dopo 2 anni di esposizione*

Il peso dei campioni coperti e scoperti aumenta in tutti i siti.

8.3.2 Le analisi al SEM e allo stereomicroscopio

Il degrado rilevato a Francia e Magna Grecia sui campioni di rame coperti e non coperti è evidenziato dalle indagini allo stereomicroscopio (figure 8.34- 8.37). La superficie dei campioni presenta diversi prodotti di alterazione dovuti sia a corrosione chimica che elettrochimica.



Figura 8.34 - *Francia: campione di rame coperto (ingrandimento: 40x)*

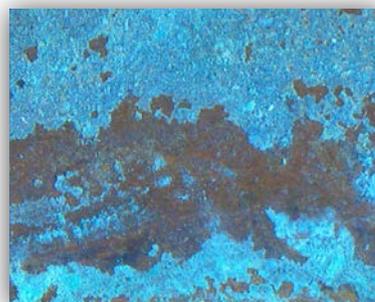


Figura 8.35 - *Francia: campione di rame scoperto (ingrandimento: 40x)*

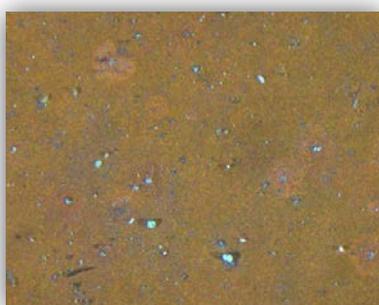


Figura 8.36 - *Magna Grecia: campione di rame coperto (ingrandimento: 40x)*



Figura 8.37 - *Magna Grecia: campione di rame scoperto (ingrandimento: 40x)*

La formazione delle patine è regolata da fenomeni molto complessi per quanto concerne la composizione e l'aspetto dei prodotti di corrosione, pertanto potrebbe essere difficile individuare le sostanze formatesi nell'arco degli anni di sperimentazione. E' comunque dimostrato che esiste una correlazione tra la loro composizione e la qualità dell'ambiente di esposizione (Mazzeo, 2013). Per la caratterizzazione dei prodotti di neoformazione costituenti le patine, quindi per avere informazioni sulla loro composizione elementare, sono state eseguite analisi al SEM-EDS.

Nella tabella 8.17 sono riportati gli elementi rilevati con il microscopio elettronico a scansione.

Tabella 8.17 - Analisi qualitativa al SEM

CAMPIONI	C	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn
Francia c	x	x	x	x		x	x	x	x		x	x	
Francia s	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Grecia c		x	x	x		x	x	x	x		x	x	
Grecia s	x		x	x		x	x	x	x		x	x	

La figura 8.38 riporta per un campione scoperto di Francia, l'immagine al microscopio elettronico a scansione di un'area con un diffuso degrado tipo "pitting"; questa corrosione localizzata, viene generalmente osservata sui materiali metallici in ambienti contenenti cloruri (Pedferri, 1978).

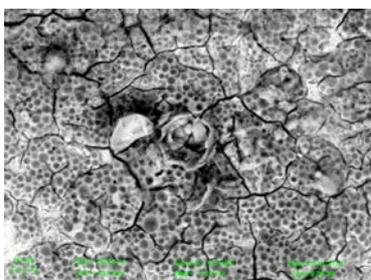


Figura 8.38 - Immagine di un'area superficiale degradata del campione scoperto di Francia (risoluzione 10 µm)

Nella figura 8.39 sono riportati a) lo spettro b) l'immagine e c) la concentrazione percentuale degli elementi rilevati con EDS (ingrandimento 1000 x, risoluzione 100 µm) del campione scoperto di Francia.

