

# POLITECNICO DI TORINO

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



**Politecnico  
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione del black carbon all'interno del particolato  
atmosferico tramite spettroscopia Raman

**Relatrice**

Prof.ssa Rossana Bellopede

**Candidata**

Lia Drudi

**Co-relatori**

Ing. Matteo Giardino

Ing. Marilena Tedone

Anno accademico 2021-2022



## Abstract

Negli ultimi decenni la spettroscopia Raman ha trovato largo impiego nell'analisi composizionale del particolato atmosferico (PM). Tra le sostanze chimiche costituenti il PM si individua una considerevole quantità di black carbon (BC). A partire dagli spettri Raman del BC, tale lavoro ha l'obiettivo di sviluppare un possibile strumento di source apportionment del BC contenuto all'interno del particolato aerodisperso. Pertanto, sono state analizzate tramite uno spettrofotometro Raman, in primo luogo, le differenti sorgenti responsabili della formazione del BC e, in secondo luogo, due campioni di PM. I campioni delle sorgenti sono stati rispettivamente ceneri di biomassa e residui di combustione provenienti da veicoli a diesel, benzina, metano e GPL; i campioni di particolato, invece, sono stati raccolti presso le stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria nel comune di Oulx (TO) e di Torino Rebaudengo.

Gli spettri Raman del BC presentano due picchi caratteristici: il picco G, posto ad un Raman Shift di  $1580\text{ cm}^{-1}$  e indicante la presenza di grafite, e il picco D, a  $1360\text{ cm}^{-1}$  che denota la presenza di carbone amorfo. Ad ogni spettro ottenuto è stata applicata una deconvoluzione in cinque curve di cui quattro di tipo lorentziano (G, D1, D2, D4) e una di tipo gaussiano (D3). Per ogni curva sono state esaminate le principali caratteristiche: posizione del picco, intensità massima, area sottesa e ampiezza a mezza altezza. Tali caratteristiche sono state poi combinate per generare ulteriori parametri allo scopo di provare a discernere il tipo di sorgente emissiva.

Per ciascuna delle sorgenti emmissive del BC, la valutazione dei parametri presi singolarmente non è risultata sufficiente a effettuare una caratterizzazione delle fonti; pertanto, si è passati a considerare coppie di parametri esplorando eventuali aggregazioni nei dati. Quindi, sono state utilizzate tecniche di machine learning, quali l'algoritmo K-Nearest Neighbors (KNN), per misurare analiticamente la risoluzione dei cluster e individuare le coppie di parametri più efficaci all'identificazione delle diverse fonti emmissive di BC.

Infine, l'utilizzo del medesimo algoritmo di machine learning, addestrato sui dati delle sorgenti di riferimento, ha permesso di associare la presenza di BC all'interno del PM di Torino Rebaudengo a residui di combustione di motori principalmente a Diesel.



# Sommario

Introduzione .....	7
<b>1. Il black carbon .....</b>	<b>8</b>
1.1 Caratteristiche dimensionali.....	9
1.2 Fonti di emissione.....	10
1.3 Impatto climatico.....	14
1.3.1 Effetto diretto: assorbimento della radiazione solare.....	15
1.3.2 Effetto indiretto: alterazione delle condizioni metereologiche .....	16
1.3.3 Deposizione di BC su ghiaccio e neve .....	18
1.3.4 Valutazione quantitativa .....	19
1.4 Effetti avversi sulla salute umana.....	22
<b>2. Spettroscopia Raman .....</b>	<b>28</b>
2.1 Principio di funzionamento.....	29
2.2 Fenomeno della fluorescenza.....	34
2.3 Analisi Raman della grafite: Picchi D e G .....	35
<b>3. Materiali e metodi .....</b>	<b>41</b>
3.1 Ceneri di biomassa.....	42
3.2 Residui di combustione da veicoli .....	43
3.3 PM da area urbana .....	44
3.4 Metodo di campionamento.....	46
3.5 Configurazione strumentazione Raman e tecniche di analisi .....	46
3.6 Post-processing degli spettri Raman .....	48
3.6.1 Screening dei dati.....	49
3.6.2 Smoothing dei dati .....	50
3.6.3 Rimozione della baseline .....	53
3.6.4 Deconvoluzione.....	55
3.6.5 Determinazione dei parametri.....	61

<b>4. Risultati e discussioni .....</b>	<b>63</b>
4.1 Analisi preliminare delle fonti emissive.....	63
4.1.1 Ceneri di Biomassa .....	63
4.1.2 Residui di combustione.....	65
4.1.3 Totalità delle fonti emissive .....	68
4.2 Analisi delle fonti emissive tramite machine learning .....	69
4.2.1 Combinazione 1 - Biomassa, benzina, diesel, GPL e metano.....	70
4.2.2 Combinazione 2– Biomassa, benzina, diesel, GPL/metano.....	71
4.2.3 Combinazione 3 - Benzina, diesel, GPL e metano.....	73
4.3 Caratterizzazione delle fonte emissive del PM.....	74
4.3.1 Combinazione 1 – Rebaudengo .....	75
4.3.2 Combinazione 1 – Oulx .....	76
4.3.3 Combinazione 2 – Rebaudengo .....	76
4.3.4 Combinazione 2 – Oulx .....	77
4.3.5 Combinazione 3 – Rebaudengo .....	77
4.3.6 Risultati ottenuti per le stazioni di monitoraggio .....	78
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>80</b>
<b>Appendice A.....</b>	<b>81</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>87</b>

## Introduzione

Tra i maggiori fenomeni di inquinamento si annovera la presenza di particolato atmosferico (PM), ossia l'insieme di particelle aerodisperse di tipo organico e inorganico aventi diametro inferiore a dieci micron.

Nel campo della ricerca ambientale sono state impiegate diverse tecniche di caratterizzazione chimica di campioni di PM; queste ultime si distinguono in tecniche di tipo distruttivo e non distruttivo, a seconda della possibilità o meno di lasciare integro il campione a seguito dell'analisi chimica effettuata. Negli ultimi decenni la spettroscopia Raman si è configurata come una delle tecniche di tipo non distruttivo sempre più adottate per l'analisi composizionale del PM.

La presente tesi si sviluppa a seguito di un altro lavoro di tesi relativo all'uso di spettroscopia Raman e microscopia elettronica a scansione per la caratterizzazione delle sorgenti del particolato aerodisperso. In esso sono state condotte analisi spettroscopiche su campioni di PM raccolti presso le stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria di Torino Rebaudengo e Oulx (TO). Dai risultati è stata rilevata la presenza di black carbon (BC) in quantità predominante rispetto ai restanti composti chimici. Infatti, dall'analisi Raman di 127 particelle di PM raccolto presso Torino Rebaudengo è stata riscontrata una percentuale pari al 62.2% di BC; su 94 particelle di PM campionato presso Oulx, invece, è stata rilevata una percentuale di BC pari al 74.7%.

Il presente lavoro di indaga le caratteristiche del BC contenuto all'interno del PM con l'obiettivo di sviluppare un possibile strumento di source apportionment. A questo scopo, gli stessi campioni di PM utilizzati nello studio precedente sono stati ulteriormente analizzati al fine di individuare solo le particelle di BC. In più, sono state individuate le possibili fonti di BC relative ai contesti urbani e rurali in cui sono posizionate le stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria, definite principalmente come ceneri di biomassa e residui di combustione provenienti da veicoli.

Gli spettri raccolti del BC proveniente dalle fonti emissive sono stati analizzati al fine di individuare dei parametri che permettessero la classificazione della provenienza del BC. Una volta trovati, sono stati utilizzati per stimare la provenienza del BC riscontrato all'interno del particolato atmosferico.

## 1. Il black carbon

Il black carbon (BC), detto particolato carbonioso, è composto da carbonio puro ed è prodotto dalla combustione incompleta di combustibili fossili, biomassa e biocombustibili. Esso rientra nella categoria degli inquinanti climatici di vita breve con una durata in atmosfera da qualche giorno a un paio di settimane.

La definizione del BC non è univoca all'interno della letteratura, ma una delle definizioni più utilizzate e riconosciute è proposta da Bond et al. [1], che ne individua le caratteristiche principali:

- elevata capacità di assorbimento della luce solare, in particolare nello spettro del visibile;
- refrattarietà, infatti mantiene anche ad alte temperature la sua forma base, con una temperatura di evaporazione vicina ai 4000 K;
- insolubilità in acqua, in solventi organici e in altri componenti dell'aerosol atmosferico;
- forma essenzialmente caratterizzata da un aggregato di piccole sfere di carbonio elementare con un diametro tra i 10 e i 50 nm che si aggregano dando luogo a cluster le cui dimensioni superano 1  $\mu\text{m}$ .

Proprio per le suddette caratteristiche il BC può avere effetti avversi sull'ambiente e sul clima. Nella fattispecie:

- contribuisce al riscaldamento globale poiché assorbe e riflette la radiazione solare nella troposfera;
- interferisce con la formazione delle nuvole, modificando il normale ciclo idrologico e causando un effetto raffreddante sulla superficie terrestre.

La dimensione delle particelle di BC può rappresentare un fattore di rischio per la salute dell'uomo. Di particolare pericolosità sono, infatti, le frazioni con diametro aerodinamico minore o uguale a 10  $\mu\text{m}$  e minore o uguale a 2,5  $\mu\text{m}$  in quanto in grado di arrecare problemi agli apparati respiratorio, cardiovascolare e riproduttivo, nonché danni al sistema nervoso centrale [32].

Assieme al BC è importante definire altri tipi di carbonio, con caratteristiche e usi differenti:

- il carbon black (nero di carbone o nerofumo) è prodotto tramite cracking termico del petrolio ed è utilizzato in diversi prodotti di mercato, principalmente in ambito industriale [3];
- l'activated carbon (carbone attivo) è utilizzato come adsorbente di inquinanti liquidi e gassosi in impianti industriali, ma anche come medicinale, in cosmetica e nell'alimentazione [3];

- l'Elemental Carbon (EC) è definito come la sostanza contenente solo carbonio non legato ad altri elementi. È molto simile al BC, ma i due vengono misurati con metodi diversi: l'EC tramite misure di tipo termo-ottico, il BC tramite misure di tipo ottico che sfruttano le caratteristiche ottiche di assorbimento come il Multi Angle Absorption Photometer (MAAP) ed etalometro [4];
- l'Organic Carbon (OC) indica un insieme di composti in cui il carbonio è legato chimicamente ad altri atomi di carbonio, idrogeno e altri elementi chimici (ossigeno, zolfo, azoto, fosforo ecc). Al contrario del BC, tende a riflettere la radiazione solare piuttosto che assorbirla. BC, EC e OC costituiscono la frazione carboniosa del particolato [4];
- il Brown Carbon (BrC), infine, è una frazione di particolato carbonioso, prodotto da combustioni incomplete, specialmente di biomassa, capace di assorbire la luce visibile e ultravioletta. È generalmente prodotto in concomitanza al BC, ma ha una capacità di assorbimento delle onde solari molto inferiore.

## 1.1 Caratteristiche dimensionali

A seguito dell'irregolarità della forma delle particelle aerodisperse di BC, risulta opportuno fare riferimento al diametro aerodinamico equivalente ( $d_{ae}$ ). Quest'ultimo è definito come il diametro relativo ad una particella sferica di densità pari a  $1 \text{ g cm}^{-3}$  la quale possiede la stessa velocità di sedimentazione della particella in esame, nelle medesime condizioni di pressione, temperatura e umidità relativa.

La dimensione del diametro aerodinamico equivalente delle particelle è legata alla chimica e alla fisica che controllano la sua formazione, soprattutto nei suoi stadi iniziali. In particolare, le particelle di BC possono essere sottoposte al processo di agglomerazione, il quale si suddivide in tre fasi differenti, ognuna delle quali è contraddistinta da diverse caratteristiche dimensionali (Fig. 1). Nello specifico:

- la prima fase è rappresentata da una particella di BC, approssimabile a una sfera dal diametro dell'ordine di decine di nanometri, allo stadio iniziale di emissione;
- la seconda fase consiste nell'aggregazione di più sfere di BC elementari, andando a costituire la struttura primaria del BC di dimensioni pari a circa  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ;
- la terza fase dà luogo a un agglomerato di carbonio, anche detto struttura secondaria del BC, di dimensioni che possono raggiungere i  $10 \text{ }\mu\text{m}$ .

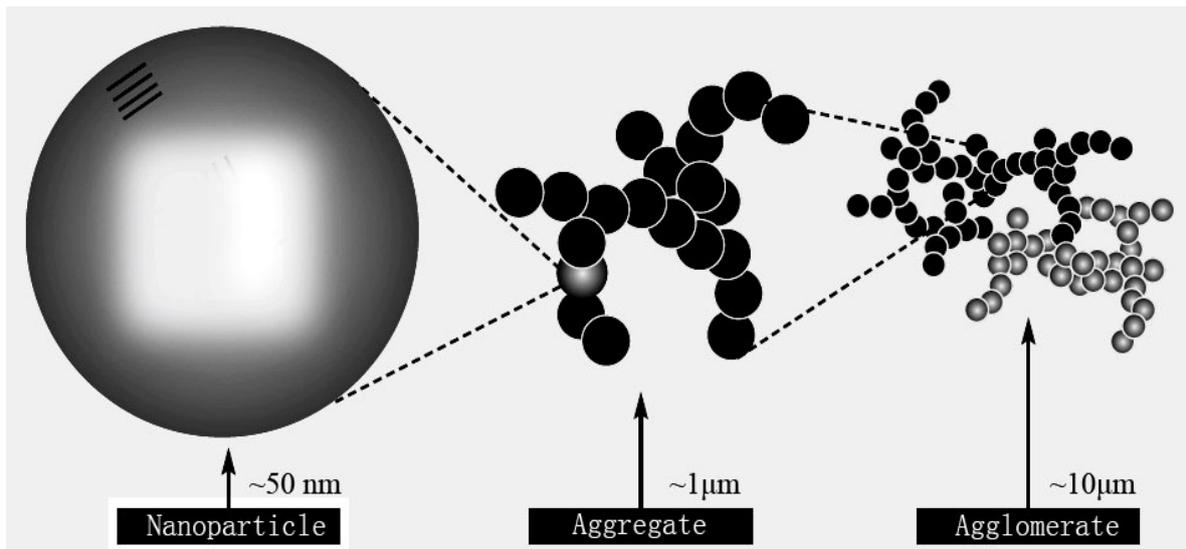


Fig. 1. Processo di agglomerazione del BC [5]

A seconda del valore del diametro aerodinamico equivalente, il BC può appartenere a tre distinte classi dimensionali [6], quali:

- particolato grossolano o  $PM_{10}$  ( $d_{ae} < 10 \mu m$ );
- particolato fine o  $PM_{2.5}$  ( $d_{ae} < 2.5 \mu m$ );
- particolato ultrafine o  $PM_{0.1}$  ( $d_{ae} < 0.1 \mu m$ ).

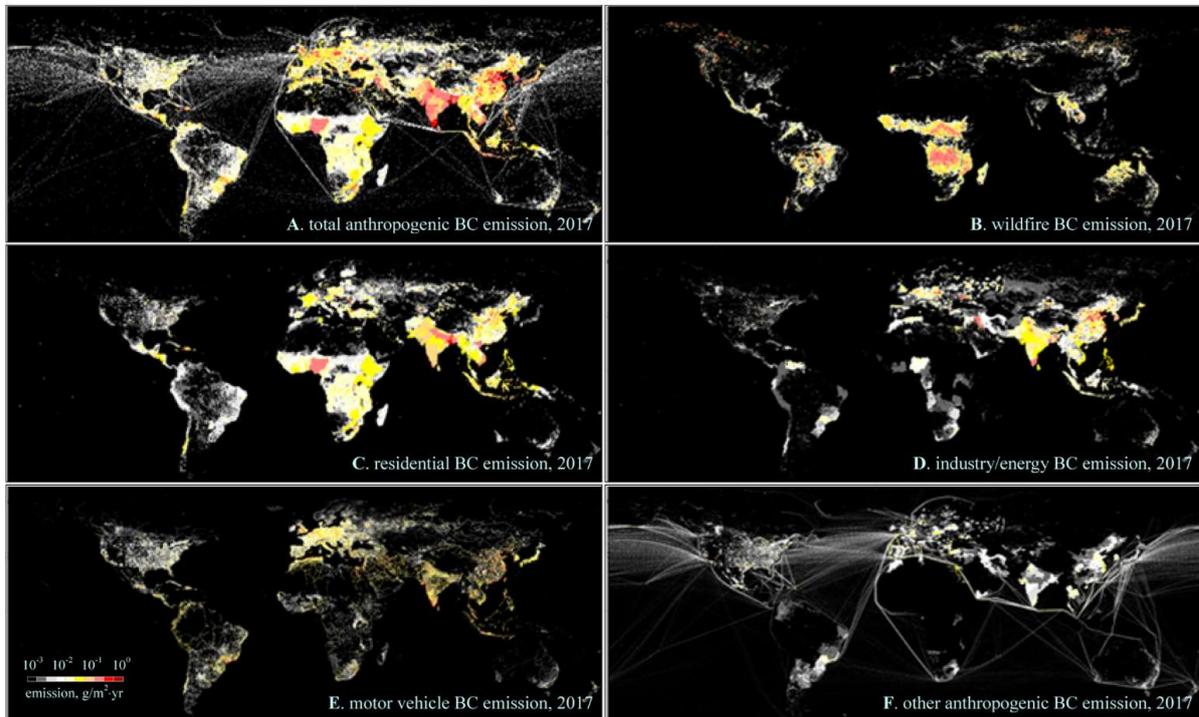
Il BC è prevalentemente presente nella frazione ultrafine, ma è stato rilevato che il 10% del BC si presenti sottoforma di frazione fine [6].

## 1.2 Fonti di emissione

Le fonti di BC possono essere sia di tipo antropico sia di tipo naturale. Globalmente, le maggiori fonti emmissive sono costituite da incendi a cielo aperto di foreste, seguite da attività industriali, combustibili fossili solidi usati per il riscaldamento e per la cucina, motori a diesel; sono meno rilevanti, invece, i contributi del traffico aereo e navale [1].

La Fig. 2 rappresenta la distribuzione della concentrazione di BC su scala globale da fonti antropiche (emissioni domestiche, industriali, veicoli a motore e agricoltura) e delle emissioni generate da incendi nel 2017. È possibile subito notare come le emissioni variano notevolmente a livello spaziale a seconda della densità di popolazione, delle diverse tipologie di emissione, dal diverso tipo di energia domestica utilizzata e dallo sviluppo del paese [33]. In particolare, è possibile osservare come il contributo relativo alle emissioni da incendi di boschi è particolarmente importante in Africa e sud America, mentre il contributo

delle emissioni di tipo residenziali è rilevante in Africa e Asia. In Europa e nell'America del nord, invece, è predominante l'emissione di BC da parte di veicoli a motore.



*Fig. 2. Distribuzione spaziale delle emissioni annuali di BC relative al 2017: (A) totale emissioni antropiche, (B) emissioni da incendi boschivi, (C) emissioni residenziali, (D) emissioni industriale e produzione di energia, (E) emissioni da veicoli a motore e (F) altre emissioni antropiche. [33]*

Nonostante il grande interesse verso il BC a causa del suo coinvolgimento nel cambiamento climatico, la stima delle sue emissioni a scala sia globale che locale è ancora accompagnata da una forte incertezza a causa della varietà delle fonti di emissione, della loro differente tipologia (puntuale o diffusa) e dal breve periodo di permanenza in atmosfera.

Nella Fig. 3 è possibile osservare un'analisi dettagliata delle emissioni globali di BC, fornita da Bond et al [1], nell'anno 2000, suddivise per sorgente e regione di emissione.

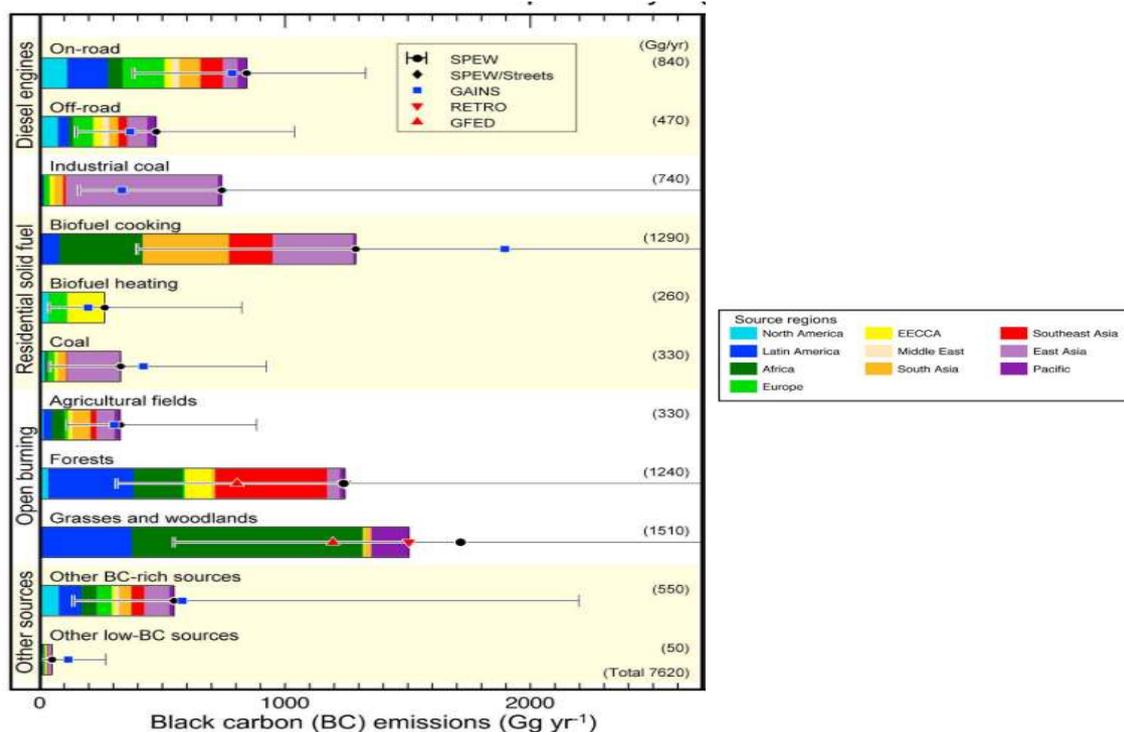


Fig. 3. Emissioni di black carbon nell'anno 2000 suddivise per fonte di emissione [1]

L'istogramma della Fig. 3 presenta le stime di diversi modelli di emissione. Possiamo notare come, anche se i totali per fonte emissive cambiano con i modelli, le principali sorgenti in termini di emissioni globali sono: incendi a cielo aperto, motori a diesel, combustibili solidi di tipo residenziale. Solo nell'Asia dell'est è considerevole il contributo dell'utilizzo di carbone in ambito industriale.

Nello studio eseguito da Bond et al. le emissioni da motori a diesel lo studio sono distinte in emissioni "on-road" e "off-road". La prima categoria comprende auto e camion, mentre la seconda macchinari a diesel utilizzati in agricoltura, costruzioni o altre macchine pesanti; in questa suddivisione non vengono considerate le emissioni navali. L'emissione di motori a combustione a diesel rappresenta il 20% del totale globale. Bisogna anche considerare che tale fonte ha la minore co-emissione di aerosol o precursori di aerosol di tutte le principali fonti di emissione di BC, in quanto la sua formazione è dovuta alla combustione incompleta.

La combustione industriale di carbone rappresenta il 9% delle emissioni globali. È importante sottolineare come sia possibile progettare e realizzare impianti di combustione di carbone che permettano di ridurre la quantità di BC in uscita attraverso un controllo sulla la quantità di comburente (al fine di ottenere una combustione il più completa possibile) e agendo sui fumi di scarico. Purtroppo, soprattutto dei paesi in via di sviluppo, tali accorgimenti non vengono presi in considerazione e il carbone viene utilizzato in impianti di combustione semplici e altamente inquinanti.

Nella categoria residential solid fuel, che rappresenta il 25% del totale, si considera la combustione domestica di legno, scarti agricoli e carbone utilizzati per cucinare e riscaldamento.

La combustione a cielo aperto di campi agricoli, foreste, prati erbosi e terreno boschivo rappresenta il 40% del totale. Ciò avviene poiché il rapporto tra carburante e aria non è controllato e la combustione è quindi incompleta.

Queste quattro categorie presentate raggruppate rappresentano più del 90% delle emissioni globali di black carbon. Altre fonti meno importanti sono: motori a benzina, generatori domestici (compresi quelli a diesel), traffico aereo, traffico navale, combustione a torcia e altre fonti a basso contenuto di BC.

Lo studio, riferendosi all'anno 2000, sostiene che nonostante i veicoli a benzina, nonostante siano molto più diffusi globalmente producono molto meno particolato atmosferico rispetto ai veicoli a diesel. Pertanto, le emissioni totali di BC di motori a combustione a benzina sono circa il 10% delle emissioni del diesel.

Secondo i dati forniti dalla Climate & Clean Air Coalition le emissioni globali di BC sono in calo. Nel 2015 infatti si registra un ammontare complessivo pari a  $6.6 \cdot 10^9$  kg rispetto alla quantità registrata nel 2000 pari a  $7.5 \cdot 10^9$  kg [1].

Il trend di diminuzione, a livello continentale, è stato riscontrato per le emissioni di nord America ed Europa, mentre per le emissioni dell'America latina e dell'Africa il trend di emissione è ancora crescente; il contributo dell'Asia dell'est, invece, è rimasto costante.

A livello europeo i contributi di combustione residenziale e trasporti rappresentano l'84% del totale. Nella Fig. 4 è rappresentata la diversa ripartizione delle fonti emissive all'interno del continente europeo. Nell'est Europa e nei paesi del nord è più ponderante contributo della combustione domestica mentre per l'Europa centrale e del sud è preponderante il contributo del traffico [8].

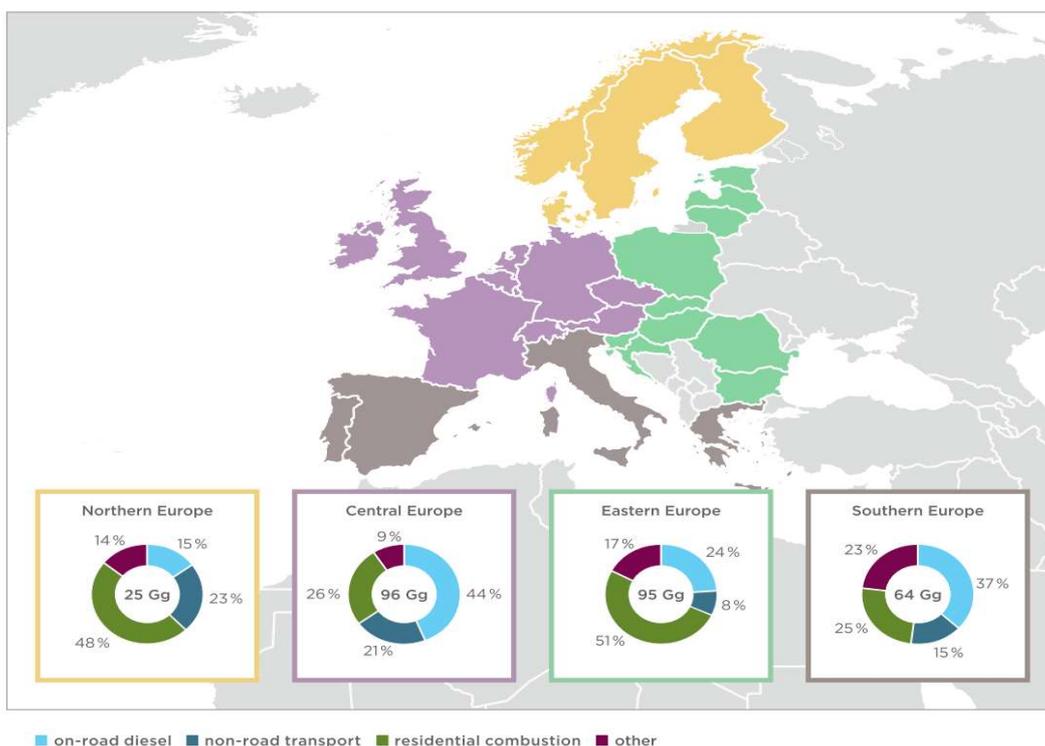


Fig. 4. Contributo di BC per diverse regioni europee relativo e totale, anno 2015 [8]

### 1.3 Impatto climatico

Nonostante gli studi degli ultimi decenni affermino l'indiscusso contributo del black carbon al cambiamento climatico, quest'ultimo non è ancora universalmente quantificato. Infatti, rispetto ai gas serra ampiamente studiati, il BC presenta delle caratteristiche differenti che ne rendono difficile la valutazione degli impatti:

- breve tempo di residenza;
- dispersione non omogenea nell'atmosfera.

Anche l'impatto sul clima del black carbon è differente rispetto all'azione dei gas climalteranti. I principali effetti, riportati nella Fig. 5, si distinguono in [9]:

1. effetto diretto, ovvero il BC assorbe la radiazione solare trasmettendo calore alle particelle d'aria circostanti, che possono poi spostarsi e trasmettere ulteriore calore;
2. effetto indiretto, per il quale il BC interagisce con le nuvole e con le altre particelle del particolato atmosferico, modificando le condizioni meteorologiche sia regionali che globali;
3. deposizione su ghiaccio e neve, riducendone l'albedo e accelerandone il processo di scioglimento.

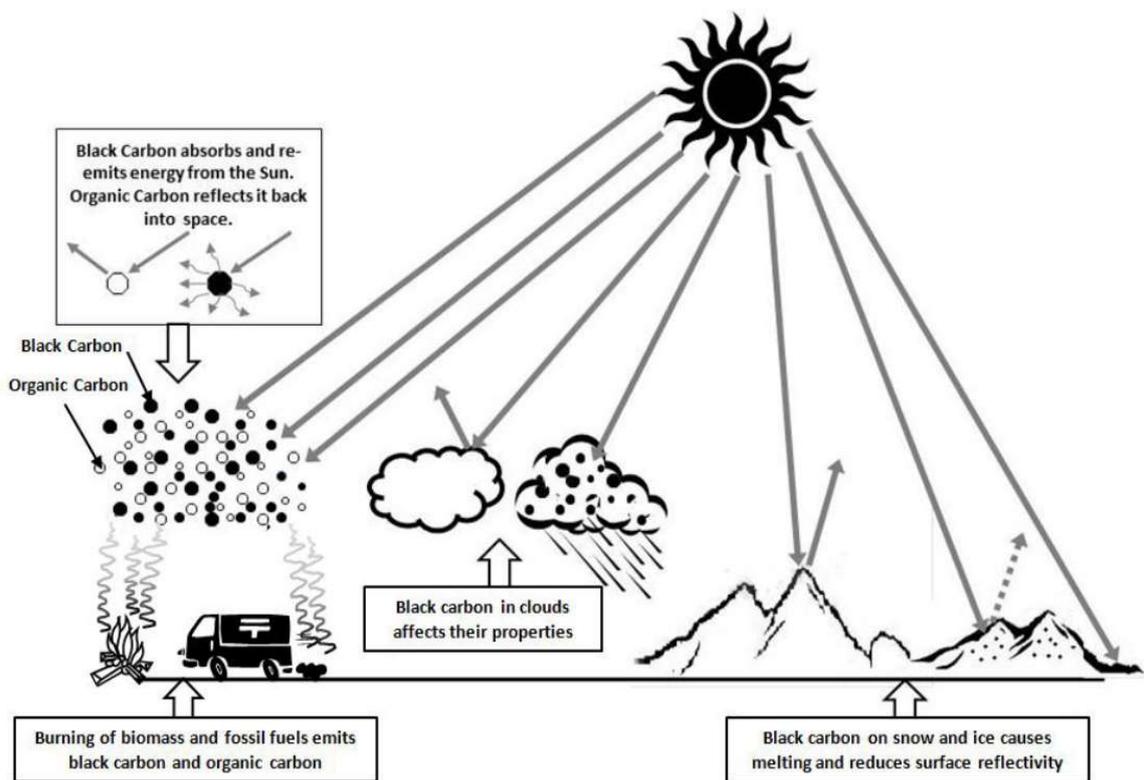


Fig. 5. Impatto del black carbon sul cambiamento climatico [9]

### 1.3.1 Effetto diretto: assorbimento della radiazione solare

Il comportamento del BC in atmosfera non è ancora del tutto definito in quanto le interazioni del BC con diverse tipologie di aerosol e con altri fenomeni del cambiamento globale sono molto complesse. La Fig. 6 illustra il riscaldamento atmosferico a seguito delle emissioni di BC, espresso in Radiative Forcing (RF). Il RF, secondo la definizione dell'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), è la differenza netta tra la radiazione entrante ed uscente dovuta ad un dato fattore climatico, espresso in  $Wm^{-2}$ .

