

Relazione Loggia Industria Vernici srl

Numero di pagine 35
(esclusi allegati)

Data di emissione della relazione 25 giugno 2015

Destinatario **LOGGIA INDUSTRIA VERNICI SRL**
(ragione sociale ed indirizzo) SS 148 PONTINA, 45-47
04016 SABAUDIA (LT)

Denominazione del Progetto “Caratterizzazione ed applicazione industriale di catalizzatori minerali, non fotosensibili, in prodotti vernicianti fotocatalitici”

Gruppo di Lavoro Pa.L.Mer. Dott.ssa Manuela Pintore;
Dott. Daniele Ruscio;
Sig. Andrea Compagnucci.

Periodo di attività dal 25 ottobre 2013

al 19 giugno 2015

**Il Responsabile del
Laboratorio**

(Dott.ssa Manuela Pintore)

**Il Responsabile delle Prove
Chimiche**

(Dott. Daniele Ruscio)

E' vietata la riproduzione anche parziale del presente Documento e dei suoi Allegati senza esplicita autorizzazione scritta da parte del Pa.L.Mer.

Pa.L.Mer. società consortile a r.l.

Parco Scientifico e Tecnologico del Lazio Meridionale
Cap. Soc. € 685.020,00 – C.F. e P.IVA 01695130599
info@parcopalmer.it – Pec: palmer@legalmail.it
www.parcopalmer.it

Sede Legale

Via Carrara, 12/A – 04100 Latina (LT)
Tel. 0773.40.36.16 – Fax 0773.63.02.02
latina@parcopalmer.it

Sede Amministrativa

Via Casilina Nord, 246 (km. 68,200) – 03013 Ferentino (FR)
Tel. 0775.24.00.13 – Fax 0775.24.51.90
ferentino@parcopalmer.it



PREMESSA

In Italia, il Ministero dell'Ambiente nel 1991 definisce l'inquinamento indoor come la presenza nell'aria di ambienti confinati, di inquinanti chimici, fisici o biologici non presenti, naturalmente, nell'aria esterna.

Nella pressoché totalità dei casi, nella media giornaliera, l'ambiente interno è sempre più inquinato dell'esterno, prelevando aria, eventualmente già contaminata, da quest'ultimo e sommando a questa ulteriori elementi.

Questo tipo d'inquinamento può essere provocato da attività personali, dalle attività professionali dei lavoratori, da ventilazione inadeguata, da materiali per la costruzione, dagli arredi e da metodi particolari di pulizia e dai prodotti impiegati.

I soggetti più sensibili agli effetti sulla salute dovuti all'esposizione degli inquinanti indoor, quindi esposti ad un maggiore rischio, sono gli anziani, i bambini, gli asmatici e le persone che soffrono di malattie cardiache e polmonari.

Alcuni studi effettuati hanno fatto emergere una forte correlazione fra esposizione in ambiente indoor inquinato e cancro ai polmoni e sintomi respiratori (allergie, infezioni).

La "Sick Building Syndrome" (SBS) è la definizione data ad una serie di sintomi legati alla presenza in edifici "malati", essa ha un'eziologia non definita e una sintomatologia non specifica.

La "Sick Building Syndrome" è caratterizzata da sintomi non gravi ma questi possono influire sull'assenteismo e la qualità professionale dei lavoratori, i sintomi sono per lo più di tipo respiratorio (naso e torace chiuso), ma anche di tipo cutaneo (secchezza della pelle) e altri sintomi come affaticamento e cefalea.

Per "building related illnesses" s'intendono le malattie che sono associate con certezza alla permanenza in ambienti confinati e con eziologia ben definita. Queste ultime sono : febbre di Pontiac (forma simil influenzale), malattia dei legionari (infezione polmonare), alveoliti, riniti e sinusiti e febbre degli umidificatori (sindrome da polveri organiche tossiche).

La "Toxic Home Syndrome" (THS) è la definizione dove la salute di una persona si deteriora a causa dell'aria interna della propria casa aumentando il rischio di cancro e malattie cardiache.

L'aria interna, nella definizione (THS) contiene all'interno, più di 900 sostanze chimiche potenzialmente dannose oltre alle principali voci sotto indicate:

- Monossido di carbonio
- Fumo di tabacco
- Composti organici volatili (COV)



- Amianto
- Fumo di legna
- Fibre di lana sintetiche (lana di roccia e lana di vetro)
- Antiparassitari (usati per zanzare ed altri insetti)
- Ossidi di zolfo e di azoto
- Ozono (emesso da alcuni tipi di, stampanti laser e fotocopiatrici)
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Tra le diverse risposte che offre il mercato per limitare questo fenomeno una proposta è quella legata all'impiego di prodotti vernicianti con funzioni fotocatalitiche che esplicano un'azione di contenimento, se non di abbattimento, di diversi inquinanti indoor e che offrono spesso anche un'azione antimuffa.

Lo sviluppo della chimica e dei prodotti di sintesi ha permesso una maggiore disponibilità di materiali, per quanto riguarda il settore dei leganti utilizzati in pittura, nella prima metà del XX secolo sono stati introdotti nuovi materiali sintetici di natura polimerica tra cui i più diffusi sono senza dubbio gli acrilici e i vinilici [1,2,3].

Le pitture sintetiche, nate per essere utilizzate in altri settori come quello industriale, sono state poi applicate in campo artistico [2].

Le pitture viniliche, come tutte le altre pitture a base di polimeri sintetici, sono state formulate ed introdotte nel mercato dell'arte recentemente (metà del XX secolo). La maggior parte delle pitture viniliche sono per lo più emulsioni acquose, per cui il processo di asciugatura che porta alla formazione dei film pittorici a seguito della stesura del prodotto sul supporto si basa sull'evaporazione dell'acqua che porta all'avvicinamento delle particelle di polimero, le quali iniziano a deformarsi e durante il processo di coalescenza si compattano. Alla fine di questo processo si ottiene la formazione di un film pittorico solido, nel quale sono incluse anche le particelle di pigmento [4].

Il legante utilizzato nelle pitture viniliche è a base di resine vinil-versatiche, ottenute dalla copolimerizzazione di monomeri di vinilacetato e vinil-versatato (VeovA).

¹ BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004;

² WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.

³ CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007

⁴ THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.



Numerosi studi dimostrano che parametri ambientali, quali la temperatura, l'umidità, la quantità di ozono nell'aria e la luce, giocano un ruolo molto importante nel processo di invecchiamento e di degrado di un prodotto verniciante. È noto che, nel caso di pitture, i fattori ambientali interagiscono con il legante e con i pigmenti di cui sono composte.

INTRODUZIONE

L'azienda Loggia Vernici ha da poco messo a punto un prodotto verniciante a base di vinil versatato contenente una percentuale di Nano-TiO₂ che, in presenza di opportuna fonte luminosa, conferisce al prodotto proprietà antiossidanti che si traducono in prestazioni a medio e lungo termine quali abbattimento inquinamento indoor, attività antibatterica, resistenza all'ingiallimento, alla trazione, al graffio.

Questo progetto di ricerca, realizzato in collaborazione con il Centro Interdipartimentale per le Scienze Applicate alla Protezione dell'Ambiente e dei Beni Culturali dell'Università di Roma "Sapienza", (di seguito denominato CIABC), è finalizzato al potenziamento della proprietà fotocatalitica del biossido di titanio, in sistemi vernicianti, per ridurre la contaminazione chimica e microbiologica ambientale, accoppiandolo a sostanze di natura silicea che siano in grado di garantire l'attività catalitica ed antibatterica anche in condizioni di scarsa luminosità.

Il nano-TiO₂ garantisce al prodotto un'azione catalitica, che sfocia nelle diverse funzionalità sopra citate, solo in presenza di luce, pertanto la pittura su superfici non illuminate non sortirà gli stessi effetti che su superfici che godono di più luce. Sembrerebbe che alcune sostanze di natura silicea, come i ciclosilicati, consentano l'azione catalitica anche in assenza di radiazione UV e potrebbero offrire una risposta in termini di attività catalitica (e quindi di prestazioni antimuffa, rimozione degli inquinanti ecc...) anche in condizioni di scarsa luminosità.

Preliminarmente sono state condotte prove di ottimizzazione del prodotto volte a garantire innanzitutto la sua funzione primaria nel tempo, il mantenimento del colore.

Nella sua formulazione il prodotto verniciante viene addizionato con un composto antiossidante che frena l'azione di decomposizione che il Nano-TiO₂, o un altro catalizzatore, avrebbe sul legante. Tuttavia una concentrazione eccessiva di antiossidante frenerebbe l'azione del Nano-TiO₂ limitandone le prestazioni sotto i diversi aspetti sopra citati.

Al fine di ottimizzare la concentrazione di antiossidante, le diverse prove sono state condotte utilizzando diversi dosaggi di antiossidante a parità di contenuto di catalizzatore (Nano-TiO₂ o ciclosilicato) e contenuto di legante.



È stato verificato l'evolversi delle suddette prestazioni nel tempo, mediante un processo di invecchiamento a cura del C.I.A.B.C. Tale processo prevede l'immersione del materiale immobilizzato su provini in vetro in soluzioni saline a titolo noto.

Per il raggiungimento di tali obiettivi il prodotto verniciante a base di Nano-TiO₂ il progetto ha previsto la sua caratterizzazione in termini di attività catalitica, antibatterica e capacità di rimozione di inquinanti, verificando che il contenuto di legante non venisse compromesso dall'azione catalitica.

Unitamente è stata verificata la prestazione di un additivo diverso dal Nano-TiO₂ a base di ciclosilicati paragonando le prestazioni di quest'ultimo con quelle fornite dal Nano-TiO₂, in termini di attività catalitica, stabilità del legante e capacità antibatterica e rimozione degli inquinanti.

Per quest'ultima verifica sono stati scelti come inquinanti gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) i quali costituiscono una vasta classe di composti organici la cui caratteristica strutturale è la presenza di due o più anelli benzenici uniti tra loro.