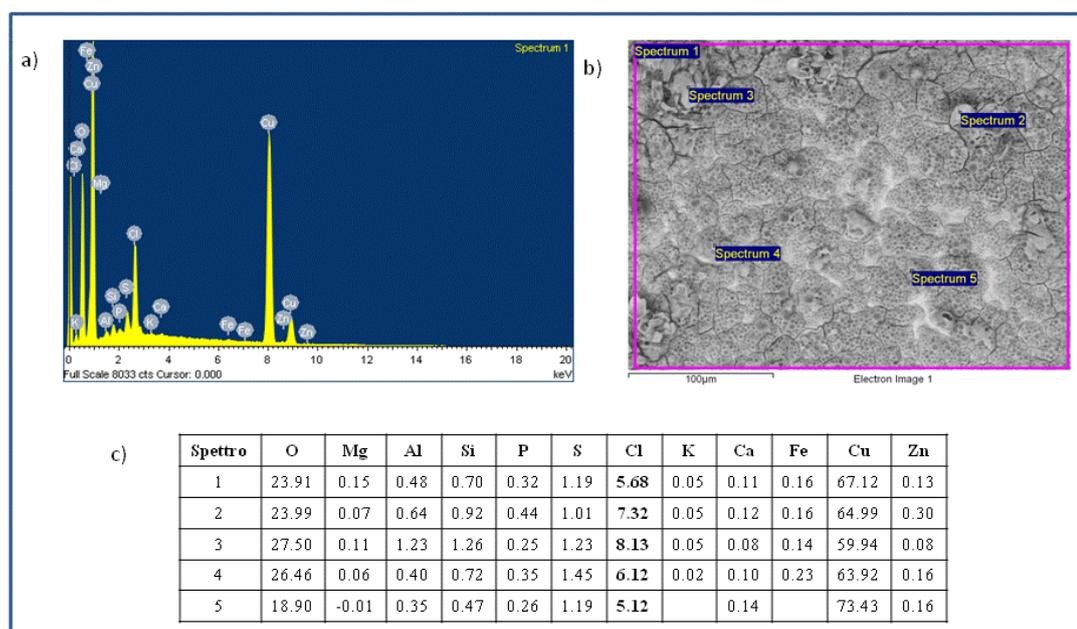


Figura 8.39 - Campione scoperto di Francia: a) spettro; b) l'immagine; c) concentrazione percentuale degli elementi rilevati

La presenza di rilevanti concentrazioni percentuali di cloro permette di associare tale elemento alla formazione di prodotti di corrosione quali la paratacamite e l'atacamite, come confermato anche dalle analisi con spettroscopia Raman (paragrafo 8.3.3). Tali prodotti normalmente si formano su aree schermate dalla pioggia battente e in condizioni di esposizione caratterizzate da elevata umidità dell'aria. Gli altri elementi rilevati (Fe, Ca, Mg, Si, Ti etc.) indicherebbero l'eventuale presenza sulla superficie del campione di prodotti quali gli ossidi di ferro, di titanio e di silico-alluminati caratteristici della componente crostale tipica dell'area romana.

Nella figura 8.40, a titolo di esempio, sono riportati a) lo spettro b) l'immagine e c) la concentrazione percentuale (con EDS) degli elementi rilevati sul campione coperto esposto a Magna Grecia (ingrandimento 500 x, risoluzione 300 µm).

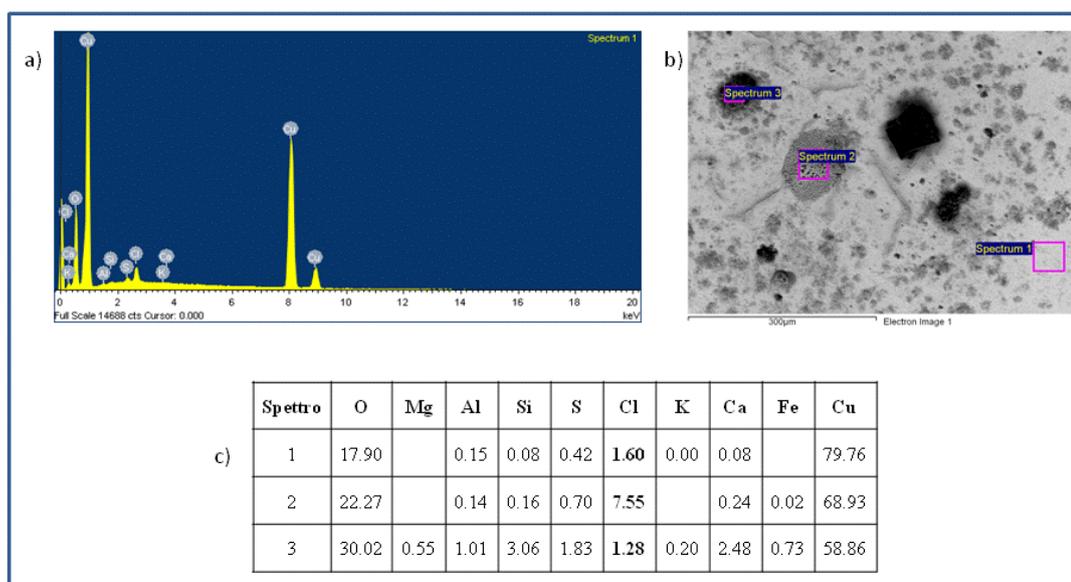


Figura 8.40 - Campione coperto di Magna Grecia: a) spettro; b) l'immagine; c) concentrazione percentuale degli elementi rilevati

