

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Uso di spettroscopia Raman e microscopia elettronica a scansione per la
caratterizzazione delle sorgenti del particolato aerodisperso

Relatore

Prof.ssa Rossana Bellopede

Co-relatore

Ing. Matteo Giardino

Candidata

Marilena Tedone

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Riassunto.....	4
1. Il particolato atmosferico	5
1.1 Classificazione cut-point.....	5
2.1 Classificazione modale	6
1.3 Classificazione dosimetrica	10
1.4 Classificazione per sorgenti.....	11
1.4.1 Source Apportionment.....	12
1.5 Normativa di riferimento	15
2. Caratterizzazione chimica del particolato	19
2.1 Classificazione generale delle specie costituenti il PM	19
2.1.1 Gli ioni inorganici.....	19
2.1.2 I composti contenenti la sostanza carboniosa	21
2.1.3 Principali elementi chimici	23
2.2 Tecniche innovative.....	24
2.2.1 Spettroscopia vibrazionale.....	25
2.2.1.1 Modi vibrazionali.....	27
2.2.1.2 Cenni teorici sulla spettroscopia Raman	28
2.2.2 Spettroscopio Raman: principi di funzionamento.....	31
2.2.3 Microscopio elettronico a scansione: principi di funzionamento.....	32
3. Materiali e metodi.....	39
3.1 Campioni analizzati.....	40
3.1.1 Campionamento delle sorgenti.....	40
3.1.1.1 Ceneri di biomassa	41
3.1.1.2 Polveri di freni	42
3.1.1.3 Polveri di pneumatici	44
3.1.1.4 Polveri di asfalto.....	45
3.1.1.5 Road dust.....	46
3.1.2 Campioni di particolato	47
3.2 Metodo di campionamento	48
3.2.1 Durata di campionamento	50
3.3 Uso di spettroscopia Raman	53
3.3.1 Spettro Raman.....	55
3.3.2 Post-processing spettri Raman	56

3.4	Usò di microscopia elettronica a scansione.....	60
3.4.1	Spettro EDS	60
3.4.2	Preparazione del campione.....	61
4.	Risultati e discussioni	64
4.1	Sorgenti di particolato.....	64
4.1.1	Risultati delle analisi Raman e SEM delle ceneri di biomassa	64
4.1.2	Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri dei freni.....	69
4.1.3	Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri di pneumatici fuori uso	72
4.1.4	Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri di asfalto	73
4.1.5	Risultati delle analisi Raman e SEM di road dust	74
4.2	Particolato.....	75
4.2.1	Risultati dell'analisi Raman sul particolato di Rebaudengo.....	77
4.2.1.1	Il carbonio	78
4.2.1.2	Nitrati.....	79
4.2.1.3	Composti del Silicio	80
4.2.1.4	Ossidi.....	84
4.2.1.5	Carbonati	86
4.2.1.6	Fosfato	87
4.2.1.7	Cloruri	88
4.2.1.8	Composti non identificati.....	88
4.2.2	Risultati dell'analisi SEM sul particolato di Rebaudengo.....	90
4.2.3	Risultati dell'analisi Raman del particolato di Oulx	93
4.2.3.1	Composti dello zolfo.....	94
4.2.4	Risultati delle analisi SEM del particolato di Oulx.....	95
5.	Conclusioni.....	97
	Appendice A.....	99
	Bibliografia.....	100

Riassunto

Nell'ambito degli studi sul particolato atmosferico (PM) risulta di fondamentale importanza la comprensione della sua origine e natura. Questo lavoro ha cercato di sviluppare un metodo che fosse in grado di fornire prime informazioni sulla composizione del PM attraverso la tecnica spettroscopica Raman.

Sono state effettuate analisi su campioni di particolato raccolti presso alcune stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria gestita da ARPA Piemonte. Preliminarmente alle analisi del PM, con la medesima tecnica spettroscopica affiancata dalla microscopia elettronica a scansione SEM, sono stati analizzati campioni noti di sostanze che rappresentano possibili sorgenti del particolato atmosferico: residui di combustione di biomasse, polveri di freni di autovetture, polveri di conglomerati bituminosi, polveri di pneumatici di automobili e road dust. Il database così ottenuto ha permesso di ottenere informazioni sulla composizione del particolato atmosferico e di facilitare l'identificazione delle varie componenti all'interno del campione reale. A differenza delle tecniche di caratterizzazione chimica che forniscono informazioni sulle componenti elementari, le analisi spettroscopiche condotte sui campioni di particolato raccolti hanno permesso di rilevare la presenza di diversi composti chimici e mineralogici; tra questi, la componente carboniosa, nitrati, composti di silicio, ferro e calcio.

1. Il particolato atmosferico

Il particolato atmosferico si configura come uno dei maggiori fenomeni di inquinamento oggetto di analisi nell'ambito della ricerca ambientale.

Secondo la United States Environmental Protection Agency si tratta di molteplici sostanze emesse da processi che avvengono sulla superficie terrestre. Le particelle atmosferiche contengono ioni inorganici, composti metallici e organici, componenti della crosta terrestre; l'origine è riconducibile a sorgenti di diversa tipologia e le particelle che lo costituiscono differiscono per composizione chimica, dimensioni, forma e altre proprietà (US EPA, 2004).

Gli impatti del particolato atmosferico ricadono sulla matrice ambientale; infatti, i piani di controllo e gestione della qualità dell'aria hanno riscontrato un superamento dei valori di attenzione previsti dal D. Lgs. 155/2010 portando le autorità competenti a disporre, in contesti fortemente urbanizzati, blocchi del traffico per ridurre il fenomeno.

Il particolato atmosferico può avere effetti avversi sulla salute umana a breve e a lungo termine; di particolare pericolosità sono le sue frazioni con diametro aerodinamico minore o uguale a 10 μm (PM_{10}) e minore o uguale a 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) in quanto, soprattutto quest'ultima frazione, è in grado di penetrare profondamente nell'apparato respiratorio con conseguenti problemi a livello cardiovascolare, riproduttivo e danni al sistema nervoso centrale (Yong Jin Lee et al., 2011).

Il particolato atmosferico può essere classificato in vari modi, a seconda delle sue caratteristiche dimensionali, dei meccanismi di formazione e crescita delle particelle, delle sue caratteristiche di inabilità nel tratto respiratorio e della sua origine. Tali classificazioni permettono di correlare una dipendenza tra i vari effetti tossicologico-ambientali e le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle. Di seguito sono riportate alcune macro-classificazioni relative al PM.

1.1 Classificazione cut-point

La classificazione cut-point è una classificazione di tipo fisico basata sulle caratteristiche dimensionali delle particelle. Tale classificazione risulta fondamentale al fine di comprendere il comportamento di queste ultime; la dimensione delle particelle, infatti, è correlata ai meccanismi di rimozione e del tempo di persistenza nella troposfera e alla composizione chimica.

Poiché le particelle aerodisperse presentano un'irregolarità in termini di forma e struttura si fa riferimento al diametro aerodinamico equivalente (d_{ae}) definito come il diametro relativo ad una

particella sferica di densità pari a 1 g cm^{-3} la quale possiede la stessa velocità di sedimentazione (comportamento aerodinamico) della particella in esame, nelle medesime condizioni di pressione, temperatura e umidità relativa.

In Tab.1 sono riportate le diverse denominazioni delle frazioni di particelle a seconda del range di diametro aerodinamico all'interno del quale ricadono.

Tabella 1-Frazioni granulometriche PM

Frazione	Diametro aerodinamico
Supergrossolana	$10 \mu\text{m} < d_{ae} < 100 \mu\text{m}$
Grossolana	$2.5 \mu\text{m} < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$
Fine	$0.1 \mu\text{m} < d_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$
Ultrafine	$d_{ae} < 0.1 \mu\text{m}$

Di particolare importanza sono le seguenti due classi dimensionali, funzione del diametro aerodinamico equivalente, in cui può essere suddiviso il particolato totale sospeso (PTS):

- PM_{10} , ossia l'insieme delle particelle con un diametro aerodinamico minore di $10 \mu\text{m}$;
- $PM_{2.5}$, ossia l'insieme delle particelle con un diametro aerodinamico minore di $2.5 \mu\text{m}$.

La classificazione dimensionale di PM_{10} e $PM_{2.5}$ è resa possibile tramite appositi campionatori ad impatto inerziale i quali consentono di campionare particelle con diametri aerodinamici rispettivamente inferiori a 10 e $2.5 \mu\text{m}$ (UNI EN 12341, UNI EN 14907).

2.1 Classificazione modale

In funzione del processo di formazione, il particolato atmosferico viene distinto in:

- Particolato primario, ossia l'insieme delle particelle sia fini che grossolane emesse direttamente in atmosfera da fonti naturali o antropiche.
- Particolato secondario, generato a seguito di reazioni di ossidazione di sostanze di origine antropogenica e/o naturale (ammoniaca, composti organici volatili reattivi, NO_x , SO_x) e a seguito di reazioni di tipo fotochimico. La formazione di tali particelle può essere dovuta alla presenza di ossigeno atmosferico, vapore acqueo, specie reattive quali l'ozono O_3 , radicali ossidrili OH e nitrati NO_x e gas organici da sorgenti di tipo naturale e antropico (US EPA, 2004).

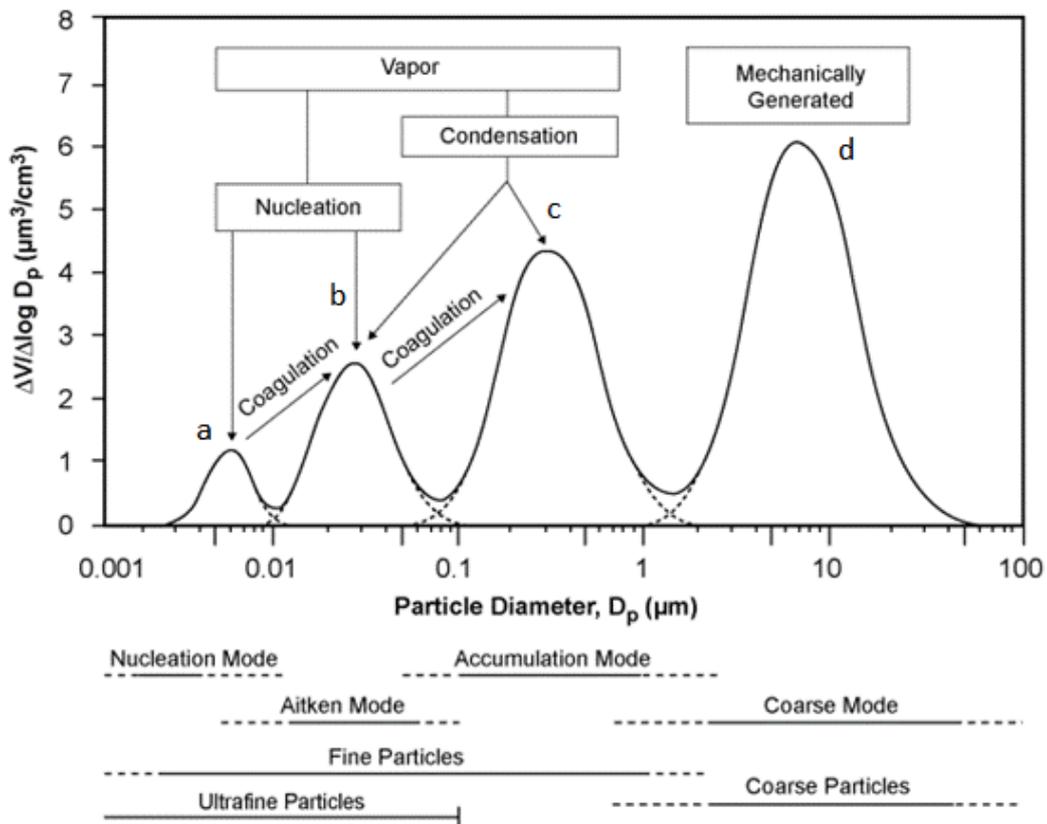


Figura 1-Distribuzione dimensionale di particelle aerodisperse fini e grossolane e mode di nucleazione, di Aitken, di accumulazione di particelle fini.

In Fig.1 sono mostrate le modalità di formazione e accrescimento possibili per le particelle costituenti il particolato (Whitby, K. T., 1978). In particolare, si parla di:

- nucleazione omogenea, nel caso di una sostanza avente pressione parziale in fase gassosa maggiore rispetto alla sua pressione di vapore (condizione di sovra-saturazione) con conseguente condensazione del gas e formazione di nuclei solidi o liquidi;
- nucleazione eterogenea, nel caso di una condensazione di molecole gassose, le quali vanno a formare nuclei di particelle sulla superficie di altre particelle;
- coagulazione, nel caso di un'aggregazione di più particelle solide che collidono fra loro. Risulta essere particolarmente efficiente per grandi particelle e causa una diminuzione della concentrazione numerica di particelle in concomitanza con un aumento delle dimensioni.

Le modalità di accrescimento appena citate sono schematizzate in Fig. 2 (Lagzi et al., 2013).

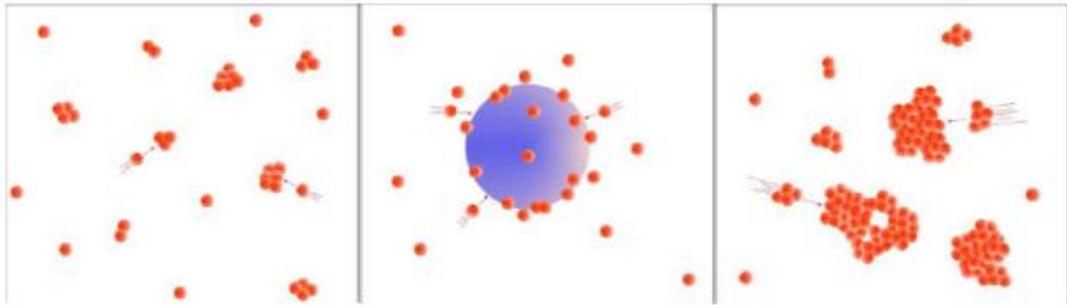


Figura 2-Modalità di accrescimento delle particelle di aerosol atmosferico. Da sinistra a destra, processi di nucleazione, condensazione ed accrescimento.

Lo studio introdotto da Whitby nel 1978 e successivamente aggiornato dall'US EPA basato sui meccanismi di formazione e rimozione dell'atmosfera ha osservato che le distribuzioni dimensionali del particolato atmosferico presentano quattro picchi caratteristici ben precisi (Fig.1):

- a) Moda di nucleazione: costituita da particelle con diametro inferiore a 10 nm formatesi secondo meccanismi di nucleazione;
- b) Moda di Aitken: costituita da particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm formatesi tramite coagulazione delle particelle precedenti. Esse possono ulteriormente aumentare di dimensione per condensazione di gas e vapori chimicamente differenziati sulla loro superficie;
- c) Moda di accumulazione: costituita da particelle con diametro compreso tra 0.1 μm e 1 μm ;
- d) Moda grossolana: costituita da particelle aventi diametro maggiore di 1-3 μm la cui formazione avviene generalmente per processi di erosione e abrasione meccanica di rocce ed evaporazione di gocce di acqua marina.

I meccanismi di nucleazione e di accumulazione insieme definiscono le particelle fini. Inoltre, le fonti da cui provengono le diverse tipologie di particelle possono essere molto diverse, influenzando l'eterogeneità caratteristica dell'aerosol atmosferico.

In Tab.2 sono riassunte le principali informazioni inerenti ai meccanismi di formazione, la composizione, la solubilità e le sorgenti delle particelle fini e grossolane.

Tabella 2-Caratteristiche particelle fini e grossolane

	Fine		
	Ultrafine	Accumulation	Coarse
Formation Processes:		Combustion, high-temperature processes, and atmospheric reactions	Break-up of large solids/droplets
Formed by:	Nucleation Condensation Coagulation	Condensation Coagulation Reactions of gases in or on particles Evaporation of fog and cloud droplets in which gases have dissolved and reacted	Mechanical disruption (crushing, grinding, abrasion of surfaces) Evaporation of sprays Suspension of dusts Reactions of gases in or on particles
Composed of:	Sulfate Elemental carbon Metal compounds Organic compounds with very low saturation vapor pressure at ambient temperature	Sulfate, nitrate, ammonium, and hydrogen ions Elemental carbon Large variety of organic compounds Metals: compounds of Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc. Particle-bound water	Suspended soil or street dust Fly ash from uncontrolled combustion of coal, oil, and wood Nitrates/chlorides/sulfates from HNO ₃ /HCl/SO ₂ reactions with coarse particles Oxides of crustal elements (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, sea salt Pollen, mold, fungal spores Plant and animal fragments Tire, brake pad, and road wear debris
Solubility:	Probably less soluble than accumulation mode	Largely soluble, hygroscopic, and deliquescent	Largely insoluble and nonhygroscopic
Sources:	Combustion Atmospheric transformation of SO ₂ and some organic compounds High temperature processes	Combustion of coal, oil, gasoline, diesel fuel, wood Atmospheric transformation products of NO _x , SO ₂ , and organic compounds, including biogenic organic species (e.g., terpenes) High-temperature processes, smelters, steel mills, etc.	Resuspension of industrial dust and soil tracked onto roads and streets Suspension from disturbed soil (e.g., farming, mining, unpaved roads) Construction and demolition Uncontrolled coal and oil combustion Ocean spray Biological sources
Atmospheric half-life:	Minutes to hours	Days to weeks	Minutes to hours
Removal Processes:	Grows into accumulation mode Diffuses to raindrops	Forms cloud droplets and rains out Dry deposition	Dry deposition by fallout Scavenging by falling rain drops
Travel distance:	< 1 to 10s of km	100s to 1000s of km	< 1 to 10s of km (small size tail, 100s to 1000s in dust storms)

1.3 Classificazione dosimetrica

La classificazione dosimetrica è stata adottata dalla US EPA a seguito di studi tipo tossicologico condotti (F. Laden et al., 2000; H.R. Anderson et al., 2001; J. Zhou et al., 2011). Essa è basata sulla capacità delle particelle aerodisperse di penetrare nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

In Fig.3 è rappresentata la suddivisione dell'apparato respiratorio in regione extra-toracica, tracheobronchiale e alveolare.

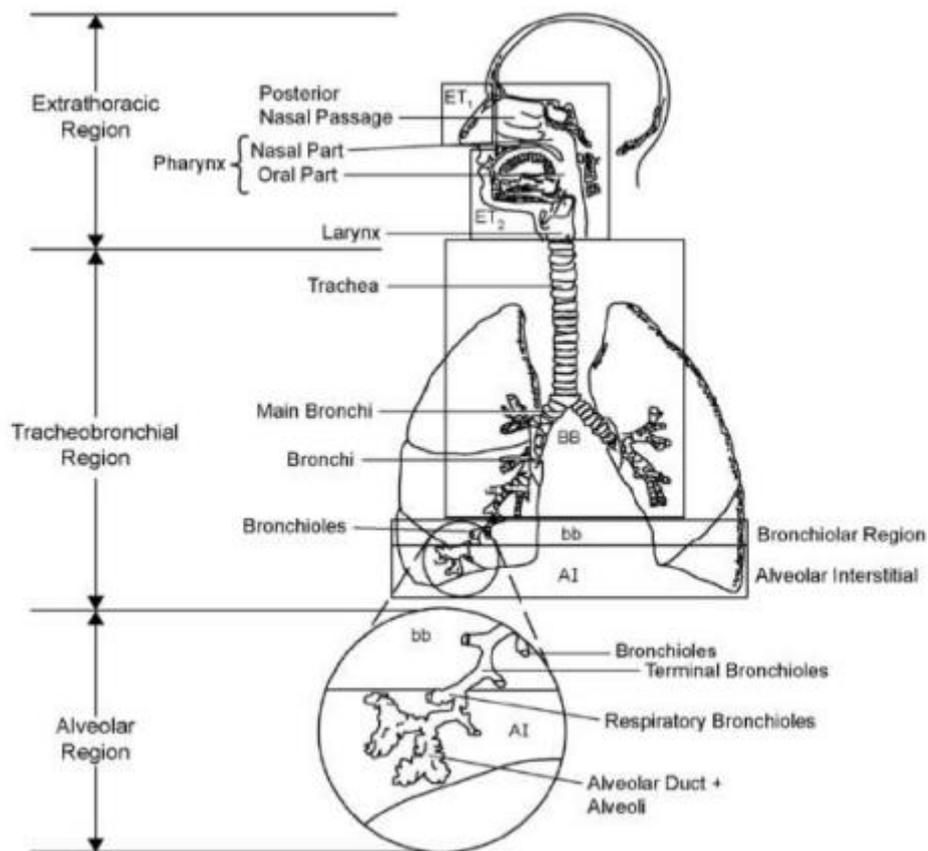


Figura 3-Suddivisione apparato respiratorio

Secondo tale classificazione le particelle possono essere suddivise nelle seguenti frazioni:

- Frazione inalabile, la quale raggruppa la totalità delle particelle che entrano nelle vie respiratorie e fa riferimento alla frazione con diametro aerodinamico maggiore di 10 μm ;

- Frazione toracica, che comprende le particelle che riescono a penetrare nei polmoni ed è relativa alla frazione con diametro aerodinamico inferiore a 10 μm ;
- Frazione respirabile, costituita dalle particelle in grado di raggiungere la regione alveolare di scambio dei gas con diametro aerodinamico inferiore a 4 μm (USA) o 5 μm (EU);
- Frazione ad alto rischio, ossia una porzione della frazione respirabile costituita da particelle con diametro inferiore a 2.5 μm che potrebbe costituire un rischio per le categorie più indifese come bambini, persone in età avanzata, individui asmatici e con disfunzioni polmonari. Studi epidemiologici, infatti, hanno riscontrato l'insorgenza di patologie polmonari, sia acute che croniche, quali pneumoconiosi, silicosi e asbestosi, oltre a diverse forme tumorali.

I criteri classificativi della pericolosità del PM indicati dalle istituzioni internazionali sono basati, oltre che sulle frazioni dimensionali delle particelle, anche sulla concentrazione di massa. Inoltre, la determinazione della sola concentrazione totale non è sufficiente a fornire informazioni sulla biodisponibilità e sull'interazione con l'organismo umano. Bisogna, quindi, considerare le diverse forme chimico-fisiche di una sostanza e i conseguenti effetti in termini di tossicità. Nel caso dei metalli, ne è un esempio lo stato di ossidazione. Per l'arsenico le specie a maggiore tossicità sono quelle caratterizzate da un numero di ossidazione più basso; viceversa, per il cromo la maggiore tossicità è riscontrata per le specie con numero di ossidazione più alto.

Lo stato di ossidazione può anche influenzare i tempi di assorbimento ed eliminazione di un elemento (F. Goodarzi e F.E. Huggins, 2001). Tuttavia, poiché le particelle aerodisperse sono soggette a fenomeni di trasformazione e degradazione, risulta complesso differenziare le varie forme in cui le sostanze sono presenti.

1.4 Classificazione per sorgenti

In linea generale, una delle principali classificazioni è basata sulle sorgenti di emissione del particolato atmosferico, le quali possono essere di tipo naturale o antropico.

In particolare:

- le sorgenti naturali di particolato primario sono costituite da fenomeni di erosione e disgregazione di suolo e rocce, da aerosol marino, incendi boschivi, pollini, residui animali e vegetali, attività vulcanica. Il particolato naturale secondario è originato da

reazioni di ossidazione di varie sostanze emesse dagli incendi e dalle attività vulcaniche, quali l'acido solfidrico e il biossido di zolfo; da idrocarburi rilasciati dalla vegetazione e dagli ossidi di ammoniaca e azoto rilasciati dai terreni;

- le sorgenti antropiche sono prodotte dall'emissione diretta e indiretta dovuta al traffico veicolare. L'emissione diretta è provocata dagli scarichi dei motori, dall'usura di freni, frizione, pneumatici e manto stradale (road dust); l'emissione indiretta è causata dalla risospensione di polveri a seguito delle turbolenze connesse ai moti dei veicoli. Altre sorgenti di tipo antropico sono identificabili nelle emissioni prodotte da altri veicoli e macchinari, quali attrezzature agricole, edili, treni, navi e aeroplani; dallo smaltimento di rifiuti, dalla combustione di residui agricoli e di combustibili fossili (centrali termoelettriche, riscaldamento civile), da attività produttive (miniere, cave, cementifici, fonderie), trattamenti di prodotti del legno, cantieri edili (demolizioni, movimento terra). Precursori di particolato secondario possono anche derivare da processi di combustione (biossido di zolfo, ossidi di azoto e idrocarburi), da allevamenti e processi anaerobici (acido solfidrico e ammoniaca) e da discariche.

Su scala globale le masse di particolato prodotte per cause naturali risultano preponderanti rispetto a quelle prodotte da attività antropiche. Tuttavia, le sorgenti antropiche producono una maggiore quantità di sostanze di rilevanza tossicologica per la salute e che influiscono negativamente sulla matrice ambientale. A ciò si aggiunge l'eterogeneità di concentrazione di sostanze tossiche di origine antropogenica su scala spaziale. Le zone urbane e industriali, infatti, costituiscono le zone a maggiore rischio.

1.4.1 Source Apportionment

Il source apportionment è una metodologia in grado di identificare e stimare quantitativamente il contributo delle concentrazioni degli inquinanti immessi in aria ambiente da parte delle principali sorgenti esistenti nell'area di studio.

In particolare, tra i diversi approcci utilizzabili, il source apportionment modellistico consiste nell'applicazione di tecniche specialistiche ai modelli di chimica e trasporto degli inquinanti (CTM) che consentono di individuare il contributo alle concentrazioni degli inquinanti - sia primari che secondari - da parte delle diverse sorgenti, individuate sia sulla base dei comparti emissivi che su base geografica.

In Fig.4 è rappresentato il Source Apportionment modellistico settoriale (Piano Regionale di Qualità dell'Aria - Regione Piemonte 2019) del PM₁₀ effettuato dall'ARPA Piemonte presso la stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Rebaudengo (TO).

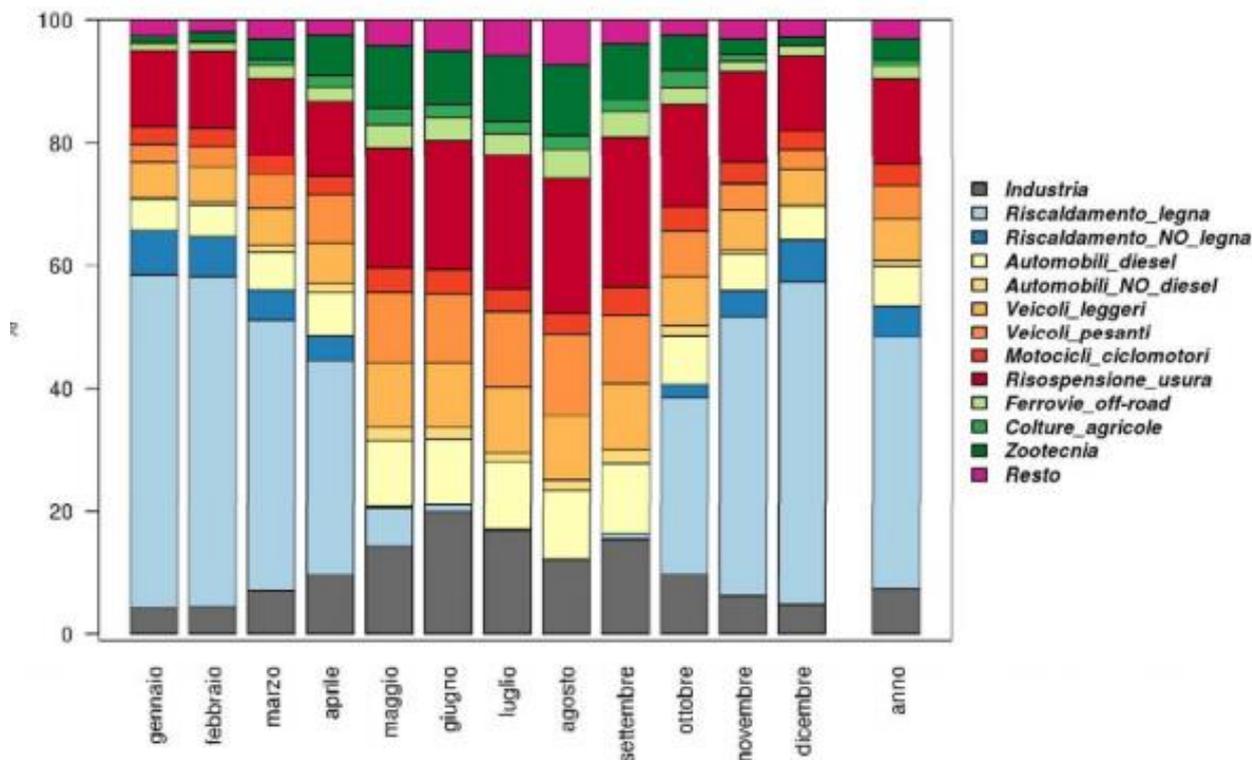


Figura 4-Contributi percentuali mensili e riepilogo annuale PM10

Tabella 3- Percentuali di composizione del PM10 in relazione ai settori/comparti che lo originano

SETTORE	%		COMPARTO
Industria	7.3	7.3	INDUSTRIA
Riscaldamento a legna	41.2	46.0	RISCALDAMENTO
Riscaldamento NON a legna	4.9		
Automobili diesel	6.5	39.2	TRASPORTI
Automobili NON diesel	0.8		
Veicoli leggeri	6.7		
Veicoli pesanti	5.5		
Motocicli e ciclomotori	3.2		
Risospensione e usura	14.4		
Ferrovie e off-road	2.1		
Colture agricole	0.9	4.5	AGRICOLTURA
Zootecnia	3.6		
Resto	3.0	3.0	RESTO

Su base media annuale i maggiori contributi percentuali che contribuiscono alla formazione antropica del particolato atmosferico (Tab.3) sono costituiti dai comparti di:

- riscaldamento (46%), soprattutto quello a legna;
- trasporti (39.2 %), funzione della tipologia di veicoli in circolazione e della risospensione delle polveri di usura di pneumatici, freni, motori e manto stradale.

In Fig.5 è rappresentato il Source Apportionment modellistico settoriale (Piano Regionale di Qualità dell’Aria –Regione Piemonte 2019) del PM_{2.5} effettuato dall’ARPA Piemonte presso la stazione di monitoraggio della qualità dell’aria di Rebaudengo (TO).

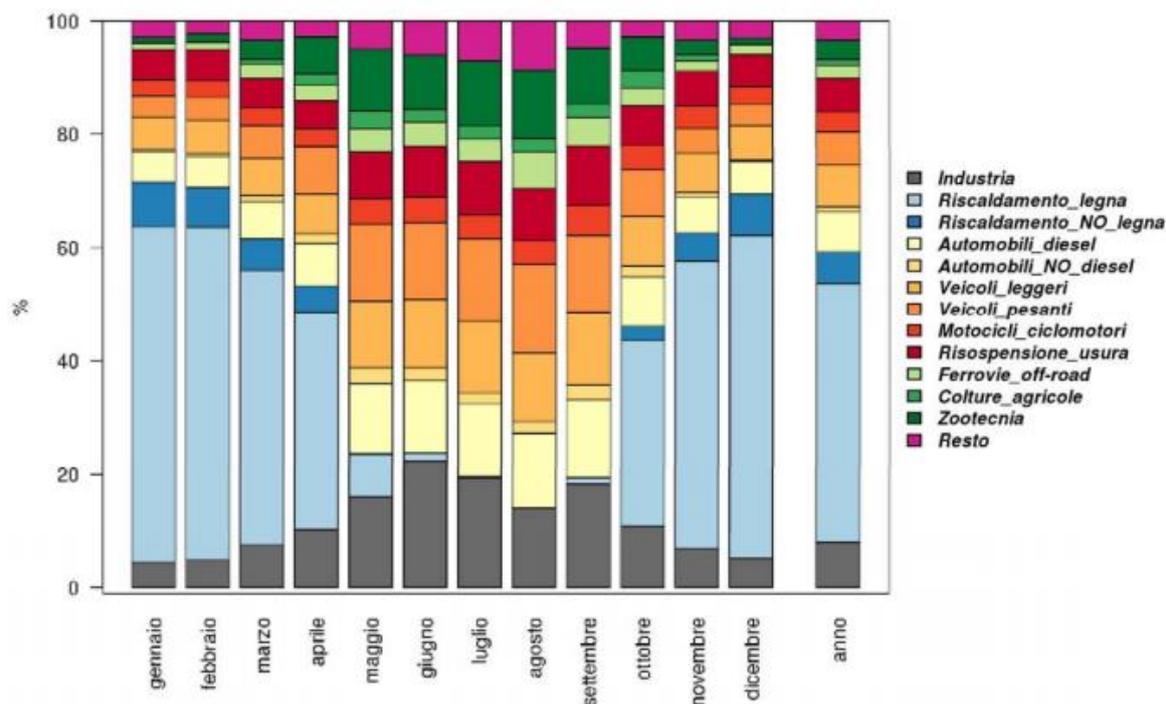


Figura 5-Contributi percentuali mensili e riepilogo annuale PM 2.5

Tabella 4-Percentuali di composizione del PM_{2.5} in relazione ai settori/comparti che lo originano

SETTORE	%		COMPARTO
Industria	7.9	7.9	INDUSTRIA
Riscaldamento a legna	45.9	51.3	RISCALDAMENTO
Riscaldamento NON a legna	5.4		
Automobili diesel	7.0	33.1	TRASPORTI
Automobili NON diesel	0.9		
Veicoli leggeri	7.2		
Veicoli pesanti	6.0		
Motocicli e ciclomotori	3.5		
Risospensione e usura	6.1		
Ferrovie e off-road	2.3		
Colture agricole	1.0		
Zootecnia	3.4		
Resto	3.3	3.3	RESTO

Su base media annuale il principale contributo percentuale che porta alla formazione del PM_{2.5} è costituito dal riscaldamento (64.6%) con quasi 20 punti percentuali in più rispetto al contributo percentuale del riscaldamento relativo al PM₁₀, seguito dal comparto dei trasporti (21.4%).

