

# **A**SSSESMENT OF THE CONSERVATION STATE OF STONE MATERIALS IN RELATION TO THE LEVEL ENVIRONMENTAL POLLUTION IN THE CONSERVATION PLACE

**Giovanni Rizzo, Fabio D'Agostino, Bartolomeo Megna, Maria Parlapiano**

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali  
Università degli Studi di Palermo

**Laura Ercoli**

Dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica  
Università degli Studi di Palermo

## **1. Introduction**

In the last decades, the environmental conditions of exposure of the cultural heritage – many of them to be found in urban areas –, have gradually become more aggressive, causing an acceleration of the degradation process and sometimes jeopardizing the results of interventions aiming at the preservation of surfaces [1-2]. One of the main causes may be linked to the uncontrolled increase of the traffic. If we don't consider the importance of the cultural heritage, there seems to be no real possibility of limitations so as to protect monuments, neither to preserve the health of citizens living in urban centres. However, the enforced regulations in the field of protection of the public health indicates the concentration limits of atmospheric pollutants. If these limits are exceeded, the Local Authorities must intervene to restore security conditions. A similar approach would be advisable for the preservation of the cultural heritage with a quantification of the relative pollution risks which aims at developing legislative and operative interventions useful to reduce the presence of aggressive components in areas with a high historical-artistic content, as it is the case in the historical centre of Palermo.

The long term project SALVALARTE Respira Pulito has been recently promoted by the Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (A.R.P.A.), by the Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro (C.R.P.R.) of the Assessorato Beni Culturali della Regione Sicilia, by Legambiente and by a number of research groups of the three universities operating in Sicily. This is a multidisciplinary research project [3] which provides in a first stage data collection concerning the conservation state of the cultural heritage in Sicily, and which contributes to the definition of a "cultural heritage risks card" that is

under creation by the C.R.P.R. and that also regards the preservation in indoor locations [4]. One of the relevant aspects of the research, in relation to the wide spectrum of competences of the involved subjects, is to assess both the different causes of alteration, starting from chemical causes to physical or biological ones, and to measure the most important environmental chemical-physical parameters so as to link them with the conservation state of monuments [5-6].

The first part of the research was executed in Palermo along Vittorio Emanuele Avenue that crosses the historical centre of the city from the mountains down to the sea and is characterised by an important traffic. The duty of the Laboratory of Chemical Engineering for Cultural Heritage, University of Palermo, is emphasized in the following points:

- analysis for the characterisation of the most recurrent constitutive materials of historical-artistic works (construction and facing stones, gypsums, stucco, (non) structural wood, bricks, etc.);
- measure of the chemical-physical parameters that define their conservation state;
- analysis of samples of particles gathered by the Municipal concern of environmental Health (A.M.I.A.) and by the ARPA Sicily;
- analysis of the causes and of the mechanisms of the alteration and degradation process of the materials and correlation with the exposure conditions, defined by means of environmental monitoring carried out by the other groups of research.

In this paper the results of a first sampling campaign organized with the other partners of the project are displayed.

## 2. Materials and experimental techniques

The art works in which the research is interested are the two monumental gates that bound Vittorio Emanuele Avenue, i.e. Porta Nuova on the upper side and Porta Felice down on the sea side, and the Biblioteca Centrale della Regione Sicilia (we will refer to it in this paper as Central Library of the Sicilian Region) that overlooks the middle of the avenue.

For each building, a photographic campaign was carried out to know the different typologies of degradation. For each collected sample, a form containing the photograph and the description of the surveyed area was filled out. In the areas where it was not possible to take a sample, the phenomena of degradation were described by direct observation.

The typology of the sampled materials includes natural stones, mortars, crusts, superficial deposits and saline efflorescence. The sampling was always carried out with non

invasive techniques, collecting the material in secluded or not accessible zones and trying to keep close to the monitoring point chosen by the other groups. Furthermore, numerous samples of atmospheric particles were analysed, because their composition in terms of crystalline species, heavy metal and soluble salts may highly influence the durability of stony materials. The samples of particles were collected both by the A.M.I.A. monitoring stations, the office that has the duty to collect the particles and quantify their presence in the air, and by two monitoring campaigns of the air quality carried out by ARPA Sicily in the Central Library and in the Regional Archaeological Museum A. Salinas. The collected dusts were then analysed by the Laboratorio di Ingegneria Chimica for Cultural Heritage, in collaboration with the Provincial Department (DiP) of Palermo of the ARPA Sicily.

After microscopic observation of the sample, the chosen analytical techniques are X-ray diffractometry (XRD), ionic chromatography (IC), emission spectrophotometry with plasma source, mass spectrometry (ICP-MS) carried out by the DiP of the ARPA.

### 3. Results and remarks

In the following tables, the analytical results are reported and presented according to the specific origin of the sample and to the typology of analysis. Both for the Central Library of the Sicilian Region and for Porta Felice, ten samples composed of crusts, mortars and saline efflorescence were analysed (tab. 1-3). As regards Porta Nuova, a wide campaign of sampling was carried out, in the frame of restoration interventions made in 2000, on both the façades, the results of which were published [7]. In this paper, the characteristics of only two samples collected in the frame of the project *SALVALARTE respira pulito* (tab. 4-5) are showed as an example.