8.3.3 Le analisi con spettroscopia Raman

Nella fig. 8.41 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro Raman eseguito sul campione scoperto di Francia (nella zona con colorazione azzurro-verde) che ha confermato la presenza di cuprite (Cu_2O) e di prodotti di corrosione a base di cloruri come la paratacamite e atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) (Bouchard and Smith, 2003). Le indagini hanno inoltre messo in luce la presenza di un cloruro basico di rame, la claringbullite ($\text{Cu}_4\text{Cl}[\text{Cl}_{0.29}(\text{OH})_{0.71}](\text{OH})_6$) (Frost, 2003; Frost et al. 2003).

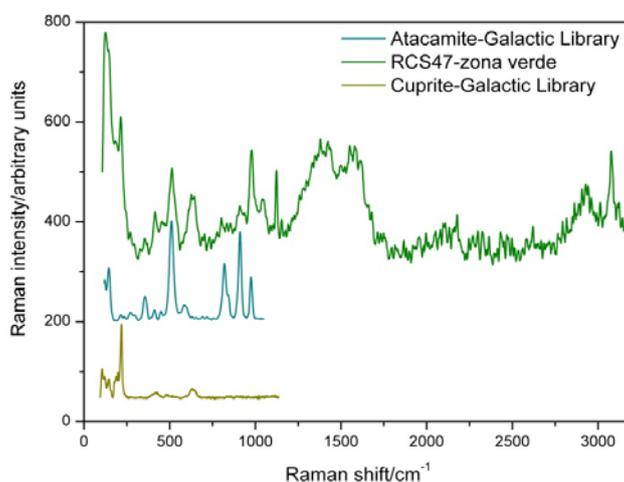


Figura 8.41 - Spettroscopia Raman del campione scoperto nel sito Francia

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati analizzati i fenomeni di annerimento e di corrosione a Roma di alcuni tra i materiali costitutivi più impiegati nei beni culturali italiani (marmo, vetro e rame) per valutare la risposta dei diversi supporti all'azione dell'inquinamento atmosferico.

Per quanto riguarda il processo di annerimento, la reazione del marmo e del vetro alla deposizione del particolato atmosferico è stata molto diversa nei tre anni di studio a causa delle differenti proprietà dei due materiali considerati.

Nel marmo, a tre anni dall'esposizione, non è stata individuata una variazione di luminosità evidente. La differenza di colore più alta ($\Delta E_{ab}^* > 3$) è stata stimata nei siti di Cinecittà e di piazza Fermi. I campioni di Villa Ada (unico sito collocato all'interno di un parco) hanno mostrato un comportamento anomalo rispetto agli altri, una bassa variazione di colore (ΔE_{ab}^* circa 1) e un andamento di luminosità non correlato alle concentrazioni di particolato nel tempo.

Dai risultati ottenuti nei siti selezionati per la campagna (escluso Villa Ada), la relazione esponenziale è quella ritenuta più idonea per descrivere l'andamento della Luminosità in funzione del prodotto della concentrazione di particolato e il tempo.

Il coefficiente di annerimento ottenuto λ risulta compreso tra 1×10^{-6} e $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\mu\text{g giorno}$.

La definizione di λ permette di stimare il tempo che impiegherebbe il materiale considerato a raggiungere la riduzione di luminosità del 35%, data una concentrazione media di PM_{10} pari a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (limite annuo per la protezione della salute umana).

A titolo di esempio, dai dati ottenuti in questa sperimentazione il tempo che richiederebbe, un eventuale intervento di manutenzione/pulitura per il marmo in posizione verticale per il sito Fermi (quello caratterizzato da una maggiore velocità di annerimento) sarebbe di circa 15 anni. Questo dato è solo apparentemente rassicurante; è infatti da mettere in evidenza che l'innescarsi del degrado, su campioni di cava, ha normalmente una cinetica lenta nel primo periodo di esposizione per poi aumentare nel tempo.

Pertanto sarà necessario approfondire, in futuro, lo studio dell'annerimento su campioni invecchiati o direttamente sui materiali in opera.