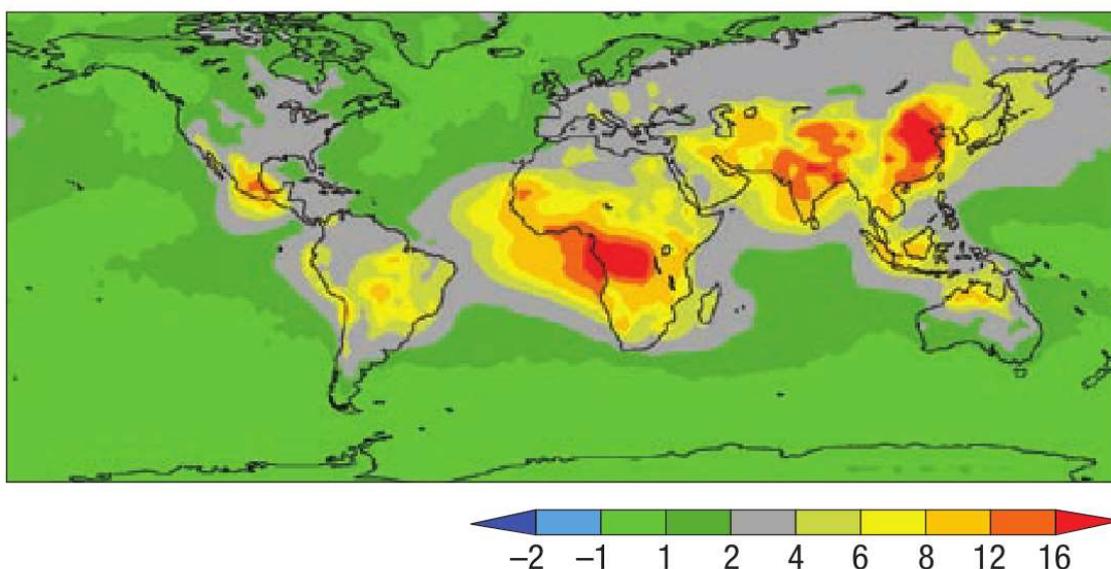


Fig. 6. Effetto diretto delle emissioni di BC per il periodo 2001-2003, in RF ( $Wm^{-2}$ ) [7]

### 1.3.2 Effetto indiretto: alterazione delle condizioni meteorologiche

Il black carbon, come molti aerosol atmosferici, può fungere da nucleo di condensazione all'interno di una nuvola, cioè agire come particella solida sulla quale il vapore acqueo condensa dando origine ad una gocciolina di pioggia. Ma c'è una differenza fondamentale tra il BC e gli aerosol atmosferici: il primo, infatti, assorbe la radiazione solare; i secondi la riflettono. Quindi, l'elevata presenza di BC all'interno dell'aerosol atmosferico può alterare le caratteristiche delle nuvole sia tramite un riscaldamento locale sia agendo come nucleo di condensazione [10]. L'effetto di queste alterazioni ha una forte importanza nella dinamica del riscaldamento globale, tanto che l'effetto indiretto del BC e di altri aerosol può essere considerato rilevante tanto quanto l'effetto diretto.

Il BC è contenuto nelle cosiddette atmospheric brown cloud (ABC), ossia nuvole note per il loro caratteristico colore marrone. Queste ultime sono composte anche da numerosi altri aerosol (composti da solfati, nitrati e polveri) i quali riflettono la luce solare, al contrario del BC che la assorbe. Complessivamente, le ABC riducono la quantità di radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre con un fenomeno chiamato oscuramento, il cosiddetto dimming, come è possibile osservare nella Fig. 7.

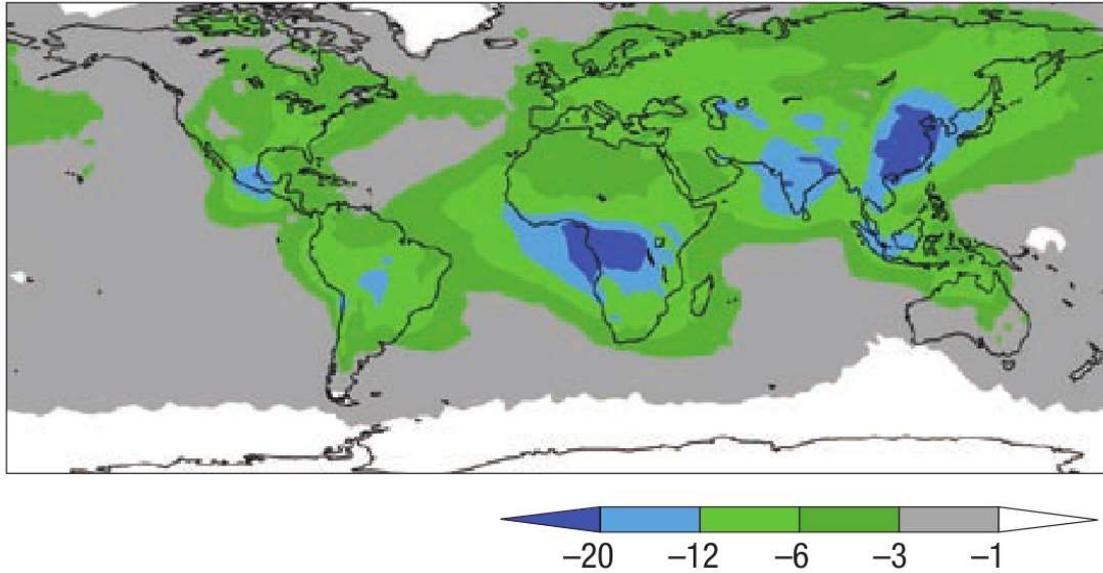


Fig. 7. Oscuramento al suolo a causa delle ABC, in RF ( $Wm^{-2}$ ) [7]

Le ABC sono strati d'aria inquinati che causano un cambiamento nel bilancio di energia nel clima locale influenzando i pattern di precipitazione e i gradienti di temperatura verticali della troposfera. Infatti, con una radiazione solare minore in superficie si raggiungono temperature minori che rallentano i processi di evaporazione che quindi riducono le precipitazioni modificando anche il ciclo idrologico sia locale sia regionale. È un comportamento opposto rispetto all'azione dei gas serra che invece aumenta la temperatura sulla superficie incrementando umidità e precipitazioni

Le ABC sono molto presenti nelle regioni tropicali (Fig. 6) in cui le emissioni di BC sono elevate. In tali zone la stagione secca non permette la deposizione umida e quindi aumenta il tempo medio di residenza in atmosfera.

Il surriscaldamento indotto dal BC nell'atmosfera modifica l'umidità relativa dell'aria causando una maggiore evaporazione e, quindi, una diminuzione della piovosità. In Fig. 8 è mostrata la variazione dell'intensità di precipitazione su scala globale, dal 1950 al 2002. È evidente come le tre zone in cui è avvenuta la maggiore diminuzione delle precipitazioni sono le stesse in cui si sono verificate le più alte emissioni di BC (Fig. 6 e Fig. 7).

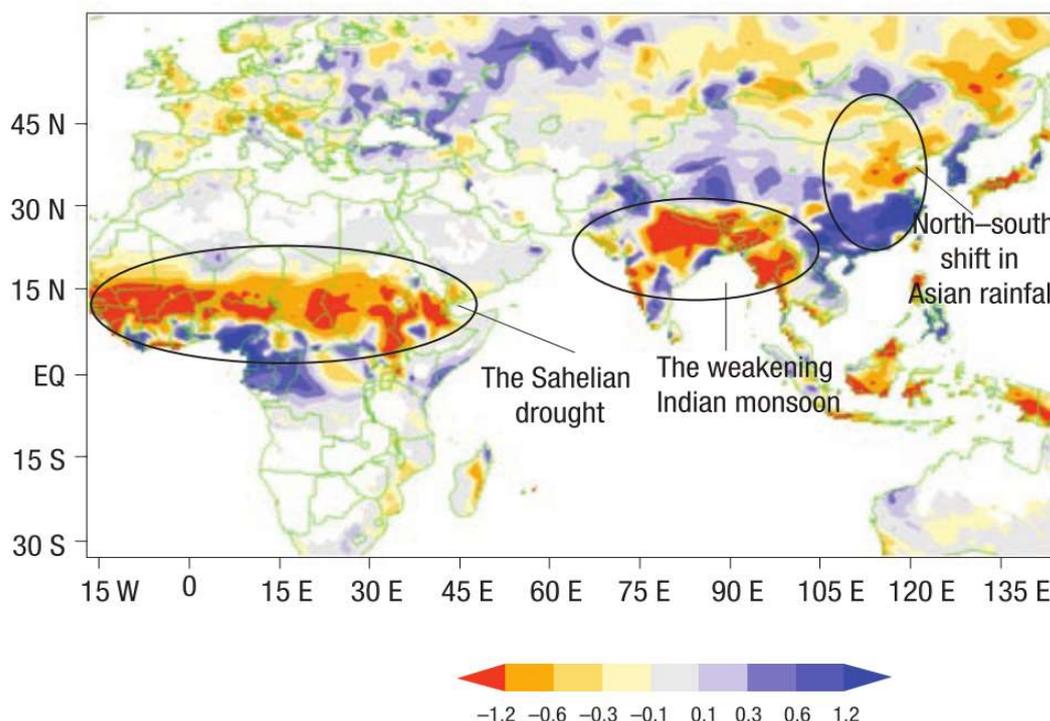


Fig. 8. Trend di precipitazione da 1950-2002, in mm [7]

Per il duplice effetto di riscaldare l'atmosfera e influenzare la formazione, composizione e vita delle nuvole, il quinto rapporto di valutazione dell'IPCC suggerisce come l'aerosol di BC possa costituire il terzo maggiore inquinante clima-alterante, dopo l'anidride carbonica e il metano. [10]

### 1.3.3 Deposizione di BC su ghiaccio e neve

Un effetto secondario al cambiamento climatico avviene quando le particelle di BC si depositano sul ghiaccio e sulla neve; esse, infatti, ne rendono più scura la superficie diminuendo l'albedo, ovvero la capacità di riflettere la radiazione, e causando un maggiore assorbimento della luce solare. Pertanto, la velocità di scioglimento di ghiaccio e neve aumenta.

Tale effetto si manifesta nelle zone con maggiore contenuto di ghiaccio e neve, quali il circolo polare artico e la catena montuosa sull'Himalaya. In particolare, nell'Artico la maggior parte del BC che si deposita proviene dalle emissioni del nord Europa e del nord America, ma anche in parte dalle emissioni ad alta quota dell'Asia dell'est e del sud. È importante sottolineare, inoltre, come anche il crescente aumento di navi nelle acque artiche produca significative quantità di BC che si depositeranno su neve e ghiaccio. È stato stimato che una stessa quantità di BC nell'Artico produce un riscaldamento doppio rispetto al resto della terra. Il BC depositato sull'Himalaya, invece, proviene dall'Asia del sud e dalla Cina. È stato stimato come la riduzione di ghiaccio e neve a causa del BC, sia per l'artico sia

per l'Himalaya, sia equivalente allo scioglimento causato dal solo riscaldamento climatico [9].

In Fig. 9 è possibile osservare un esempio degli effetti visivi della deposizione di BC su superfici di ghiaccio.



*Fig. 9. Deposizione di black carbon sull'artico [Climate & clean air coalition]*

#### 1.3.4 Valutazione quantitativa

La stima quantitativa degli effetti diretti, indiretti e di deposizione su ghiaccio e neve del BC è fornita dal calcolo del valore del climate forcing totale. Per climate forcing si intende la differenza tra il tasso di energia ricevuta dall'assorbimento della radiazione solare e il tasso di energia emessa dalla sommità dell'atmosfera terrestre espressa in Watt per metro quadro ( $W m^{-2}$ ). Pertanto, valori positivo di climate forcing comportano un riscaldamento dell'atmosfera.

Una stima quantitativa del contributo al cambiamento climatico del BC è stata fornita da Bond et al. [1] e riassunta nella Fig. 10. Per ognuno dei tre tipi di effetti del BC (diretti, indiretti e di deposizione su ghiaccio e neve) sono stati calcolati i valori del climate forcing

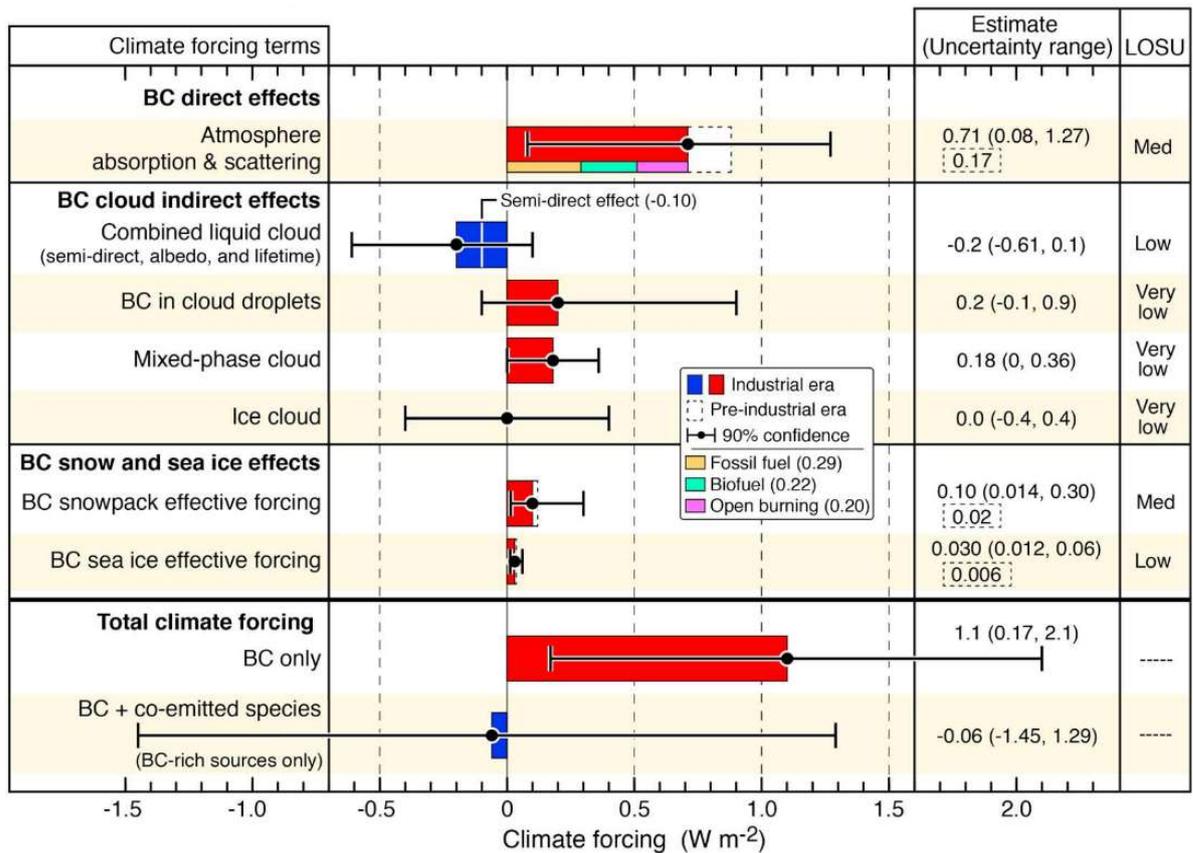


Fig. 10. Climate forcing globale del black carbon [1]

Si può notare come le diverse classi di effetto abbiano differenti valori di climate forcing: in particolare, l'effetto diretto ha un valore nettamente positivo, considerando anche l'incertezza al 90%, mentre l'effetto indiretto può portare ad una diminuzione della temperatura. La stima complessiva degli impatti è caratterizzata da un valore positivo che indica quindi l'importante contributo al cambiamento climatico. È importante sottolineare come il grado di incertezza sia ancora molto elevato.

È possibile definire l'impatto del BC sul cambiamento climatico anche tramite il valore del Global Warming Potential (GWP) e del Global Temperature Change Potential (GTP). Tali parametri vengono utilizzati per comparare l'effetto dei diversi gas serra sul riscaldamento globale.

Tuttavia, il BC contribuisce al cambiamento climatico in modo molto differente rispetto ai gas serra a causa sia dei diversi impatti precedentemente elencati, sia a causa della breve permanenza in atmosfera che provoca l'accumulo a livello locale o regionale del BC e non globale come i gas serra. Le differenze esistenti tra i gas climalteranti e il black carbon, quindi, rendono il GWP e GTP non molto rappresentativi dell'impatto climatico.

I valori di GWP e GTP sono stati misurati a partire dai valori del climate forcing in Fig. 11 considerando diversi orizzonti temporali. In particolare, possiamo osservare come con l'incremento dell'orizzonte temporale il valore dei parametri GWP e GTP diminuisca a causa della breve vita del BC. [1]

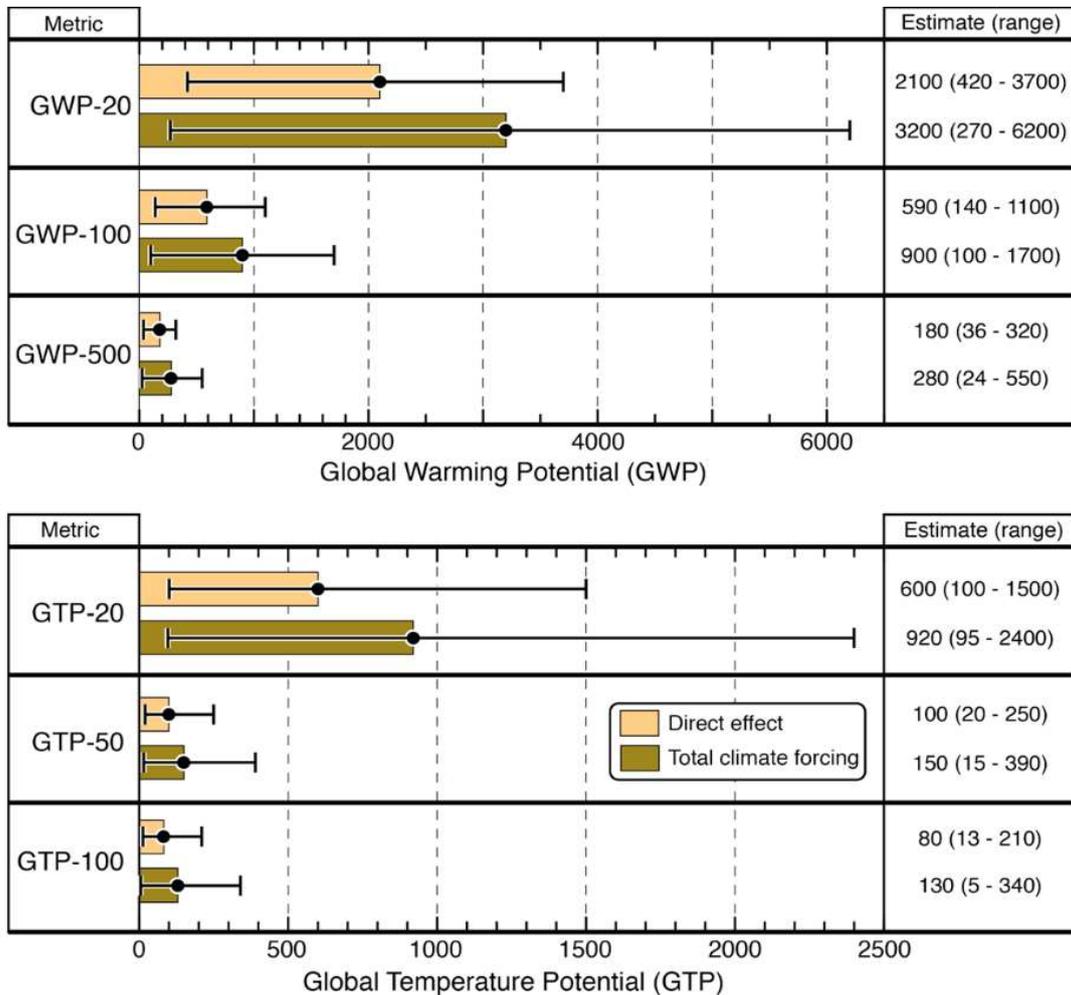


Fig. 11. Global Warming Potential e Global Temperature Potential del BC [1]

Dalla Fig. 12 è possibile effettuare un confronto tra i valori dei parametri GWP e GTP con quelli dei restanti gas climalteranti. In particolare, sono stati calcolati i valori di emissioni normalizzati di GWP e GTP di otto inquinanti considerando tre diversi orizzonti temporali, rispettivamente di 10, 20 e 100 anni.

Osservando l'orizzonte temporale di dieci anni, ad esempio, i valori di GWP e GTP relativi al black carbon risultano tra i più elevati dopo quelli relativi all'anidride carbonica e al metano, confermando il ruolo cruciale del BC sul riscaldamento climatico [11].

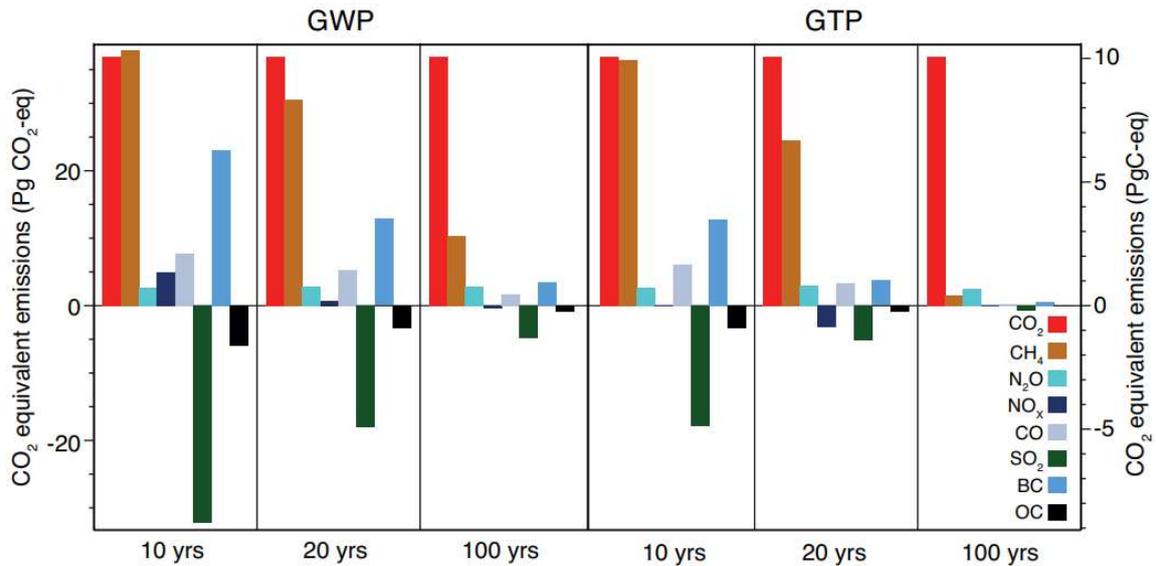


Fig. 12. Emissioni antropiche globali pesate da GWP e GTP per diversi orizzonti temporali [11]

#### 1.4 Effetti avversi sulla salute umana

La pericolosità del BC, inteso come parte del sottoinsieme delle sostanze contenute all'interno del PM, è dovuta ai seguenti fattori:

- dimensione;
- concentrazione;
- tossicità.

In particolare, l'analisi della dimensione, espressa sottoforma di diametro aerodinamico equivalente, della particella di BC è importante per definire l'impatto sulla salute dell'uomo.

La correlazione tra pericolosità e la dimensione della particella può essere spiegata analizzando come le vie respiratorie siano in grado di respingere o trattenere il particolato atmosferico, e quindi anche il BC, presente nell'aria a seconda del valore del diametro aerodinamico.

Nella fattispecie, la norma UNI EN 481, relativa all'atmosfera nell'ambiente di lavoro, suddivide la dimensione delle particelle aerodisperse in tre frazioni granulometriche:

- frazione inalabile, la quale è rappresentata dall'insieme di particelle aventi diametro aerodinamico compreso tra i 10 e i 100  $\mu\text{m}$  in grado di essere inalato attraverso naso e bocca;
- frazione toracica, ossia l'insieme di particelle con diametro compreso tra 4  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$  in grado di penetrare oltre la laringe;

- frazione respirabile, la quale è rappresentata da una sospensione di particelle con classe granulometrica inferiore a  $4\ \mu\text{m}$  tale da raggiungere, per effetto dei moti respiratori, la parte non ciliata del polmone (zona alveolare).

Nella norma UNI EN 481 sono mostrati gli andamenti delle cosiddette convenzioni, ossia le percentuali in massa delle particelle aerodisperse totali in funzione del diametro aerodinamico, riportati nella Fig. 13. Pertanto, sono presenti tre convenzioni, rispettivamente di tipo inalabile, toracica e respirabile.

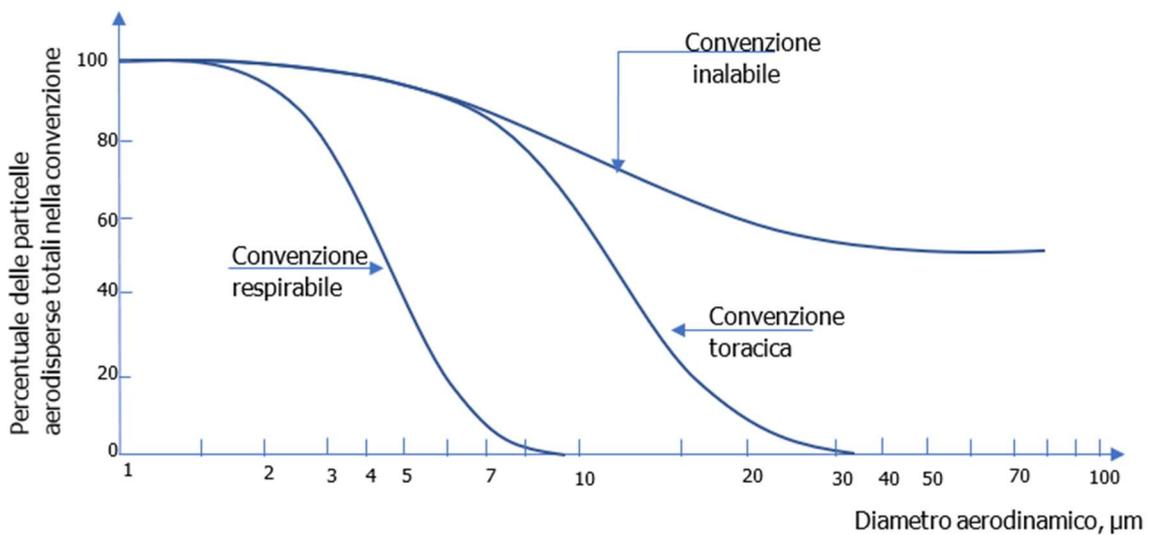


Fig. 13. Le convenzioni inalabile, toracica, respirabile come percentuali delle particelle aerodisperse totali [UNI EN 481]

Non tutte le particelle della frazione respirabile rimangono poi trattenute all'interno del polmone; infatti, quelle molto fini vengono rimesse tramite l'espiazione.

In Fig. 14 è mostrata in rosso la curva di ritenzione polmonare che indica la percentuale delle particelle che una volta respirate rimangono all'interno del polmone.

Tale curva rappresenta la somma della curva della frazione respirabile (A) e la curva che rappresenta la frazione dimensione delle particelle che una volta entrate nel polmone escono senza depositarsi (B).

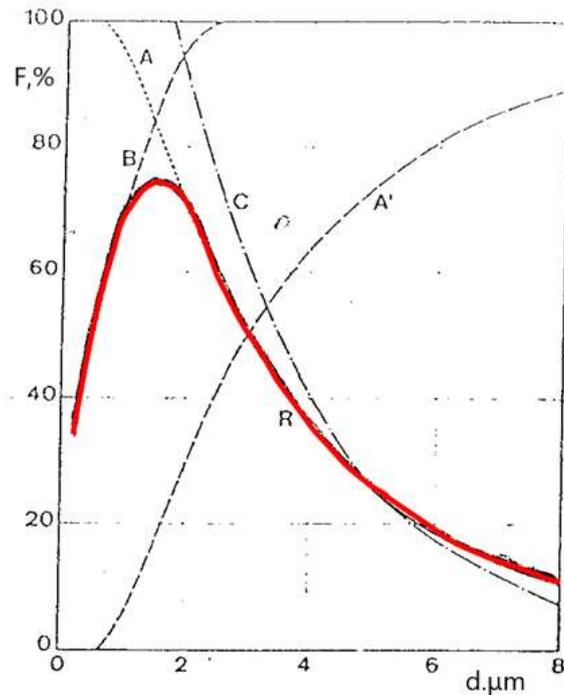


Fig. 14. Curva di ritenzione polmonare

La curva A indica la percentuale di particelle che riescono a raggiungere il polmone attraversando le prime vie respiratorie senza essere significativamente bloccate. Le particelle fini hanno una capacità di penetrazione maggiore, perché il "filtro naturale" rappresentato dalle prime vie respiratorie riesce a trattenere solo diametri più grandi. Per dimensioni inferiori a  $0.5 \mu\text{m}$  si ha che il 100% delle particelle raggiunge il polmone.

La curva B, invece, indica la percentuale di particelle di polvere che, una volta raggiunto il polmone, non riesce a fuoriuscire durante l'espirazione. Tale curva ha un andamento opposto rispetto alla curva A: le particelle finissime hanno una bassa ritenzione, mentre le particelle più grandi hanno un'alta ritenzione. Ovvero, il 100% del materiale più grande, maggiore di  $2.5 \mu\text{m}$ , che raggiunge il polmone vi rimane. Al diminuire della dimensione questa percentuale si riduce. Ciò significa che una parte delle particelle finissime riesce a fuoriuscire dal polmone una volta raggiunto.

Le curve A e B descrivono due eventi consecutivi: il primo, il raggiungimento del polmone attraversando le prime vie respiratorie; il secondo il trattenimento delle particelle all'interno del polmone. L'intersezione tra le curve A e B corrisponde al picco della curva di ritenzione (indicata con R) che si attesta attorno ai  $1.5 \mu\text{m}$ . Il picco rappresenta, dunque, il diametro per il quale il 75% delle particelle respirate vengono trattenute nei polmoni e del restante 25%, una parte delle particelle si fermano nei tratti respiratori senza arrivare al polmone, un'altra parte arriva al polmone ma poi riesce ad uscire.

Le particelle più fini (< 0,5 µm), hanno una bassa ritenzione polmonare, pertanto, pur riuscendo ad arrivare al polmone, riescono facilmente ad uscirne. le particelle più grandi (> 5 µm) hanno anch'esse una bassa ritenzione polmonare poiché non riescono ad arrivare al polmone, ma si fermano nei tratti respiratori.

È noto che l'esposizione al particolato atmosferico (sia PM10 sia PM2.5) sia associata ad effetti avversi alla salute umana in studi epidemiologici. Questi effetti possono essere suddivisi in effetti diretti come malattie cardiovascolari, infiammazioni respiratorie, peggioramento dei sintomi dell'asma e in effetti a lungo termine come cancro ai polmoni, bronchiti croniche e sensibilizzazione ad allergie aeree [12].

Da una stima condotta dall'organizzazione mondiale della sanità (OMS) nel 2012 è stato rilevato che 3 milioni di morti premature erano dovute all'esposizione al particolato; di esse 190 mila in Europa.

In Fig. 15 è mostrato il numero di decessi stimati per continente e per tipologia di patologia; la legenda è riportata nella Tabella 1.