The results of the XRD analysis reported in tab. 2 show that the gypsum is present only in the samples referred to as “croste”. The origin of gypsum can be linked to a sulphation process of carbonate substratum, as an example marbles and calcareous stones, but also mortars based on lime. Nevertheless, the XRD analysis reported in tab. 6 shows the presence of gypsum in atmospheric particles too, as a consequence of the Aeolian dragging from gypsiferous soils. As a consequence, some of the samples called “croste” could actually be the result of the consolidation of a deposit of particles onto the stony surfaces. This topic of the conservation state of the buildings will be analysed thoroughly with the help of the other operative unities of the project *SALVALARTE respira pulito* that has the aim of detecting the gas components of the urban atmosphere, and in particular  $\text{SO}_2$ .

Table 1. Results of the XRD analysis on samples coming from the Central Library of the Sicilian Region. The symbols + show the relative abundance.

Sample	calcite	dolomite	Gypsum	quartz	halite	niter	soda niter	hexahydrate
Library 01 salt	+		+++					
Library 02 sali					+++	+	sign	
Library 03 "crosta"	++	sign	+	sign				
Library 04 salt	++		+	++				+
Library 05 mortar	++		+					
Library 06 cement	+	sign		+				
Library 07 "crosta"	++	+++	+	+				
Library 08 deposit	++	++		+				
Library 09 mortar	++	++		+				
Library 12 salt	++	+						

Table 2. Results of the XRD analysis on samples coming from Porta Felice.

	Calcite	Dolomite	Gypsum	Quartz	Muscovite	Niter	Hexahydrate	Feldspar	Mirabilite "Glauber's salt"	Picromite	Thenardite
PF 01 "crosta"	+++		+	+							
PF 02 "crosta"			++	+							
PF 03 salt	+++	sign					+				
PF 04 salt	+++					+	++				
PF 05 "crosta"	+		++	sign							
PF 07 "crosta"	+	++++		+				sign			
PF 08 plaster	+++	++++		sign	sign						
PF 09 salt							+		+++	+	
PF 10 salt									+++	+	+
PF 11 salt	++	+									

Table 3. Results of the analysis by ionic chromatography on samples coming from Porta Felice (values expressed in % in weight).

	Anions					Cations				
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>PF 02</b>	0.01	0.14	0.05		24.6	0.22		0.12	12.45	0.04
<b>PF 03</b>	0.01	0.54	0.09		12.07	0.21		0.44	0.67	3.83
<b>PF 04</b>	0.01	0.18	0.23		15.39	0.53		0.17	0.81	3.99
<b>PF 07</b>	0.01	0.39			0.20	0.28	0.07	0.08	1.15	0.21
<b>PF 08</b>	0.01	0.13	0.05		24.53	2.01		0.18	0.42	0.06
<b>PF 09</b>		0.07	0.03		24.68	8.59		8.47	0.69	2.22
<b>PF 10</b>	0.01	0.15	0.07	0.11	24.45	16.43		0,0625	0.43	0.06
<b>PF 11</b>	0.02	0.05	0.08		2.93	0.44		0.11	1.11	0.63

Table 4. Results of the XRD analysis on samples coming from Porta Nuova.

	Calcite	Gypsum	Quartz	Dolomite
PN 01 "Crosta"	+++	+	sign	
PN 02 Deposit	++	sign	+	++

The presence of either a fair quantity of sodium and magnesium, or chloride and sulphate, as showed in tab. 3 and 5, reveals the very important role of marine aerosol to establish the diffuse presence of saline efflorescence.

The task of the Laboratory of Chemical Engineering for Cultural Heritage is to assess the conservation state of the materials. However, considering the multidisciplinary vision that was adopted, it was thought useful to include the data collected by the other operative unities concerning the role of outdoor material and the presence of aggressive compounds in the atmosphere, through the analysis of the atmospheric particles by means of the same techniques used to characterize the constitutive materials of the buildings.

Table 5. Results of the chromatographic analysis on 1 sample coming from Porta Nuova.

PN02	
Anions	Weight %
F <sup>-</sup>	0.05
Cl <sup>-</sup>	0.73
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.57
Cations	
Na <sup>+</sup>	0.38
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.02
K <sup>+</sup>	0.18
Ca <sup>2+</sup>	1.48
Mg <sup>2+</sup>	0.26

The samples of particles collected by the A.M.I.A. come from three monitoring stations, respectively located at the end of the Avenue, exactly at Piazza Indipendenza (I) near Porta Nuova, at Piazza Giulio Cesare (G) near the central station of Palermo where there is very much traffic, and in a suburban area of Palermo, Boccadifalco (F), with a low traffic flow. Two other parameters of great importance for their influence on the composition of the atmospheric particles were considered in the classification of the samples: the periods of rainfall and periods of artificial heating. The samples are identified by a first letter that indicates the monitoring station of origin, a second letter that indicates the presence or not of heating – R for heating and N without heating –, a third letter to indicate if the

sample was collected in a rainy (P) or dry period (S), and finally a progressive number to be able to differentiate subsequent samples with the same origin.

As an example, the sample GRP1 is the first one (1) taken in the monitoring station of Giulio Cesare, in a period of heating (R) and rain (P).

