

“SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA”

Dipartimento di Sanità Pubblica e Malattie Infettive



Dottorato di ricerca in Igiene Industriale e Ambientale – XXIV Ciclo

Tesi di dottorato

***ASPETTI CRITICI NELLO STUDIO DEL PARTICOLATO
ATMOSFERICO: VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO
DELLE SPECIE SEMIVOLATILI E CONTRIBUTO
NANOPARTICELLARE DEGLI ELEMENTI***

RELATORI

PROF. Stefano Materazzi

DOTT.SSA Silvia Canepari

CANDIDATA

Elisabetta Marconi

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

Capitolo 1- INTRODUZIONE, 1

- 1.1 Premessa, 1
- 1.2 Il Particolato Atmosferico: classificazioni e caratteristiche generali, 2
- 1.3 Effetti del particolato atmosferico, 6
 - 1.3.1 Effetti sulla salute umana, 7
 - 1.3.2 Effetti sul clima e sull'ambiente, 11
- 1.4 Metodi di campionamento, 14
- 1.5 Composizione chimica del Particolato Atmosferico, 16
 - 1.5.1 I macrocomponenti del Particolato Atmosferico, 17
 - 1.5.1.1 Ioni inorganici primari e secondari, 18
 - 1.5.1.2 Composti contenenti carbonio, 22
 - 1.5.1.3 Ricostruzione chimica della massa del PM, 26
 - 1.5.2 I microcomponenti del Particolato Atmosferico, 29
- 1.6 PM e qualità dell'aria: le nuove disposizioni legislative, 34

Capitolo 2 - CENNI SULLE PROBLEMATICHE EMERGENTI NELLO STUDIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO, 37

- 2.1 Equilibri solido-vapore in atmosfera, 40
 - 2.1.1 Composti organici semivolatili, 43
 - 2.1.2 Composti inorganici semivolatili, 44
 - 2.1.3 Metodi di campionamento e valutazione degli artefatti, 48
 - 2.1.3.1 Campionamento di specie organiche semivolatili, 49
 - 2.1.3.2 Campionamento di specie inorganiche semivolatili, 51
- 2.2 Ruolo del contenuto d'acqua nel particolato atmosferico, 56
- 2.3 Contributo nanoparticellare nel particolato atmosferico, 62

2.3.1 Tossicità delle nanoparticelle, 63

2.3.2 Tecniche di misurazione delle nanoparticelle, 65

Capitolo 3 - INDAGINI SUGLI EQUILIBRI SOLIDO-VAPORE PRESENTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO, 70

3.1 Scopo dello studio, 70

3.2 Parte sperimentale, 72

3.2.1 Reattivi utilizzati e materiali di supporto, 72

3.2.2 Apparecchiature utilizzate, 72

3.2.3 Trattamento vetreria e strumenti utilizzati, 73

3.2.4 Trattamento dei campioni, 73

3.2.4.1 Materiale certificato, 74

3.2.4.2 Sali puri, 74

3.2.5 Tipologie di analisi effettuate, 74

3.2.5.1 Analisi termogravimetriche, 75

3.2.5.2 Analisi mediante forno GC, 75

3.2.5.3 Analizzatore termo-ottico per EC/OC, 76

3.2.5.4 Analisi mediante SPME/GC-MS, 76

3.2.6 Analisi della frazione ionica idrosolubile, 77

3.2.6.1 Analisi cromatografica, 77

3.2.6.2 Determinazione del contenuto in ammonio, 80

3.3 Risultati e discussione, 81

3.3.1 Specie inorganiche, 83

3.3.1.1 Desorbimento termico mediante forno GC, 88

3.3.1.2 Comportamento termico dei sali puri, 91

3.3.2 Specie organiche, 105

3.3.2.1 Analisi del carbonio organico ed elementare, 105

3.3.2.2 SPME/GC-MS, 110

3.3.3 Studio dei meccanismi alla base dell'artefatto di campionamento del nitrato d'ammonio mediante sistema costituito da tubi di generazione, 113

3.3.4 Desorbimento di campioni reali di PM, 121

3.3.5 Conclusioni, 125

Capitolo 4 - DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO D'ACQUA NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO, 128

4.1 Scopo del lavoro, 128

4.2 Parte sperimentale, 131

4.2.1 Reattivi e apparecchiature utilizzate, 131

4.2.2 Trattamento vetreria e strumenti utilizzati, 131

4.2.3 Trattamento dei campioni, 131

4.2.4 Analisi mediante Karl-Fischer coulometrico, 132

4.3 Risultati e discussione, 132

4.3.1 Ottimizzazione dei bianchi delle vials porta campione, 132

4.3.2 Ottimizzazione della rampa termica, 134

4.3.3 Valutazione della determinazione quantitativa del contenuto d'acqua, 138

4.3.4 Valutazione del recupero, 142

4.3.5 Analisi campioni di NIST, 143

4.3.6 Analisi campioni reali di PM, 144

4.3.7 Conclusioni, 148

Capitolo 5 - STUDIO DEL CONTRIBUTO NANOPARTICELLARE DEGLI ELEMENTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO, 150

5.1 Scopo dello studio, 150

5.2 Parte sperimentale, 151

5.2.1 Reattivi utilizzati ed apparecchiature, 151

5.2.2 Vetreteria, 152

5.2.3 Tipologie di analisi effettuate, 153

5.2.3.1 *Misura della superficie specifica tramite metodo BET e condizioni operative*, 153

5.2.3.2 *Stereopicnometro ad elio*, 153

5.2.3.3 *Misura della distribuzione dimensionale e del potenziale z*, 154

5.2.3.4 *Microscopio elettrico a scansione a sonda EDS*, 156

5.2.3.5 *Trattamento del campione per l'analisi elementare*, 156

5.2.3.6 *Analisi elementare mediante ICP-MS*, 158

5.2.3.6.1 *Condizioni operative ICP-MS*, 158

5.3 Risultati e discussione, 161

5.3.1 Analisi esplorative, 163

5.3.2 Scelta delle condizioni operative, 164

5.3.2.1 *Dispersione in solventi organici*, 165

5.3.2.2 *Dispersione in acqua*, 166

5.3.2.2.1 *Effetto de pH*, 166

5.3.2.2.2 *Effetto delle condizioni di separazione*, 169

5.3.2.2.3 *Effetto del tempo di esposizione agli ultrasuoni*, 169

5.3.2.2.4 *Utilizzo del SEM-EDS per verificare l'effetto della sonicazione*, 172

5.3.2.2.5 *Effetto della forza ionica e del tensioattivo*, 174

5.3.3 Stima della concentrazione elementare delle NP nel PM, 176

5.3.3.1 *Confronto tra centrifugazione e filtrazione*, 177

5.3.3.2 *Effetto del tempo di esposizione agli ultrasuoni sulle concentrazioni elementari*, 178

5.3.3.3 *Separazione tra specie solubili e NP*, 179

5.3.3.4 *Analisi campioni reali*, 184

5.3.4 Conclusioni, 189

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 PREMESSA

Il progetto di dottorato ha riguardato lo studio del materiale particolato sospeso in atmosfera, il quale costituisce, ormai da diversi anni, uno dei principali problemi riscontrati durante il controllo e la gestione della qualità dell'aria negli ambienti urbani. Pertanto tale inquinante è considerato oggetto di grande interesse nell'ambito della ricerca ambientale.

Con il termine particolato atmosferico, o materiale particolato (PM), si intendono quelle particelle atmosferiche, di natura solida e liquida, disperse nell'aria, aventi un diametro variabile tra 0.01 e 100 μm , e di composizione eterogenea, comprendente fuliggine, metalli in tracce, sali di varia natura chimica, polveri, ceneri e materiale biologico quale virus di piccole dimensioni, batteri, spore fungine e polline¹.

Le particelle atmosferiche provengono dall'emissione di una grande varietà di sorgenti di origine naturale e antropogenica, la cui natura va ad influenzare sia le proprietà fisiche (massa, dimensione, superficie specifica, densità) sia la composizione chimica delle particelle. Inoltre queste particelle possono essere immesse direttamente in atmosfera (*primarie*) e/o possono essere generate da reazioni chimiche (*secondarie*) all'interno dell'atmosfera stessa. La loro rimozione avviene invece mediante i meccanismi di deposizione secca e umida, sedimentazione o ad ulteriori reazioni chimiche.

Tutti questi fenomeni provocano delle alterazioni nelle dimensioni, nella composizione chimica e nella concentrazione del particolato che si misura in atmosfera. Appare evidente come i processi di formazione e rimozione in atmosfera del particolato, la sua composizione chimica e la sua distribuzione dimensionale siano strettamente correlati tra di loro e ci obbligano ad avere una visione non settoriale del fenomeno².

Da questi parametri, inoltre, dipendono gli effetti del PM sulla salute umana e sull'ambiente. In particolare la pericolosità di tale inquinante per la salute è dovuta alla sua

¹ S.E. Manahan, *Chimica dell'ambiente*, ed L. Zoccolillo, Piccin, (2000).

² P. A. Baron, K. Willeke (eds), *Aerosol measurement*, New York (2001).

inalazione; molti studi epidemiologici mostrano un'associazione fra la concentrazione del materiale particolare, in particolare delle particelle più piccole, e l'aumento della mortalità e delle malattie cardiorespiratorie nella popolazione esposta³.

Negli ultimi anni grande attenzione è stata riservata proprio all'effetto del particolato atmosferico sulla salute umana, sia per le elevate concentrazioni di particelle in aria che per la molteplicità delle sorgenti inquinanti nelle aree fortemente antropizzate quali i centri urbani. Mentre gli attuali limiti di legge per quanto riguarda la concentrazione di particolato in atmosfera sono unicamente espressi in termini di concentrazione di massa, va peraltro considerato che la composizione chimica delle particelle non è certamente di minore importanza. Nonostante i notevoli avanzamenti della ricerca nell'ultimo decennio, le conoscenze sulla composizione chimica del particolato atmosferico rimangono incomplete, anche perché rispetto agli inquinanti gassosi, il particolato è molto più complesso da caratterizzare, data la composizione chimica molto variabile e per di più dipendente dalla dimensione delle particelle.

A questo scopo è necessario illustrare le principali caratteristiche di tale inquinante ed individuare gli aspetti che ancora restano insoluti al fine di ottenere una corretta valutazione delle fonti di emissione e dell'impatto sull'uomo e sull'ambiente.