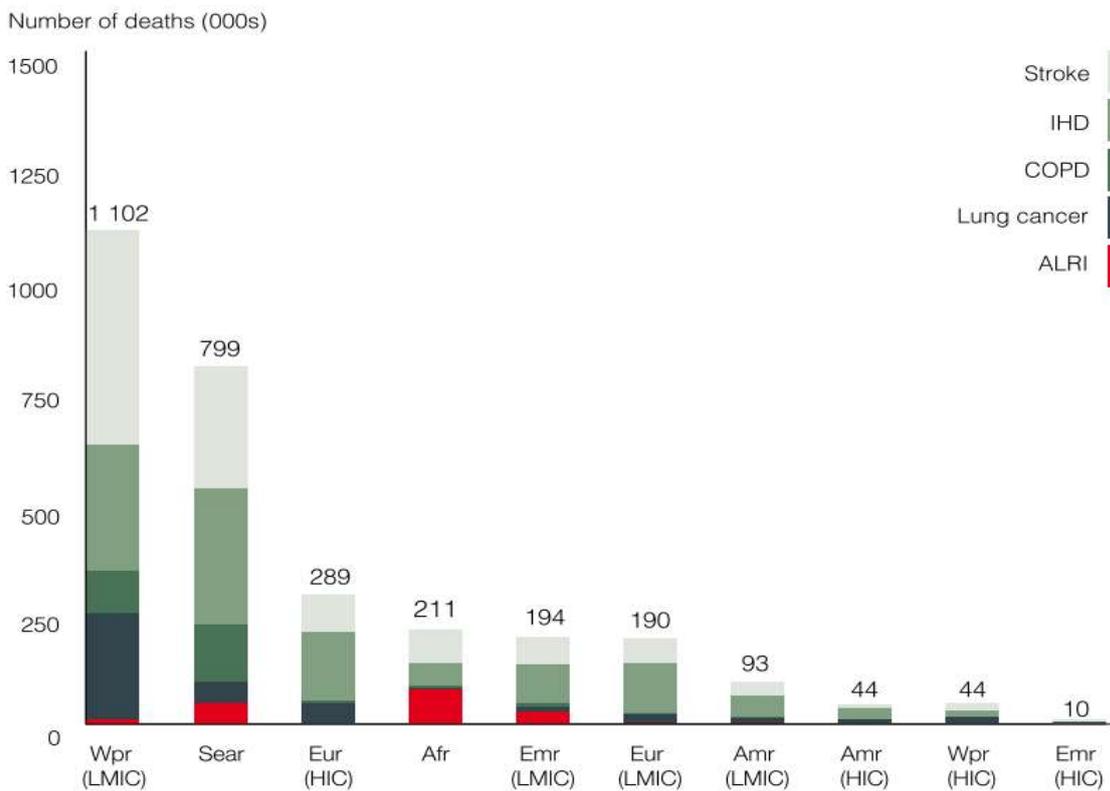


Fig. 15. Decessi a causa di black carbon per patologia e regione geografica nel 2012 [13]

Tabella 1. Legenda Fig. 15

<b>IHD</b>	Ischaemic Heart Disease	<b>Eur</b>	Europe
<b>COPD</b>	Chronic Obstructive Pulmonary Disease	<b>LMIC</b>	Low- and middle-income countries
<b>ALRI</b>	Acute Lower Respiratory Infections	<b>Wpr</b>	Western Pacific
<b>Afr</b>	Africa	<b>Sear</b>	South-East Asia
<b>Amr</b>	Americas	<b>HIC</b>	High-income countries
<b>Emr</b>	Eastern Mediterranean		

Gli studi del solo particolato ultrafine non sono altrettanto estensivi ed esaustivi rispetto agli studi su PM fine e grossolano a causa dell'elevato numero di reazioni chimiche e meccanismi biologici che entrano in gioco nell'organismo. Come si evince dalla curva di ritenzione in Fig. 13, la dimensione di tali particelle aumenta la probabilità che esse possano di penetrare fino alle vie aree più profonde e ad una parte di esse di entrare nel circolo sanguigno. Studi epidemiologici condotti sull'esposizione al particolato ultrafine hanno riportato l'insorgenza di patologie di tipo ostruttivo, decrementi della funzionalità polmonare e fibrosi nei lavoratori [14].

È da sottolineare come alcuni studi suggeriscano che le particelle ultrafini siano più patogene delle particelle più grandi composte della stesso materiale, presumibilmente a seguito della più ampia superficie specifica [15] [14].

Tutte le considerazioni finora fatte sul particolato in generale risultano valide per il BC; l'OMS afferma infatti che studi epidemiologici a breve termine sul BC forniscono abbastanza evidenze scientifiche sulla correlazione con effetti avversi alla salute all'apparato cardiovascolare e respiratorio. Gli studi di coorte forniscono abbastanza evidenze sull'associazione tra malattie cardiopolmonare e l'esposizione a lungo termine al BC [16].

L'OMS inoltre suggerisce che il BC potrebbe non essere il componente tossico principale del PM2.5, ma che esso possa operare come un vettore universale per una ampia varietà di sostanze chimiche trasportandole dal polmone fino al sangue [16].

Inoltre, l'OMS consiglia di utilizzare il BC come indicatore poiché più efficace per il monitoraggio delle emissioni da autoveicoli in quanto all'interno del PM 2.5 sono contenuti anche i contributi delle microparticelle degli pneumatici e dei freni [2].

Inoltre, lo IARC ha dichiarato nel 2012 la fuliggine del diesel, composta in gran parte di BC, come una sostanza cancerogena di classe 1 [2].

Non esistono ancora dei limiti normativi sul BC, ma la direttiva europea 2019/130 che modifica la direttiva 2004 /34/CE (sulla protezione contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni durante il lavoro) aggiunge un limite di esposizione per il carbonio elementare pari a  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  per le emissioni di gas di scarico dei motori a diesel a partire dal 2023 come valore limite nel periodo di riferimento di 8 ore [17].

Generalmente il BC è prevalentemente presente nella frazione ultrafine, ma spesso viene considerato anche nel PM<sub>2.5</sub> infatti in media ne costituisce il 10% [6].

## 2. Spettroscopia Raman

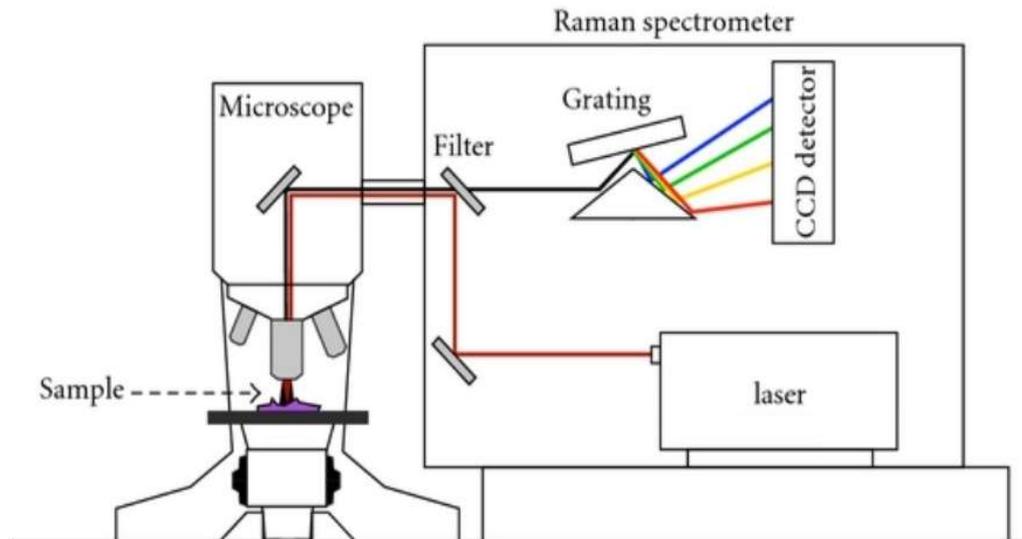
L'analisi del PM può avere diversi scopi (concentrazione, distribuzione dimensione e caratterizzazione chimica) e in base al parametro che si intende utilizzare sono disponibili diverse tecniche di misurazione. La caratterizzazione chimica di un generico campione di PM può avvenire mediante differenti tecniche di analisi, tra cui: la cromatografia a scambio ionico (IC), la spettroscopia di assorbimento atomico del forno di grafite (GFAAS), la spettroscopia di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e l'analisi gravimetrica termica (TGA). La TGA in particolare è una tecnica di tipo distruttivo che misura la variazione della massa al variare del tempo o della temperatura al fine di individuare la frazione volatile del campione; osservando la variazione della massa è possibile ipotizzare la natura chimica del campione.

Una tecnica innovativa, all'interno del panorama delle tecniche volte allo studio della composizione chimica del particolato e residui di combustione di tipo industriale, è la spettroscopia Raman [18]. Essa appartiene alla categoria delle tecniche di tipo non-distruttivo, ovvero non compromette l'integrità del campione a seguito dell'analisi. In più, permette la l'acquisizione di informazioni sulla struttura chimica delle singole particelle nel campione oggetto di analisi.

Tale metodologia è, inoltre, fortemente utilizzata in applicazioni di tipo industriale e in ambito biologico, mineralogico e geologico.

Un generico spettrometro Raman di tipo dispersivo è costituito dalle seguenti componenti, riportate anche nella Fig. 16:

- sorgente laser;
- sistema ottico;
- spettrofotometro;
- detector (CCD);
- unità di computing.



*Fig. 16. Principali componenti della strumentazione Raman [23]*

Il campione viene posizionato all'interno del microscopio dove viene opportunamente messa a fuoco la porzione di campione da analizzare. Al momento della misura il campione viene colpito da un raggio laser di lunghezza d'onda nota che si propaga all'interno della strumentazione. La luce diffusa viene poi convogliata in un monocromatore che scompone il fascio di luce in ingresso nelle diverse lunghezze d'onda selezionando solo quelle di interesse e permettendo al detector a valle di analizzarne l'intensità. Nella fattispecie, il detector utilizzato è costituito da un CCD (Charge-Coupled Device) il quale permette di registrare segnali in ingresso e li comunica all'unità di computing che ne permette la visualizzazione in forma spettrale tramite opportuno software.

## 2.1 Principio di funzionamento

Al fine di analizzare l'interazione tra il raggio laser e il campione è necessario differenziare tra il concetto di riflessione speculare e riflessione diffusa, come schematizzato nella Fig. 17.

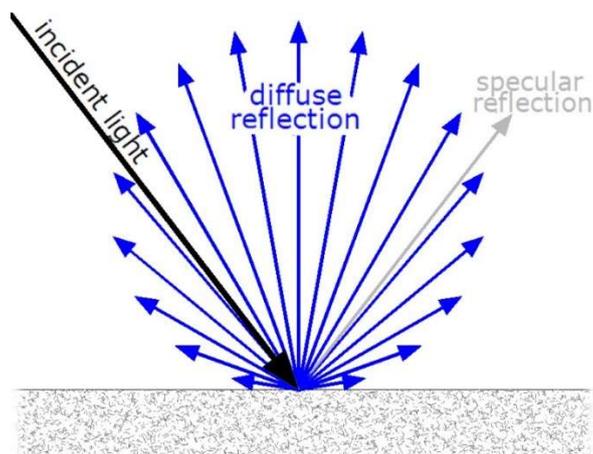


Fig. 17. Differenza tra riflessione diffusa e riflessione speculare

Nel fenomeno di riflessione speculare la luce incidente viene deviata interamente all'indietro dal corpo con un angolo di riflessione pari all'angolo di incidenza; mentre nel processo di diffusione la luce colpisce il materiale e viene deviata in tutte le direzioni in modo elastico (se l'energia diffusa è pari all'energia incidente) o in modo anelastico (se l'energia diffusa è differente dall'energia incidente).

Nel processo di diffusione di tipo anelastico, chiamato anche diffusione Raman, una piccola frazione della luce, perde (o guadagna) parte della sua energia per cui la luce in uscita possiede una lunghezza d'onda diversa da quella della luce iniziale; tale cambiamento non è osservabile ad occhio nudo ma è necessario utilizzare uno spettrometro [19]. La diffusione Raman può accadere solo se la molecola può cambiare la sua polarizzabilità, e anche in questo caso, non è detto che accada.

L'effetto Raman può essere spiegato tramite la meccanica quantistica. Infatti, quando un fotone interagisce con una molecola, e quindi con la sua vibrazione naturale, provoca una eccitazione degli atomi che si traduce in un livello energetico maggiore della molecola. Se l'energia del fotone incidente non è abbastanza elevata da eccitare la molecola dal suo stato base ( $S_0$ ) fino al più basso stato elettronico di energia eccitato ( $S_1$ ), la molecola sarà eccitata a qualche stato virtuale tra i due stati (linea tratteggiata) [18], come è possibile vedere nella Fig. 18.

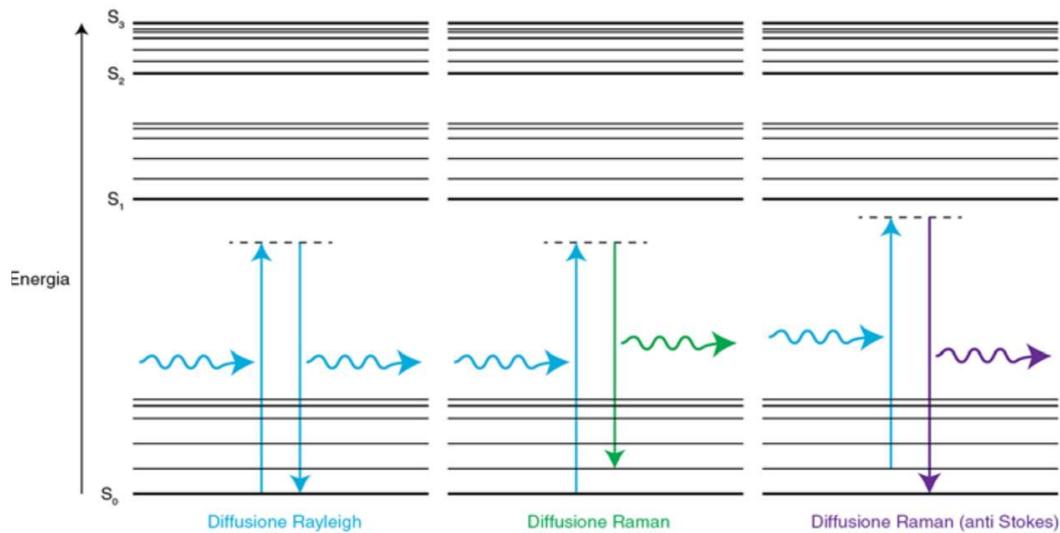


Fig. 18. Diagramma dell'energia della diffusione Rayleigh e Raman [19]

L'elettrone della molecola eccitata non può rimanere nello stato virtuale e deve ritornare allo stato fondamentale. Ci possono essere due casi distinti:

- Se l'elettrone torna al suo livello energetico originario (in questo caso stato fondamentale), la lunghezza d'onda del fotone emesso è la stessa del fotone incidente. Tale fenomeno è chiamato diffusione (scattering) Rayleigh e si dice che il fotone è stato diffuso elasticamente.
- Se l'elettrone va ad uno stato virtuale che è diverso dal livello energetico originale, creando una differenza energetica, e di conseguenza nella lunghezza d'onda, tra il fotone incidente e il fotone emesso. Tale fenomeno è chiamato diffusione Raman e il fotone è stato diffuso anelasticamente. Possiamo distinguere due casi differenti:
  - Stokes scattering se il fotone emesso ha minore energia del fotone incidente
  - Anti-Stokes scattering se il fotone emesso ha maggiore energia del fotone incidente

I tre comportamenti descritti sono anche riportati nella Fig. 19.

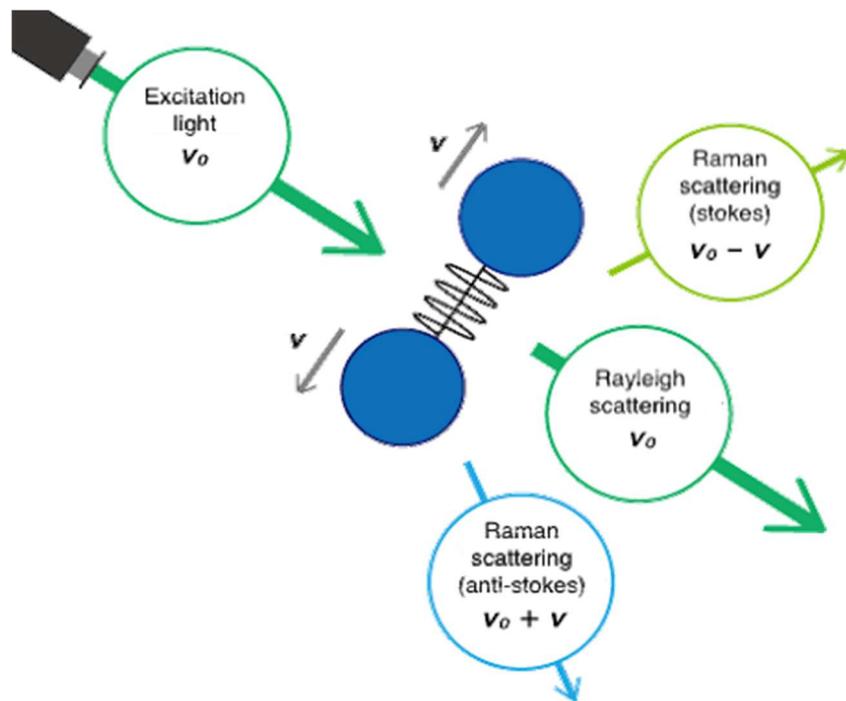


Fig. 19. Modalità di diffusione [18]

Generalmente solo il fenomeno di Stokes scattering viene usato per la misurazione tramite Raman poiché il fenomeno anti-Stokes avviene solo se la molecola sia in uno stato eccitato prima che il fotone incidente arrivi ed è meno comune.

La strumentazione Raman analizza la differenza di energia tra il fotone incidente ed emesso nel caso di Raman scattering. Tale differenza viene misurata come la differenza nella lunghezza d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) rispetto alla fonte di luce incidente e viene denominata Raman shift.

A livello dei legami molecolari, la spettroscopia Raman analizza le vibrazioni di legame che comportano la variazione di polarizzabilità, ovvero la deformazione nella nuvola di elettroni della molecola a causa dell'interazione con il fotone. Il cambiamento della polarizzabilità dipende da quanto facilmente gli elettroni in un legame si spostano, introducendo un dipolo temporaneo; infatti, quando c'è una forte concentrazione di elettroni sparsi in un legame, anche la polarizzabilità è forte e quindi il gruppo o la molecola ha un forte segnale Raman. Il momento del dipolo indotto emette le radiazioni sia di tipo Raman sia Rayleigh. I legami molecolari hanno una specifica energia di transizione nel momento nel quale avviene un cambio nella polarizzabilità. [18]

Nel concreto, il legame C-C, che può essere presente all'interno del BC, subisce un cambio della polarizzabilità nel momento in cui il fotone interagisce con la molecola. L'interazione tra fotone e legame genera sempre lo stesso segnale e ciò consente l'individuazione del legame C-C.

La polarizzabilità non deve essere confusa con la polarità della molecola, che è la misura della separazione della carica elettrica all'interno della molecola. Le molecole polari spesso hanno un segnale Raman molto basso poiché la nuvola di elettroni è molto densa e non sparsa.

Possiamo quindi dire che lo spettro Raman registra la frequenza e l'intensità dei fotoni dispersi anelasticamente. Dal momento in cui ogni atomo e molecola ha il suo spettro Raman, la strumentazione Raman può essere utilizzata per capire la struttura atomica o molecolare che può essere utilizzata per identificare elementi o componenti che sono presenti nel campione studiato. [18]

Come detto precedentemente la strumentazione Raman si basa sul fenomeno della diffusione della luce che comprende sia l'effetto Rayleigh sia l'effetto Raman. Il primo effetto è circa un milione di volte meno intenso del secondo. Per risolvere questo problema si utilizza un raggio laser ad alta intensità e la luce riflessa viene fatta passare attraverso uno spettrometro in modo da individuare solamente la radiazione dell'effetto Raman.

Nella Fig. 20 è possibile vedere un esempio di uno spettro Raman. L'asse orizzontale riporta il Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) mentre nell'asse verticale riporta l'intensità della luce diffusa. Il termine Raman shift è utilizzato per descrivere la differenza in termini di energia tra la luce incidente e la luce diffusa.

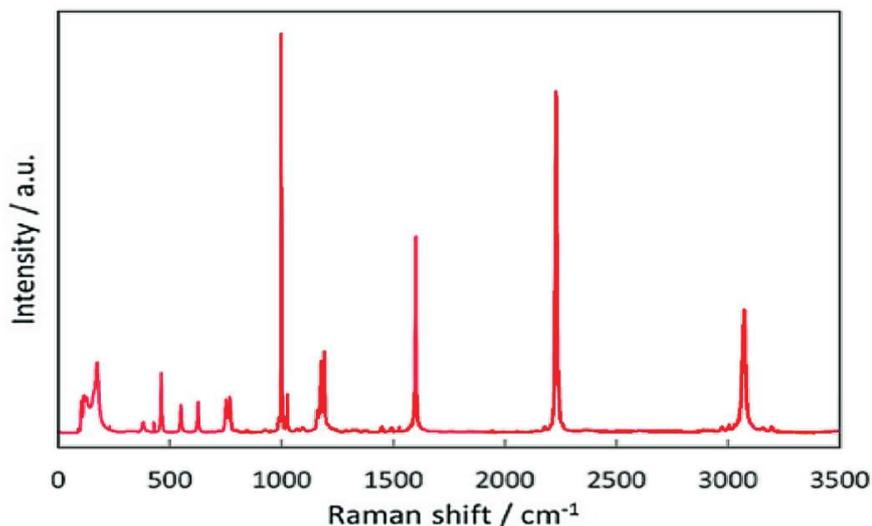


Fig. 20. Esempio di uno spettro acquisito tramite spettroscopia Raman [18]

## 2.2 Fenomeno della fluorescenza

L'interazione tra il fotone di energia e la materia può generare anche il fenomeno della fluorescenza; tale fenomeno è poi riscontrabile all'interno degli spettri Raman. In particolare, la fluorescenza si manifesta quando l'energia che colpisce la materia induce uno stato di eccitazione maggiore rispetto allo stato virtuale (che caratterizza la diffusione Raman) fino ad un livello vibrazionale (Fig. 20). In questo caso parte dell'energia viene assorbita e quindi la radiazione di fluorescenza è caratterizzata da una frequenza minore rispetto a quella di assorbimento; dunque, la banda di fluorescenza può oscurare le bande Raman a causa anche della sua maggiore energia. [20]

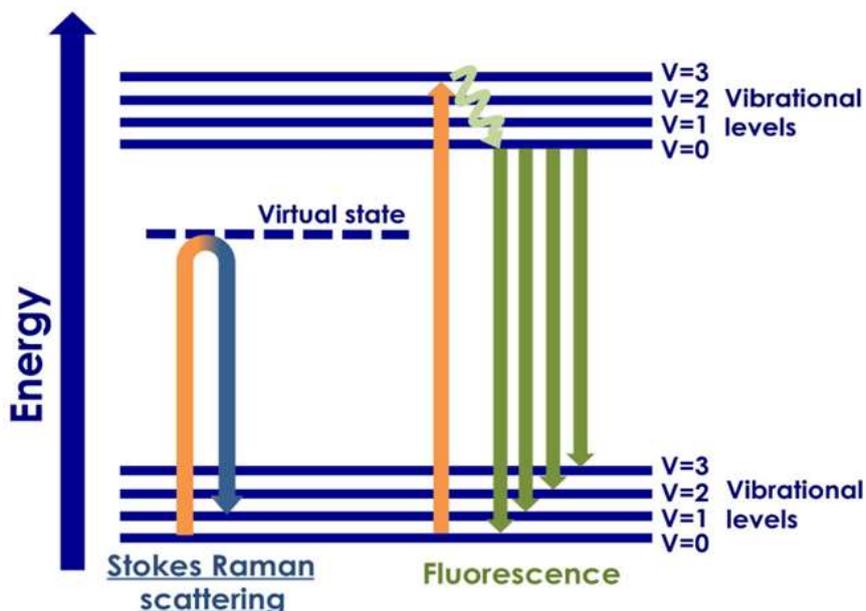


Fig. 21. Diagramma di livello di energia per la diffusione Raman e fluorescenza [21]

Un'ulteriore differenza tra i fenomeni è di tipo temporale. Infatti, lo stato virtuale di eccitazione deve il nome al fatto che la re-emissione del fotone è quasi istantanea, mentre la fluorescenza ha tempi più lunghi.

La presenza della fluorescenza altera il SNR (Signal-To-Noise) ovvero il rapporto tra segnale e rumore e può creare errori nelle stime matematiche successive come, ad esempio, la rimozione della baseline [22].

### 2.3 Analisi Raman della grafite: Picchi D e G

Poiché l'obiettivo di questa tesi è analizzare il BC, è necessario conoscere e interpretare lo spettro Raman associato. Ciò avviene mediante l'analisi di due picchi caratteristici nello spettro Raman del BC, chiamati D e G, che possono essere spiegati a partire dall'analisi della grafite [24]. In questo capitolo, infatti, si riassumeranno i concetti principali relativi all'aspetto chimico del carbonio e della sua ibridazione e di come esso venga rappresentato nello spettro Raman considerando sia la grafite sia il carbone amorfo.

Allo stato fondamentale, la configurazione elettronica dell'atomo di carbonio è  $1s^2 2s^2 2p^2$ , con gli elettroni disposti all'interno degli orbitali come schematizzato nella Fig. 22.

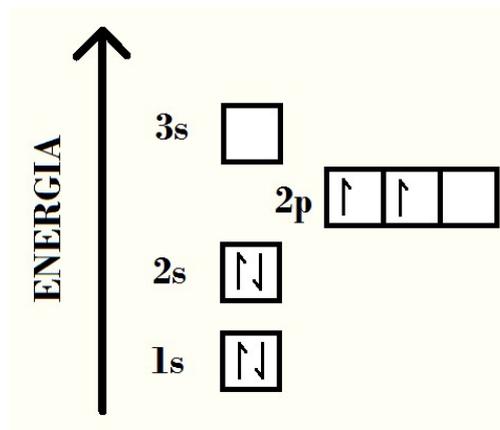


Fig. 22. Configurazione elettronica fondamentale del carbonio

Una caratteristica che contraddistingue l'atomo di carbonio è la cosiddetta ibridazione, ovvero quel modello matematico che descrive la redistribuzione delle cariche all'interno di nuovi orbitali, chiamati orbitali ibridi. In particolare, si definiscono diverse tipologie di ibridazione, come mostrato nella Fig. 23:

- $sp^1$  in cui partecipano all'ibridazione l'orbitale s e un solo orbitale p;
- $sp^2$  in cui partecipano all'ibridazione l'orbitale s e due orbitali p;
- $sp^3$  in cui partecipano all'ibridazione l'orbitale s e i tre orbitali p.

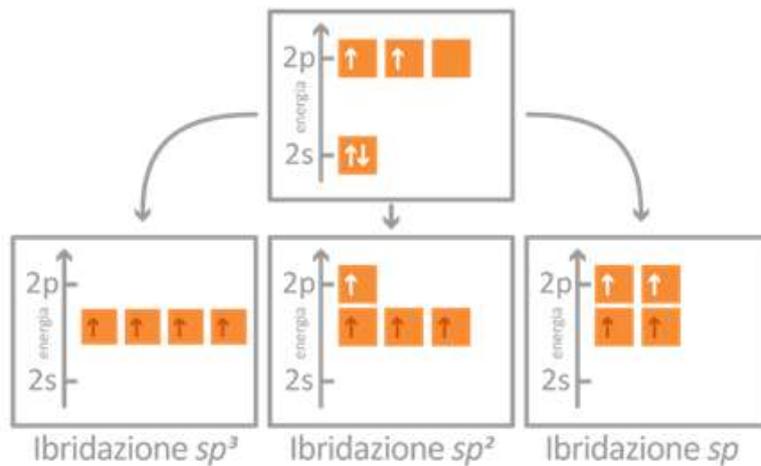


Fig. 23. Configurazioni elettroniche ibridate del carbonio

L'analisi che segue tratta l'interpretazione degli spettri Raman della grafite e del carbonio amorfo riferendosi principalmente all'articolo di Ferrari et al [24].

Si può constatare che il carbonio amorfo può presentare qualsiasi combinazione di orbitali ibridati  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , legandosi all'idrogeno fino a un quantitativo del 60%.

A eccezione dell'ibridazione  $sp^1$ , tali combinazioni sono riportate nella Fig. 24 rappresentante il diagramma di fase terziario del carbone amorfo.

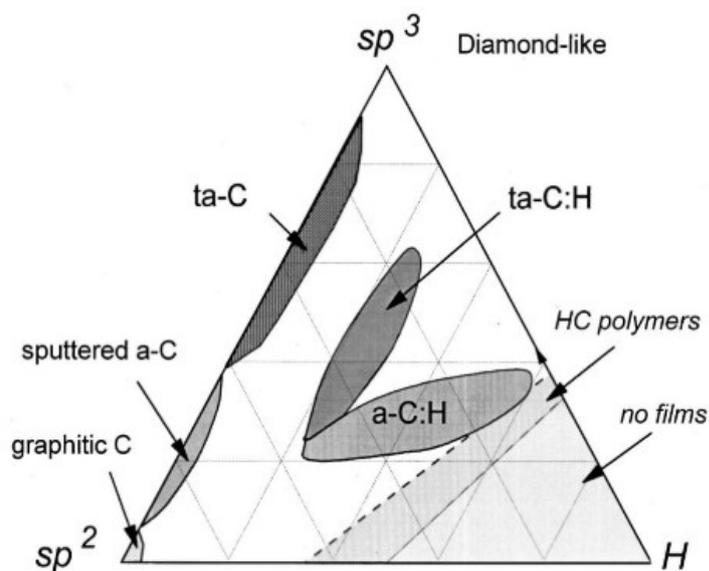
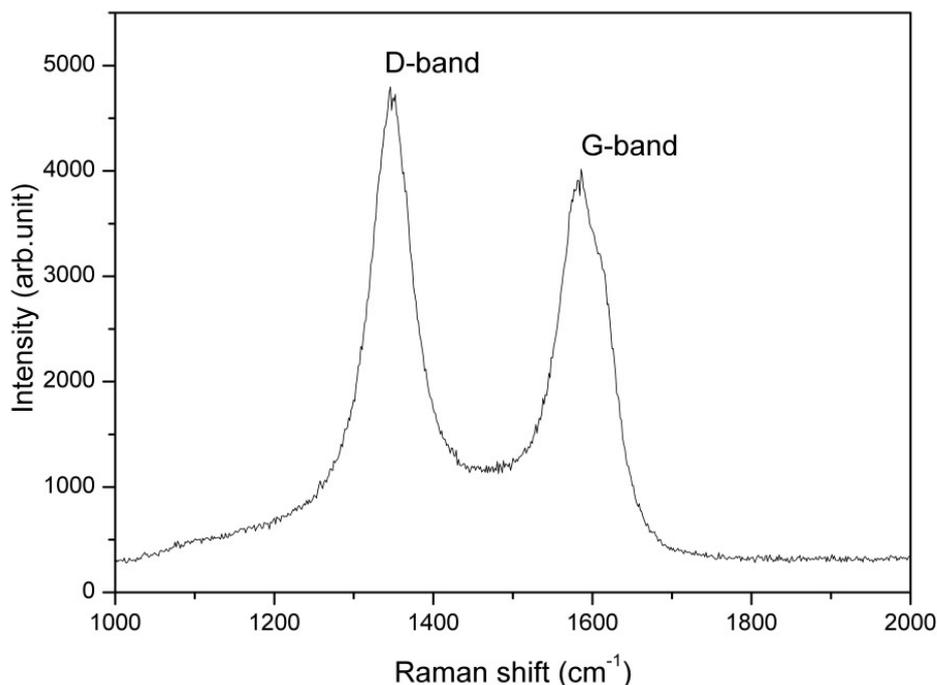


Fig. 24. Diagramma di fase terziario del carbone amorfo [24]

I tre vertici del triangolo rappresentano tre diversi materiali, grafite, diamante e alcheni, caratterizzati rispettivamente dall'ibridazione  $sp^2$ , dall'ibridazione  $sp^3$  e dalla presenza dell'atomo di idrogeno fino al 60% in combinazione dell'ibridazione  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Quando analizziamo, tramite spettroscopia Raman, la grafite possiamo individuare due differenti picchi principali denominati G e D. Essi hanno un posizionamento molto definito all'interno dello spettro Raman: il picco G è compreso tra un Raman shift di 1580 e 1600  $cm^{-1}$ , mentre il picco D si trova a circa 1350  $cm^{-1}$ .