Table 6. Results of the XRD analysis on samples of atmospheric particle collected by A.M.I.A.

Mineralogical phase	Calcite	Dolomite	Quartz	Gypsum	Halite
GNS1	++++	++	++	+	+
GNS2	++++	++	++	+	+
INS1	++++	++	+++	++	++
INS2	++++	++	+++	+	++
FNS1	+++	++	++	+	+
FNS2	+++	+++	+++	++	++
GRP1	++++	+++	++	sign	+
GRP2	++++	+++	++	sign	+
IRP1	++++	++	+++	+	+++
IRP2	++++	+++	++	++	+++

Table 7. Results of the I.C. analysis on samples of atmospheric particle collected by A.M.I.A.

	Anions [weight %]						Cations [weight %]				
	F	Cl	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>GNS1</b>	0,02	1,08	0,38	1,6	Sign	2,99	0,85		0,21	2,69	0,26
<b>GNS2</b>	0,01	1,5	0,36	2,04	Sign	4,06	0,9		0,2	3,31	0,28
<b>INS1</b>	0,01	0,71	0,4	1,13		4,5	0,73		0,23	3,23	0,25
<b>INS2</b>	Sign	1,23	0,3	1,7		3,87	0,98		0,19	3,08	0,24
<b>FNS1</b>	Sign	1,61	Sign	1,03	0,03	5,24	0,82	Sign	0,25	3,93	0,25
<b>FNS2</b>	0,07	1,67	Sign	2,8	Sign	5,37	1,28		0,19	3,87	0,28
<b>GRP1</b>	0,02	2,57	0,01	1,09		1,58	0,87	Sign	0,14	3,2	0,23
<b>GRP2</b>	0,02	1,47	0,02	1,39		1,82	0,99	0,1	0,16	3,31	0,25
<b>IRP1</b>	Sign	1,44	0,01	0,53		1,31	0,84	0,03	0,09	2,28	0,14
<b>IRP2</b>	Sign	1,42	Sign	1,3		2,97	1,13	Sign	0,15	2,95	0,2

	Anions [weight %]						Cations [weight %]				
	F	Cl	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>FRP1</b>		10,38	Sign	3,03	Sign	9,23	9,54	Sign	0,33	10,1	1,02
<b>FRP2</b>		9,91	0,22	3,61		8,91	9,91	0,7	0,23	12,55	1,02
<b>GRS1</b>		2,5	0,15	2,04		3,83	2,07	0,69	0,32	5,95	0,44
<b>GRS2</b>	0,06	1,67	0,09	2,68		4,85	2,06	Sign	0,09	4,79	0,29
<b>IRS1</b>	Sign	3,99	0,12	2,06	Sign	6,02	3,72			5,06	0,65
<b>IRS2</b>		7,18	0,2	3,14		7,64	6,62	0,26	0,25	7,23	0,89
<b>FRS1</b>		3,18	0,1	2,88		10,92	3,89	1,57	0,4	5,09	0,78
<b>FRS2</b>		10,13	0,15	4,35		9,69	8,52	0,47	0,3	5,77	1,12
<b>GNP</b>	0,06	1,48	0,09	2,3		3,74	2,29	0,2	0,18	8,25	0,33
<b>INP</b>		1,61	0,15	2,93		6,54	3,44		Sign	12,89	0,49

The results of the XRD, LC and IPC-MS analysis are showed in tab. 7-9.

The presence of an important quantity of calcite and gypsum in the particles was highlighted by the XRD analyses reported in tab. 6 and could be the origin of the consolidation phenomenon of the superficial deposit, as the result of a solubilization and recrystallization process deriving from usual cycles of environmental humidity. This point had already been emphasized in the frame of a research carried out in collaboration with the Centre Gino Bozza of the Consiglio Nazionale delle Ricerche of Milano for the town hall of Palermo [8].

Table 8. Results of the ICP-MS analysis on samples of atmospheric particle collected by A.M.I.A.

Macro elements concentration in the atmosphere [ng/Nm <sup>3</sup> ]					
	Ca	Mg	Fe	P	Al
<b>GNS</b>	2990	363	598	0	152
<b>INS</b>	3350	396	413	9	157
<b>FNS</b>	3380	523	339	266	184
<b>GRP</b>	7540	1040	942	32	240
<b>IRP</b>	3450	529	553	275	191
<b>FRP</b>	1800	298	140	238	279
<b>GRS</b>	7590	912	1000	25	253
<b>IRS</b>	5080	647	622	18	234
<b>FRS</b>	1390	298	121	4	126
<b>GNP</b>	4810	678	864	1010	279
<b>INP</b>	3550	468	465	511	232