1.5 Normativa di riferimento

A causa della eterogeneità del particolato atmosferico e delle numerose sorgenti emissive che portano alla sua formazione, è sorta l'esigenza di un accurato piano di gestione dell'inquinamento da PM. Negli ultimi decenni, infatti, particolare attenzione è stata volta verso le polveri sottili (PM₁₀ e PM_{2.5}) in termini legislativi. La concentrazione di sostanze chimiche tossiche risulta più elevata se paragonata a quella del particolato atmosferico totale PTS. Le disposizioni normative sulle polveri fini costituiscono infatti una priorità a seguito degli effetti negativi di questa forma di inquinamento sulla salute umana e sulla matrice ambientale.

L'organizzazione mondiale della sanità (OMS) ha definito nel 2005 delle linee guida per la qualità dell'aria con il fine di sensibilizzare i governi verso politiche mirate alla salvaguardia dell'ambiente. Tale documento analizza principalmente gli effetti causati da ozono, diossido di azoto, diossido di zolfo e materiale particolato sulla salute. Per ogni composto chimico inquinante è stato analizzato il grado di inquinamento per determinate aree geografiche, gli effetti indotti sulla popolazione e le metodologie atte alla valutazione dell'impatto sanitario.

A seguito del superamento di alcuni dei limiti di concentrazione definiti dalle linee guida dell'OMS ha definito, su scala europea, con la direttiva vigente 2008/50/CE dei valori comuni di concentrazioni limite imposti agli stati membri per composti chimici quali il biossido di azoto, benzene, biossido di zolfo, monossido di carbonio, piombo e materiale particolato. Tale direttiva *"sancisce la necessità di ridurre l'inquinamento a livelli tali che limitino al minimo gli effetti nocivi per la salute umana, con particolare riferimento alle popolazioni sensibili, e per l'ambiente nel suo complesso, di migliorare le attività di monitoraggio e valutazione della qualità dell'aria, compresa la deposizione degli inquinanti, e di informare il pubblico"* (Direttiva 2008/50/CE).

Tale direttiva definisce per la prima volta i limiti della concentrazione in massa del PM, dimostrando un approccio più critico verso tale problema. Inoltre, tramite tale direttiva viene resa obbligatoria la misura delle concentrazioni delle specie mostrate in Tab.5. Ciò facilita una differenziazione tra contributi locali e regionali.

Tabella 5-Componenti del PM soggette obbligatoriamente alla misurazione della concentrazione

SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Na ⁺	K ⁺
NH ₄ ⁺	Cl ⁻
Ca ²⁺	Mg ²⁺
EC	OC

Tale normativa, inoltre, richiede che il particolato sia caratterizzato chimicamente, al fine di conoscere e approfondire i meccanismi di formazione delle particelle secondarie; di differenziare le sorgenti emissive e discernere i contributi meteo-climatici.

In Italia, il Decreto Legislativo 155/2010, attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, definisce i valori di soglia di valutazione su media giornaliera e annuale dei principali agenti inquinanti, tra cui il PM10 e il PM 2,5. Si riportano nella Tab.6 i valori di soglia di valutazione superiore e inferiore da tenere in conto sulla base dei decreti attuativi delle Direttive Europee di riferimento.

Tabella 6-Soglie di valutazione inferiore e superiore PM

	Media su 24 ore PM10	Media annuale PM10	Media annuale PM2,5*
Soglia di valutazione superiore	70% del valore limite (35 µg/m ³ da non superare più di 35 volte per anno civile)	70% del valore limite (28 µg/m ³)	70% del valore limite (17 µg/m ³)
Soglia di valutazione inferiore	50% del valore limite (25 µg/m ³ da non superare più di 35 volte per anno civile)	50% del valore limite (20 µg/m ³)	50% del valore limite (12 µg/m ³)

In Tab.7 sono indicati i valori obiettivo di riferimento (D. Lgs. 155/2010) di alcune tipologie di inquinanti. I valori obiettivo sono riferiti al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione di PM10 del materiale particolato, calcolato come media su anno civile.

Tabella 7- valori obiettivo per arsenico, cadmio e nichel

INQUINANTE	VALORI OBIETTIVO ⁽¹⁾
Arsenico	6.0 ng/m ³
Cadmio	5.0 ng/m ³
Nichel	20.0 ng/m ³

La norma EN 12341 del 2014 definisce un metodo di riferimento della concentrazione in massa espressa in $\mu\text{g m}^{-3}$ del particolato sospeso PM₁₀ e PM_{2,5} in aria ambiente attraverso la filtrazione su filtri e la pesatura di questi tramite bilancia. Tale norma prevede che le misure siano svolte tramite l'utilizzo di campionatori dotati di specifici ugelli (Appendice A) che operano per un periodo di campionamento di 24 ore e con una portata nominale pari a $2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. I volumi raccolti, espressi in $\mu\text{g m}^{-3}$, sono riferiti alle condizioni prossime all'ugello di campionamento durante la misurazione. L'applicabilità di questa norma europea va da circa $1 \mu\text{g m}^{-3}$ (ossia il limite di rilevabilità del metodo espresso come sua incertezza) fino a $150 \mu\text{g m}^{-3}$ per il PM₁₀ e $120 \mu\text{g m}^{-3}$ per PM_{2,5}.

Il campionario utilizzato in tale studio è il modello Echo PM risulta conforme alla normativa di riferimento EN 12341 per il PM 10 con testa LVS PM10 $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e US EPA 40 CFR part 50 per il PM10 e PM2.5 a $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

La norma EN 16450 del 2013 fornisce ulteriori misurazioni sulle procedure di campionamento a differenti portate o sul monitoraggio del PM in continuo.

La UNI EN 14793 del 2017 specifica una procedura per dimostrare l'equivalenza di un metodo alternativo (AM) ad un metodo di riferimento (RM) o al metodo di riferimento normalizzato. In particolare, tale norma europea fornisce gli strumenti statistici e criteri differenti per valutare il metodo alternativo.

In Tab.8 sono riportati gli indicatori di stato tratte dal Piano Regionale di Qualità dell'Aria Regione Piemonte del 2019.

Tabella 8-Indicatori di stato per il raggiungimento degli obiettivi di qualità nel Piano Regionale di Qualità dell'Aria- Regione Piemonte - ARPA 2019

Inquinante	Periodi di mediazione	Valore limite
Biossido di zolfo	1 ora	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 24 volte per anno civile
	1 giorno	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 3 volte per anno civile
Biossido di azoto	1 ora	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 18 volte per anno civile
	Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, media annua
Benzene	Anno civile	5,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, media annua
Monossido di carbonio	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	10 mg/m^3
Piombo	Anno civile	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, media annua
PM₁₀	1 giorno	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 35 volte per anno civile
PM_{2,5}	Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, media annua
	Anno civile	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ + MOT, media annua
Ozono	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, da non superare più di 25 volte per anno civile come media su 3 anni
	Soglia informazione	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Soglia allarme	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Da documenti tecnici relativi al monitoraggio della qualità dell'aria in regione Piemonte si riporta la media mobile, calcolata ogni ora sulla base degli 8 valori relativi agli intervalli di 8 ore; la somma delle differenze tra le concentrazioni orarie superiori a $80 \mu\text{g m}^{-3}$ e il valore di $80 \mu\text{g m}^{-3}$, rilevate in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori orari rilevati ogni giorno tra le 8.00 e le 20.00. La frequenza di campionamento, pari a 1 prelievo ogni z giorni, ove z varia da 3 a 6.

Il documento di riferimento dell'ARPA Piemonte del 30/04/2021 contiene i riferimenti a pubblicazioni e metodi di campionamento ed analisi delle emissioni. L'art. 271 del D. Lgs. 152/2006 e s.m.i., al comma 17, prevede che l'allegato VI alla Parte Quinta del medesimo Decreto stabilisca i criteri per i controlli da parte dell'Autorità e per il monitoraggio delle emissioni da parte del Gestore. Sempre lo stesso comma 17 dell'art. 271 stabilisce le modalità con le quali i metodi di campionamento e di analisi delle emissioni in atmosfera, da utilizzarsi nei controlli da parte dell'Autorità e nei monitoraggi da parte del Gestore, vanno individuati.

2. Caratterizzazione chimica del particolato

La composizione chimica delle sostanze contenute all'interno del particolato atmosferico risulta dipendente dalle sorgenti emissive da cui è prodotto; essa risulterà variabile in termini di concentrazione su scala spaziale e temporale.

Come ben specificato nella EN12341, la caratterizzazione chimica del PM risulta importante per definirne la pericolosità e cancerogenicità (carbonio elementare, composti organici come gli IPA e alcuni metalli pesanti), l'abbondanza o la rappresentatività ambientale della componente organica (IPA e PCB, ad esempio) e della componente inorganica (specie idrosolubili non volatili, ad esempio).

2.1 Classificazione generale delle specie costituenti il PM

Nonostante l'eterogeneità della composizione chimica del particolato atmosferico, le specie costituenti possono essere suddivise in macrocomponenti che rappresentano il maggior contributo percentuale sulla massa totale di PM, e microcomponenti, ossia meno dell'1% in massa del PM. Tra i macrocomponenti sono annoverati principalmente:

- ioni inorganici primari e secondari (F^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-});
- composti contenenti la componente carboniosa;
- alcuni metalli (Al, Si, Fe).

I microcomponenti, invece, comprendono metalli presenti in traccia, alcune classi di composti organici e acqua.

2.1.1 Gli ioni inorganici

Uno studio pilota sulla caratterizzazione del PM10 in provincia di Venezia (Arpa Veneto, 2007) mostra una classificazione degli ioni inorganici a seconda del processo di formazione in ioni inorganici di origine primaria e secondaria.

Gli ioni inorganici di origine primaria sono:

- cloruri (Cl^-), la cui sorgente antropica è costituita dalle emissioni da inceneritori di rifiuti. Essi sono prodotti, ad esempio, dalla combustione della plastica. I cloruri sono anche provenienti dall'acido cloridrico emesso a seguito della combustione di carbone;

- sodio (Na^+), proveniente principalmente da aerosol marino ed in parte dal suolo;
- calcio (Ca^{2+}) proveniente dal trasporto di particelle del suolo ad opera del vento, dalla combustione di carburanti, della legna e da processi industriale, soprattutto l'industria del cemento;
- magnesio (Mg^{2+}), principalmente di origine terrigena ma anche dovuto alla combustione di biomassa;
- potassio (K^+) che, oltre alla provenienza legata alle pratiche agricole di concimazione, è dovuto alla combustione di biomassa;
- solfati (SO_4^{2-}), ossia i maggiori costituenti del particolato primario. Essi sono emessi dalle centrali elettriche alimentate a carbone e petrolio. Tuttavia, i solfati sono principalmente di origine secondaria;
- silicati e carbonati (SiO_4^{4-} , CO_3^{2-}) che derivano principalmente dalla crosta terrestre; la loro concentrazione è variabile in quanto dipende dalla geologia delle aree prese in considerazione. Essi possono anche provenire dalla componente inerte dei conglomerati bituminosi dei manti stradali.

Gli ioni inorganici primari costituiscono una maggiore rilevanza in massa rispetto agli ioni inorganici secondari.

Gli ioni inorganici di origine secondaria sono:

- gli ossidi di zolfo (SO_x), dovuti alla combustione di carbone e petrolio; sono provenienti da processi industriali e, in minor quantità, dal traffico veicolare (soprattutto diesel);
- gli ossidi di azoto (NO_x), i quali si formano a partire dalla combustione di combustibili fossili ad alta temperatura;
- l'ammoniaca (NH_3) prodotta da microrganismi del suolo; prodotta industrialmente e usata come fertilizzante in campo agricolo; emessa dagli allevamenti di bestiame e, su scala urbana, contenuta nei gas di scarico di automobili. (I. Allegrini et al., 1987).

In generale, le reazioni di ossidazione, acido-base e di interazione gas-particella che avvengono a carico delle specie gassose primarie portano alla formazione del particolato secondario. La maggior parte di tali reazioni chimiche riguardano la frazione inorganica del PM; esse incidono sulle proprietà acido-base del particolato e, pertanto, risultano fondamentali nella determinazione della solubilità delle specie coinvolte.

Tra gli acidi inorganici presenti nelle polveri sottili è presente in grande quantità l'acido solforico, proveniente dalla reazione di ossidazione dell'anidride solforosa in presenza di ossigeno molecolare e acqua (J. Hlavay et al., 2001):



La presenza di specie inquinanti di natura basica, quali ammoniaca ed ossido di calcio, anch'essi presenti in atmosfera, portano l'acido solforico a reagire formando sali come nelle seguenti reazioni:

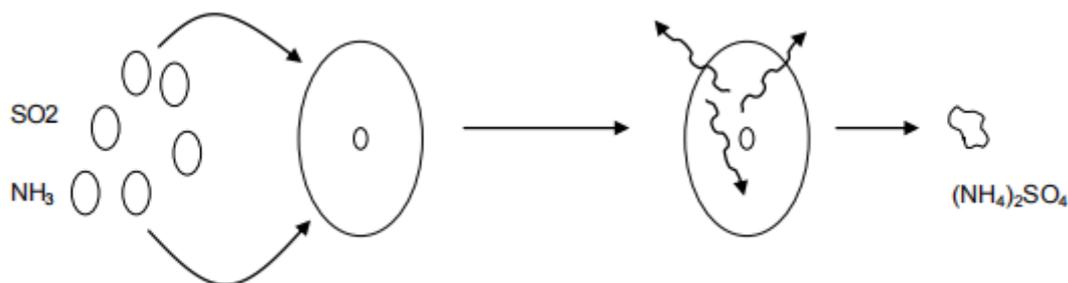
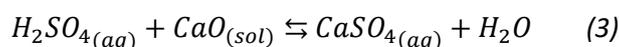
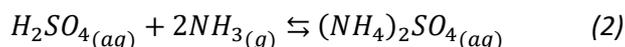


Figura 6-Schema di formazione di una particella secondaria

Dall'ossidazione degli ossidi di azoto ad acido nitrico gassoso e dalla reazione di quest'ultimo con l'ammoniaca si forma il nitrato di ammonio in fase particellare, ampiamente presente all'interno del particolato atmosferico.

Il meccanismo principale per la produzione di acido nitrico è la reazione del radicale $OH\cdot$ con NO_2 .



2.1.2 I composti contenenti la sostanza carboniosa

La componente carboniosa rappresenta una delle maggiori componenti della massa totale del particolato e si suddivide nelle seguenti tipologie: carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC) e il carbonato (CC) (ARPA Veneto, 2007).

Il carbonio organico può essere emesso in forma primaria sia da vegetazione, suolo, incendi, sia da attività antropiche come processi di combustione di benzina e biomasse. Il carbonio organico è, inoltre, la specie dominante nei fumi di scarico dei mezzi di trasporto.

La frazione organica del particolato atmosferico è costituita da un numero elevato di composti chimici differenti; tra questi, gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) rappresentano i composti di maggiore interesse sanitario. Dal punto di vista tossicologico, infatti, di sicuro rilievo è il potenziale cancerogeno per apparato respiratorio e cute (Piero Emanuele Cirila, Irene Martinotti, 2009) riconosciuto all'interno delle Monografie sulla valutazione dei rischi cancerogeni per l'uomo dell'IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) e dall'Unione Europea per 16 diversi tipi di IPA:

Tabella 9- Caratteristiche di cancerogenicità degli IPA secondo IARC e UE

	N. CAS	IARC	UNIONE EUROPEA
Acenaftene	83-32-9	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Acenaftilene	208-96-8	-	-
Antracene	120-12-7	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Benzo[a]antracene	56-55-3	2B – Possibile cancerogeno	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Benzo[a]pirene	50-32-8	1 – Cancerogeno certo per l'uomo	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Benzo[b]fluorantene	205-99-2	2B – Possibile cancerogeno	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Benzo[k]fluorantene	207-08-9	2B – Possibile cancerogeno	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Benzo[g,h,i]perilene	191-24-2	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Crisene	218-01-9	2B – Possibile cancerogeno	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Dibenzo[a,h]antracene	53-70-3	2A – Probabile cancerogeno	Cancerogeno Cat. 2 (R45)
Fenantrene	85-01-8	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Fluorantene	206-44-0	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Fluorene	86-73-7	3 – Non classificabile come cancerogeno	-
Indeno[1,2,3-c,d]pirene	193-39-5	2B – Possibile cancerogeno	-
Naftalene	91-20-3	2B – Possibile cancerogeno	-
Pirene	129-00-0	3 – Non classificabile come cancerogeno	-

Altri composti organici presenti all'interno del particolato e riconosciute come altamente dannose per la salute umana sono alcani, acidi benzoici, fenoli, acidi alifatici, acidi carbossilici, steroli e pesticidi.

Tra i composti organici presenti all'interno del PM, risultano anche di particolare interesse sanitario le cosiddette diossine, ossia composti aromatici policlorurati, sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici e/o di combustione. Alcuni di essi, ad esempio, sono prodotti dalla combustione della plastica. Le diossine si suddividono in PCDD (polidiclorodibenzodiossine) e PCDF (policlorodibenzofurani). Si tratta di sostanze semivolatili, insolubili in acqua e resistenti alla degradazione chimica e biologica. Le diossine e i furani rappresentano due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciuti dall'UNEP (United Nations Environment Programme).

Alcuni composti di rilevanza tossicologica e presenti all'interno della matrice ambientale sono i PCB (policlorobifenili), ossia composti aromatici costituiti da molecole di bifenile variamente clorate.

Il carbonio elementare (EC), detto anche Black Carbon o fuliggine, è un inquinante di tipo primario dovuto alla combustione incompleta di combustibili fossili e alle emissioni dei veicoli diesel. La sua concentrazione è variabile a seconda della prossimità dalle fonti di produzione. Mediamente è la specie dominante nei fumi di scarico dei veicoli diesel. Il carbonio elementare costituisce un appropriato indicatore degli inquinanti primari nell'aria.

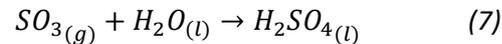
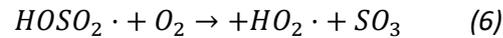
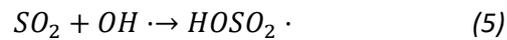
I carbonati hanno origine prevalentemente crostale; sono anche originati dalla combustione della cenere.

2.1.3 Principali elementi chimici

All'interno delle polveri sottili è anche presente una grande varietà di elementi in concentrazione variabile da zona a zona. Tra questi sono annoverati:

- alluminio, ferro, calcio, silicio e titanio: alcuni dei quali possono essere provenienti dal suolo; i primi quattro elementi sono presenti sottoforma di ossidi nelle ceneri derivanti da processi di combustione insieme a magnesio, zolfo, fosforo, potassio e sodio;
- bromo, zinco, rame e zolfo: emessi da diverse attività industriali; in particolare, lo zinco è emesso dalla combustione di legno; lo zolfo, insieme all'azoto, risulta fondamentale

nel processo di formazione delle piogge acide. Quest'ultimo inizia dalla liberazione dell'anidride solforosa SO_2 e prosegue con la formazione di acido solforico.



Lo zolfo può anche essere emesso da veicoli diesel.

- zinco e cadmio: usati come additivi per gomme e plastiche e quindi emessi dalla combustione di tali sostanze;
- piombo: emesso dalla combustione di combustibili ricchi in piombo; può essere presente nelle emissioni degli autoveicoli, anche se in quantità ridotta a seguito dell'impiego della benzina "verde";
- vanadio, il quale può essere emesso dai veicoli diesel.

2.2 Tecniche innovative

L'analisi chimica del particolato atmosferico può avvenire utilizzando tecniche di vario tipo. La scelta delle tecniche di caratterizzazione dipende da diversi fattori, quali la massa di PM raccolto, la composizione e percentuale in massa di ogni sua componente. Il basso limite di rilevamento di tecniche, quali ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry), TOR (Thermal Optical Reflectance) e TD-GC/MS (Gas Chromatography Mass Selective Detector), rende fattibile la caratterizzazione di quantità molto piccole di metalli in traccia o gas all'interno del particolato. (P. Kumar, 2021).

In passato, quindi, era più diffuso l'utilizzo di tecniche di tipo distruttivo. Ne è un esempio l'analisi gravimetrica termica (TGA), la quale misura le proprietà di pirolisi del PM e dei suoi prodotti di decomposizione di tipo gassoso.

Negli ultimi decenni è stato prediletto l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione chimica di tipo non distruttivo; tra queste, la tecnica spettroscopica Raman. Quest'ultima è stata fortemente utilizzata in passato in applicazioni di tipo industriale e in ambito biologico, mineralogico e geologico. Negli ultimi anni gli studi in ambito ambientale hanno portato la spettroscopia Raman a trovare largo impiego nell'analisi del PM.

La spettroscopia Raman permette l'analisi puntuale delle singole particelle del campione oggetto di analisi, in questo caso delle particelle presenti all'interno delle polveri sottili, in maniera non

distruttiva sfruttando il fenomeno della diffusione della luce da parte delle particelle del campione oggetto di analisi.

Anche la microscopia elettronica a scansione è stata sempre più impiegata negli ultimi decenni per l'analisi del PM. Tale tecnica, accoppiata con EDX (Energy Dispersive X-ray), permette di identificare la presenza delle componenti elementari presenti all'interno del campione.

2.2.1 Spettroscopia vibrazionale

Con il termine spettroscopia si intende l'uso analitico di interazioni di una radiazione elettromagnetica con la materia al fine di identificare le specie oggetto di analisi, la loro struttura e in alcuni casi anche la loro concentrazione.

L'interazione di una radiazione elettromagnetica con la materia può dare origine a diversi fenomeni quali l'assorbimento, l'emissione e la diffusione (scattering) (J. R. Ferraro et al., 2003).

Le tecniche di spettroscopia vibrazionale permettono di studiare le vibrazioni dei legami presenti all'interno delle molecole del campione oggetto di analisi. Per vibrazione si intende un'oscillazione periodica della posizione degli atomi rispetto alla posizione di equilibrio.

La spettroscopia vibrazionale, inoltre, può essere in grado di fornire informazioni sia sulle proprietà della molecola isolata che su eventuali interazioni intermolecolari.

Si consideri una molecola biatomica A-B (Fig.7), la cui distanza di equilibrio tra i due atomi A e B risulta pari a r_1+r_2 .

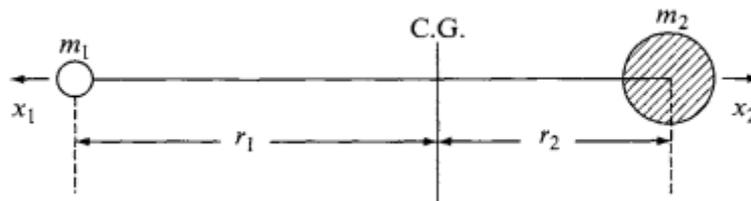


Figura 7-Vibrazione di una molecola biatomica

La distanza di equilibrio tra gli atomi A e B risulta essere pari a r_1+r_2 , dove r_1 e r_2 rappresentano rispettivamente la distanza degli atomi A e B dal centro di gravità (CG) della molecola. Lo spostamento dei due atomi porterà questi ultimi ad una distanza dal CG rispettivamente pari a r_1+x_1 e r_2+x_2 (J. R. Ferraro et al., 2003).

Per la conservazione del centro di gravità risulta valida la seguente equazione:

$$m_1(r_1 + x_1) = m_2(r_2 + x_2) \quad (8)$$

In un approccio classico, il legame chimico di tale molecola biatomica segue la legge di Hook.

Pertanto, la forza elastica può essere espressa come:

$$f = -K \left(\frac{m_1+m_2}{m_1} \right) x_2 = -K \left(\frac{m_1+m_2}{m_2} \right) x_1 \quad (9)$$

Applicando la seconda legge di Newton $f = m \frac{d^2x_1}{dt^2}$ sui due atomi A e B, si ottiene:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \left(\frac{d^2x_1}{dt^2} + \frac{d^2x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1+x_2) \quad (10)$$

Tale equazione può anche essere scritta come:

$$\mu \frac{d^2q}{dt^2} = -Kq \quad (11)$$

con $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ e q pari allo spostamento.

Dall' equazione differenziale (11) si può calcolare q come segue:

$$q = q_0 \sin(2\pi\nu_0 t + \phi) \quad (12)$$

dove q_0 rappresenta il massimo spostamento e ϕ è la costante di fase, la quale dipende dalle condizioni iniziali. La frequenza vibrazionale è calcolata come:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (13)$$

L'energia totale sarà pari alla somma di energia potenziale V e cinetica T:

$$E = T + V = 2\pi^2\nu_0^2\mu q_0^2 = cost \quad (14)$$

con V e T espresse rispettivamente:

$$V = \frac{1}{2}Kq^2 = \frac{1}{2}Kq_0^2 \sin^2(2\pi\nu_0 t + \phi) = 2\pi^2\nu_0^2\mu q_0^2 \sin^2(2\pi\nu_0 t + \phi) \quad (15)$$

$$T = \frac{1}{2}m_1 \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = 2\pi^2\nu_0^2\mu q_0^2 \cos^2(2\pi\nu_0 t + \phi) \quad (16)$$

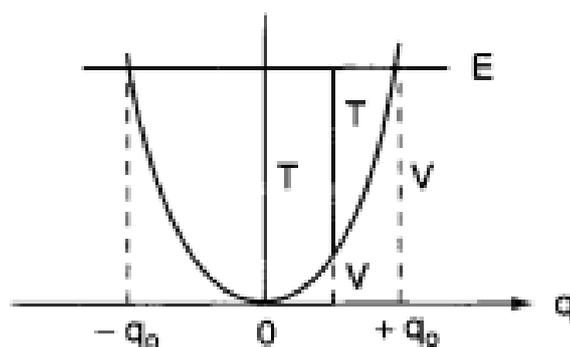


Figura 8- Energia relativa ad un oscillatore armonico

2.2.1.1 Modi vibrazionali

Nel caso di una molecola biatomica, l'unica vibrazione avviene lungo la direzione di legame tra i due atomi. Nel caso di una molecola poliatomiche, l'analisi del modo vibrazionale risulta più complessa in quanto ogni atomo potrebbe essere soggetto ad una propria oscillazione armonica.

Esistono due modi vibrazionali a cui può essere soggetta una molecola. Il primo è detto *stretching* (stiramento) e comporta una variazione della distanza interatomica in quanto consiste in un movimento lungo l'asse di legame. In particolare, in Fig.9 è riportato il caso di una molecola di CO₂. Il caso A rappresenta una vibrazione di stretching di tipo simmetrico (in-phase); il caso B, invece, fa riferimento ad una vibrazione di stretching asimmetrica, in quanto l'atomo di carbonio si allontana da un atomo di ossigeno e si avvicina all'altro provocando rispettivamente un allungamento e un accorciamento dei due legami C-O presenti.

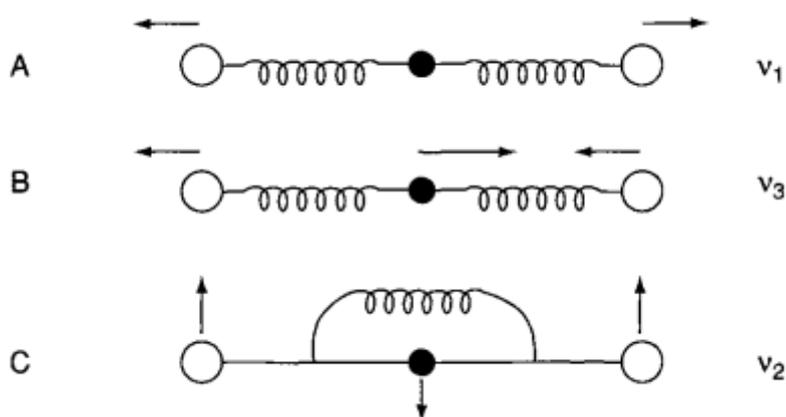


Figura 9-Modi vibrazionali di una molecola di CO₂

Il numero di vibrazioni di stretching di una molecola è $N-1$.

Il caso C (Fig.9) rappresenta il secondo modo vibrazionale chiamato *bending* (piegamento); esso è dovuto al movimento di un gruppo di atomi rispetto alla restante parte di una molecola. Pertanto, la molecola subirà una variazione degli angoli di legame. I tre atomi compiono un movimento simultaneo in direzione perpendicolare (bending simmetrico).

Il numero di vibrazioni di bending di una molecola è pari a $2N-5$. Esempi di vibrazioni che provocano un cambiamento degli angoli di legame rispetto a delle coordinate arbitrariamente fissate all'interno della molecola sono le vibrazioni di *twisting* (torsione), *rocking* (oscillazione nel piano) e *wagging* (oscillazione fuori dal piano). (Fig.10)

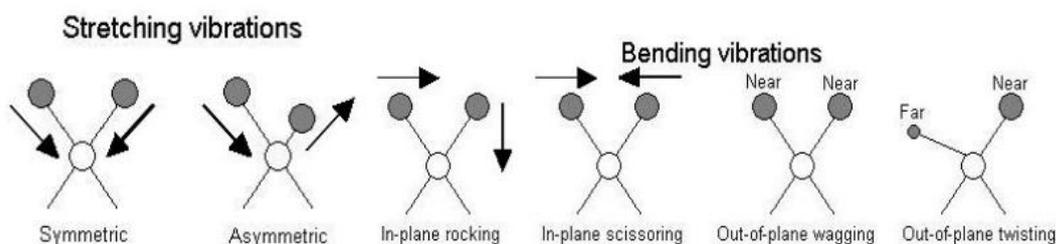


Figura 10-Modi vibrazionali: stretching e bending

Poiché generalmente l'allungamento dei legami necessita di una maggiore energia rispetto al piegamento, le frequenze di stretching sono caratterizzate da valori più alti di quelle di bending.

Inoltre, frequenze maggiori sono riscontrate nel caso di legami multipli in quanto caratterizzati da un valore della costante di forza maggiore rispetto a quella relativa ai legami semplici.

In Tab.10 sono mostrati i valori dei numeri d'onda, direttamente proporzionali alla frequenza, dei legami singoli, doppi e tripli tra due atomi di carbonio.

Tabella 10-Numeri d'onda relativi alla tipologia di legame tra due atomi di carbonio

Tipologia di legame	Numero d'onda (cm^{-1})
C-C	700-1200
C=C	1600-1680
C≡C	2250-3000

2.2.1.2 Cenni teorici sulla spettroscopia Raman

L'effetto Raman è un fenomeno di diffusione (scattering) anelastica della luce da parte delle molecole al termine del quale la frequenza ν della luce diffusa risulta variata (shiftata), rispetto

alla frequenza ν_0 della luce incidente, di una certa quantità. L'effetto Raman è stato scoperto nel 1928 dal fisico Indiano C.V. Raman per il quale vinse il premio Nobel nel 1931. Egli, infatti, fu il primo a notare che una piccola frazione della radiazione diffusa da certe molecole aveva energia differente rispetto a quella della radiazione incidente.

In particolare, nella spettroscopia Raman il campione è irradiato da un fascio laser avente frequenza ν_0 nel campo del visibile e dell'ultravioletto. La radiazione diffusa è di solito osservata perpendicolarmente alla direzione del fascio incidente (R. L. McCreery, 2000) (Fig.11).

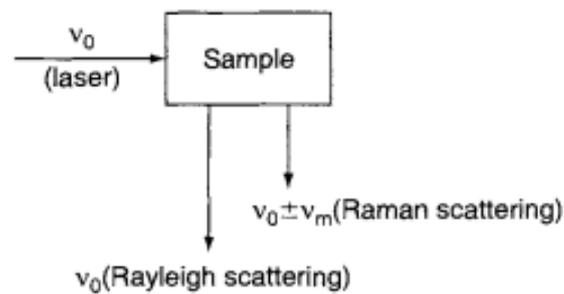


Figura 11-Frequenza di emissione della luce diffusa da un campione nell'analisi Raman

Lo scattering della radiazione può essere distinto in:

- diffusione Rayleigh, ossia una diffusione di tipo elastico in quanto la radiazione diffusa ha stessa energia e frequenza ν_0 della fonte eccitatrice incidente di partenza;
- effetto Raman Stokes, ossia una diffusione anelastica nella quale la luce viene diffusa con frequenza pari a $\nu_0 - \nu_m$, con ν_m pari alla frequenza vibrazionale della molecola;
- effetto Raman anti-Stokes, ossia una diffusione anelastica in cui la luce viene diffusa con frequenza $\nu_0 + \nu_m$.

Il campo elettrico del fascio laser incidente varia nel tempo secondo la seguente equazione (J. R. Ferraro et al., 2003):

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (17)$$

con E_0 pari all'ampiezza vibrazionale e ν_0 pari alla frequenza del laser. La radiazione elettromagnetica, incidendo sul campione, induce un momento di dipolo elettrico P , funzione del campo elettrico E e della polarizzabilità α .

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (18)$$

Lo spostamento q di una molecola che vibra con frequenza ν_m è esprimibile come:

$$q = q_0 \cos 2\pi v_m t \quad (19)$$

Con q_0 pari all'ampiezza vibrazionale. Inoltre, per piccole ampiezze di variazione α varia linearmente con q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (20)$$

dove il contributo $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ è relativo alla posizione di equilibrio. Pertanto:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi v_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t \cos 2\pi v_m t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(v_0 + v_m)t\} + \cos\{2\pi(v_0 - v_m)t\}] \quad (21) \end{aligned}$$

I tre termini rappresentano i contributi relativi rispettivamente allo Scattering di Rayleigh, allo scattering Raman anti-Stokes e Raman Stokes. La vibrazione non risulta Raman-attiva quando $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ è pari a 0.

In Fig.12 sono mostrati i diversi tipi di scattering, elastico di Rayleigh ed anelastico con effetto Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.