Tali picchi sono quindi riconducibili alla struttura della grafite, ma essi in realtà sono altresì sempre presenti ogni volta che il carbonio amorfo viene analizzato. I picchi D e G, presentati nella Fig. 25, sono caratterizzati da intensità, posizione e ampiezze diverse.



*Fig. 25. Esempio dei picchi D e G [25]*

È necessario quindi analizzare brevemente la struttura della grafite e correlare tali caratteristiche allo spettro Raman, e in particolare ai picchi G e D.

A livello strutturale, la grafite presenta una sovrapposizione di strati planari di carbonio costituiti da un reticolo a maglie esagonali. Ciascuna di queste maglie possiede sei moti vibrazionali, ovvero movimenti di stretching del legame presente tra coppie di atomi di carbonio con ibridazione  $sp^2$ . Nello specifico, si tratta di due moti  $E_{2g}$ , due moti  $B_{2g}$ , un moto  $E_{1u}$  e infine un moto  $A_{2u}$ , rappresentati nella Fig. 26. Le frecce rosse indicano le direzioni lungo cui si muovono gli atomi.

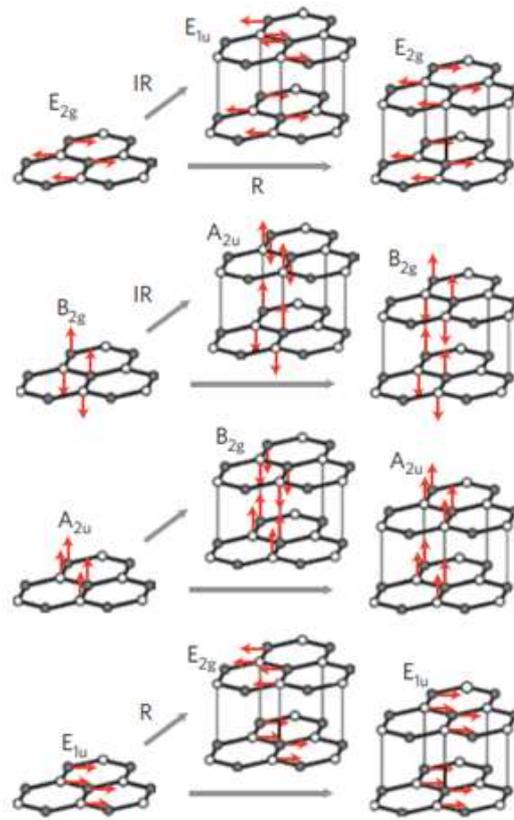


Fig. 26. Moti vibrazionali della grafite [26]

La vibrazione  $E_{2g}$  individuabile dalla spettroscopia Raman e raffigurata nella Fig. 27, da origine al picco G.

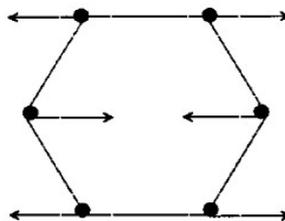


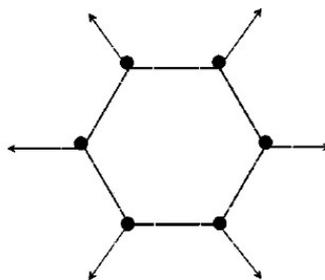
Fig. 27. Vibrazione  $E_{2g}$  della grafite [26]

Questa vibrazione non richiede la presenza di una configurazione ad anello a sei atomi, ma avviene in tutti i carboni con ibridazione  $sp^2$ . Infatti, la presenza di tale picco nello spettro

Raman non comporta necessariamente la presenza della grafite, ma in generale la presenza di carbonio con ibridazione  $sp^2$  come, ad esempio, molecole con struttura a catena e polimeri.

Possiamo quindi sostenere che lo spettro Raman dei materiali composti da carbonio è generalmente dominato dalla presenza dell'ibridazione  $sp^2$  perché la lunghezza d'onda utilizzata per eccitare il materiale interagiscono con il legame  $\pi$  che essa crea.

Il picco D, invece, è dovuto al movimento degli atomi nell'anello a 6 atomi che si espande e si contrae chiamato in inglese "breathing mode", raffigurato nella Fig. 28.



*Fig. 28. Movimento degli atomi di carbonio nella grafite riconducibili al picco D [25]*

Questo movimento non si verifica nella grafite pura, ma è presente solo se è presente disordine nella struttura della grafite.

Questa proprietà è dovuta alla presenza di orbitali non  $sp^2$  (tra cui  $sp^3$ ), ma è attivata dalla presenza di essi. A causa di questa duplice origine della banda D, essa non cresce sempre linearmente con l'aumentare del disordine.

Il picco D, al contrario del G, è dispersivo poiché la posizione e l'intensità di tale banda varia con l'energia di eccitazione del fotone.

Il rapporto tra il picco D e G indica tipicamente il cambiamento del contenuto della grafite all'interno di un materiale contenente carbonio.

Lo spettro Raman è dipendente da:

- clustering dell'ibridazione  $sp^2$ ;
- Grado di disordine;
- Presenza dell'ibridazione  $sp^2$  (sotto forma di catene o anelli);
- rapporto tra  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Questi fattori competono nella determinazione della forma dello spettro Raman come spiegato schematicamente nella Fig. 29.

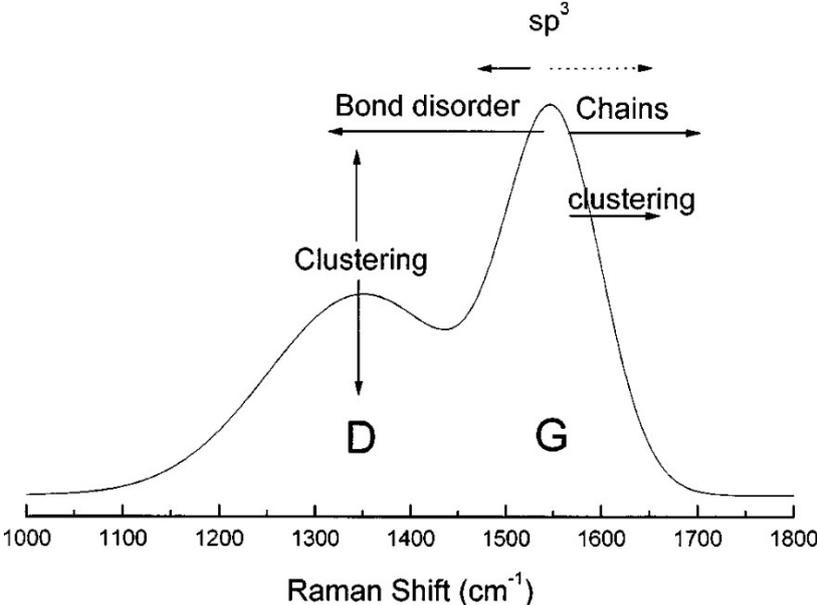


Fig. 29. Influenza della presenza di ibridazioni e del disordine sugli spettri del carbonio [26]

### 3. Materiali e metodi

Al fine di individuare la sorgente emissiva del BC all'interno del particolato atmosferico, la metodologia adottata nel presente studio si divide in due fasi consecutive. Nella prima fase sono stati analizzati, tramite spettroscopia Raman, campioni provenienti da differenti fonti emissive, scelte opportunamente e caratterizzate dall'alto contenuto di BC. Gli spettri Raman raccolti sono stati poi elaborati al fine di individuare delle caratteristiche identificative delle sorgenti che possano permettere di riconoscere la provenienza del BC. Invece, nella seconda fase, sono stati analizzati campioni di PM provenienti da due differenti stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria all'interno della provincia di Torino con il fine di individuare, particella per particella, la possibile fonte emissiva.

La presenza di BC all'interno del PM è originata principalmente dalla combustione di biomassa e dal traffico veicolare. Nella fattispecie, sono stati analizzati i seguenti sette campioni:

1. Ceneri di biomassa (impianto a biomassa);
2. Ceneri di biomassa (camino domestico);
3. Ceneri di biomassa (stufa a legna);
4. Residui di combustione auto a benzina;
5. Residui di combustione auto a diesel;
6. Residui di combustione auto a GPL;
7. Residui di combustione auto a metano.

Invece, le due stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria considerate sono:

- Piazza di Torino Rebaudengo (TO);
- Comune di Oulx (TO).

La stazione posizionata in piazza Rebaudengo si configura in un contesto fortemente urbanizzato, caratterizzato da un'importante quantità di traffico veicolare; la stazione posizionata nel comune di Oulx, al contrario, rappresenta un contesto più rurale dove, considerando le emissioni di PM, è importante sia il contributo del riscaldamento domestico a legna sia il contributo del traffico veicolare.

Tutti i campioni ottenuti da tali fonti sono stati analizzati tramite spettrofotometro della ditta produttrice RENISHAW "microscopio Raman confocale inVia™"

### 3.1 Ceneri di biomassa

Il numero totale di campioni proveniente da ceneri di biomassa è pari a tre. Il primo campione proviene da un impianto di combustione di biomassa nella provincia di Cuneo, il secondo proviene da un camino domestico ed il terzo da una stufa a legna. Il numero di spettri ottenuti per ciascun campione è riportato nella Tabella 2.

*Tabella 2. Numero di spettri raccolti per i campioni di biomassa*

	<b>Numero spettri raccolti</b>
<b>Biomassa 1</b>	58
<b>Biomassa 2</b>	52
<b>Biomassa 3</b>	54

È stato scelto di analizzare più campioni provenienti dalla biomassa poiché tale materiale può essere molto eterogeneo nella composizione e anche la temperatura di combustione può essere molto differente.

Infatti, le variazioni della temperatura di combustione possono modificare le caratteristiche dei picchi D e G presenti all'interno degli spettri Raman del BC. Su questo tema, lo studio di Severo et al. [28] analizza diversi campioni di ceneri di segatura di legno (Wood Sawdust Ssh o WSA) bruciati a temperature crescenti rispettivamente pari a 300, 400 e 500 °C in un'ora. L'altezza dei picchi D e G varia all'interno dei tre campioni con valore molto più alto delle conte a 400°C (Fig. 30); tale differenza è stata associata alla differente quantità di lignite all'interno del legno. Invece, il rapporto tra il picco G e il picco D cresce all'aumentare della temperatura ad indicare un maggiore contenuto grafítico all'interno della cenere.

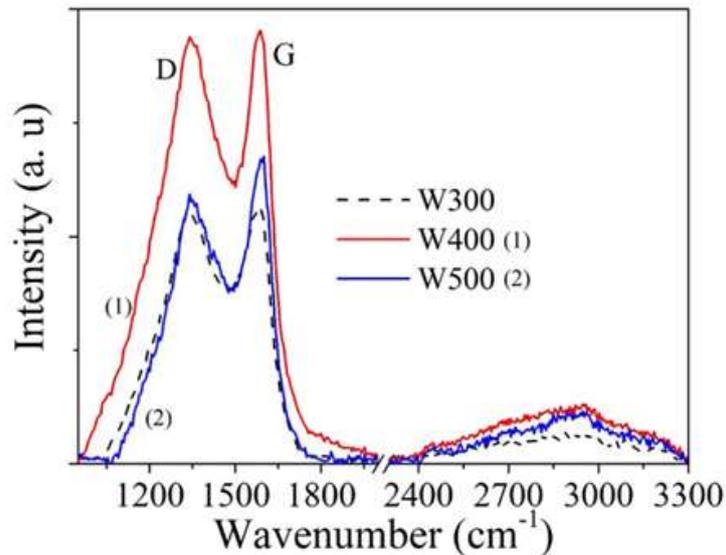


Fig. 30. Spettri Raman relativi a campioni di WSA a 300, 400 e 500 °C [28]

### 3.2 Residui di combustione da veicoli

Le fonti di emissione di BC da traffico veicolare sono state individuate considerando le diverse tipologie di combustibile usate nei motori delle auto al fine di caratterizzare il più possibile il parco macchine presente nel traffico urbano di Torino; sono stati campionati quindi le marmitte di un'auto a benzina, diesel, GPL e metano. Il numero di spettri ottenuto per ciascun campione è riportato nella Tabella 3.

Tabella 3. Numero di spettri raccolti per i campioni di residui di combustione da veicoli

	Numero spettri raccolti
<b>Benzina</b>	56
<b>Diesel</b>	63
<b>GPL</b>	60
<b>Metano</b>	59

I residui di combustione, soprattutto provenienti da motori a diesel, sono ampiamente studiati per definire l'efficienza del trattamento dei gas di scarico all'interno del filtro antiparticolato. Un parametro molto studiato è la reattività dei residui di combustione non trattati che è possibile calcolare a partire da informazioni sulla struttura dei residui ottenibili tramite spettroscopia Raman.

Dallo studio di Knauer et al. [29] possiamo infatti dire che:

- la banda D1 deriva dagli atomi di carbonio di uno strato di grafene nell'immediata prossimità di disturbo reticolare;
- La banda D3 è associata al contenuto di carbone molecolare (non-grafitico).

Successivamente è stato poi dimostrato come il picco della banda D3 e il FWHM della curva D1 possono fornire informazioni sia sulla relativa abbondanza e ordine strutturale del carbone molecolare o di tipo grafitico sia sulla struttura chimica e reattività.

In un ulteriore studio, condotto da Ivleva et al.[30], è stato anche analizzato la variazione delle caratteristiche delle curve a valori crescenti di tempo di reazione alla temperatura di 523 K, riportati nella Tabella 4. Tali valori non cambiano con l'ossidazione e le piccole differenze che si possono rilevare non superano i valori della deviazione standard.

*Tabella 4. Parametri delle curve ottenute dopo la deconvoluzione di un campioni di residui di combustione di diesel a diversi tempi di ossidazione a 573 K [30]*

t	0	15	30	45	60	120	180	240	360	480	
$\xi_m$	0.000	0.316	0.421	0.605	0.605	0.632	0.684	0.737	0.763	0.763	
n	7	7	7	5	7	7	5	7	7	7	
<b>G</b>	Position	1589 ± 5	1586 ± 9	1594 ± 8	1580 ± 6	1592 ± 8	1591 ± 9	1596 ± 4	1586 ± 9	1593 ± 5	1592 ± 3
	FWHM	57 ± 8	56 ± 6	56 ± 7	65 ± 17	65 ± 15	54 ± 10	60 ± 5	61 ± 12	61 ± 11	66 ± 12
<b>D1</b>	Position	1359 ± 2	1362 ± 4	1361 ± 3	1361 ± 3	1359 ± 4	1358 ± 4	1357 ± 2	1354 ± 7	1357 ± 2	1357 ± 3
	FWHM	177 ± 13	169 ± 22	164 ± 3	172 ± 14	168 ± 15	167 ± 11	158 ± 7	152 ± 16	168 ± 6	159 ± 5
	$I_{D1}/I_G$	6.4 ± 2.7	6.8 ± 4.9	4.2 ± 1.4	7.2 ± 2.2	5.4 ± 4.0	6.7 ± 3.6	3.7 ± 1.0	6.1 ± 4.9	4.6 ± 1.7	4.6 ± 1.4
<b>D2</b>	Position	1617 ± 5	1612 ± 4	1611 ± 14	1610 ± 3	1618 ± 7	1618 ± 5	1621 ± 3	1616 ± 5	1618 ± 2	1616 ± 3
	FWHM	51 ± 6	45 ± 12	44 ± 3	59 ± 8	47 ± 8	40 ± 11	38 ± 5	46 ± 8	42 ± 8	48 ± 8
<b>D3</b>	Position	1545 ± 6	1549 ± 12	1546 ± 14	1527 ± 32	1540 ± 26	1548 ± 19	1534 ± 11	1518 ± 34	1532 ± 18	1527 ± 14
	FWHM	157 ± 7	151 ± 9	155 ± 14	135 ± 23	167 ± 9	152 ± 21	140 ± 12	143 ± 58	125 ± 33	126 ± 22
	$I_{D3}/I_G$	1.8 ± 1.0	1.8 ± 1.1	1.1 ± 0.4	1.3 ± 0.7	1.1 ± 0.9	1.3 ± 0.7	0.5 ± 0.2	1.0 ± 0.7	0.6 ± 0.5	0.6 ± 0.4
<b>D4</b>	Position	1222 ± 28	1253 ± 38	1135 ± 26	1191 ± 9	1187 ± 37	1174 ± 44	1169 ± 28	1160 ± 27	1172 ± 28	1151 ± 19
	FWHM	175 ± 78	179 ± 93	147 ± 66	186 ± 45	156 ± 18	107 ± 68	82 ± 71	140 ± 93	116 ± 49	116 ± 32

### 3.3 PM da area urbana

Il numero di spettri raccolto per la stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria di piazza Rebaudengo a Torino e nel comune di Oulx (TO) è riportato nella Tabella 5.

Tabella 5. Numero di spettri raccolti per i campioni di PM

	Numero spettri raccolti
<b>Oulx</b>	10
<b>Rebaudengo</b>	19

La scelta del differente contesto geografico in cui sono situate le stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria è volta a identificare una differente composizione chimica del PM.

Della stazione di monitoraggio di piazza Rebaudengo sono disponibili i risultati di uno studio di source apportionment (SA) modellistico settoriale redatto da ARPA Piemonte nel 2015 all'interno del piano regionale di qualità dell'aria [27] presentati nella Fig. 31.

Il source apportionment si configura come una metodologia in grado di ottenere informazioni sulle fonti emissive e sulla quantità percentuale di inquinamento che esse producono.

È stato considerato l'SA relativo al PM<sub>2,5</sub> e non al PM<sub>10</sub>, poiché esso contiene una quantità maggiore di BC rispetto al PM<sub>10</sub> [6].

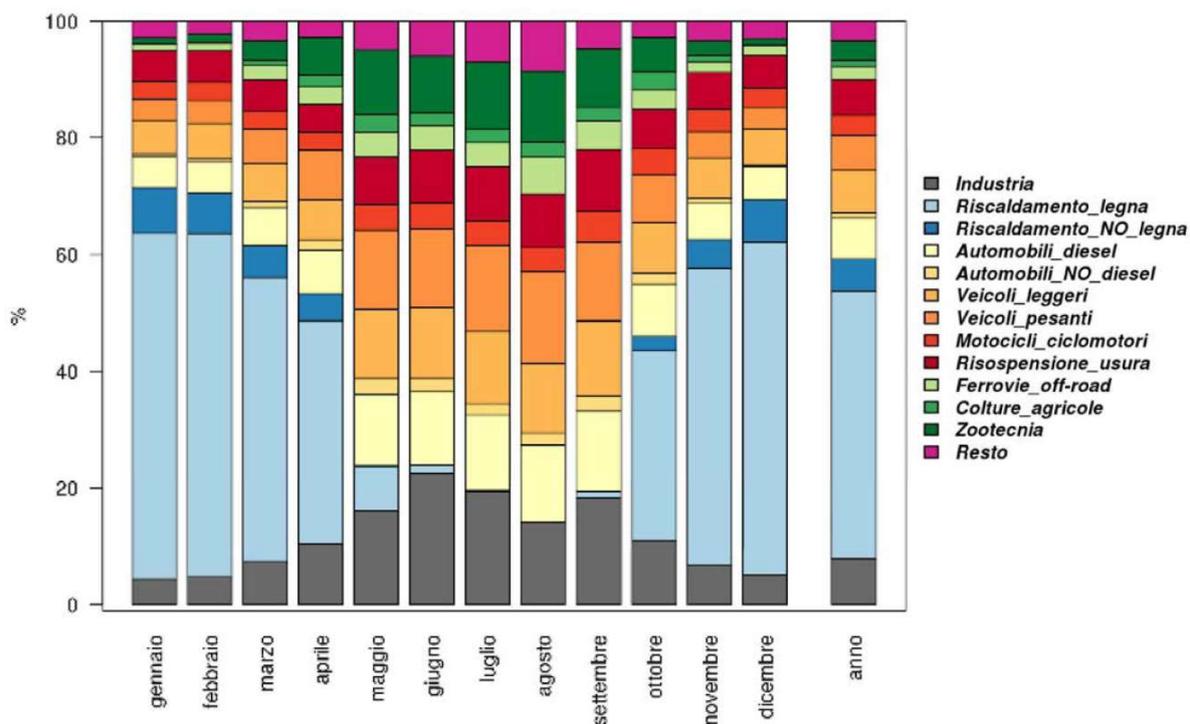


Fig. 31. SA del PM<sub>2.5</sub> relativo alla stazione di Rebaudengo (TO)

I campioni utilizzati nel presente studio sono stati acquisiti nel mese di febbraio, per cui è stato possibile individuare le principali fonti emissive di PM relative a tale campionamento. Alcune di esse, come il riscaldamento a legna e le emissioni di veicoli leggeri, pesanti e a diesel, sono anche note fonti di BC [1].

### 3.4 Metodo di campionamento

Il campionamento della biomassa è stato realizzato tramite la raccolta di ceneri da un impianto di combustione di biomassa all'interno della provincia di Cuneo, da un camino domestico e da una stufa a legna. I campioni dei residui di combustione da veicoli sono stati prelevati strofinando un filtro in PTFE all'interno di marmitta di macchine a benzina, diesel, GPL e metano.

Invece, il campionamento del PM nelle due stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria precedentemente descritte è stato realizzato tramite il modulo Sentinel PM abbinato al campionatore atmosferico Skypost HV il quale consente la raccolta automatica e sequenziale del particolato atmosferico su membrane filtranti in PTFE (teflon) con diametro pari a 47 mm. Inoltre, è stata utilizzata una testa di prelievo ES EPA PM10 che consente la filtrazione di particelle con diametro  $d < 10 \mu\text{m}$  [31]. Per entrambi i campionamenti è stata adottata la stessa portata di aspirazione pari a  $38.3 \text{ lmin}^{-1}$ .

La durata dei campionamenti del PM di Torino Rebaudengo e Oulx è rispettivamente pari a 12 ore e 24 ore; infatti, nella zona di Torino Rebaudengo è prodotta una quantità di PM circa pari alla metà di quella prodotta presso Oulx.

### 3.5 Configurazione strumentazione Raman e tecniche di analisi

I parametri della misurazione dello spettrofotometro Raman utilizzati in tutti i campioni analizzati nel presente studio sono:

- grating scan di tipo statico;
- misurazione da 100 a  $1870 \text{ cm}^{-1}$  Raman shift;
- confocalità, che indica il volume di campione dal quale il detector CCD raccoglie il segnale, di tipo standard;
- laser ad una lunghezza d'onda di 532 nm;
- lente utilizzata con ingrandimento a 50x Long Working Distance (LWD);
- tempo di esposizione pari a 12 s;
- potenza del laser pari a  $150 \mu\text{W}$ ;
- utilizzo di cinque accumulazioni, ovvero ripetizioni della scansione del segnale.

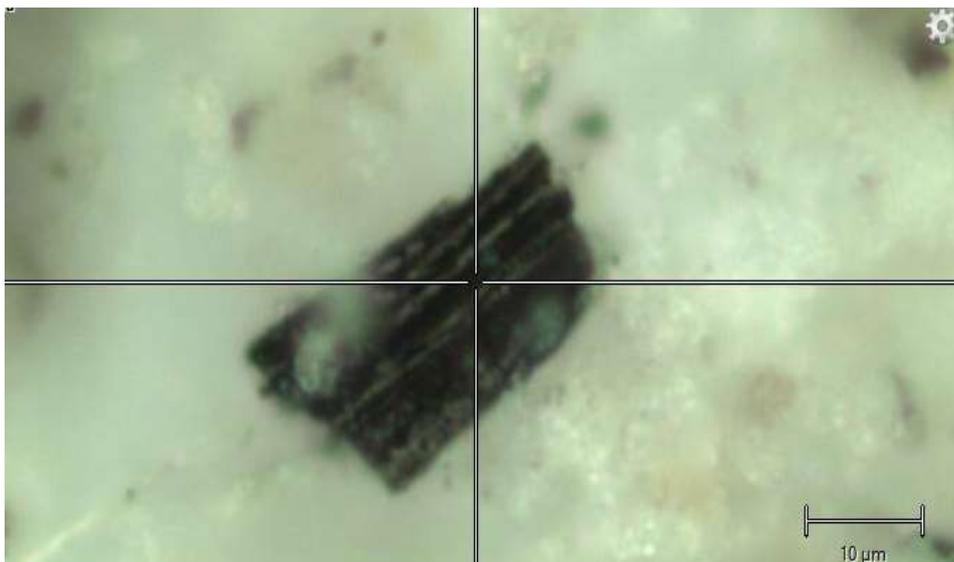
L'aumento del tempo di acquisizione e numero di accumulazioni contribuisce ad un migliore rapporto tra segnale e rumore (SNR) rendendo più facile l'elaborazione dei dati, ma allo stesso tempo aumentano il tempo complessivo della misura. Perciò, in una fase iniziale, sono state testate diverse combinazioni di tali valori in modo da ottenere spettri chiari in un tempo ragionevole.

L'individuazione delle particelle di BC all'interno dei campioni è stata possibile grazie all'evidente colore nero che lo caratterizza. Quindi, la scelta della particella di BC durante la misurazione tramite lo spettrofotometro Raman è dettata dal colore, ma il risultante spettro chiarisce in quasi la totalità dei casi la presenza del BC. Infatti, la presenza dei caratteristici picchi D e G dimostra inequivocabilmente la misura del BC.

La distribuzione e la densità delle particelle di BC sui filtri in PTFE di ogni campione risulta variabile, tanto che le particelle possono risultare sparse o raggruppate; di conseguenza anche la modalità di misurazione può essere differente. In particolare, si individuano due tipologie di modalità di acquisizione spettrale: misurazioni singole e mappature.

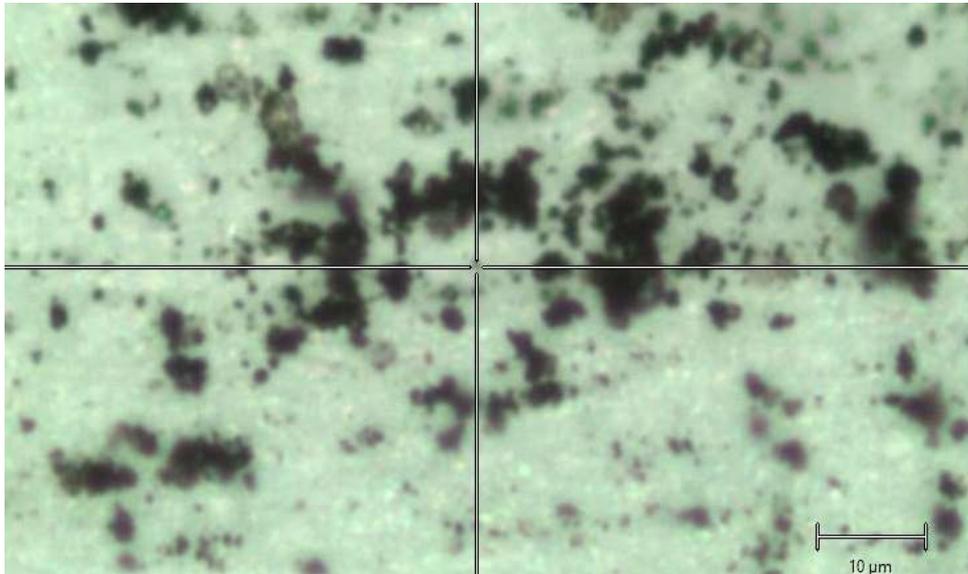
La misurazione singola permette di acquisire spettri in modo puntuale sulla particella d'interesse, precedentemente messa a fuoco. Tale modalità è stata utilizzata nel momento in cui il campione non presenta particelle di BC vicine tra loro, ma esse sono disperse all'interno del campione

A titolo di esempio, nella Fig. 32 è possibile osservare la particella, ben riconoscibile, e lontana da tutte le altre particelle nere di BC.



*Fig. 32. Particella di BC all'interno della fonte emissiva di cenere di biomassa*

La mappatura consiste, invece, nello scegliere diversi punti all'interno del campo visivo ed effettuare in automatico l'acquisizione di essi. L'utilizzo di mappe riduce notevolmente la durata delle analisi. Nella Fig. 33 è possibile vedere la porzione di filtro in cui è possibile effettuare la mappatura e come al suo interno siano presenti diverse particelle di BC.



*Fig. 33. Particella di BC all'interno della fonte emissiva di benzina*

Nel presente studio i parametri di setting impostati nell'acquisizione di tipo singolo, sia tramite mappatura rimangono invariati al fine di ottenere risultati il più possibile omogenei tra loro. La predilezione della tecnica di acquisizione spettrale singola rispetto alla mappatura dipende dalla densità delle particelle di BC presenti sui filtri in PTFE.

### 3.6 Post-processing degli spettri Raman

Gli spettri Raman ottenuti del BC presentano fluorescenza e un basso rapporto segnale-rumore (SNR); pertanto, risulta necessario effettuare una serie di operazioni di post-processing al fine di garantire una migliore leggibilità degli spettri e, quindi, una più accurata analisi dei picchi D e G del BC. Nello specifico, le operazioni di post-processing adottate sono:

- screening dei dati;
- smoothing dei dati;
- rimozione della baseline;
- deconvoluzione;
- determinazione dei parametri.

Il fine ultimo di questa analisi è principalmente l'analisi dei picchi del carbonio per la caratterizzazione delle fonti, perciò, gli step sono stati applicati il più possibile in modo omogeneo a tutti gli spettri con lo scopo di ottenere risultati confrontabili tra loro. la metodologia illustrata in seguito è stata applicata sia i campioni delle fonti emissive sia per i campioni.

L'analisi è stata effettuata tramite un codice in linguaggio Phyton con l'utilizzo dei pacchetti scipy, numpy, matplotlib e pandas; per il machine learning successivo si è fatto uso della tecnica KNN sfruttando il pacchetto sklearn.

Per la deconvoluzione è stato utilizzato il software "Raman deconvolution" scaricato e adattato alle necessità di questo studio.

### 3.6.1 Screening dei dati

Per quanto sia possibile agire ed eliminare la fluorescenza in alcune misure il suo contributo è così alto che potrebbe poi compromettere i passaggi successivi.

La presenza della fluorescenza è individuabile dall'alto valore delle conte, e quindi dell'intensità. Ad esempio, nel campione di biomassa dal camino ad uso domestico, rappresentato nella Fig. 34, è possibile osservare alcuni spettri, arancione e blu che si differenziano notevolmente dalla media in termini di valori assoluti.