Micro elements concentration in the atmosphere [ng/Nm <sup>3</sup> ]													
	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Ti	Co	Sb	Sn	V	Zn	Ni
<b>GNS</b>	17,7	0,147	22,2	173	33	8,04	3	0,338	7,11	2,53	3,99	136	5,11
<b>INS</b>	12,4	0,029	22,4	20,9	29,5	8,05	3	0,497	3,5	0,963	5,85	87,5	7,43
<b>FNS</b>	8,91	0,123	19,8	25,1	15,7	9,57	3,5	0,403	13,1	1,20	14,2	18,7	8,69
<b>GRP</b>	32,8	0,156	27,6	52,9	56,2	12,3	4,9	0,611	11,5	2,83	1,63	59,7	5,32
<b>IRP</b>	18,9	0,159	20,2	32,0	43	8,5	2,6	0,207	7,96	1,46	1,28	39	6,26
<b>FRP</b>	4,39	0,014	16,1	11,9	4,74	3,47	5,2	0,236	1,84	0,222	0,714	8,38	9,35
<b>GRS</b>	30,5	0,154	28,3	54,9	62,8	12,8	5,1	0,449	13,1	2,71	3,58	84,2	17,4
<b>IRS</b>	18,3	0,208	26,3	34,5	50,3	8,82	2,7	0,332	8,2	1,98	2,90	74,1	5,55
<b>FRS</b>	4,49	0,018	26,9	6,3	7,25	2,39	5,1	0,197	0,815	0,452	1,34	11,8	6,30
<b>GNP</b>	17,9	0,361	4,57	53	36,7	11	4,6	0,445	12,9	0,550	3,85	33,3	6,35
<b>INP</b>	13,8	0,097	14,8	24,8	31,5	7,28	3,8	0,220	5,22	0,348	3,51	24,1	12,5

A comparison drawn between the results of the A.M.I.A. analysis on filters and those of the ARPA displays a particular critical state of the Central Library that overlooks on the narrow Vittorio Emanuele Avenue. That state is indeed worse than in two squares, Piazza Giulio Cesare and Piazza Indipendenza place, that bear a high traffic flow and that are not located that far from the Central Library. In particular, the concentration of macro elements of the samples BC reported in tab. 9 appears, in many cases, higher, even by order of size, than for the samples G and I of tab. 8. This result shows the presence of a greater quantity of atmospheric particles near the Library, probably as a consequence of the so-called "canyon effect" that contributes to trapping pollutants, with a particular reference to those emitted by vehicles at a low quote in the city. This very phenomenon is

Table 9. Results of the ICP-MS analysis on samples of atmospheric particle collected by ARPA Sicily near the Archaeological Museum of Palermo (MA) and the Central Library of Sicilian Region.

Macro elements concentration in the atmosphere [ng/Nm <sup>3</sup> ]				
	Ca	Mg	Fe	Al
MA1	770	270	<L.R.	70
MA2	1720	190	190	220
MA3	2380	440	420	530
BC1	7750	1520	1020	350
BC2	11600	2190	1120	460

Micro elements concentration in the atmosphere [ng/Nm <sup>3</sup> ]															
	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Sn	Ti	V	Zn
MA1	3	5,9	0,5	<L.R.	<L.R.	7,8	1,4	5,3	<L.R.	<L.R.	<L.R.	9,5	<L.R.	0,3	7,4
MA2	3,3	9,4	0,2	<L.R.	<L.R.	9,4	2,3	1	5,9	<L.R.	0,5	<L.R.	10,9	1	17,4
MA3	4	11,7	0,1	0,5	<L.R.	13,9	7,4	7,1	6,6	503	0,9	<L.R.	25,8	10,9	19,5
BC1	7,2	39,2	<L.R.	<L.R.	10,1	67,2	14,7	7,3	152	239	11,4	4	37,1	3,1	54,1
BC2	3,2	39,4	0,3	1,3	9,4	92,7	20,9		37	561	8,5	36,9	27,3	1,6	105

even more obvious in the case of narrow streets surrounded by high buildings. This actually characterises the whole Vittorio Emanuele Avenue.

#### 4. Conclusion

The monitoring data concerning the conservation state of the materials could be easily linked to the parameters of environmental quality considering the data gathered by the other research groups of the project.

The results reported in this paper are, by now, only a small part of a multidisciplinary research that will be fruitful, provided a great interaction between the different experts involved in the project.

As an example, the group interested in environmental monitoring will provide us with data concerning gaseous pollutants, which is useful to determine the causes of the degradation process pointed out in the monuments under study. The nature of the analysed materials that constitute the substrate and on which actual or potential bio-deterioration happens, will be defined for the biologists. The chemical laboratory of the C.R.P.R. will organize the analysis of materials, using tools that are not available at the University, such as the RX fluorescence portable, the mercury porosimeter and the climatic room. The Laboratory of Inorganic Material Restoration of the C.R.P.R. shall rep-

resent an important help in a future experimentation stage as far as the techniques of surface cleaning and the application of consolidating and protective products are concerned.

The ambitious and long term object of the *SALVALARTE Respira Pulito* project is to define the “threshold of environmental risks” for the cultural heritage and to assess the minimal frequency for a correct “periodical maintenance” of the monument, aimed at avoiding restoration thanks to techniques and materials that are appropriate for a better and more efficient conservation.

The choice for the reference sampling sites appeared of utmost importance, even for cases different from the situation in Vittorio Emanuele Avenue in Palermo that bears a high traffic flow. The Walls Timoleontine of Gela (CL) were considered as a particular example, insofar as they are exposed to a coast environment polluted by chemical industries. Besides, the archaeological area of Morgantina (EN) was also taken into account as an example of agricultural area, defined as “white area” because of the lack of pollution: it presents us with the case of “natural” degradation of construction materials.