Sono noti IPA con un numero d'anelli variabile da 2 a 7 che, secondo la posizione in cui è avvenuta la condensazione, si presentano sotto forma di diversi isomeri. La numerosità della famiglia cresce considerando la possibile presenza di sostituenti (alchile, arile, idrossidi, nitro, amino) sugli anelli aromatici e/o eteroatomi negli anelli stessi. Sono usualmente suddivisi in funzione del peso molecolare e del numero d'atomi che comprendono in IPA leggeri (2-3 anelli condensati) e IPA pesanti (4-6 anelli). In particolare, con il nome di IPA si individuano quei composti contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno (vale a dire gli IPA non sostituiti e i loro derivati alchil-sostituiti), mentre con il nome più generale di "composti policiclici aromatici" s'intendono anche i derivati funzionali (es. i nitro-IPA) e gli analoghi eterociclici (es. gli aza-areni). Le proprietà chimico-fisiche degli IPA sono legate ai sistemi coniugati degli elettroni π e variano piuttosto regolarmente con il numero degli anelli ed il peso molecolare. A temperatura ambiente tutti gli IPA sono comunque allo stato solido. Presentano un alto punto di fusione e d'ebollizione, una bassa pressione di vapore e una scarsissima solubilità in acqua; in genere la solubilità in acqua diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Gli IPA sono solubili nella maggioranza dei solventi organici e sono molto lipofili. La pressione di vapore generalmente tende a diminuire con l'aumentare del peso molecolare e questa circostanza influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico. Composti a basso peso molecolare sono quasi totalmente



presenti nella fase gassosa, mentre composti con 5 o più anelli sono per lo più assorbiti sul particolato atmosferico. Gli IPA sono chimicamente piuttosto stabili, sebbene in seguito a fotodecomposizione in presenza d'aria e luce danno luogo a molti prodotti d'ossidazione, soprattutto chinoni ed endoperossidi. Studi sperimentali hanno evidenziato la capacità degli IPA di reagire anche con ossidi d'azoto e acido nitrico per formare nitroderivati, nonché con ossidi di zolfo e acido solforico per formare i relativi acidi solfinici e solfonici. Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico contenente carbonio, come carbone, legno, prodotti petroliferi e rifiuti. Il meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione è alquanto complesso; consiste principalmente nella ripolimerizzazione di frammenti d'idrocarburo, che si formano durante il processo noto come cracking (la frammentazione in numerose parti delle molecole più grosse del combustibile a contatto con il fuoco). La reazione di ripolimerizzazione avviene soprattutto in condizioni di mancanza d'ossigeno e, conseguentemente, la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno/combustibile. Ciò detto, appare evidente come numerose possano essere le sorgenti di formazione degli IPA:

- 1 - processi industriali vari (in particolare: produzione d'alluminio, ferro e acciaio, fonderie);
- 2 - lavorazioni del carbone e del petrolio;
- 3 - impianti di generazione d'energia elettrica;
- 4 - inceneritori;
- 5 - riscaldamento domestico (specialmente a legna e carbone);
- 6 - emissione veicolare;
- 7 - incendi di foreste;
- 8 - combustioni in agricoltura;
- 9 - fumo di tabacco;
- 10 - vulcani, che possono rappresentare una sorgente naturale con un impatto locale rilevante.

A causa di queste numerose fonti, gli IPA sono ubiquitari e si diffondono in tutti i comparti ambientali. Durante ogni processo di formazione, gli IPA sono sempre presenti come classe (mai come composti singoli) in miscele complesse contenenti anche altre sostanze e classi chimiche. Per lo stesso motivo, si ritrovano come classe nei vari comparti ambientali e matrici (aria, acqua, suolo e alimenti) alle quali è comunemente esposta la popolazione.

Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando sono immessi nell'atmosfera. Nell'arco delle 24 ore iniziano poi a degradarsi attraverso



una sequenza di reazioni radicaliche. Di contro, gli IPA con più di quattro anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensarsi e ad essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere.

Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura. Poiché molte particelle di fuliggine, hanno dimensioni tali da poter essere respirate, gli IPA possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione. Sebbene gli IPA rappresentino solo circa l'1 % del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rappresenta un importante problema sanitario poiché molti di essi si sono rivelati cancerogeni su animali da laboratorio. A tal riguardo, il più noto e comune idrocarburo policiclico aromatico con accertato effetto cancerogeno è il benzo[a]pirene (cinque anelli benzenici condensati).

NORMATIVA VIGENTE NAZIONALE ED INTERNAZIONALE.

Il Decreto Ministeriale del 25/11/1994 fissa come obiettivo di qualità per gli IPA il valore giornaliero medio annuale di 1 ng/mc in riferimento al Benzo(a)Pirene. In effetti il Benzo(a)Pirene si ritiene al momento il più tossico fra gli IPA comuni ed anche se è rinvenuto a concentrazioni modeste, è quello che contribuisce maggiormente alla tossicità totale.

Il Benzo(a)Pirene viene quindi utilizzato come una misura surrogata ed il suo valore di concentrazione è preso come termine fondamentale di riferimento per valutare la qualità dell'aria. Il DM n.163 del 21/04/1999 individua i criteri ambientali e sanitari in base ai quali i Sindaci possono limitare la circolazione degli autoveicoli per migliorare la qualità dell'aria nelle aree urbane; sono presi in considerazione anche gli IPA.

Il Decreto Legislativo n.351 del 04/08/1999 recepisce la Direttiva Europea 96/62/CE e prevede nell'elenco degli inquinanti atmosferici da considerare nel quadro della valutazione e della gestione della qualità dell'aria ambiente anche gli Idrocarburi Policiclici Aromatici.

La Direttiva Europea 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente è stata recepita dal Decreto Legislativo 152/2007.

Per quanto riguarda l'igiene occupazionale, in genere l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) non indica alcun valore limite specifico inerente i singoli IPA. Solamente nel caso di benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluoroantene e crisene



specifica chiaramente che l'esposizione in tutti i casi dovrebbe essere attentamente controllata per mantenere i livelli più bassi possibili. I prodotti volatili del catrame e della pece di carbone hanno come TLV-TWA 0,2 mg/mc.

L'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ha stabilito un limite di 0,2 mg di IPA per metro cubo di aria.

Il National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) raccomanda che i livelli nell'aria dei prodotti volatili del catrame si inferiori a 0,1 mg/mc per un giorno lavorativo di 10 ore nell'ambito di 40 ore settimanali di lavoro.

DESCRIZIONE DELLE FASI E DEGLI ATTORI DEL PROGETTO

Prima dell'inizio delle sperimentazioni Loggia Industria Vernici si è occupata di selezionare un prodotto verniciante definendo il prodotto base ossia un prodotto con quantità note di legante (~10% in peso) e catalizzatore (~1% in peso) che sono rimaste invariate per tutta la sperimentazione al fine da rendere paragonabili tra loro i risultati delle diverse prove; in riferimento ai 2 diversi catalizzatori impiegati:

Il prodotto base Nano-TiO₂ è stato:

- in parte tenuto tal quale,
- in parte addizionato con una quantità "x" di antiossidante scelta dalla Loggia Vernici,
- in parte addizionato con una quantità "2x" di antiossidante scelta dalla Loggia Vernici

Il prodotto base Ciclosilicato, è stato preparato prima della terza fase ed è stato:

- in parte tenuto tal quale,
- in parte addizionato con una quantità di antiossidante comunicata da Pa.L.Mer. a Loggia al termine della fase 2.

Il progetto di ricerca è stato suddiviso in 3 Fasi così suddivise, per attività e competenze:

Fase 1 - Task: Verifica attività catalitica, fase sperimentale per l'ottimizzazione delle diverse prove sul prodotto a base di Nano-TiO₂.

Fase 2 - Task: Adesione; Resistenza al graffio; Trazione; verifica della stabilità del legante e dell'abbattimento delle sostanze inquinanti sul prodotto a base di Nano-TiO₂;



Fase 3 - Task: Conclusione prove sul prodotto a base di Nano-TiO₂ (prove microbiologiche, resistenza del colorante organico/inorganico); prove sul prodotto a base di ciclosilicati (stabilità del legante, attività catalitica e prove microbiologiche).

Sono stati definiti dal CIABC 2 diversi cicli di invecchiamento mediante veterometro per consentire un invecchiamento con raggi UV senza alterare il materiale invecchiato con lo scopo di non pregiudicare le successive prove di competenza di Pa.L.Mer. i cui parametri (tempo, potenza radiazione, lunghezza d'onda, percentuale di umidità, ecc..) sarebbero dovuti rimanere invariati per tutta la sperimentazione al fine da rendere paragonabili tra loro i risultati delle diverse prove; tuttavia un guasto strumentale ha pregiudicato l'invecchiamento con questa tecnica; in alternativa i provini sono stati invecchiati in soluzione salina dove a parità di concentrazione di NaCl e rapporto n° provini/volume il fattore tempo è scandito dal tempo di permanenza dei provini in soluzione salina.

Nella prima fase il CIABC ha proceduto a verificare la variazione dell'attività catalitica del prodotto contenente Nano-TiO₂ nel tempo con e senza antiossidante.

Tale fase sperimentale ha previsto l'esecuzione delle prove sia sul prodotto base in forma liquida, che distribuita su provini in vetro.

Nello specifico:

- Loggia Industria Vernici si è occupata di preparare e fornire il prodotto base Nano-TiO₂ tal quale e addizionato ai 2 livelli di antiossidante definiti a CIABC steso su provini in vetro e a Pa.L.Mer sia in forma liquida che steso su provini in vetro
- CIABC ha provveduto alla misura dell'attività catalitica del prodotto base Nano-TiO₂ (tal quale e addizionato a 2 livelli di antiossidante) e alla selezione di 2 cicli di invecchiamento distinti (i risultati di tale sperimentazione sono documentati nella relazione trasmessa dal Prof. Campanella alla Loggia Industria.
- Pa.L.Mer si è occupato dell'ottimizzazione e della messa a punto dei metodi relativi alla stabilità del legante, le prove microbiologiche e l'abbattimento delle sostanze organiche.

Successivamente si sono verificate le effettive prestazioni del prodotto a base di Nano-TiO₂ nel tempo contenente diversi dosaggi di antiossidante, con lo scopo di stimare la concentrazione ottimale di antiossidante che consente una migliore tenuta del legante nel tempo. In questa fase il



guasto al veterometro, ha comportato l'introduzione, da parte di CIABC, di un nuovo metodo di invecchiamento che consiste nell'immersione completa per un tempo definito del materiale da invecchiare in una soluzione a titolo noto di NaCl. L'impiego di questo nuovo metodo di invecchiamento ha precluso a Pa.L.Mer la possibilità di condurre i test microbiologici su materiale così invecchiato poiché si è ritenuto, a priori, che residuo di NaCl su di essi potesse limitare la crescita delle muffe scelte per la verifica dell'attività antimuffa fornendo falsi positivi per tale verifica.

Nello specifico:

- Loggia Industria Vernici si è occupata di preparare e fornire i provini in vetro sul quale è stato distribuito il prodotto base Nano-TiO₂ tal quale e addizionato ai consueti 2 livelli di antiossidante a Pa.L.Mer. e CIABC, e di consegnare il prodotto una volta invecchiato a Pa.L.Mer., nonché di condurre sul prodotto base Nano-TiO₂ ai consueti 2 livelli di antiossidante, invecchiato e non, prove di adesione, la resistenza al graffio e di trazione.
- CIABC ha provveduto a sottoporre i diversi provini contenenti il prodotto ai 2 cicli di invecchiamento con il nuovo metodo ad immersione salina.
- Pa.L.Mer si è occupata di verificare il contenuto di legante e l'abbattimento delle sostanze inquinanti sulle diverse aliquote di prodotto base, contenenti o no l'antiossidante, invecchiato o no. Sulla base dei riscontri ottenuti è stato possibile stimare la concentrazione ottimale di antiossidante che consente una migliore tenuta del legante nel tempo, tale concentrazione è stata comunicata a Loggia per le successive prove sul prodotto a base di ciclosilicati necessario per la terza fase.

In ultima analisi sono state condotte le prove di capacità antimuffa e di resistenza del colorante a seguito del processo di invecchiamento sul prodotto a base di Nano-TiO₂.

Sul prodotto a base di ciclosilicati è stata misurata la stabilità del legante e l'attività catalitica nel tempo e verificata la capacità antimuffa.

Nello specifico:

- Loggia Industria Vernici si è occupata di preparare e fornire il prodotto base Nano-TiO₂ tal quale e addizionato ai consueti 2 livelli di antiossidante ed il prodotto base Ciclosilicati descritto in precedenza, tal quale e addizionato al livello di antiossidante ottimizzato da Pa.L.Mer al termine della precedente fase, a Pa.L.Mer., CIABC, nonché di condurre sul



prodotto base Nano-TiO₂ (con e senza antiossidante, invecchiato e non) prove di resistenza del colorante organico/inorganico.