Sui campioni di marmo sono state inoltre eseguite nella parte superiore orizzontale misure dei parametri colorimetrici prima dell'esposizione e dopo i tre anni di campagna, per confrontare l'annerimento nelle due diverse posizioni. In tutti i siti sono state ottenute consistenti diminuzioni di luminosità e differenze di colore dato che, come già noto in letteratura, per i campioni orizzontali l'annerimento è molto più rapido.

Per quanto riguarda la perdita di materiale, i risultati sperimentali ottenuti nei due siti mostrano una recessione superficiale a Francia e Magna Grecia rispettivamente di $4 \mu\text{m}/\text{anno}$ e $3,1 \mu\text{m}/\text{anno}$, valori inferiori al dato teorico ottenuto con la funzione dose-risposta e valori inferiori alla corrosione accettabile stabilita dagli studi in letteratura.

Le analisi al microscopio elettronico a scansione hanno fornito informazioni sul particolato depositato sul marmo nei tre anni di esposizione. Gli elementi rilevati nei campioni esposti sono generalmente di provenienza marina (*sodio, cloro, magnesio e potassio*), attribuibili alla componente crostale (*alluminio, ferro, titanio, calcio e silicio*), alla combustione di carburanti (*zolfo, manganese e il cromo*) all'usura e lacerazione dei materiali di rivestimento dei freni degli pneumatici e alla combustione di combustibili fossili (*vanadio, rame e zinco*).

Il contributo di questi elementi va considerato in quanto catalizzatori di alcune reazioni degradative.

Per i campioni di vetro la diminuzione della luminosità e le variazioni delle due componenti cromatiche (a^* e b^*) sono risultate più evidenti rispetto ai risultati colorimetrici ottenuti per il marmo, a causa della superficie liscia e non rugosa che ha permesso un accumulo più omogeneo di particolato depositato, confermando che l'esposizione di materiali con ridotte caratteristiche di adesione risulta funzionale per lo studio delle cinetiche di degradazione. Dai dati sperimentali, il tempo stimato per un eventuale intervento di manutenzione/pulitura del vetro in posizione verticale nel sito Fermi sarebbe di circa 5 anni.

Le misure colorimetriche sul rame hanno evidenziato una significativa variazione di tutti i parametri colorimetrici ad indicare l'evidente variazione superficiale subita dal materiale durante i due anni di monitoraggio. Le misure di peso realizzate prima e dopo l'esposizione, hanno mostrato, come atteso, un aumento del peso dei provini (scoperti e coperti) causato dalla presenza di prodotti di corrosione del rame (cuprite e paratacamite/atacamite) come confermato dalle analisi eseguite mediante spettroscopia Raman.

Lo studio della corrosione del rame e di degradazione del marmo necessita comunque di un ulteriore approfondimento futuro, che dovrà prevedere l'analisi del microclima nell'intorno dei campioni esposti mediante misure di umidità relativa e di temperatura a contatto.

BIBLIOGRAFIA

- Alaimo G., Alberghina M. F., Brai M., Enea D., Fernandez F., Fontana D., Livreri P., Longo A., Marrale M., Proietto V., Tranchina L., *Valutazione dell'efficacia e durabilità di protettivi nano strutturati applicati su campioni di marmo di Carrara*, Volume degli atti del Workshop Diagnostics for cultural Heritage: Analytical Approach for an effective conservation, (2013) 24-30
- Bellan L. M., Salmon L. G., Cass G. R., *A Study on the Human Ability To Detect Soot Deposition onto Works of Art*, Environmental Science & Technology 34 (2000) 1946-1952
- Beloin N. J., Haynie F. H., *Soiling of Building Materials*, Journal of Air Pollution Control Association 25 (1975), 393-403
- Bonanni P., Daffinà R., Gaddi R., Silli V., Cirillo M.C., *L'impatto dell'inquinamento atmosferico sui beni di interesse storico-artistico esposti all'aperto*, 2006, ISBN 88-448-0170-1
- Bonazza A., Sabbioni C., Ghedini N., *Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage*, Atmospheric Environment 39 (2005) 2607-2618
- 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 Total Environment 407 (2009), 2039 – 2050
- Bouchard M., Smith D. C., *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*, Spectrochimica Acta Part A, 59 (2003), pp. 2247-2266.
- Brimblecombe P., Grossi C. M., *The rate of darkening of materials surfaces*, Air Pollution and Cultural Heritage- Saint Jimenez ed. (2004), 193-198
- Brimblecombe P., Grossi C. M., *Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings*, Science of the Total Environment 349 (2005) 175– 189
- Brimblecombe P., Grossi C. M., *Millennium-long damage to building materials in London*, Science of the Total Environment 407 (2009), 1354–1361
- CULT-STRAT, Deliverable 9, (2006). Report from the EU 6 FP Research project “Assesment of Air Pollution Effects on Cultural Heritage e Management Strategies”
<http://www.corr-institute.se/cultstrat/web/page.aspx?refid%412>.
- Christodoulakis J., Tzanis C., Varotsos C. A., Ferm M., Tidblad J., *Impacts of air pollution and climate on materials in Athens, Greece*, Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 196 (2016)
- 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 14 (2013) 138–145
- Frost R. L., *Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion*, Spectrochimica Acta Part A 59 (2003) pp. 1195- 1204
- Frost R. L., Williams P. A., Kloprogge J. T., *Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nanokite, eriochalcite and claringbullite – implications for copper corrosion*, Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte, (2003) pp. 433-445.
- Ghedini N., Ozga I., Bonazza A., Dilillo M., Cachier H., Sabbioni C., *Atmospheric aerosol monitoring as a strategy for the preventive conservation of urban monumental heritage: The Florence Baptistery*, Atmospheric Environment 45 (2011), 5979 -5987