1.2 Il Particolato Atmosferico: classificazioni e caratteristiche generali

Una prima classificazione del PM, in linea generale, può essere fatta considerando le sorgenti di emissione, le quali si distinguono in:

- Sorgenti naturali: eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, erosione e disgregazione delle rocce, piante (pollini e residui vegetali), spore, spray marino.
- Sorgenti antropiche: emissioni della combustione dei motori (autocarri, automobili, aeroplani), emissioni del riscaldamento domestico (in particolare gasolio, carbone e legna), residui dell'usura del manto stradale, dei freni e delle gomme delle vetture, emissioni di lavorazioni meccaniche, dei cementifici, dei

³ M. Patriarca, A. Menditto, B. Rossi, T.D.B. Lyon, G.S. Fell, *Environmental exposure to metals of newborns, infants and young children*, Microchemical Journal, (2000), 67:351-361.

cantieri, delle industrie, lavorazioni agricole, inceneritori e centrali elettriche, fumo di tabacco.

A livello globale, le masse di particolato prodotte per cause naturali sono preponderanti rispetto a quelle prodotte dalle attività umane. Le sorgenti antropiche sono, tuttavia, in grado di immettere in atmosfera una maggiore quantità di particelle contenenti sostanze rilevanti a livello tossicologico per la salute e per l'ambiente. Inoltre tali sorgenti tendono a concentrarsi spazialmente, cioè rendono alcune zone maggiormente a rischio rispetto ad altre: ne sono un tipico esempio i centri urbani ed industriali. Molti studi provano, infatti, che la concentrazione tipica di particelle di origine antropogenica presente in un'atmosfera urbana può rappresentare un serio rischio per la salute⁴.

Data la notevole eterogeneità del PM è stato necessario introdurre diverse classificazioni che permettono di evidenziare la dipendenza specifica dei vari effetti ambientali e tossicologici dalle proprietà chimico-fisiche delle diverse frazioni.

La classificazione in base alle dimensioni delle particelle è molto importante per la descrizione del loro comportamento: infatti la composizione chimica, la rimozione, il tempo di persistenza sono tutte caratteristiche correlate a questo parametro.

Le particelle aerodisperse in atmosfera presentano forme irregolari e sono descritte facendo riferimento al diametro aerodinamico equivalente (d_{ae}), definito come il diametro di un'ipotetica sfera densità unitaria (1g/cm^3) avente lo stesso comportamento aerodinamico della particella in esame, nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa (RH). L'analisi del numero di particelle sospese in funzione della loro dimensione genera una distribuzione multimodale, che presenta tre mode principali. Il diametro aerodinamico è quindi utile ai fini di una classificazione in categorie dimensionali del PM. E' convenzione suddividere il particolato atmosferico in funzione del diametro aerodinamico nelle seguenti frazioni (classificazione introdotta da Whitby⁵ nel 1978 e successivamente aggiornata dall'EPA⁶ nel 1997):

⁴ M. Patriarca, A. Menditto, B. Rossi, T.D.B. Lyon, G.S. Fell, *Environmental exposure to metals of newborns, infants and young children*, Microchemical Journal, (2000), 67:351-361.

⁵ K.T. Whitby, *Physical characteristics of sulfur aerosols*, Atmospheric Environment, (1978), 12:135-159.

⁶ EPA (1997) Air quality criteria for particulate matter, United states Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>

- frazione *ultrafine (moda di nucleazione)*: caratterizzata da particelle aventi diametro aerodinamico compreso tra ca. 0.01 e 0.1 μm ; generalmente le particelle ultrafini sono i risultati della nucleazione di vapori prodotti mediante processi di combustione o derivano dalla formazione di particelle secondarie partendo da precursori gassosi (SO_2 , NH_3 , NO_x);

- frazione *fine (moda di accumulo)*: caratterizzata da particelle aventi diametro aerodinamico compreso tra ca. 0.1 e ca. 1 μm ; la formazione generalmente avviene seguendo due possibili vie :

- la prima caratterizzata da un possibile coagulo di particelle ultrafini formate attraverso processi di nucleazione eterogenea o di conversione gas/particella;

- la seconda caratterizzata dalla condensazione di gas su particelle preesistenti nella frazione fine.

La crescita oltre questa dimensione è lenta perché più grande è la particella, più lento è il suo movimento e meno probabile il suo incontro e la sua coagulazione con particelle di dimensioni simili; inoltre il rapporto massa/superficie di particelle grandi è minore rispetto a quelle più piccole;

- frazione *coarse (moda grossolana)*: caratterizzata da particelle con diametro aerodinamico maggiore di ca. 1 μm ⁷. Tale moda è sostanzialmente costituita dai prodotti scaturiti da processi meccanici (erosione meccanica, erosione eolica, disgregazione meccanica delle particelle del terreno) ed è quindi composta da elementi presenti nel suolo e nei sali marini. È bene specificare che le particelle con diametro superiore ad alcuni micron sono in numero decisamente minore in quanto il processo sedimentativo assume importanza rilevante⁸.

La figura 1.1 rappresenta uno schema riassuntivo della composizione multimodale del particolato, associata alle sorgenti.

⁷ R.W. Shaw, *Inquinamento atmosferico da particelle in sospensione*, Le Scienze, (1987), 230.

⁸ W. John, *Size distribution characteristics of aerosols*, in: P.A. Baron, K. Willeke, *Aerosol measurement*, New York, (2001).

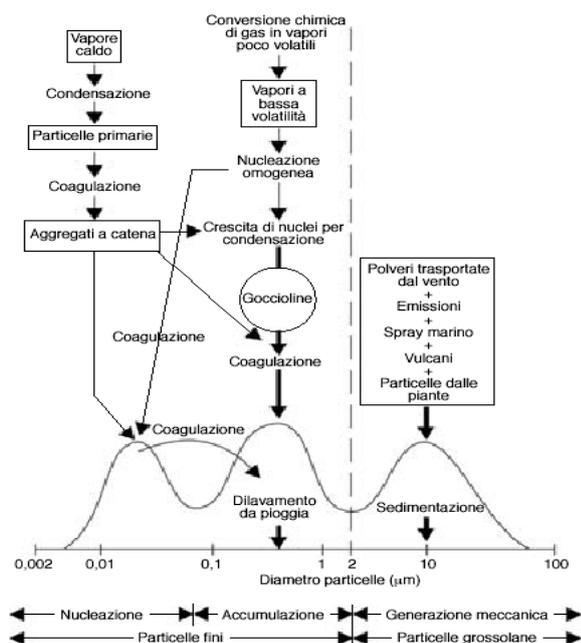


Figura 1.1: Schema della distribuzione multimodale del particolato atmosferico.

Una ulteriore classificazione che riguarda il PM è quella basata sulla capacità di penetrazione delle particelle nel sistema respiratorio chiamata classificazione dosimetrica. In base a questa classificazione le particelle possono essere suddivise nelle seguenti frazioni⁹:

- frazione inalabile, con diametro aerodinamico maggiore di 10 µm;
- frazione toracica, con diametro aerodinamico inferiore a 10 µm;
- frazione alveolare o respirabile con diametro aerodinamico inferiore a 4 (USA) o 5 (EU) µm;
- respirabile ad alto rischio con diametro aerodinamico inferiore a 2.5 µm.

In particolare, la frazione inalabile raggruppa la totalità delle particelle che entrano nelle vie respiratorie; la frazione toracica è costituita da particelle che raggiungono i polmoni; la frazione respirabile è rappresentata da particelle che raggiungono la regione alveolare di scambio dei gas, ed infine la frazione respirabile ad “alto rischio” si riferisce agli effetti

⁹ Task group on lung dynamics, *Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory*, Health Physics, (1966), 12: 173-207.

della frazione respirabile sulle categorie più indifese come bambini o persone affette da patologie¹⁰. A titolo esplicativo si riporta la figura 1.2.

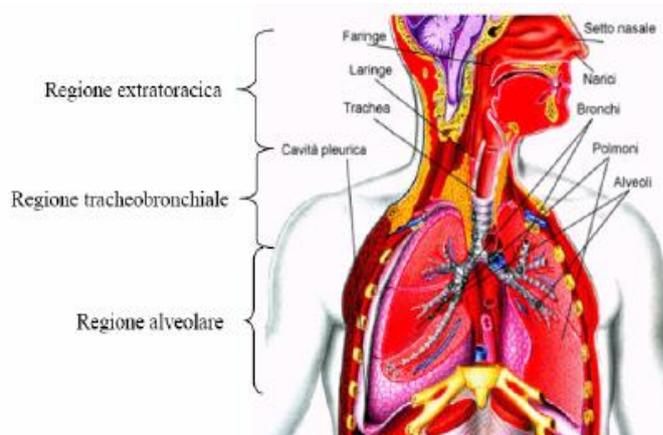


Figura 1.2: Schema dell' apparato respiratorio.

1.3 Effetti del particolato atmosferico

Come già anticipato, l'interesse delle istituzioni e dei gruppi di ricerca verso il fenomeno dell'inquinamento atmosferico si è intensificato negli ultimi anni. In particolare, il problema del PM è quello più discusso e più difficile da risolvere, data l'eterogeneità e la variabilità della sua composizione, nonché tutti i fattori chimico-fisici che la influenzano. Tuttavia, nonostante le notevoli difficoltà incontrate nel cercare di affrontare tale problema, recenti studi ambientali stanno focalizzando la loro attenzione sullo sviluppo di sistemi di monitoraggio in aree urbane, rurali e remote e sulla possibilità di determinare la forma chimica e la concentrazione delle specie presenti in atmosfera. Tali studi potrebbero portare, infatti, alla creazione di banche dati per la valutazione dell'entità dell'inquinamento permettendo agli organi di controllo ambientale non solo di valutare gli effetti del PM sull'uomo e sull'ecosistema, ma anche di individuare appropriate strategie di

¹⁰ R. M. Harrison, R. E. Van Grieken, *Atmospheric particles*, (1999), Vol. 5.

riduzione della concentrazione degli inquinanti in aria. Per queste ragioni, l'informazione sulla concentrazione e sulla forma chimica in cui sono presenti le diverse specie nel PM, possono essere utili per studiare e chiarire le possibili relazioni di causa-effetto tra l'inquinante e gli effetti dannosi riscontrati sulla salute umana¹¹.

1.3.1 Effetti sulla salute umana

Il particolato atmosferico è considerato uno fra i principali fattori di rischio per la salute umana: tutta la popolazione è soggetta all'esposizione ad inquinamento atmosferico poiché è inevitabile inalare del particolato dato che, ad oggi, esso è considerato parte integrante dell'aria che respiriamo.

Gli effetti nocivi legati al materiale particellare includono mortalità prematura, disturbi e anomalie dell'apparato respiratorio e cardiovascolare, alterazione della struttura polmonare e disfunzioni al sistema immunitario^{12,13}. In aggiunta, bambini, persone asmatiche ed individui con disfunzioni polmonari, specialmente se in età avanzata, risentono in maniera maggiore dell'esposizione al particolato riportando gravi alterazioni fisiologiche¹⁴.