- Dopo aver sottoposto i diversi provini contenenti il prodotto ai consueti 2 cicli di invecchiamento su parte dei provini a base di ciclosilicati è stata condotta da parte di CIABC la misura dell'attività catalitica .
- Parallelamente Pa.L.Mer si è occupato di verificare l'attività antimuffa sui provini a base di Nano-TiO₂ sulle diverse aliquote di prodotto base. Inoltre, sul prodotto a base di ciclosilicati si è occupato di verificare il contenuto di legante e l'attività antimuffa sulle diverse aliquote di prodotto base, con e senza antiossidante.

PARTE SPERIMENTALE

Di seguito vengono discusse le tecniche analitiche ed i risultati derivanti dalle attività svolte in Pa.L.Mer durante le diverse fasi del progetto.

DOSAGGIO DEL LEGANTE

Al fine di poter verificare la stabilità del legante presente nel prodotto al variare del contenuto di antiossidante a seguito dell'invecchiamento, si è resa necessaria la messa a punto di una metodica analitica che fosse in grado di dosare il legante contenuto nel prodotto.

Dopo attenta ricerca bibliografica ^{5,6,7} il miglior compromesso tra opportuna sensibilità e disponibilità strumentale la scelta è ricaduta sull'analisi in spettrofotometria FTIR-ATR secondo la norma tecnica ASTM D 3168-85.

La strumentazione utilizzata per lo studio di questo aspetto è uno spettrofotometro Shimadzu Modello IR-Affinity-1, l'acquisizione dello spettro viene eseguita in modalità ATR sottoponendo ad analisi il prodotto steso su provino in vetro 26x76 mm. Il range di scansione utilizzato in fase di sperimentazione va da 5 000 a 500 cm⁻¹, ma è prevista una riduzione di tale range nelle successive fasi dello studio.

A titolo di esempio si riporta lo spettro di assorbimento FTIR-ATR ottenuto dal prodotto verniciante scelto come prodotto base, contenente il 10% di legante (vinil versatato), il 1% di antiossidante e lo 0,5 % di Nano-TiO₂.

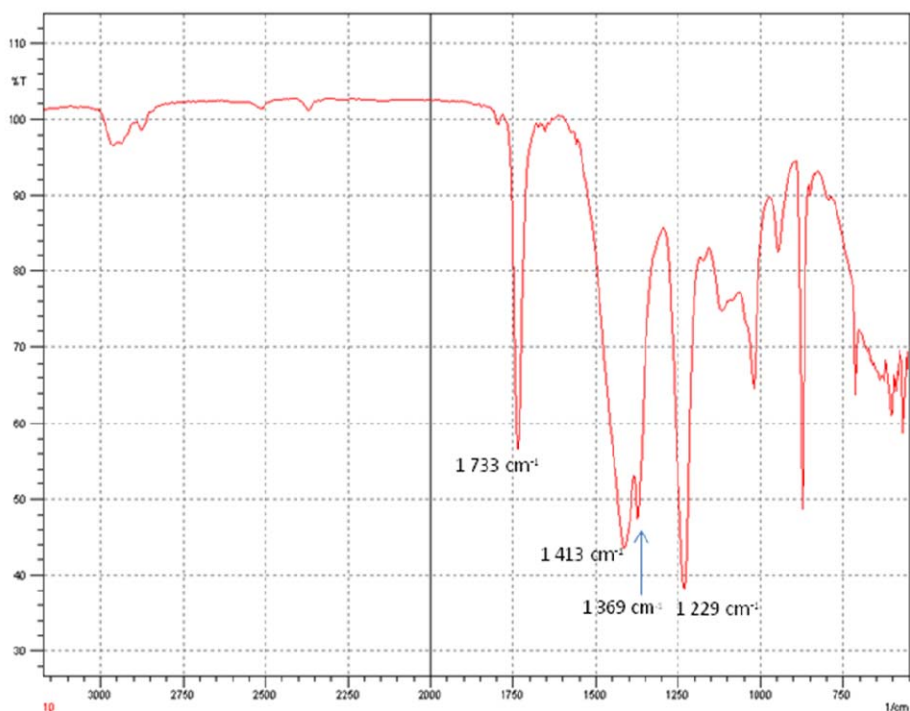
⁵ KLAUSMEYER P.A., ALBERTSON R.P. ET ALII, Analysis and treatment of painting by Kees Van Dongen: FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials, 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG), Vienna, 26-29 Marzo 2008, pp.151-162.

⁶ VAN DER WEERD J., VAN LOON A., BOOM JAAP J., FTIR Studies of the effects of pigments on the aging of oil, vol.50 (2005), pp.3-22.

⁷ IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints, in Journal of Thermal analysis and Calorimetry, vol. 104 (2011), pp.541-546.



Figura 1 - Spettro FTIR-ATR del prodotto contenente un'aggiunta di legante pari al 10 % di legante:



In tabella 1 vengono riassunte le condizioni strumentali e analitiche comprensive dei picchi di assorbimento riconosciuti come caratteristici del composto in esame.

Tabella 1 – Picchi di assorbimento IR caratteristici del prodotto testato

Range di scansione	500 -5 000 cm ⁻¹
Picchi caratteristici	1 369 caratteristico del legante
	1 229 caratteristico legante
	1 733 caratteristico legante stretching C=O
	1 413 CaCO ₃

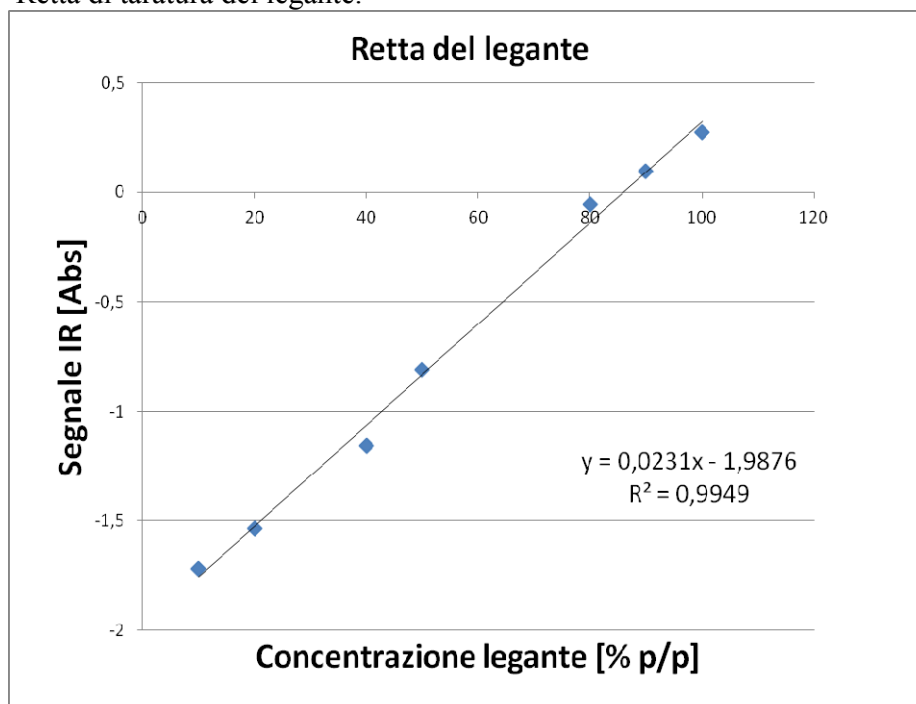
Tale tecnica si è rivelata ottimale per diversi aspetti:

- 1) il campione steso su provino non necessita di pretrattamento questo rende l'analisi più riproducibile poiché le operazioni di pretrattamento sono pressoché nulle;
- 2) La tecnica consente una veloce scansione e questo si traduce in una notevole riduzione dei tempi analitici

La retta di taratura (figura 2) ottenuta elaborando il segnale fornito da soluzioni vernicianti contenenti 7 concentrazioni di legante e utilizzata per le successive determinazioni, ha mostrato una buona linearità ($R^2 > 0,99$).



Figura 2 – Retta di taratura del legante.



Il metodo messo a punto ha mostrato elevata precisione anche nella misura dei campioni reali; il CV % riscontrato sulla media di 3 misure ha evidenziato valori inferiori al 2%.

MONITORAGGIO ABBATTIMENTO SOSTANZE INQUINANTI

Successivamente si è passati alla messa a punto del metodo di monitoraggio necessaria per la verifica della capacità del prodotto nell'abbattimento di eventuali inquinanti nel tempo. Considerata la diffusione e presenza di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) negli ambienti indoor una parte del prodotto oggetto di studio è stata additivata ad 1 livello di concentrazione (2 mg/kg). con una miscela contenente 16 IPA e successivamente sottoposto a diversi tempi di invecchiamento al fine di valutare eventuali capacità di abbattimento di sostanze inquinanti.

I campioni sono pervenuti in laboratorio dopo essere stati sottoposti a diversi livelli di invecchiamento. Il prodotto applicato sul supporto in vetro è stato rimosso quantitativamente e pesato in appositi contenitori.

L'estrazione degli IPA dal prodotto verniciante è stata eseguita tramite microonde. L'estrazione e la successiva analisi sono state condotte seguendo, rispettivamente, le indicazioni riportate nei metodi EPA^{8,9}.

⁸ EPA 3545:2007

⁹ EPA 8270D:2007



L'estrazione assistita con microonde, o microwave-assisted extraction (MAE), è una tecnica di estrazione rapida ed efficiente basata sull'impiego di microonde per riscaldare la miscela campione/solvente allo scopo di facilitare e velocizzare l'estrazione dell'analita. A differenza delle fonti di calore tradizionali, che agiscono su una superficie, dalla quale il calore si diffonde verso gli strati interni del corpo per conduzione e convezione, una fonte di calore a microonde agisce sull'intero volume (se il mezzo è omogeneo) o su centri riscaldanti localizzati, costituiti dalle molecole polari presenti nel prodotto. Pertanto, mentre con il riscaldamento convenzionale è richiesto un certo tempo per riscaldare il recipiente prima che il calore venga trasferito alla soluzione, le microonde riscaldano direttamente la soluzione e il gradiente di temperatura viene mantenuto al minimo.

Tutto il prodotto rimosso dal supporto (circa 1 grammo) è stato pesato negli appositi contenitori, nei quali, sono stati aggiunti 25 ml di una miscela di acetone : esano (1:1 v:v). I contenitori, tappati ermeticamente, sono stati sottoposti ad un riscaldamento assistito da microonde secondo il programma di seguito riportato:

Tabella 2 – Condizioni di estrazione degli IPA dalla matrice.

POTENZA	Tempo di rampa	Temperatura finale	Tempo di mantenimento
1600 W	10:00 min.	150 °C	15:00 min.

Al termine del programma di estrazione tutto il contenuto dei contenitori è stato filtrato su carta da filtro, concentrato fino ad un volume finale di 0,5 ml e trasferito in vials.

ANALISI IN GC-MS

Generalità

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica tramite campi magnetici statici o oscillanti.

Tale miscela, in uscita dalla colonna gas-cromatografica, è ottenuta ionizzando le molecole del campione, facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota.

Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. I frammenti così ottenuti vengono separati dal quadrupolo in base al loro rapporto massa/carica (m/z) e quantificati tramite il detector posto in fondo al quadrupolo.

Le abbondanze vengono riportate come rapporto rispetto al picco base, che è il picco più abbondante osservato nello spettro.



Tale normalizzazione permette di avere spettri che sono funzione solamente dell'analita e delle condizioni di analisi, avendo così un'identificazione del composto quasi certa.

Il picco base non sempre coincide con il picco molecolare o picco genitore, che è invece il picco che corrisponde alla molecola ionizzata (ione molecolare) e che consente di stabilire quindi il peso molecolare dell'analita. In genere, più uno ione molecolare è stabilizzato (per effetto induttivo o per risonanza), maggiore è la sua probabilità di giungere intatto al rivelatore, maggiore quindi sarà la sua abbondanza. Dall'abbondanza del picco genitore è possibile già ipotizzare a quale classe di composti appartenga l'analita.

Materiali e Metodi.

Per l'analisi dei inquinanti (IPA) estratti dal prodotto verniciante additivato sono stati utilizzati un gas – cromatografo Agilent 7890A collegato allo spettrometro di massa Agilent MSD 5975C con detector a triplo asse. Lo strumento è stato calibrato tramite soluzioni diluite di una miscela standard contenente i 16 Idrocarburi Policiclici Aromatici elencati in tabella 4, ad una concentrazione pari a 100 µg/ml.

L'iniezione della miscela standard e dei campioni avviene tramite iniettore splittless: Volume 1 µl; temperatura 260°C; flusso a pressione costante (5,77 psi).

La separazione degli analiti viene effettuata tramite colonna gas – cromatografica Agilent HP5MS – UI (30 metri x 0,25 mm; spessore microfilm 0,25 µm) e rampa di temperatura programmata come di seguito riportato:

Tabella 3 – Programma di temperatura utilizzato per l'eluizione degli IPA

Gradiente	Temperatura finale	Tempo di mantenimento
	40 °C	1
15 °C/min	100 °C	0
10 °C/min	210 °C	1
5 °C/min	310 °C	8

La corsa cromatografica ha una durata totale pari a 45 minuti.

L'identificazione e la quantificazione degli analiti avviene tramite spettrometro di massa (temperatura ion source 230°C; temperatura quadrupolo 150°C) con scansione degli ioni con rapporto m/z da 80 a 300 amu. La scelta di tali parametri permette sia di sensibilizzare notevolmente la risposta analitica abbassando il rapporto segnale/rumore sia di identificare con maggiore certezza gli analiti scartando gli ioni il cui rapporto m/z non rientra nel campo di interesse.



Gli analiti di interesse vengono quantificati tramite l'abbondanza dello ione base e identificati tramite gli ioni identificatori caratteristici di ogni analita nonché dal tempo di eluizione, come riportato in tabella 4.

Tabella 4 – Parametri spettrali e cromatografici adottati nell'analisi degli IPA

ANALITA	IONE BAS E	IONE QUALIFICAT ORE 1	IONE QUALIFICAT ORE 2	IONE QUALIFICAT ORE 3	TEMPO DI ELUIZIO NE
Naphtalene	128	129	127	102	9,301
Acenaphtylene	152	151	149	153	13,042
Acenaphtene	153	154	152	151	13,145
Fluorene	166	165	167	82	17,477
Phenanthrene	178	176	179	152	17,229
Anthracene	178	179	176	177	17,430
Fluoranthene	202	203	200	201	21,344
Pyrene	202	203	174	175	22,174
Benzo(a)anthracene	228	226	229	114	27,329
Chrysene	228	226	229	227	27,518
Benzo(b)fluoranthene	252	253	250	126	32,010
Benzo(k)fluoranthene	252	253	126	113	32,259
Benzo(a)pyrene	252	253	250	126	33,355
Indeno(1,2,3 - cd)anthracene	276	277	274	138	37,640
Dibenzo(a,h)anthracene	278	279	276	139	37,778
Benzo(g,h,i)perylene	276	277	138	137	39,426

Il metodo messo a punto ha fornito un'accuratezza esprimibile mediante le % recupero riportate in tabella 5 e CV%, stimati su n=3, non superiori al 10%



Tabella 5 – Percentuali di recupero riscontrate nel metodo messo a punto.

Composto	Recupero (%)
Naphthalene	92,98
Acenaphthylene	93,68
Acenaphthene	94,74
Fluorene	94,14
Phenanthrene	93,21
Anthracene	93,99
Fluoranthene	90,59
Pyrene	90,75
Benz(a)anthracene	91,35
Chrysene	87,01
Benzo(b)fluoranthene	91,85
Benzo(k)fluoranthene	93,32
Benzo(a)pyrene	89,05
indeno(1,2,3-cd)pyrene	88,10
dibenz(a,h)anthracene	92,67
benzo(ghi)perylene	93,25

MONITORAGGIO CAPACITÀ ANTIMUFFA

La tecnica scelta per tale verifica è molto simile ai Challenge test, ossia ai test microbiologici che vengono impiegati per la verifica nel tempo della stabilità microbiologica di un prodotto cosmetico (stoccaggio e uso).

Il test prevede la contaminazione del prodotto con microrganismi di diversa specie e la successiva valutazione della variazione di carica microbica mediante il conteggio in piastra del numero dei germi vivi ad intervalli di tempo regolari per un periodo di tempo fissato.

Come in un prodotto cosmetico, la capacità di difesa del prodotto dall'aggressione microbica è stata verificata in base all'osservazione della riduzione di carica microbica nel tempo.

In linea generale le fasi procedurali consistono in:

- Preparazione dei microrganismi per l'inoculo
- Conta microbica preliminare sui campioni da esaminare
- Inoculo dei campioni
- Controlli ad intervalli prestabiliti della sopravvivenza dei microrganismi
- Valutazione dei risultati

Il prodotto inoculato viene conservato a temperatura ambiente e al buio per tutta la durata del test.



La determinazione dell'UFC/gr viene eseguita al momento dell'inoculazione del microorganismo (tempo 0) e dopo ad intervalli di tempo regolari.

Dovendo testare le capacità antimuffa è stato scelto, come microorganismo per l'esecuzione del test, l'*Aspergillus Brasiliensis* per la sua tendenza ad attecchire sui muri umidi.

La messa a punto di questo test ha richiesto 3 diversi tentativi analitici, descritti di seguito, finalizzati all'ottimizzazione della modalità di impiego del prodotto da sottoporre a test (immobilizzato su supporto poroso o impiego tal quale, condizioni di umidità ecc...).

I Tentativo

Una prima prova è stata condotta sul prodotto steso su provini in cartone anziché in vetro ritenendo la porosità del cartone più adatta a simulare le condizioni di porosità del mezzo su cui il prodotto verniciante dovrebbe esplicare la sua azione antimuffa.

In questa prima prova l'inoculo di muffa è stato steso per spatolamento in superficie di 0,5 mL di un ceppo di *Aspergillus Brasilensis* ATCC 16404 avente carica 10^5 UFT/1 mL.

L'incubazione, avvenuta a temperatura ambiente, della durata di 10 giorni ha mostrato l'assenza di formazione di muffe in tutte le tipologie di campioni così esaminate. Unitamente a questa serie di provini, per verificare l'attendibilità del test, l'inoculo è stato spatolato anche su supporto in cartone non contenente la vernice (di seguito bianco) e anch'esso ha mostrato una totale assenza di sviluppo di muffa. Tale risultato fornisce conferma di come tale modalità analitica non conduca a dati attendibili.

II Tentativo

Ritenendo le precedenti condizioni insufficienti allo sviluppo di muffa, gli stessi campioni precedentemente inoculati sono stati divisi a metà e rispettivamente sottoposti a 2 differenti prove di seguito descritte come prova a e prova b).

Parallelamente a questo tentativo è stato inoculato l'*Aspergillus* in piastra (controllo) su terreno di coltura adatto, con carica microbica analoga a quanto seminato nei campioni.

Prova a

I campioni sono stati inumiditi ogni 2 giorni per simulare le condizioni di umidità favorevoli allo sviluppo della muffa; tuttavia non si sono riscontrate muffe né nei campioni né nel bianco.

Prova b



Il provino è stato posato su terreno di coltura Potato Dextrose Agar, con la parte inoculata non a contatto con il terreno, ma anche in questo caso l'esito delle prove non ha fornito risultati attendibili; poiché sia i provini contenenti le diverse tipologie di prodotti (figura 4), sia il bianco hanno fornito esiti negativi, in relazione alla piastra di controllo. Gli esiti osservati in quest'ultima suggeriscono i successivi passi da adottare per l'ottenimento di risultati soddisfacenti, confermando il sospetto che il cartone stesso possa contenere particolari inibenti della carica microbica esaminata.

III Tentativo

A seguito delle evidenze riscontrate nelle precedenti prove la terza ed ultima fase dell'ottimizzazione ha previsto l'esecuzione del test utilizzando il prodotto verniciante esente da qualunque supporto, ed impiegato tal quale su terreno di coltura opportuno allo sviluppo di muffa. Quest'ultima modalità di esecuzione è risultata quella più idonea allo svolgimento del test per la capacità antimuffa.

Il test prevede la contaminazione del prodotto con ceppo di *Aspergillus Brasiliensis* e la successiva valutazione della variazione di carica microbica mediante conteggio in piastra del numero di microrganismi vivi ad intervalli di tempo regolari per un periodo di 28 giorni.

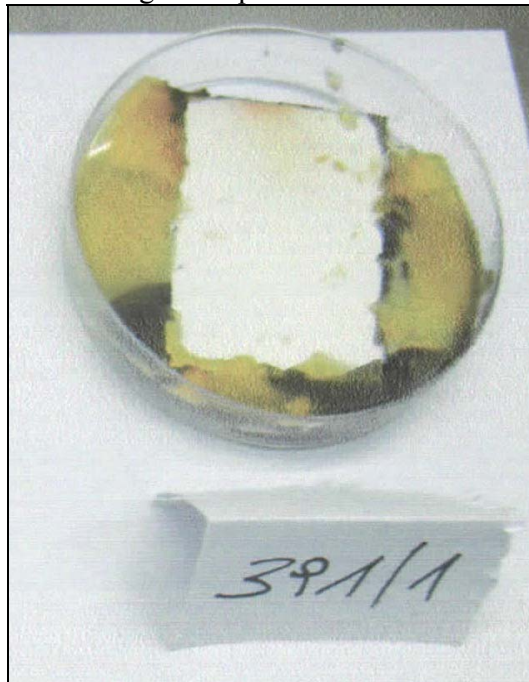
La capacità di difesa del prodotto dall'aggressione microbica viene verificata in base all'osservazione della riduzione della carica microbica mediante conteggio in piastra del n° di miceti ad intervalli di tempo regolari. Le fasi procedurali e le gli esiti delle prove condotte con quest'ultima modalità vengono riportati nel capitolo di risultati e discussione.



Figura 3 – Incubazione dell'Aspergillus Brasilensis nel prodotto steso su supporto poroso e confronto con il campione di controllo su piastra.



Figura 4 – Aspetto delle piastre a 10 giorni - prova b.





RISULTATI E DISCUSSIONE

MISURA DELLA RESISTENZA DEL LEGANTE

Questa verifica è stata condotta con lo scopo di ottimizzare la concentrazione di antiossidante che nel prodotto testato garantirebbe nel tempo la massima resa del colore.