### Thanks

We thanks the Centro Regionale per il Restauro of the Assessorato ai Beni Culturali of the Sicily Region for the help given to the research.

### Bibliography

- [1] LORUSSO S. 2002, *La diagnostica per il controllo del sistema manufatto ambiente*, Bologna, Pitagora Editrice.
- [2] LAURENZI TABASSO M., MARABELLI M. 1994, *Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico*, Viterbo, BetaGamma.
- [3] BARBARO S., CARACAUSI R., CHISESI R.M. 2004, *Il progetto SALVALARTE respira pulito: uno strumento operativo multidisciplinare per la conservazione e la fruizione dei Beni Culturali nella regione Sicilia*, Quaderni di Scienza della Conservazione 4/2004, Bologna, Pitagora Editrice, 63-90.
- [4] MELI G., LORUSSO S. 2004, *Progetto di ricerca: “Stesura di una carta del rischio per la conservazione dei beni culturali negli ambienti confinati”*, Quaderni di Scienza della Conservazione 4/2004, Bologna, Pitagora Editrice, 43-62.
- [5] AMOROSO G.G. 1995, *Il restauro della pietra nell'architettura monumentale*, Palermo, Flaccovio.
- [6] ALAIMO R. 1989, *Caratteristiche composizionali del particolato solido atmosferico e chimismo delle acque di precipitazione nell'area urbana di Palermo* in F. ZEZZA (ed.), *La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo*, Atti del Convegno, Bari, 369-377.
- [7] ERCOLI L., D'AGOSTINO F., RIZZO G. 2003, *Le calcareniti e le malte della Porta*

Nuova di Palermo, in C. D'AMICO (ed), *Archeometria del Costruito. L'Edificato Storico: Materiali, Strutture e Rischio Sismico*, Atti del Convegno, Ravello.

- [8] RIZZO G. et al. 2001, *Le pietre: caratterizzazione del materiale e stato di conservazione* in G. ALESSANDRINI (ed.), *Il Centro Storico di Palermo. La conoscenza per la manutenzione*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto Nazionale di Coordinamento Beni Culturali, Roma, 198-374.

### **VALUTAZIONE DELLO STATO DI CONSERVAZIONE DEI MATERIALI LAPIDEI IN RELAZIONE AL GRADO DI AGGRESSIVITÀ DELL'AMBIENTE NEL QUALE SONO POSTI IN OPERA**

#### **1. Introduzione**

Le condizioni di esposizione ambientale dei beni culturali architettonici, concentrati in larga misura nelle aree urbane, sono divenute negli ultimi decenni progressivamente più aggressive, provocando conseguentemente un'accelerazione dei processi di degrado e compromettendo talvolta in breve tempo i risultati degli interventi di conservazione delle superfici [1-2]. Una delle cause principali può essere individuata nell'aumento incontrollato del traffico veicolare, per il quale non sembrano esistere possibilità di limitazioni, neppure a garanzia, se non della protezione dei monumenti, almeno della salute dei cittadini che vivono nei centri urbani. Tuttavia la normativa vigente a tutela della salute pubblica indica dei limiti di concentrazione degli inquinanti atmosferici, superati i quali le amministrazioni comunali devono intervenire per ripristinare condizioni di sicurezza. Un approccio simile sarebbe auspicabile anche per la conservazione dei monumenti, con una quantificazione del rischio relativo ai problemi dell'inquinamento che serva ad orientare interventi sia legislativi sia operativi, capaci di ridurre i componenti aggressivi presenti in aree ad elevato contenuto storico-artistico, quale per esempio il centro storico di Palermo.

Con questo ambizioso obiettivo di lungo termine si è avviato recentemente in Sicilia il progetto SALVALARTE Respira Pulito, promosso dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (A.R.P.A.), dal Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro (C.R.P.R.) dell'Assessorato Beni Culturali della Regione Sicilia, da Legambiente e da alcuni Dipartimenti delle tre Università siciliane. Si tratta di un progetto di ricerca multidisciplinare [3], che prevede in una prima fase la raccolta di dati sullo stato di conservazione dei beni culturali in Sicilia, contribuendo così alla definizione di una "Carta del Rischio dei Beni Culturali", già in fase di elaborazione da parte del C.R.P.R., anche per ciò che riguarda la conservazione negli ambienti confinati [4]. Uno degli aspetti qualificanti della ricerca, legato all'ampio spettro di competenze dei soggetti coinvolti, è quello di valutare da una parte le diverse cause del degrado, da quelle chimiche a quelle fisiche o biologiche, e dall'altra di misurare i più significativi parametri chimico-fisici ambientali con i quali porre in relazione lo stato di conservazione dei monumenti [5-6].