E' quindi l'apparato respiratorio dell'uomo a subire i principali danni da particolato atmosferico. La pericolosità legata all'inalazione di materiale particellare sospeso è strettamente legata alle dimensioni delle particelle ed alla loro composizione chimica. Sebbene entrambe le frazioni, grossolana e fine, concorrono all'insorgenza di tali effetti, molti studi epidemiologici^{15,16,17} hanno messo in luce che la frazione principalmente responsabile di patologie polmonari, sia acute che croniche, quali pneumoconiosi, silicosi e asbestosi, oltre a diverse forme tumorali, è la frazione PM_{2,5}. Di conseguenza tale frazione

¹¹ J. Hlavay, K. Polyák and M. Weisz, *Monitoring of the natural environment by chemical speciation of elements in aerosol and sediment samples*, Journal of Environmental Monitoring, (2001), 3:74-80

¹² C. Davidson, R. Phalen, P. Solomon, *Airborne particulate matter and human health: A review*, Aerosol Sci. Technol., (2005), 38:737-49.

¹³ P.A. Steerenberg, L. van Amelsvoort, M. Lovik, R.B. Hetland, T. Alberg, T. Halatek, H.J. Bloemen, K. Rydzynski, G. Swaen, P. Schwarze, E. Dybing, F.R. Cassee, *Relation between sources of particulate air pollution and biological effect parameters in samples from four European cities: an exploratory study*, Inhal. Toxicol., (2006),18:333-46.

¹⁴ EPA (U.S.) *Explanation of data handling requirements and forms of the national ambient air quality standards for particulate matter. Office of air and radiation, office of air quality planning and standards. URL: <http://ttn.rtpnc.epa.gov>*

¹⁵ F. Laden, L.M. Neas, D.W. Dockery, J. Schwartz, *Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities*,(2000), Environ. Health Perspect., 108:941-947.

¹⁶ H.R. Anderson, S.A. Bremner, R.W. Atkinson., R.M. Harrison, S. Walters, *Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom: associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate*, Occup. Environ. Med. (2001), 58:504-510.

¹⁷ J. Zhou, K. Ito, R. Lall, M. Lippmann, G. Thurston, *Time-series analysis of mortality effects of fine particulate matter components in Detroit and Seattle*, Environ. Health Perspect., (2011),119:461-6.

è quella maggiormente utilizzata oggi, rispetto al PM_{10} , come indicatore di concentrazione atmosferica per le ricerche sugli effetti patologici del materiale particellare. Le polveri vengono infatti, come già accennato in precedenza, bloccate in tratti diversi dell'apparato respiratorio in base al loro diametro aerodinamico. In particolare, le particelle più grandi del modo grossolano rimangono intrappolate nelle narici e nella gola e possono causare disturbi di tipo allergico come l'asma, mentre quelle più piccole, PM_5 , riescono a raggiungere i polmoni depositandosi nei bronchioli. Tuttavia le dimensioni di questa frazione sono sufficientemente grandi da permettere alle ciglia che rivestono la superficie dei tessuti polmonari la rimozione di tali particelle, con un'azione di spinta verso le prime vie respiratorie, che permette la loro eliminazione in poche ore.

Le particelle fini rappresentano invece il pericolo maggiore, poiché sono in grado di raggiungere le zone periferiche dei polmoni, dove i processi di rimozione sono notevolmente ridotti con conseguente aumento dei tempi di esposizione, della concentrazione e pertanto dei rischi. Queste particelle si possono disciogliere nel sangue e nel sistema linfatico, sia a livello alveolare che gastrointestinale (in seguito alla loro eventuale ingestione), veicolando gas irritanti come SO_2 e NO_x , sostanze cancerogene come idrocarburi policiclici aromatici, nitrocomposti ed aldeidi o elementi tossici quali piombo, cadmio, nichel, arsenico, etc¹⁸.

Per questi motivi anche se i criteri, classificativi della pericolosità del PM, indicati dalle istituzioni internazionali, sono essenzialmente basati sulla concentrazione di massa e sulle frazioni dimensionali delle particelle bisogna sicuramente considerare le differenti forme chimico-fisiche in cui è presente una sostanza, le quali possono manifestare differente impatto ambientale e differente tossicità. Inoltre la determinazione della sola concentrazione totale non fornisce informazioni circa la sua biodisponibilità e la sua interazione con l'organismo umano.

Ad esempio, riguardo i metalli, la loro tossicità è strettamente correlata con lo stato di ossidazione in cui sono presenti. Un elemento può essere benefico all'organismo o tossico, a seconda della sua valenza. A conforto di questa tesi, potrebbero essere portati numerosi esempi. Il cromo (III), per esempio, può essere un elemento essenziale per il metabolismo del glucosio, ma il cromo (VI) è cancerogeno. Il Cr (VI) non si lega direttamente con il DNA, ma si suppone che sia il cromo nei suoi stati di ossidazione intermedi, ad essere responsabile dei danni alla doppia elica del DNA. Al contrario, nell'

¹⁸ S.E. Manahan, *Chimica dell'ambiente*, ed L. Zoccolillo, Piccin, (2000).

arsenico sono le specie a numero di ossidazione più basso a possedere una maggiore tossicità: l'arseina(-3) è più tossica dell'arsenito(+3), che a sua volta, è più tossica dell'arseniato. Lo stato di ossidazione può anche influenzare i tempi di assorbimento ed eliminazione di un elemento¹⁹. Lo ione Fe(II) è solubile in condizioni fisiologiche e diffonde liberamente attraverso le membrane, mentre il Fe(III) non entra facilmente nelle cellule ed è più soggetto all'idrolisi nei sistemi biologici. Il ferro viene captato dalle cellule eucariote in forma di chelato, con leganti organici, secondo un processo che, probabilmente, coinvolge la dissociazione del complesso ed una riduzione a Fe(II).

Inoltre, non è da sottovalutare la mobilità di un elemento che dipende dalle sue proprietà chimiche e da numerosi altri fattori, quali solubilità, pH e forza ionica. Per esempio, il cromo non è solubile in acqua ai livelli di pH simili per le acque naturali, ma può diventarlo a pH più basici²⁰.

Tuttavia differenziare le varie forme in cui le sostanze sono presenti non è semplice, per il fatto che in atmosfera (è il caso delle sostanze organiche ed inorganiche di origine secondaria) esse vanno incontro a processi di trasformazione, interconversione, degradazione, influenzati dalle condizioni ambientali, dando vita a prodotti le cui proprietà chimico-fisiche e la cui tossicità sono nettamente diverse da quelle dei composti originari. Infatti, allo stato attuale, solo poche specie chimiche presenti in atmosfera sono normate:

- Il DM 60/02 contiene i valori limite e le soglie di allarme per NO₂, NO_x, SO₂, CO, PM₁₀, Benzene, Pb²⁰
- Il DM 261/2002 stabilisce i valori obiettivo da rispettare per As, Cd, Ni, Hg e Benzo(a)pirene²¹

¹⁹ F. Goodarzi, F.E. Huggins, *Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fly ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada*, Journal of Environmental Monitoring, (2001), 3: 1-6.

²⁰ Decreto Ministeriale n° 60 del 02/04/2002 Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi diazoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio.

²¹ Decreto Ministeriale n° 261 del 01/10/2002 Regolamento recante le direttive tecniche per la valutazione preliminare della qualità dell'aria ambiente, i criteri per l'elaborazione del piano e dei programmi di cui agli articoli 8 e 9 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351.

- Il D.Lgs. 155/2010 stabilisce valori obiettivo per il PM_{2,5} progressivamente decrescenti nel tempo fino al valore di 18 µg/m³ nel 2020 (valore soggetto a riesame) e prevede la determinazione di SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻, Mg²⁺, carbonio elementare e carbonio organico²².

Tra queste il monossido di carbonio viene assorbito rapidamente negli alveoli polmonari; nel sangue compete con l'ossigeno nel legarsi all'atomo bivalente del ferro dell'emoglobina, formando carbossiemoglobina con conseguenze dannose sul sistema nervoso e cardiovascolare²³. Il benzo(a)pirene è una sostanza rappresentativa della classe degli IPA che presentano una tossicità multiorgano: grazie all'elevata solubilità, possono attraversare le membrane molto facilmente, senza bisogno di trasporto attivo. La tossicità primaria, in realtà, è molto bassa, ma, in seguito a reazioni di biotrasformazione (ed in particolare la formazione di diolo-epossido) aumenta notevolmente. Inoltre gli IPA così come il benzene sono state classificate dalla IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) come possibili o probabili cancerogeni per l'uomo²⁴.

Le tracce di metalli pesanti, invece, hanno un effetto aggravante su patologie pre-esistenti ed inducono la formazione di ossigeno, la cui forte azione ossidante causa gravi danni ai tessuti polmonari.

Gli NO_x e SO₂ sono gas irritanti e pungenti che formano in atmosfera acidi dal forte potere ossidante e corrosivo. Questi ultimi, insieme alle basi, formano sali di natura secondaria, che, a causa delle piccole dimensioni, penetrando nel sistema respiratorio a varie profondità, possono sia raggiungere gli alveoli polmonari, dando luogo ad un possibile assorbimento nel sangue con conseguente intossicazione, sia aggravare, malattie respiratorie croniche come l'asma, la bronchite e l'enfisema²⁵.

Infine, particolare attenzione va posta ai rischi potenziali per la salute umana derivanti da particelle aventi dimensioni comprese tra 0-100 nanometri, definite nanoparticelle

²² Decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa."

²³ L.W. Kao, K.A. Nañagas, *Toxicity associated with carbon monoxide*, Clinics in Laboratory Medicine,(2006), 26: 99–125.

²⁴ G. Mastrangelo, E. Fadda, V. Marzia, *Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man*, Environmental Health Perspectives, (1996),104:1166-70.

²⁵ A.E. Aust, J.C. Ball, A.A. Hu, J.S. Lighty, K.R. Smith, A.M. Straccia, J.M. Veranth, W.C. Young, *Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells*, Research Report Health Effects Institute, (2002), 110:1-65.

(NP)^{26,27}, poiché si hanno pochi dati riguardo alla loro tossicologia. Per ottenere risultati attendibili circa i loro rischi potenziali occorre compiere ancora ricerche approfondite, infatti al momento attuale mancano dei metodi di prova uniformi e le basi scientifiche per poter catalogare con precisione tutti i nanomateriali esistenti.

Ad ogni modo si ritiene che il polmone sia l'organo più critico sul piano dell'assorbimento di nanoparticelle; presenta infatti un'enorme superficie d'esposizione e permette, data l'estrema sottigliezza della barriera aria-sangue, di far penetrare nel sangue nanoparticelle inalate e in esso depositate. Le nanoparticelle sono infatti in grado di attraversare doppie membrane lipidiche e quindi penetrare nei mitocondri e nei nuclei delle cellule, causando stress ossidativo o danni al DNA. Oltre alla dose e alla composizione elementare delle nanoparticelle, a svolgere un ruolo decisivo ai fini della loro diffusione nell'organismo e dei loro possibili effetti genotossici sono fattori come l'area della superficie e la sua funzionalizzazione, la carica superficiale, la tendenza aggregativa e la forma delle particelle^{28,29}.