-
- Global climate change impact on built heritage and Cultural landscapes, *The Noah's Ark Project, Atlas and Guidelines*, (2007)
- Goidanich S., Brunk J., Herting G., Arenas M.A., Odnevall Wallinder I., *Atmospheric corrosion of brass in outdoor applications. Patina evolution, metal release and aesthetic appearance at urban exposure conditions*, *Science of Total Environment* 412-413 (2011), 46-57
- Gordon A., Tidblad J., Lombardo T., *Report N. 71, The effect of black carbon on soiling of materials*, (2012)
- Grossi C.M., Esbert R.M., Diaz-Pache F., Alonso F.J., *Soiling of building stones in urban environments*, *Building and Environment* 38 (2003) 147 – 159
- Grossi C.M., Brimblecombe P., Bonazza A., Sabbioni C., Zamagni J., *Sulfate and carbon compounds in black crusts from the Cathedral of Milan and Tower of London*, *Heritage, Weathering and Conservation* (2006), 441-446
- Grossi CM, Brimblecombe P., *Effect of long-term changes in air pollution and climate on the decay and blackening of European stone buildings*, *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation - Special Publication no 271* (Geological Society Special Publication) 2007, 117-130
- Haynie F.H., *Theoretical model of soiling of surfaces by airborne particles*, *Aerosols*. Boca Raton: Lewis Publishers (1986), 951-959
- Hamilton R.S., Mansfield T.A., *The soiling of materials in the ambient*, *Atmospheric Environment* 26 (1992) 3291-3296
- Hancock R. P., Esmen N. A., Furber C. P., *Visual Response to Dustiness*, *Journal of Air Pollution Control Association* (1976) 26:54–7.
- Karaca F., *Mapping of corrosion impact of air pollution on the historical peninsula of Istanbul*, *Journal of Cultural Heritage* 14 (2013), 129- 137
- Kobus J., Yates T., *Modelling of the natural stones degradation in polluted atmosphere*, *Architecture Civil Engineering Environment* 3 (2014) 85-92
- Lanting R.W., *Black smoke and soiling*, *Aerosols*. Boca Raton: Lewis Publishers (1986), 923-932
- Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Tidblad J., Graedel T., *The atmospheric corrosion chemistry of carbonate stone*, *Atmospheric Corrosion* 2016, Appendix D
- Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Tidblad J., Graedel T., *Evolution of corrosion products on copper*, *Atmospheric Corrosion*, second edition (2016)
- Lipfert FW *Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings*, *Atmos Environ* 23 (1989) 415–429
- Lombardo T., Ionescu A., Lefe`vre R.A., Chabas A., Ausset P., Cachier H., *Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling*, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 989–997
- Lombardo T., Ionescu A., Chabas A., Lefèvre R.-A., Ausset P., Candau Y., *Dose–response function for the soiling of silica–soda–lime glass due to dry deposition*, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 976– 984
- Lombardo T., Ionescu A., *Report No 59, Soiling of exposed materials and dose-response functions for modern glass*, (2009)
- Mapping of Effects on Materials- Chapter IV (2015)
http://icpmapping.org/Latest_update_Mapping_Manual
- Mazzeo R., *Patine sui manufatti metallici*, *Le Patine*, Genesi, significato, conservazione, Nardini Editore, (2005), 29-43
- Morcillo M., Chico B., De la Fuente D. and Simancas J., *Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by MICAT Ibero-American testing network*, *International Journal of Corrosion: Atmospheric Corrosion* (2012)
- MULTI-ASSESS Project Model Model for multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage. Deliverable 02. Publishable Final Report (2007). (<http://www.corr-institute.se/MULTI-ASSESS>).
- Odnevall Wallinder I, Zhang X., Goidanich S., Le Bozec N., Herting G., Leygraf C., *Corrosion and*
-