Nella prima parte della ricerca si è operato a Palermo lungo l'asse viario di Corso Vittorio Emanuele, che attraversa tutto il centro storico della città da monte fino al mare ed è sottoposto ad un traffico veicolare particolarmente intenso. Il contributo del Laboratorio di Ingegneria Chimica per i Beni Culturali dell'Università di Palermo si articola nelle seguenti fasi:

- analisi per la caratterizzazione dei materiali costitutivi più ricorrenti nei manufatti di interesse storico-artistico (pietre da costruzione e da rivestimento, intonaci, stucchi, legno strutturale e non, laterizi, etc.);

- misura dei parametri chimico-fisici che definiscono il loro stato di conservazione;
- analisi dei campioni di particolato atmosferico raccolti dall'Azienda Municipalizzata di Igiene Ambientale (A.M.I.A.) e dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA Sicilia);
- analisi delle cause e dei meccanismi dei processi di alterazione e di degrado dei materiali e correlazione con le condizioni di esposizione, definite attraverso il monitoraggio ambientale effettuato dagli altri gruppi di lavoro.

In questo lavoro vengono presentati i risultati relativi ad una prima campagna di campionamento concordata con gli altri Enti che partecipano al progetto.

## 2. Materiali e tecniche sperimentali

I manufatti oggetto di questo studio sono le due porte monumentali che chiudono l'asse viario di Corso Vittorio Emanuele – la Porta Nuova lato monte, la Porta Felice lato mare – e la Biblioteca Centrale della Regione Siciliana, che prospetta sul corso in una posizione intermedia.

Per ogni edificio è stata effettuata una campagna fotografica delle tipologie di degrado riscontrate. Per ciascun campione prelevato è stata compilata una scheda, che riporta la foto e la descrizione dell'area del prelievo. Dove non è stato possibile prelevare campioni ci si è limitati a descrivere i fenomeni di degrado rilevabili all'osservazione diretta.

La tipologia dei materiali prelevati comprende lapidei naturali, malte, croste, depositi superficiali ed efflorescenze saline. Il campionamento è avvenuto sempre con tecniche poco invasive, prelevando il materiale da zone nascoste o poco accessibili e avendo cura di privilegiare le aree prossime ai punti di monitoraggio scelti dagli altri gruppi. Inoltre sono stati analizzati numerosi campioni di particolato atmosferico, la cui composizione in termini di specie cristalline, metalli pesanti e sali solubili, può influenzare fortemente la durabilità dei materiali lapidei. I campioni di particolato provengono da varie centraline dell'A.M.I.A., l'ente che ha il compito istituzionale di raccogliere il particolato e quantificarne la presenza nell'aria, e da due campagne di monitoraggio della qualità dell'aria effettuate dall'ARPA Sicilia alla Biblioteca Centrale e al Museo Archeologico Regionale A. Salinas. Le polveri raccolte sono poi state analizzate a cura del Laboratorio di Ingegneria Chimica per i Beni Culturali, anche in collaborazione con il Dipartimento Provinciale (DiP) di Palermo dell'ARPA Sicilia.

Oltre all'osservazione dei campioni in microscopia ottica, le tecniche analitiche adottate sono la diffrazione dei raggi X (XRD), la cromatografia ionica (IC), la spettrofotometria di emissione con sorgente a plasma-spettrometria di massa ICP-MS condotta presso il DiP dell'ARPA.

## 3. Risultati e discussione

Nelle tabelle riportate di seguito i risultati analitici sono raggruppati per provenienza del campione e per tipologia di analisi. Sia per la Biblioteca Centrale della Regione Siciliana che per la Porta Felice sono stati analizzati dieci campioni costituiti da croste, malte ed efflorescenze saline (tab. 1-3). Per quanto riguarda la Porta Nuova, in occasione di un intervento di restauro nel 2000, era stata effettuata una estesa campagna di campionamenti su entrambi i prospetti, i cui risultati sono stati oggetto di una pubblicazione [7]. Qui vengono riportate per confronto solamente le caratteristiche di due campioni prelevati nell'ambito del progetto SALVALARTE Respira Pulito (tab. 4-5).

I risultati delle analisi XRD riportati in tab. 2 mostrano che il gesso è presente soltanto nei campioni indicati come "croste". L'origine del gesso può essere ricondotta a processi di solfatazione di substrati carbonatici, marmi e calcareniti ad esempio, ma anche malte a base di calce. Tuttavia le analisi XRD riportate in tab. 6 rivelano la presenza di gesso anche nel particolato atmosferico, come conseguenza del trascinarsi eolico da terreni gessosi. Pertanto alcuni dei campioni indicati come "croste" potrebbero in realtà essere il risultato del consolidamento di un deposito di particolato sulle superfici lapidee. Questo aspetto dello stato di conservazione degli edifici sarà approfondito con il contri-

buto delle unità operative che nel Progetto SALVALARTE Respira Pulito hanno il compito di rilevare i componenti gassosi dell'atmosfera urbana, e in particolare  $SO_2$ .

Inoltre, la presenza di discrete quantità di sodio e magnesio da una parte e cloruri e solfati dall'altra, mostrata nelle tab. 3 e 5, rivela il ruolo di primaria importanza dello spray marino nel determinare la presenza diffusa di efflorescenze saline.

Il compito del Laboratorio di Ingegneria Chimica per i Beni Culturali nel progetto complessivo è incentrato sullo stato di conservazione dei materiali, tuttavia nell'ottica multidisciplinare adottata si è ritenuto utile integrare i dati di altre unità operative, relativi agli apporti di materiale dall'esterno e alla presenza di composti aggressivi nell'atmosfera, con un'analisi del particolato atmosferico mediante le stesse tecniche qui utilizzate per i materiali costitutivi degli edifici.