A tale scopo sono state condotte una serie di prove (n=3) sul prodotto contenente lo 0,5% in peso di Nano-TiO₂ e 3 livelli di antiossidante (0%, 0,5%, 1% in peso), sottoposto a 2 cicli di invecchiamento.

La figura 3a mostra lo studio della resistenza del legante a diversi livelli di antiox nel prodotto a base di Nano-TiO₂ sottoposto a 2 cicli di invecchiamento. Si ricorda che l'invecchiamento dei provini oggetto del presente studio è stato condotto mediante immersione degli stessi in soluzioni contenenti NaCl a titolo noto a 2 cicli di tempo fissati (ciclo 1 e ciclo 2).

La figura 3a mostra l'azione dell'antiossidante impiegato nel prodotto finito per preservare il legante dall'azione del Nano-TiO₂; in particolare il grafico evidenzia come il tenore di legante sia direttamente proporzionale al tenore di antiossidante impiegato e come l'azione dell'antiossidante diminuisce nel tempo.

In figura 3b si evidenziano i dati del contenuto di legante in relazione all'invecchiamento subito da ciascuna tipologia di prodotto testato.

L'abbattimento del contenuto di legante risulta proporzionale con il tempo di invecchiamento qualunque sia la % di antiossidante. Stando alle prestazioni fornite da ciascuna tipologia di prodotto testato in termini di difesa del legante, è possibile estrapolare matematicamente il numero di cicli di invecchiamento necessari per abbattere del 100% il contenuto di legante.

La tabella 6 mostra come l'azione antiossidante giochi un ruolo importante nella difesa del legante a partire da concentrazioni uguali o superiori all'1% in peso garantendo al legante un tempo di vita che equivale a 38 cicli di invecchiamento in soluzione salina. Concentrazioni più basse evidenziano lo stesso comportamento che si avrebbe in assenza di antiossidante.

Ciò fa desumere che la prima difesa contro i radicali prodotti dall'azione catalitica del Nano-TiO₂ derivi direttamente dalla matrice che costituisce il prodotto; l'aumento della viscosità, ad esempio, può determinare una minore probabilità di impatto tra legante e radicali prodotti dall'azione del Nano-TiO₂ e quindi di limitare l'azione del catalizzatore. Sarebbe interessante valutare questo aspetto monitorando il comportamento della matrice, contenente Nano-TiO₂ al 0,5 % in peso in assenza di antiossidante, verificando le risposte in termini di contenuto di legante al variare della viscosità della stessa.



Figura 3a - Studio della resistenza del legante a diversi livelli di antiossidante nel prodotto a base di Nano-TiO₂ sottoposto a 2 cicli di invecchiamento.

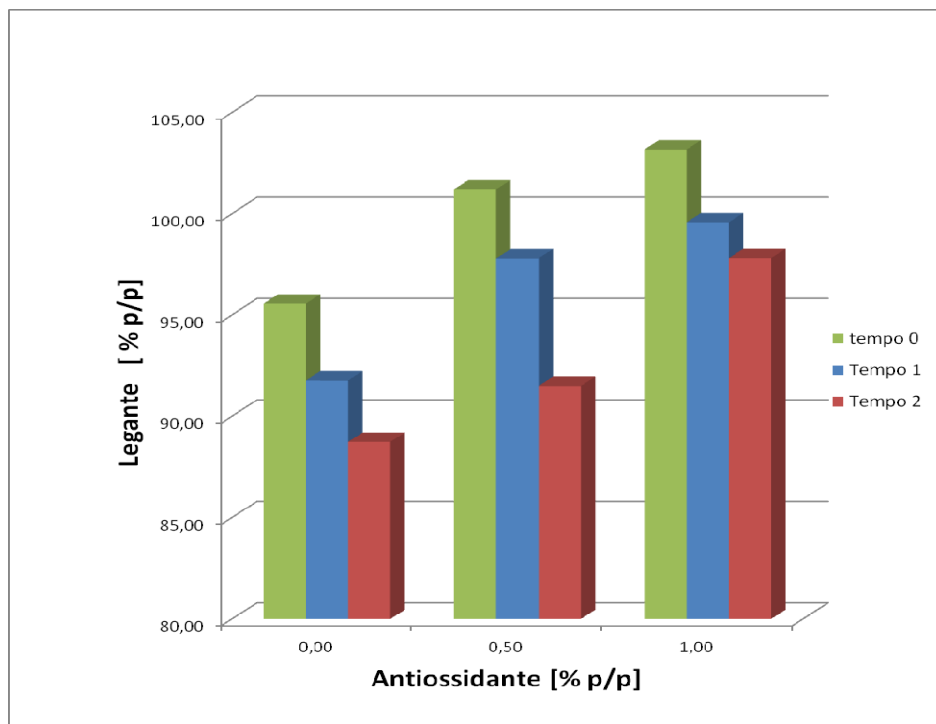
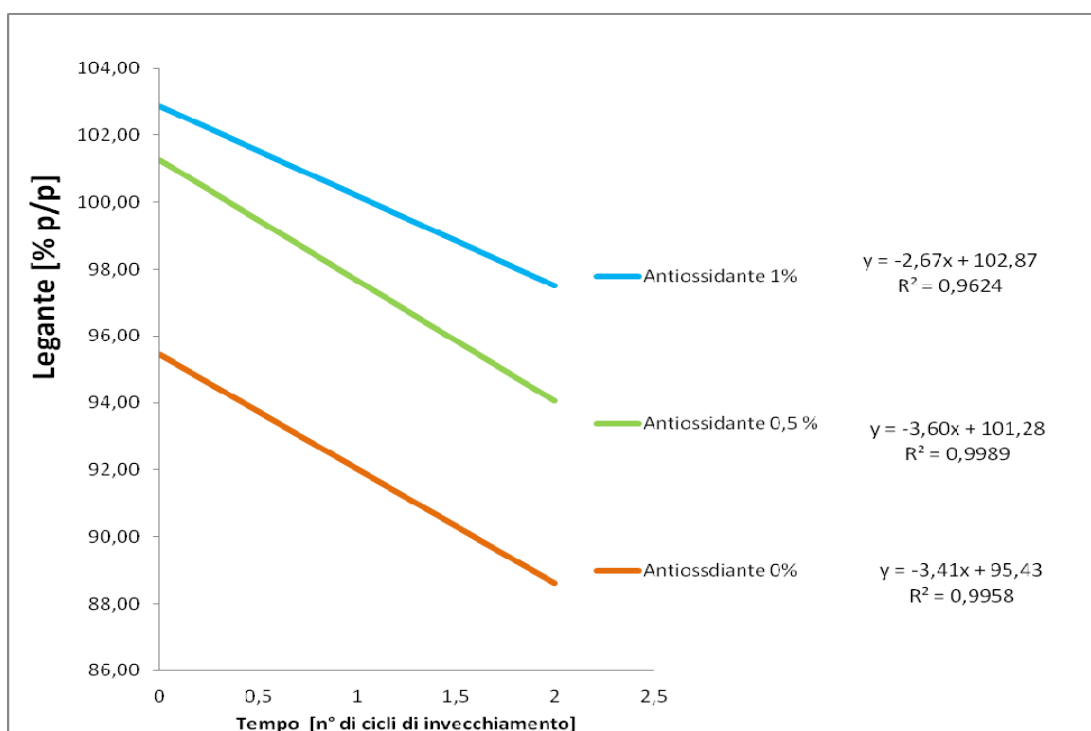


Figura 3b – Ottimizzazione della % di antiossidante nel prodotto a base di Nano-TiO₂





Una volta ottimizzata la % di antiossidante che conferisce al legante la massima durata, le stesse prove sono state condotte sul prodotto a base di ciclosilicati per paragonare le prestazioni dei 2 catalizzatori nel prodotto sottoposto ai trattamenti di invecchiamento svolti analogamente a quanto in precedenza.

Come registrato per il prodotto a base di Nano-TiO₂, anche quello a base di ciclosilicati ha mostrato una tendenza lineare. Le prestazioni fornite dal prodotto a base di ciclosilicati risultano meno performanti di quelle registrate su analogo prodotto a base di Nano-TiO₂.

Figura 3c - Studio della resistenza del legante nel prodotto a base di ciclosilicati (antiossidante 1% in peso) sottoposto a 2 cicli di invecchiamento.

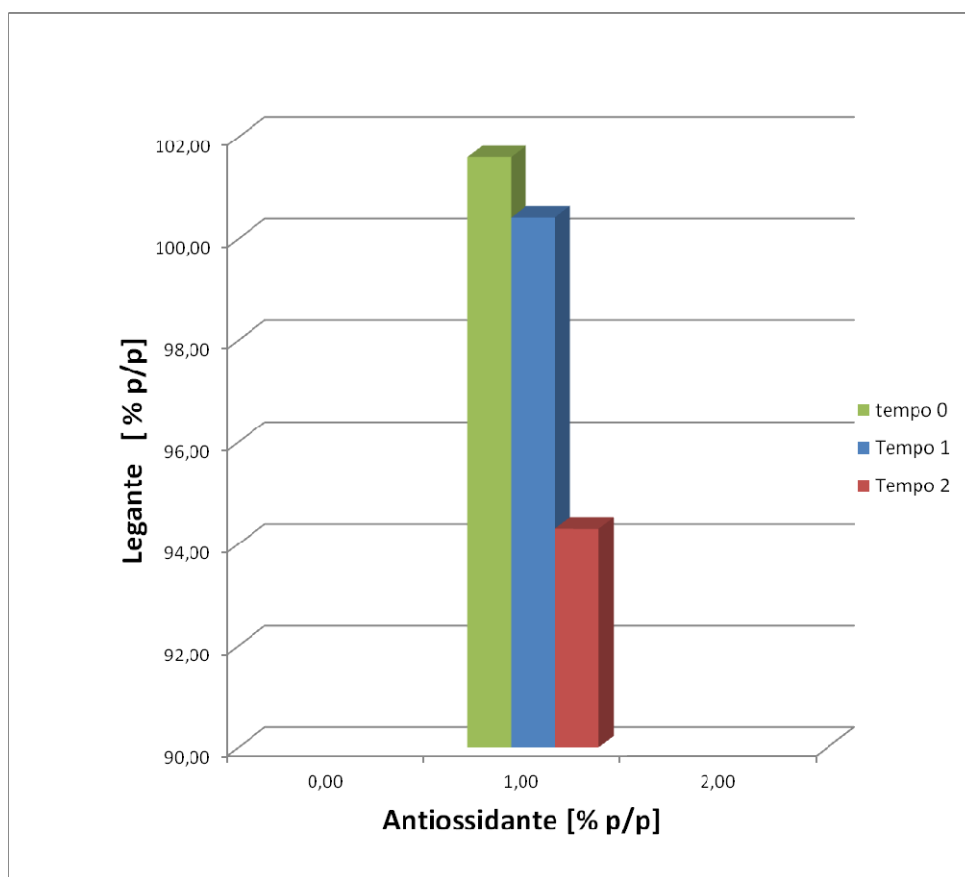




Tabella 6 – N° di cicli di invecchiamento necessari ad abbattere del 100 % del legante presente nel prodotto a base di Nano-TiO₂ e di ciclosilicati.