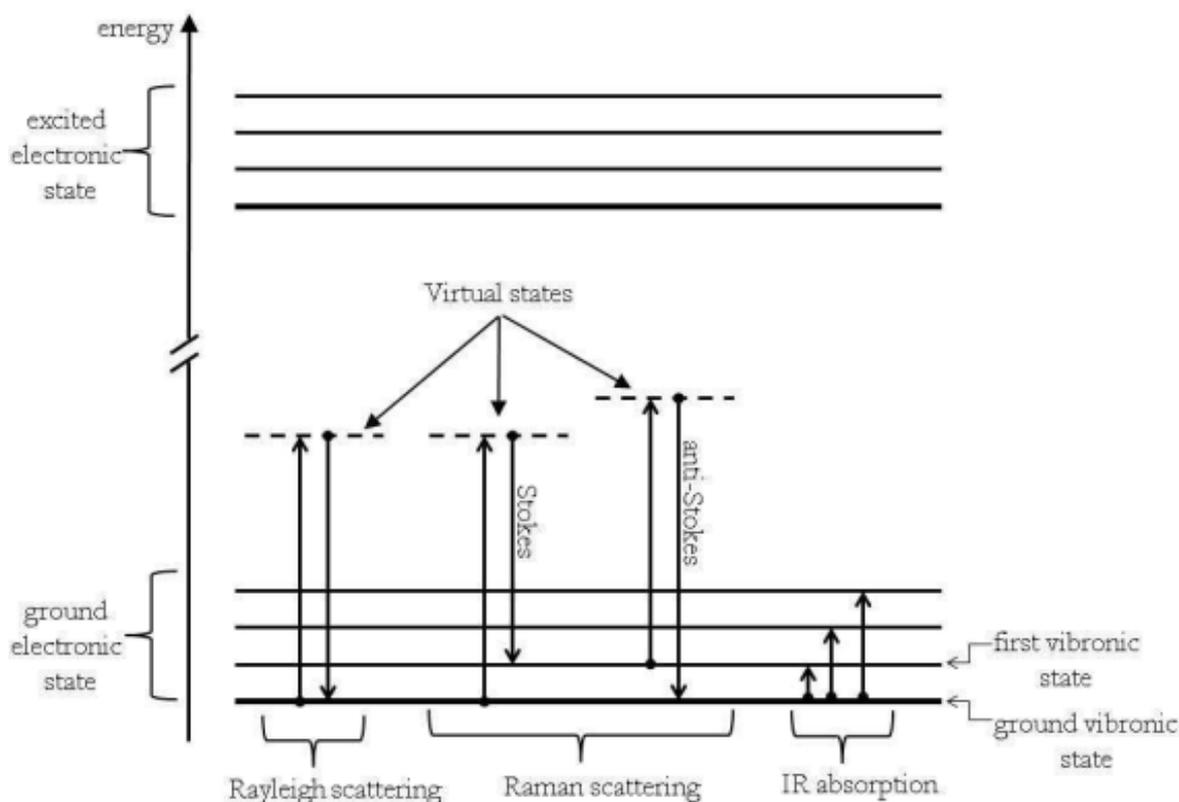


Figura 12-Confronto tra scattering elastico ed anelastico

2.2.2 Spettroscopio Raman: principi di funzionamento

Un generico spettroscopio Raman di tipo dispersivo è costituito dalle seguenti componenti:

- sorgente eccitatrice;
- sistema ottico;
- spettrometro;
- detector;
- unità di computing.

All'interno dello spettroscopio Raman, il campione oggetto di analisi viene colpito da una sorgente eccitatrice, ossia un laser. La luce dispersa viene quindi fatta passare attraverso una slit in modo da accogliere la luce della lunghezza d'onda richiesta. La linea laser viene quindi focalizzata, per mezzo di una lente, sul campione (D.J. Gardiner e P.R Graves, 1989). Quest'ultimo è visualizzabile tramite un sistema ottico tramite due modalità: attraverso l'oculare del microscopio e tramite una telecamera che permette la visualizzazione della porzione di campione d'interesse su apposito software. (Fig.13)

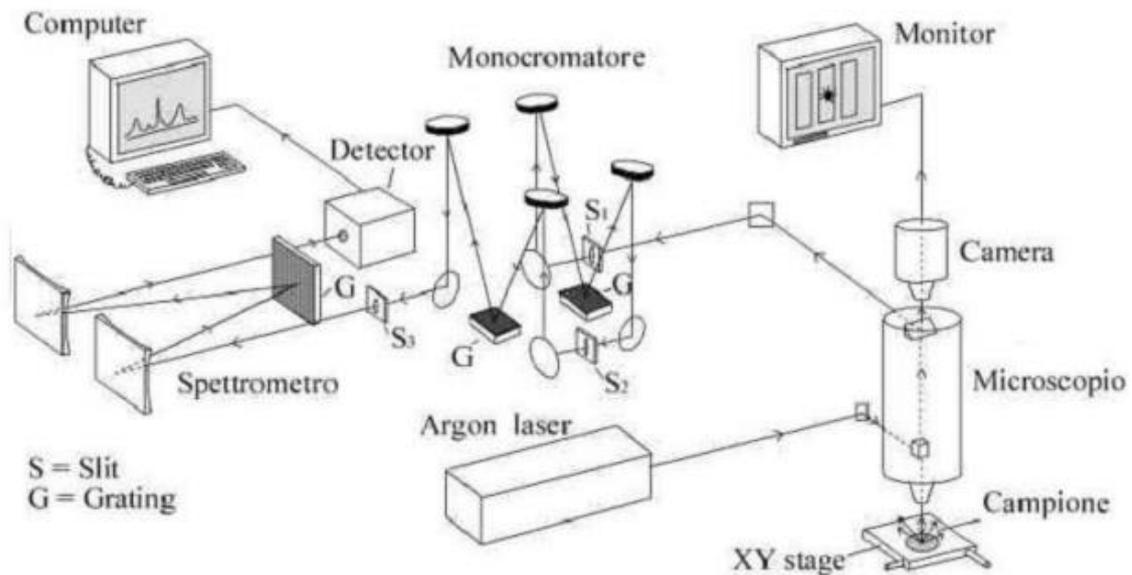


Figura 13 – Schema del principio di funzionamento di uno spettroscopio dispersivo Raman

La radiazione diffusa dal campione giunge in uno spettrometro all'interno del quale è presente un monocromatore. Quest'ultimo è costituito da uno o più gratings, a seconda del tipo di cromatore (singolo, doppio, triplo o sistema costituito dalla combinazione di singolo e doppio cromatore), il cui obiettivo è la dispersione della luce in ingresso al monocromatore; la presenza di una o più slit garantisce che la luce abbia una determinata larghezza di banda (in maniera da giungere al detector considerandosi essenzialmente monocromatico). Il sistema di rivelazione è generalmente costituito da un CCD (Charge-Coupled Device), ossia un detector in grado di registrare quasi tutti i fotoni che vi giungono. Il CCD consente l'ottenimento di un'alta risoluzione, un'elevata efficienza quantistica e precisione fotometrica. L'uso dei CCD risulta fondamentale per l'imaging Raman. In questo caso, dallo spettrometro viene lasciata passare sul CCD solo la specifica lunghezza d'onda d'interesse; il segnale elaborato dal CCD relativo al punto del campione analizzato è poi visualizzabile su monitor tramite apposito software. (D.J. Gardiner e P.R Graves, 1989)

2.2.3 Microscopio elettronico a scansione: principi di funzionamento

La microscopia elettronica a scansione (SEM) si basa sull'interazione di un fascio di elettroni su di un campione. In particolare, tale fascio di elettroni è generato da una sorgente posta in cima

ad una colonna tenuta in sottovuoto (electron column). Prima di incidere sul campione, tale fascio elettronico segue un preciso pattern regolato dalla presenza di lenti elettromagnetiche. Queste ultime consistono in una bobina di fili all'interno di poli magnetici metallici all'interno della quale viene applicata una corrente. Gli elettroni sono sensibili ai campi magnetici; pertanto, la variazione dell'intensità di corrente applicata alle singole lenti consente al fascio elettronico di seguire un preciso pattern prima di incidere sul campione (Fig.14).

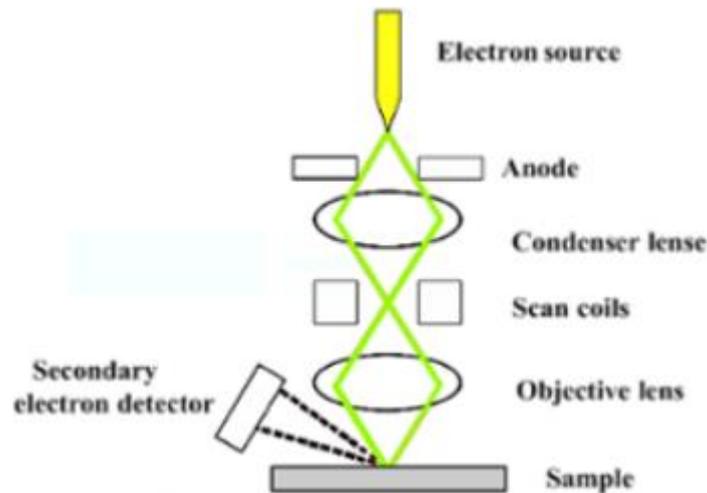


Figura 14 - Schematizzazione del pattern compiuto da un fascio di elettroni nel SEM

Le lenti elettromagnetiche impiegate all'interno del SEM si distinguono in:

- lenti condensatrici, le quali sono le più vicine alla sorgente elettronica e, pertanto, le prime che il fascio di elettroni incontra lungo il suo pattern verso il campione. Tali lenti permettono una prima convergenza del fascio di elettroni;
- lenti obiettivo, le quali consentono un'ulteriore convergenza del fascio elettronico prima che quest'ultimo incida sul campione. Esse permettono la focalizzazione del fascio sul campione.

Quando il fascio di elettroni incide sul campione, quest'ultimo emette un segnale sotto forma di elettroni (Fig.15) i quali si distinguono in:

- elettroni retrodiffusi (BSE), i quali posseggono un'alta quantità di energia. Essi provengono da una profondità del campione dell'ordine di pochi micron sotto la superficie; forniscono, inoltre, informazioni sulla composizione del campione e immagini

a bassa risoluzione. Sono il risultato di interazioni di tipo elastico tra il fascio di elettroni e il campione;

- elettroni secondari (SE) che provengono da una profondità di pochi nanometri al di sotto della superficie del campione e posseggono un'energia inferiore rispetto a quella degli elettroni retrodiffusi. Sono molto sensibili alla struttura della superficie e forniscono informazioni topografiche. Sono il risultato di interazioni anelastiche tra il fascio di elettroni e il campione;
- raggi X i quali forniscono informazioni sulla composizione elementare del campione.

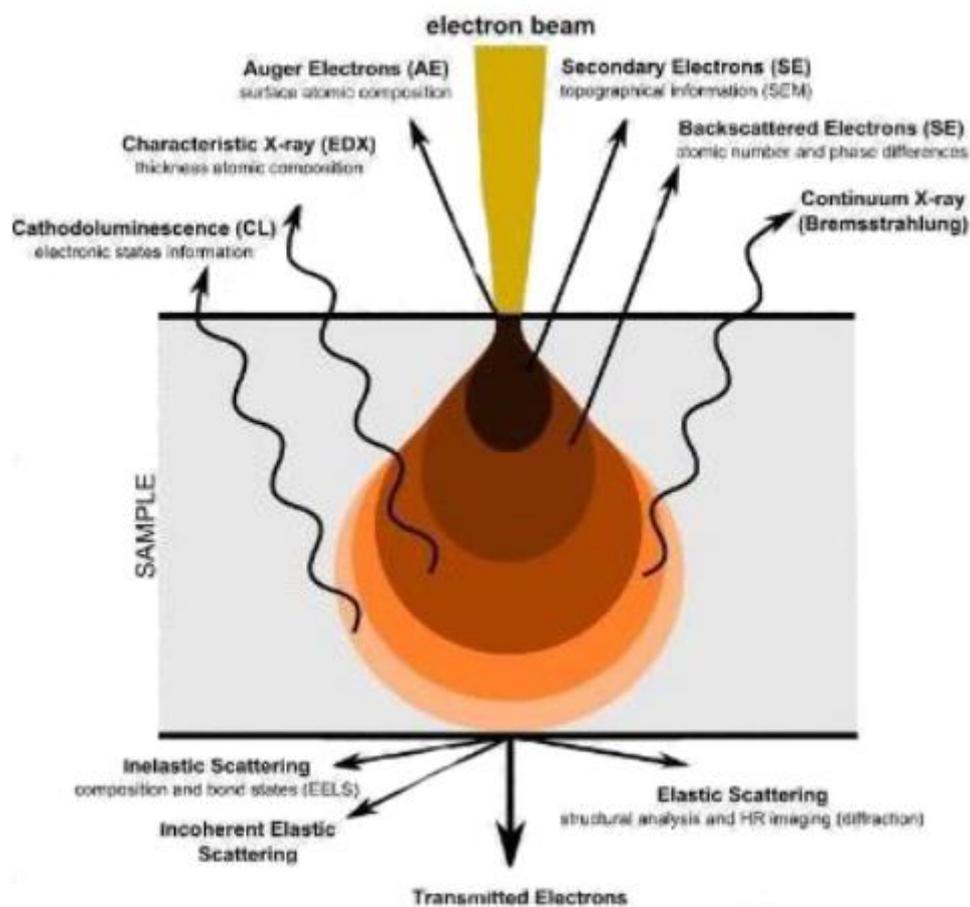


Figura 15-Tipologie di elettroni emesse da un campione sottoposto a SEM

Dopo che il fascio di elettroni raggiunge il campione, quest'ultimo viene scansionato tramite un'apposita unità di scansione presente all'interno del sistema di lenti (scan coils).

La presenza di detector consente di raccogliere e analizzare il segnale proveniente dal campione; il segnale consiste nell'emissione da parte del campione di elettroni secondari, retrodiffusi e raggi X.

Gli elettroni emessi dal campione sono rilevati dalla presenza di tre detector (Fig.16) distinti in (A. Ul-Hamid, 2018):

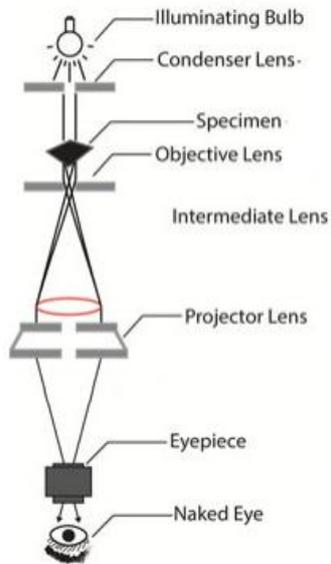
- SE detector, ossia l'Everhart-Thornley (E-T) detector. Esso è comunemente usato per la rilevazione di elettroni secondari e per la generazione di secondary electron images della superficie del campione. Il detector ET è posizionato con la sua estremità anteriore rivolta verso il campione; è, inoltre, inclinato rispetto alla superficie del campione con un angolo di circa 30°C. L'estremità anteriore del detector è racchiusa all'interno della cosiddetta gabbia di Faraday. Poiché i SE emanati dal campione posseggono una bassa energia (0-50 eV), l'applicazione di una corrente di 200-300 V sulla gabbia di Faraday permette ai SE di essere attratti verso il detector; ciò accade anche per gli elettroni secondari con traiettorie iniziali puntate lontano dal rilevatore. (A. Ul-Hamid, 2018)
- BSE detector, ossia un detector di elettroni retrodiffusi posizionato sopra il campione al fine di migliorare l'efficienza di rilevazione dei BSE. Questi ultimi, infatti, sono per la maggior parte emessi lungo la direzione del fascio di elettroni, ossia verso l'alto. La probabilità di scattering, quindi, diminuisce verso i lati. Il detector ET, per la sua configurazione geometrica, non si presterebbe alla raccolta di un gran numero di BSE;
- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) detector, il quale rileva i raggi X (compresi quelli di background). Tale detector misura la distribuzione di energia e intensità e la analizza in modo tale da identificare gli elementi e le rispettive concentrazioni nella porzione di campione analizzato.



Figura 16-SE detector (sinistra), BSE detector (centro), EDS detector (destra) (A. Ul-Hamid, 2018)

In Fig.17 sono confrontate le componenti costituenti il SEM con quelle di un microscopio ottico.

Light Microscopy



Scanning Electron Microscopy

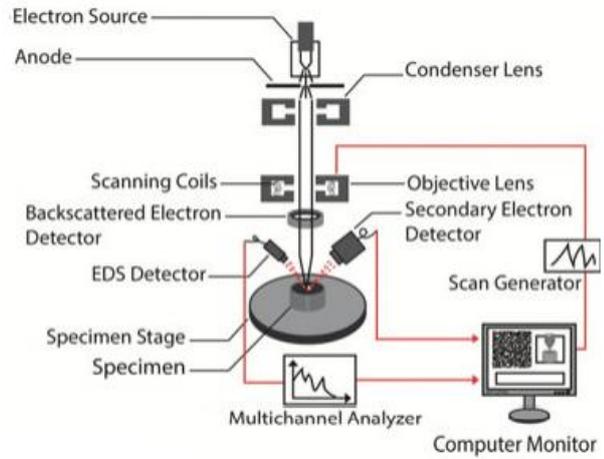


Figura 17- Confronto tra microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione

In Tab.11 sono riportate le principali caratteristiche del microscopio elettronico a scansione e del microscopio ottico (A. Ul-Hamid, 2018).

Tabella 11-Confronto tra microscopia ottica e microscopia elettronica a scansione

Characteristics	Light microscope	Scanning electron microscope
Radiation used to form an image	Visible light	Electrons
Wavelength of radiation	380–760 nm depending on the color of light	0.008 nm at 20 kV accelerating voltage ^a
Types of lenses used to focus the radiation	Glass	Electromagnetic
Useful magnification	1,000×	200,000×
Possible magnification	Up to 2,000×	1,000,000×
Magnification mode	With lenses	Without lenses
Resolution	200 nm	1 nm
Source of radiation	Tungsten-halogen lamp	Electron gun/emitter
Image formation	Light from the source is scattered by the sample surface and redirected by the objective lens to form an image onto the retina of the human eye. The image can also be displayed on an electronic display	Electrons originating from the source travel in vacuum within a column lined with electromagnetic lenses which focus these electrons into a small probe on the surface of the specimen. Electron-specimen interaction results in information emanating from the specimen which is passed through detectors and reconstituted as an image on an electronic display
Type of image	Real image. Color images. Images formed using visible light can be observed directly by the human eye	Processed/reconstituted image. Grayscale images (black and white). Images formed with electrons cannot be observed directly by humans
Specimen preparation	Required	Can be omitted (based on specimen type)
Specimen thickness	Thin, bulk	Bulk
Sample area examined	Large areas of a sample can be examined	Small areas of a sample are examined

Characteristics	Light microscope	Scanning electron microscope
Applications	Materials/life sciences	Materials/life sciences
Examination of live specimens	Living organisms can be examined	Vacuum usage and high energy electron radiation precludes examination of live samples
Depth of field	Small ^b 15 μm (at 4 \times) 0.2 μm (1000 \times)	Large (3-D like images) ^b 4 mm (at 10 \times) 0.5 μm (500,000 \times)
Lab size requirements	2 \times 2 m	5 \times 5 m
Capital and maintenance cost	Low	Medium
Features studied	Surface	Surface or subsurface
Interpretation of images	Easy	Moderate

Il fascio di elettroni opera tra i 5 e i 30 keV. Come mostrato in Fig.18, a tali range energetici corrispondono lunghezze d'onda del campo dell'ultravioletto. Ciò consente il raggiungimento di un limite di risoluzione più elevato; pertanto, un maggiore potere risolutivo (A. Ul-Hamid, 2018).

Inoltre, l'alta risoluzione è garantita dal vuoto presente all'interno dell'intera colonna di elettroni; il fascio di elettroni e le varie componenti costituenti il SEM sono così preservate vibrazioni, rumore e contaminazioni.

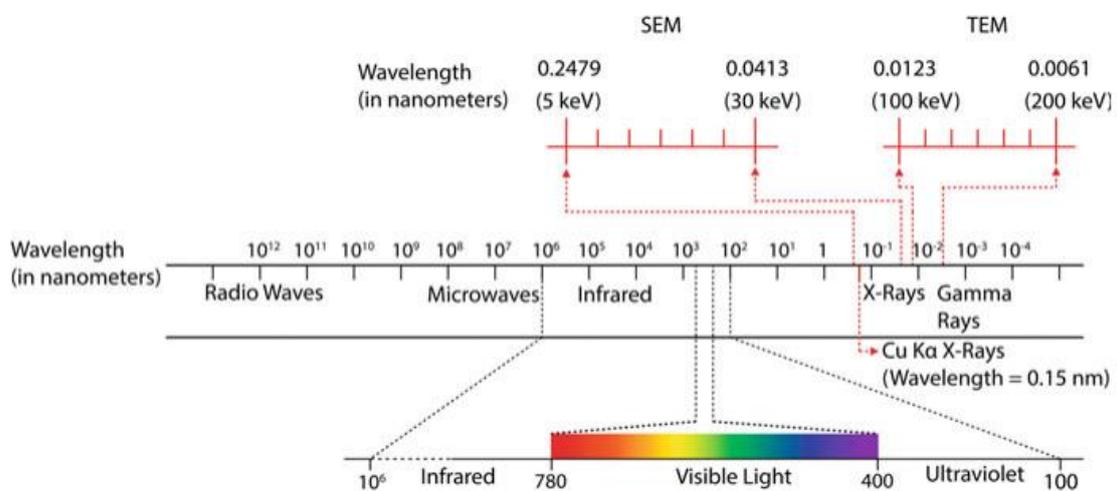


Figura 18-Lunghezze d'onda nel SEM (A. Ul-Hamid, 2018)

3. Materiali e metodi

Al fine di caratterizzare il particolato aerodisperso la metodologia adottata all'interno di questo studio è suddivisa in due fasi: la prima consiste nella creazione di un database di informazioni riguardo la composizione chimica di campioni di sostanze che si costituiscono come sorgenti emmissive del PM; la seconda consiste nell'analisi chimica di campioni di particolato raccolti presso le stazioni di monitoraggio rispettivamente presso Piazza Rebaudengo (TO) e presso la località di Oulx (TO).

In particolare, nella prima fase, è stato considerato l'inquadramento geografico delle località presso le quali sarebbe avvenuto il campionamento del PM. La stazione di monitoraggio di qualità dell'aria di piazza Rebaudengo (TO), essendo situata in un contesto fortemente urbanizzato, rileva polveri sottili emesse prevalentemente dal traffico veicolare; la stazione di monitoraggio di qualità dell'aria di Oulx (TO), invece, è situata in contesto montano e quindi meno urbanizzato. In essa si rileva la presenza di PM proveniente da sorgenti quali la combustione di biomassa derivante dall'utilizzo di stufe a legna ampiamente impiegate in contesto montano e, con minor contributo rispetto al caso di Rebaudengo, il traffico veicolare. Pertanto, le posizioni in cui sono presenti le due stazioni di monitoraggio risultano strategiche al fine di rilevare un'eventuale divergenza nella composizione del PM e nella quantità in cui le specie chimiche costituenti sono presenti.

Sono stati reperiti campioni di sostanze che si costituiscono come probabili sorgenti di emissione del particolato. Tali sostanze sono state analizzate tramite l'utilizzo di spettroscopia Raman affiancata dalla microscopia elettronica a scansione. È stato quindi ottenuto un database di informazioni inerenti alla natura composizionale del PM. In particolare, l'analisi spettroscopica Raman ha fornito informazioni sui probabili composti chimici presenti nelle polveri sottili; la microscopia elettronica a scansione, invece, sui probabili elementi costituenti il particolato oggetto di analisi.

Nella seconda fase sono stati effettuati diversi campionamenti presso le due stazioni di monitoraggio sopra citate, utilizzando dispositivi Skypost PM (HV) in dotazione di ARPA (Azienda Regionale per la Protezione Ambientale) Piemonte. La pianificazione dei campionamenti si è basata sull'individuazione di un'adeguata durata di campionamento, al fine di non inficiare sulla bontà dei risultati delle successive analisi del PM. Per lo stesso scopo, anche la scelta del

materiale e delle caratteristiche di porosità delle membrane filtranti su cui eseguire i campionamenti sono risultate fondamentali in tale fase di pianificazione.

I campioni di PM raccolti sono poi stati analizzati tramite la spettroscopia Raman e SEM.

3.1 Campioni analizzati

Il campionamento del particolato atmosferico è stato effettuato in primo luogo presso la stazione di monitoraggio di qualità dell'aria di Rebaudengo (TO); in secondo luogo, presso la stazione di Oulx (TO), entrambe gestite da ARPA Piemonte. Il differente contesto geografico all'interno del quale le due stazioni di monitoraggio si collocano ha lo scopo di identificare le differenti sorgenti emissive del particolato oggetto di campionamento. Pertanto, la metodologia adottata nella fase iniziale è stata incentrata sulla creazione di un database di informazioni sulla possibile composizione del PM. Ciò è avvenuto a partire dal reperimento delle diverse sostanze che si costituiscono come sorgenti del particolato nelle zone di campionamento

L'analisi Raman di tali sostanze è avvenuta utilizzando come supporto la stessa tipologia di membrane filtranti adottate durante il campionamento delle polveri sottili, allo scopo di ottenere risultati coerenti con quelli delle successive analisi Raman del particolato aerodisperso.

Le sostanze analizzate per la creazione di un database preliminare alle misurazioni sul PM sono:

- ceneri di biomassa;
- polveri di freni di autovetture;
- polveri di conglomerati bituminosi;
- polveri di pneumatici di automobili;
- road dust.

Lo studio è proseguito con il campionamento e l'analisi del particolato raccolto presso le stazioni di Rebaudengo e Oulx.

3.1.1 Campionamento delle sorgenti

La provenienza delle sostanze che si configurano come sorgenti del particolato varia a seconda del tipo di sorgente analizzata. In particolare:

- il campione di cenere di biomassa oggetto di analisi per la costituzione del database proviene da una caldaia a legna del cuneese;

- il campione di polvere di freni analizzato in tale studio è stato prelevato da un'apparecchiatura prototipale di sistema frenante presso il DIMEAS (Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale) presso il Politecnico di Torino;
- il campione di polveri di pneumatici analizzato è stato prelevato dal laboratorio Strade del DIATI (Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture); esso è costituito da una miscela di diversi pneumatici fuori uso.
- Il campione di polveri di asfalto analizzato per essere sottoposto ad analisi Raman è stato prelevato da laboratorio Strade del DIATI; è costituito da una miscela di conglomerati bituminosi impiegati per prove di determinazione tecnica su asfalti.
- il campione di road dust è stato opportunamente campionato a partire da una miscela di road dust artificialmente composta in laboratorio di scienze agrarie dell'Università di Torino.

È stato anche analizzato il gas di scarico di carburante, posizionando una membrana filtrante in PTFE in prossimità della marmitta di un'automobile.

3.1.1.1 Ceneri di biomassa

Le ceneri di biomassa possono essere presenti all'interno del particolato atmosferico poiché prodotte da impianti di teleriscaldamento, di produzione di energia elettrica e a seguito di processi di combustione di legna per riscaldamento (stufe a legna). Quest'ultimo caso è maggiormente riscontrabile in contesti di tipo montano, a seguito delle temperature più rigide e dell'utilizzo del riscaldamento a legna ancora oggi abbondantemente presente in tali zone. La posizione geografica della stazione di monitoraggio di qualità dell'aria di Oulx (To) potrebbe risultare strategica per il rilevamento, all'interno del PM, dei composti contenuti all'interno di tali ceneri.

Numerosi studi condotti sull'utilizzo delle biomasse nel riscaldamento civile e industriale ne hanno evidenziato l'impatto sull'ambiente in termini di emissioni di CO₂, di composti organici volatili, metano, particolato e NO_x. Nello studio condotto da Renato M. Lazzarin et al., del 2005 sono stati approfonditi gli aspetti energetici, tecnologici ed ambientali riguardo l'utilizzo delle biomasse nel riscaldamento civile ed industriale.

In Tab. 12 sono mostrati i vari contributi emissivi della combustione della biomassa, emersi da tale studio.

Tabella 12-Emissioni in mg per MJ di combustione di legna relative a diversi tipi di caldaie

		Caso	CO ₂ (%)	CO	Comp. Organ. Volat.	CH ₄	Particolato	NO _x
Caldaie di vecchia generazione	Policomb. con acc.. 10 kW	a	8.4	4100	660	-	87	65
	Policomb. cariche legna grandi	b	4.7	5200	1300	-	350	72
	Policomb. cariche legna piccole	c	6.8	4800	1100	610	89	71
	A legna. con acc.. 24 kW	d	8.3	5900	1500	670	103	67
	A legna. cariche legna grandi	e	6.9	16400	4800	4800	2200	28
	A legna. cariche legna piccole	f	5.6	8200	3000	-	-	64
Caldaie a legna moderne	Aria soff. fiamma inv.. con acc.	g	12.2	707	14	1	27	125
	Idem con legna umida 26%	h	11.5	507	33	0.8	25	111
	Idem con legna umida 38%	i	5.1	3781	690	73	89	101
	Atmosferica. con acc.	j	10.3	1300	89	14	32	72
	Atm. con acc.. legna umida 26%	k	9.1	770	63	9.2	23	81
	Aria soff. fiamma inv.. con acc.. comb. bricchette	l	10.2	880	28	4.3	18	60
Bruciatori e caldaie a pellet	Bruc. pellet. fiamma pil.. pot. nom.	m	9.5	36	4	0.76	22	68
	Bruc. pellet. fiamma pil.. funz. int.	n	6	350	78	2.7	-	71
	Bruc. pellet. fiamma pil.. funz. int.	o	4.8	290	31	-	28	68
	Bruc. pellet. fiamma pil.. funz. int.	p	3.7	960	250	14	65	66
	Bruc. pellet. igniz. el.. pot. nom.	q	13	120	3	0.55	16	70
	Bruc. pellet. igniz. el.. funz. int.	r	9.1	990	60	5.3	64	64
	Bruc. pellet. igniz. el.. funz. int.	s	8.6	120	10	0.84	15	67
	Caldaia pellet. pot. nom.	t	11.7	30	1	-	13	-
	Caldaia pellet. funz. int.	u	6.8	380	2	-	12	62
	Caldaia pellet. funz. int.	v	3.8	1100	92	-	51	62
Bruc. pellet. igniz. el.. funz. int.. pellet di corteccia	w	10.6	730	42	1.8	-	180	
Caldaia a gasolio	x	12.2	2	1	0.46	12	37	
Caldaia multi-combustibile	y	10.6	9	32	0.52	6	41	

Si tratta di sei casi relativi a caldaie di vecchia generazione. Due di essi con accumulo (a, d); dei restanti quattro casi, due si riferiscono ad una strategia di funzionamento della caldaia che vede un riempimento completo del vano di carica e poi uno strozzamento dell'aria per rallentare la combustione (b, e); gli altri due casi fanno riferimento ad una strategia di caricamento parziale (c,f). I bruciatori a pellet si configurano come dispositivi separati installabili su diversi corpi caldaia. Le caldaie a pellet, invece, sono gruppi termici a pellet. Infine, la caldaia policombustibile può bruciare pezzi di legna e monta un bruciatore a gasolio e uno a pellet. (M. Lazzarin et al., 2005).

3.1.1.2 Polveri di freni

Numerosi studi condotti sul PM hanno mostrato quanto le polveri provocate dall'usura dei freni possano contribuire in modo significativo sulla composizione del particolato sottile.

Ankur Sinha et al. nel 2020 hanno elaborato, infatti, un protocollo di caratterizzazione sperimentale per prodotti di usura dei materiali costituenti i freni. È stato effettuato, inoltre, uno studio sulla caratterizzazione chimica dei detriti di usura presenti nell'aria prodotti dal

contratto tra le pastiglie dei freni e i dischi rivestiti in HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) (C. Menapace et al., 2019). Sono state eseguite, poi, analisi di caratterizzazione chimica dei detriti provenienti dall'usura dei freni tramite spettroscopia Raman (P. Peikertová et al., 2010).

Tali polveri possono essere emesse in forma diretta o indiretta. L'emissione diretta è provocata dall'abrasione delle pastiglie dei freni quando queste ultime entrano in contatto con i dischi durante le frenate; l'emissione indiretta è, invece, legata alla risospensione di tali polveri.

In Fig.19 è schematizzato il contatto pastiglia-disco (T. Grigoratos e G. Martini, 2005).

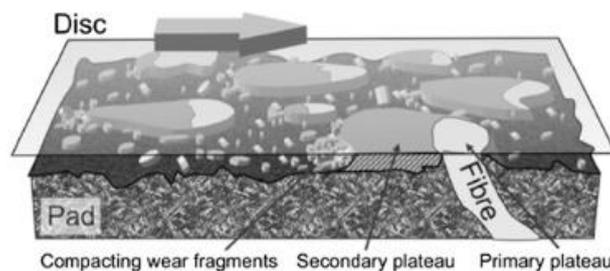


Figura 19-Contatto pastiglia-freno

Le particelle costituenti le polveri dei freni, di dimensione dell'ordine di grandezza dei micron, si liberano dalla disgregazione degli elementi principali di cui sono composte le pastiglie. Queste ultime sono formate dalle seguenti componenti:

- leganti (binders), i quali hanno l'obiettivo di mantenere l'integrità strutturale delle pastiglie sotto l'azione di elevati carichi termici e meccanici;
- fibre;
- cariche rinforzanti, per consentire garantire resistenza alle forti sollecitazioni di attrito e termiche;
- abrasivi e lubrificanti, i quali garantiscono un adeguato coefficiente di attrito. Influiscono, inoltre, sul tasso di usura della superficie del disco e limitano le dimensioni delle pellicole di trasferimento;
- additivi, i quali migliorano le proprietà termiche delle pastiglie e consentono una riduzione del rumore.