Ulteriori conoscenze riguardo alle nanoparticelle e alla loro tossicità verranno approfondite nei paragrafi 2.3 e 2.3.1.

1.3.2 Effetti sul clima e sull'ambiente

Il PM assorbe e/o riflette le radiazioni provenienti dal sole in funzione della dimensione e composizione chimica delle particelle che lo compongono e della lunghezza d'onda della radiazione stessa: da un lato esse riflettono la luce solare, portando ad un raffreddamento della superficie della Terra, dall'altro possono avere anche un ruolo nei fenomeni d'assorbimento della radiazione infrarossa terrestre, contribuendone positivamente al riscaldamento. L'attenuazione della luce, ad esempio, è causata maggiormente dalle particelle di origine secondaria appartenenti alla frazione ultrafine: infatti si è notato che una riduzione delle concentrazioni di particelle fini in atmosfera porta ad un considerevole

²⁶ World health organization (Who), *Health aspects of air pollution results from the Who project: systematic review of health aspects of air pollution in Europe*, Who regional office for Europe, Copenhagen, Danimarca, (2004).

²⁷ R. Flagan. *Terminology*. In: Nsf workshop report on Emerging issues in nanoparticle aerosol science and technology (Nast). S.K. Friedlander, D.H.R Pui. National science foundation. Arlington, VA, (2003).

²⁸ G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*, Environ. Health Perspect., (2005), 113:823-39.

²⁹ G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang, *Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy*, Part. Fibre Toxicol.,(2005), 2:8.

miglioramento della trasparenza. Invece, le particelle del modo d'accumulazione sono più attive nella dispersione della luce e sono più importanti nella riduzione della visibilità rispetto alle particelle del modo di nucleazione e alle particelle grossolane. L'assorbimento della luce, a differenza della dispersione, non è direttamente collegato alle dimensioni delle particelle bensì alla composizione chimica. Ad esempio, le sostanze carboniose assorbono fortemente la radiazione solare. Il PM ha quindi un'influenza diretta sul bilancio energetico terrestre, a cui è legato il clima, e l'effetto complessivo dipenderà dal quantitativo relativo di energia luminosa riflessa verso lo spazio rispetto a quella assorbita³⁰.

Il PM agisce sull'ambiente anche attraverso particolari fenomeni quali le piogge acide. Tale fenomeno è causato essenzialmente dall'aumento nell'atmosfera di componenti gassosi (SO_2 , SO_3 , NO_x e CO_2) provenienti dalle attività industriali e dalle combustioni in genere. Questi gas possono essere trasformati in pochi giorni in acidi (H_2SO_4 , HNO_3 , HNO_2 , H_2CO_3), tramite varie reazioni con H_2O o con il radicale OH^\cdot (figura 1.3).

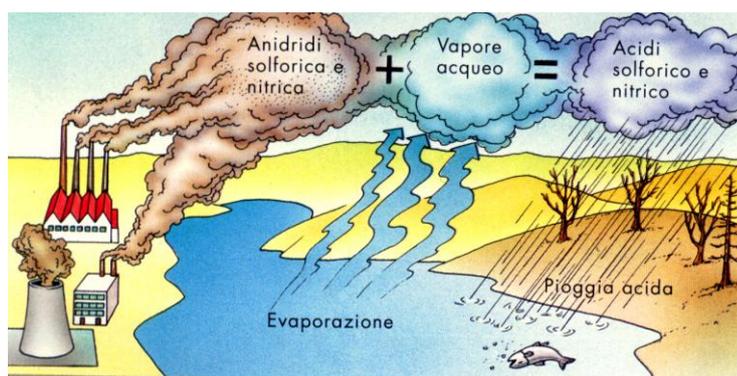


Figura 1.3: Meccanismo di formazione delle piogge acide.

L'emissione di questi ossidi, oltre a rendere possibile la loro trasformazione chimica, produce una dispersione ad ampio raggio così che le sostanze acide vengono deposte su vaste aree sottovento, le quali ne subiscono gli effetti. La ricaduta a terra degli inquinanti acidi avviene in due modi: attraverso le deposizioni umide e secche. Le prime sono le più note e si verificano sia sotto forma di pioggia acida, sia come neve, rugiada e nebbie acide. Queste precipitazioni si possono formare a grandi distanze rispetto ai punti di emissione degli ossidi originari, di conseguenza sovente l'area inquinata si trova molto lontano da quella inquinante. Le deposizioni secche consistono nella ricaduta al suolo di sostanze

³⁰ R.G. Barry, R.J. Chorley, *Atmosphere, weather & climate*, 6th ed. Routledge, London, (1992).

acide in forma di gas o di particelle microscopiche, processo che in genere si verifica soprattutto nelle aree più vicine ai punti di emissione³¹.

Il fenomeno delle piogge acide é quindi legato alle molteplici attività svolte dall'uomo nei vari settori dell'economia: le conseguenze di tale problema sono decisamente rilevanti e riguardano diverse componenti dell'ecosistema. Per esempio, le piogge acide possono determinare un'alterazione della composizione chimica delle acque di falda, dei laghi, dei fiumi e delle acque marine lungo le coste. Inoltre anche la vegetazione subisce gli effetti di questo fenomeno manifestandosi in un "deperimento forestale", ovvero in un indebolimento delle piante (rese più vulnerabili dall'aggressione di parassiti o dagli effetti di condizioni climatiche avverse) con un conseguente rapido declino di alcune foreste. Le piante colpite presentano modificazioni nella chioma (rallentato accrescimento, ingiallimento e precoce caduta delle foglie, ramificazione alterata e meno attiva) e un apparato radicale che risulta meno sviluppato, come conseguenze di un impedimento nei normali processi di scambio gassosi con l'atmosfera che avvengono durante la fotosintesi clorofilliana³². In generale, il meccanismo di aggressione sulla vegetazione può avvenire direttamente attraverso il fogliame (esposto alle precipitazioni, alle nebbie e alla caduta "a secco" di agenti inquinanti) o indirettamente attraverso la modificazione nella composizione chimica del terreno (l'acidificazione infatti compromette la disponibilità di sostanze nutritive nel suolo).

L'azione delle piogge acide é ben visibile anche sul patrimonio monumentale (edifici storici, manufatti in pietra calcarea, statue in metallo) e si manifesta o mediante un'azione chimica di corrosione, oppure mediante un'azione meccanica di rimozione del materiale stesso, reso precedentemente friabile e solubile: l'acqua, condensando sulle superfici fredde dei manufatti, fa da veicolo per gli agenti inquinanti solidi, liquidi e gassosi che penetrano nelle porosità e facilita la fissazione diretta dei gas a molecola polare. E' forse questo il meccanismo che sottrae la maggior parte di SO_2 all'atmosfera, depositandola sui monumenti. I monumenti in pietra calcarea sono i più colpiti, perché l'acido solforico (H_2SO_4), contenuto nelle deposizioni acide, corrode il carbonato di calcio (CaCO_3) di cui sono costituiti e lo trasforma in solfato di calcio (CaSO_4), che viene facilmente dilavato

³¹ L. Morselli, *Deposizioni acide. I precursori. L'interazione con l'ambiente e i materiali*, Maggioli Editore, (1991).

³² M. Ashmore, *Impacts on urban vegetation and ecosystems* in: J. Fenger, O. Hertel, F. Palmgren, *Urban air pollution - European aspects*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1998).

dalle acque piovane; così la nuova superficie risulta esposta ad ulteriori aggressioni e viene letteralmente consumata.

Anche i metalli vengono sensibilmente corrosi dall'acidità delle piogge, e in particolare dall'acido solforico e dall'acido nitrico, che hanno un forte potere ossidante. Sul rame e quindi anche sul bronzo, che é una lega di rame e stagno, le precipitazioni acide determinano la formazione di una tipica patina verdastra, dovuta a sali di rame³³.

1.4 Metodi di campionamento

Nelle attività analitiche rivolte alla caratterizzazione chimica del PM, indispensabile per una più approfondita comprensione della sua pericolosità ambientale e tossicologica, la fase di campionamento costituisce la fase più delicata dell'intero processo analitico, in quanto in grado di alterare significativamente la composizione originale della polvere.

Il campionamento del PM prevede una fase primaria di selezione dimensionale delle particelle da campionare ed una fase secondaria di raccolta. La fase iniziale, posta a monte della linea di campionamento prevede l'utilizzo di dispositivi meccanici basati su una selezione di tipo inerziale come teste di taglio: cicloni e impattori. Il principio di funzionamento di questi dispositivi sfrutta le diverse dimensioni e quindi la diversa massa inerziale delle particelle contenute in atmosfera. Quando l'aria atmosferica viene aspirata essa passa attraverso la testa di taglio che per mezzo di ugelli imprime un'accelerazione al fluido. In uscita dagli ugelli si trova un ostacolo perpendicolare alla direzione di flusso, questo costringe il fluido a subire una deviazione, le linee di flusso curvano e ciò che è contenuto nel fluido subisce lo stesso destino. Questa accelerazione-deviazione tuttavia non permette alle particelle più grandi di seguire il fluido in quanto essendo più pesanti oppongono più resistenza all'accelerazione e in fase di deviazione hanno una quantità di moto troppo elevata per poter evitare l'ostacolo cadendoci sopra. Le teste possono operare diverse selezioni dimensionali a seconda di quanto distante è posto il piatto di caduta sotto l'ugello. Si hanno così teste di taglio per PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁, ossia si riescono ad ottenere campioni di particelle con diametro aerodinamico uguale od inferiore a 10, 2.5 e 1 µm. Nella fase di raccolta l'aria, "depurata" delle particelle più grandi, passa attraverso una

³³ L. Morselli , *Deposizioni acide. I precursori. L'interazione con l'ambiente e i materiali*, Maggioli Editore, (1991).

membrana (filtro) di raccolta sulla quale si depositano le particelle più piccole che non hanno impattato e che rappresentano il campione. La figura 1.4 mostra quanto appena descritto.