% Antiox	N° cicli presunti	Tipologia
0	28	Nano-TiO ₂ - 0,5 % p/p
0,5	28	
1	38	
1	28	Ciclosilicati - 0,5 % p/p

La figura 3c mostra l'azione dell'antiossidante impiegato nel prodotto finito per preservare il legante dall'azione ciclosilicati; in particolare il grafico evidenzia come, anche per quest'ultimo catalizzatore esaminato, l'azione dell'antiossidante diminuisca nel tempo. Tuttavia l'efficacia, stimata matematicamente come descritto in precedenza per le diverse tipologie di prodotto a base di Nano-TiO₂, risulta paragonabile all'azione della matrice in assenza di catalizzatore, infatti, come riportato in tabella 6 il numero di cicli di invecchiamento necessari per abbattere del 100% il contenuto di legante risulta pari a 28.

Precisiamo dopo 2 cicli di invecchiamento l'abbattimento del legante risulta contenuto pertanto il tempo di vita del prodotto così calcolato risulta solo una stima, ci riserviamo di fornire dati più solidi una volta condotte le stesse prove su tipologie di prodotti, analoghe a quelle studiate in questa fase, sottoposte ad invecchiamenti che forniscano risultati più marcati tra un ciclo e l'altro.

MISURA DELL'ABBATTIMENTO DI INQUINANTI PERSISTENTI

In questa fase sono state condotte prove su matrice drogata con 2 ppm di ciascuno dei 16 IPA citati in precedenza (Tab. 4-5). Tale verifica è stata condotta su diverse tipologie di prodotto immobilizzato su provini contenenti Nano-TiO₂ allo 0,5 % in peso 2 livelli di antiossidante e in assenza di esso.

La tabella 7 riporta le % di abbattimento di sostanze inquinanti misurate in questa fase. Si nota come i diversi inquinanti considerati hanno fornito esiti concordi in relazione al contenuto di antiossidante

nelle diverse tipologie di prodotto a base di Nano-TiO₂ testate e al ciclo di invecchiamento.

In linea generale, osservando i dati di tabella 7 verticalmente, salvo alcune eccezioni (l'acenaftene nella tipologia con l'1% di antiossidante, e il fluorene nella tipologia di prodotto con lo 0,5% di antiossidante), si nota come l'azione catalitica del Nano-TiO₂ eserciti una fotodegradazione sulle sostanze inquinanti che si traduce in un abbattimento crescente con l'invecchiamento, la cui entità è risultata variabile a seconda del tipo di inquinante esaminato,



nelle diverse formulazioni di prodotto utilizzate. In particolare, il Nano-TiO₂ contenuto in tutte le tipologie di prodotto esaminate, invecchiati e non, esercita un'azione fotocatalitica abbattendo il 100% di naftalene, l'acetilnaftilene e di benzo(ghi)perilene presenti.

Osservando gli stessi dati in linea orizzontale si osservano comportamenti contrastanti a seconda dell'inquinante esaminato.

Il contenuto di antiossidante dovrebbe mitigare l'azione fotocatalitica del Nano-TiO₂, pertanto ci si aspetta una riduzione della % di abbattimento delle sostanze inquinanti all'aumentare della % di antiossidante nel prodotto; soffermandosi solo sui dati acquisiti su provini ad invecchiati dal 1° ciclo, si nota come questa tendenza viene registrata per il Fenantrene, Fluorantene, Pirene e Benzo(a)antracene; al contrario l'azione dell'antiossidante sembra avere esercitato un effetto sinergico con il Nano-TiO₂ per la fotocatalisi dell'Acenaftene, poiché già nella tipologia che ne contiene lo 0,5 % si registra un abbattimento del 92% dopo 1 solo ciclo di invecchiamento e tale % si mantiene pressoché costante nella tipologia che contiene il 1% di antiossidante (figura 4).

Per completezza, in figura 5, si riportano gli esiti registrati dai restanti inquinanti dopo 1 ciclo di invecchiamento, questi hanno mostrato un comportamento anomalo che non si configura nei precedenti trattati e che non evidenzia alcun trend particolare in relazione al contenuto di antiossidante; come riportato in seguito, le anomalie riscontrate nei provini sottoposti al 1° ciclo di invecchiamento, risultano più marcate in quelli sottoposti al 2° ciclo. Con la stessa logica, in figura 6, riportiamo le specie inquinanti che dopo 2 cicli di invecchiamento hanno evidenziato un trend analogo a quello di figura 4. Confrontando i dati di figura 4 con quelli di figura 6 si nota come, dei 5 composti che dopo un ciclo di invecchiamento hanno evidenziato un comportamento in linea con il contenuto di antiossidante, solo il fenantrene mantiene lo stesso trend anche dopo il secondo ciclo con % di abbattimento maggiori delle corrispondenti registrate nei provini invecchiati con 1 ciclo di invecchiamento. Al contrario Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Acenaftene nei provini sottoposti a 2 cicli di invecchiamento mostrano comportamenti anomali (tab.7); infatti, mentre in tabella 4 seguivano un trend in linea con il contenuto di antiossidante, ma compaiono il Crisene, Benzo(k) fluorantene, il Benzo(a)pirene il cui abbattimento risulta diminuire all'aumentare del contenuto di antiossidante.



Tabella 7 – % di abbattimento delle sostanze inquinanti in diverse tipologie di prodotto nel tempo.




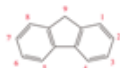
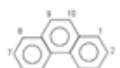
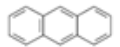
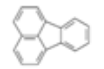


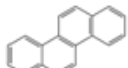
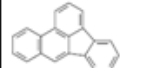





IPA	% abbattimento			n° cicli invecchiamento	Struttura	PM	Solubilità in acqua [mmol/L]
	Antiox 0%	Antiox 0,5 %	Antiox 1%				
Naphthalene	100	100	100	1		128,2	0,24
	100	100	100	2			
Acenaphthylene	100	100	100	1		152,2	---
	100	100	100	2			
Acenaphthene	73	92	95	1		154,2	0,029
	92	95	85	2			
Fluorene	74	82	55	1		166,223	0,012
	93	80	85	2			
Phenanthrene	58	36	8	1		178,23	0,0072
	76	53	14	2			
Anthracene	66	83	36	1		178,2	0,00037
	40	80	74	2			
Fluoranthene	44	10	0	1		202,3	0,0013
	76	33	37	2			
Pyrene	26	0	0	1		202,255	0,00072
	41	54	23	2			
Benz(a)anthracene	31	6	0	1		228,3	0,000013
	39	48	40	2			
Chrysene	32	35	5	1		228,28	0,000013
	81	73	51	2			
Benzo(b)fluoranthene	21	0	28	1		252	---
	58	46	68	2			
Benzo(k)fluoranthene	34	0	4	1		252	---
	73	49	40	2			
Benzo(a)pyrene	62	0	1	1		252,32	0,000015
	21	26	52	2			
indeno(1,2,3-cd)pyrene	21	0	18	1		276	---
	38	45	70	2			
dibenz(a,h)anthracene	51	0	5	1		278	0,0000018
	62	37	56	2			
benzo(ghi)perylene	100	100	100	1		276	0,00002
	100	100	100	2			



Figura 4 – Comportamento di alcuni inquinanti che, dopo 1 ciclo di invecchiamento, hanno mostrato comportamento in linea con il contenuto di antiossidante.

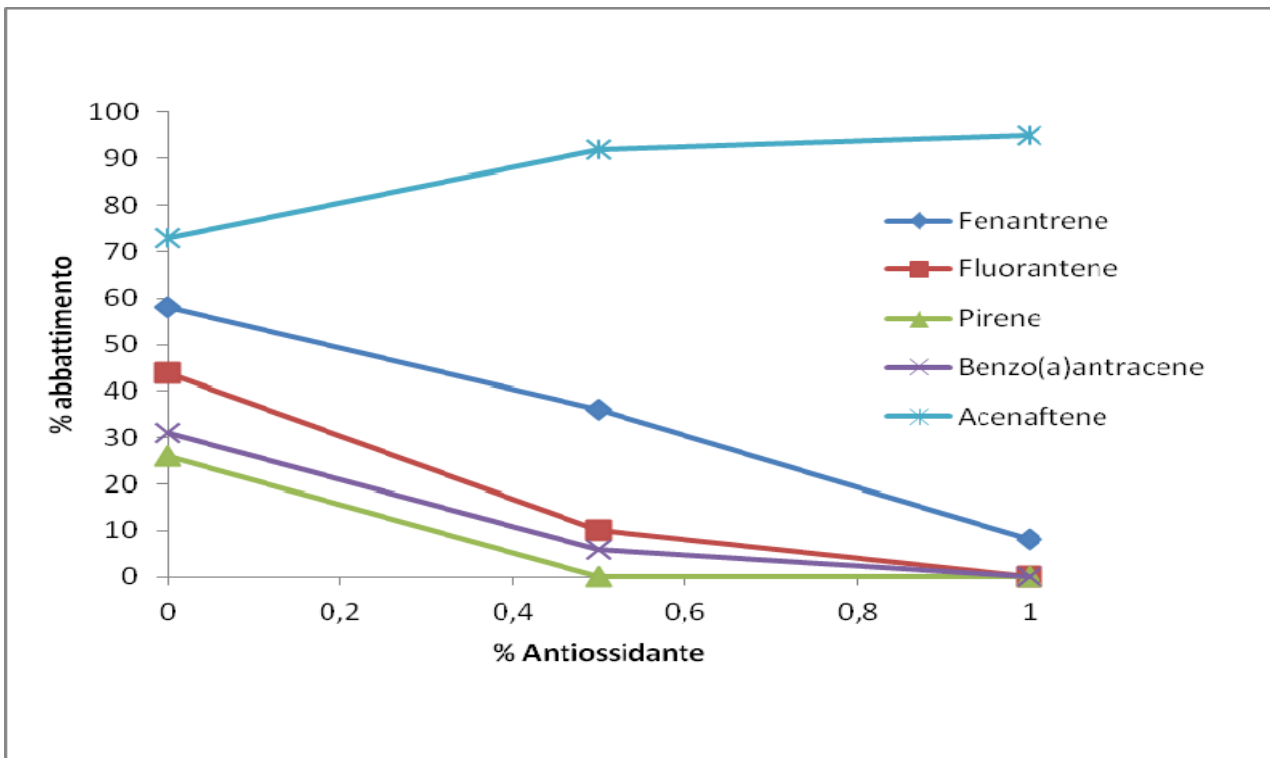


Figura 5 – Comportamento di alcuni inquinanti che, dopo 1 ciclo di invecchiamento, hanno mostrato comportamento NON in linea con il contenuto di antiossidante