In Tab.13 sono mostrate le funzionalità delle componenti costituenti le pastiglie e i composti chimici di cui esse sono costituite:

Tabella 13-Componenti delle pastiglie dei freni: percentuali in massa, funzioni e composti chimici costituenti

Component	Range (by Mass)	Functions	Examples
Reinforcements	6–35%	Withstanding high frictional and thermal stresses	Glass fiber, metallic fibers and particulates (e.g., steel, copper, brass), ceramics and mineral fibers (e.g., alumina, silicon carbide, wollastonite) and organic fibers (e.g., Kevlar, acrylic)
Binders	20–40%	Maintaining the structural integrity of the pads under the action of high thermal and mechanical loads	Phenolic resin- also used in a modified form with tougheners, such as silicone and epoxy. Other less commonly used resins are cyanate ester, thermoplastic polyamide
Fillers	15–70%	Favoring reduction in cost and ease of manufacturing. Additionally, improve the thermal properties of the pad, with reduction in noise.	Inorganic, e.g., barium and antimony sulphate, calcium carbonate, silicates, magnesium and chromium oxides, metal powders; Organic, e.g., cashew dust, rubber particles
Friction Modifiers: Abrasives and lubricants	Abrasives: up to 10%; Lubricants: 5–29%	Maintaining an adequate coefficient of friction. They also influence the wear rate of the disc surface and limit the size of transfer films.	Aluminium oxide, silicon carbide, quartz, and zirconium oxide and chromium oxide; Graphite, carbon black, zinc oxide, metal sulphides: e.g., antimony trisulphide, tin sulphide

Le più alte concentrazioni di polveri di freni si possono trovare in prossimità delle aree urbane dove la frequenza delle frenate è maggiore; quindi, in prossimità di incroci e attraversamenti pedonali. Oltre all'usura dei freni, possono essere rilevate tracce di usura del motore, della frizione e di altre componenti del veicolo.

La componente legata al traffico del PM è anche costituita dai residui della combustione di carburante e dalla volatilizzazione del lubrificante durante la combustione.

3.1.1.3 Polveri di pneumatici

Studi condotti sulla caratterizzazione del particolato (S. Beauchemin et al., 2021) hanno evidenziato la presenza di polveri di pneumatici. Esse possono essere considerate tra le fonti principali di PM₁₀ non esausti dopo la risospensione. Tali polveri sono causate dall'abrasione dovuta al contatto tra la superficie stradale e quella dello pneumatico.

Le caratteristiche delle particelle emesse, in termini di quantità, dimensione e composizione chimica, dipendono da molteplici fattori:

- caratteristiche dello pneumatico;
- caratteristiche del manto stradale;

- caratteristiche del veicolo e il relativo stato di manutenzione e funzionamento.

Analogamente a quanto accade per le polveri dei freni, non tutte le particelle di pneumatici emesse si disperdono nell'aria andando a divenire parti costituenti del particolato aerodisperso. Una frazione di tali polveri, infatti, soprattutto le particelle più grossolane, tendono a depositarsi sul manto stradale; altre subiscono il fenomeno della risospensione. Poiché la gomma dello pneumatico ha la tendenza a sviluppare delle cariche elettrostatiche, una frazione delle particelle aderiscono alle superfici del veicolo.

La Tab.14 mostra la composizione percentuale delle componenti degli pneumatici (S. Beauchemin et al., 2021).

Tabella 14-Percentuali in peso delle principali componenti utilizzate nella manifattura di pneumatici

Component	Percentage by weight
Rubber hydrocarbons	47-55%
Carbon black	22-30%
Hydrocarbon oils	5%
Resins	5%
Curing agents and activators	3-5%
Other additives — e.g. anti-degradants, accelerators	2-10%

3.1.1.4 Polveri di asfalto

L'asfalto è costituito principalmente da aggregati minerali e leganti bituminosi con l'aggiunta di additivi (A. Lindgren, 1996). I bitumi comprendono numerosi composti, tra cui idrocarburi alifatici e aromatici, azoto, zolfo, ossigeno e metalli (P. Kumar et al., 2021).

Tra gli additivi aggiunti all'interno del legante bituminoso ce ne sono alcuni che hanno la funzione di consolidare il legame tra la componente inerte e quella legante. Tra questi sono annoverati vetro, cenere volante di carbone e pneumatici in gomma (NIOSH, 2000). L'utilizzo di questi ultimi è divenuto sempre più popolare a causa di problemi relativi allo smaltimento degli pneumatici usati. Lo zolfo è utilizzato per indurire il legante; ulteriori modificatori sono costituiti da polimeri, resine epossidiche e metalli complessi.

La letteratura fornisce ancora poche informazioni circa la precisa composizione chimica dei materiali sfusi del manto stradale o PM generato dall'usura del materiale del manto stradale.

Ciò è probabilmente dovuto alla constatazione della complessità della sua composizione e alla grande gamma di materiali di superficie in uso (P. Kumar et al., 2021).

Nel bitume stradale sono stati rilevati numerosi metalli, tra cui vanadio, Ni, Fe, Mg e Ca (A. Lindgren 1996; Kennedy e Gadd, 2003). In particolare, è stato effettuato un confronto tra le concentrazioni di metalli bitume stradale con quelle nel bitume grezzo. Sono state rilevate concentrazioni molto più elevate di questi metalli nel bitume stradale, indice di quanto tali elementi metallici possano provenire da altre fonti. (Kennedy e Gadd, 2003).

Un'analisi dei campioni di polvere stradale raccolti a Pasadena ha rivelato la sua composizione costituita da: 27% di SiO_2 , 11% di Al_2O_3 , 9% di Fe_2O_3 e 4% di Ca (Hildemann et al., 1991). Il carbonio organico (OC) è un costituente importante di molti campioni di suolo e polvere stradale, così come Ca e Fe (Chow et al., 2003).

3.1.1.5 Road dust

Una frazione del PM derivante da processi di abrasione di conglomerati bituminosi, freni di autovetture, pneumatici, frizioni e motori di veicoli, residui di carburanti si stabilizza per gravità sul manto stradale. Pertanto, le superfici stradali rappresentano un ampio spazio di deposizione particellare. Il materiale che si deposita sul manto stradale è chiamato road dust. Le sorgenti di tali particelle sono molteplici; oltre a polveri di asfalto, polveri di pneumatici e polveri di freni, il road dust può contenere materiale di tipo biogenico e geogenico, il quale può depositarsi a seguito di fenomeni di trasporto da località limitrofe. La molteplicità delle sorgenti che portano alla produzione di road dust è confermata dalla presenza di diversi tipi di allergeni.

Il road dust costituisce un'importante fonte di emissione di PM attraverso il processo di risospensione. A seguito dell'ampia gamma di fonti che producono il road dust, risulta difficile effettuare l'identificazione sorgenti-particelle in maniera univoca.

Il road dust, inoltre, risulta essere composto anche da materiale cristallino, la cui composizione varia su scala spaziale e temporale. Con il cambio delle stagioni e della temperatura, infatti, si hanno variazioni di composizione chimica notevoli. Nel caso della stagione estiva, ad esempio, le alte temperature comportano emissioni di sostanze provenienti dai conglomerati bituminosi. In inverno, invece, la salatura delle strade e l'utilizzo di pneumatici chiodati contribuiranno a modificarla ulteriormente. (Kupiainen et al., 2003; Schauer et al., 2006)

In Tab.15 è mostrata una caratterizzazione chimica elementare delle sorgenti antropogeniche di road dust.

Tabella 15-Componenti elementari di sorgenti antropogeniche di road dust

Sources ^a	Cd	Cr	Zn	V	Co	Ti	Ba	Fe	Al	Mg	Mn
brakes		x	x			x	x	x			
tires, rubber	x		x		x	x	x				
fossil fuel combustion (industrial, vehicle exhaust)	x	x	x	x	x						x
pigments, paints, plastic	x	x		x	x	x	x				
automobile parts, steel and alloys in transport	x	x		x	x		x	x	x	x	
galvanic protection	x		x								
cement	x	x					x				
asphalt (bitumen)				x				x			

3.1.2 Campioni di particolato

Successivamente alle analisi dei campioni delle sorgenti antropogeniche del particolato, sono stati analizzati alcuni campioni di PM.

In Tab.16 sono presenti le caratteristiche delle due stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria presso cui sono stati effettuati i campionamenti.

Tabella 16-Caratteristiche stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria di Rebaudengo e Oulx

Stazione	Tipologia stazione	Tipologia zona	Tipologia emissioni	Parametri monitorati
Rebaudengo (TO)	traffico	urbana	industriale/residenziale	CO
				NO _x
				PM ₁₀
				Metalli (Ad-Cd-Ni-Pb)
				B(a)P
Oulx (TO)	traffico	suburbana	residenziale	C ₆ H ₆
				CO
				SO _x
				NO _x
				PM ₁₀
				B(a)P
				Metalli (As-Pb-Ni-Pb)

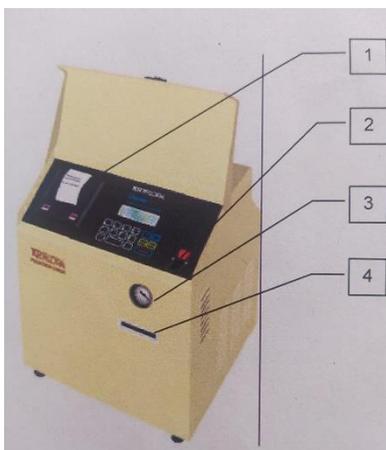
Le analisi dei campioni di particolato sono state effettuate previa pianificazione della metodologia di campionamento, la quale si è articolata nelle seguenti fasi:

- scelta del campionatore;
- scelta della membrana filtrante;

- individuazione della durata ottimale di campionamento, al fine di non inficiare sulla bontà dei risultati delle successive analisi.

3.2 Metodo di campionamento

In primo luogo, sono stati eseguiti due campionamenti simultanei presso le stazioni di monitoraggio di Rebaudengo (TO) utilizzando due campionatori portatili Charlie in dotazione del Politecnico di Torino. I campionamenti sono stati effettuati con una portata di aspirazione di circa 10 l min^{-1} ed una durata di campionamento di circa 120 minuti.



Alcune delle componenti del campionatore Charlie sono:

- 1- Pannello tastiera e stampante;
- 2- Presa cavo alimentazione;
- 3- Vacuometro per l'indicazione della perdita di carico all'aspirazione;
- 4- Totalizzatore contatore volumetrico.

I due campionamenti del particolato sono stati eseguiti su membrane filtranti rispettivamente in PTFE (teflon) e PC (policarbonato). Tali campionamenti sono stati effettuati al fine di individuare il grado di riempimento della membrana filtrante idonea alle successive analisi spettroscopiche Raman. Inoltre, i campionamenti sulle due membrane filtranti hanno permesso un confronto tra i diversi materiali di cui sono costituite. Su entrambi i filtri è stata riscontrata una distribuzione omogenea di PM raccolto. Tuttavia, la tipologia di membrana scelta per i successivi campionamenti è stata quella costituita da PTFE. Tale scelta risulta strategica nell'eventuale ulteriore analisi di caratterizzazione chimica del particolato tramite spettroscopia FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) in trasmissione.

In Appendice A, sono mostrati gli spettri FT-IR dei filtri in PTFE e PC. Si può notare come lo spettro del PC presenti un numero di picchi maggiore rispetto allo spettro di PTFE. Operando in modalità di trasmissione nell'ambito della spettroscopia FT-IR, il filtro in PC inficerebbe sui risultati dell'analisi chimica del particolato.

Per il campionamento del PM effettuato nelle due stazioni di monitoraggio metropolitane è stato utilizzato il modulo Sentinel PM (Fig.20) abbinato al campionatore atmosferico Skypost HV,

il quale consente la raccolta automatica e sequenziale del particolato atmosferico su membrane filtranti di diametro 47 mm contenute in apposite cassette portafiltro.



Figura 20-Campionatore Sentinel PM

Il modulo Sentinel PM è costituito dalle seguenti componenti:

- tubo d'aspirazione
- gruppo di scorrimento per tubo di aspirazione
- ghiera filettate di serraggio caricatori filtri
- caricatore filtri puliti
- serbatoio filtri esposti
- connessione pneumatica per carico filtri
- carter uscita aria ventilazione interna

L'autonomia di 16 filtri e la particolare realizzazione del sistema di movimentazione permettono di recuperare e rimpiazzare i filtri senza interrompere il campionamento, quindi senza il vincolo di eseguire l'operazione in tempi predeterminati.

Il percorso rettilineo del tubo di aspirazione e la preparazione della zona di permanenza dei filtri da fonti di calore interne o radianti, consente di raccogliere e mantenere l'integrità dei campioni.

Il dispositivo per funzionare necessita che le membrane filtranti, così come richiesto dalla normativa US EPA, vengano alloggiare all'interno di apposite cassette portafiltri, in modo tale da poter essere maneggiate senza comprometterne l'integrità.

È stata utilizzata una testa di prelievo ES EPA PM₁₀ (n.s. Codice AA99-010-0011 SP che corrisponde alle specifiche EPA 40 CFR Part 50, Appendix L). Si tratta di una testa di tipo

omnidirezionale avvitata su un impattore PM₁₀ che consente la filtrazione di particelle con diametro $d < 10 \mu\text{m}$.



Figura 21-Testa di campionamento omnidirezionale

È stato utilizzato un flusso medio di campionamento nelle condizioni attuali pari a 38.3 l min^{-1} . Sono stati adottati, inoltre, lo stesso metodo di campionamento e la stessa portata di aspirazione per entrambi i siti di campionamento.

Le membrane filtranti con cui sono stati effettuati i campionamenti sono poi state impiegate nelle analisi spettroscopiche Raman.

I filtri utilizzati in tale ambito possono essere di diversi tipi: filtri in policarbonato (PC) o in quarzo (glass filter) o costituiti da esteri di cellulosa, ad esempio. Nel nostro studio sono state scelte delle membrane filtranti in PTFE (teflon) di diametro di 47 mm.

3.2.1 Durata di campionamento

Poiché l'analisi spettroscopica Raman con la quale sono stati analizzati i campioni di PM è una tecnica di analisi di tipo puntuale, è risultato necessario analizzare campioni di particolato la cui densità particellare fosse tale da non inficiare sulla bontà dei risultati.

L'analisi su campioni di PM eccessivamente densi di particelle avrebbe reso difficile l'identificazione dei singoli composti costituenti le polveri sottili oggetto di analisi; campioni con bassa densità di particelle avrebbe portato ad uno scarso numero di spettri di risposta e, quindi, a risultati non significativi in termini quantitativi e qualitativi.

Per tali ragioni, la scelta della durata di campionamento è risultata fondamentale nella fase di pianificazione. Pertanto, sono stati eseguiti diversi campionamenti in continuo di durata variabile e caratterizzati da una portata costante di aspirazione, al fine di identificare la durata ottimale per la successiva analisi spettroscopica. In Tab.17 sono mostrati tutti i campionamenti eseguiti presso i due siti di campionamento, le rispettive durate e date di campionamento.

Tabella 17- Campionamenti eseguiti presso le stazioni di monitoraggio di Rebaudengo e Oulx

Stazione di monitoraggio	Numero di campionamento	Durata di campionamento (ore)	Data di campionamento
Rebaudengo (TO)	1	2	04/02/2022
	2	24	07/02/2022
	3	12	10/02/2022
Oulx (TO)	1	24	20/02/2022
	2	24	21/02/2022
	3	24	18/02/2022
	4	24	19/02/2022
	5	24	17/02/2022
	6	24	22/02/2022

Al termine di ogni campionamento, su tutti i filtri in PTFE è stata riscontrata la presenza di particelle di diametro $d \leq 1 \mu\text{m}$ distribuite in maniera abbastanza omogenea e continua lungo tutta l'area della membrana filtrante. Sono poi state rilevate singole particelle di dimensione $1 \leq d \leq 10 \mu\text{m}$. Queste ultime risultano sovrapposte alla nuvola particellare ultrafine e sono distribuite tra di loro in maniera eterogenea; la distanza che intercorre tra tali è generalmente dell'ordine dei micron.

Queste due classi dimensionali di particelle sono generalmente appartenenti a due piani focali differenti. Saranno proprio le particelle di maggiori dimensioni ad essere considerate significative ed oggetto di analisi spettroscopica.

Dall'osservazione al microscopio dei filtri in PTFE al termine dei rispettivi campionamenti presso la stazione di qualità dell'aria di Torino-Rebaudengo, è stato osservato che:

- la membrana filtrante relativa alla fine del campionamento di due ore ha presentato una bassa quantità di PM filtrato; le particelle ultrafini sono omogeneamente distribuite lungo la superficie del filtro, ma con basse concentrazioni. Il basso numero delle particelle più grossolane del PM_{10} e l'elevata distanza che intercorre tra una particella grossolana e l'altra hanno reso più difficoltosa la realizzazione di mappe di misurazione su Raman;
- a seguito del campionamento giornaliero, la densità particellare sulla membrana filtrante è risultata molto elevata. Infatti, è stato osservato un gran numero di particelle sia ultrafini che grossolane. La grande quantità di particelle ha portato alla formazione di agglomerati di particelle i quali, talvolta, hanno superato la dimensione di $10 \mu\text{m}$. Nonostante la maggiore probabilità di individuare composti chimici diversi tra di loro,

sono stati riscontrati problemi nelle analisi Raman. La molteplice variazione del piano focale delle particelle su cui eseguire le analisi ha reso difficile l'effettuazione di mappe di misurazione, inficiando anche sulla bontà dei risultati. Inoltre, i conglomerati di particelle trovati sul filtro sono costituiti da molteplici composti chimici difficili da individuare singolarmente in fase di analisi;

- il filtro di PM ottenuto dal campionamento di 12 ore ha presentato le caratteristiche ottimali al fine dell'analisi spettroscopica Raman, rappresentando un buon compromesso in termini di densità particellare di particolato raccolto. La presenza di agglomerati di particelle risulta molto più attenuata; problemi legati alla variazione del piano focale su cui sono presenti le particelle sono risultati più ridotti.

Per individuare la durata ottimale di campionamento presso la stazione di Oulx è stata consultata la Relazione annuale sui dati rilevati dalla rete metropolitana di monitoraggio della qualità dell'aria (Anno 2020), pubblicata dall'ente territoriale Città Metropolitana di Torino. Tale documento riporta i valori di concentrazione media annuale di PM₁₀ rilevata presso tutti i siti di monitoraggio fissi nell'area di Torino.

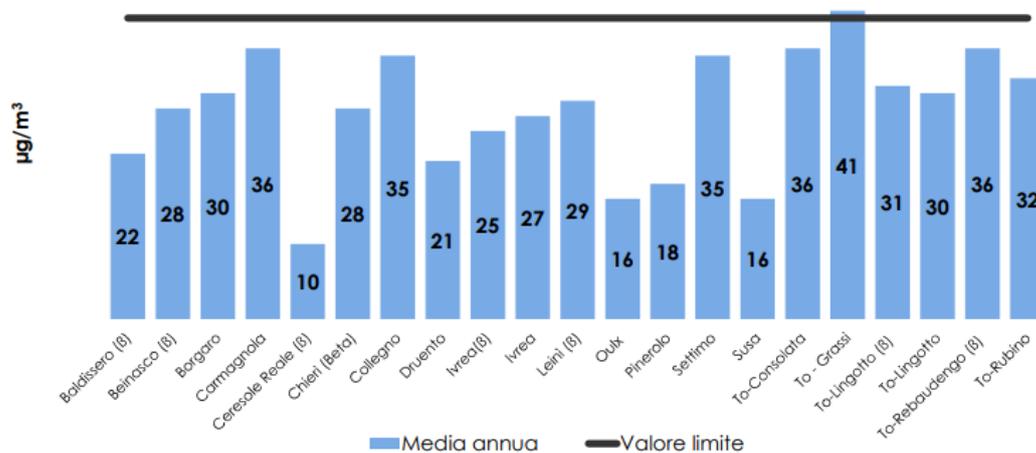


Figura 22-Valore medio annuale di PM₁₀ analizzato presso le stazioni di monitoraggio metropolitane (2020) e confronto con il valore limite annuale per la protezione della salute

In Fig.22 si può notare come la concentrazione media annuale di PM₁₀ registrata presso la stazione di monitoraggio di Rebaudengo sia pari a 36 µg m⁻³ a fronte dei 16 µg m⁻³ di Oulx, ossia pressoché due volte maggiore del valore di massa volumica registrato ad Oulx.

Pertanto, al fine di ottenere una concentrazione di PM sulla membrana filtrante in PTFE pressoché simile a quella relativa al filtro di campionamento di durata ottimale di 12 ore di Rebaudengo, è stata scelta una durata pari a 24 ore.

3.3 Uso di spettroscopia Raman

Le analisi Raman sono state condotte utilizzando lo spettroscopio Renishaw- inVia Raman microscope a temperatura ambiente in dotazione del dipartimento DIATI presso il Politecnico di Torino. In Fig.23 è mostrata una fotografia delle componenti interne al banco ottico dello spettroscopio utilizzato.



*Figura **Errore.** Per applicare 0 al testo da visualizzare in questo punto, utilizzare la scheda Home.-13-
Fotografia delle componenti del banco ottico dello spettroscopio Renishaw- inVia Raman*

Nelle analisi Raman è stato utilizzato un laser He-Ne di 523 nm impostato con potenza pari a 0.5 mW. La potenza del laser selezionata fa riferimento alla percentuale della massima potenza del laser che viene utilizzata per la scansione. Sebbene ad alte potenze corrispondano migliori SNR, l'utilizzo di alte percentuali di potenza del laser aumenterebbe la possibilità di danneggiamento del campione; per tali motivi 0.5 mW si è configurata come la potenza ottimale nelle analisi Raman del PM e delle sue sorgenti pure. I campioni sono stati osservati tramite microscopio con

obiettivo 50x LWD (Long Working Distance), il quale presenta lo stesso ingrandimento di un obiettivo 50x ma con il vantaggio di poter usufruire di una maggiore distanza focale dal campione in analisi, riducendone così la possibilità di danneggiamento. L'utilizzo del software WiRE 5.5 ha permesso di impostare i vari parametri di misura. In particolare, è stato impostato un tempo di esposizione pari a 10 secondi ed un numero totale di accumulazioni pari a 4. In particolare, il tempo di esposizione è il tempo in cui il rivelatore è esposto al segnale Raman. Tempi di esposizione più lunghi consentono un migliore rapporto segnale-rumore (SNR) negli spettri. Le accumulazioni, invece, si riferiscono al numero di ripetizioni della scansione del segnale; all'aumentare del numero di accumulazioni viene migliorato l'SNR.

Gli spettri dei campioni su membrane filtranti in PTFE delle sorgenti pure di particolato sono stati ottenuti tramite l'effettuazione di singole acquisizioni spettrali in modo puntuale sulle particelle d'interesse opportunamente messe a fuoco. È stato selezionato un grating scan di tipo esteso ed un range spettrale compreso tra circa 100 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} . È stata scelta una confocalità di tipo standard, la quale definisce il volume di campione dal quale viene il detector CCD Renishaw raccoglie il segnale.

Gli spettri dei campioni in PTFE di particolato raccolti presso Rebaudengo ed Oulx sono stati ottenuti tramite l'effettuazione di mappe di acquisizione spettrale. In particolare, sono state considerate diverse porzioni del filtro di PM in PTFE di area di $100\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$. Per ogni porzione di filtro considerata sono stati posizionati dei punti sulle particelle, opportunamente messe a fuoco, su cui si è voluta effettuare l'analisi Raman. Pertanto, le mappature utilizzate sono costituite da punti sparsi lungo le porzioni di filtro oggetto di analisi. Tali punti dipendono dalla posizione delle particelle che si sono volute caratterizzare; essi, quindi, per ogni porzione di filtro analizzata, avranno rispettivamente una coppia di coordinate (x, y) variabili rispetto al centro di riferimento (0,0) coincidente con il centro dell'area di $100\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$. I punti, pertanto, non risultano distribuiti secondo una maglia regolare. Per le mappe di acquisizione spettrale sui campioni di PM, inoltre, è stato selezionato un grating scan di tipo statico ed un range spettrale compreso tra circa 100 cm^{-1} e 1890 cm^{-1} .

In ogni acquisizione è stata automatizzata la rimozione dei raggi cosmici, ossia la rimozione di picchi acuti casuali sugli spettri Raman dovuti alla radiazione cosmica di background.

Inoltre, le misurazioni sono state eseguite previa calibrazione dello spettroscopio su campione di silicio elementare.

3.3.1 Spettro Raman

La spettroscopia Raman fornisce informazioni riguardo la struttura dei livelli energetici vibrazionali molecolari. Tali valori di energia sono solitamente espressi in funzione della frequenza ν tramite la legge di Planck:

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad (22)$$

con $h = 6,62606876 \times 10^{-34}$ J s pari alla costante di Planck; $c = 299\,792\,458$ m s⁻¹ pari alla velocità della luce nel vuoto e λ pari alla lunghezza d'onda di una radiazione elettromagnetica.

L'insieme dei valori di energia è specifico per ogni specie molecolare e si configura come una sorta di "impronta digitale" del campione oggetto di analisi.

Le informazioni che si ottengono dalle analisi spettroscopiche Raman sono rappresentate graficamente da diagrammi, chiamati spettri Raman, su cui le ascisse riportano i valori dell'energia dei salti tra i livelli vibrazionali, detti shift Raman; le ordinate, invece, riportano i valori delle conte proporzionali al numero di fotoni Stokes raccolti dal rivelatore dello strumento. In particolare, i valori sulle ascisse sono espressi in cm⁻¹, ossia in numeri d'onda $\bar{\nu} \propto 1/\lambda$, inversamente proporzionali alla lunghezza d'onda λ di una radiazione di tipo elettromagnetico.

A titolo di esempio, in Fig.24 è mostrato lo spettro Raman del silicio elementare.

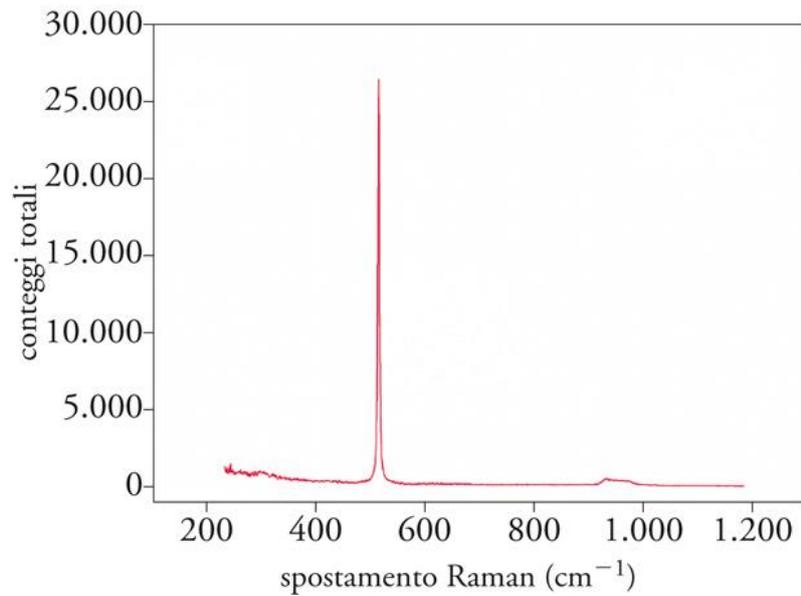


Figura 24-Spettro Raman del silicio elementare

3.3.2 Post-processing spettri Raman

Nell'applicazione della spettroscopia Raman per l'analisi di un campione possono presentarsi problemi di diverso tipo; tra questi, il fenomeno della fluorescenza ed un basso valore SNR a causa dell'elevata presenza di rumore nel segnale rilevato. Il fenomeno della fluorescenza può sopraffare il segnale Raman del campione oggetto di analisi.

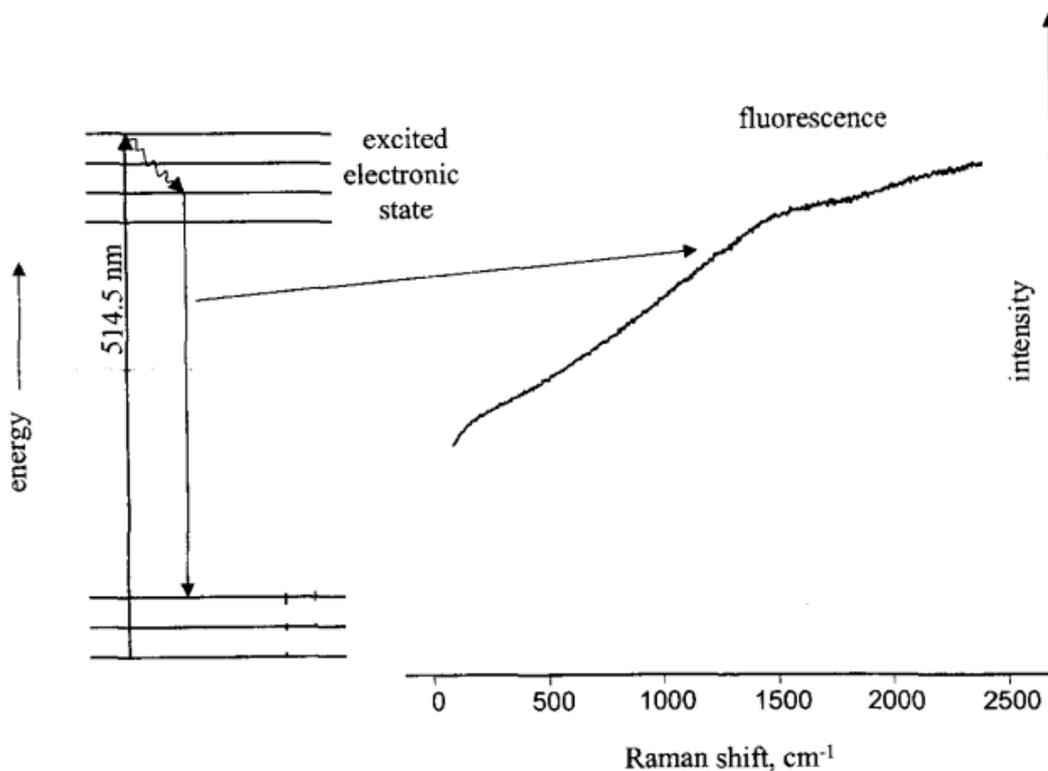


Figura 25- Fluorescenza nell'analisi Raman

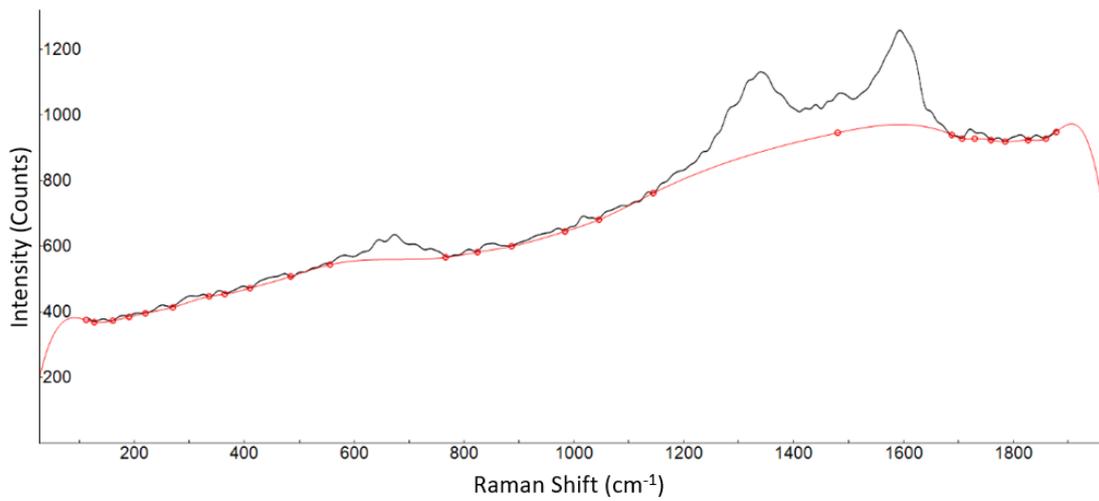
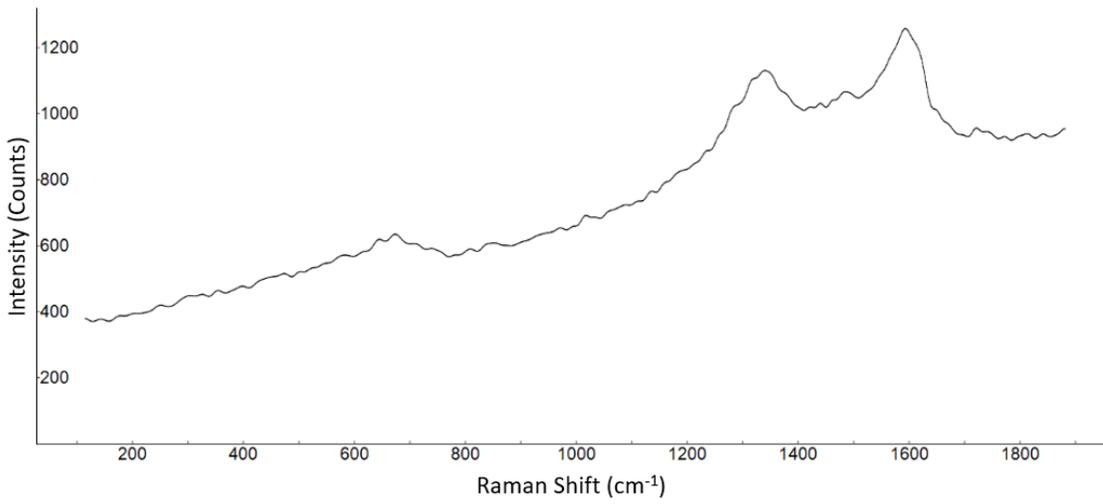
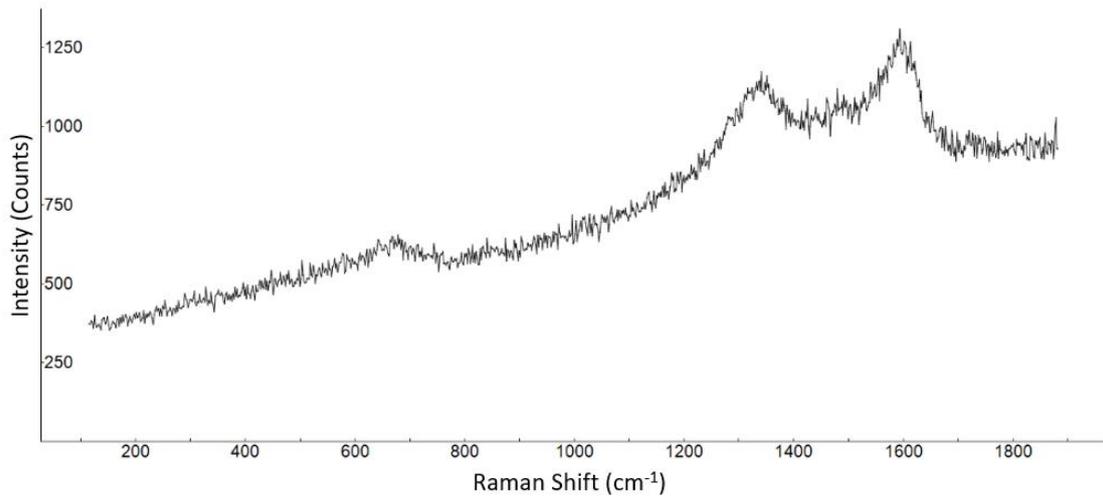
Per risolvere tali problemi, ogni spettro Raman ottenuto in questo caso studio è stato processato, eseguendo le operazioni di:

- smoothing, al fine di ridurre la presenza di rumore all'interno del segnale;
- sottrazione della baseline, per ovviare al problema della fluorescenza;
- deconvoluzione.