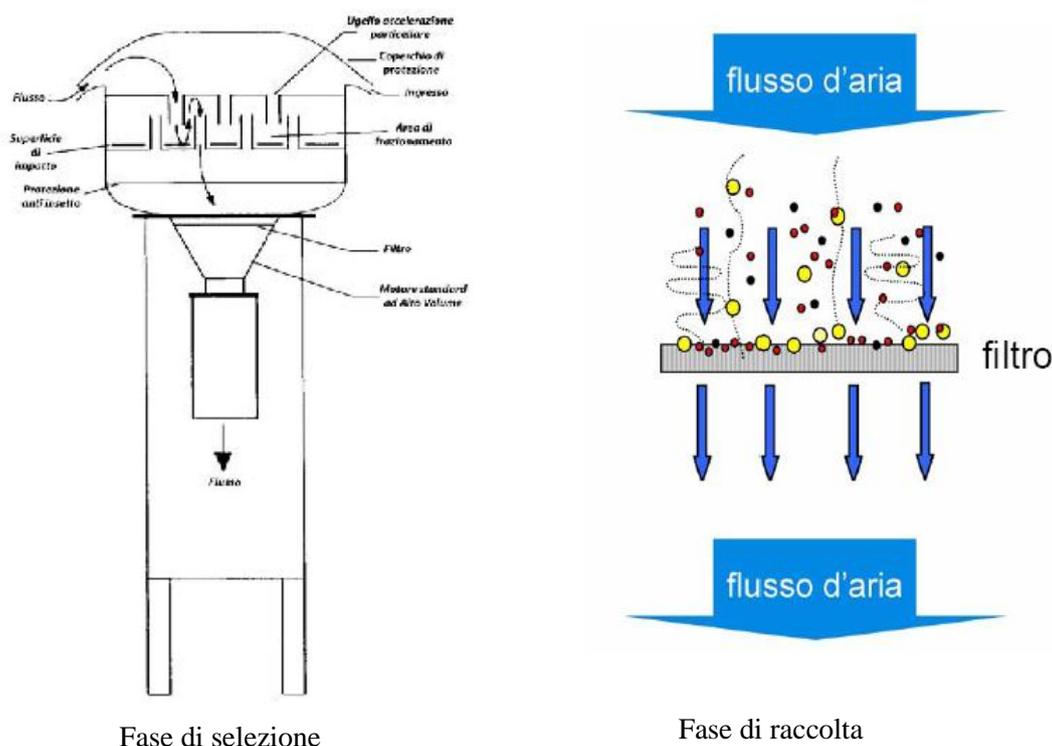


Figura 1.4: Schema di funzionamento di un campionatore con testa di taglio secondo il metodo della selezione e raccolta del PM dal flusso di aria.

Nei cicloni il sistema di selezione viene ottenuto costringendo il flusso d'aria a percorrere traiettorie curvilinee sfruttando quindi la forza centrifuga particelle di massa maggiore risentono di più l'azione centrifuga e sono spinte verso l'esterno, sulle pareti e qui bloccate. Le particelle più piccole invece non risentono di tale forza per via delle loro piccole dimensioni ed indisturbate di dirigono verso il filtro di raccolta. La selezione dei diversi tagli del particolato viene ottenuta aumentando o diminuendo il raggio di curvatura della traiettoria del flusso, in particolare per raggi di curvatura ampi si ha una più debole forza centrifuga e quindi sono selezionati i tagli più grandi mentre a raggi più piccoli la forza centrifuga è più intensa e sono selezione le particelle più piccole.

Gli impattori multistadio utilizzano gli stessi principi delle teste di taglio, ma impiegano un diverso sistema di raccolta delle polveri. Il dispositivo si compone di una serie di piatti paralleli tra loro e perpendicolari alla direzione del flusso (da qui multistadio). I piatti hanno la stessa funzione che hanno nella testa di taglio, solo che in più fungono anche da piatti di raccolta. Essi infatti modificano la direzione del flusso, obbligando le particelle a subire una deviazione, le più pesanti non riescono a deviare, per via della loro massa e cadono sul piatto, ove sono selezionate, raccolte e campionate³⁴. Di seguito si riporta una figura di un impattore multistadio.

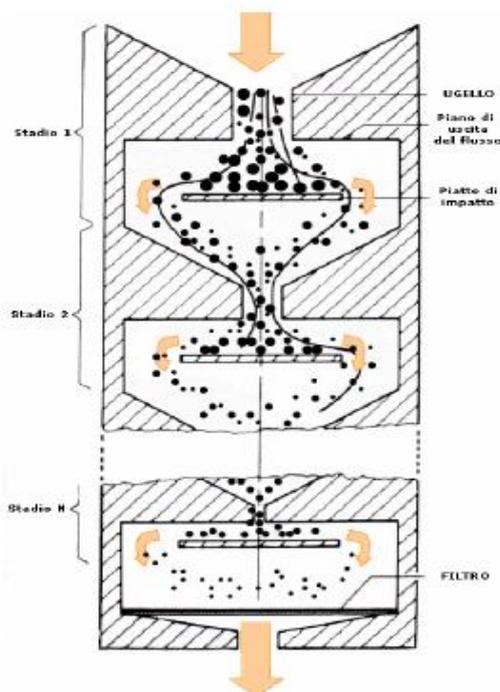


Figura 1.5. Schema di un impattore multistadio.

1.5 Composizione chimica del Particolato Atmosferico

La composizione chimica del particolato è molto complessa e comprende un elevato numero di specie. Di solito, la caratterizzazione chimica del materiale particolato consiste nel determinare il carbonio elementare e organico totale, le specie idrosolubili, alcuni composti organici e il contenuto di metalli totali. La caratterizzazione chimica del PM è

³⁴ Y. Fujitani, S. Hasegawa, A. Fushimi, Y. Kondo, K. Tanabe, S. Kobayashi, T. Kobayashi, *Collection characteristics of low pressure impactors with various impaction substrate material*, Atmospheric Environment, (2006), 40:3221-3229.

importante per definirne la pericolosità e cancerogenicità (carbonio elementare, composti organici come gli IPA e nitro-IPA e alcuni metalli pesanti), l'abbondanza o la rappresentatività ambientale, come nel caso degli IPA e PCB per la componente organica e delle specie idrosolubili non volatili quali NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ per la componente inorganica³⁵.

Oltre che con la natura delle fonti di emissione, la composizione chimica del materiale particellare varia con le dimensioni delle particelle. La maggior parte della frazione fine è costituita da alcune specie chimiche quali carbonio elementare, solfati, normalmente presenti come sali ammoniacali o come sali idrogenati di diversi composti organici primari e secondari, nitrati.

La frazione grossolana è invece formata in prevalenza dagli elementi derivanti dalla crosta terrestre per erosione delle rocce quali, Ca, Al, Si, Mg, Fe ed alcuni materiali organici di origine naturale quali polline, spore e residui di animali e piante.

In linea generale le specie costituenti il PM possono essere suddivise in due grandi classi: i macrocomponenti, che costituiscono più dell'1% della massa totale di PM (ioni inorganici e carbonio elementare e organico) e i microcomponenti che invece costituiscono meno dell'1% in massa del PM (metalli presenti in tracce, alcuni classi di composti organici, acqua).

1.5.1 I macrocomponenti del Particolato Atmosferico

Tra i macrocomponenti si trovano diverse specie chimiche inorganiche: anioni (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-}), cationi (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e alcuni metalli (Al, Si, Fe). Inoltre una frazione relativamente abbondante dei macrocomponenti è attribuibile ai composti contenenti carbonio, e quindi al carbonio elementare e al materiale organico, costituito da migliaia di specie diverse nessuna delle quali rappresenta individualmente oltre l'1% della massa del PM.

³⁵ CEN (1998) *Air Quality. Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*. Brussels (EN12341).

1.5.1.1 Ioni inorganici primari e secondari

Per quanto riguarda la frazione inorganica, dunque, è possibile suddividere ulteriormente gli ioni inorganici, presenti a concentrazioni elevate, in base alla loro origine primaria o secondaria³⁶. Gli ioni inorganici di origine primaria sono:

- cloruri (Cl^-), la cui sorgente naturale principale è l'aerosol marino, mentre le sorgenti antropiche sono le emissioni da inceneritori di rifiuti (la combustione della plastica che forma cloruri volatili) e la combustione di carbone (si producono dall'acido cloridrico emesso);
- sodio (Na^+), proveniente da aerosol marino e in parte dal suolo;
- calcio (Ca^{++}), principalmente di origine terrigena, derivante dall'erosione meccanica e dal trasporto di particelle del suolo da parte del vento; proviene inoltre da attività agricole, da incendi forestali, dalla combustione dei carburanti, della legna e della torba e da attività industriali;
- magnesio (Mg^{++}), come il calcio ha origine terrigena. La maggior parte di Mg^{++} presente nel PM primario ha origine prevalentemente dalla combustione di biomassa, ma una discreta quantità si trova anche nell'aerosol marino;
- potassio (K^+), rappresenta uno dei principali componenti della crosta terrestre; le principali sorgenti antropica sono dovute alle pratiche agricole di concimazione e alla combustione di biomasse;
- solfato (SO_4^-), tra i maggiori costituenti di particolato primario emesso dalle centrali elettriche alimentate a carbonio e petrolio. Una minima parte deriva da aerosol marino. Tuttavia i solfati sono prevalentemente di origine secondaria;
- silicati e carbonati (SiO_4^{4-} , CO_3^-), derivano principalmente dalla crosta terrestre, anche se la loro concentrazione è soggetta a variazioni che dipendono dalla geologia delle aree prese in considerazione.

Per quanto riguarda le specie inorganiche di origine secondaria, invece, i principali precursori di sono:

- gli ossidi di zolfo (SO_x), le cui principali sorgenti sono i processi di combustione di carbone e petrolio contenenti zolfo, e quindi gli impianti di produzione energetica,

³⁶ Studio pilota sulla caratterizzazione del PM10 in provincia di Venezia, www.arpa.veneto.it

gli impianti di riscaldamento a gasolio, alcuni processi industriali e il traffico veicolare. Negli anni passati, il contributo alla concentrazione di questi inquinanti dovuto al traffico veicolare era molto più elevato rispetto a quello attuale, dato l'impiego di carburanti contenenti grandi quantità di zolfo. Di minore importanza sono le sorgenti naturali (eruzioni vulcaniche e decomposizione di organismi marini);

- gli ossidi di azoto (NO_x), che si formano principalmente dalla combustione di combustibili fossili ad alte temperature (traffico autoveicolare, processi di produzione di energia e calore, riscaldamento domestico, attività industriali, ecc.); i fulmini e la traspirazione dei suoli sono delle fonti naturali per gli NO_x ³⁷;
- l'ammoniaca (NH_3), che deriva soprattutto dall'attività microbica del suolo e del mare, si può formare anche per reazione di riduzione degli NO_x ; viene prodotta industrialmente ed utilizzata come fertilizzante in agricoltura, viene emessa dagli allevamenti di bestiame e, su scala locale urbana, dai gas di scarico delle automobili³⁸.

Questi precursori gassosi danno luogo a reazioni acido-base in atmosfera portando alla formazione di sali, quali il solfato d'ammonio e il nitrato d'ammonio.