I campioni di particolato raccolti dall'A.M.I.A. provengono da tre centraline, una sita al termine dell'asse viario di corso Vittorio Emanuele, precisamente in Piazza Indipendenza (I) in prossimità della Porta Nuova, una in Piazza Giulio Cesare (G), vicino alla stazione centrale di Palermo, sito ad altissima incidenza di traffico veicolare, ed infine la terza in un'area suburbana di Palermo, Boccadifalco (F), zona a bassa intensità di traffico veicolare. Nella classificazione dei campioni sono stati considerati anche altri due parametri di grande rilievo per la loro incidenza sul particolato atmosferico, ovvero la presenza di precipitazioni piovose e i periodi di accensione del riscaldamento. I campioni vengono quindi identificati da una prima lettera che indica la centralina di provenienza, una seconda che indica la presenza o meno di riscaldamento, R per riscaldamento e N senza riscaldamento, una terza per indicare se il campione è stato raccolto in periodo piovoso (P) o secco (S), ed infine un numero progressivo per distinguere campioni successivi di uguale provenienza. Ad esempio, quindi, il campione GRP1 è il primo campione (1) prelevato alla stazione Giulio Cesare (G), in periodo di riscaldamento (R) e piovoso (P).

I risultati delle analisi XRD, LC e ICP-MS vengono riportati nelle tab. 7-9.

La presenza di rilevanti quantità di calcite e gesso nel particolato, evidenziata dalle analisi XRD in tab. 6, può essere alla base dei fenomeni di consolidamento del deposito superficiale, risultato dei processi di solubilizzazione e ricristallizzazione conseguenti ai normali cicli di umidità ambientale: questa considerazione era già emersa nel corso della ricerca effettuata in collaborazione con il Centro Gino Bozza del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Milano per conto del Comune di Palermo [8].

Un confronto tra i risultati delle analisi sui filtri dell'A.M.I.A. e su quelli dell'ARPA evidenzia una particolare criticità della Biblioteca Centrale, che prospetta sullo stretto asse viario di Corso Vittorio Emanuele, rispetto a quanto rilevato in due piazze non lontane e ad alta intensità di traffico veicolare, Piazza Giulio Cesare e Piazza Indipendenza. In particolare la concentrazione di macro elementi dei campioni BC di tab. 9 risulta in molti casi superiore anche di un ordine di grandezza a quella dei campioni G e I di tab. 8. Ciò indica la presenza di una maggiore quantità di particolato atmosferico in prossimità della Biblioteca, probabilmente come conseguenza del cosiddetto "effetto canyon", cioè dell'intrappolamento degli inquinanti emessi, specie dagli autoveicoli e quindi a bassa quota, in ambiente urbano, fenomeno tanto più evidente quanto più le strade sono strette e circondate da edifici alti: situazione che caratterizza il corso Vittorio Emanuele in tutta la sua estensione.

#### **4. Conclusioni**

I dati del monitoraggio sullo stato di conservazione dei materiali possono essere posti in relazione in maniera significativa con i parametri di qualità dell'ambiente solo disponendo di tutti i dati rilevati dalle altre unità operative del progetto.

Dunque i risultati qui riportati costituiscono per il momento uno dei contributi ad un lavoro di gruppo che si articolerà attraverso la massima interazione tra le diverse professionalità coinvolte nel progetto.

Ad esempio il gruppo interessato al monitoraggio ambientale dovrà fornire i dati sugli inquinanti gassosi, utili per individuare le cause dei processi di degrado rilevati nei monumenti studiati. Ai biologi potranno essere forniti i dati relativi alla natura dei materiali analizzati, che costituiscono il substrato sul quale si sviluppano i processi di biodeterioramento in atto o potenziali. Il Laboratorio Chimico del C.R.P.R. potrà integrare il lavoro di analisi dei materiali, utilizzando apparecchiature non disponibili presso l'Università, quali ad esempio la fluorescenza RX portatile, il porosimetro a mercurio e la camera climatica. Il Laboratorio di Restauro dei Materiali Inorganici del C.R.P.R. fornirà un supporto prezioso in una successiva fase di sperimentazione relativa alle tecniche di pulitura delle superfici e alla applicazione di prodotti consolidanti e protettivi.

L'obiettivo ambizioso e a lungo termine del progetto SALVALARTE *Respira Pulito* sarà quello di definire le "soglie di rischio ambientale" per il patrimonio dei beni culturali e di valutare la cadenza minima per una corretta "manutenzione periodica" del manufatto, che consenta di prevenire il restauro, individuando le tecniche e i materiali più idonei per operare gli interventi di conservazione.

In quest'ottica si è ritenuto essenziale individuare dei siti di campionamento da utilizzare come riferimento anche per situazioni significativamente diverse dall'asse viario di Corso Vittorio Emanuele a Palermo, che è rappresentativo di un contesto urbano a forte flusso veicolare. In particolare sono state individuate le Mura Timoleontine di Gela (CL), esposte ad un ambiente di tipo costiero, inquinato dalla presenza di industrie chimiche, e l'area archeologica di Morgantina (EN), quale area di carattere agricolo, che possa fungere da "bianco", cioè da zona priva di inquinamento cui fare riferimento per il degrado "naturale" dei materiali da costruzione.