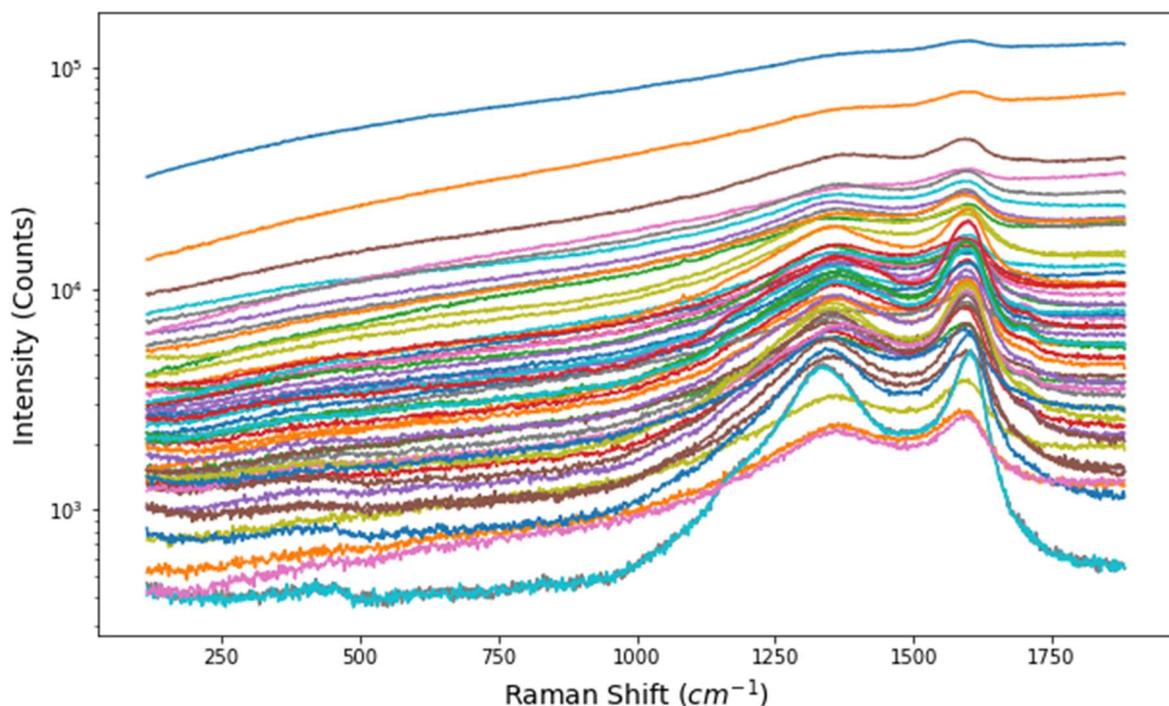
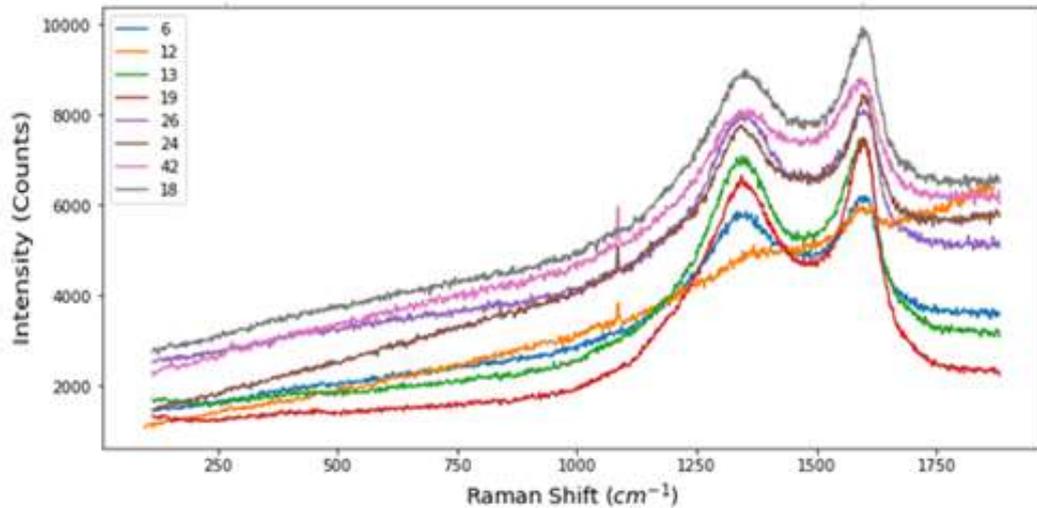


Fig. 34. Spettri raccolti dal secondo campione di biomassa

È stato quindi scelto di eliminare gli spettri sia delle fonti emmissive sia del particolato che raggiungono un valore di numero di conte maggiore a 50000 e gli spettri che, a pari valori di altre misurazioni, presentano i caratteristici picchi del carbonio meno marcati. Un esempio di quest'ultimi è la curva 12, nella Fig. 35, il cui andamento è molto differente rispetto alle restanti curve. L'esclusione di tali spettri assicura che non ci siano successive problematiche, soprattutto per quanto riguarda la rimozione della baseline.



*Fig. 35. Spettri raccolti dal secondo campione di biomassa*

### 3.6.2 Smoothing dei dati

Negli spettri è presente rumore che rende difficoltoso l'analisi dei dati. La riduzione del rumore è fondamentale già nella scelta delle importazioni per la misura. In particolare, aumentare il tempo di esposizione e aumentare il numero di accumulazioni porta ad un miglioramento del SNR.

A valle della misurazione, è stato applicato l'algoritmo di Savitzky-Golay con lo scopo di ridurre il rumore senza però distorcere l'andamento dello spettro, come è possibile vedere con il confronto tra la Fig. 36 e la Fig. 37.

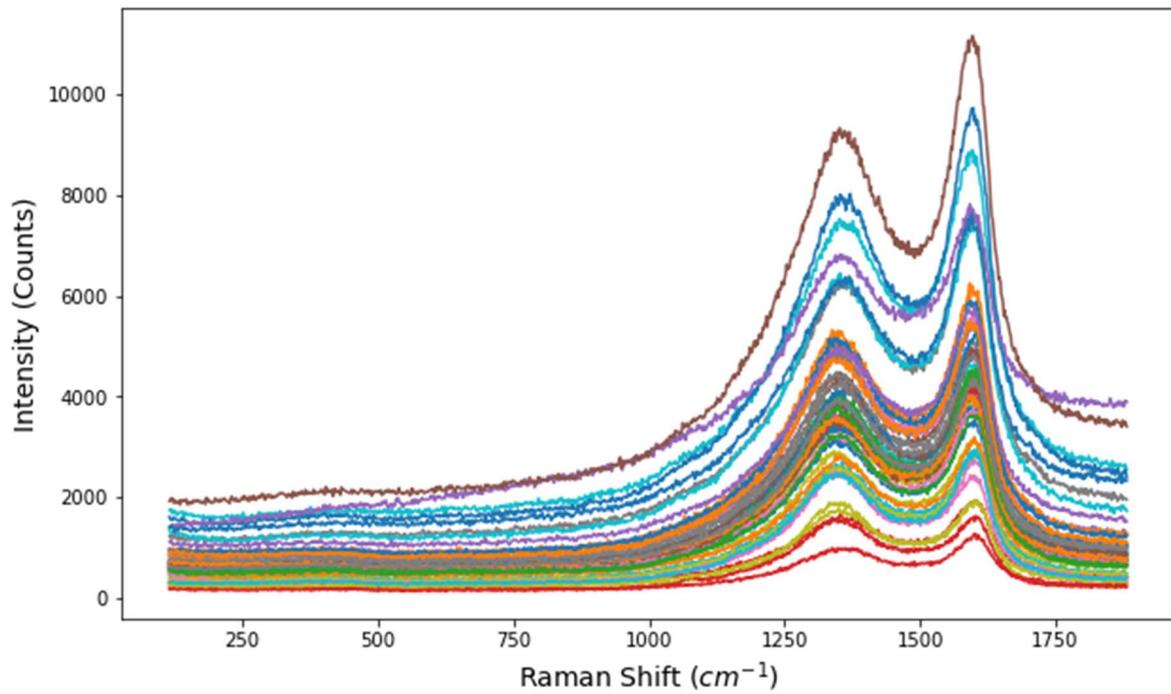


Fig. 36. Spettri del terzo campione di biomassa prima dello smoothing

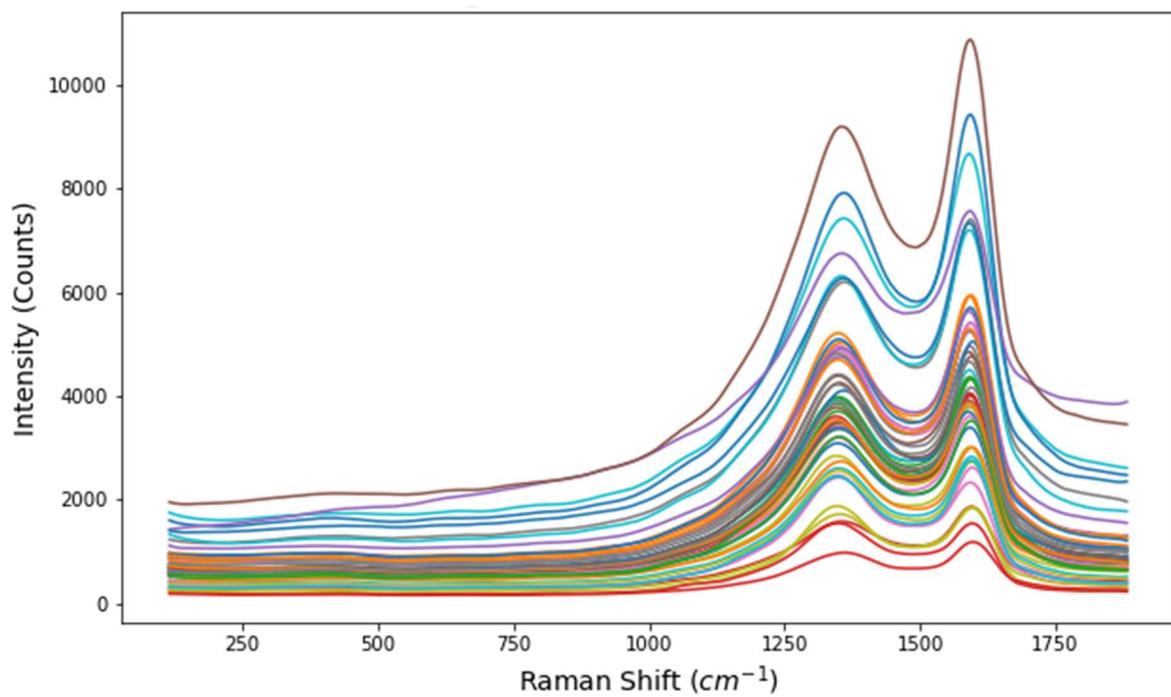


Fig. 37. Spettri del terzo campione di biomassa dopo lo smoothing

Per non sottostimare le altezze dei picchi si è calcolata la differenza tra i valori originali e il valore dopo lo smoothing. Dalla Fig. 38 è possibile vedere che il primo tentativo di smoothing non è stato adeguato in quanto si notano delle differenze molto elevate nel numero delle conte tra i dati originali e dati dopo l'operazione di smoothing proprio in corrispondenza dei picchi D e G. La Fig. 39, invece, rappresenta il rumore in seguito all'operazione di smoothing adeguata in cui il valore della differenza del numero di conte è minore e abbastanza costante attraverso tutto lo spettro.

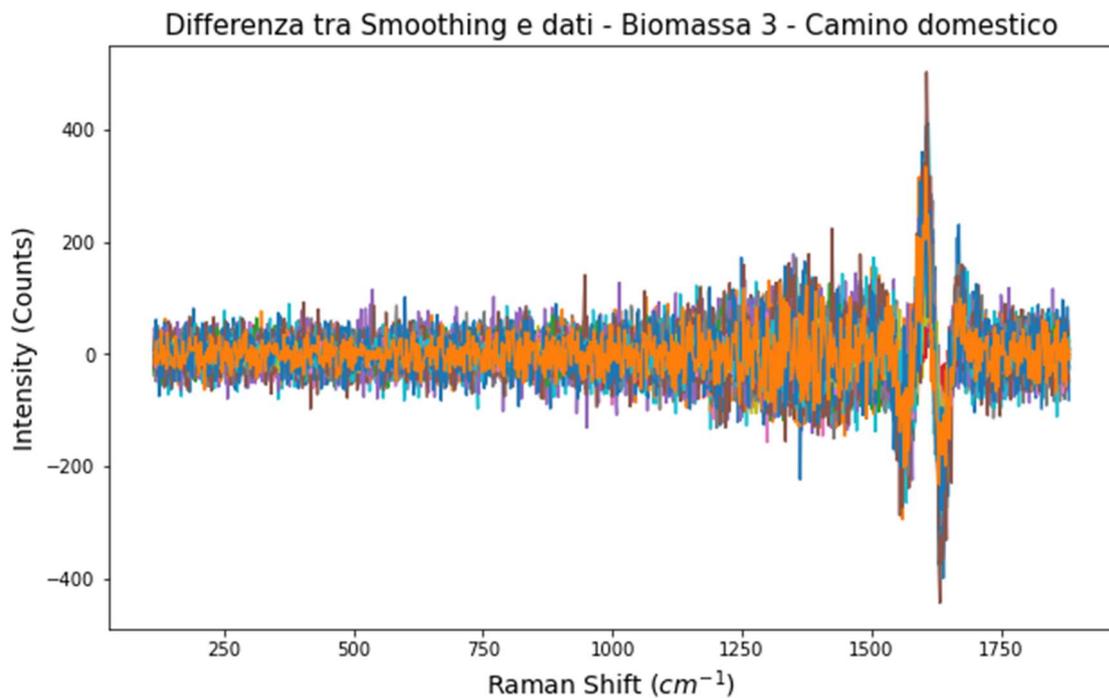


Fig. 38. Differenza tra prima e dopo lo smoothing del terzo campione di biomassa – caso 1

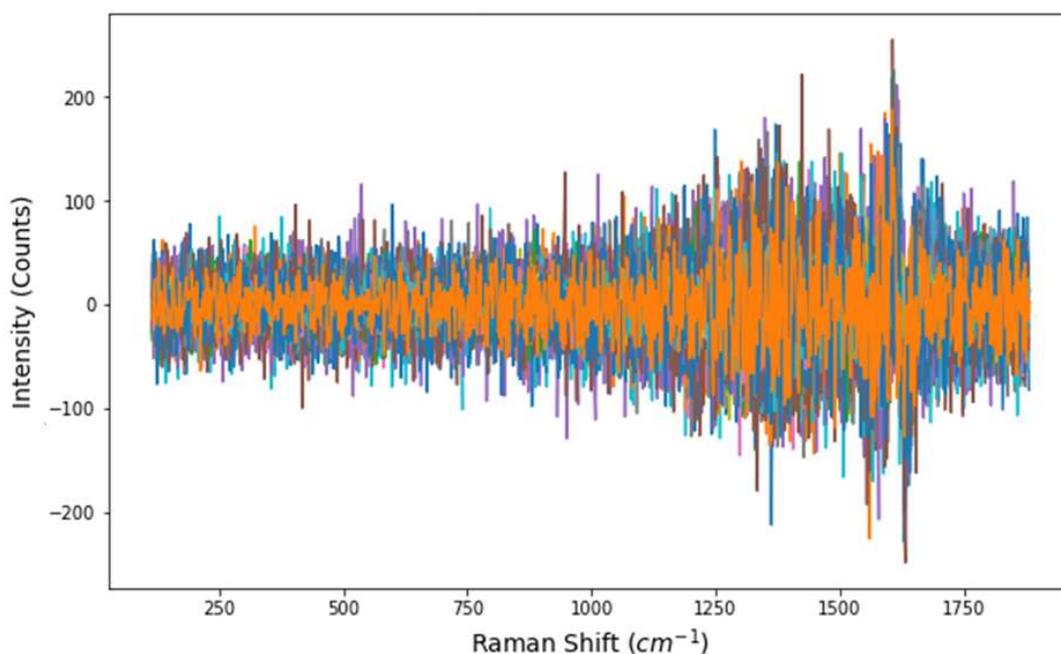


Fig. 39. Differenza tra prima e dopo lo smoothing del terzo campione di biomassa – caso 2

Nella Fig. 39 è quindi illustrato il criterio utilizzato per ottenere uno smoothing ideale all'interno dei diversi campioni. Infatti, per ogni set di dati si sono utilizzati diversi valori del grado e della dimensione del filtro applicato.

### 3.6.3 Rimozione della baseline

Con il termine baseline si intende, nell'ambito della spettrometria, una curva che sottende lo spettro ottenuto, la cui sottrazione permette l'eliminazione del contributo della fluorescenza. La rimozione della baseline è fondamentale poiché permette il confronto omogeneo tra gli spettri, rimuovendo l'influenza della baseline.

Per rimuovere analiticamente il contributo della baseline si utilizza il metodo utilizzato nell'articolo di L. S. Severo et al. [28] il quale utilizza una linea retta che connette i punti dalla posizione 1000 fino a 1778, come illustrato nella Fig. 40. Tale intervallo è ideale per la valutazione attuale sul carbonio i cui picchi D e G si posizionano rispettivamente a circa 1350  $\text{cm}^{-1}$  e tra 1580 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Pertanto, la rimozione della baseline in tale intervallo è stata applicata a tutti gli spettri raccolti.

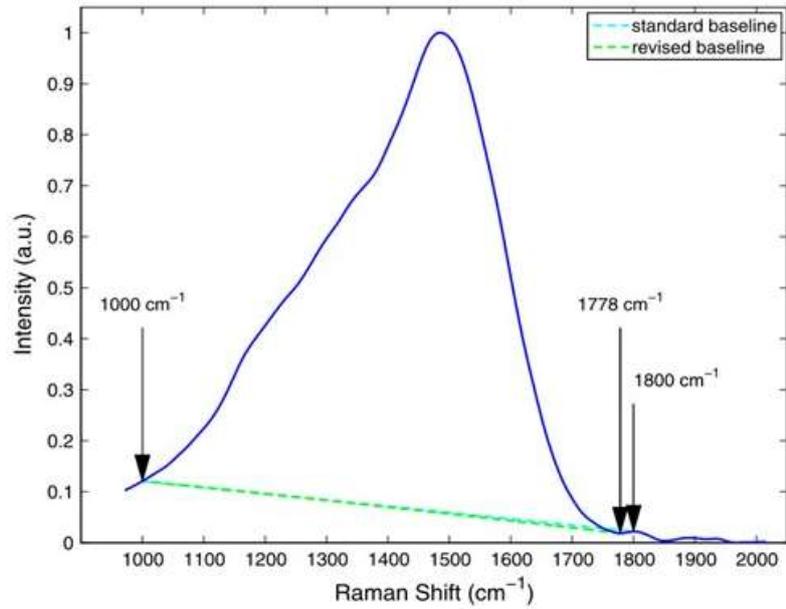


Fig. 40. Linea di rimozione della baseline [28]

Un esempio della rimozione della baseline per il terzo campione di biomassa è presente nella Fig. 41 e Fig. 42.

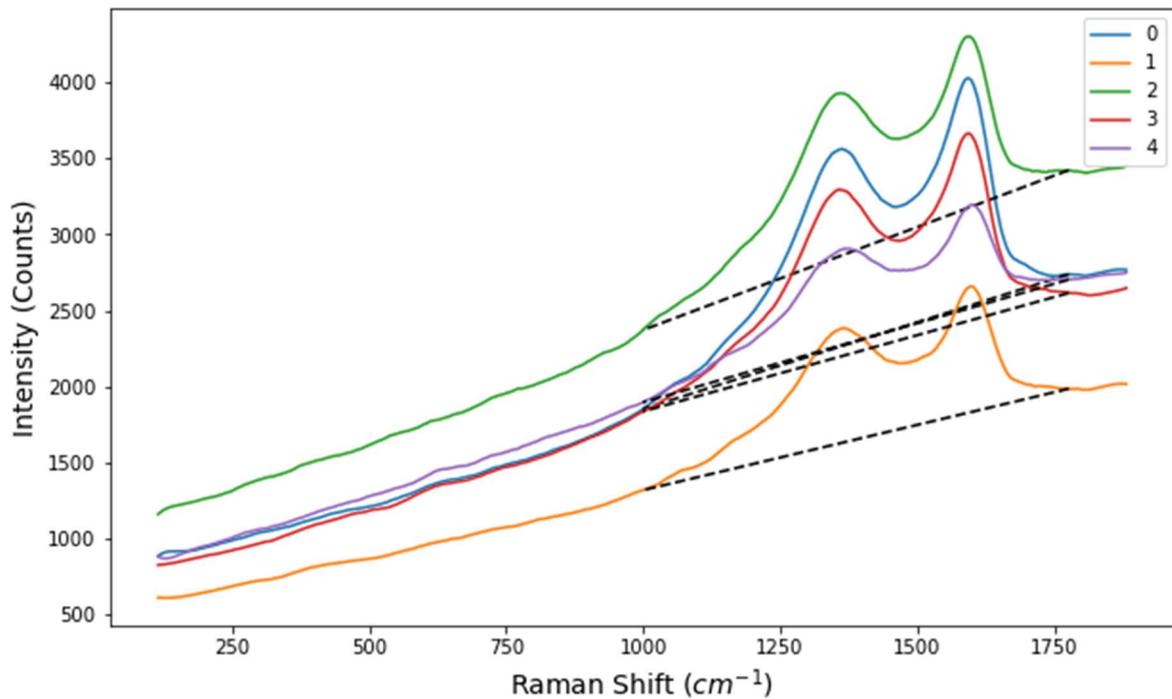


Fig. 41. Identificazione della baseline di cinque spettri del campione di diesel

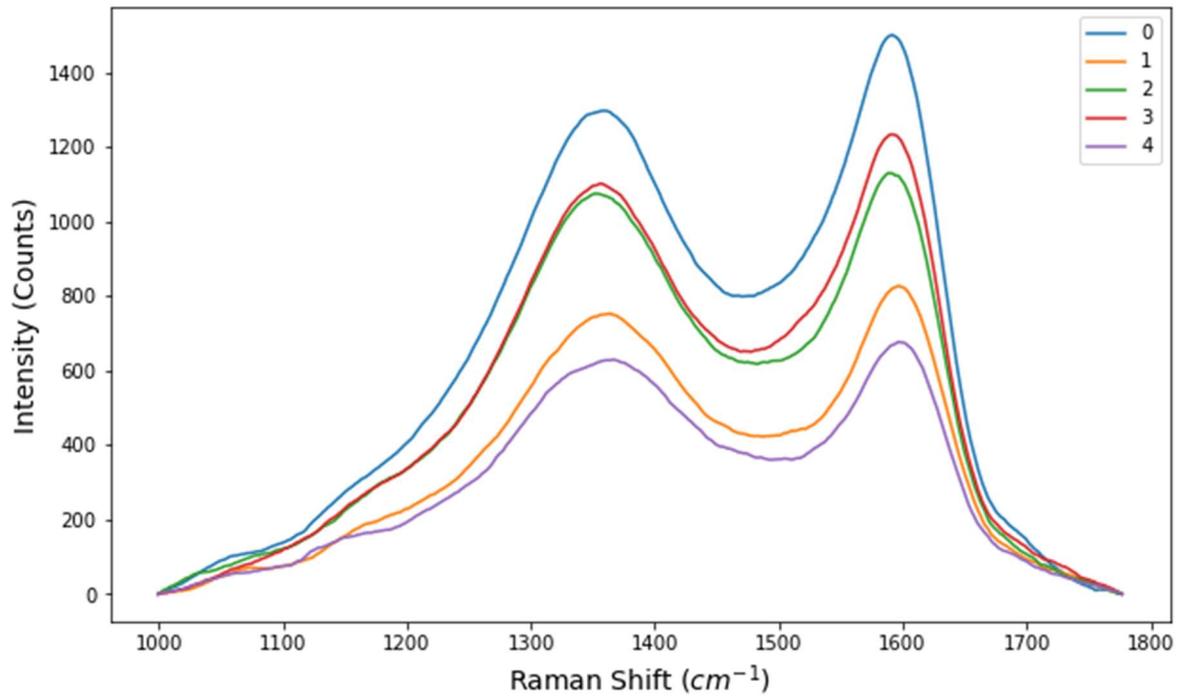


Fig. 42. Cinque spettri del campione di diesel dopo la rimozione della baseline

### 3.6.4 Deconvoluzione

Lo step più critico all'interno dell'analisi degli spettri è la deconvoluzione, ovvero la scomposizione dello spettro in curve analitiche la cui somma deve essere il più possibile uguale allo spettro originale.

Il numero e la tipologie di curve usate per la deconvoluzione, però, è molto varia in letteratura.

Lo studio condotto da Laumer et al. [29] prevede l'utilizzo di solamente due curve sia di tipo gaussiano che lorenziano, denominate semplicemente D e G come i picchi del carbonio che tentano di rappresentare. Il confronto tra l'utilizzo di tipologie diverse di curve è rappresentato nella Fig. 43.

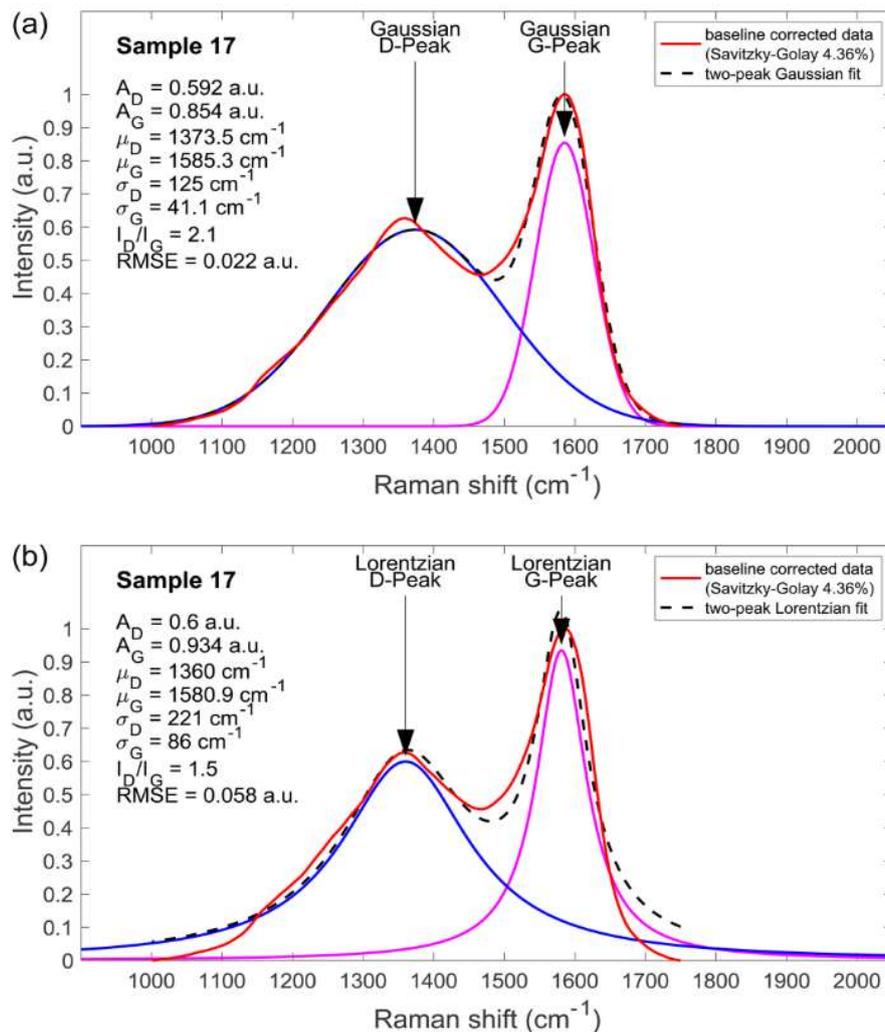


Fig. 43. Confronto tra de-convoluzione a due curve tramite curva lorentziana e gaussiana [29]

È molto comune anche l'utilizzo di una terza curva (chiamata S o D3), posizionata a cavallo tra le curve D e G il cui scopo è migliorare l'accuratezza del minimo delle due curve [29], come nella Fig. 43.

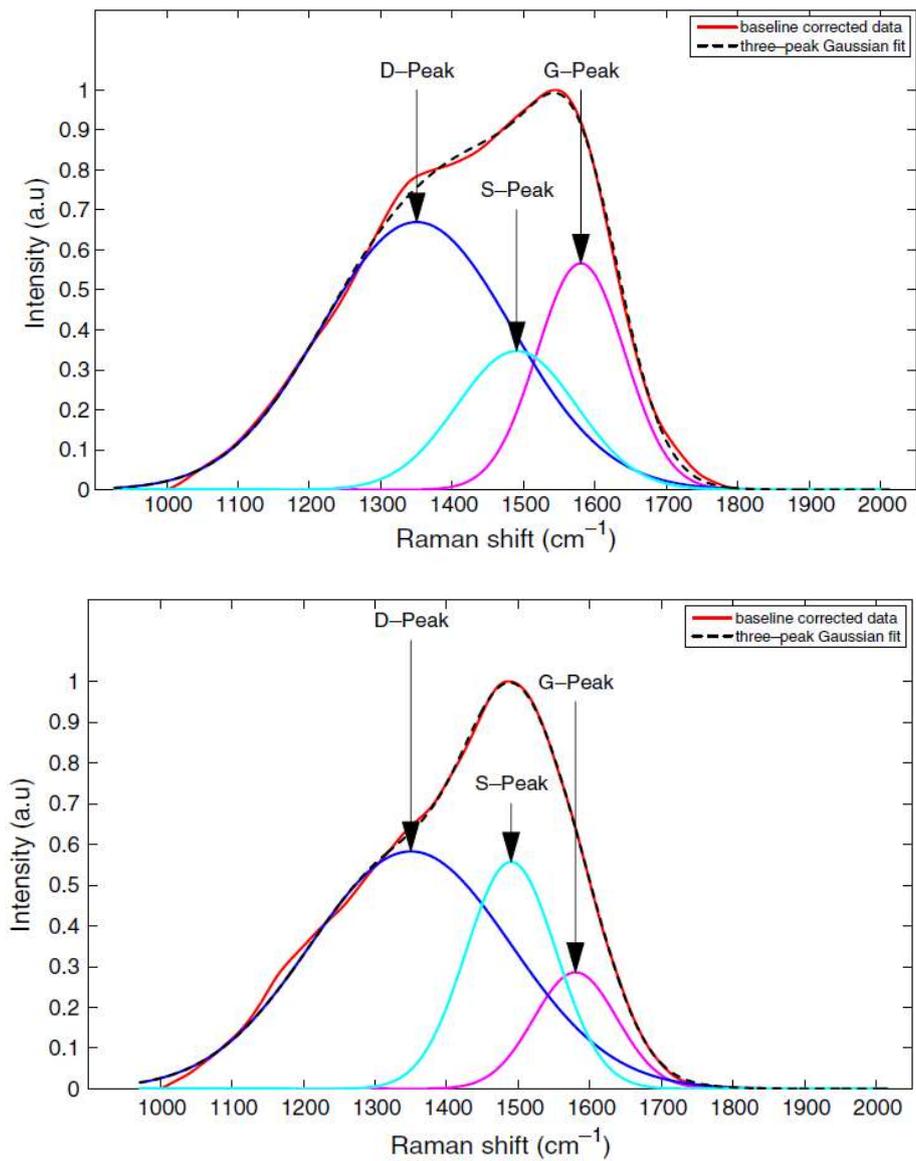


Fig. 43. Confronto tra de-convoluzione a tre curve tramite curva lorentziana e gaussiana [29]

La più diffusa modalità di deconvoluzione è tramite cinque curve. Alle tre curve già descritte (G, D1 e D3) si aggiungono le curve D4 e D2, posizionate rispettivamente nella spalla sinistra della curva D1 e nella spalla destra del picco G, con lo scopo di migliorare la scomposizione dello spettro. Un esempio di tale deconvoluzione è illustrato nella Fig. 44.

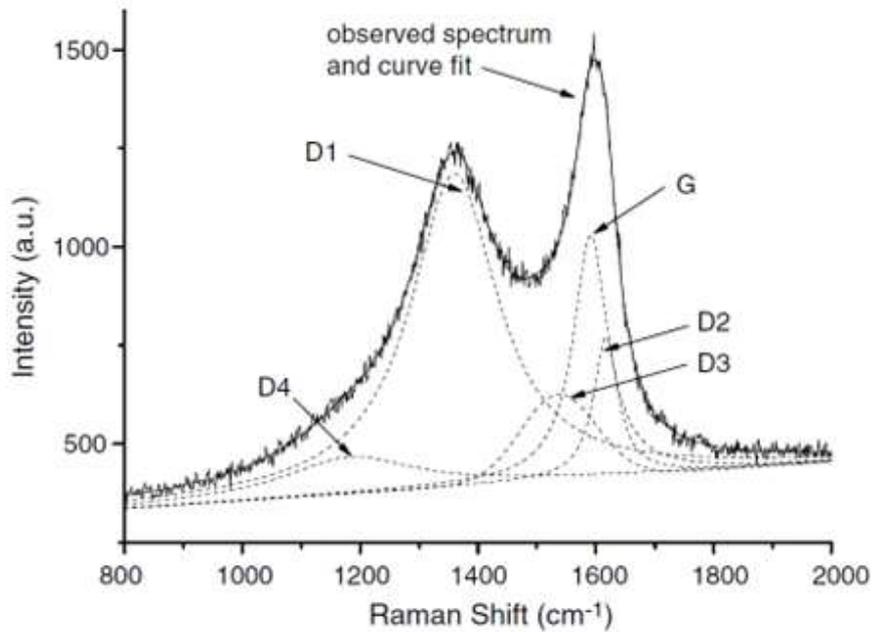


Fig. 44. Deconvoluzione con cinque curve [34]

Lo studio di Sadezky et al. [34] è uno dei più citati e riconosciuti in letteratura poiché compara diversi numeri e tipologie di curve con lo scopo di individuare la migliore. La Tabella 6 elenca le diverse combinazioni analizzate.