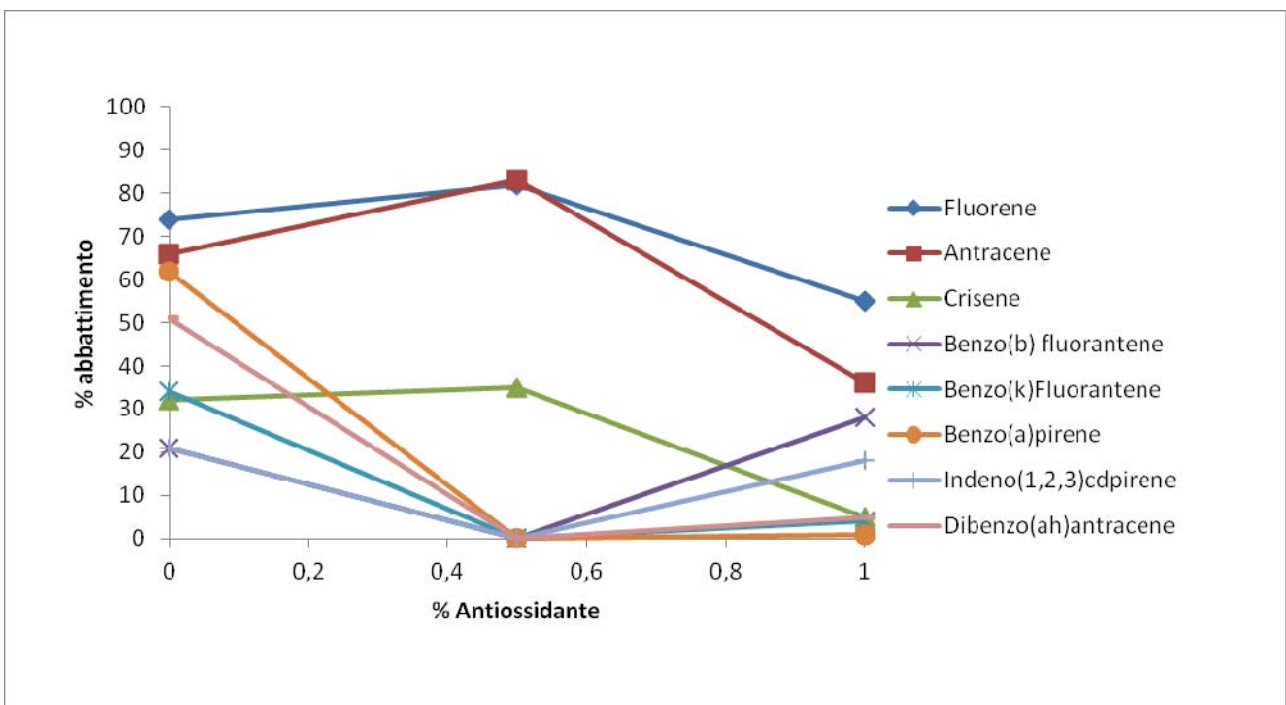




Figura 6 – Comportamento di alcuni inquinanti che, dopo 2 cicli di invecchiamento, hanno mostrato comportamento in linea con il contenuto di antiossidante.

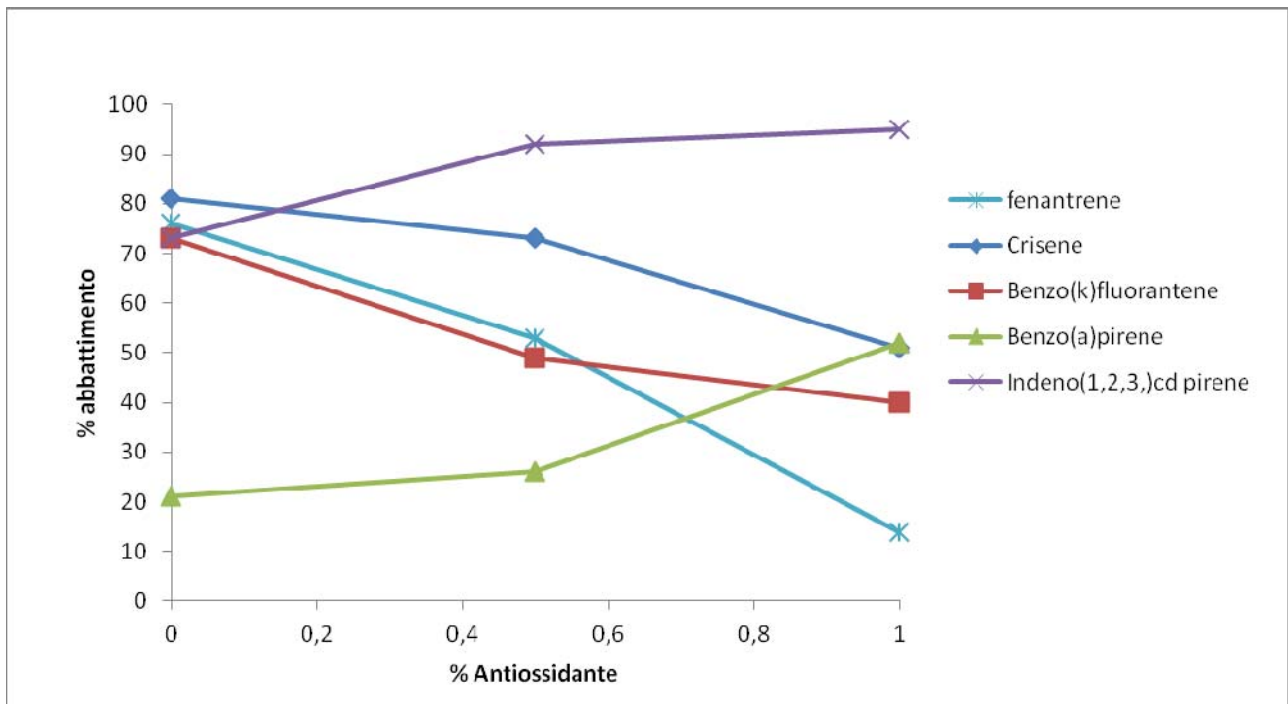
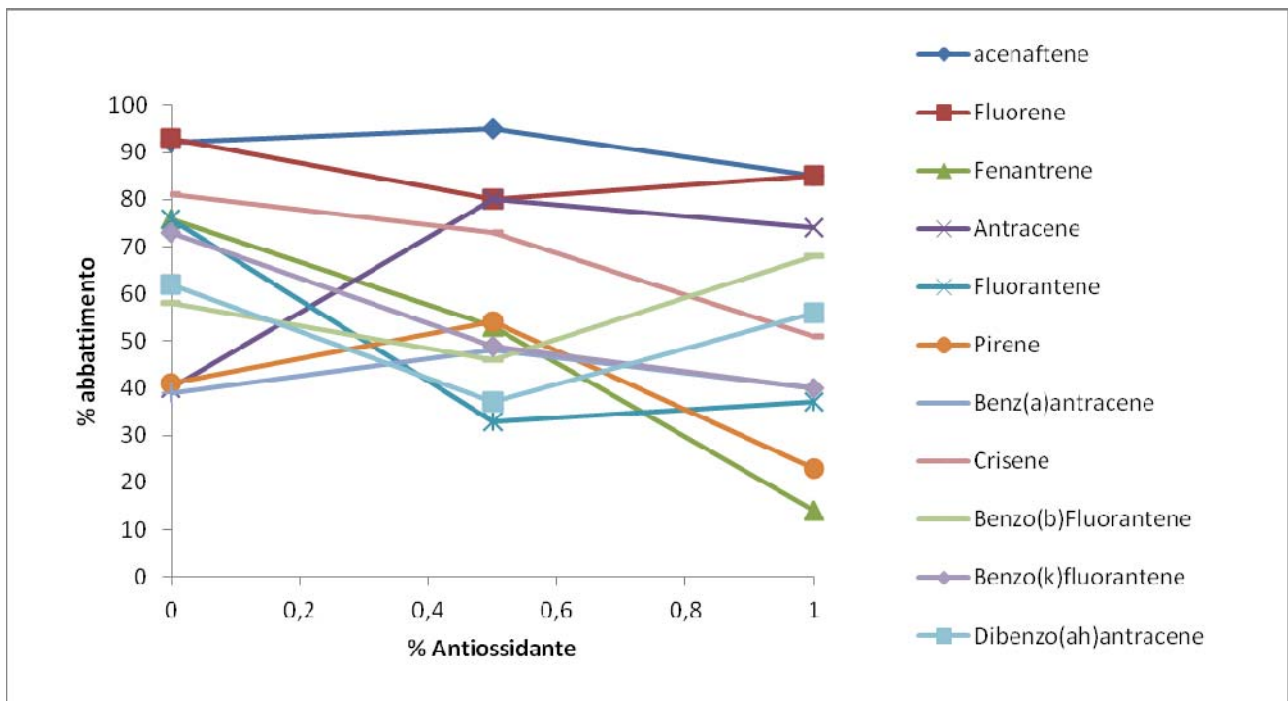


Figura 7 – Comportamento di alcuni inquinanti che, dopo 2 cicli di invecchiamento, hanno mostrato comportamento NON in linea con il contenuto di antiossidante





Ricordiamo che il metodo utilizzato per l'analisi degli IPA sulle diverse tipologie di vernici studiate prevede modalità operative analoghe ai metodi di routine raccomandati per l'analisi di diverse matrici complesse in campo ambientale^[8,9], pertanto le anomalie riscontrate in questa fase non sono attribuibili al metodo analitico, ma probabilmente ad altri fattori quali ad esempio le leggere variazioni del film di prodotto steso su provino che possono giocare interferenze significative nell'analisi in tracce o al trattamento di invecchiamento per via umida che, potrebbe aver pregiudicato i dati così acquisiti; ciò spiegherebbe la presenza di dati relativi all'abbattimento di sostanze inquinanti nel campione non in linea con il contenuto di antiossidante e l'aumento del numero degli stessi con il tempo di invecchiamento.

Alla luce delle anomalie riscontrate in questa fase di sperimentazione, sarebbe interessante verificare gli esiti di tale sperimentazione sulle stesse tipologie di prodotto immobilizzato su provini invecchiati con il veterometro anziché con acqua e sale.

MISURA DELL'ATTIVITÀ ANTIMUFFA

Tale verifica è stata condotta su diverse tipologie di prodotti contenenti l'1% di antiossidante, che, come riportato in precedenza, è risultata essere la concentrazione che ha fornito prestazioni migliori in termini di difesa del legante; ciò con lo scopo di stimare l'influenza dell'antiossidante sulle prestazioni antimuffa dello stesso.

La modalità di esecuzione del test ha previsto l'impiego dei prodotti tal quali secondo le seguenti fasi procedurali:

- Preparazione dei microrganismi per l'inoculo : preparazione dell'inoculo del ceppo *Aspergillus Brasiliensis* che al tempo 0 ha una carica di UFC 10^5 / ml
- Preparazione del campione : diluizione 1:10 con utilizzo di Ringer (10 gr di campione + 90 ml di diluente) inoculato con 1 ml di ceppo.
- Semina mediante per spatolamento di 0,1 ml di campione in superficie in piastra Petri contenente come terreno di coltura Potato dextrose agar
- Incubazione : a temperatura ambiente alla luce

I controlli successivi alla prima semina (T_0) eseguita, sono stati effettuati ad intervalli di 7 -14 -28 e quindi per verificare la sopravvivenza dei microrganismi nel campione inoculato conservato a temperatura ambiente.

Per valutare il contributo alla capacità antimuffa dei diversi catalizzatori impiegati nel prodotto sono state esaminate le seguenti tipologie di prodotto, tutte contenenti l'antiossidante all'1% (gli esiti vengono riportati in tabella 8 in ufc/g di prodotto e in \log_{10}).

- Prodotto non contenente il catalizzatore – campione 1;



- Prodotto contenente Nano-TiO₂ allo 0,5 % in peso come catalizzatore – campione 2;
- Prodotto contenente ciclosilicati allo 0,5 % in peso come catalizzatore – campione 3;

Tabella 8 - Esito delle prove microbiologiche condotte sul prodotto contenente le diverse tipologie di catalizzatore.