Una delle particolari reazioni di formazione di particelle secondarie può essere schematizzata come in figura 1.6. In questa reazione l' SO_2 presente in atmosfera reagisce in presenza di specie ossidanti con le goccioline di umidità portando alla formazione di H_2SO_4 ;

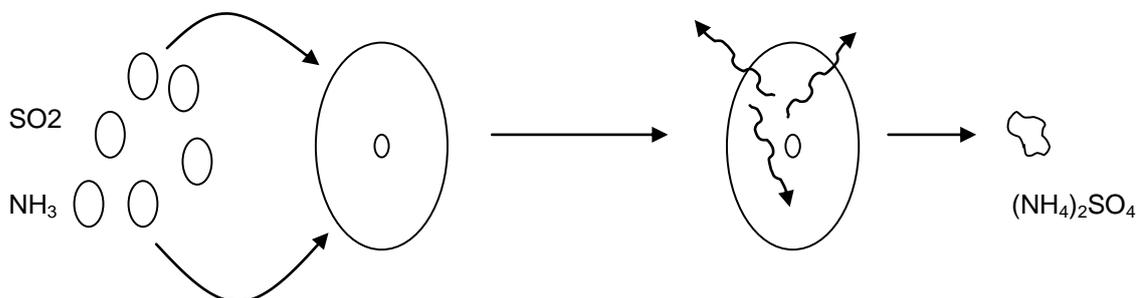


Figura 1.6 : Schema della formazione di una particella secondaria.

³⁷ G. Seufert, D. Kotzias, C. Spartà, B. Versino, *Volatile organics in mediterranean shrubs and their potential role in a changing environment*, in: J.M. Moreno, W.C. Oechel, *Global change and Mediterranean-type ecosystem*. (Ecological Studies 117), Springer, New York (1995).

³⁸ I. Allegrini, F. De Santis, V. Di Paolo, A. Febo, C. Perrino, M. Pozzantini, *Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere*, Science of the Total Environment, (1987), 67:1-16.

quest'ultimo reagisce con l'ammoniaca, presente anch'essa in atmosfera, generando come prodotto di reazione il solfato di ammonio che, in seguito all'evaporazione dell'acqua in cui è disciolto, si libera come particella.

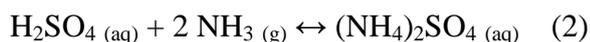
In generale, la formazione e la composizione del particolato secondario dipendono in gran parte dallo svolgersi in atmosfera di reazioni acido-base, di ossidazione e di interazioni gas-particella che avvengono a carico delle specie gassose primarie e che danno luogo a molteplici prodotti di reazione. Più in dettaglio, la maggior parte delle reazioni chimiche di natura secondaria note, riguardano la frazione inorganica del particolato e incidono soprattutto sulle sue proprietà acido-base. Si noti che questa caratteristica riveste una particolare importanza nel determinare la solubilità delle specie presenti e quindi la cedibilità degli inquinanti nell'ambiente circostante.

Tra gli acidi inorganici che si formano in atmosfera, l'acido solforico, specie con un'elevata igroscopicità, è il principale costituente del particolato acido ed è capace di accumulare il vapor d'acqua atmosferico condensando in piccole gocce come riportato nella reazione (1)³⁹.

L'ossidazione atmosferica di SO₂ avviene sia attraverso reazioni in fase gassosa sia in fase acquosa: il principale meccanismo in fase gassosa è probabilmente la reazione catalizzata da OH•, mentre in fase acquosa l'ossidazione avviene per mezzo di H₂O₂, O₂ e O₃. Di seguito viene mostrata la reazione di ossidazione dell'anidride solforosa in presenza di ossigeno molecolare:



In presenza di specie inquinanti di natura basica, come ammoniaca ed ossido di calcio, l'acido solforico reagisce per formare sali secondo le seguenti reazioni:



³⁹ J. Hlavay, K. Polyák and M. Weisz, *Monitoring of the natural environment by chemical speciation of elements in aerosol and sediment samples*, Journal of Environmental Monitoring, (2001), 3:74-80.

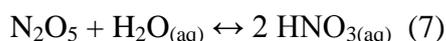
In condizioni di bassa umidità l'acqua viene allontanata dall'aerosol e si produce particolato di natura solida.

Analogamente al solfato, il nitrato particellare deriva dall'ossidazione degli ossidi di azoto ad acido nitrico gassoso e dalla reazione di questo con ammoniaca si forma nitrato di ammonio in fase particellare.

Il meccanismo principale per la produzione di acido nitrico è la reazione del radicale OH• con NO₂:



Una seconda via di produzione dell'acido nitrico segue le seguenti reazioni:



Siccome la reazione di N₂O₅ con il vapore acqueo è abbastanza lenta, la presenza di acido nitrico è dovuta principalmente alla reazione con OH•.

L'acido solforico e l'acido nitrico atmosferici possono reagire, come mostrato in precedenza, con l'ammoniaca disponibile. Quest'ultima, essendo l'unico gas alcalino presente in atmosfera ad elevate concentrazioni è quello che influenza principalmente gli equilibri acido-base ed è l'unica specie in grado di ridurre il tasso d'acidità dell'atmosfera. La conoscenza di tali equilibri, delle corrispondenti costanti di equilibrio e delle specie inizialmente presenti, permette di prevedere la composizione chimica del particolato in specifiche condizioni termodinamiche dell'atmosfera. Infatti, è noto che l'ammoniaca reagisce preferibilmente con H₂SO₄ e solo dopo averlo neutralizzato, se la sua concentrazione è abbastanza elevata, reagisce anche con HNO₃ dando NH₄NO₃. Questo ultimo ha un tempo di permanenza in aria minore di (NH₄)₂SO₄ e, come l'acido nitrico, ha una velocità di deposizione molto più elevata, quindi viene più facilmente rimosso dall'atmosfera⁴⁰.

⁴⁰ T. L. Barone, A. A. Lall, Y. Zhu, R. Yu Sheldon, K. Friedlander, *Inertial deposition of nanoparticle chain*

1.5.1.2 Composti contenenti carbonio

La frazione contenente carbonio del PM, che rappresenta una delle maggiori componenti della sua massa totale (dal 20 al 60%), è costituita da carbonio elementare EC e da una grande varietà di composti organici (indicati come carbonio organico OC), come mostrato in figura 1.7.

Il carbonio elementare (EC), chiamato anche *black carbon* o carbonio grafítico, ha una struttura chimica simile alla grafite impura (anche conosciuta come fuliggine) ed è emesso in atmosfera direttamente, principalmente da processi di combustione, sia sottoforma di particelle singole che di agglomerati dalle dimensioni e dalla morfologia variabili⁴¹.

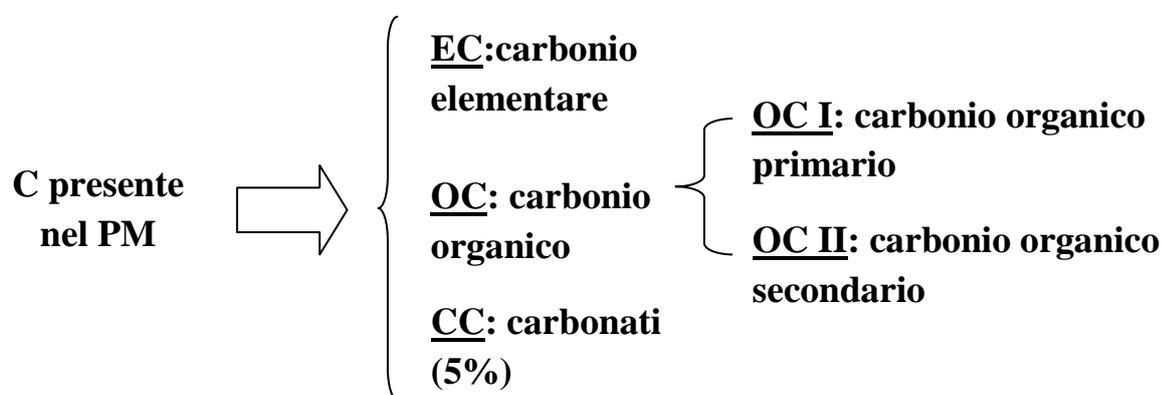


Figura 1.7: Tipologie di carbonio presente nel PM.

Per quanto riguarda le dimensioni, la distribuzione del EC emesso dalle automobili è unimodale con un picco intorno a 0.1 μm ; negli ambienti inquinati, invece, la distribuzione diviene bimodale, come mostrato in figura 1.8.

La prima modalità è conseguenza delle sorgenti di EC primario, la seconda modalità nasce dalla condensazione o coagulazione di aerosol secondario su quello primario, portando così ad una crescita delle dimensioni delle particelle e ad un cambiamento della composizione

aggregates: Theory and comparison with impactor data for ultrafine atmospheric aerosols, Journal of Nanoparticle Research, (2006), 8: 669–680.

⁴¹ T. L. Barone, A. A. Lall, Y. Zhu, R. Yu Sheldon, K. Friedlander, *Inertial deposition of nanoparticle chainaggregates: Theory and comparison with impactor data for ultrafine atmospheric aerosols*, Journal of Nanoparticle Research, (2006), 8: 669–680.

chimica: infatti, oltre al carbonio grafittico esse contengono altri composti, sia organici che inorganici, che ne aumentano la polarità⁴².

L'unione di EC ed OC ed il conseguente cambiamento sia nelle proprietà igroscopiche che nelle dimensioni influenzano nettamente la permanenza dei composti carboniosi in atmosfera.

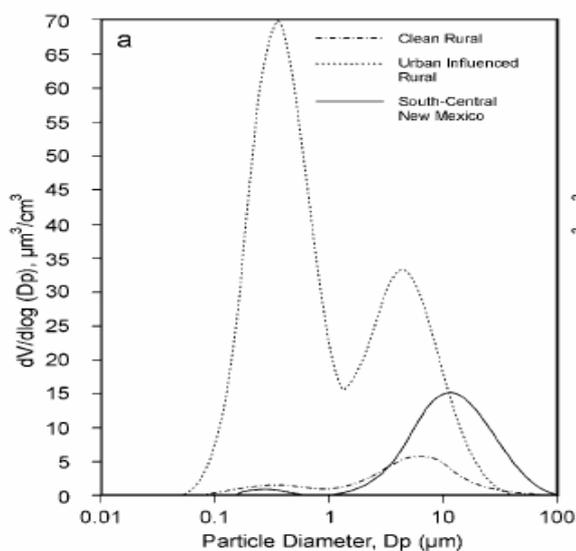


Figura 1.8: Distribuzione dimensionale del carbonio elementare (EC).