Tabella 6. Combinazioni utilizzate per il fitting delle curve

Band	Initial position (cm <sup>-1</sup> )	(I) [18]	(II) [26]	(III)	(IV) [19]	(V) [3,27]	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
G	1580	L	L	L	L	L	L	L	L	L
D1	1360	L	L	L	L	L	L	L	L	L
D2	1620	-	-	-	L	-	-	L	L	L
D3	1500	L	G	-	-	L	G	-	L	G
D4	1180	-	-	L	-	L	L	L	L	L

Possiamo vedere come siano analizzate deconvoluzioni a tre, quattro e cinque curve; la tipologia di curva invece può essere di tipo Gaussiana (G) o Lorentziana (L).

Lo studio utilizza otto differenti tipi di fuliggine (soot) industriale, la quale contiene più del 80% di carbonio, e per ciascuno stima la bontà del fitting (il cosiddetto goodness of fit) identificando quindi la migliore configurazione, come si può osservare nella Tabella 7.

Tabella 7. Risultati in termine di goodness of fit

Sample	$\lambda_0$	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
SRM 1650	514	2.46	2.02	11.49	12.62	1.77	1.41	2.46	1.25	1.12
Printex XE2	514	23.32	19.89	16.73	23.32	7.22	4.28	9.68	2.99	1.58
Printex XE2	633	9.05	7.94	11.81	9.05	3.71	2.67	3.71	2.34	1.66
Diesel A <sup>a</sup>	633	9.57	7.20	13.73	19.65	1.95	2.11	7.21	1.33	1.24
Diesel B <sup>a</sup>	633					1.77	1.49		1.34	1.28
Diesel C <sup>a</sup>	633					1.71	1.90		1.60	1.51
Monarch 77 <sup>b</sup>	633	6.70	4.49	6.70	6.70	1.96	3.95	6.26	1.62	1.32
Monarch 120 <sup>a</sup>	633					1.58	2.93		1.33	1.18
GiG 1000 <sup>c</sup>	633	6.96	5.73	18.60	20.82	2.68	2.46	6.98	1.93	1.53

È evidente come l'ultima combinazione che utilizza quattro curve lorentziane (denominate G, D1, D2, D4) e una curva gaussiana (denominata D3) ha un valore di  $\chi^2$  minore per tutti i campioni. Il valore associato al  $\chi^2$  misura quanto lo spettro ottenuto possa essere identificabile con la somma delle cinque diverse curve teoriche considerate; in particolare minore è il valore, maggiore è la bontà del fitting. L'ultima combinazione, dunque, è stata utilizzata in questo lavoro.

Per applicare la deconvoluzione ad ogni singolo spettro è stato utilizzato il software "Raman deconvolution" con i valori iniziali di posizione elencati nella Tabella 8:

Tabella 8. Valori iniziali usati per la deconvoluzione

	Posizione (cm <sup>-1</sup> )	tipologia di curva
<b>D1</b>	1353	Lorentziana
<b>D2</b>	1611	Lorentziana
<b>D3</b>	1500	Gaussiana
<b>D4</b>	1168	Lorentziana
<b>G</b>	1585	Lorentziana

A titolo di esempio nelle Fig. 45 e 46 sono riportati i risultati a seguito dell'esecuzione di tutti gli step di post-processing.

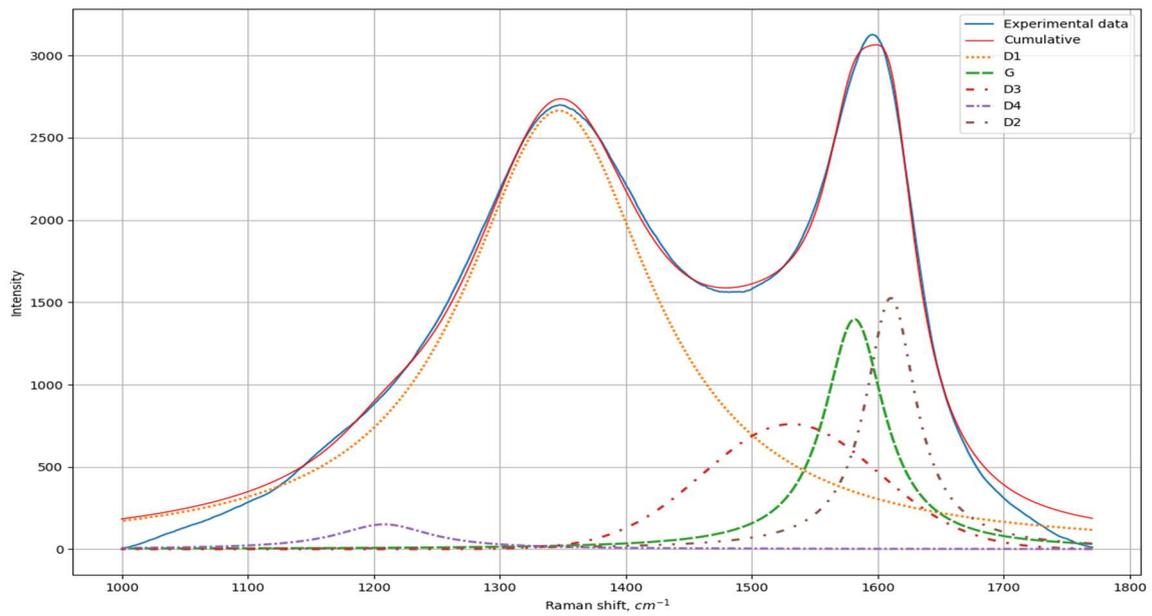


Fig. 45. Deconvoluzione applicata ad uno spettro ottenuto del terzo campione di biomassa

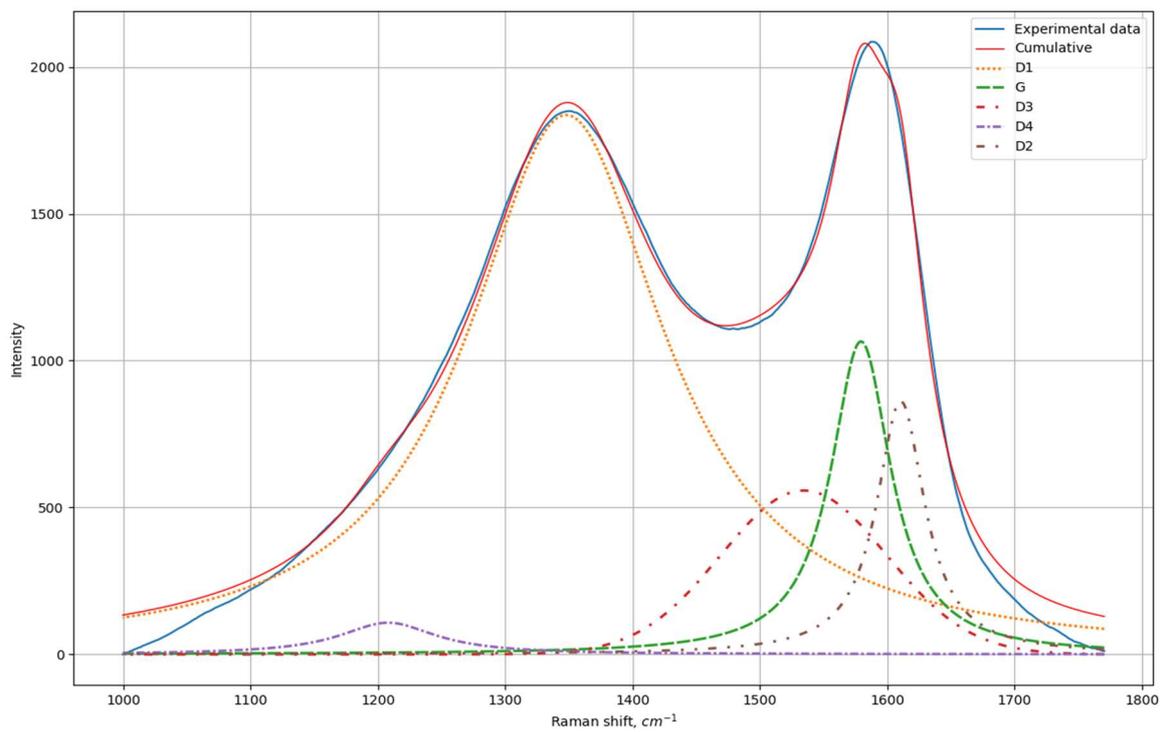


Fig. 46. Deconvoluzione applicata ad uno spettro ottenuto al campione di diesel

### 3.6.5 Determinazione dei parametri

A seguito della determinazione delle cinque curve dall'operazione di deconvoluzione le quali che descrivono lo spettro, è necessario individuarne le proprietà.

Le caratteristiche di interesse delle curve sono:

- posizione del picco;
- intensità massima;
- area sottesa al picco;
- ampiezza a metà dell'altezza (Full Width at Half Maximum, FWHM).

Ogni spettro, quindi, restituisce un totale di venti valori, dato dal prodotto tra le caratteristiche delle curve e il numero delle curve.

L'intensità, l'area e la FWHM sono caratteristiche che variano a seconda della misura, ovvero in base al numero di conte, per cui il valore assoluto non è utilizzabile nell'analisi e di conseguenza si considera il rapporto. Invece, la posizione del picco rappresenta un parametro utilizzabile di per sé in quanto non dipende dal numero di conte.

Nella Tabella 9 sono illustrati i parametri utilizzati in questo studio.

Tabella 9. Parametri

	Parametro
Rapporto tra altezza picchi	D1/G
	D2/G
	D3/G
	D4/G
Rapporto tra FWHM	D1/G
	D2/G
	D3/G
	D4/G
Rapporto tra Aree	D1/G
	D2/G
	D3/G
	D4/G
Posizione dei picchi	D1
	D2
	D3
	D4
	G
Ulteriori parametri	R2
	R3

Oltre ai rapporti si considerano due ulteriori parametri, R2 e R3, utilizzati spesso in letteratura [5] che combinano le intensità delle curve calcolati come segue.

$$R2 = \frac{I_{D1}}{I_G + I_{D1} + I_{D2}}$$

$$R3 = \frac{I_{D3}}{I_G + I_{D2} + I_{D3}}$$

Il numero totale dei parametri è dunque diciannove.

## 4. Risultati e discussioni

Per ciascuna delle sette fonti emissive e per ciascuno dei due campioni di PM si è condotta un'analisi degli spettri ottenuti tramite spettroscopia Raman, con il fine di calcolare i valori dei parametri elencati in Tabella 9. Nello specifico, per ognuna delle fonti emissive sono state effettuate circa 50 misurazioni, mentre per i due campioni di PM sono state effettuate 29 misurazioni complessive.

### 4.1 Analisi preliminare delle fonti emissive

La prima analisi è stata effettuata considerando solo le fonti emissive. In particolare, per ciascuna di esse sono state calcolate, parametro per parametro, media e deviazione standard, al fine di individuare la eventuale presenza di parametri che potessero permettere di discernere tra le diverse fonti emissive.

#### 4.1.1 Ceneri di Biomassa

I risultati relativi ai campioni di biomassa sono elencati nella tabella 10.

Tabella 10. Valori di media e deviazione standard per i campioni di biomassa

		Campione					
		Biomassa 1		Biomassa 2		Biomassa 3	
		Media	Std	Media	Std	Media	Std
Parametro	D1/G	2.21	0.57	1.59	0.41	1.82	0.22
	D2/G	1.21	0.38	1.14	0.13	1.09	0.08
	D3/G	0.63	0.21	0.48	0.2	0.5	0.1
	D4/G	0.16	0.07	0.16	0.04	0.11	0.03
	D1/G	3.07	0.29	3.08	0.36	3.18	0.22
	D2/G	0.8	0.05	0.8	0.05	0.81	0.03
	D3/G	2.85	0.2	3.14	0.37	2.86	0.16
	D4/G	1.49	0.46	1.58	0.29	1.54	0.19
	D1/G	5.95	1.22	4.2	0.91	5.1	0.84
	D2/G	0.98	0.33	0.92	0.12	0.9	0.07
	D3/G	1.3	0.39	1.06	0.37	1.04	0.17
	D4/G	0.24	0.12	0.25	0.1	0.16	0.05
	D1	1343.56	1.11	1345.74	3.97	1346.37	2.37
	D2	1609.39	2.97	1608.68	2	1610.71	2.02
	D3	1525.73	12.91	1497.77	13.93	1523.1	17.56
	D4	1204.99	7.78	1208	0	1207.59	2.96
	G	1582.16	6.09	1576.64	4.43	1581.32	3.11
	R2	0.5	0.04	0.42	0.05	0.46	0.03
	R3	0.22	0.04	0.18	0.06	0.19	0.03

Una rappresentazione più chiara dei dati può essere effettuata utilizzando un grafico a barre d'errore in cui, per ogni parametro, il pallino rappresenta la media e la barra d'errore la deviazione standard dei valori dei parametri raggruppati per fonte emissiva. Nella Fig. 47 è stato riportato il grafico a barre d'errore relativo al primo parametro, mentre per i grafici relativi ai restanti parametri si rimanda all'appendice A.

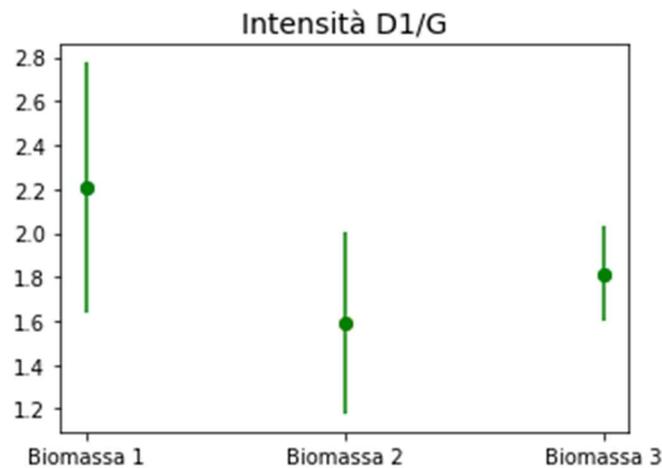


Fig. 47. Grafico a barre d'errore per i campioni di biomassa

Nella Fig. 48 si può osservare come all'interno dei tre campioni di biomassa i parametri considerati presentano una sovrapposizione delle barre d'errore. Invece, nella Fig. 49 si può osservare che per ulteriori parametri ci sia differenza tra le posizioni della media e deviazione standard.

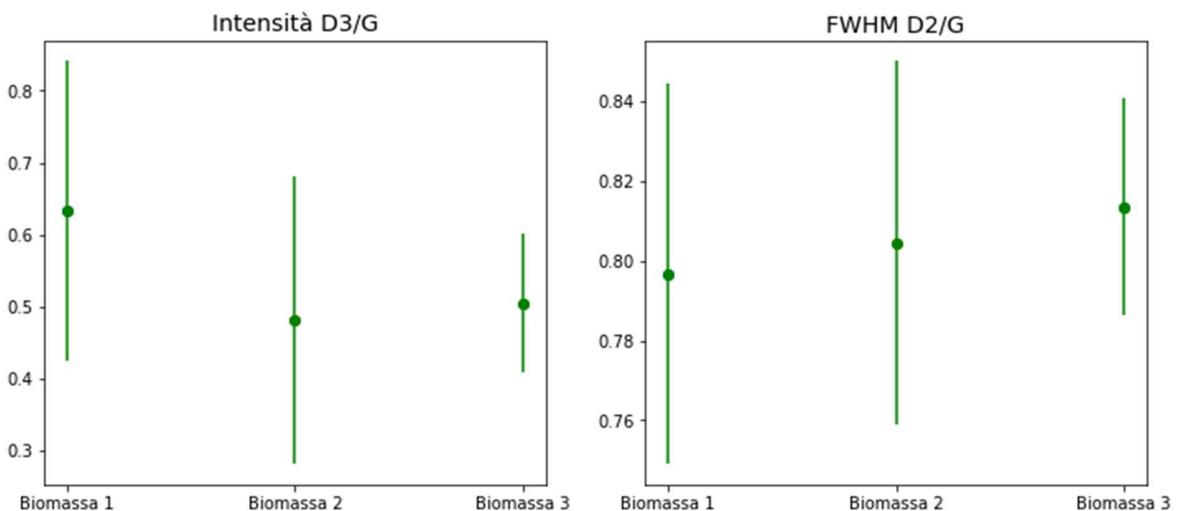
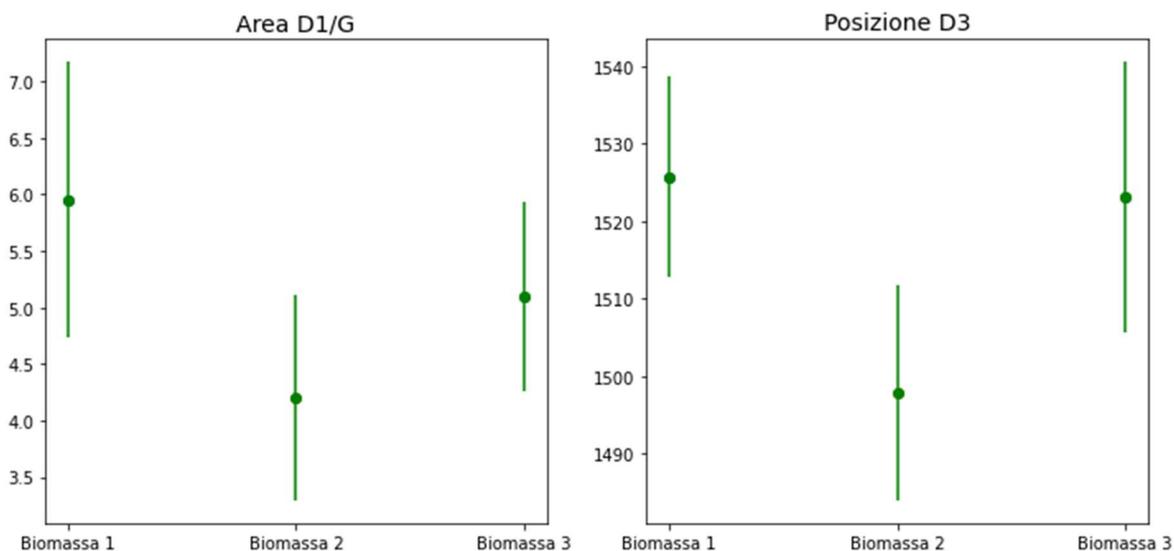


Fig. 48. Due esempi di sovrapposizione delle barre d'errore nei campioni di biomassa



*Fig. 49. Due esempi di non sovrapposizione delle barre d'errore nei campioni di biomassa*

Tale differenza non è dovuta ad una diversa configurazione dello strumento, ma alle diverse caratteristiche della cenere. Infatti, l'origine della biomassa dei campioni è differente e, di conseguenza, anche il contenuto di lignina che modifica l'altezza dei picchi D e G [28]. Un altro fattore da considerare è la differente temperatura di combustione che modifica il rapporto tra il picco D e G [28].

#### 4.1.2 Residui di combustione

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati relativi ai campioni di residui di combustione provenienti da veicoli a motore a benzina, diesel, GPL e metano.

Tabella 11. Valori di media e deviazione standard per i campioni di residui di combustione

		Campione							
		Benzina		Diesel		GPL		Metano	
		Media	Std	Media	Std	Media	Std	Media	Std
<b>Parametro</b>	D1/G	1.69	0.1	1.82	0.26	1.42	0.1	1.41	0.34
	D2/G	0.81	0.03	0.83	0.1	0.78	0.06	0.9	0.15
	D3/G	0.51	0.05	0.58	0.13	0.41	0.06	0.49	0.14
	D4/G	0.11	0.02	0.11	0.06	0.12	0.03	0.12	0.04
	D1/G	3.28	0.25	3.21	0.35	2.95	0.25	2.88	0.21
	D2/G	0.79	0.03	0.78	0.04	0.75	0.03	0.78	0.06
	D3/G	2.72	0.08	2.51	0.22	3.16	0.39	3.2	0.53
	D4/G	1.81	0.24	1.36	0.53	1.31	0.23	1.17	0.32
	D1/G	4.85	0.54	5.08	0.83	3.66	0.48	3.6	0.95
	D2/G	0.65	0.02	0.65	0.09	0.6	0.06	0.71	0.17
	D3/G	1.01	0.09	1.06	0.26	0.95	0.19	1.15	0.49
	D4/G	0.19	0.04	0.14	0.08	0.15	0.04	0.14	0.06
	D1	1347.31	2.22	1354.73	3.62	1348.43	3.83	1347.65	3.12
	D2	1611.85	1.71	1616.74	2.51	1613.74	1.47	1610.23	2.52
	D3	1528.6	11.04	1535.99	18.08	1498.71	18.23	1495.01	14.05
	D4	1208	0	1189.91	13.18	1207.31	3.03	1205.68	6.47
	G	1580.46	2.41	1585.76	4.16	1582.27	2.06	1577.2	3.59
	R2	0.48	0.02	0.5	0.03	0.44	0.02	0.42	0.05
	R3	0.22	0.02	0.24	0.04	0.19	0.02	0.2	0.04

Al contrario dei campioni della biomassa, che rappresentavano diverse tipologie della stessa sorgente emissiva di BC, per i residui di combustione le fonti emissive analizzate sono differenti. In questo caso, infatti, l'intento dell'analisi è verificare la presenza di un parametro per il quale, per tutte e quattro le tipologie di residui di combustione, non ci sia sovrapposizione delle barre d'errore. Se tale condizione si verificasse, sarebbe possibile differenziare tra le differenti fonti emissive.

Purtroppo, la sovrapposizione delle deviazioni standard è presente in tutti i parametri, come è possibile osservare nell'appendice A e nei due grafici d'esempio riportati in Fig. 50.

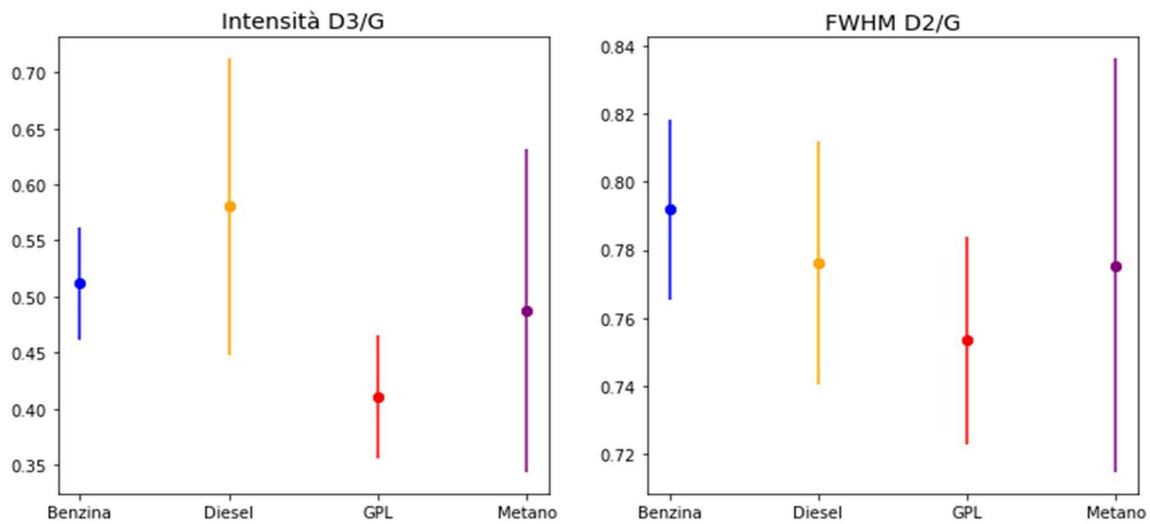
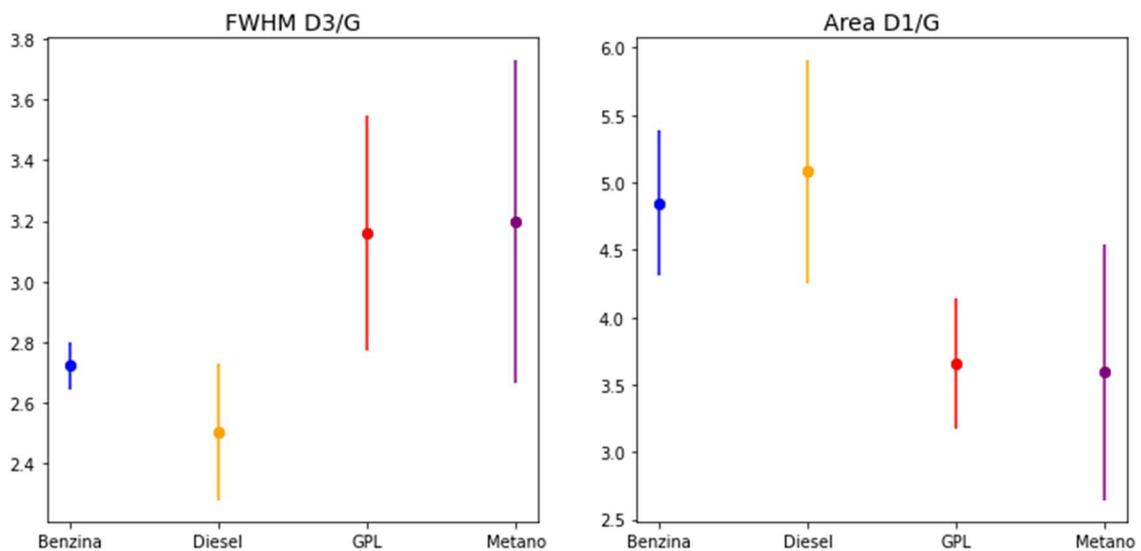


Fig. 50. Due esempi di sovrapposizione delle barre d'errore dei campioni di residui di combustione

È possibile osservare come, soprattutto per i parametri rappresentati nella Fig. 51, i valori di media e deviazione standard associati alle auto a GPL e a metano siano molto simili, producendo una evidente sovrapposizione delle bande d'errore.



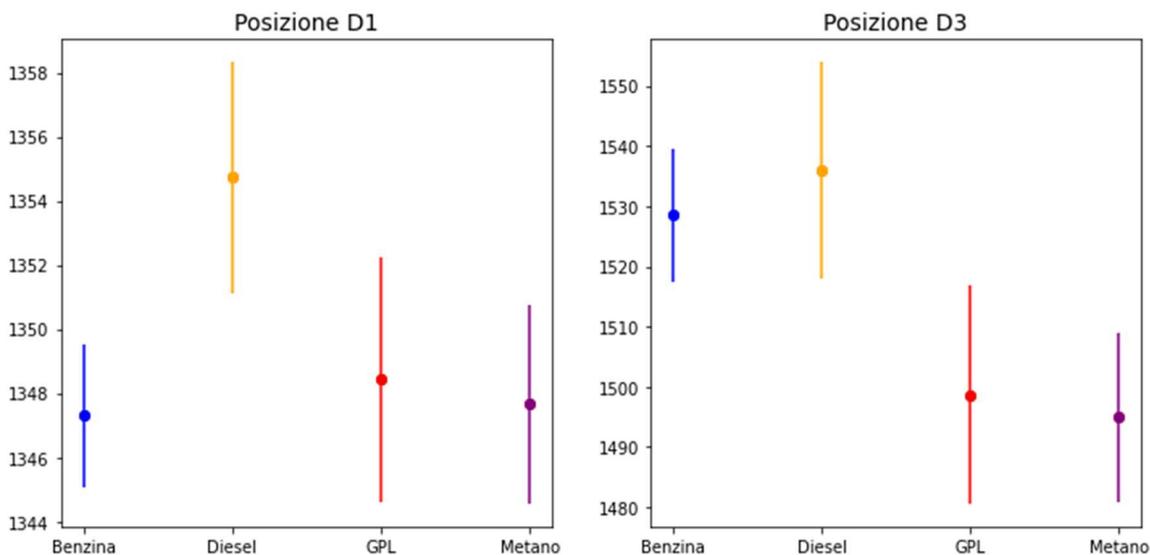


Fig. 51. Similitudine delle barre d'errore per GPL e metano

#### 4.1.3 Totalità delle fonti emissive

Sono state, infine, considerate tutte e sette le fonti emissive con lo scopo di valutare se fosse possibile individuare una separazione tra le bande d'errore relative ai campioni di biomassa e quelle relative ai campioni dei residui di combustione di veicoli.

Tuttavia, come è possibile notare negli esempi in Fig. 52 (la totalità dei grafici è riportata nell'appendice A), non è possibile osservare alcuna separazione tra le barre d'errore per nessuno dei parametri.

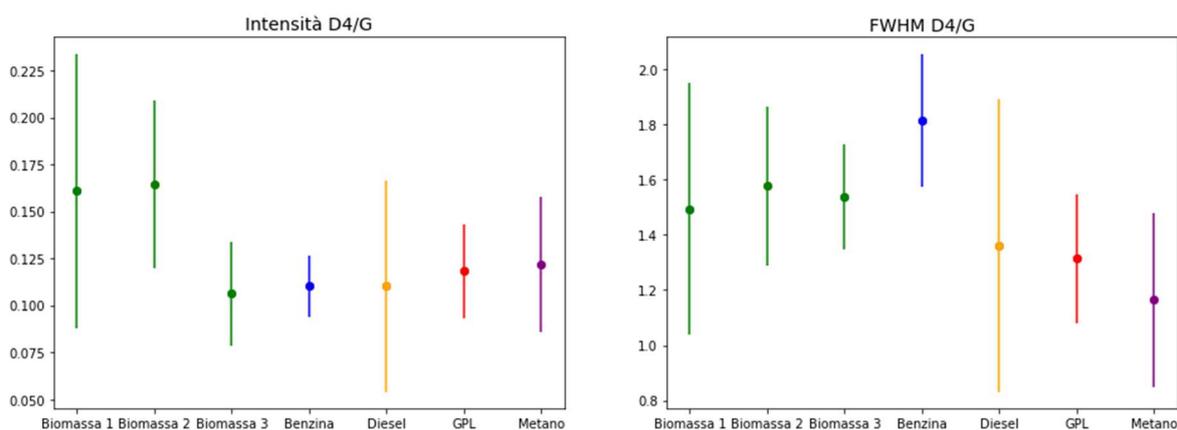


Fig. 52. Esempi di sovrapposizione delle barre d'errore per tutte le fonti emissive

## 4.2 Analisi delle fonti emissive tramite machine learning

La successiva analisi è stata effettuata considerando non più il singolo parametro, ma coppie di parametri per valutare possibili aggregazioni nei dati. Essendo il numero di parametri pari a 19, ed escludendo le coppie ridondanti, il numero di abbinamenti da esplorare è risultato pari a 171.

Per l'analisi di tali coppie di parametri, sono state utilizzate tecniche di Machine Learning (ML) sia per individuare pattern nei dati provenienti dalle fonti emissive sia per condurre analisi predittive sui campioni di PM. L'algoritmo creato e utilizzato in questo studio è di tipo supervisionato in quanto ai dati di input (valore dei parametri) sono già associati i corretti output (tipologia di fonte emissiva). Tramite il ML è stato possibile individuare se, in diagrammi bidimensionali riportanti i parametri sugli assi cartesiani, sono presenti dei cluster, ovvero dei raggruppamenti distinti per ciascuna delle diverse sorgenti emissive considerate.

L'algoritmo utilizzato per la classificazione è il K-Nearest Neighbors (KNN), che permette di determinare l'appartenenza di un dato ad una certa classe tramite la posizione reciproca dei dati nello spazio dei parametri. In particolare, la classe di un dato viene assegnata come la classe più comune tra i K dati più vicini al dato iniziale. La scelta di K risulta fondamentale, in quanto valori di K troppo bassi causerebbero underfitting, mentre valori troppo elevati produrrebbero al contrario overfitting. In questo studio è stato utilizzato un valore di K intermedio, fissato pari a 3.