-
- runoff rates of Cu and three Cu-alloys in marine environments with increasing chloride deposition rate*, Science of Total Environment, 472 (2014), 681-694
- Ozga I., Bonazza A., Ait Lyazidi S., Haddad M., Ben-Ncer A., Ghedini N., Sabbioni C., *Pollution impact on the ancient ramparts of the Moroccan city Salé*, Journal of Cultural Heritage 14S, (2013) S25-S33
- Pedefferri P., *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Vol 2., 1978
- Pio C., Ramos M. M., Duarte A.C., *Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment*, Atmospheric Environment 32 (1998), 1979-1998
- Roots O. *Materials corrosion and air pollution. Long-term studies at the Lahemaa monitoring station, Estonia*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2008, 57, 2, 107-116
- Schwar M.J.R., *Nuisance dust deposition and soiling rate measurements*, Environmental Technologies 19 (1998), 223-229
- Singer B., Doktor A., Vosnik E., *Report No 44, Results on multi-pollutant programme: corrosion attack on copper and cast bronze after 1, 2 and 4 years of exposure 1997-2001*, (2003)
- Syed S., *Atmospheric corrosion of materials*, Emirates journal for Engineering Research 11 (2006), 1-24
- Sturtz T. M., Adar S. D., Gould T., Larson T.V., *Constrained Source Apportionment of Coarse 1 Particulate Matter 2 and Selected Trace Elements in Three Cities from the Multi- 3 Ethnic Study of Atherosclerosis*
- Tidblad J., Gordon A., Kreislova K., Faller F., De la Fuente D., Yates T., Verney-Carron A., *Report No 72, Results on corrosion and soiling from the 2011-2012 exposure programme for trend analysis*, 2013
- Tzanic C., Varotsos C., Ferm M., Christodoulakis J., Assimakopoulos M. N., Efthymiou C., *Nitric acid and particulate matter measurements at Athens, Greece, in connection with corrosion studies*, Atmospheric Chemistry and Physics 9 (2009), 8309-8316
- Tzanic C., Varotsos C., Christodoulakis J., Tidblad J., Ferm M., Ionescu A., Lefevre R.-A., Theodorakopoulou K., Kreislova K., *On the corrosion and soiling effects on materials by air pollution in Athens, Greece*, Atmospheric Chemistry and Physics 11 (2011), 12039-12048
- Urosevic M., Yebra-Rodríguez A., Sebastián-Pardo E., Cardell C., *Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (S Spain)*, Science of the Total Environment 414 (2012) 564-575
- Verney-Carron, Dutot A.L., Lombardo T., Chabas A., *Predicting changes of glass optical properties in pollutant atmospheric environments by a neural network model*, Atmospheric Environment 54 (2012), 141- 148
- Watt J., Hamilton R., *The soiling of buildings by air pollution*, The effects of air pollution on the built environment, P. Bribblecombe (ed.) London Imperial College Press, (2003), 351-391
- Watt J., Jarrett D., Hamilton R., *Dose-response functions for the soiling of heritage materials due to air pollution exposure*, Science of Total Environment 400 (2008), 415 - 424
- Watt J., Tidblad J., Kucera V., Hamilton R., *The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, Springer, (2009).
- WGE (2009), Working Group on Effects, "Review of air pollution effects. Indicators and targets for air pollution effects". Report to the 28th session of the Working Group on Effects, UN-ECE Convention on Long range Transboundary Air Pollution, Working Group on Effects, Geneva, Switzerland. ECE/EB.AIR/WG.1/2009/16 12 p.
<http://www.UN-CE.org/fileadmin/DAM/env/documents/2009/EB/wge/ece.eb.air.wg.1.2009.16.e.pdf>.
- Yates T.; *Report No 55, Results from the 2005-2006 trend exposure programme. Corrosion attack of limestone after 1 year of exposure* (2007)
-