La componente organica del PM è costituita da una miscela complessa di centinaia di composti, che si accumulano tendenzialmente nella frazione sub-micrometrica. Molti sono stati i tentativi di studio per arrivare ad una identificazione e una classificazione completa di questa frazione ma, fino ad oggi, le difficoltà incontrate nel raggiungere tale obiettivo hanno permesso di identificare solo una piccola parte della massa totale degli organici emessi. Tra i composti identificati si possono ritrovare varie classi, alcune delle quali sono state riconosciute altamente dannose per la salute umana: alcani, acidi benzoici, benzaldeidi, fenoli, furani, acidi carbossilici, acidi aromatici policarbossilici, acidi alifatici, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), chetoni policiclici aromatici, steroli e pesticidi. I composti organici di origine primaria sono prodotti essenzialmente da combustione e da sorgenti chimiche, geologiche e naturali. In particolare, in bibliografia⁴³ è riportato che le

⁴² A. Gelencsér, A. Hoffer, A. Molnár, Z. Krivácsy, Gy. Kiss, E. Mészáros, *Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site*, Atmospheric Environment, (2000), 34:823-831.

⁴³ J.G. Watson, J. C. Chow, E.M. Fujita, *Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance*, Atmospheric Environment, (2001), 35:1567-1584.

principali fonti che contribuiscono al OC in atmosfera possono ricondursi alle operazioni di cottura della carne (21%), alla pavimentazione delle strade (16%), alle emissioni dei camini (14%), ai veicoli non catalitici (12%) e a quelli catalitici (3%), a quelli diesel (6%), ai fuochi delle foreste (3%) e al fumo di sigaretta.

I composti organici secondari, invece, si formano a seguito delle reazioni che coinvolgono gas organici reattivi e composti organici volatili (ROG e VOC), presenti in atmosfera, e specie ossidanti. Tra le principali specie ossidanti attive in ambiente urbano, vi è O₃ (attivo giorno e notte), OH• (attivo solo di giorno), NO₃ (attivo solo di notte poiché di giorno subisce reazioni di fotolisi trasformandosi in NO₂ in tempi molto brevi).

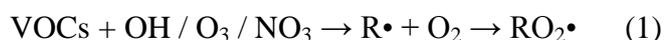
La capacità di un dato composto organico volatile di produrre particolato secondario, dipende da tre fattori:

- la sua concentrazione atmosferica;
- la sua reattività chimica;
- la volatilità dei suoi prodotti.

I precursori organici volatili reagiscono velocemente, almeno con una velocità pari a quella della loro capacità di diluizione, così che i loro prodotti, caratterizzati da una minore volatilità, possano accumularsi in atmosfera.

Tale diminuzione di volatilità risulta dal fatto che avvengono delle reazioni di addizione di gruppi funzionali polari (contenenti ossigeno e/o azoto) sul precursore organico con conseguente diminuzione della tensione di vapore della specie e, quindi, possibilità di condensare sul materiale particellare già esistente.

Se per i composti inorganici non ci sono particolari problemi per una buona caratterizzazione chimica, al contrario, la formazione di PM organico secondario è governata da una complessa serie di reazioni che coinvolgono un vasto numero di intermedi, per lo più radicali, cosicché una descrizione accurata dei meccanismi di formazione presenta notevoli difficoltà. Si ritiene che il processo di ossidazione venga attivato da specie radicaliche quali OH•, NO₃• e ozono (O₃); il prodotto principale che si ottiene durante questo primo passaggio è il radicale alchilperossido, come illustrato nella reazione seguente:



il quale, per reazione con diversi gruppi funzionali polari, evolve trasformandosi in prodotti con tensione di vapore più bassa^{44,45}, come illustrato in dettaglio in figura 1.9

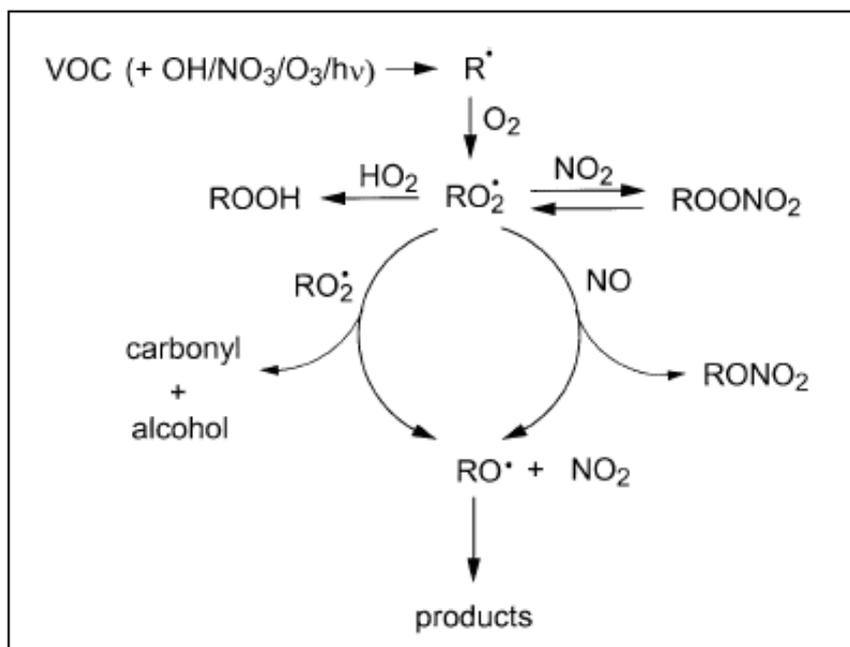


Figura 1.9: Meccanismo di addizione di gruppi funzionali al radicale alchilperossido.

Tuttavia, la maggior parte delle specie coinvolte nelle reazioni di formazione delle particelle secondarie non sono ancora state identificate e i modelli teorici che descrivono questi processi non sempre concordano con le osservazioni sperimentali⁴⁶.

È difficile quantificare il contributo alla massa totale del PM del carbonio organico di origine primaria e secondaria. La mancanza di un'identificazione diretta attraverso l'analisi chimica ha spinto i ricercatori ad intraprendere diversi metodi indiretti: spesso è stato usato il carbonio elementare come tracciante del carbonio organico primario. L'ipotesi di fondo è che poiché EC ed OC primario derivano dalle medesime fonti, è possibile stabilire un rapporto di riferimento OC/EC che può essere rappresentativo della fonte in esame. Se il rapporto di riferimento in ambiente viene superato, il valore in eccesso di OC può essere considerato secondario. Difetto di questo metodo è che il rapporto OC/EC varia da

⁴⁴J. H. Krolla, J. H. Seinfeld, *Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*, Atmospheric Environment, (2008), 42: 3593–3624.

⁴⁵ R. Atkinson, J. Arey, *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*, Chemical Reviews, (2003), 103:4605-4638.

⁴⁶ U. Schurath, K.H. Naumann, *Heterogeneous processes involving atmospheric particulate matter*, Pure and applied Chemistry, (1998), 70:1353-1361.

sorgente a sorgente e può essere modificato dalle condizioni meteorologiche, dalle variazioni nelle emissioni stagionali e giornaliere⁴⁷.

In media l'OC primario predomina, ma il contributo di quello secondario può superare l'apporto del primario durante episodi acuti di inquinamento atmosferico fotochimico.

1.5.1.3 Ricostruzione chimica della massa del PM

A partire dalla determinazione dei composti illustrati in precedenza è possibile calcolare la concentrazione di massa della polvere sulla base delle somme delle concentrazioni dei macrocomponenti trovati⁴⁸. Il contributo dei microcomponenti, a causa della loro scarsa abbondanza nel PM, è considerato generalmente trascurabile ai fini della chiusura bilancio di massa (CMB), ossia la ricostruzione per via chimica della massa totale di PM.

Il bilancio di massa si basa sull'utilizzo di fattori di conversione, che consentono l'attribuzione del singolo macrocomponente ad una classe di sorgenti emissive, e permette di valutare il suo contributo rispetto al totale della polvere.

In particolare, le diverse componenti del PM con l'applicazione di specifici algoritmi evidenziano il contributo di diverse sorgenti principali del materiale particellare: il suolo (componenti di origine crostale), il mare (aerosol marino), i processi di combustione (inquinanti antropogenici primari), la biosfera (le specie organiche), le reazioni in atmosfera (gli inquinanti inorganici secondari). Ai fini della chiusura del bilancio di massa, la somma delle tre frazioni analitiche (elementi cristallini, ioni, composti del carbonio) viene confrontata con la concentrazione di massa determinata per via gravimetrica:

- La concentrazione dei componenti di origine crostale (Al, Si, Fe, K, Mg, Ca, CO₃⁼, frazione non idrosolubile di Na e di K) è la cosiddetta frazione crostale (FC) ed è determinata in base ad un algoritmo che tiene conto degli ossidi dei metalli e viene stimata in base alla seguente formula:

$$\mathbf{FC = 1.89 Al + 2.14 Si + 1.42 Fe + 1.35 Na_{ins} + 1.2 K_{ins} + 1.4 Ca_{ins} + 1.67 Mg_{ins}}$$

⁴⁷ Alastuey, Y. González-Castanedo, *Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain)*, Environmental Research, (2009), 109: 671-681.

⁴⁸ S.M. Almeida, C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis, M.A. Trancoso, *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*, Science of Total Environment, (2006), 368: 663-674.

- la frazione ionica viene calcolata come somma di cloruro, nitrato, solfato, sodio, ammonio, magnesio, potassio, calcio e carbonato. Il contributo dello ione carbonato è stimato a partire dal contenuto di magnesio e calcio in base alla seguente formula:

$$\text{CO}_3^{2-} = 2.5 \text{ Mg}^{2+} + 1.5 \text{ Ca}^{2+}$$

- La concentrazione dell'aerosol marino è calcolata moltiplicando la concentrazione di cloruro di sodio per un fattore che tiene conto degli altri elementi presenti nel sale marino (SO_4^{2-} , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+).

$$[\text{SEA SALT}] = (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)/0.8565$$

- La concentrazione degli inquinanti antropogenici primari è calcolata sommando la concentrazione di carbonio elementare ad concentrazione di materiale organico (OM) circa uguale. I principali studi riportati nella letteratura internazionale⁴⁹ stimano infatti che nelle emissioni veicolari, che tipicamente costituiscono il maggior contributo al carbonio di origine primaria, una parte di materiale organico sia adsorbita sulle particelle di carbonio elementare. Tale porzione è stata stimata pari a 1.1 volte il contenuto di carbonio elementare. Il carbonio di origine primaria è quindi calcolato come

$$[\text{PRIMARY ANTROPOGENIC}] = \text{EC} + 1.1\text{EC}$$

- La concentrazione di inquinanti secondari inorganici è data dalla somma del solfato di origine non marina (nsSO_4^{2-}), del nitrato e dell'ammonio; la concentrazione degli inquinanti organici è data dalla quantità di materiale organico rimanente dopo il calcolo della frazione antropogenica primaria.

$$[\text{INQ. SEC. INORG}] = \text{NO}_3^- + 0.922\text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$$

⁴⁹ C. Perrino, S. Canepari, M. Catrambone, S. Dalla Torre, E. Rantica, T. Sargolini. *Influence of natural events on the concentration and the composition of atmospheric particulate matter*, Atmospheric Environment, (2009), 43:4766-4779.