#### **Ringraziamenti**

Si ringrazia il Centro Regionale per la Progettazione e il Restauro dell'Assessorato ai Beni Culturali della Regione Sicilia per il supporto fornito alla ricerca.

#### **Summary**

The multidisciplinary project *SALVALARTE Respira Pulito* has been carried out by different research groups operating in Sicily. The aim of the project is the assessment of "health risks" for monuments in relation to environmental pollution in terms of threshold for the concentration of aggressive components.

In this framework, the duty of the Laboratory of Chemical Engineering for Cultural Heritage, University of Palermo, is to analyse samples taken from monuments in Sicily, in order both to characterize the constitutive materials and to assess the conservation state. The analytical results are related to the environmental conditions monitored by other research groups.

#### **Riassunto**

Il progetto multidisciplinare *SALVALARTE Respira Pulito*, promosso da diversi gruppi di ricerca sul territorio della Regione Sicilia, ha come obiettivo finale una quantificazione del rischio relativo ai problemi dell'inquinamento, che serva ad orientare interventi, sia legislativi sia operativi, capaci di ridurre i componenti aggressivi presenti in aree ad elevato contenuto storico-artistico.

In questo ambito il Laboratorio di Ingegneria Chimica per i Beni Culturali dell'Università di Palermo ha effettuato le analisi per la caratterizzazione dei materiali costitutivi di alcuni manufatti di interesse storico-artistico e la misura dei parametri chimico-fisici che definiscono il loro stato di conservazione. La finalità del lavoro è quella di analizzare le cause e i meccanismi dei processi di alterazione e di degrado dei materiali e di correlarli con le condizioni di esposizione, definite attraverso il monitoraggio ambientale effettuato dagli altri gruppi di lavoro.

## Résumé

Le projet multidisciplinaire *SALVALARTE Respira Pulito* a été mené par différents groupes de recherche en Sicile. Le but du projet est l'évaluation des "risques" pour la santé des monuments en relation avec le degré de pollution environnementale en terme de seuil de concentration de composants agressifs. Dans ce cadre, le travail du Laboratoire d'Ingénierie chimique pour le patrimoine culturel, Université de Palerme, est l'analyse des échantillons relevés dans des monuments en Sicile, afin de pouvoir définir les matériaux constituant et évaluer l'état de conservation. Les résultats d'analyse sont intrinsèquement liés aux conditions environnementales étudiées par d'autres groupes de recherche.

## Zusammenfassung

Das multidisziplinäre Projekt *SALVALARTE Respira Pulito* wurde von einigen Forschungsgruppen gefördert, die in Sizilien arbeiten. Ziel des Projektes ist die Evaluation der "Gesundheitsgefährdung" für Denkmäler, verbunden mit der Umweltverschmutzung, um legislative und operative Entscheidungen zu beeinflussen.

In diesem Rahmen ist es die Aufgabe des Laboratory of Chemical Engineering for Cultural Heritage, Universität von Palermo, die Proben aus sizilianischen Denkmälern zu analysieren, um die konsitiven Materialien zu analysieren und den Konservierungszustand zu evaluieren.

Die analytischen Resultaten sind gebunden an die Umweltkonditionen, überwacht von anderen Forschungsgruppen.

## Resumen

El proyecto multidisciplinar *SALVALARTE Respira Pulito*, promovido por diferentes grupos de investigación en el territorio de Sicilia, tiene como objetivo final la cuantificación del riesgo relacionado con los problemas de la contaminación, para que puedan orientar las intervenciones, tanto legislativas como operativas, capaces de reducir los componentes agresivos presentes en áreas de elevado contenido histórico-artístico.

En este ámbito el Laboratorio de Ingeniería Química para los Bienes Culturales de la Universidad de Palermo ha realizado los análisis para la caracterización de los materiales constitutivos de unas obras de interés histórico-artístico y la medida de los parámetros químico-físicos que definen su estado de conservación. La finalidad del trabajo es analizar las causas y los mecanismos de los procesos de alteración y degradación de los materiales y dotarlos de las condiciones de exposición, definidas a través de la vigilancia ambiental realizada por otros grupos de trabajo.

## Резюме

Междисциплинарный проект «Salvalarte Respira Pulito» («Спаси искусство, дыши чистым воздухом»), разработанный различными группами исследователей на территории региона Сицилия, ставит в качестве конечной цели квантификацию неблагоприятных последствий, вызванных загрязнением окружающей среды, для произведений искусства. Эта квантификация нужна для принятия как законодательных, так и оперативных мер по борьбе с агрессивными компонентами загрязнения окружающей среды в местах наиболее плотного присутствия памятников истории и искусства. В этой связи Лаборатория химического машиностроения при факультете сохранения памятников культурного наследия Палермского Университета, провела анализы, позволяющие как охарактеризовать составные материалы некоторых сооружений, представляющих историко-художественную ценность, так и измерить физические и химические параметры, определяющие степень сохранности этих памятников культуры. Целью работы является анализ причин, а также механизмов процессов изменения и разложения материалов и соотнесения этих данных с данными о состоянии и месторасположении памятников культуры, данными, полученными другими группами исследователей путём мониторинга окружающей среды.