Per misurare la risoluzione dei cluster per ogni coppia di parametri, la totalità dei dati viene divisa in due dataset di grandezza diversa. In questo caso è stato scelto di utilizzare l'80% dei dati relativi a ogni fonte emissiva considerata nell'analisi come dataset di training, e il 20% come dataset di test. Il primo dataset è stato utilizzato come base dati per generare, mediante l'algoritmo KNN, una previsione della classe di appartenenza di ogni singolo dato presente nel dataset di test. Per confermare tali previsioni viene confrontata, per ciascun dato nel dataset di test, la classe prevista con la classe effettiva. Dal confronto viene quindi definita un'accuratezza di previsione, espressa in punti percentuali. Le possibili divisioni dei dati nei dataset di training e di test influenzano l'accuratezza; perciò, sono state considerate differenti divisioni casuali ed è stata calcolata un'accuratezza media.

Per la classificazione, le fonti emissive da considerare sono di cinque diverse tipologie: combustione di biomassa e combustione da parte di veicoli a motore a benzina, diesel, GPL e metano. In particolare, per le analisi mediante ML, è stato utilizzato solamente il terzo campione di biomassa, relativo alla stufa a legna, in quanto non solo associato a valori di deviazione standard minori rispetto agli altri campioni di biomassa, ma anche più rappresentativo delle tipologie di emissioni delle località in cui sono presenti le stazioni di monitoraggio dell'aria (piazza Rebaudengo a Torino e comune di Oulx).

Sono state analizzate tre diverse combinazioni di tipologie di fonti emissive al fine di esplorare le possibili accuratezze che si possono ottenere utilizzando l'algoritmo implementato in questo studio. Le combinazioni sono le seguenti:

- combinazione 1, costituita da tutte le tipologie di fonti emissive (biomassa, benzina, diesel, GPL e metano);
- combinazione 2, che comprende tutte le tipologie di fonti emissive, ma considerando GPL e metano in un'unica classe;
- combinazione 3, che considera solo fonti emissive da residui di combustione veicolare (benzina, diesel, GPL e metano).

Per ogni combinazione sono state quindi selezionate le coppie di parametri a cui è associata l'accuratezza più elevata.

#### 4.2.1 Combinazione 1 - Biomassa, benzina, diesel, GPL e metano

Considerando tutte le tipologie di fonti emissive del BC, per un totale di cinque classi, l'accuratezza riscontrata non è molto elevata. Infatti, come rappresentato nella Fig. 53, l'accuratezza per le tre migliori coppie di parametri è risultata circa del 70%.

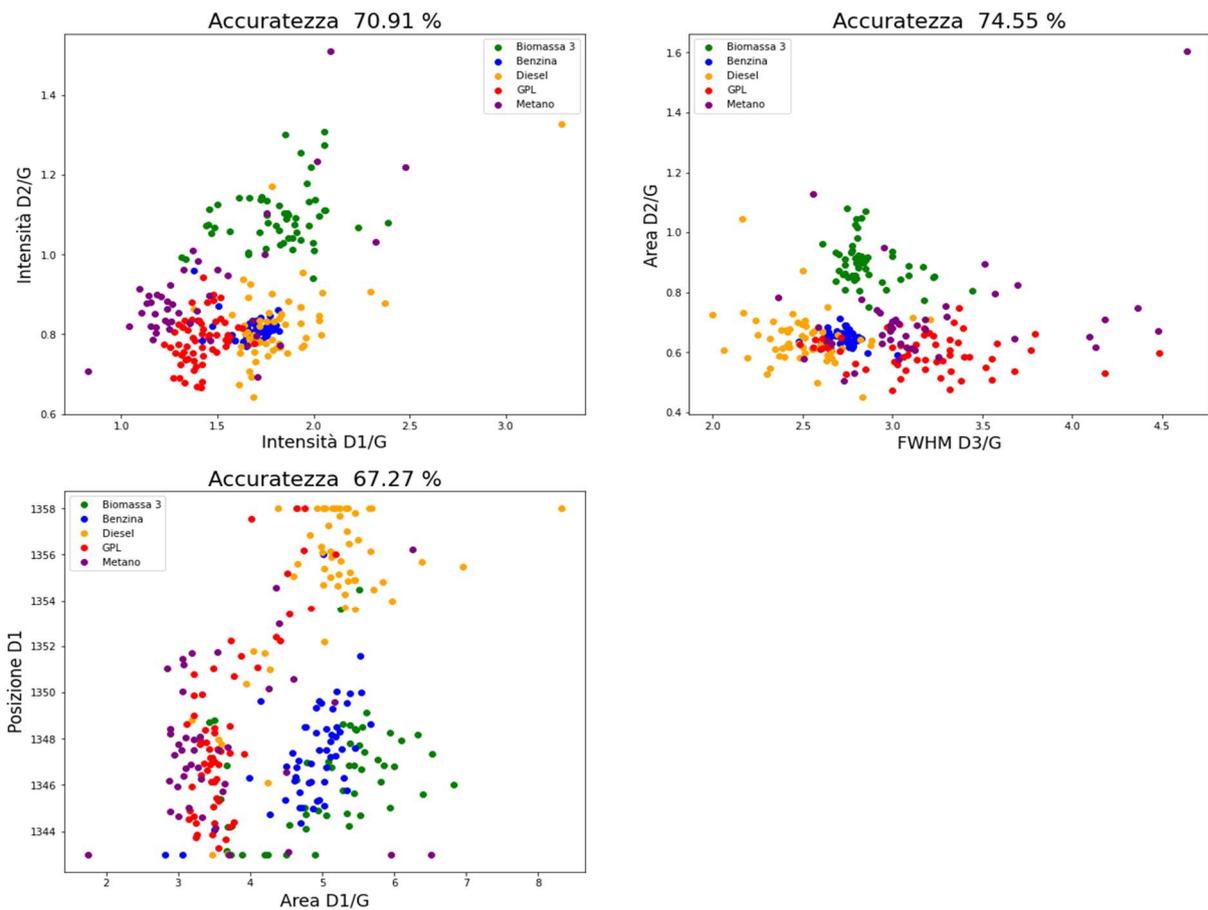


Fig. 53. Coppie di parametri con accuratezza maggiore – combinazione 1

Come si può notare, anche visivamente tali grafici presentano una piuttosto chiara separazione dei dati provenienti dai diversi campioni analizzati.

#### 4.2.2 Combinazione 2– Biomassa, benzina, diesel, GPL/metano

Poiché il basso valore dell'accuratezza ottenuto per la combinazione 1 può essere dovuto all'elevato numero di classi considerate, è stata considerata un'ulteriore combinazione riducendo a quattro il numero di classi. In particolare, i valori relativi al GPL e al metano sono stati uniti sfruttando la sovrapposizione delle barre d'errore, osservata nella Fig. 51, e quindi la potenziale somiglianza delle due tipologie di fonti emmissive.

Utilizzando quest'ultima combinazione, i valori dell'accuratezza risultano più elevati, raggiungendo circa l'80%.

Le coppie di parametri a cui è associata l'accuratezza maggiore sono riportate nella Fig. 54.

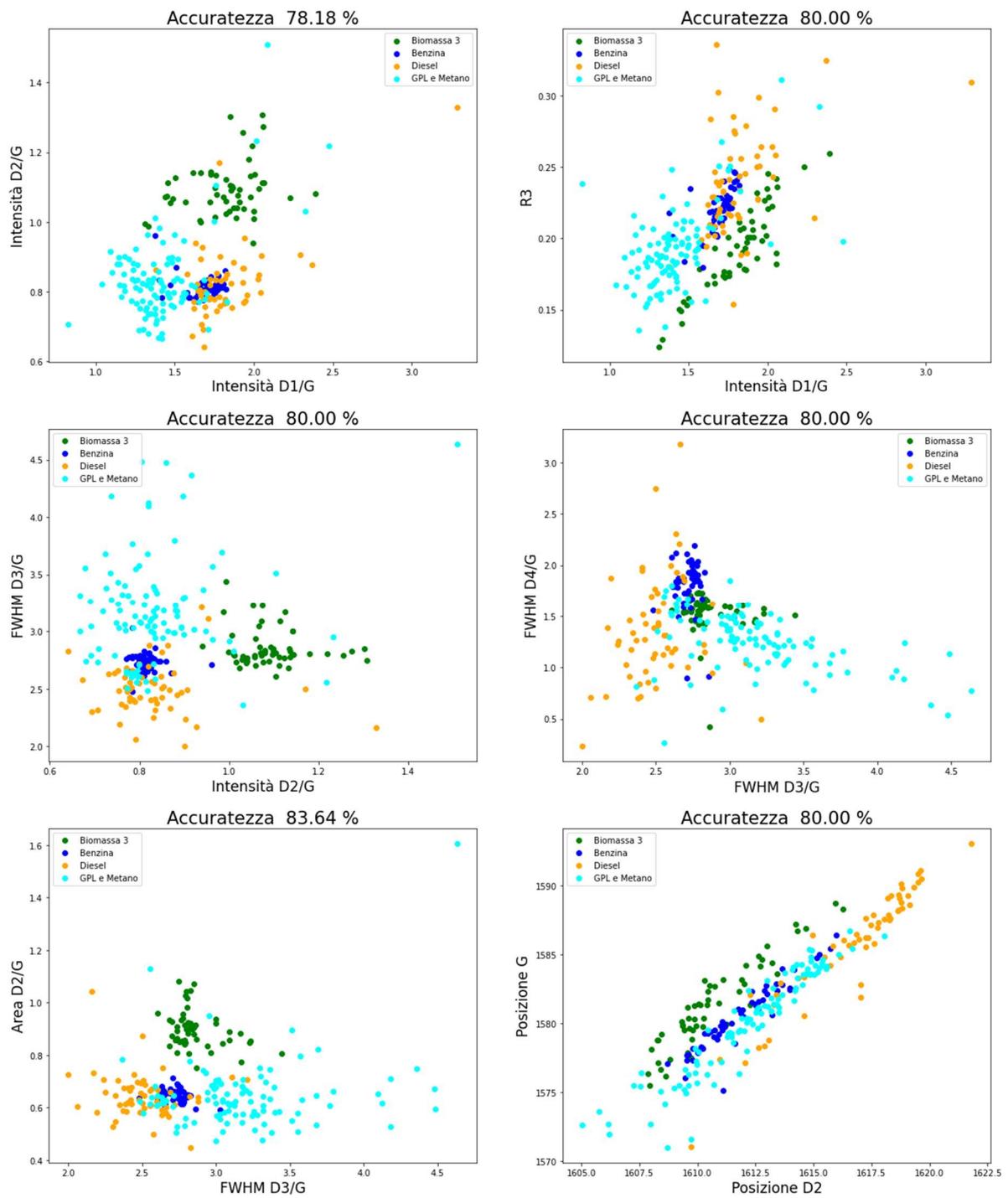
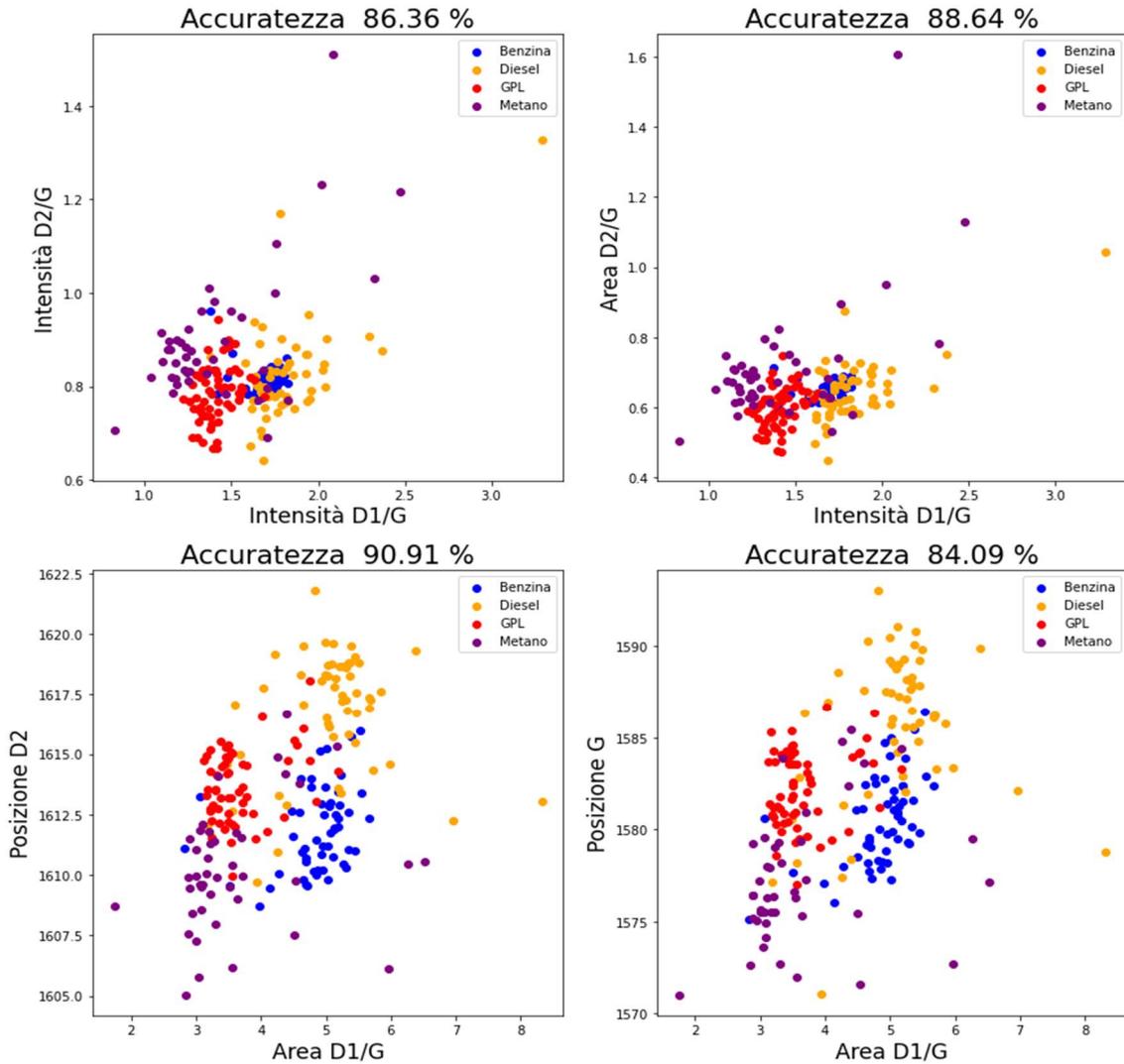


Fig. 54. Coppie di parametri con accuratezza maggiore – combinazione 2

### 4.2.3 Combinazione 3 - Benzina, diesel, GPL e metano

L'ultima combinazione considerata è volta ad analizzare solamente i residui di combustione provenienti dal traffico veicolare; appunto per questo, è stata creata per essere usata solo per la stazione di monitoraggio di Rebaudengo in quanto caratterizzata da un notevole traffico. I valori di accuratezza che si ottengono sono all'incirca dell'85%, che rappresenta il punteggio percentuale maggiore ottenuto tra le tre combinazioni considerate.

Nella Fig. 55 è possibile osservare i risultati relativi alle coppie di parametri selezionate.



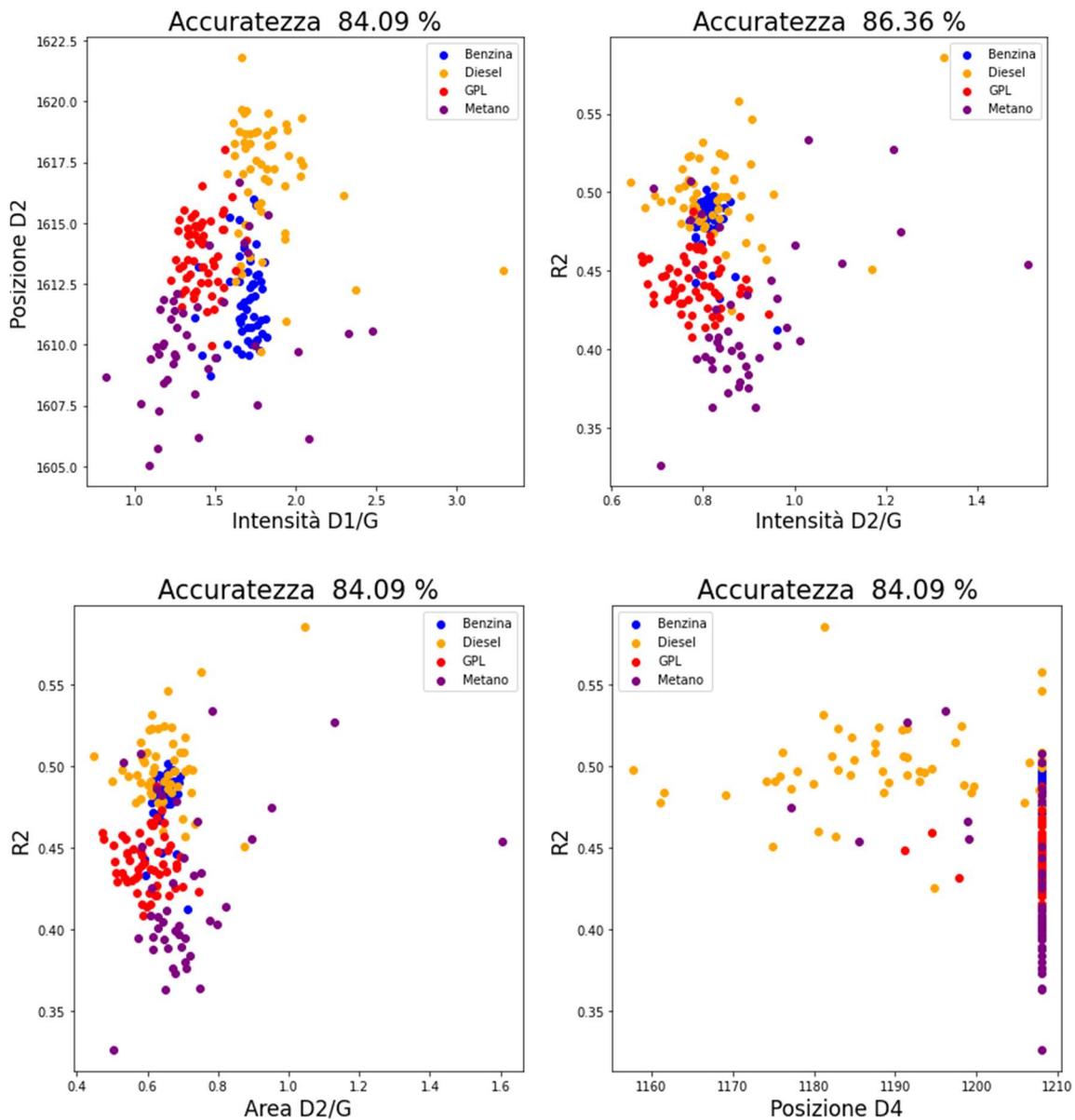


Fig. 55. Coppie di parametri con accuratezza maggiore – combinazione 3

### 4.3 Caratterizzazione delle fonti emmissive del PM

Dopo aver identificato le migliori coppie di parametri per ognuna delle combinazioni testate, è stata condotta un'ulteriore analisi considerando il medesimo algoritmo di ML per associare una fonte emissiva a ogni singolo spettro di BC contenuto all'interno del PM. In questo caso come pool di dati non viene utilizzato solo l'80% delle misurazioni sulle fonti emmissive, ma il 100%, in quanto si tratta di un'analisi volta alla previsione e non alla determinazione dell'accuratezza dell'algoritmo.

Per ogni grafico selezionato e per ogni misurazione del BC nel PM, è possibile stimare mediante l’algoritmo KNN quale sia la classe di appartenenza più probabile.

A esempio, nella Fig. 56, è rappresentata la combinazione 3 in cui sono presenti, in nero, i campioni di BC analizzati all’interno del PM di Rebaudengo

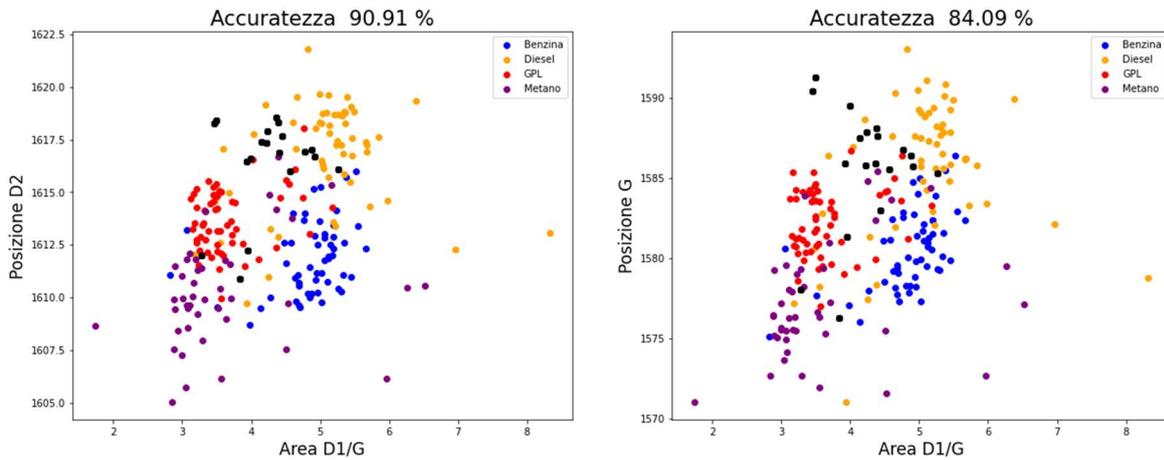


Fig. 56. Esempio del BC nel PM di Rebaudengo all’interno della combinazione 3

All’interno della stessa combinazione, per ogni particella e per ogni grafico si ottiene dunque una stima della classe (tipologia di fonte emissiva). Se la stima è concorde per la maggioranza dei grafici considerati, viene definita l’appartenenza ad una classe, mentre in caso contrario la particella di BC non viene classificata.

#### 4.3.1 Combinazione 1 – Rebaudengo

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati della classificazione relativi alla prima combinazione del BC presente all’interno dei campioni di PM nella stazione di monitoraggio della qualità dell’aria di Torino Rebaudengo.

Tabella 12. Classificazione del BC di Rebaudengo – combinazione 1

	Numero di campioni
<b>Biomassa</b>	0
<b>Benzina</b>	0
<b>Diesel</b>	11
<b>GPL</b>	0
<b>Metano</b>	0
<b>Non identificato</b>	8

È possibile notare come circa il 60% del BC risulta proveniente da emissioni di motori a diesel, mentre per il 40% dei dati non è stato possibile definire la provenienza. Il valore molto elevato del BC non identificato è spiegabile anche dalla bassa percentuale di accuratezza associata alla combinazione 1.

#### 4.3.2 Combinazione 1 – Oulx

Nella Tabella 13 sono illustrati i risultati della classificazione del BC del PM raccolto nella stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Oulx (TO).

*Tabella 13. Classificazione del BC di Oulx – combinazione 1*

	Numero di campioni
<b>Biomassa</b>	0
<b>Benzina</b>	0
<b>Diesel</b>	5
<b>GPL</b>	0
<b>Metano</b>	0
<b>Non identificato</b>	5

In questo caso, la classificazione del BC è risultata efficace solo per la metà dei casi ed ha individuato nuovamente la presenza di diesel. È da notare come non è stata riscontrata la presenza di biomassa che invece era stata riscontrata dagli studi precedenti volti a caratterizzare chimicamente il PM in generale.

#### 4.3.3 Combinazione 2 – Rebaudengo

Lo scopo della seconda combinazione è verificare se i risultati ottenuti con la prima combinazione possono essere migliorati accorpando insieme le misure di GPL e metano. Relativamente al PM della stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Torino Rebaudengo i risultati sono elencati nella Tabella 14.

*Tabella 14. Classificazione del PM di Rebaudengo – combinazione 2*

	Numero di campioni
<b>Biomassa</b>	0
<b>Benzina</b>	0
<b>Diesel</b>	13
<b>GPL e metano</b>	0
<b>Non identificato</b>	6

Si riscontra un aumento della rilevazione di particelle di BC provenienti dalla combustione di Diesel, mentre le restanti particelle di BC sono nuovamente non identificate

#### 4.3.4 Combinazione 2 – Oulx

Nella Tabella 15 sono riportati i risultati della classificazione del BC presente all'interno dei campioni di PM nella stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Oulx (TO).

Tabella 15. Classificazione del PM di Oulx – combinazione 2

	Numero di campioni
<b>Biomassa</b>	0
<b>Benzina</b>	0
<b>Diesel</b>	6
<b>GPL e metano</b>	0
<b>Non identificato</b>	4

Rispetto alla prima combinazione si ottiene un leggero aumento della fonte emissiva del Diesel, mentre la presenza di biomassa non è nuovamente riscontrata.

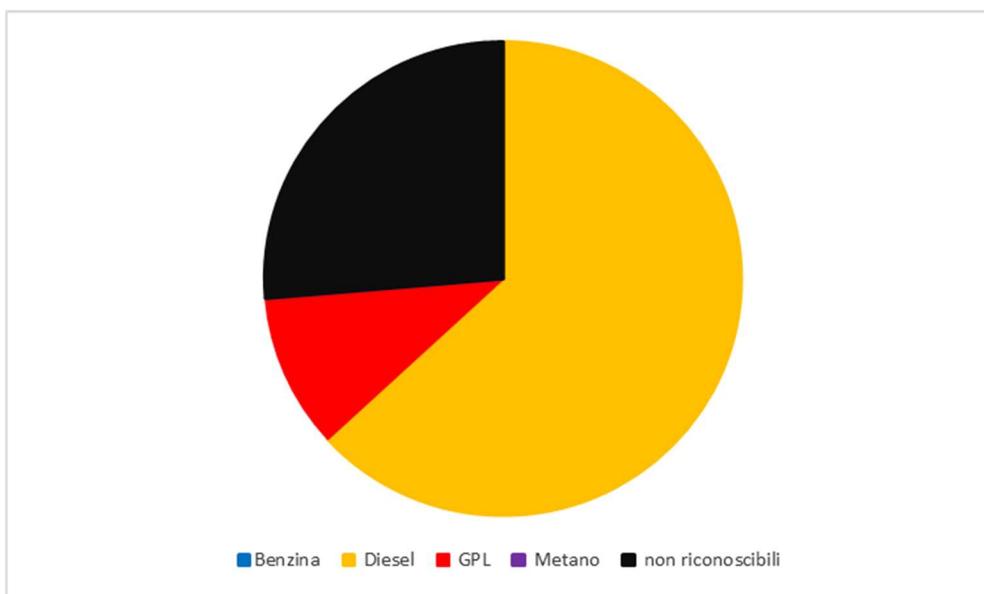
È possibile sostenere quindi che l'implementazione della seconda combinazione migliora leggermente i risultati della classificazione ma non in modo sostanziale.

#### 4.3.5 Combinazione 3 – Rebaudengo

La terza combinazione considera solo i residui di combustione provenienti dal traffico veicolare; pertanto, è stato opportuno considerare solo il PM proveniente dalla stazione di monitoraggio di Torino Rebaudengo in quanto caratterizzato fortemente dalla presenza di traffico urbano. I risultati sono riportati nella Tabella 16 e Fig. 57.

Tabella 16. Classificazione del PM di Rebaudengo – combinazione 3

	Numero di campioni
<b>Benzina</b>	0
<b>Diesel</b>	12
<b>GPL</b>	2
<b>Metano</b>	0
<b>Non identificato</b>	5



*Fig. 57. Suddivisione del BC di Rebaudengo – combinazione 3*

Dall'osservazione del diagramma a torta è stato possibile osservare come la percentuale di BC non identificato è la minore rispetto a tutte le combinazioni osservate; ciò può essere spiegato poiché i valori dell'accuratezza per la combinazione tre erano i più elevati.

Tramite quest'ultima combinazione è stato possibile identificare la presenza di GPL, mentre la percentuale di diesel riscontrata è sempre attorno al 60%

#### 4.3.6 Risultati ottenuti per le stazioni di monitoraggio

Nella Tabella 17. sono indicati i risultati dell'analisi predittiva tramite ML suddivisa per le due diverse stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria considerate.

*Tabella 17. Classificazione del PM di Rebaudengo – combinazione 3*

<b>Rebaudengo (19 campioni)</b>			
<b>Combinazione</b>	<b>Diesel</b>	<b>Altro</b>	<b>Non identificato</b>
<b>1</b>	11	0	8
<b>2</b>	13	0	6
<b>3</b>	12	2	5
<b>Oulx (10 campioni)</b>			
<b>Combinazione</b>	<b>Diesel</b>	<b>Altro</b>	<b>Non identificato</b>
<b>1</b>	5	0	5
<b>2</b>	6	0	4

È possibile osservare come l'emissione da motori a diesel è, in pratica, l'unica fonte di emissione di BC individuata. In più, l'utilizzo di diverse combinazioni di tipologia di fonti emissive ha permesso di ottenere una riduzione dei campioni non identificati, diminuendo il numero di classi selezionate.

## 5. Conclusioni

La spettroscopia Raman si configura come una tecnica innovativa per l'analisi del black carbon contenuto all'interno del particolato atmosferico. In particolare, tra i vantaggi legati all'utilizzo di tale tecnica si annoverano:

- il mancato danneggiamento del campione oggetto di analisi, che permette di classificare la spettroscopia Raman come una tecnica di tipo non distruttivo, consentendo così ulteriori misurazioni sul campione stesso;
- l'identificazione univoca del BC, prima mediante l'individuazione al microscopio di particelle caratterizzate da un colore scuro, e in seguito mediante il riconoscimento dei picchi D e G all'interno dello spettro Raman associato.

Tuttavia, al fine di ottenere spettri Raman significativi occorre un'adeguata impostazione dei parametri di misura. Nello specifico, si è scelta una lunghezza d'onda del laser pari a 532 nm, un tempo di esposizione di 12 s, una potenza del laser di 150  $\mu$ W e un numero di accumulazioni pari a 5.

A seguito delle analisi condotte sui campioni di PM si può concludere che:

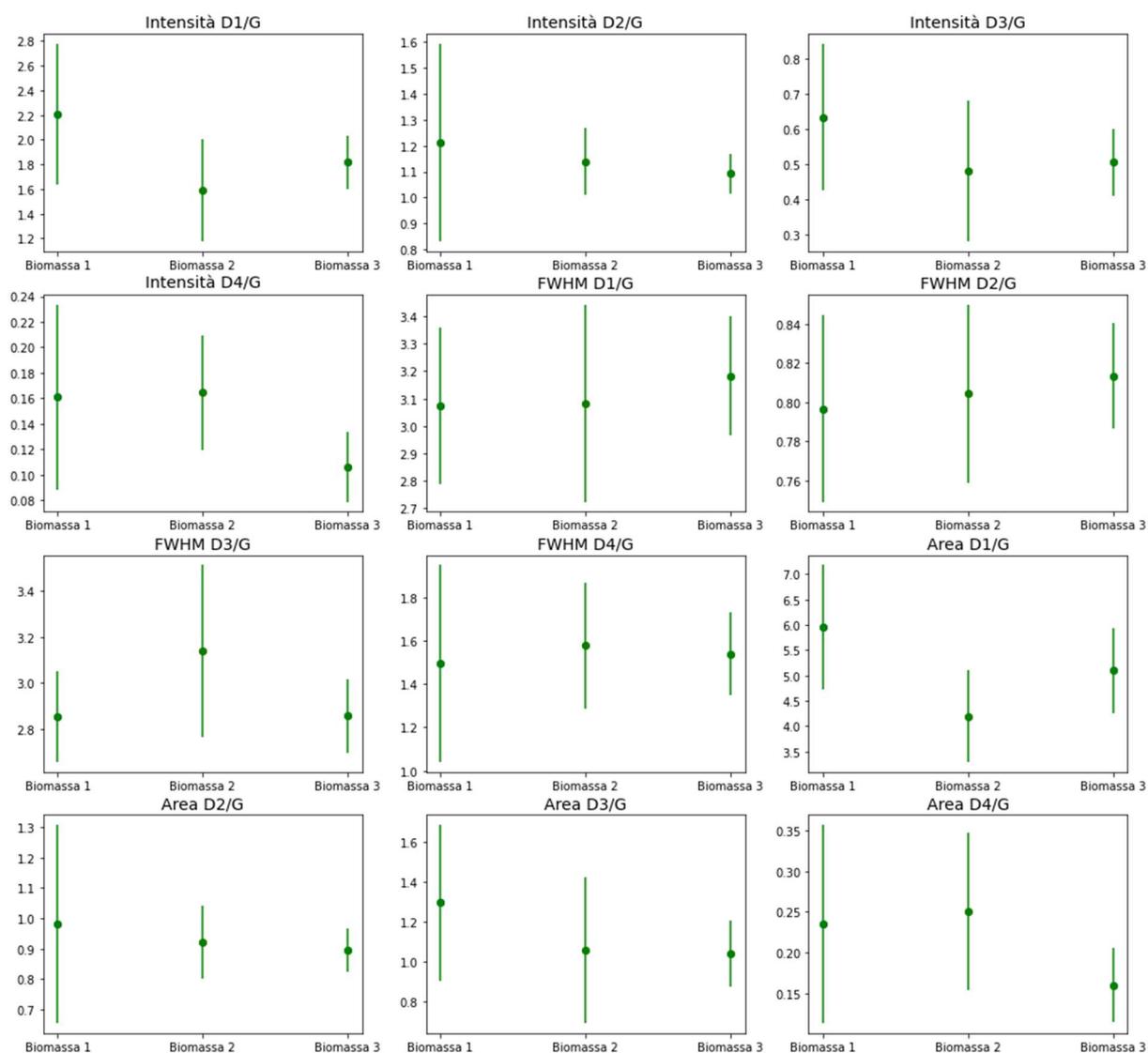
- è possibile effettuare una classificazione parziale del BC, in particolare la quasi totalità delle particelle identificate risulta essere originata dalla combustione all'interno di motori a diesel;
- per i risultati ottenuti, tale lavoro si configura come uno dei primi strumenti di source apportionment del BC in grado di considerare un ampio numero di fonti emissive.