L'operazione di smoothing utilizzata è basata sull'algoritmo di Savitzky-Golay. Si tratta di un metodo utilizzato nell'elaborazione del segnale al fine di smussare una curva, in questo caso, lo spettro Raman. Tale algoritmo è stato applicato utilizzando il software Origin.

La sottrazione della baseline permette di eliminare il problema della fluorescenza. Tale operazione è stata eseguita manualmente attraverso l'utilizzo del software Fityk.

In fig.26 sono rappresentate le fasi di processing di uno spettro Raman. Il caso (a) mostra lo spettro Raman "grezzo" della fayalite; il segnale risulta rumoroso e con presenza di fluorescenza. Il caso (b) mostra lo stesso spettro Raman dopo il processo di smoothing con algoritmo di Savitzky-Golay; il processing prosegue con la creazione di una baseline (in rosso) (Fig.26 c) e la sottrazione di quest'ultima (d).



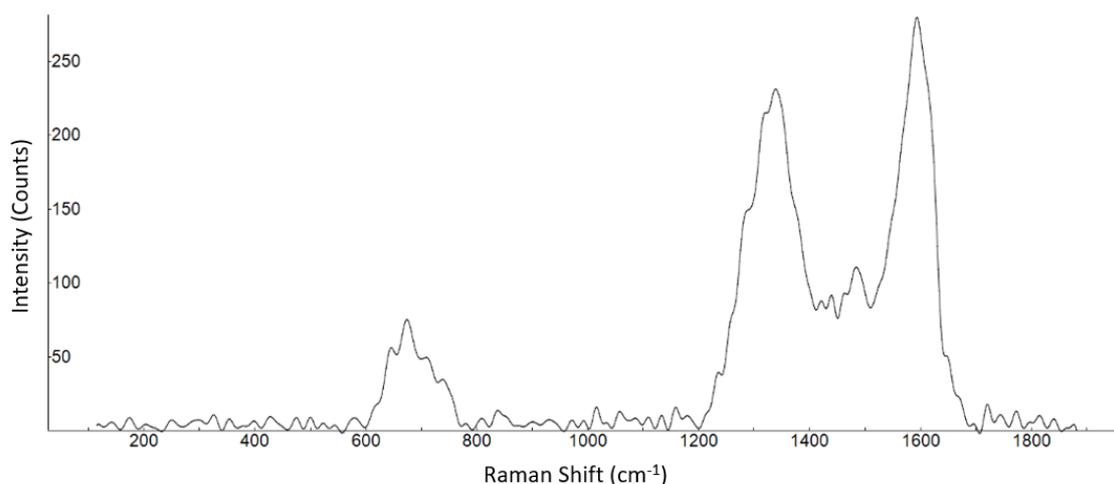


Figura 26- Processing di uno spettro Raman

L'operazione di deconvoluzione è applicata in casi specifici, laddove si vuole effettuare una scomposizione di un determinato picco. Per meglio comprendere tale operazione di processing si consideri la Fig.27. La curva in rosso, detta curva di fitting, è il risultato di un'operazione di convoluzione; quest'ultima consiste nella costruzione di una funzione matematica (la curva di fitting, appunto) che abbia la migliore corrispondenza rispetto ad una serie di punti assegnati, ossia quelli dello spettro Raman (in nero). La curva di fitting (Fig.27), in particolare, è il risultato della convoluzione dei picchi D1, D2 e D3.

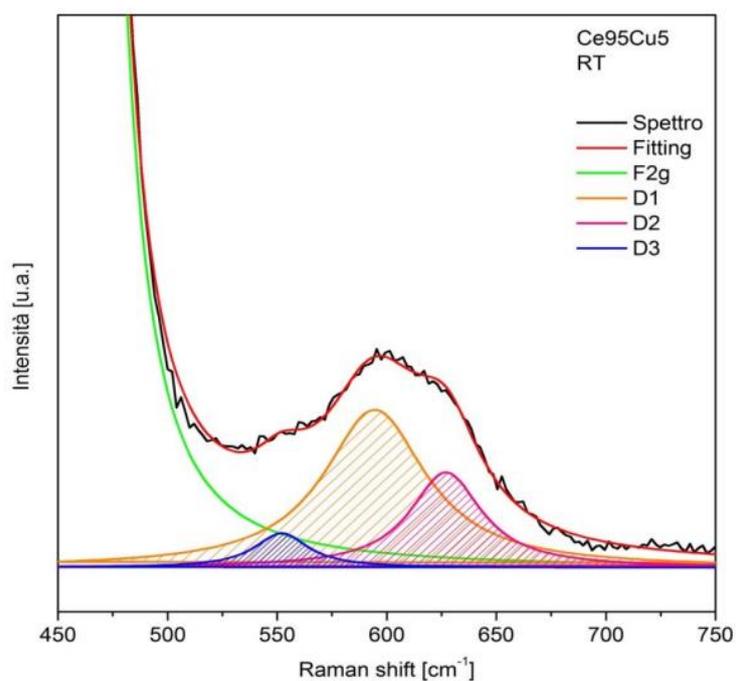


Figura 27- Operazione di deconvoluzione

Nell'analisi spettroscopica Raman effettuata sui campioni di particolato, il processo di deconvoluzione è stato applicato agli spettri relativi al carbonio amorfo.

3.4 Uso di microscopia elettronica a scansione

Le analisi di microscopia elettronica a scansione sono state eseguite utilizzando il dispositivo FEI QUANTA 200F in dotazione del dipartimento DIATI presso il Politecnico di Torino. Tale strumento è stato utilizzato in modalità high vacuum e consente di fornire risultati, in termini di imaging e microanalisi, senza compromettere l'integrità del campione. Il microscopio è dotato di un BSE detector da cui è stato possibile ottenere le immagini delle differenti porzioni di campione rappresentative. Le immagini sono state visualizzate tramite apposito software. È stata resa possibile l'effettuazione di un'analisi della composizione elementare delle particelle d'interesse visualizzabili sulle immagini, grazie alla presenza di un detector EDX in grado di rilevare i raggi X emessi dal campione; in particolare, una working distance (WD) di circa 10 mm è risultata ottimale per garantire il rilevamento da parte del detector EDX del maggior numero di raggi X emessi dal campione. Il valore della WD adottata, quindi, dipende dalla posizione del detector e dal suo angolo di inclinazione rispetto alla superficie del campione all'interno dello strumento utilizzato. Le analisi sono state svolte impostando una magnification variabile.

3.4.1 Spettro EDS

Le informazioni sulla composizione elementare del campione sono state visualizzate graficamente sotto forma spettrale (Fig.28).

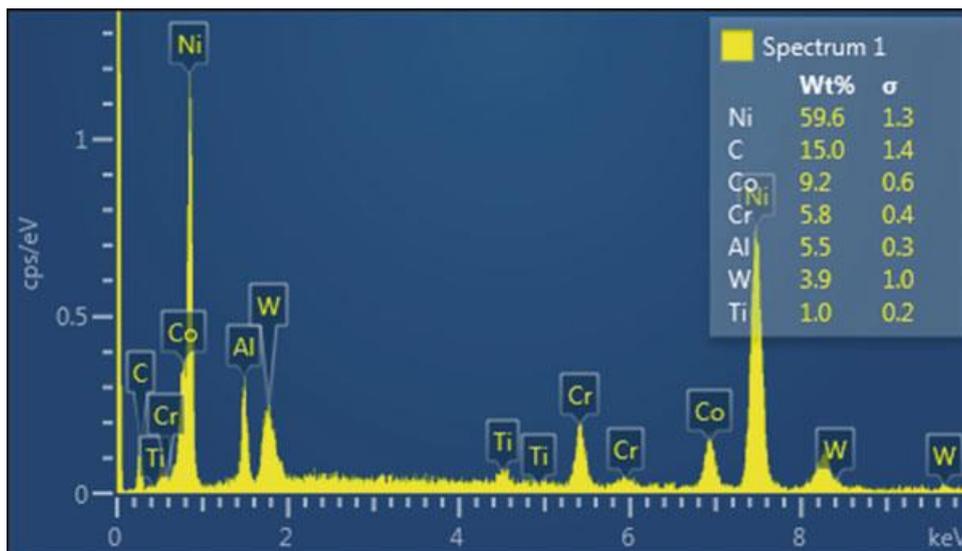


Figura 28-Generico spettro a raggi x

Gli spettri vengono visualizzati sotto forma di grafico sul monitor di visualizzazione.

L'asse delle ascisse mostra l'energia dei fotoni a raggi X emessi dal campione e l'asse delle ordinate mostra l'intensità dei fotoni sotto forma di conte o conte al secondo. La scala energetica viene solitamente visualizzata fino a circa 10 keV (A. Ul-Hamid, 2018).

Lo spettro prende forma in tempi dell'ordine dei secondi e si configura come un indicatore della costituzione elementare del campione. Inoltre, lo spettro è stato elaborato dal software senza interruzioni per visualizzare informazioni chimiche quantitative sul campione in termini di concentrazioni elementari relative.

3.4.2 Preparazione del campione

A causa della non conduttività della maggior parte dei campioni sottoposti ad analisi SEM, risulta necessario effettuare un'operazione di metallizzazione del campione, ossia un'operazione di preparazione del campione preliminare alle analisi SEM. Tale operazione consiste nell'esecuzione di un rivestimento (coating), nel caso in analisi tramite oro, sulla superficie del campione. Il coating è impiegato al fine di evitare la localizzazione delle cariche sul campione che si avrebbe quando, in fase di analisi, il campione viene colpito dal fascio di elettroni. In particolare, la preparazione dei campioni del PM e delle sorgenti pure del particolato è avvenuta tramite il processo di sputter coating (Fig.29).

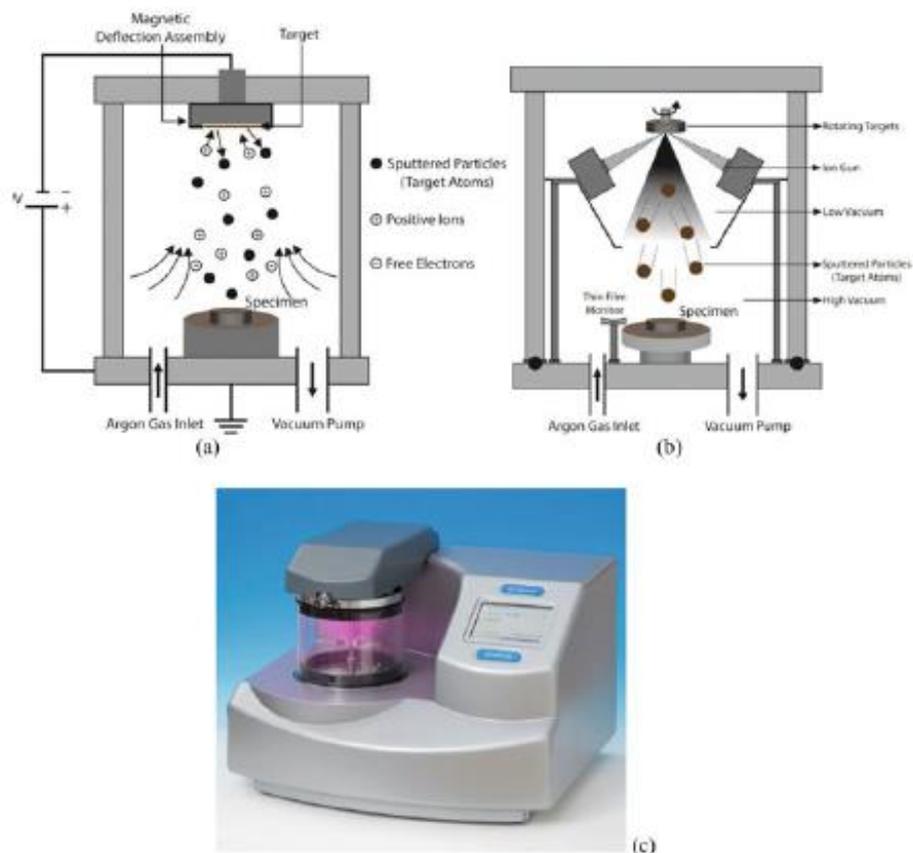


Figura 29- Schematizzazione del processo di sputter coating process. (a) Fase di ionizzazione del gas argon; (b) processo di erosione dell'oro da parte dell'argon; (c) fotografia sputter coater. (A. Ul-Hamid, 2018).

Si tratta di un metodo che consente un rivestimento di oro distribuito uniformemente sul campione e si effettua sottovuoto tramite l'utilizzo di una pompa rotativa. Il gas argon viene spurgato nella camera e poi ionizzato dagli elettroni liberi presenti. L'alta tensione applicata tra il catodo di oro (1–3 kV), situato nella parte alta della camera, e l'anodo, nella parte inferiore della camera, permette che gli ioni di Ar raggiungano il catodo. L'Ar si presenta come l'unico gas che, sotto forma di plasma, erode l'oro senza modificarlo chimicamente, consentendo la conseguente deposizione di quest'ultimo sul campione (A. Ul-Hamid, 2018). Nel caso oggetto di studio è stato applicato un coating di circa 5 nm.

Il metallizzatore impiegato è il QUORUM Q150RS in dotazione del DIATI presso il Politecnico di Torino. In Fig.30 è possibile confrontare le immagini al SEM di uno stesso campione non metallizzato (a) e metallizzato (b) con oro.

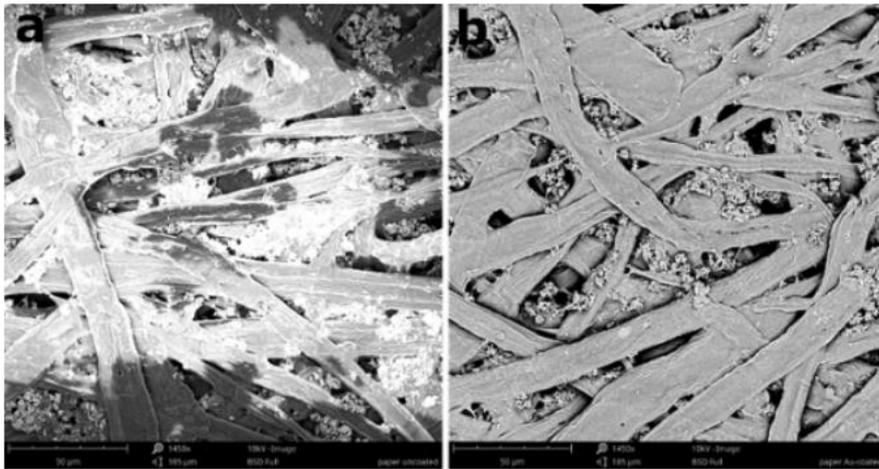


Figura 30- Immagini al SEM di uno stesso campione non metallizzato (a) e metallizzato (b)

4. Risultati e discussioni

Gli spettri Raman ottenuti a seguito dell'analisi spettroscopica eseguita sui campioni delle sorgenti pure di PM e sui campioni di particolato di Rebaudengo ed Oulx, hanno permesso di indentificare diversi tipi di composti, consentendo prime considerazioni sulla composizione delle polveri sottili. L'utilizzo del SEM ha permesso, inoltre, di confermare la presenza, in forma elementare, di tali specie chimiche; in alcuni casi anche fornendo informazioni aggiuntive sulla natura composizionale.

Tutti gli spettri Raman post-processati tramite le operazioni di smoothing con l'algoritmo di Slavitzky—Golay e di rimozione della baseline; in particolare, gli spettri Raman relativi al carbonio amorfo sono stati ulteriormente processati tramite l'operazione di deconvoluzione.

I risultati derivanti dall'analisi SEM sono mostrati sotto forma di BSE imaging e sotto forma di spettri.

4.1 Sorgenti di particolato

Gli spettri ottenuti dalle analisi Raman e SEM relativi alla composizione chimica delle sorgenti pure di PM hanno facilitato la caratterizzazione chimica del particolato successivamente analizzato; sono state infatti riscontrate analogie tra la composizione delle sorgenti e quella del particolato. È risultato più semplice, quindi, associare a determinati composti ed elementi chimici rilevati, la rispettiva fonte emissiva. Nei capitoli successivi sono mostrati i risultati ottenuti.

4.1.1 Risultati delle analisi Raman e SEM delle ceneri di biomassa

Dall'analisi spettroscopica Raman effettuata sul campione di cenere di biomassa proveniente da una caldaia a legna del cuneese, è stata individuata la presenza di carbonio in forma amorfa e carbonato di calcio (o calcite).

La Fig.31 mostra lo spettro Raman di carbonio amorfo, sulle cui ordinate sono presenti i valori di intensità normalizzata rispetto alla massima intensità riscontrata. Tale spettro è stato post-processato con le operazioni di smoothing, sottrazione della baseline e deconvoluzione. La curva di fitting (in blu) è il risultato della convoluzione dei picchi G, D1, D3 e D4, le cui caratteristiche sono riportate in Tab.18.

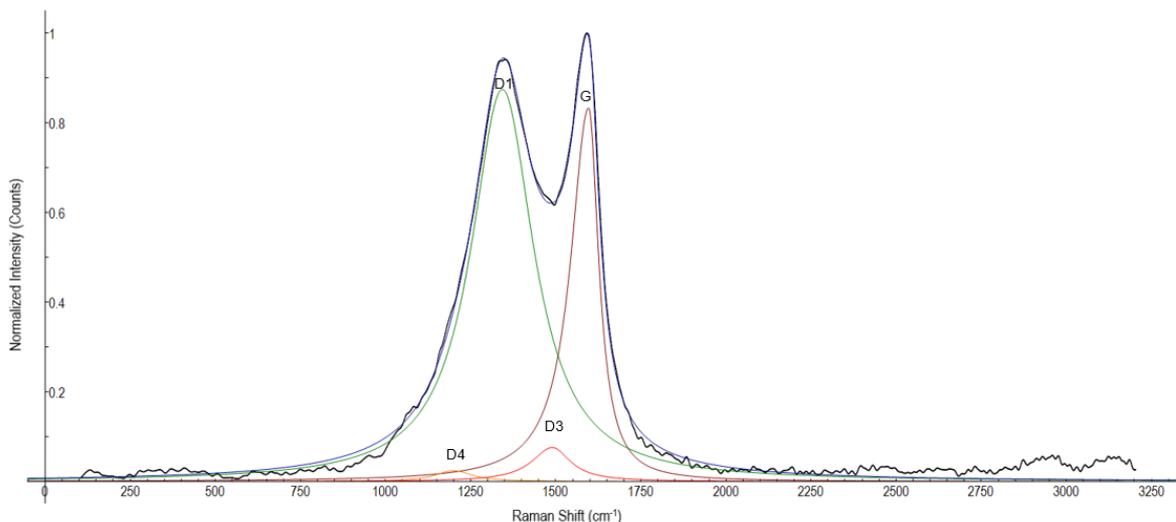


Figura 31- Spettro Raman del carbonio amorfo delle ceneri di biomassa a seguito del post-processing

Tabella 18- Caratteristiche dei picchi ottenuti a seguito dell'operazione di fitting

Carbon Peaks	PeakType	Center	Height	Area	FWHM
G	SplitLorentzian	1597.3	0.83	131.26	100.30
D1	SplitLorentzian	1343.1	0.87	308.62	224.63
D4	Lorentzian	1200.4	0.02	5.0124	130.17
D3	SplitLorentzian	1490.3	0.08	16.403	137.57

L'operazione di deconvoluzione dello spettro del carbonio amorfo è stata applicata al fine di identificare le caratteristiche di quest'ultimo. Oltre all'importanza della posizione dei centri dei picchi, la quale determina il tipo di composto presente, risultano fondamentali le caratteristiche dei picchi G e D1 in termini di altezza, area e FWHM (ampiezza a metà altezza). In uno studio condotto da M. Peña-Gomar et al., sono state analizzate tramite spettroscopia Raman campioni di canna da zucchero, resina di pino e cenere derivante da stufa a legna. Gli spettri Raman del carbonio ottenuti sono stati confrontati con lo spettro Raman della grafite (Fig.32).

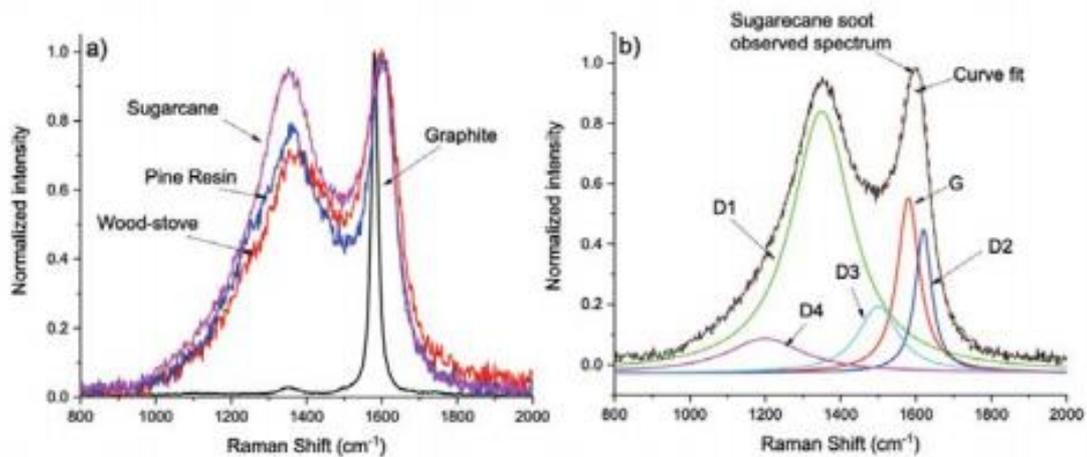


Figura Errata. Per applicare 0 al testo da visualizzare in questo punto, utilizzare la scheda Home.-22- Spettri Raman di canna da zucchero, resina di pino, cenere di legna e grafite (a); fitting spettro Raman dello zucchero di canna

In tale studio è stato calcolato il rapporto AD1/AG al fine di definire il grado di cristallizzazione del carbonio (Tab.19). Tale rapporto è pari al rapporto tra il prodotto dell'ampiezza a metà altezza della curva D1 e l'area sottesa da tale curva e il prodotto tra l'ampiezza a metà altezza della curva G e l'area sottesa da tale curva. Si può notare come il rapporto AD1/AG della grafite presenti un valore molto basso, indice di un'elevata cristallizzazione; il valore del rapporto AD1/AG di zucchero di canna, resina di pino e cenere derivante da stufa a legna risulta, invece, molto alto, indice di un grado di cristallizzazione basso del carbonio.

Tabella 19-Calcolo del rapporto AD1/AG di canna da zucchero, resina di pino, cenere di legna e grafite

Sample	Area (A) [a.u.]	G Band Width (w) [cm-1]	Area (A) [a.u.]	D1 Band Width (w) [cm-1]	AD1/AG
Graphite	33.45	20.99	1.83	57.45	0.05
Sugarcane soot	64.57	70.86	266.74	195.74	4.13
Pine resin soot	44.78	56.50	123.99	147.77	2.77
Wood-stove Soot	68.00	66.77	150.90	162.21	2.22

Ci sono diversi metodi di fitting disponibili in letteratura. Come mostrato in Tab.18 il fitting eseguito sullo spettro del carbonio amorfo delle ceneri di biomassa ha previsto l'adozione di curve splitlorentziane per tutti i picchi individuati ad eccezione del picco D4, il cui fitting è stato effettuato con una curva di tipo lorentziano. Un buon fitting è garantito da un coefficiente R² prossimo all'unità.

A. Cuesta et al., hanno eseguito un fitting degli spettri Raman del carbonio utilizzando curve di tipo Lorentziano; A. Sadezky et al. hanno confrontato le diverse tipologie di curve di fitting delle

bande del carbonio adottate in letteratura; da tale analisi emerge un largo uso di curve di tipo lorentziano nel processo di fitting.

Le caratteristiche dei picchi D1 e G del carbonio dipendono dalle temperature e dalle durate di combustione, come mostrato all'interno di uno studio sull'analisi Raman delle ceneri di segatura condotto da L. S. Severo et al. (2021). In particolare, sono state analizzate le variazioni dei picchi G e D1 dello spettro Raman del carbonio al variare della temperatura di combustione (300, 400 e 500°C) per una durata costante di 60 min (fig. 33 a) e al variare del tempo di combustione (40, 60 e 120 min) ad una temperatura fissa di 400°C (Fig. 33 b). Si può notare come l'aumento di temperatura comporti una maggiore intensità dei picchi D e G. L'aumento della durata di combustione a temperatura costante, invece, non presenta un andamento lineare con l'intensità dei picchi caratteristici del carbonio.

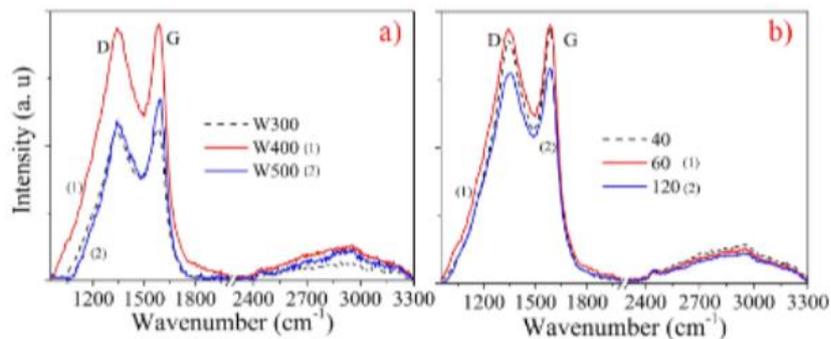


Figura 33- Confronto dello spettro Raman della cenere di segatura al variare della temperatura (a) e della durata di combustione (b)

Dalle analisi Raman condotte sul campione di ceneri di biomassa è stata identificata la presenza di calcite (CaCO₃). In Fig.34 è mostrato lo spettro Raman del carbonato di calcio e in Tab.20 i relativi picchi caratteristici.

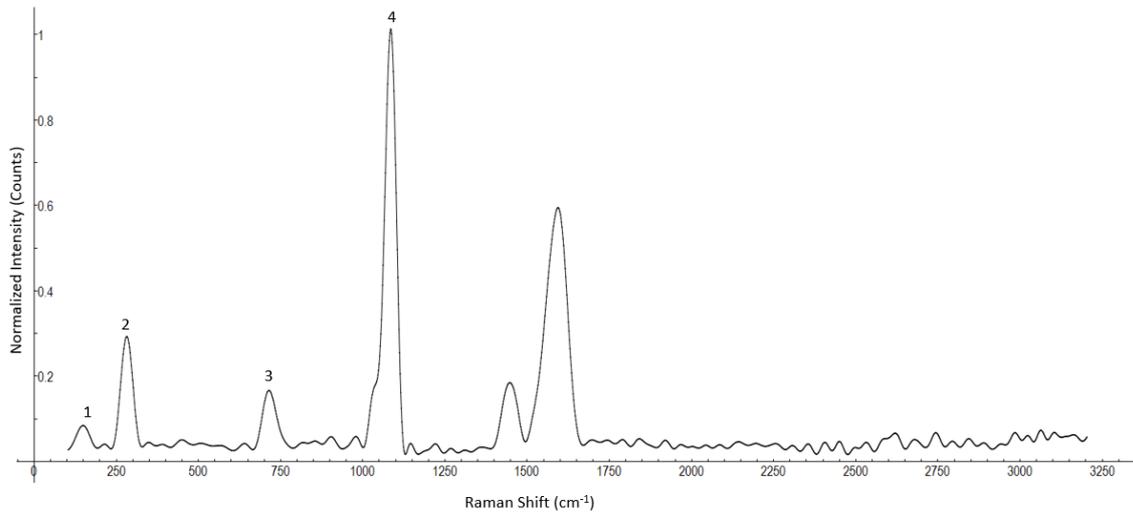


Figure 34-Spettro Raman della calcite

Tabella 20- Posizione dei picchi della calcite

Calcite Peaks	Center (cm⁻¹)
1	149
2	282
3	715
4	1087

L'analisi SEM effettuata sul campione di ceneri biomassa ha confermato la presenza di componenti elementari quali carbonio e calcio (Fig.35, primo spettro). Inoltre, nel caso di un materiale vegetale come la biomassa, le ceneri sono costituite da alcune componenti minerali indispensabili per la vita vegetale quali calcio, sodio, potassio, fosforo e magnesio. Questi ultimi tre elementi sono stati rinvenuti dalle analisi SEM condotte (secondo spettro).

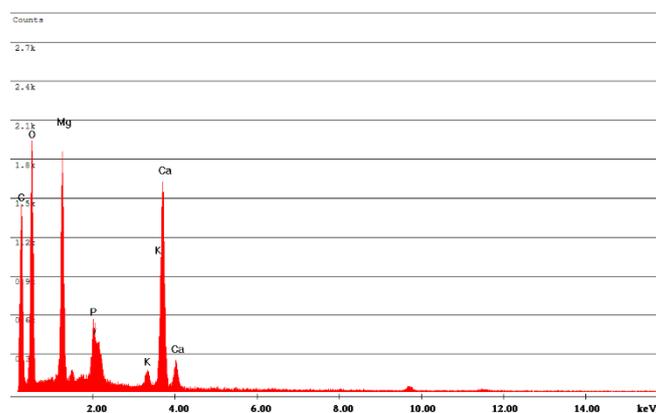
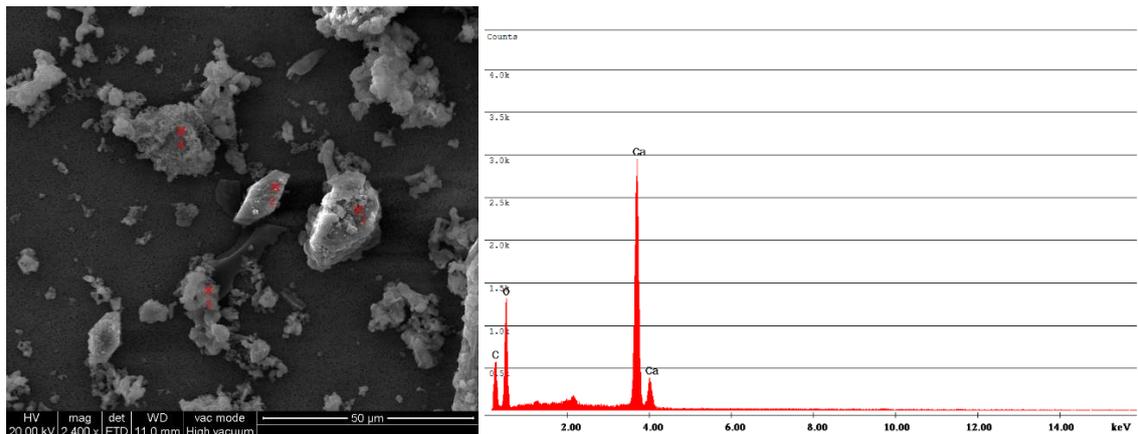


Figura 35-Risultati analisi SEM delle ceneri di biomassa

4.1.2 Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri dei freni

Dall'analisi Raman delle polveri dei freni è stata riscontrata la presenza di carbonio amorfo e ossidi di ferro (Fig.36). Tale spettro, sulle cui ordinate sono presenti i valori di intensità normalizzata rispetto alla massima intensità riscontrata, è stato post-processato con le operazioni di smoothing, sottrazione della baseline e deconvoluzione. In particolare, i picchi 1, 2, 3 fanno riferimento all'ematite Fe_2O_3 ; il picco 4 è relativo alla magnetite Fe_3O_4 . In Tab.21 sono riportate le caratteristiche dei picchi individuati a seguito dell'operazione di fitting.

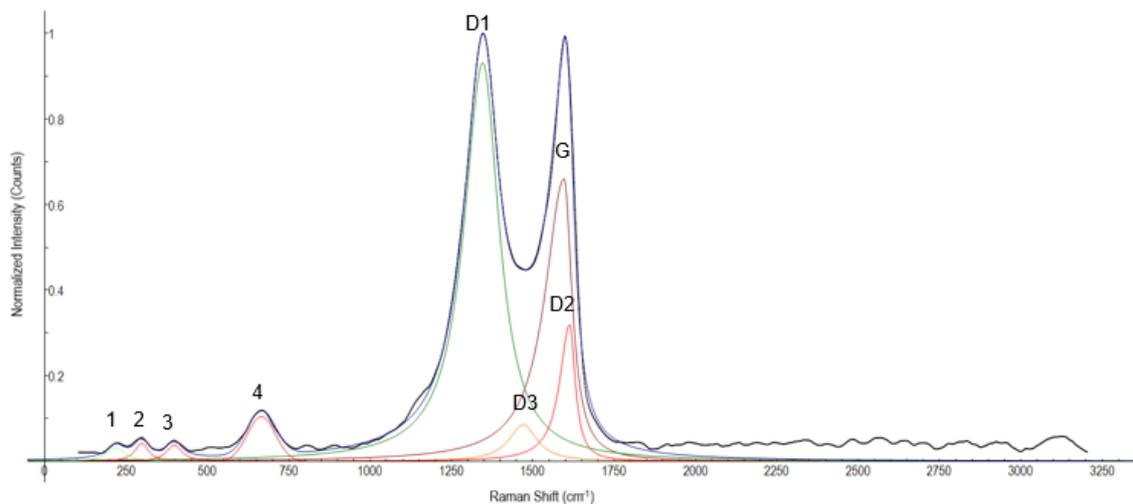


Figura 36-Spettro Raman del carbonio amorfo, dell'ematite e della magnetite a seguito del post-processing

Tabella 21- Caratteristiche dei picchi a seguito dell'operazione di fitting

Peak	PeakType	Center	Height	Area	FWHM
D2	SplitLorentzian	1596.3	0.66	104.31	100.53
D1	SplitLorentzian	1346.3	0.93	191.89	131.19
D3	SplitLorentzian	1471.4	0.09	14.056	104.24
G	SplitLorentzian	1613.2	0.32	28.917	57.589
4	Gaussian	666.4	0.10	11.325	101.86
3	Lorentzian	398.1	0.04	3.4637	57.663
2	Lorentzian	298.1	0.04	3.3739	50.556
1	Lorentzian	218.3	0.03	3.3872	68.436

Dall'analisi SEM (fig.37) è stata riscontrata la presenza di ferro all'interno delle polveri dei freni, come mostra la composizione elementare della particella.