Campione	Microrganismi	T ₀ INOCULO	Sopravvivenza T _{7gg}	Sopravvivenza T _{14gg}	Sopravvivenza T _{28gg}
		ufc /gr log N ₀			
Senza catalizzatore - 1	Aspergillus Brasiliensis ATCC 16404	1x10 ³ 3	2x10 ² 2,3	2x10 ² 2,3	2x10 ² 2,3
Con Nano-TiO ₂ - 2	Aspergillus Brasiliensis ATCC 16404	8x10 ³ 4	5x10 ² 2,7	3x10 ² 2,5	6x10 ² 2,8
Con ciclosilicati - 3	Aspergillus Brasiliensis ATCC 16404	6x10 ³ 3,8	5x10 ³ 3,7	1x10 ² 2	4x10 ² 2,6

Gli esiti sopra descritti mostrano una capacità antimuffa per tutte le tipologie di prodotti testati, anche per il prodotto senza catalizzatore, questo fa presupporre che ad offrire un'azione antimuffa non sia solo il catalizzatore (Nano-TiO₂ o ciclosilicati), ma anche altre sostanze presenti nella formulazione standard del prodotto che conferiscono al prodotto una funzione antimuffa costante nel periodo di osservazione.

Nel campione contenente Nano-TiO₂, si osserva una debole percentuale di sopravvivenza della carica microbica già dopo i primi 7 giorni, che si mantiene costante per tutta la durata delle prove.

Nel campione contenente ciclosilicati l'abbattimento dell'inoculo iniziale risulta efficace solo dopo 14 giorni dall'inoculo. La tabella 8 riporta la percentuale di sopravvivenza dell'Aspergillus nei diversi tempi di osservazione.



Tabella 9 - % di sopravvivenza della carica microbica.

Campione	% sopravvivenza (stimata sui dati in ufc /gr)		
	a 7 giorni	a 14 giorni	a 28 giorni
Senza catalizzatore - 1	20	20	20
Con Nano-TiO ₂ - 2	6	4	6
Con ciclosilicati - 3	83	2	7

CONCLUSIONI

Scopo della presente sperimentazione è stato quello di valutare le prestazioni fornite da un prodotto verniciante formulato dalla Loggia Vernici a base di catalizzatori (Nano-TiO₂ o ciclosilicati) che garantirebbero al prodotto diverse funzionalità quali l'anti-ingiallimento, la resistenza al graffio e alla trazione, caratteristiche antimuffa e di rimozione dei principali inquinanti indoor grazie all'attività catalitica derivante dai catalizzatori impiegati.

Tale verifiche hanno previsto la preziosa collaborazione di Loggia Vernici e del Centro (C.I.A.B.C) articolandosi in 3 fasi. Le competenze di ciascun soggetto nell'ambito di tale ricerca sono state ampiamente descritte in precedenza.

La trattazione approfondita in questo documento e le conclusioni che seguono sono relative alle sole verifiche svolte presso il laboratorio Pa.L.Mer. di Latina inerenti, nello specifico, a:

- verifica del contenuto di antiossidante in grado di garantire la massima resa del colore, che si traduce nel massimo tempo di vita del legante che nel tempo viene degradato dal catalizzatore presente nel prodotto;
- verifica dell'effettivo abbattimento di inquinanti indoor;
- verifica della capacità antimuffa.

Per tali verifiche sono state impiegate 3 diverse tipologie di prodotto verniciante a base di Nano-TiO₂ contenente diversi dosaggi di antiossidante e sottoposte a 2 diversi cicli di invecchiamento (avvenuto a cura del C.I.A.B.C) per verificare le prestazioni nel tempo.

Ottimizzata la % di antiossidante in grado di preservare nel tempo il legante nel prodotto a base di Nano-TiO₂ si sono paragonate le prestazioni registrate anche su analogo prodotto verniciante a base di ciclosilicati.

Di seguito riassumiamo il dettaglio delle risultanze dalle diverse misure registrate.



Il primo obiettivo è stato quello di stimare la % di antiossidante atta a garantire il tempo di vita massimo del legante sulle diverse tipologie di prodotto a base di Nano-TiO₂. Tale valutazione è stata condotta osservando il comportamento del legante nel tempo tramite analisi IR. Le prove nel tempo sono state condotte su provini invecchiati tramite processo accelerato mediante immersione in soluzione salina a concentrazione nota e per un tempo fissato. Da tale studio è emerso come il contenuto di legante sia proporzionale alla % di antiossidante impiegata nella formulazione del prodotto e come l'azione di quest'ultimo diminuisca nel tempo

Lo studio condotto sulle diverse tipologie di prodotto, invecchiato e non, ha evidenziato come la difesa esercitata dall'antiossidante sul legante contro l'azione catalitica del Nano-TiO₂, entra in gioco quando questo è impiegato nel prodotto in concentrazioni superiori o uguali all'1% in peso garantendo al legante un tempo di vita che equivale a 38 cicli di invecchiamento in soluzione salina. Concentrazione più basse evidenziano lo stesso comportamento che si avrebbe in assenza di antiossidante. Ciò fa desumere che la prima difesa contro i radicali prodotti dall'azione catalitica del Nano-TiO₂ derivi direttamente dalla matrice che costituisce il prodotto; l'aumento della viscosità, ad esempio, può determinare una minore probabilità di impatto tra legante e radicali prodotti dall'azione del Nano-TiO₂ e quindi di limitare l'azione del catalizzatore. Sarebbe interessante valutare questo aspetto monitorando il comportamento della matrice, contenente Nano-TiO₂ al 0,5 % in peso in assenza di antiossidante, verificando le risposte in termini di contenuto di legante al variare della viscosità della stessa.

Le prove condotte sul prodotto a base di ciclosilicati contenente il 1% di antiossidante mostrano come, anche per quest'ultimo catalizzatore esaminato, l'azione dell'antiossidante diminuisca nel tempo. Tuttavia l'efficacia, stimata analogamente a quanto descritto per le diverse tipologie di prodotto a base di Nano-TiO₂, risulta paragonabile all'azione della matrice in assenza di catalizzatore, infatti, come riportato in tabella 6 il numero di cicli di invecchiamento necessari per abbattere del 100% il contenuto di legante risulta pari a 28.

Precisiamo dopo 2 cicli di invecchiamento l'abbattimento del legante risulta contenuto pertanto il tempo di vita delle diverse tipologie di prodotti esaminate risulta solo una stima; ci riserviamo di fornire dati più solidi una volta condotte le stesse prove su tipologie di prodotti analoghe a quelle studiate in questa fase, sottoposte però ad invecchiamenti che forniscano risultati più marcati tra un ciclo e l'altro.

Il secondo obiettivo è stato quello di verificare le prestazioni del prodotto in termini di difesa degli inquinanti indoor, valutando eventualmente il ruolo dell'antiossidante su tale prestazione.

Tali valutazioni sono state condotte su 3 diverse tipologie di prodotto a base di Nano-TiO₂ a diverso contenuto di antiossidante tutte contenenti 16 idrocarburi Policiclici Aromatici, anziché



3 come dichiarato in principio, a concentrazione di 2 mg per ogni kg di prodotto e misurandone la scomparsa nel tempo. Una volta rimosso il prodotto dai provini, queste misure sono state condotte mediante estrazione con solvente assistita con microonde degli inquinanti dalla matrice e successiva analisi in GC-MS.

Tale sperimentazione mostra come l'azione catalitica del Nano-TiO₂ eserciti una fotodegradazione sulle sostanze inquinanti che si traduce in un abbattimento crescente con l'invecchiamento, la cui entità è risultata variabile a seconda del tipo di inquinante esaminato, nelle diverse formulazioni di prodotto utilizzate. In particolare, il Nano-TiO₂ contenuto in tutte le tipologie di prodotto esaminate, invecchiati e non, esercita un'azione fotocatalitica abbattendo il 100% di naftalene, l'acetilnaftilene e di benzo(ghi)perilene presenti. Purtroppo le anomalie nei dati acquisiti in questa fase, riportate nelle figure 5 e 7, non hanno consentito di formulare giudizi certi in merito al ruolo dell'antiossidante sulla puntuale azione catalitica del Nano-TiO₂ a danno degli inquinanti eventualmente presenti nel prodotto. Non ci precludiamo la possibilità di rispondere a quest'ultimo quesito a seguito di misure condotte su tipologie di prodotto analoghe a quelle testate, ma sottoposte ad invecchiamenti con veterometro, dove la catalisi, stimolata dalla luce UV potrebbe offrire effetti più marcati e risultati apprezzabili anche nell'analisi in tracce degli inquinanti esaminati.

Il terzo obiettivo è stato quello di valutare le prestazioni antimuffa del prodotto a base di Nano-TiO₂ in relazione al prodotto a base di ciclosilicati.

Tale valutazione è stata condotta su 3 tipologie di prodotto (senza catalizzatore, con Nano-TiO₂ e con ciclosilicati) contenenti il 1% di antiossidante, risultata essere la concentrazione che conferisce al tempo di vita massimo esaminato (38 cicli di invecchiamento).

Precisiamo che in questa fase non sono state formulate valutazioni delle prestazioni nel tempo a causa della modalità di invecchiamento mediante immersione salina ritenendo che gli eventuali residui di sale nel prodotto invecchiato avrebbe potuto generare dei falsi positivi in questa particolare valutazione.

Le 3 tipologie di prodotto sono state seminate su piastra contenente opportuno terreno di coltura ed inoculate con *Aspergillus Brasilensis*, scelto per la sua tendenza ad attecchire sui muri umidi. Si è proceduto mediante monitoraggio della carica microbica seminata ad intervalli di 7 giorni per un totale di 28 giorni. Osservando la percentuale di sopravvivenza della carica microbica nel tempo di osservazione si nota come tutte le formulazioni esaminate, anche quella che non contiene il catalizzatore, offrono un'efficace azione antimuffa attribuibile in gran parte alla matrice stessa.



Paragonando la prestazioni fornite dal prodotto a base di Nano-TiO₂ con quello a base di ciclosilicati, si nota come l'efficacia del primo s'innesci dopo 7 giorni di osservazione, mentre per il secondo catalizzatore si registra un'azione più lenta, ma più efficace.



BIBLIOGRAFIA

1. BERNARDI A., *Conservare opere d'arte: Il microclima negli ambienti museali*, Il Prato, 2004;
2. WATT J., TIDBLAD J., KUCERA V., HAMILTON R., *The effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, New York, Springer, 2009.
3. CAMPANELLA L., CASOLI A., MATTEINI M. ET ALII, *Chimica per l'Arte*, Bologna, Zanichelli Editore, 2007
4. THOMSON G., *The Museum Environment*, London, Butterworth, 1985.
5. KLAUSMEYER P.A., ALBERTSON R.P. ET ALII, Analysis and treatment of painting by Kees Van Dongen: FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials, 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG), Vienna, 26-29 Marzo 2008, pp.151-162.
6. VAN DER WEERD J., VAN LOON A., BOOM JAAP J., FTIR Studies of the effects of pigments on the aging of oil, vol.50 (2005), pp.3-22.
7. IZZO F. C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints, in *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, vol. 104 (2011), pp.541-546.
8. EPA 3546:2007 - Microwave assisted.
9. EPA 8270D:2007 - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).