Al fine di migliorare la classificazione delle fonti di BC, i possibili sviluppi futuri potrebbero prevedere:

- l'aumento del numero di campioni relativi ai residui di combustione da veicoli, in quanto nel presente studio è stato analizzato un solo campione per ogni tipologia di combustibile (diesel, benzina, GPL e metano);
- l'incremento del numero di campioni relativi alle ceneri di biomassa, con lo scopo di migliorare la sua caratterizzazione in termini di composizione e temperatura di combustione;
- l'implementazione del medesimo algoritmo di ML ampliando la dimensione dello spazio dei parametri e considerando, ad esempio, triplette di parametri invece che coppie.

## Appendice A

Nella Fig. 58 e 59 e 60 sono mostrati i grafici a barra d'errore per ogni indice per, rispettivamente, la biomassa, i residui di combustione di auto e la totalità delle fonti emissive.



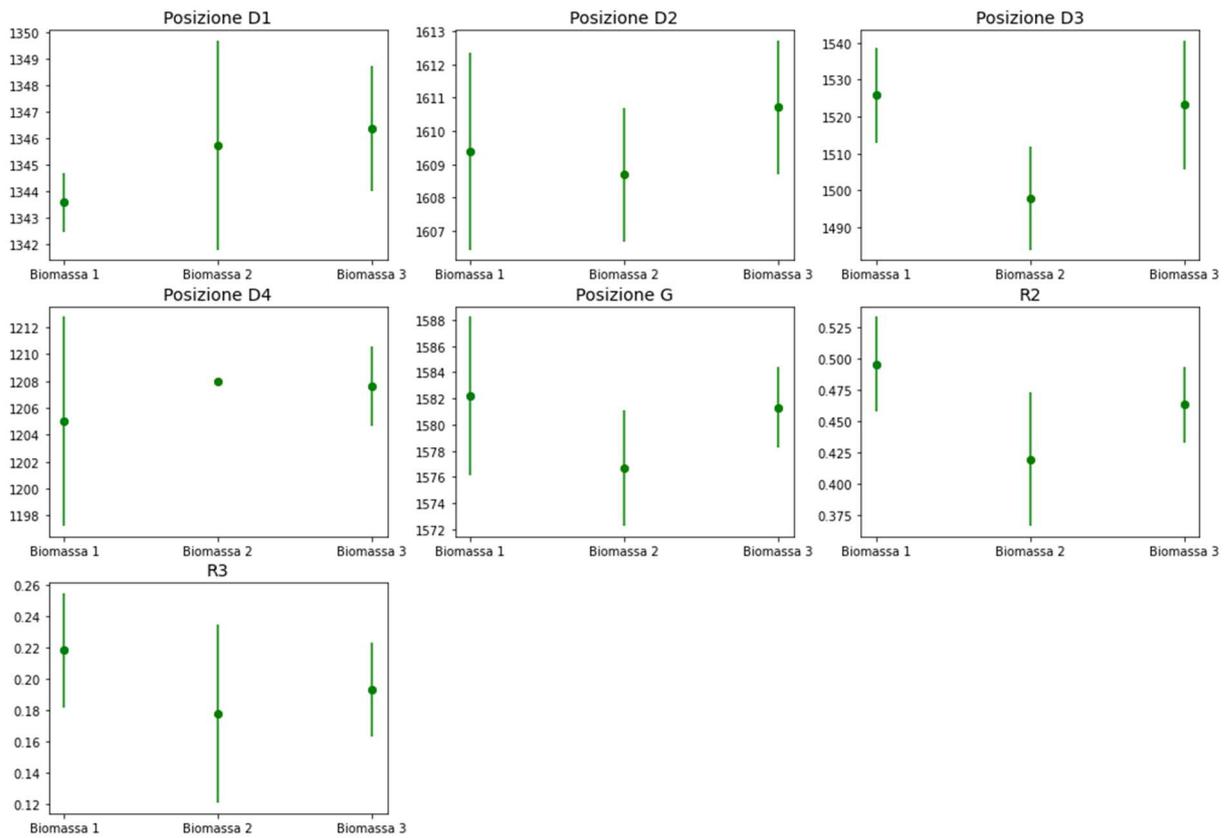
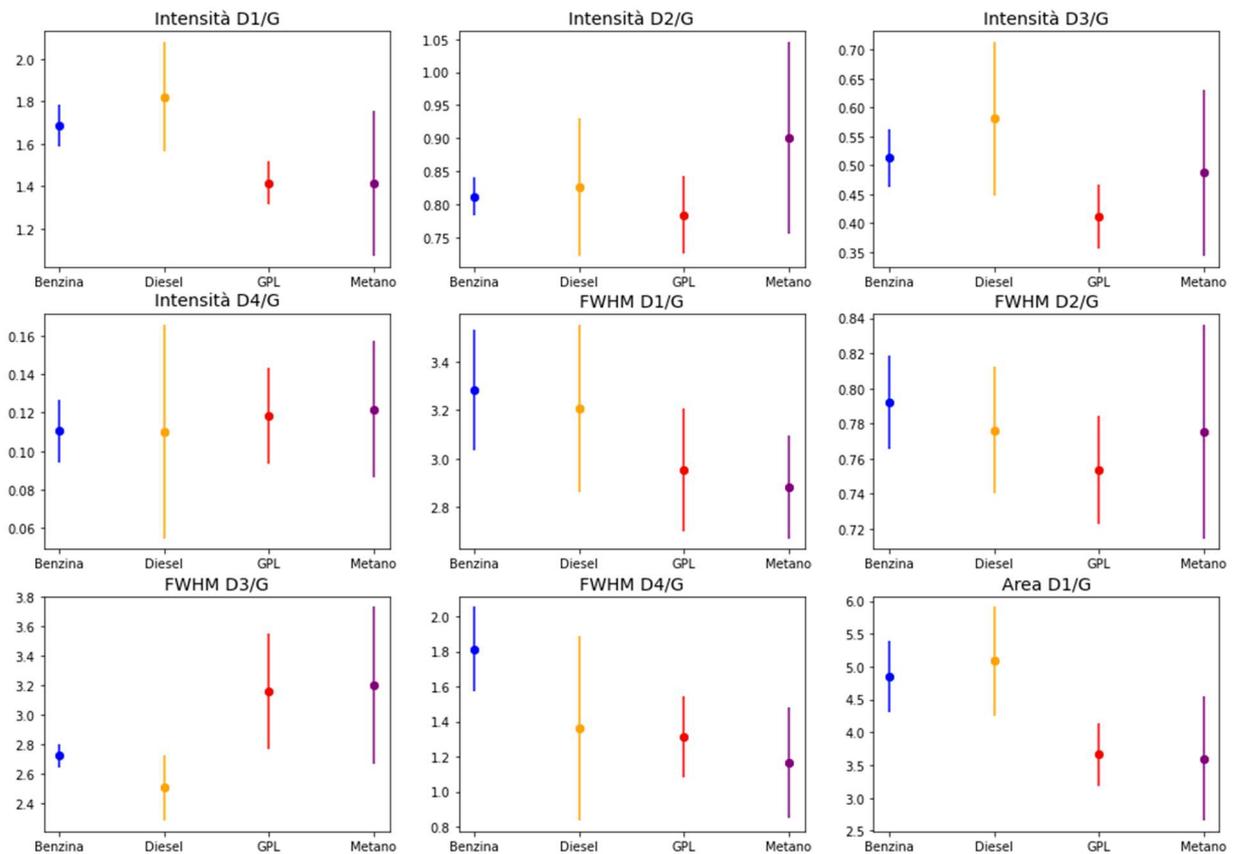


Fig. 58. Grafici a barre d'errore per i campioni di biomassa



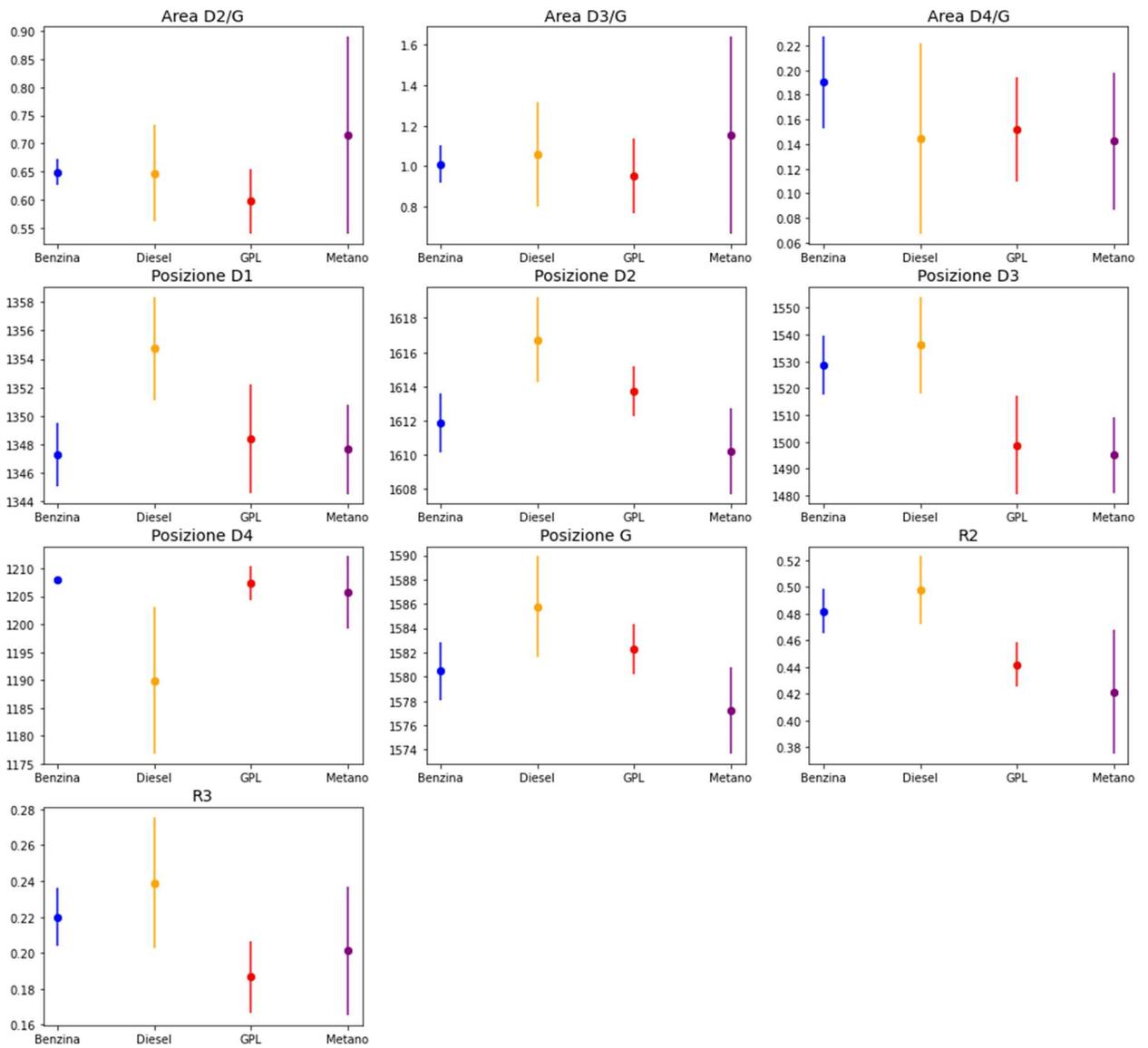
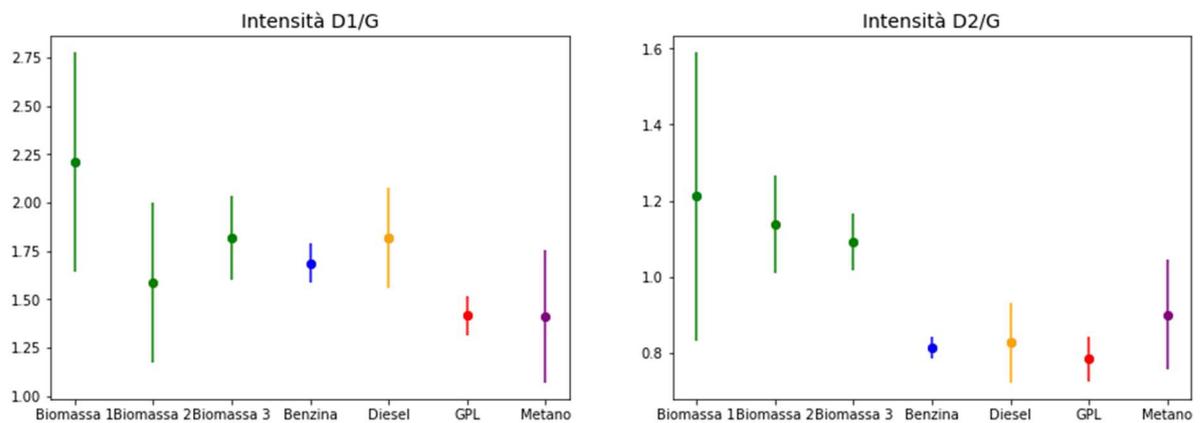
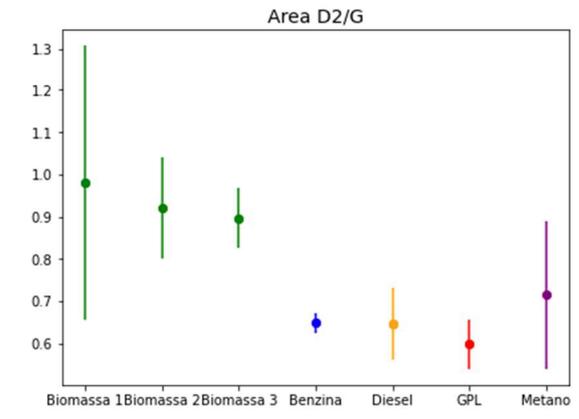
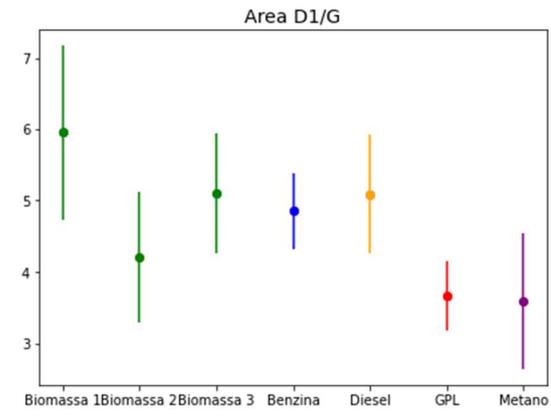
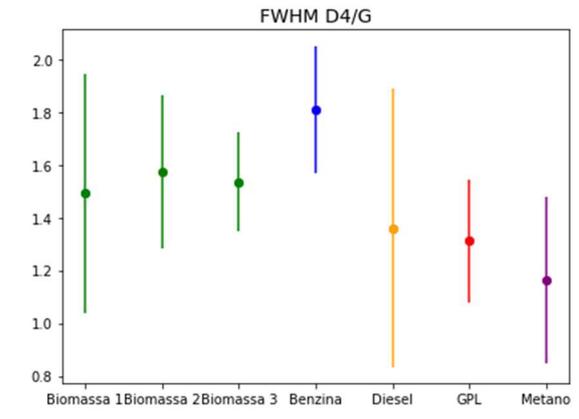
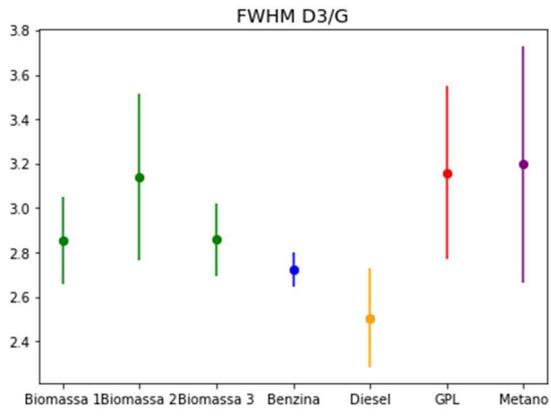
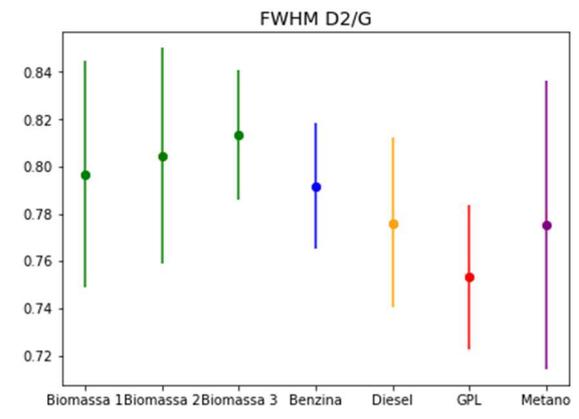
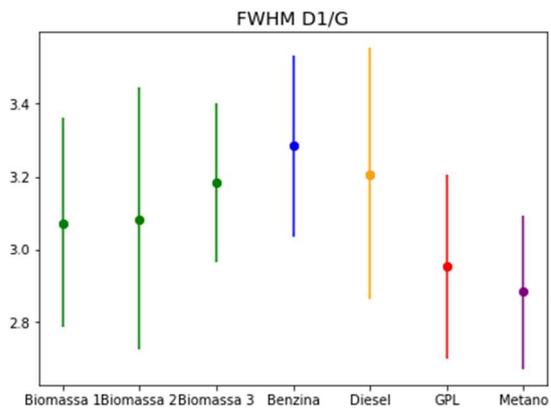
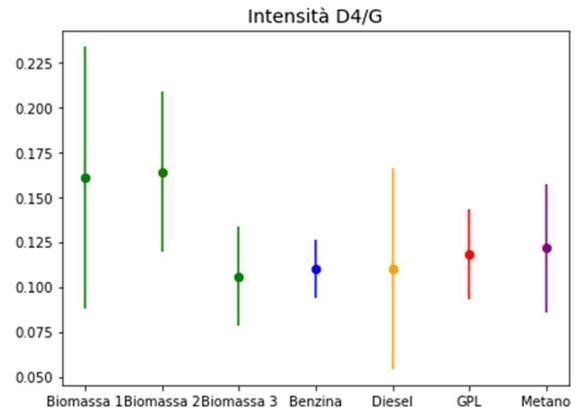
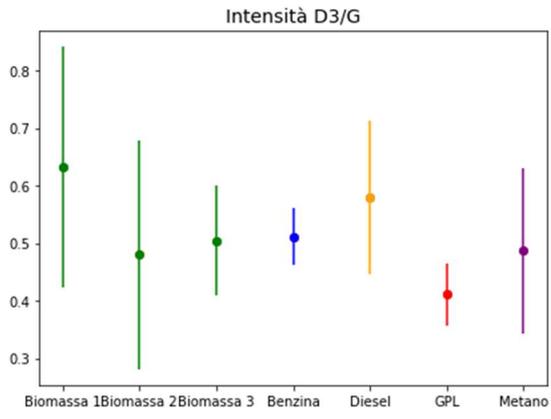
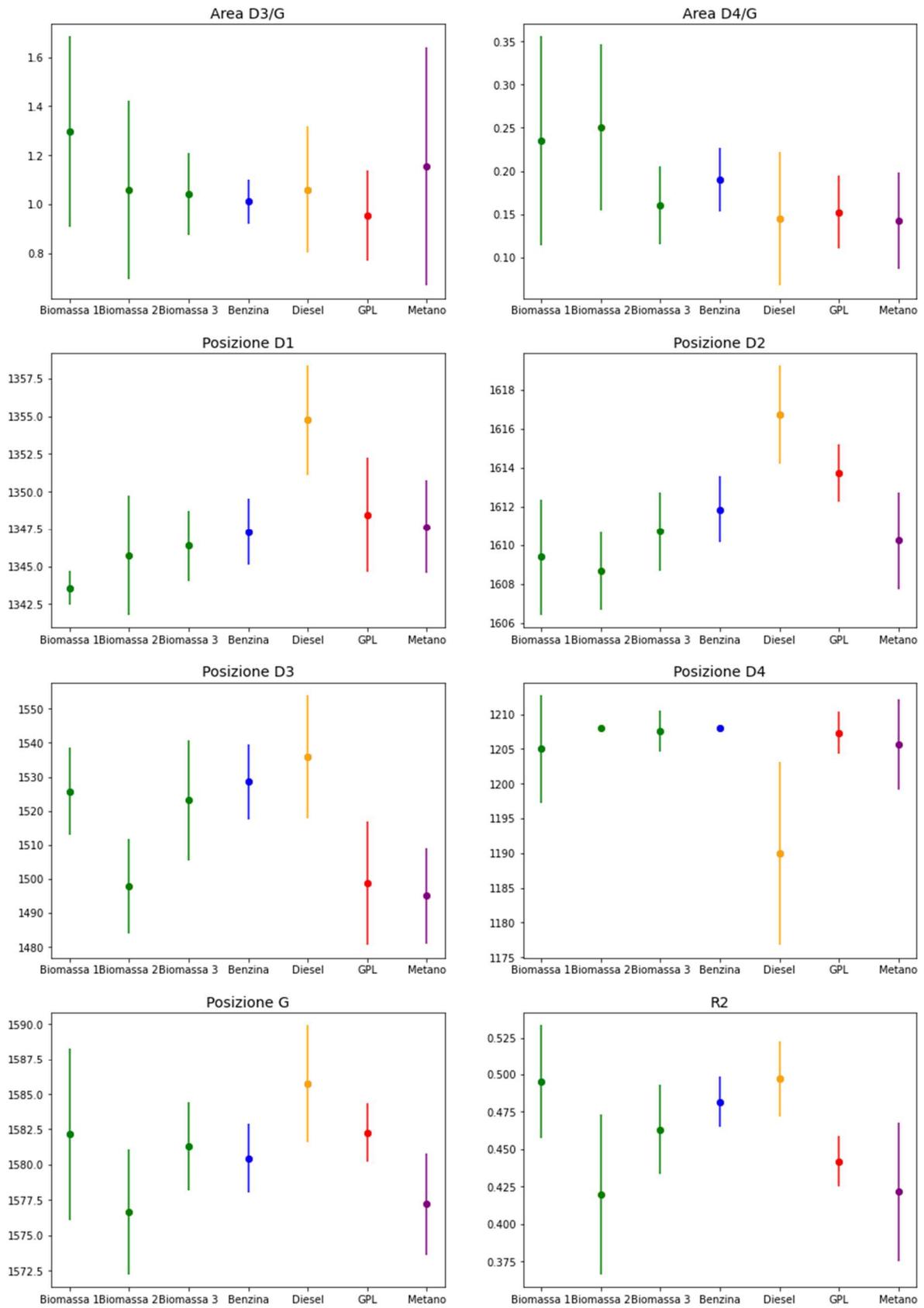
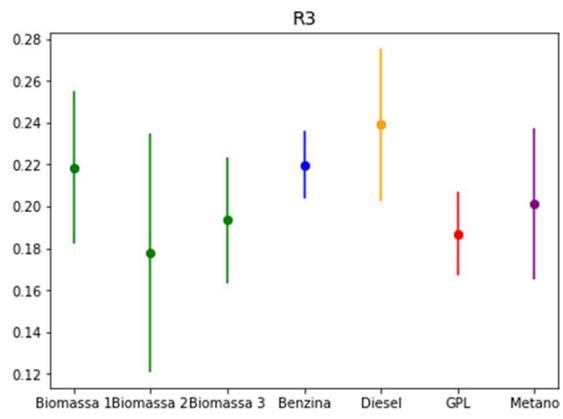


Fig. 59. Grafici a barre d'errore per i campioni di residui di combustione









*Fig. 60. Grafici a barre d'errore per tutti i campioni analizzati*

## Bibliografia

- [1] T. C. Bond *et al.*, «Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment», *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 118, n. 11, pagg. 5380–5552, giu. 2013, doi: 10.1002/jgrd.50171.
- [2] European Environmental Agency, «Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe», 2013. doi: 10.2800/10150.
- [3] Trifirò Ferruccio, «Le diverse facce del carbone amorfo», *La chimica e l'industria*, vol. 3, n. 9, 2016.
- [4] Ferrari Silvia, Bacco Dimitri, e Poluzzi Vanes, «Dalla chimica del particolato alle ricerche sull'impatto», *ECOSCIENZA*, vol. 3, 2017.
- [5] M. Liu, «Coating Technology of Nuclear Fuel Kernels: A Multiscale View», in *Modern Surface Engineering Treatments*, InTech, 2013. doi: 10.5772/55651.
- [6] Climate and clean air coalition scientific advisory panel, «Addressing black carbon emission inventories», 2018.
- [7] V. Ramanathan e G. Carmichael, «Global and regional climate changes due to black carbon», *Nature Geoscience*, vol. 1, n. 4. Nature Publishing Group, pagg. 221–227, apr. 2008. doi: 10.1038/ngeo156.
- [8] von Schneidemesser E., Mar K., e Saar D., «Black Carbon in Europe - Targeting an Air Pollutant and Climate Forcer», *IASS Policy Brief*. 2017.
- [9] M. Levitsky, «Black Carbon and Climate Change. Considerations for International Development Agencies», *Environment department paper*, n. Climate Change series. 2011. [Online]. Available: [www.worldbank.org/environment](http://www.worldbank.org/environment)
- [10] A. Modak e G. Bala, «Efficacy of black carbon aerosols: The role of shortwave cloud feedback», *Environmental Research Letters*, vol. 14, n. 8, ago. 2019, doi: 10.1088/1748-9326/ab21e7.
- [11] Gunnar Myhre e Drew Shindell, «Anthropogenic and Natural Radiative Forcing», *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013.
- [12] C. de Haar, I. Hassing, M. Bol, R. Bleumink, e R. Pieters, «Ultrafine carbon black particles cause early airway inflammation and have adjuvant activity in a mouse allergic airway disease model», *Toxicological Sciences*, vol. 87, n. 2, pagg. 409–418, ott. 2005, doi: 10.1093/toxsci/kfi255.

- [13] World Health Organization, «Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease», 2016.
- [14] P. Pedata, E. M. Garzillo, e N. Sannolo, «Ultrafine particles and effects on the organism: Literature review», *G Ital Med Lav Ergon*, 2010.
- [15] H. Kim *et al.*, «Ultrafine carbon black particles inhibit human lung fibroblast-mediated collagen gel contraction», *Am J Respir Cell Mol Biol*, vol. 28, n. 1, pagg. 111–121, gen. 2003, doi: 10.1165/rcmb.4796.
- [16] World Health Organization e regional office for Europe, *Health effects of black carbon*. World Health Organization, Regional Office for Europe, 2012.
- [17] DIRETTIVA (UE) 2019/ 130 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 gennaio 2019 - che modifica la direttiva 2004/ 37/ CE sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da un'esposizione ad agenti cancerogeni o mutageni durante il lavoro. 2019.
- [18] Sayantan Nand, «Raman spectroscopy», 2021, doi: 10.13140/RG.2.2.24191.33445.
- [19] RENISHAW, «La spettroscopia Raman: approfondimento». [Online]. Available: [www.renishaw.it/raman](http://www.renishaw.it/raman)
- [20] HORIBA Raman application note, «Raman Scattering and Fluorescence». [Online]. Available: [www.jobinyvon.fr](http://www.jobinyvon.fr)
- [21] A. C. de Luca, K. Dholakia, e M. Mazilu, «Modulated raman spectroscopy for enhanced cancer diagnosis at the cellular level», *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, n. 6, pagg. 13680–13704, giu. 2015, doi: 10.3390/s150613680.
- [22] J. Kostamovaara, J. Tenhunen, M. Kögler, I. Nissinen, J. Nissinen, e P. Keränen, «Fluorescence suppression in Raman spectroscopy using a time-gated CMOS SPAD», *Opt Express*, vol. 21, n. 25, pag. 31632, dic. 2013, doi: 10.1364/oe.21.031632.
- [23] M. B. Fenn, P. Xanthopoulos, G. Pyrgiotakis, S. R. Grobmyer, P. M. Pardalos, e L. L. Hench, «Raman spectroscopy for clinical oncology», *Advances in Optical Technologies*. 2011. doi: 10.1155/2011/213783.
- [24] A. C. Ferrari e J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon», *Phys Rev B*, vol. 61, n. 20, 2000.
- [25] A. Dychalska, P. Popielarski, W. Franków, K. Fabisiak, K. Paprocki, e M. Szybowicz, «Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy», *Materials Science- Poland*, vol. 33, n. 4, pagg. 799–805, dic. 2015, doi: 10.1515/msp-2015-0067.

- [26] A. C. Ferrari e D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene», *Nature Nanotechnology*, vol. 8, n. 4. Nature Publishing Group, pagg. 235–246, 2013. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [27] ARPA Piemonte, «Piano Regionale di Qualità dell’Aria - Allegato B», 2015.
- [28] L. S. Severo *et al.*, «Synthesis and Raman characterization of wood sawdust ash, and wood sawdust ash-derived graphene», *Diam Relat Mater*, vol. 117, pag. 108496, ago. 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108496.
- [29] M. Knauer, M. E. Schuster, D. Sn, R. Schlögl, R. Niessner, e N. P. Ivleva, «Soot structure and reactivity analysis by raman microspectroscopy, temperature-programmed oxidation, and high-resolution transmission electron microscopy», *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, n. 50, pagg. 13871–13880, dic. 2009, doi: 10.1021/jp905639d.
- [30] N. P. Ivleva, A. Messerer, X. Yang, R. Niessner, e U. Pöschl, «Raman microspectroscopic analysis of changes in the chemical structure and reactivity of soot in a diesel exhaust aftertreatment model system», *Environ Sci Technol*, vol. 41, n. 10, pagg. 3702–3707, mag. 2007, doi: 10.1021/es0612448.
- [31] Marilena Tedone, «Uso di spettroscopia Raman e microscopia elettronica a scansione per la caratterizzazione delle sorgenti del particolato aerodisperso», Politecnico di Torino, 2022.
- [32] Lee, Y. J., Lim, Y. W., Yang, J. Y., Kim, C. S., Shin, Y. C., & Shin, D. C. (2011). Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 603–609.
- [33] Tao, S., Xu, H., Ren, Y., Zhang, W., Meng, W., Yun, X., Yu, X., Li, J., Zhang, Y., Shen, G., Ma, J., Li, B., Cheng, H., Wang, X., & Wan, Y. (2021). Updated global black carbon emissions from 1960 to 2017: Improvements, trends, and drivers. *Environmental Science and Technology*, 55(12), 7869–7879.
- [34] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742.