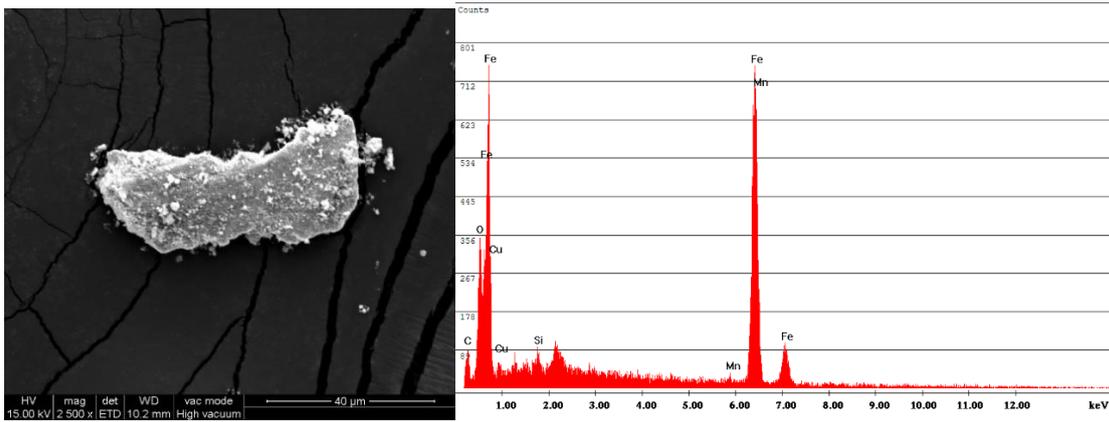


Figura 37-Risultati analisi SEM sulle polveri dei freni

La caratterizzazione chimica tramite Raman e SEM condotta in altri studi ha mostrato la presenza di carbonio amorfo e ossidi di ferro (P. Peikertová et al., 2012). In tale studio, analogamente al nostro caso, è stata riscontrata la presenza di carbonio (black carbon) in tutti i punti oggetto di analisi. Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di un sottile strato di carbonio su ogni particella esaminata. Inoltre, in tale studio, sono stati individuati ulteriori composti all'interno degli spettri Raman, quali labradorite, SiO_2 (Fig. 38) e carbonato di calcio.

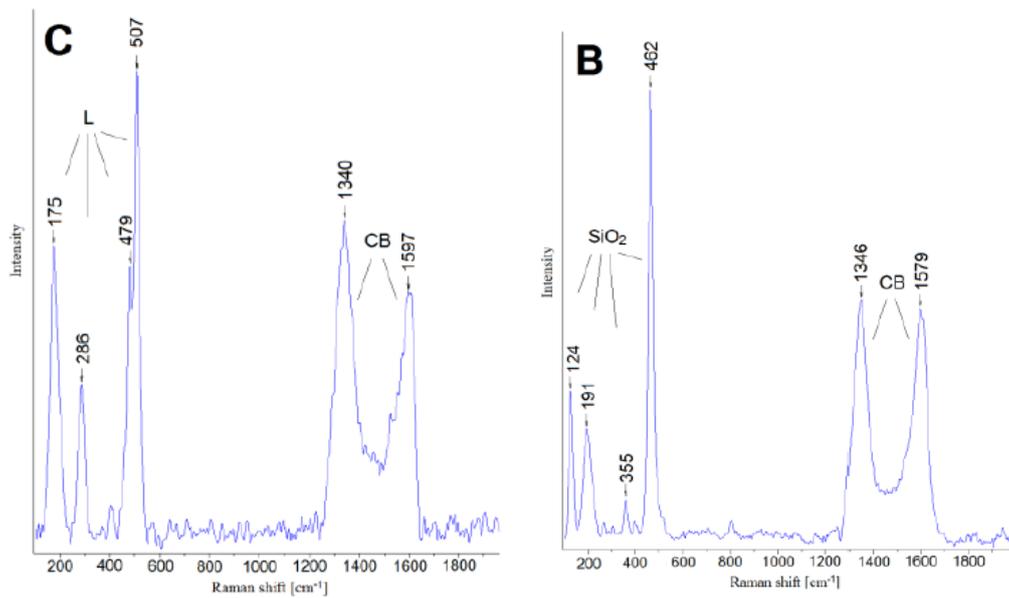


Figura 38-Spettri Raman di carbon black, labradorite e SiO_2

4.1.3 Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri di pneumatici fuori USO

Dall'analisi Raman delle polveri di pneumatici è stata riscontrata la presenza di carbonio amorfo, il cui spettro Raman presenta sull'asse delle ordinate valori di intensità normalizzata rispetto alla massima intensità riscontrata (Fig.39). Oltre alle operazioni di smoothing e sottrazione della baseline, sullo spettro Raman ottenuto è stata effettuata una deconvoluzione. La curva di fitting in blu è il risultato della convoluzione dei picchi G, D1, D3 e D4, le cui caratteristiche sono riportate in Tab.21.

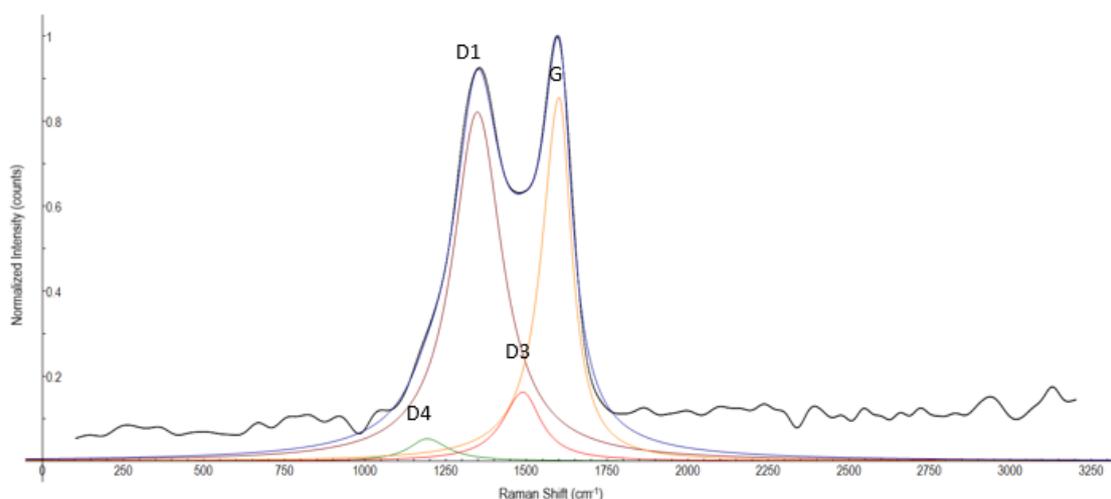


Figura 39-Spettro Raman del carbonio amorfo delle polveri di pneumatici a seguito del post-processing

Tabella 22-Caratteristiche dei picchi del carbonio a seguito dell'operazione di fitting

Peak	PeakType	Center	Height	Area	FWHM
D1	SplitLorentzian	1348.2	0.82	239.67	185.74
D4	SplitLorentzian	1192.1	0.05	12.121	146.33
G	SplitLorentzian	1601.2	0.86	150.794	112.13
D3	SplitLorentzian	1489.4	0.16	36.403	142.65

Oltre alla presenza del carbonio, la microscopia elettronica a scansione ha permesso l'individuazione di elementi, quali silicio e zinco (Fig.40). Uno studio condotto da L. L. Halle et al., mostra la presenza all'interno degli pneumatici di fillers e agenti indurenti, quali silice e carbonato di calcio; di oli diluenti, tra cui pigmenti e metalli (soprattutto zinco) e diversi ossidanti.

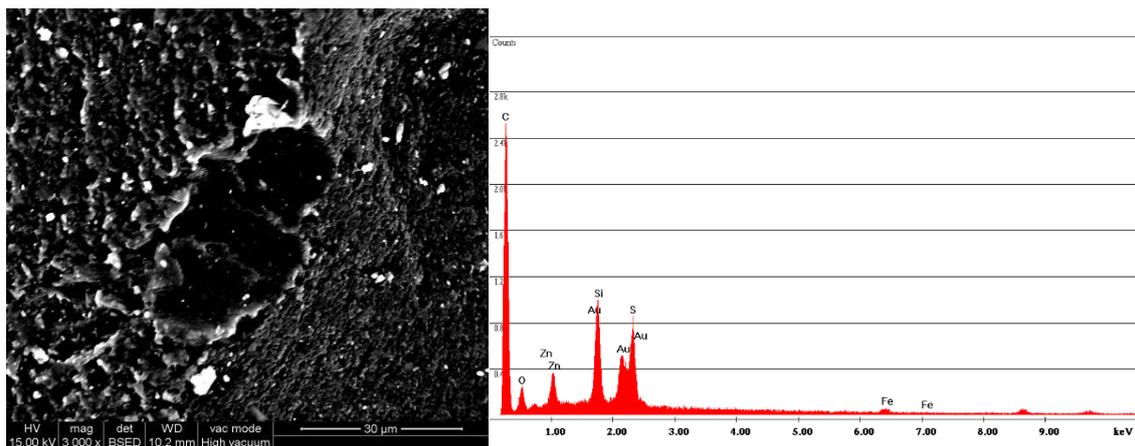


Figura 40-Risultati dell'analisi SEM delle polveri di pneumatici

4.1.4 Risultati delle analisi Raman e SEM delle polveri di asfalto

Gli spettri Raman ottenuti sul campione di polveri di asfalto sono relativi al carbonio amorfo; anche in questo caso sulle ordinate dello spettro Raman in Fig.41 sono presenti i valori di intensità normalizzata rispetto alla massima intensità riscontrata. Tuttavia, una migliore ottimizzazione dei parametri utili alla misurazione, quali la potenza del laser utilizzato e un tempo di esposizione adeguato consentirebbero una migliore visualizzazione di tali spettri.

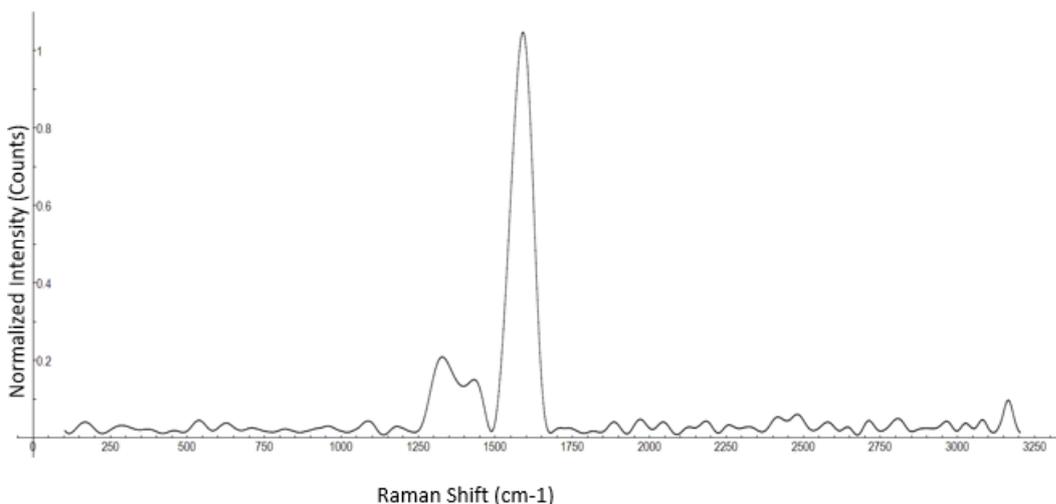


Figura 41-Spettro Raman del carbonio delle polveri di asfalto

L'asfalto è costituito principalmente da aggregati minerali e leganti bituminosi con l'aggiunta di additivi (A. Lindgren, 1996). Le polveri di campione analizzato sono provenienti dalla parte inerte dell'asfalto, opportunamente macinata per ridurre la dimensione granulometrica. Tale

parte inerte risulta, in molti casi, ricca di allumino-silicati (Hildemann et al., 1991). L'analisi delle componenti elementari condotta al SEM ne conferma la presenza (fig.42).

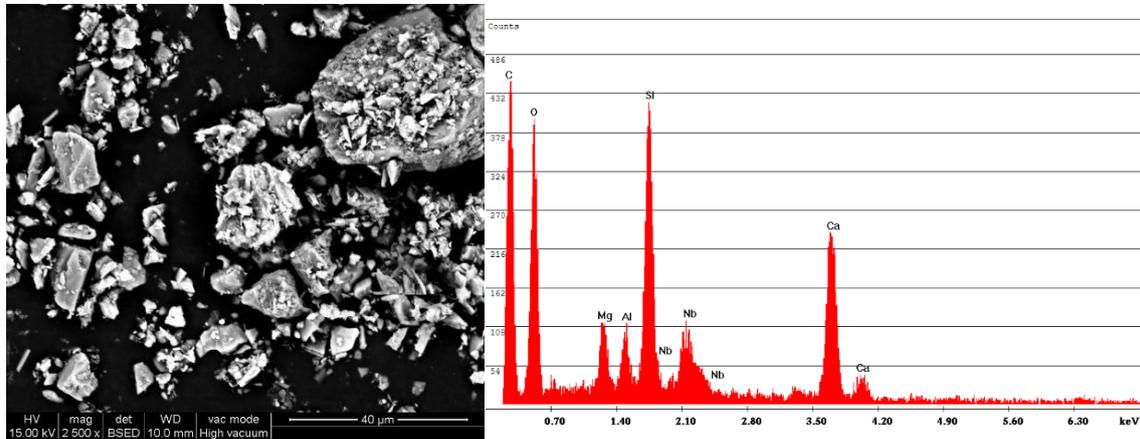


Figura 42- Risultati dell'analisi SEM delle polveri di asfalto

4.1.5 Risultati delle analisi Raman e SEM di road dust

I risultati derivanti dalla tecnica spettroscopica Raman mostrano la presenza di carbonio. Lo spettro in fig.43 è stato fittato con i picchi G, D1, D2, D3 e D4, le cui caratteristiche sono riportate in Tab.23. Tutti i valori delle conte dello spettro Raman sono state normalizzate rispetto alla massima intensità riscontrata.

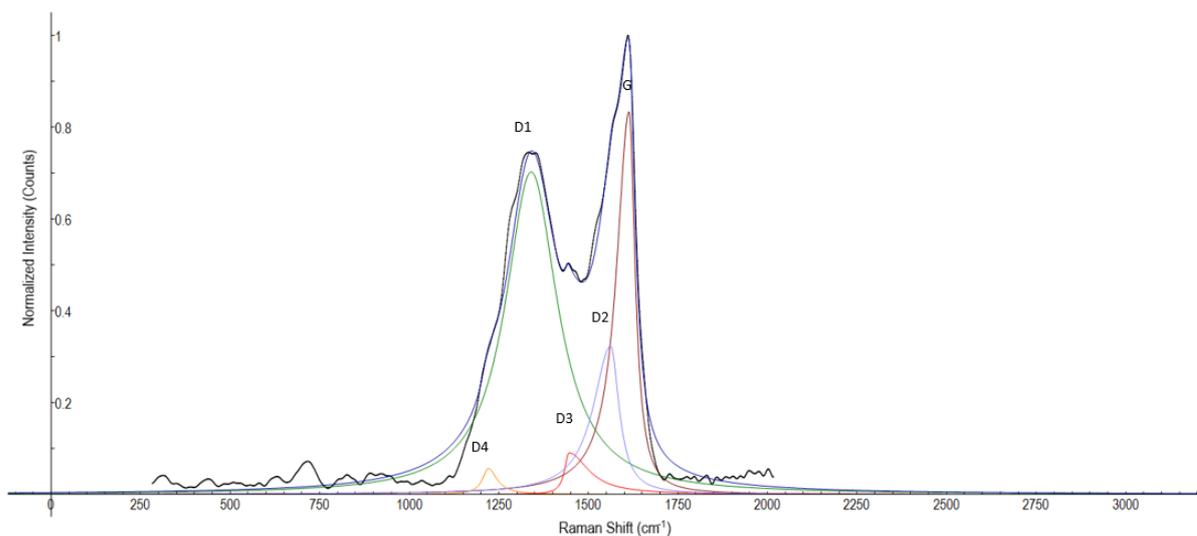


Figura 43-Spettro Raman del carbonio di road dust a seguito del post-processing

Tabella 23- Caratteristiche picchi del carbonio ottenuti a seguito dell'operazione di fitting

Peak	PeakType	Center	Height	Area	FWHM
D2	SplitLorentzian	1614.2	0.83	82.101	62.642
D1	SplitLorentzian	1340.3	0.70	195.41	177.08
D4	SplitLorentzian	1221.3	0.06	4.3624	49.323
D3	SplitLorentzian	1446.1	0.09	11.423	80.283
G	SplitLorentzian	1562.1	0.32	44.241	87.124

Le analisi SEM del road dust hanno rilevato in aggiunta alla presenza di carbonio elementi quali alluminio e il silicio riconducibili alle polveri di asfalto presenti nel road dust; altri elementi rinvenuti nel campione, quali il potassio e il magnesio possono risalire a sorgenti di tipo naturale, quale il suolo; il ferro, invece, è probabilmente derivante dalle polveri dei freni. L'immagine del campione di road dust e il relativo spettro ottenuti tramite analisi SEM sono mostrati in Fig.44.

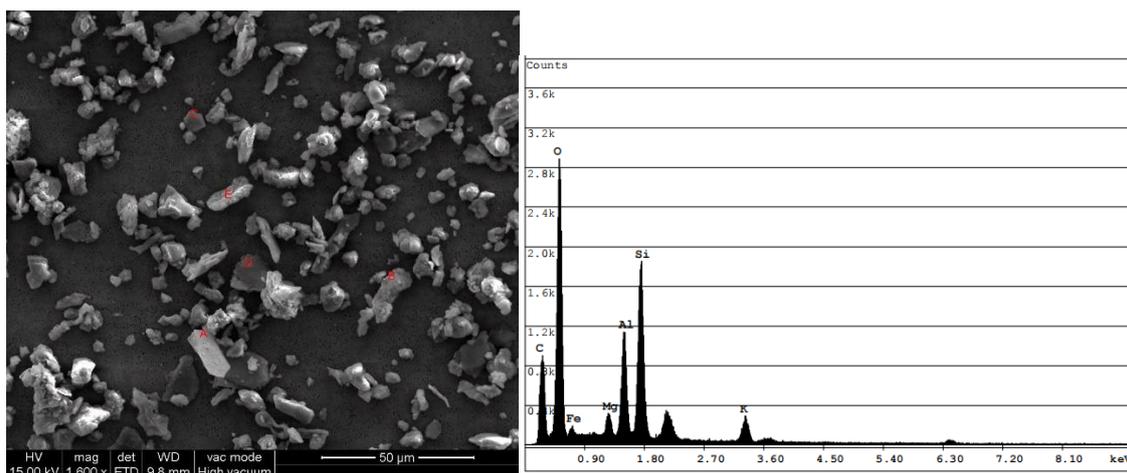


Figura 44- Risultati analisi SEM di road dust

4.2 Particolato

Dall'analisi Raman dei campioni in PTFE di particolato raccolti presso Rebaudengo e Oulx, è stata rinvenuta una grande quantità di classi di composti chimici. Dal confronto tra le specie chimiche costituenti il PM raccolto presso Rebaudengo ed Oulx, emerge in linea generale un'analogia dei composti chimici rilevati; risulta, però, variabile la loro quantità all'interno dei due campioni oggetto di analisi. Tuttavia, un aumento della numerosità di particelle da sottoporre ad analisi consentirebbe di effettuare confronti quantitativi di maggiore rilevanza statistica.

Le analisi Raman hanno rilevato una grande quantità di carbonio amorfo all'interno del campione di PM e di classi di composti, quali nitrati, composti del silicio, ossidi di ferro e titanio, solfati, fosfati e cloruri. La componente carbonatica risulta presente in maggiore quantità nel PM raccolto ad Oulx, indice di un maggior utilizzo di biomassa da combustione maggiormente impiegata nel riscaldamento residenziale in contesto montano.

In uno studio condotto dall'Istituto Superiore di Sanità è stato analizzato il particolato in quattro siti con condizioni climatiche, densità abitative e attività produttive differenti utilizzando la microscopia SEM. I risultati ottenuti hanno evidenziato il determinante effetto sulla composizione del PM₁₀ delle attività antropiche e, quindi, una variabilità della composizione del particolato su scala spaziale (Fig.45).

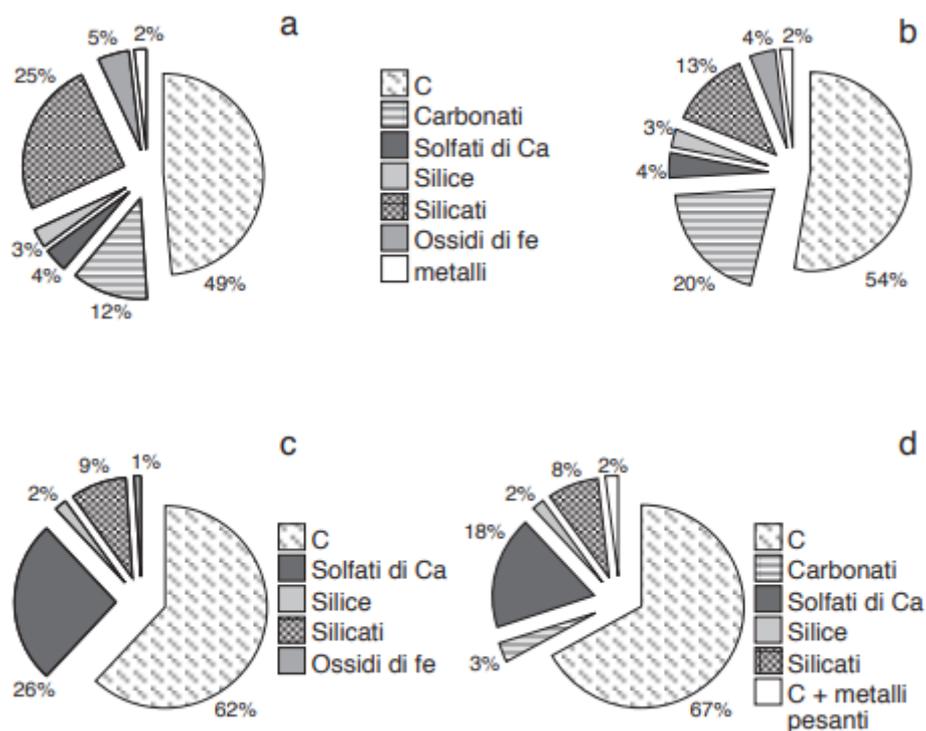


Figura 45- Percentuali di composti costituenti il particolato presso Roma (a), L'aquila (b), Melara (c) e Castelnuovo Bariano (d)

Pertanto, le stazioni di monitoraggio di Rebaudengo ed Oulx inserite rispettivamente all'interno di un contesto fortemente urbanizzato e montano, campionano del particolato di differente composizione percentuale di composti chimici.

Nei Capitoli successivi sono mostrati i risultati delle analisi Raman e SEM eseguite sui campioni di particolato raccolto presso le due stazioni di qualità dell'aria metropolitane.

4.2.1 Risultati dell'analisi Raman sul particolato di Rebaudengo

Nel dettaglio, l'analisi Raman del particolato raccolto presso Rebaudengo è consistita nell'effettuazione di misure su 127 particelle distinte, opportunamente messe a fuoco tramite il sistema ottico dello spettroscopio utilizzato.

In Tab.24 sono mostrate le percentuali delle classi di composti chimici ottenute dall'analisi Raman di 127 particelle.

Tabella 24-Percentuali di composti presenti in 127 particelle di particolato analizzate

Composto	Percentuale presente (%)
Carbonio	62.2
Nitrati (nitrato di sodio)	17.3
Composti del silicio (Silicio elementare, quarzo, silicati)	7
Ossidi di ferro	3.9
Ossido di titanio	1.57
Carbonati	1.57
Solfati	0.79
Fosfati	0.79
Cloruri	0.79
Composti non identificati	3.9

In particolare, il 62.2% del carbonio amorfo si configura come il valore relativo al numero di spettri relativi al solo carbonio amorfo. Nella quasi totalità dei restanti spettri Raman risultano presenti i picchi del carbonio amorfo con l'aggiunta di picchi relativi ad altri composti chimici. Ciò indica la presenza di un sottile strato di carbonio su quasi tutte le particelle analizzate.

Le percentuali ottenute si configurano come il risultato di un'analisi di tipo semi-quantitativo. L'analisi Raman effettuata su un maggior numero di particelle renderebbe, infatti, le informazioni quantitative dei composti ritenuti di maggiore rilevanza statistica.

Nei Capitoli successivi sono mostrati i risultati ottenute dalle analisi Raman e SEM.

4.2.1.1 Il carbonio

Lo spettro Raman del carbonio amorfo presenta una configurazione analoga a quella degli spettri Raman di carbonio delle sorgenti pure di particolato.

Il carbonio amorfo è riconducibile all'emissione di gas di scarico dei carburanti delle autovetture. Al fine di avvalorare tale ipotesi, è stato posizionato un filtro in PTFE in prossimità di una marmitta di un'autovettura in funzione. I fumi di scarico del carburante raccolto sulla membrana filtrante è stato analizzato tramite tecnica spettroscopica Raman; gli spettri Raman ottenuti hanno rilevato la presenza di carbonio amorfo. Lo spettro Raman del carbonio è stato ottenuto anche in uno studio condotto da X. Wang et al. nel quale sono analizzati diversi tipi di carburanti, caratterizzati da diverse percentuali di diesel e n-pentanololo. Anche in tale studio è stato eseguito un fitting con i 5 picchi caratteristici: G, D1, D2, D3, D4.

L'origine del carbonio può, inoltre, essere ricercata in sorgenti antropiche, quali polveri di freni di automobili, polveri di pneumatici, polveri di asfalto e road dust. Il carbonio può essere prodotto naturalmente sotto forma di emissioni da parte della componente vegetative e del suolo.

La forma allotropica del carbonio può variare all'interno del particolato. Il grado di cristallizzazione può dipendere da vari fattori tra cui, il grado di combustione della sostanza carboniosa, processo di formazione e trasporto delle particelle, condizioni climatiche (temperatura, tasso di umidità) e variazione stagionale, ad esempio. Le temperature rigide e/o calde comportano l'emissione di carbonio a seguito dell'utilizzo di sistemi di riscaldamento residenziale; la quantità di carbonio potrebbe aumentare in caso di traffico veicolare più intenso e, quindi, in relazione alle giornate della settimana scelte per il campionamento e il range orario nel quale viene raccolto il PM.

Nel particolato di Rebaudengo è stata rinvenuta, in bassa percentuale, la presenza di carbonio tendenzialmente grafítico (Fig.46), ossia con un grado di cristallizzazione più elevato rispetto al carbonio amorfo. I picchi sono posizionati a 1362 cm^{-1} e 1581 cm^{-1}

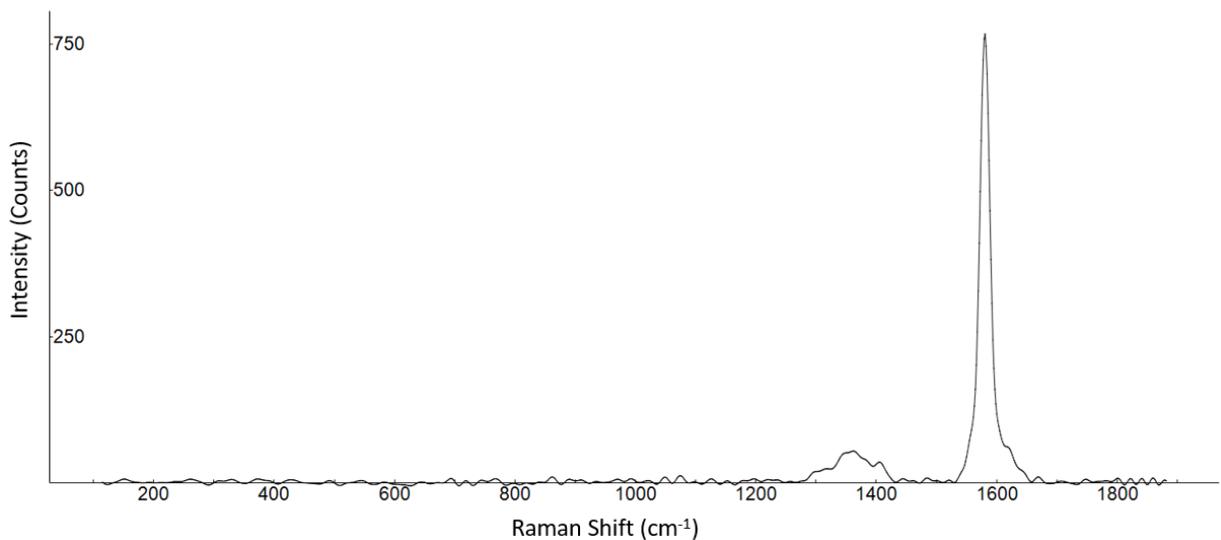


Figura 46-Particolato Rebaudengo: spettro Raman del carbonio grafite

4.2.1.2 Nitrati

Un'altra classe di composti rinvenuti è il nitrato che si configura come un importante prodotto secondario derivante dalla conversione di NO_2 e NO in acido nitrico; quest'ultimo, poi, viene neutralizzato da parte dell'ammoniaca presente in atmosfera formando il nitrato di ammonio NH_4NO_3 . I nitrati costituiscono la componente principale del particolato secondario inorganico, soprattutto nei mesi invernali, e anche un fattore chiave per i problemi di visibilità.

Uno studio condotto da X. Wang et al. ha analizzato tramite tecnica spettroscopica Raman vari tipi di diesel usati come carburanti per le autovetture, mostrando la presenza di tale composto. In particolare, è stato osservato che la riduzione simultanea di fuliggine- NO_x e della concentrazione di massa totale di particolato- NO_x può essere ottenuta dalla combinazione di aggiunta di n-pentanololo e ricircolo dei gas di scarico (EGR).

Dall'analisi spettroscopica del particolato raccolto presso la stazione di Rebaudengo è stato individuato, in particolare, il nitrato di sodio (NaNO_3). In Fig.47 è rappresentato lo spettro Raman di tale composto caratterizzato da picchi posizionati a 185, 726, 1067 e 1385 cm^{-1} .

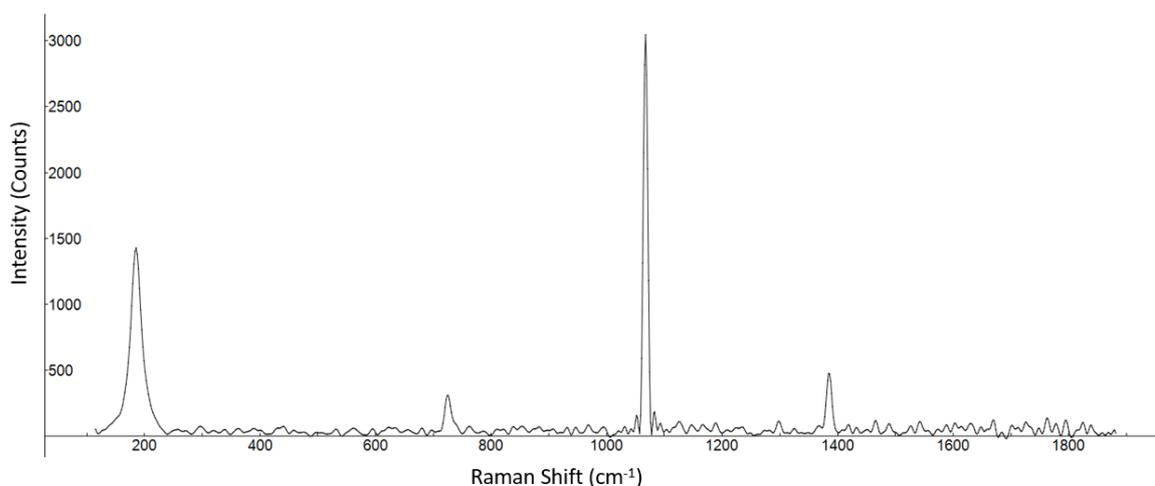


Figura 47- Particolato Rebaudengo: spettro Raman del nitrato di sodio

La presenza di sodio potrebbe essere riconducibile allo spargimento di sale sul manto stradale o ad un fenomeno di accumulo del sodio dovuto a processi risospensione. L'assenza di piogge, inoltre, potrebbe favorire l'accumulo di Na.

4.2.1.3 Composti del Silicio

Altri composti costituenti il particolato sono quelli relativi al silicio. La sorgente geogenica del silicio è costituita dall'erosione della crosta terrestre. Tra le sorgenti antropiche, invece, sono annoverate le polveri di asfalto e nel road dust. In particolare, la parte inerte dei conglomerati bituminosi è costituita da rocce in forma granulare costituite da allumino-silicati. Anche le analisi SEM effettuate sulle polveri di asfalto rilevano la presenza della componente elementare del silicio.

Il progetto sulla composizione del PM₁₀ nella città di Mantova effettuato da ARPA Lombardia mostra le concentrazioni di silicio misurate in 14 centraline di monitoraggio di qualità dell'aria nei mesi primaverili ed estivi del 2018 (Fig.48).

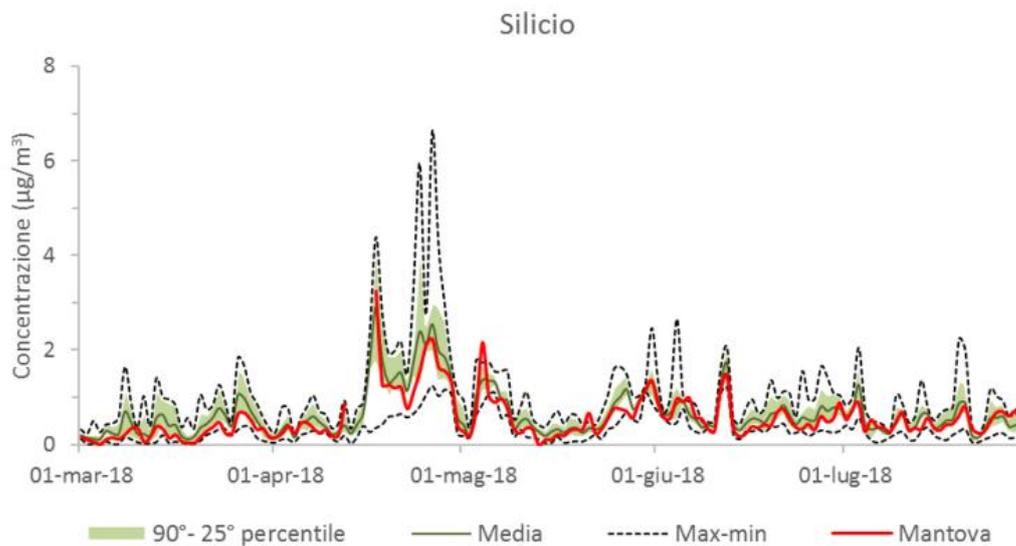


Figura 48- Concentrazioni di silicio misurate in 14 centraline di monitoraggio di qualità dell'aria nei mesi primaverili ed estivi del 2018

I composti del silicio trovati nel particolato campionato a Rebaudengo sono presenti sottoforma di SiO_2 idrata (crysopal), quarzo, silicio elementare, silicato e ciorite, come mostrato in Fig.49, Fig.50, Fig.51, Fig.52, Fig.53. Per ogni spettro Raman sono riportate le posizioni dei relativi picchi caratteristici (Tab.25).

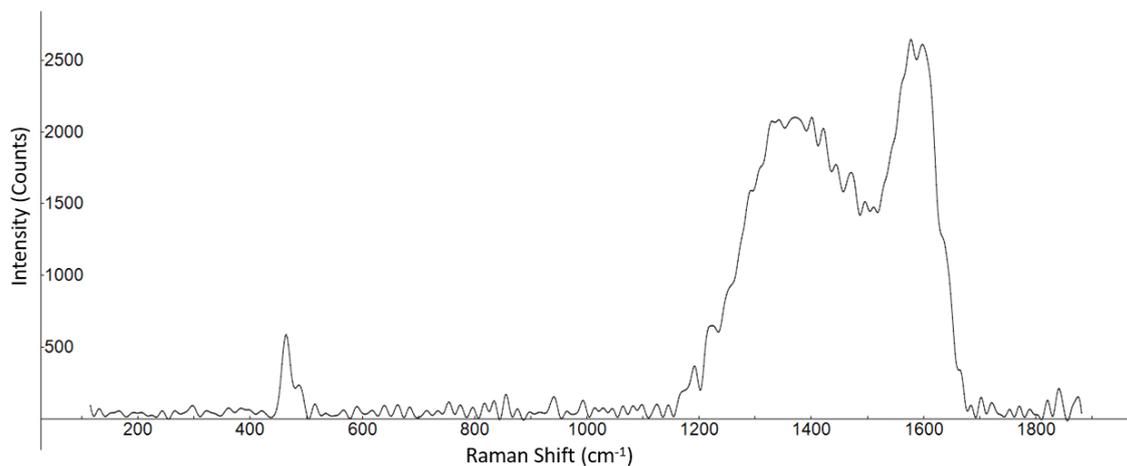


Figura 49- Particolato Rebaudengo: spettro di crysopal $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

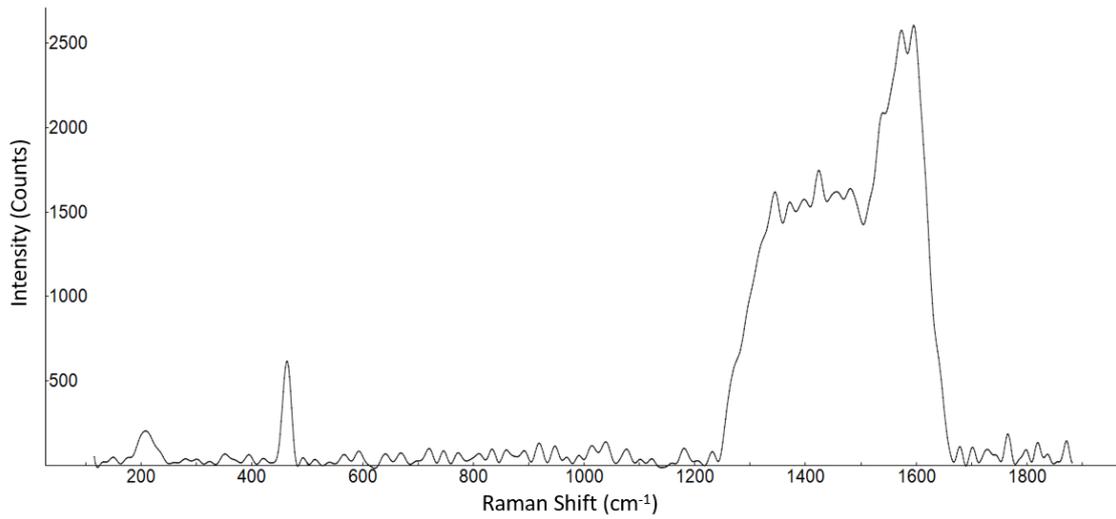


Figura 50- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di quarzo SiO_2

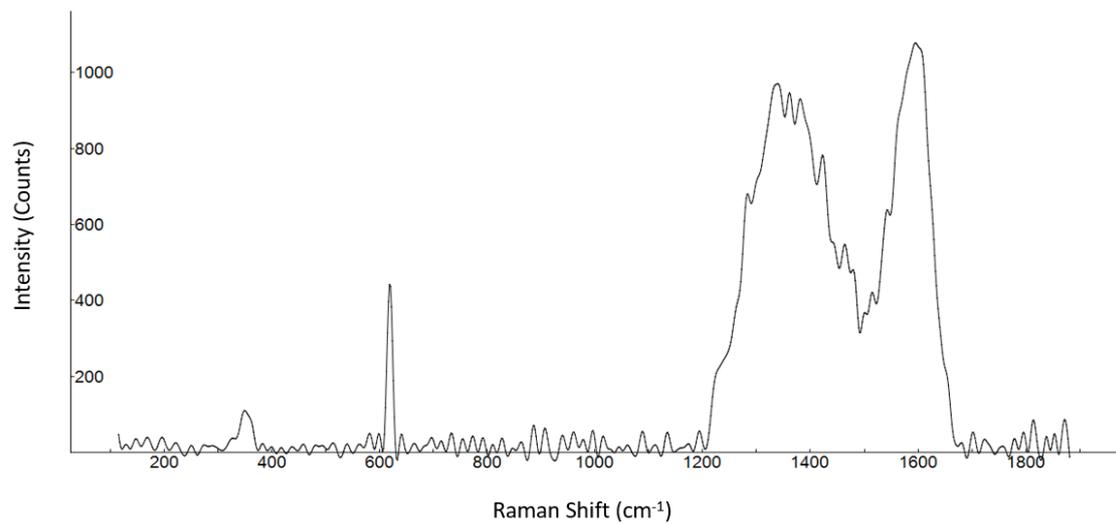


Figura 51- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di Silicato di calcio $\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$

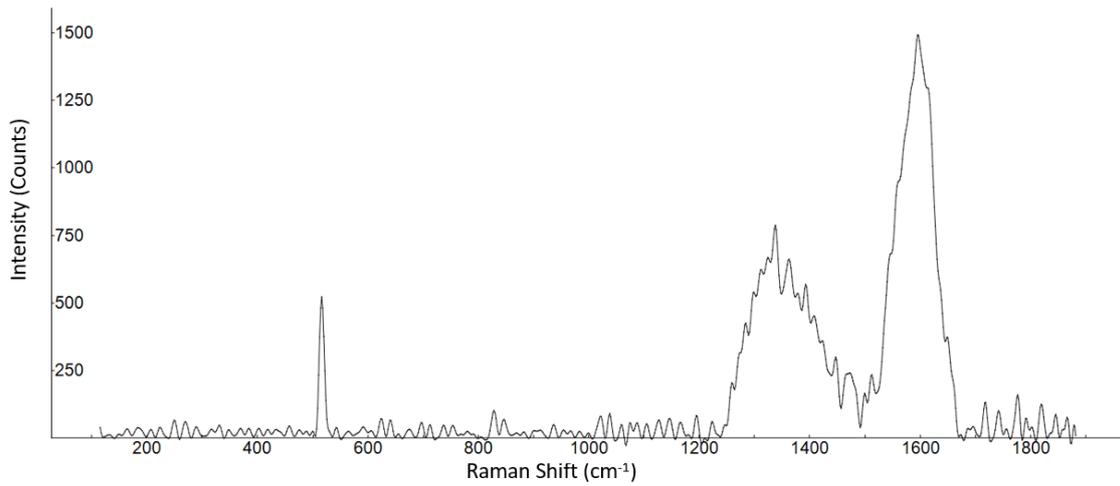


Figura 52- Particolato Rebaudengo: spettro elementare di silicio Si

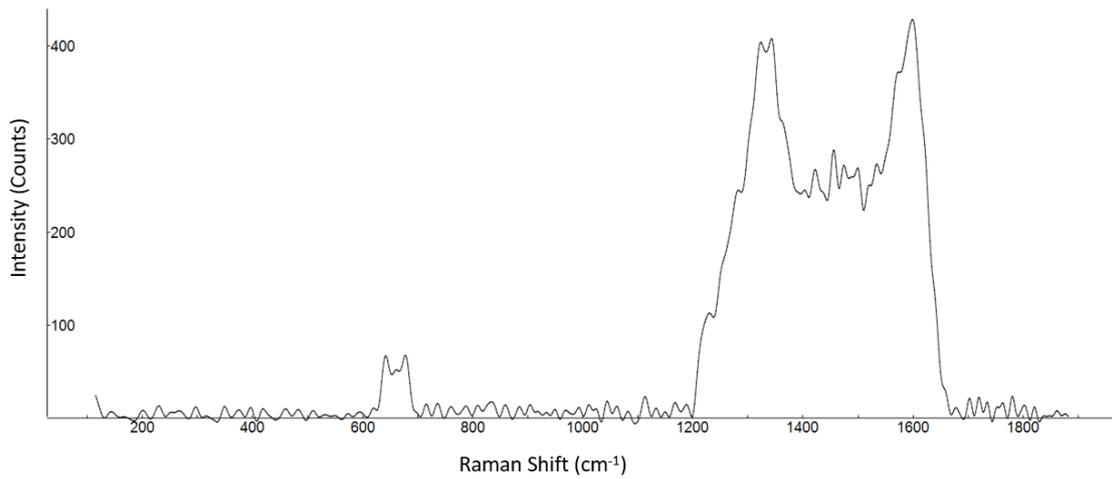


Figura 53- Particolato Rebaudengo: spettro elementare di ciaroite

Tabella 25-Posizione dei picchi dei composti del silicio

Composti del silicio	Peaks (cm ⁻¹)
Crysopal	466
Quarzo	204,463
Silicato di calcio	349,612
Silicio elementare	515
Ciaroite	643,676

4.2.1.4 Ossidi

Gli ossidi di ferro si configurano come ulteriori composti costituenti il particolato aerodisperso. Sono stati ottenuti spettri Raman di ematite (Fe_2O_3) con picchi 298, 398 cm^{-1} e magnetite (Fe_3O_4) con picco 666 cm^{-1} .

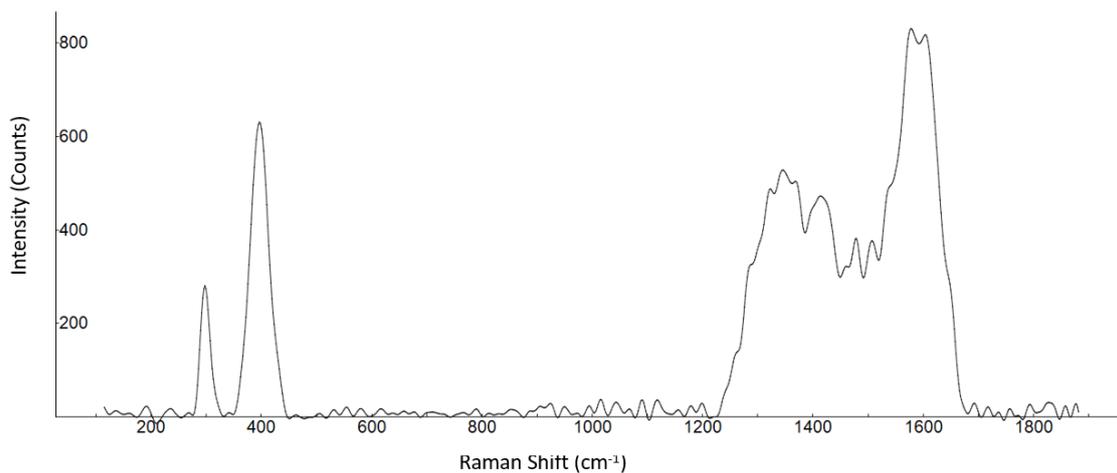


Figura 54- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di ematite Fe_2O_3

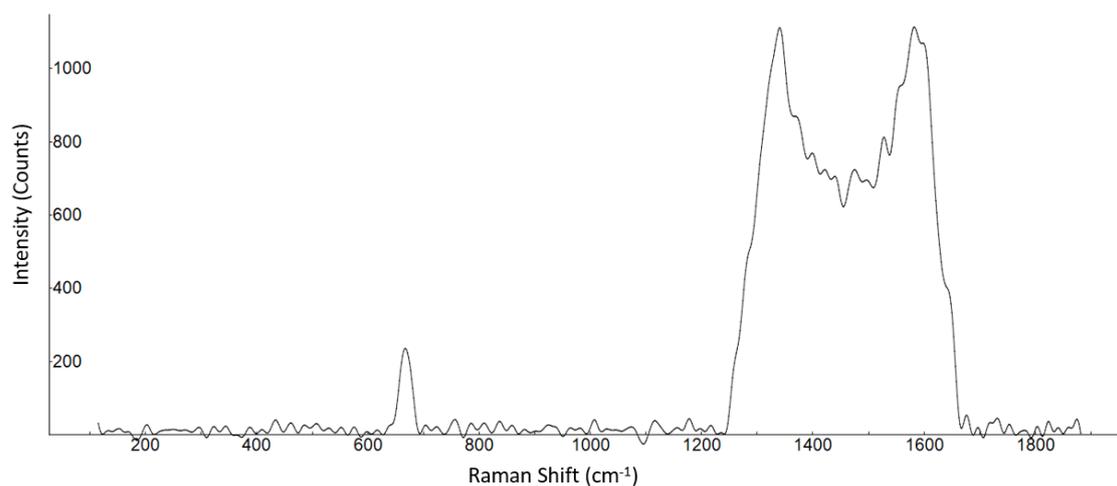


Figura 55- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di magnetite Fe_3O_4

La presenza di particelle di magnetite e di ematite nel PM urbano è stata segnalata in diversi studi ed è correlata alle emissioni delle automobili, all'usura del motore e all'usura del sistema frenante. (P. Peikertová et al., 2010).

Ossidi di ferro con dimensioni di 0,3-0,6 μm sono stati rilevati anche nel road dust raccolto nelle aree di Bristol e Newcastle (Regno Unito) sottoforma di wüstite (FeO), magnetite, ematite e maghemite. (P. Sanderson et al., 2016).

In generale, le diverse forme di ferro nel PM sono prodotte da molteplici sorgenti geogeniche ed antropogeniche. Queste ultime sono riconducibili alla combustione e all'abrasione negli ambienti urbani. I prodotti di usura dei sistemi frenanti (rivestimenti o pastiglie e rotori) si configurano come la principale fonte di emissioni di particelle dovute all'abrasione. I prodotti di abrasione derivanti dall'usura del motore vengono emessi anche nello scarico; essi risultano difficili da separare dai prodotti della combustione. La conoscenza diretta delle forme chimiche del ferro presente all'interno del particolato generate dalle sorgenti di emissione prima dell'alterazione dovuta ai processi ambientali deriva principalmente da studi di laboratorio mirati all'analisi sui prodotti della combustione del motore e sui materiali di abrasione (A. Pattammattel et al., 2021).

Uno studio di caratterizzazione del particolato nella regione dell'Antartico tramite spettrometria Raman individua il suolo di tipo vulcanico come sorgente geogenica delle particelle di ossido di ferro (C. M. Montes et al., 2021).

Tra gli ossidi trovati nell'analisi del PM è presente l'ossido di titanio, detto rutilo (Fig.56) con picchi posizionati a 234, 442, 607 cm^{-1} . Il biossido di titanio è una delle materie prime più utilizzate per la produzione di pitture e vernici, comprese quelle relative alle automobili. Diversi studi mostrano la tossicità di tale composto se inalato (P. Baveye e M. Laba, 2007). Lo studio di caratterizzazione del PM_{10} della città di Mantova condotto da ARPA Lombardia considera il biossido di titanio come un composto di origine crostale, la cui sorgente è relativa all'erosione della crosta terrestre. Nel caso del PM di Rebaudengo tale sorgente geogenica risulterebbe marginale.

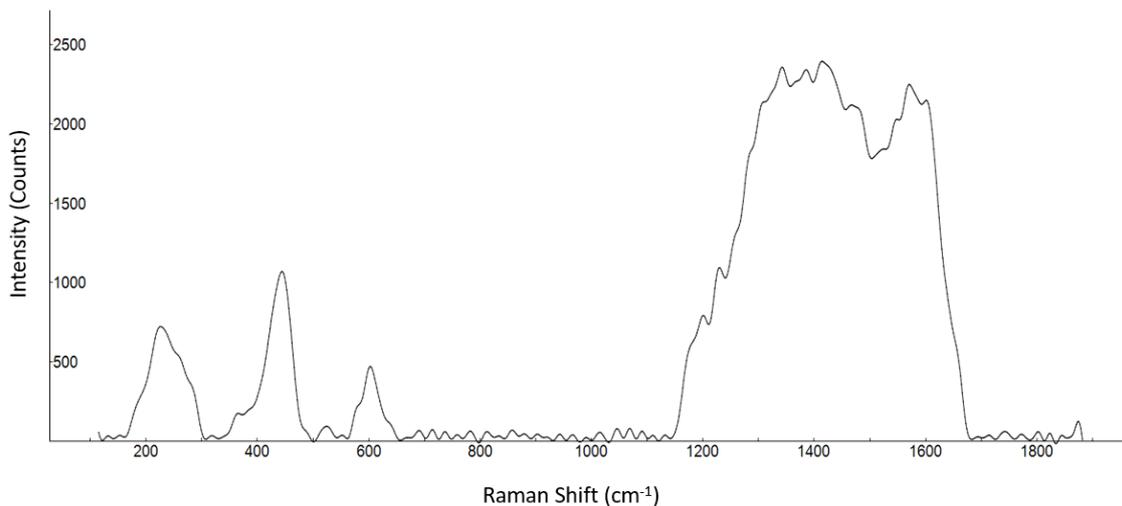


Figura 56- Particolato Rebaudengo: spettro Raman biossido di titanio

4.2.1.5 Carbonati

Il carbonato risulta presente all'interno del particolato aerodisperso. La sua origine geogenica è provocata dall'erosione della crosta terrestre. Le sue sorgenti antropiche consistono nell'abrasione e nella combustione. In particolare, l'erosione è relativa al manto stradale; la parte inerte dei conglomerati bituminosi, infatti, può contenere grani carbonatici. La combustione delle biomasse provoca la formazione di carbonato di calcio (CaCO_3), come evidenziato dalle analisi Raman delle ceneri di biomassa.

La presenza di metalli pesanti, quali il piombo, può comportare la formazione di carbonati di origine secondaria. Il piombo, infatti, presente nel PM a seguito dell'emissione derivante da processi industriali o da residui di combustione di carburante, può legarsi al carbonato dando origine alla cerussite (carbonato di piombo). Lo spettro Raman ottenuto dall'analisi sul particolato campionato presso Rebaudengo è rappresentato in Fig.57 e presenta picchi caratteristici posizionati a 1054, 1378 cm^{-1} .

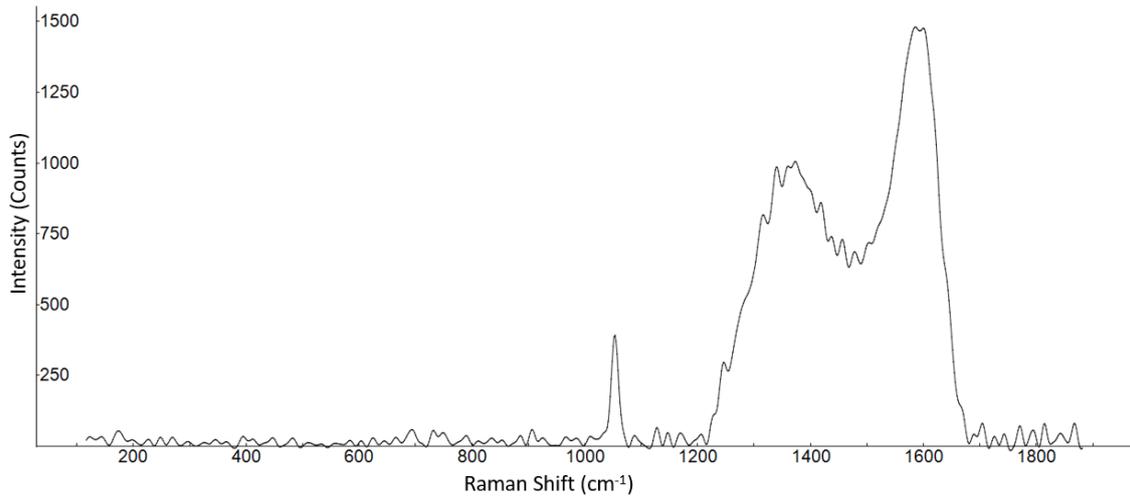


Figura 57- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di carbonato/cerussite $PbCO_3$

4.2.1.6 Fosfato

Anche i fosfati possono essere presenti nel particolato. Il fosforo, infatti, viene emesso da sorgenti naturali; è il caso di processi di eutrofizzazione di laghi, ad esempio, che ne comportano l'emissione. Nel caso specifico del particolato di Rebaudengo, i fosfati possono essere derivanti dalla combustione di biomassa. Lo spettro del fosfato risulta caratterizzato dalla presenza di due picchi posizionati a 467 e 1012 cm^{-1} .

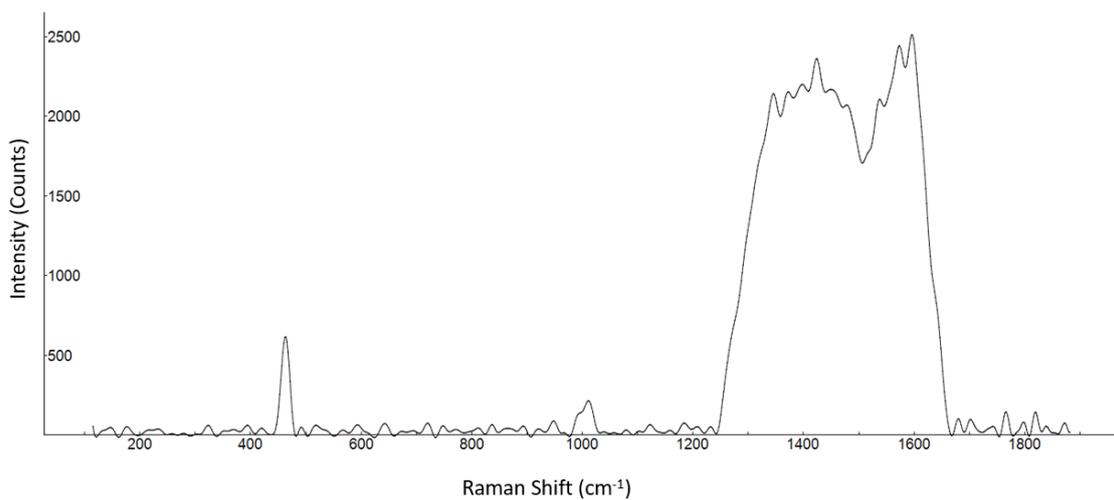


Figura 58- Particolato Rebaudengo: spettro Raman del fosfato

4.2.1.7 Cloruri

All'interno del particolato è riscontrata la presenza di cloruri, la cui sorgente antropica è costituita dalle emissioni da inceneritori di rifiuti. Essi sono prodotti, ad esempio, dalla combustione della plastica. I cloruri sono anche provenienti dall'acido cloridrico emesso a seguito della combustione di carbone.

Il composto clorurato individuato nel particolato di Rebaudengo è la mendipite ed è di tipo secondario. Lo spettro in Fig.59 con picco caratteristico posizionato a 141 cm^{-1} .

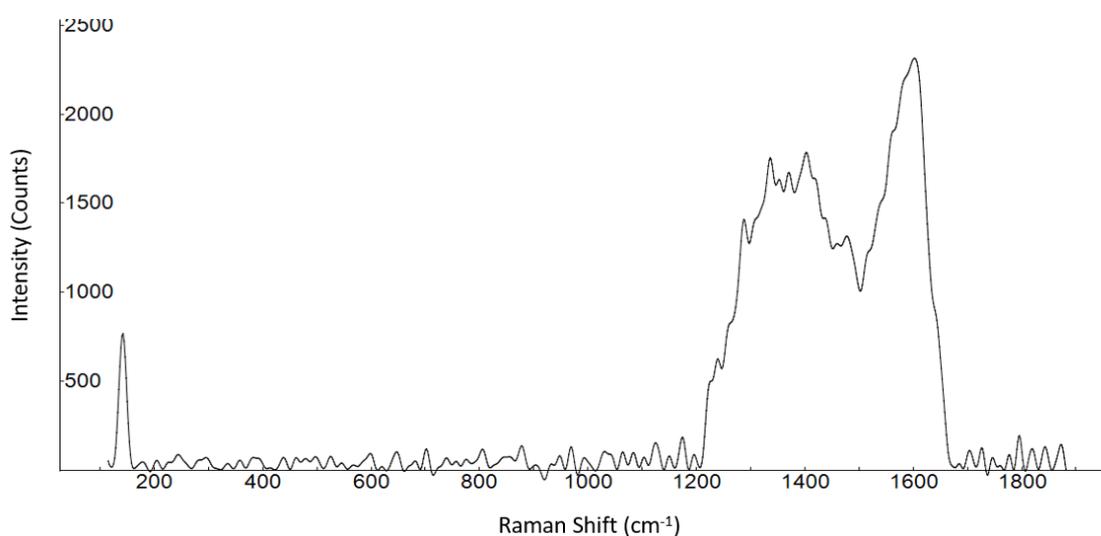


Figura 59- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di mendipite $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$

4.2.1.8 Composti non identificati

All'interno del particolato campionato sono stati ottenuti spettri Raman relativi a composti non identificati. Tuttavia, tali spettri potrebbero essere rappresentativi di composti aromatici.

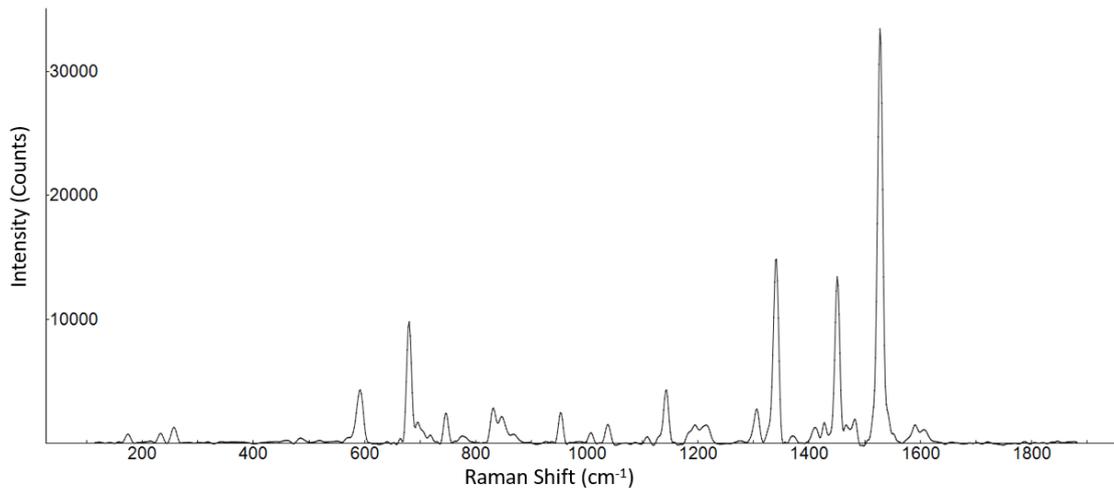


Figura 60- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di un composto non identificato

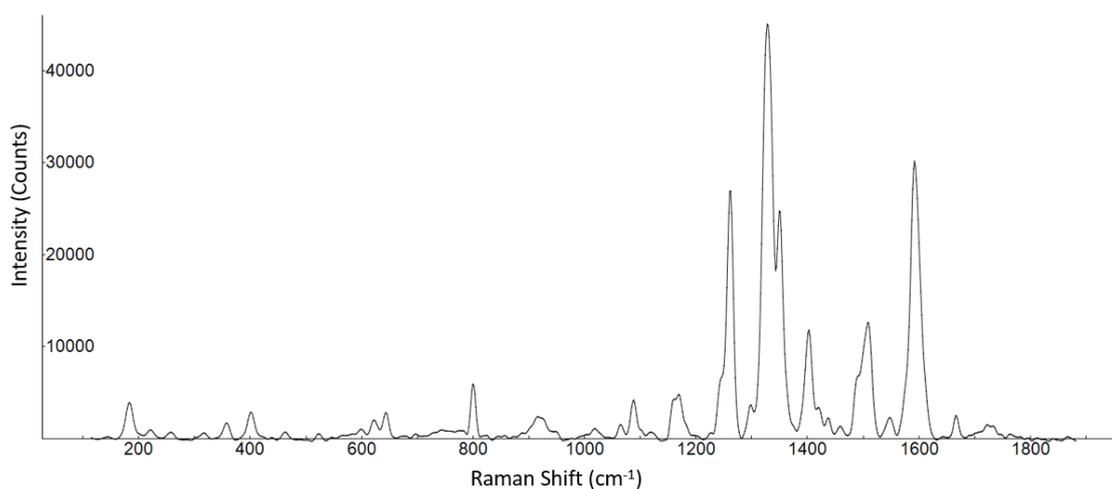


Figura 61- Particolato Rebaudengo: spettro Raman di un composto non identificato

In uno studio condotto da Y.Fleger et al. sono stati analizzati composti aromatici su nanocluster di argento tramite SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Gli spettri Raman ottenuti utilizzando un fascio laser di 532 nm, seppur presentino posizioni dei picchi differenti da quelli ottenuti in Fig.60 e in Fig.61, potrebbero condurre alla presenza di composti di natura aromatica.

In Fig.62 è mostrato lo spettro del benzofenone.

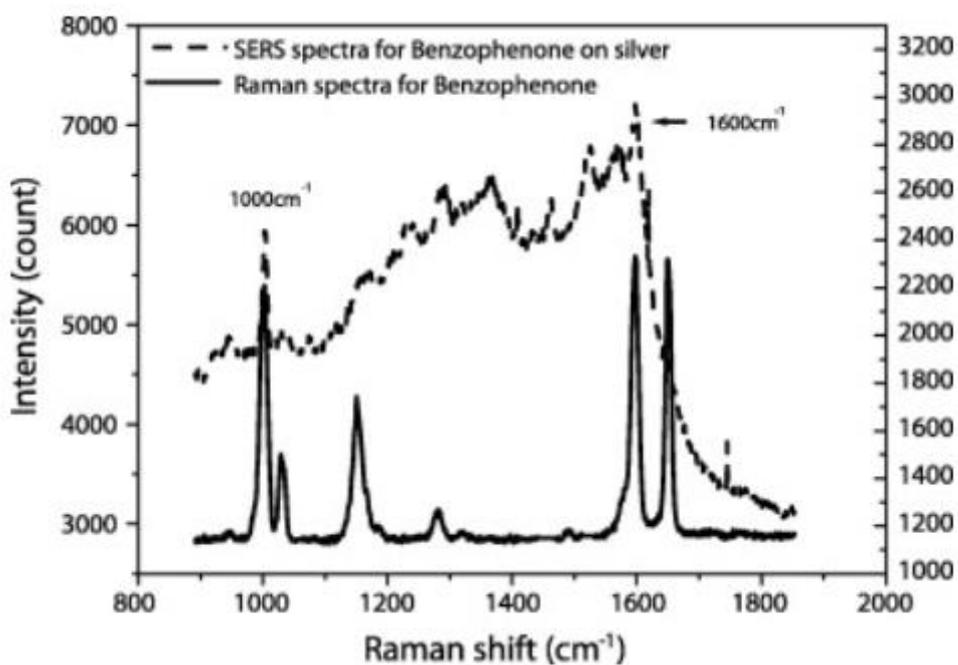


Figura 62- Spettro Raman del benzofenone

4.2.2 Risultati dell'analisi SEM sul particolato di Rebaudengo

La caratterizzazione del particolato l'analisi spettroscopica Raman è stata affiancata dalla microscopia elettronica a scansione. L'analisi SEM ha permesso di effettuare un riscontro tra i composti costituenti il particolato ottenuti con la tecnica Raman e le componenti elementari all'interno dello stesso.

L'immagine di una porzione rappresentativa del campione di particolato di Rebaudengo è mostrata in Fig.63. Su tale porzione sono state selezionate 5 particelle rappresentative e su di esse sono state effettuate le analisi SEM.

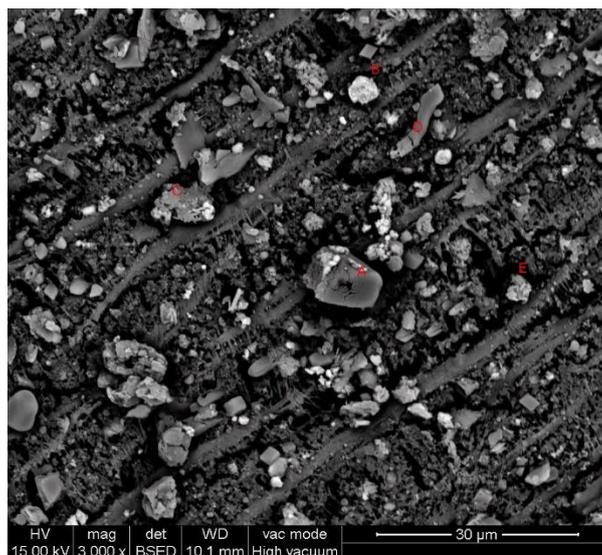


Figura 63- Immagine al SEM di una porzione rappresentativa del campione di particolato di Rebaudengo

L'analisi SEM ha restituito la composizione elementare delle particelle di particolato selezionate. Di seguito sono mostrate le componenti elementari relative ad alcune delle particelle analizzate. Dall'osservazione dello spettro in Fig.64 si può notare la presenza di ferro e ossigeno, in analogia con gli ossidi di ferro ritrovati nel PM e nelle polveri dei freni.

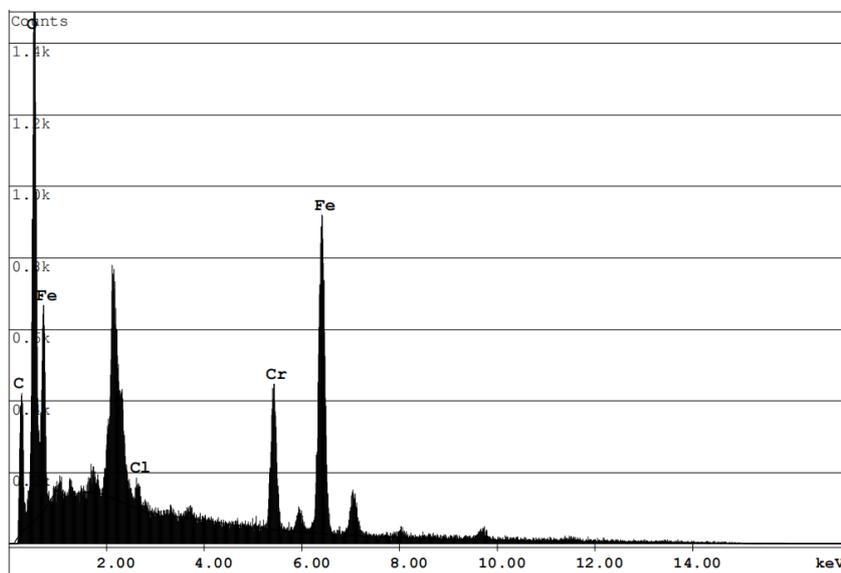


Figura 64-Composizione elementare di una particella di particolato di Rebaudengo

In Fig.65 prevalgono elementi quali il silicio, tipico delle polveri di asfalto e del road dust, e del carbonio, ossia il componente predominante riscontrato nelle analisi Raman.

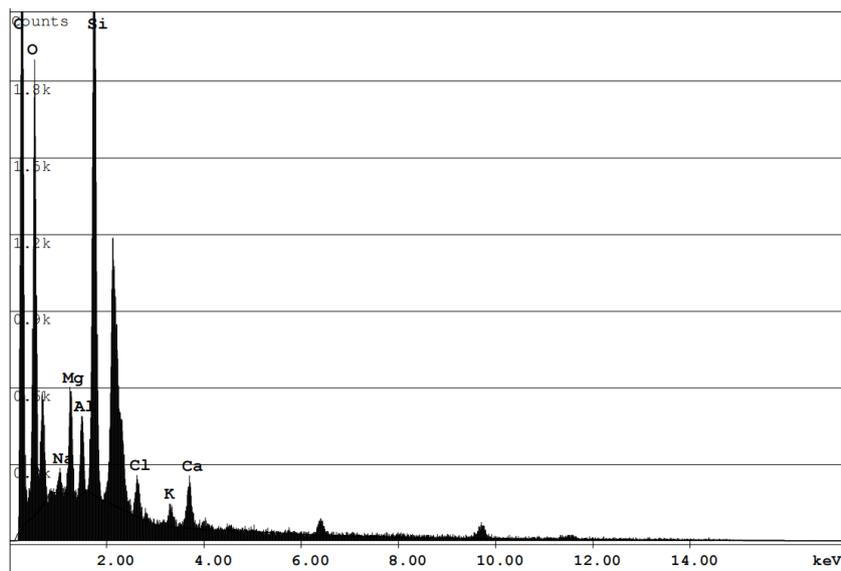


Figura 65-Composizione elementare di una particella di particolato di Rebaudengo

In Fig.66 si nota la presenza di sodio all'interno del particolato, anch'esso rinvenuto dalla analisi Raman.

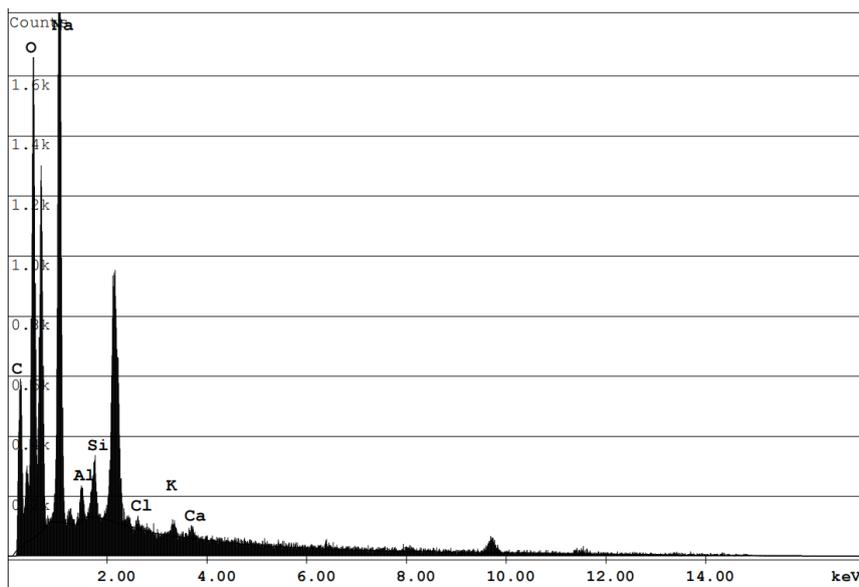


Figure 66-Composizione elementare di una particella di particolato di Rebaudengo

4.2.3 Risultati dell'analisi Raman del particolato di Oulx

L'analisi Raman sul campione di particolato raccolto presso la stazione di Oulx ha permesso l'identificazione di una grande quantità di carbonio e di classi di composti, quali nitrati, composti del silicio, ossidi di ferro e titanio, carbonati, solfuri e fosfati.

L'analisi Raman del particolato raccolto presso Oulx è consistita nell'effettuazione di misure su 94 particelle distinte, opportunamente messe a fuoco tramite il sistema ottico dello spettroscopio utilizzato. Le percentuali dei composti chimici identificati sono riportate in Tab.26.

Tabella 26-Percentuali di composti presenti in 94 particelle di particolato analizzate

Composto	Percentuale presente
Carbonio	74.4
Nitrati (nitrato di sodio)	9.6
Composti del silicio (quarzo, silicati)	3.2
Ossidi di ferro	2.1
Ossido di titanio	1.1
Carbonati	6.38
Solfuri	1.1
Fosfati	2.1

In particolare, il 74.4% del carbonio amorfo si configura come il valore relativo al numero di spettri relativi al solo carbonio amorfo. Nella quasi totalità dei restanti spettri Raman risultano presenti i picchi del carbonio amorfo con l'aggiunta di picchi relativi ad altri composti chimici. Ciò indica la presenza di un sottile strato di carbonio su quasi tutte le particelle analizzate.

La percentuale di carbonio del PM raccolto ad Oulx risulta maggiore di oltre dieci punti percentuali rispetto a quella riscontrata nel particolato di Rebaudengo, a scapito dei nitrati e dei composti del silicio, i quali risultano pressoché dimezzati. Si può anche notare la presenza di una maggiore quantità di carbonati, derivanti dalla combustione di biomassa maggiormente impiegata nel riscaldamento residenziale in contesto montano.

In linea generale, è stata rilevata la presenza degli stessi composti di Rebaudengo ad eccezione dei cloruri. Sono poi stati identificati composti aggiuntivi, quali i composti dello zolfo.

Le percentuali ottenute si configurano come il risultato di un'analisi di tipo semi-quantitativo. L'analisi Raman effettuata su un maggior numero di particelle renderebbe, infatti, le informazioni quantitative dei composti rivenuti di maggiore rilevanza statistica.

Nei Capitoli successivi sono mostrati i risultati ottenute dalle analisi Raman e SEM.

4.2.3.1 Composti dello zolfo

I composti dello zolfo possono trovarsi all'interno del PM sotto forma di ossidi (SO_x), dovuti alla combustione di carbone e petrolio; sono provenienti da processi industriali e, in minor quantità, dal traffico veicolare (soprattutto diesel). Lo zolfo può essere anche un costituente secondario del particolato. Ne è un esempio il solfuro di ferro, detto anche pirrotite.

In Fig.67, Fig.68 sono mostrati gli spettri Raman della pirrotite (FeS) e del gypsum ($CaSO_4$), ossia un composto dello zolfo di tipo secondario.

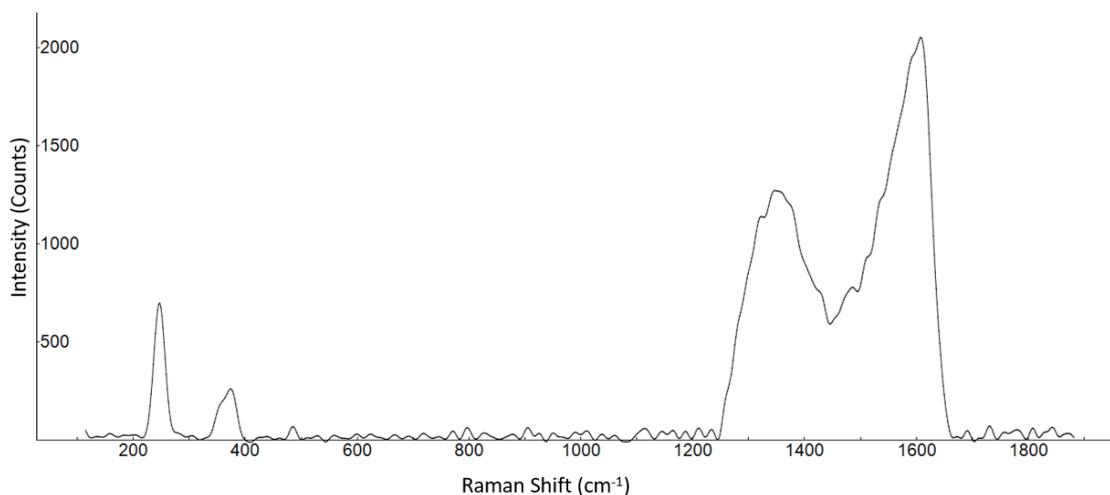


Figura 67-Particolato di Oulx: spettro Raman della pirrotite

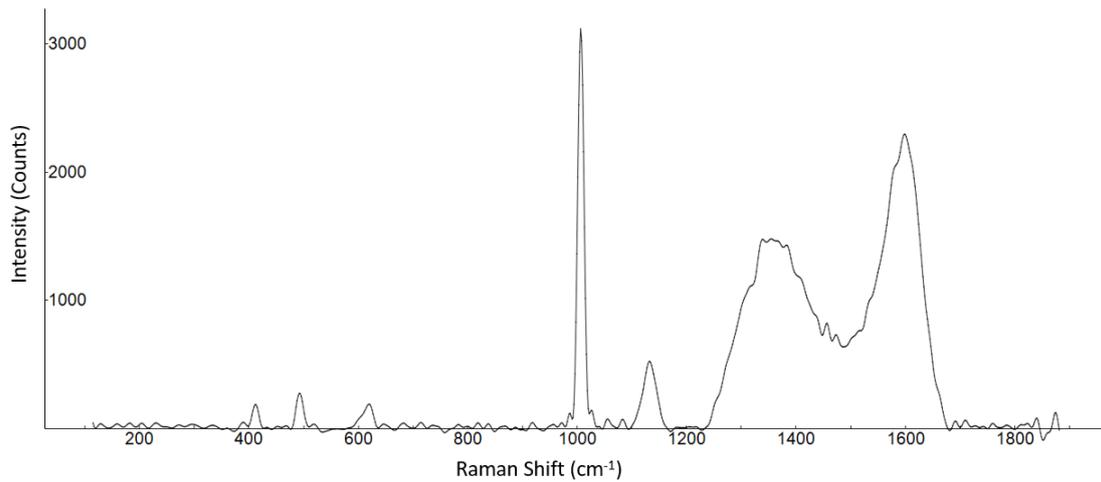


Figura 68- Particolato di Oulx: spettro Raman del gypsum

4.2.4 Risultati delle analisi SEM del particolato di Oulx

Anche nella caratterizzazione del particolato di Oulx è stata impiegata la microscopia elettronica a scansione. L'analisi SEM ha permesso di effettuare un riscontro tra i composti costituenti il particolato ottenuti con la tecnica Raman e le componenti elementari all'interno dello stesso.

L'immagine di una porzione rappresentativa del campione di particolato è mostrato in Fig.69. Su tale porzione sono state selezionate 5 particelle e su di esse sono state effettuate le analisi SEM.

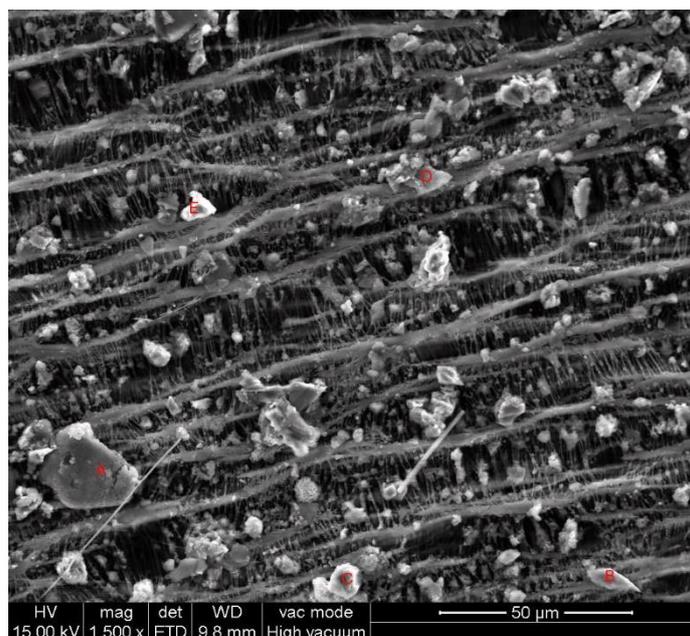


Figura 69-Immagine al SEM di una porzione rappresentativa di un campione di particolato di Oulx

La composizione elementare ottenuta dalle analisi SEM è costituita da silicio, il quale è stato identificato anche nelle analisi Raman sotto forma di quarzo e silicati; un riscontro con le analisi Raman si ha anche per gli elementi di carbonio, sodio, calcio, ferro e azoto. Le componenti elementari aggiuntive rispetto a quelle rinvenute dalle analisi SEM sono l'alluminio e il magnesio, probabilmente derivanti da suolo e vegetazione.

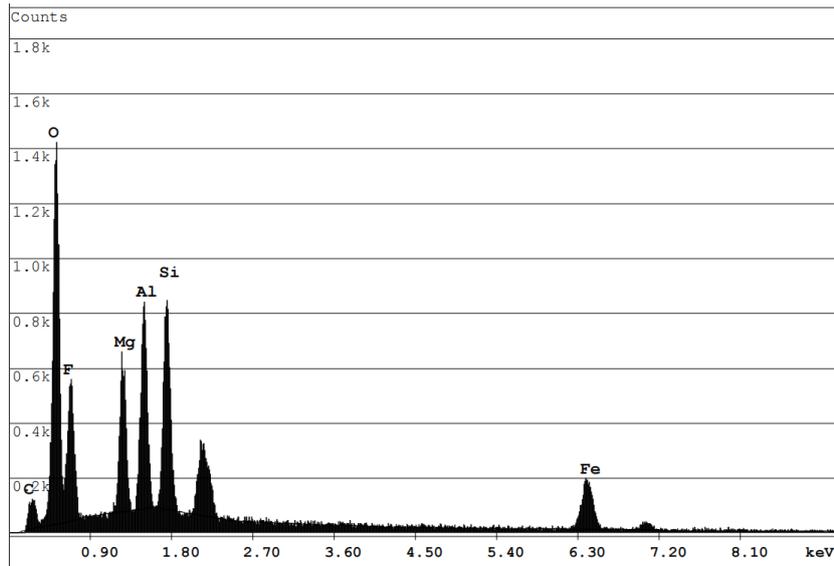


Figura 70-Componenti elementari di una particella di particolato di Oulx

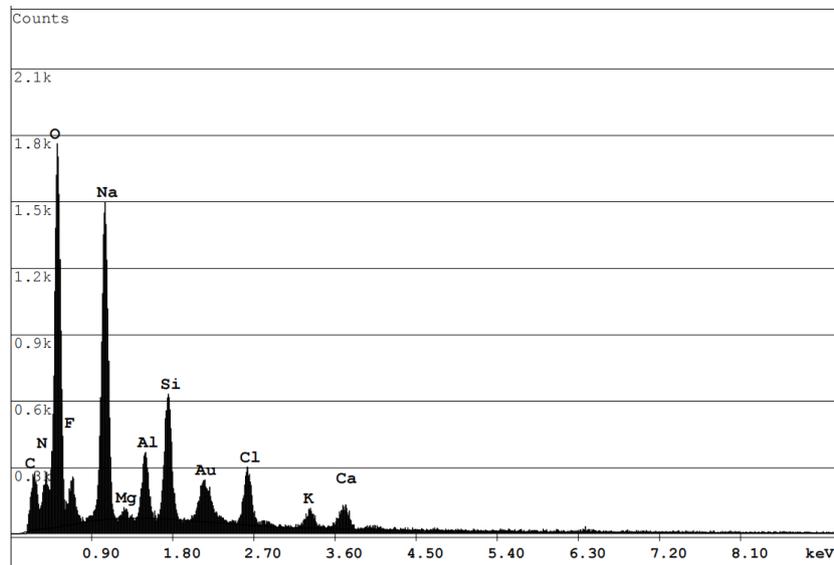


Figure 71- Componenti elementari di una particella di particolato di Oulx

5. Conclusioni

Si è osservato che l'analisi mediante spettroscopia Raman si configura come una valida tecnica innovativa nella caratterizzazione composizionale del particolato atmosferico. Inoltre, l'utilizzo del SEM a supporto dell'analisi Raman si è dimostrato fondamentale per confermare la composizione elementare e ottenere informazioni aggiuntive sui risultati rilevati.

Tra i numerosi vantaggi che l'utilizzo della spettroscopia Raman offre e che sono stati individuati nel presente lavoro di tesi, si segnalano:

- la mancata distruttività del campione oggetto di analisi e, quindi, la possibilità di poter eseguire ulteriori misurazioni sul campione stesso a distanza di tempo;
- l'identificazione di classi di composti organici e inorganici e quindi la possibilità di ottenere un'informazione più completa rispetto alla semplice analisi elementare;
- l'individuazione di alcune specie chimiche e mineralogiche in maniera univoca.

Tuttavia, l'ottenimento di spettri significativi che possano fornire informazioni accurate è subordinato all'esperienza dell'operatore che deve provvedere ad una corretta impostazione dei parametri di misura (scelta della lunghezza d'onda del laser, del tempo di esposizione, della potenza del laser, del tipo di confocalità utilizzato e del numero di accumulazioni) e ad un adeguato post-processing al fine di ridurre l'SNR e identificare i vari picchi presenti nel segnale.

La scelta di costruire una "banca dati" procedendo all'analisi di campioni di sorgenti pure di particolato di origine nota, tramite le stesse tecniche sopra citate, è risultata strategica: gran parte dei composti rilevati all'interno delle sorgenti pure sono stati riscontrati del particolato di Torino Rebaudengo e Oulx. Inoltre, il confronto di quest'ultimi con gli spettri della banca dati ha permesso una più semplice identificazione delle sorgenti che li hanno generati.

Anche la scelta delle due stazioni, di Torino Rebaudengo ed Oulx, è stata volutamente effettuata al fine di monitorare la qualità dell'aria e permettere il confronto della tipologia di particolato presente rispettivamente in un contesto fortemente urbanizzato e in un contesto montano e quindi meno urbanizzato.

L'individuazione di un'elevata quantità di carbonio in entrambi i campioni e la diversa posizione (shift) e intensità dei picchi ad esso associati ha permesso di effettuare considerazioni sul suo grado di cristallinità. Inoltre, l'identificazione di classi di composti chimici, quali ossidi di ferro e

titanio, composti del silicio, nitrati, fosfati, composti dello zolfo e carbonati, può essere ulteriormente validata: ossia, l'analisi di un maggior numero di particelle di PM potrebbe confermare l'ulteriore presenza di tali composti e permetterne l'individuazione di altri.

In conclusione, risulta evidente che l'analisi Raman può configurarsi anche come un'ottima tecnica di analisi quantitativa delle componenti chimiche costituenti il PM, previa misurazione di un numero rappresentativo di particelle.

Appendice A

Nelle Fig.72 e 73 sono mostrati rispettivamente gli spettri FT-IR del PC (polycarbonato) e PTFE (teflon). L'ulteriore analisi tramite spettroscopia FT-IR in trasmissione di particelle di PM su filtri in PC potrebbe risultare più difficoltosa rispetto all'analisi su particelle di PM raccolte su membrane filtranti in PTFE: lo spettro FT-IR del PC, infatti, presenta un maggior numero di picchi rispetto a quelli del PTFE e, conseguentemente, una maggiore difficoltà di rimozione di questi ultimi dagli spettri FT-IR delle particelle di particolato.

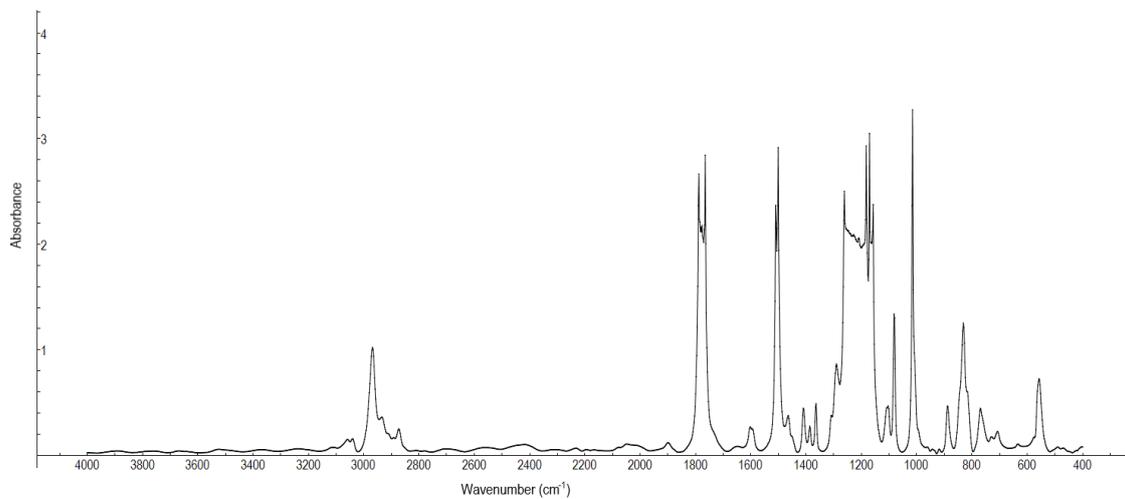


Figura 72- Spettro FT-IR del PC

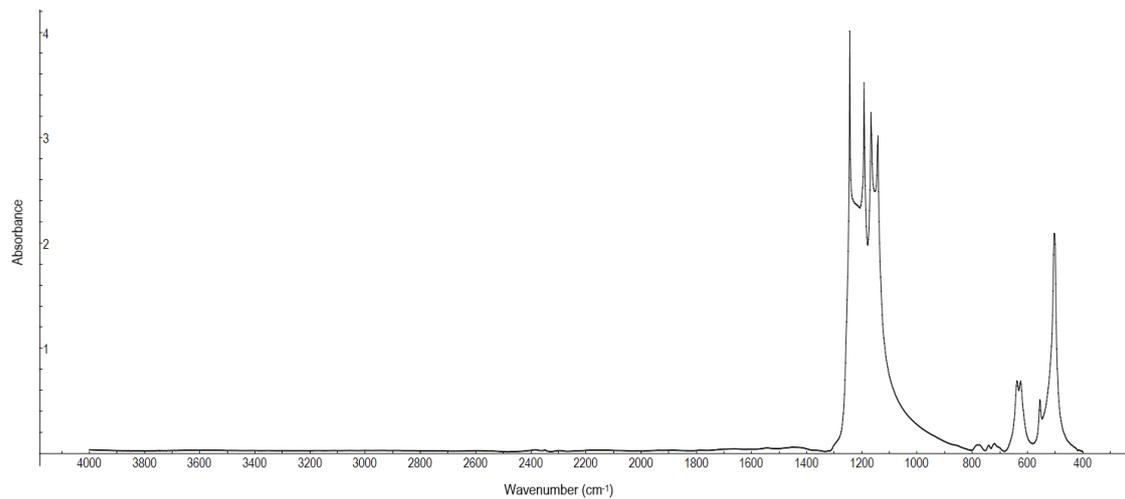


Figura 73- Spettro FT-IR del PTFE

Bibliografia

- A. Ul-Hamid. (2018). A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy.
- ARPA Lombardia. (2017). PROGETTO COMPOSIZIONE PM10 CITTÀ DI MANTOVA- Relazione finale.
- Arpa Veneto. 2007. Studio pilota sulla caratterizzazione del PM10 in provincia di Venezia.
- A. Lindgren. (1996). Asphalt Wear and Pollution Transport.
- A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso and J. M. D. TASC. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials.
- A. Sadezky, H. Muckenhuber,, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information.
- A. Sinha, G. Ischia, C. Menapace and S. Gialanella. (2020). Experimental Characterization Protocols for Wear Products from Disc Brake Materials.
- A. Pattammattel, V. J. Leppert, P. Aronstein, M. Robinson, A. Mousavi, C. Sioutas, H. J. Forman, P. A. O'Day. (2021). Iron speciation in particulate matter (PM2.5) from urban Los Angeles using spectro-microscopy methods.
- C. Menapace, A. Mancini, M. Federici, G. Straffelini, S. Gialanella. (2019). Characterization of airborne wear debris produced by brake pads pressed against HVOF-coated discs.
- CEN. (1998). Air Quality. Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.
- César Marina-Montes, Luis V. Pérez-Arribas, Jesús Anzano, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo, Julene Aramendia, Leticia Gómez-Nubla, Alberto de Diego, Juan Manuel Madariaga, Jorge O. Cáceres. (2021). Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy.
- Decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa."
- Direttiva 2008/50/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.

- D. Gardiner, P. R. Graves. (1989). Practical Raman Spectroscopy.
- F. Laden, L.M. Neas, D.W. Dockery, J. Schwartz. (2000). Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environ. Health Perspect.*, 108:941-947.
- F. Goodarzi, F.E. Huggins, Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fly ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada, *Journal of Environmental Monitoring*, (2001), 3: 1-6.
- G. Vaccaro. (2012). Structural Modification Processes in Bulk and Nano-sized Amorphous SiO₂ Systems.
- H.R. Anderson, S.A. Bremner, R.W. Atkinson, R.M. Harrison, S. Walters. (2001). Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom: associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate.
- IARC. (2010). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. VOLUME 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.
- I. Allegrini, F. De Santis, V. Di Paolo, A. Febo, C. Perrino, M. Pozzantini. (1987). Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere, *Science of the Total Environment* 67:1-16.
- J. Zhou, K. Ito, R. Lall, M. Lippmann, G. Thurston. (2011). Time-series analysis of mortality effects of fine particulate matter components in Detroit and Seattle, *Environ. Health Perspect.*
- J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press.
- J. Hlavay, K. Polyák and M. Weisz. (2001). Monitoring of the natural environment by chemical speciation of elements in aerosol and sediment samples, *Journal of Environmental Monitoring*. 3:74-80.
- K. T. Whitby. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols.
- Lagzi et al. (2013). 'Atmospheric Chemistry'.
- L. S. Severo, J. B. Rodrigues, D. A. Campanelli, V. M. Pereira, J. W. Menezes, E. W. de Menezes, C. Valsecchi, M. A. Z. Vasconcellos, L. E.G. Armas. (2021). Synthesis and Raman characterization of wood sawdust ash, and wood sawdust ash-derived graphene.

- L. L. Halle, A. Palmqvist, K. Kampmann, F. R. Khan. (2019). Ecotoxicology of micronized tire rubber: Past, present and future considerations.
- Lynn M. Hildemann, Wolfgang F. Rogge, Glen R. Cass, Monica A. Mazurek and Bernd R. T. Simoneit. (1996). Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles.
- M. Peña Gomar, H. Sobral, H. Servín Campuzano and M. González Avilés. (2021). Optical Characterization of Biomass Soot Samples.
- NIOSH. (2000). Control of Air Contaminants in Tire Manufacturing.
- P. Kennedy, J. Gadd. (2003). Preliminary Examination of Trace Elements in Tyres, Brake Pads and Road Bitumen in New Zealand.
- P. Peikertová, M. Vaculík, P. Filip, J. Kukutschová. (2010). Raman microspectroscopy as a tool for characterization of brake wear debris.
- P. Kumar, G. Kalaiarasan, A. E. Porter, A. Pinna, M. M. Kłosowski, P. Demokritou, K. F. Chung, C. Pain, D. K. Arvind, R. Arcucci, I. M. Adcock, C. Dillway. (2021). An overview of methods of fine and ultrafine particle collection for physicochemical characterisation and toxicity assessments.
- P. E. Cirila, I. Martinotti. (2009). Salute e sicurezza nelle opere di impermeabilizzazione con membrane bituminose.
- P. Sanderson, S.S. Su, I.T.H. Chang, J.M. Delgado Saborit, D.M. Kepaptsoglou, R.J.M. Weber, Roy M. Harrison. (2016). Characterisation of iron-rich atmospheric submicrometre particles in the roadside environment.
- Piano Regionale di Qualità dell’Aria –Regione Piemonte 2019
- R. M. Lazzarin, F. Minchio, M. Noro. (2005). Utilizzo delle biomasse nel riscaldamento civile ed industriale: aspetti energetici, tecnologici ed ambientali
- R. L. McCreery. (2000). Raman Spectroscopy for Chemic Analysis.
- S. Beauchemin, C. Levesque, C. L. S. Wiseman, P. E. Rasmussen. (2021). Quantification and Characterization of Metals in Ultrafine Road Dust Particles.
- T. Grigoratos, G. Martini. (2015). Brake wear particle emissions: a review.
- UNI EN 12341. (2014). Air quality. Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.
- UNI EN 14907. (2005). Ambient air quality. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2,5 mass fraction of suspended particulate matter.

- US EPA. (2004). Quality criteria for particulate matter.
- X. Wang, Y. Wang, Y. Bai. (2020). Oxidation behaviors and nanostructure of particulate matter produced from a diesel engine fueled with n-pentanol and 2-ethylhexyl nitrate additives.
- Y. J. Lee, Y. W. Lim, J. Y. Yang, C. S. Kim, Y. C. Shin, D. C. Shin. (2011). Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. *Journal of Environmental Management* Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 603–609.
- Y. Fleger, Y. Mastai, M. Rosenbluh, D.H. Dressler. (2009). Surface enhanced Raman spectroscopy of aromatic compounds on silver nanoclusters.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la prof.ssa Bellopede e l'ing. Giardino per avermi dato la possibilità di affrontare un argomento di tesi di particolare interesse e per avermi seguita con dedizione; ringrazio Andrea per l'impegno e la disponibilità mostrata.

Un ringraziamento particolare va ai miei genitori perché, in ogni singolo momento di questo percorso, hanno sempre mostrato fiducia in me, rispettando i miei spazi e i miei tempi.

Ringrazio Biagio e Angela perché sono la mia àncora, i miei punti di riferimento. Una spalla su cui contare nei momenti bui e di luce.

Ringrazio Bea, Paola, Fede e Lia perché prima di essere colleghe sono state amiche e senza di loro questo percorso non sarebbe stato lo stesso.

Ringrazio la persona che mi è stata accanto per gran parte di questi anni accademici, perché in silenzio mi ha urlato quanto sarei potuta valere.

Ringrazio Luca, per essermi stato accanto in questi ultimi mesi, per la stima che sin dal primo momento ha nutrito nei miei confronti, per essere stato ed essere la mia luce, la mia riscoperta, per avermi fatta sentire viva.

Infine, ringrazio me stessa, per essere riuscita anche nei momenti più bui a trovare la mia forza.