- Il materiale organico viene calcolato moltiplicando la determinazione del carbonio organico (OC) per un fattore che tiene conto degli atomi diversi da C presenti nelle molecole organiche. Questo valore varia tra 1.6 a 2.2 in base all'area oggetto di monitoraggio, a seconda che questa sia un sito urbano o remoto. Al contributo del materiale organico (OM) occorre poi sottrarre il contributo già incluso nell'antropogenico primario (1.1 EC)

$$[\text{ORGANICS}] = \text{OC} * (1.6 \leq x \leq 2.2) - 1.1 * \text{EC}$$

E' da sottolineare come la variabilità nel tempo e nello spazio della composizione dei composti del carbonio, che influenza il fattore moltiplicativo usato per la trasformazione da OC ad OM, sia la maggiore sorgente di incertezza nella ricostruzione della concentrazione di massa del PM a partire dai dati di analisi chimica, essendo l'OM la componente quantitativamente più importante del materiale particolato sospeso in atmosfera.

La chiusura del bilancio di massa rappresenta un utile strumento per avere una stima quantitativa dei diversi contributi delle diverse sorgenti di PM, poiché l'esatta attribuzione delle sorgenti risulta alquanto complessa a causa dell'elevato numero di fonti emmissive sia antropogeniche che naturali e a causa della variabilità delle aree geografiche di impatto dovuta alle differenti dimensioni delle particelle, permanenza in atmosfera delle sostanze inquinanti, condizioni meteorologiche e chimica in atmosfera⁵⁰.

L'analisi chimica dei macrocomponenti permette di ricostruire la maggior parte della massa totale del PM⁵¹ e le percentuali ricostruite variano a seconda dell'algoritmo di calcolo usato, dell'area di indagine, e delle condizioni atmosferiche. Un esempio di confronto tra massa gravimetrica e ricostruzione chimica della massa di PM è riportato in fig.1.10.

⁵⁰ APEG Airborne Particles Expert Group. *Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom*, (1999).

⁵¹ C. Perrino, *Atmospheric particulate matter*, in: Proceedings of a C.I.S.B. Minisymposium, (2010), 35–43.

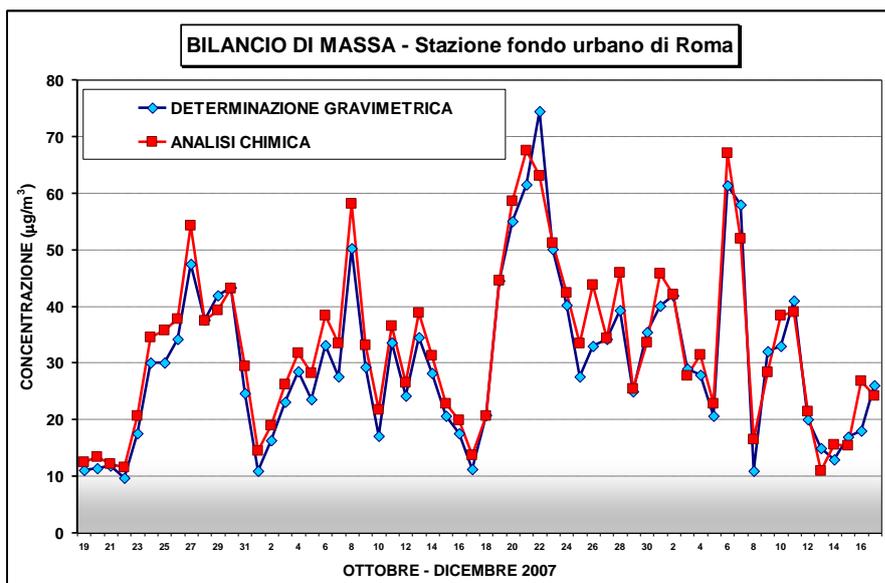


Fig 1.10: Esempio di chiusura del bilancio di massa per un sito di fondo urbano di Roma nel periodo ottobre-dicembre 2007.

La differenza tra la massa ottenuta con il CMB e la massa ottenuta per via gravimetrica viene attribuita al contributo di una generica “componente incognita” e frequentemente identificata con la quantità d’acqua presente nel particolato atmosferico. Tuttavia, come verrà meglio approfondito nel paragrafo 2.2, tale attribuzione non è mai stata provata per via sperimentale^{52,53}.

A questo proposito, è comunque bene notare che la percentuale di “componente incognita” è strettamente dipendente dal fattore di conversione dell’OC, poiché come precedentemente discusso questo fattore è notevolmente variabile e affetto da incertezza, e quindi si ha una non corretta stima del contenuto dell’acqua ricavato per via indiretta.

1.5.2 I microcomponenti del Particolato Atmosferico

Come già accennato, i microcomponenti del particolato atmosferico sono quei composti che incidono in maniera trascurabile sulla massa totale di PM, ma è comunque bene notare che generalmente sono le sostanze più pericolose per la salute dell’uomo e per l’ambiente. Tra questi componenti le principali specie determinate per via analitica sono: elementi in

⁵² S. G. Tsyro, *To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM10 and PM2.5?*, Atmos. Chem. Phys., (2005), 5:515–532.

⁵³ S. L. Rees, A. L. Robinson, A. Khlystovd, C. O. Stanierd, S. N. Pandis, *Mass balance closure and the Federal Reference Method for PM2.5 in Pittsburgh, Pennsylvania*, Atmospheric Environment, (2004), 38:3305–3318.

tracce, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), diossine e furani. Anche se la maggior parte delle specie organiche viene valutata come contributo totale, i composti appena citati vengono determinati come singole classi a causa della loro elevata tossicità.

Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), questi sono un'ampia classe di molecole costituite da due o più anelli benzenici uniti fra loro attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti. Gli IPA contenuti quattro anelli o un numero inferiore in genere rimangono in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera. Dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna, questi composti vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni radicali che iniziano con l'aggiunta del radicale OH• a un doppio legame dell'anello benzenico. Al contrario, quando il numero di anelli condensati è maggiore di quattro, i composti non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore⁵⁴ queste molecole tendono infatti a condensare rapidamente e ad essere adsorbite sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere. Gli IPA, infatti, sono principalmente presenti su particelle con dimensioni inferiori al micron; di conseguenza queste sostanze raggiungono facilmente i polmoni durante la respirazione⁵⁵.

Queste molecole presenti nell'atmosfera provengono da numerose fonti: il traffico autoveicolare (scarichi degli autoveicoli a benzina e diesel), il catrame del fumo di sigaretta, il fumo esalato dalla combustione del legno o dal carbone e altri processi di combustione in cui il carbonio del combustibile non viene completamente convertito in CO o CO₂. Sebbene gli IPA rappresentino solo circa lo 0.1% del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rimane comunque un problema, dato che molti di essi, tra cui il benzo(a)pirene si sono rivelati cancerogeni in esperimenti di laboratorio⁵⁶.

Altra classe di composti organici presenti in tracce sono i policlorobifenili (PCB) costituiti da 209 composti, formati da due anelli aromatici (bifenile) e aventi da 1 a 10 atomi di cloro come sostituenti della molecola del bifenile.

Benché le loro proprietà fisiche varino all'interno della classe, tutti i PCB sono caratterizzati da una bassa solubilità in acqua, da una bassa volatilità, alta solubilità in

⁵⁴*Toxicological profile: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, (1995), URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>

⁵⁵ Baird C, Cann M. *Environmental chemistry*. Third Edition. W. H. Freeman, (2004).

⁵⁶ IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, *Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures*, (2010), Volume 92 .

sostanze idrofobe come oli e grassi. Inoltre sono sostanze molto stabili, che possono essere distrutte solo per incenerimento o attraverso processi catalitici⁵⁷.

Tali bifenili sono composti di sintesi usati in un'ampia gamma di applicazioni, ad esempio come fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico o fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti e oli da taglio, nonché come additivi in vernici, pesticidi, carte copiatrici, adesivi, sigillanti, ritardanti di fiamma e fissanti per microscopia⁵⁸.

Il loro ampio uso commerciale negli anni passati è derivato principalmente dalla loro elevata stabilità chimica, la quale è anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente. Infatti una volta immessi nell'ambiente, si ripartiscono nei suoli e nei sedimenti e vengono trasportati in aria attraverso un continuo passaggio in fase di vapore.

Le caratteristiche chimiche di questi composti li rendono inerti a trattamenti ossidativi e biologici; il solo trattamento termico ad elevate temperature è in grado di distruggerli⁵⁹. In queste condizioni però si formano inquinanti di estremo rilievo, quali le policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF), che hanno effetti notevolmente negativi sull'uomo e sull'ambiente.

Le diossine e i furani sono due serie di composti organici aventi proprietà chimico-fisiche e tossicologiche simili; entrambi sono idrocarburi aromatici clorurati con struttura planare, ovvero formata da due anelli benzenici uniti tra loro da ponti ossigeno (due per le PCDD, uno solo per i PCDF), e caratterizzati dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con atomi di cloro.

Questi composti sono microinquinanti organici persistenti (POPs) tra i più tossici riconosciuti, resistenti al degrado (vengono distrutti solo per combustione a oltre 800 °C) e non biodegradabili. In condizioni ambientali tipiche esse tendono alla bioconcentrazione e presentano processi di biomagnificazione, raggiungendo facilmente concentrazioni potenzialmente rilevanti sul piano tossicologico. Tali caratteristiche sono da ascrivere alla struttura chimica, caratterizzata da elevata stabilità, bassa volatilità e notevole lipoaffinità che ne favorisce un accumulo nei tessuti degli organismi viventi⁶⁰. Non avendo alcun utilizzo pratico, la loro esistenza è legata ad eventi accidentali, generalmente come

⁵⁷ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCB)*. U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1997b).

⁵⁸ M.D Erickson, *Analytical chemistry of PCBs*, Ann. Arbor. Science, (1986).

⁵⁹ I. Pavan, C. Baroffio, V. Passini, T. Bilei, E. Pira, C. Minoia, *Policlorobifenili: valori di riferimento*, G. Ital. Med. Lav. Erg., (2003), 25: 61-67.

⁶⁰ Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, (1989).

sottoprodotto indesiderato di svariate produzioni chimiche. Le diossine vengono prodotte quando materiale organico è bruciato in presenza di cloro, sia esso ione cloruro o presente in composti organici clorurati (ad esempio, il PVC), ed è pertanto frequente trovarle nei fumi degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani e rifiuti clinici.

Le diossine si generano anche in assenza di combustione, ad esempio nella sbiancatura della carta e dei tessuti fatta con cloro, nella produzione di clorofenoli e nella produzione di PVC. Come accennato, a causa delle loro caratteristiche di tossicità, queste sostanze rappresentano una minaccia per la salute umana provocando dermatossicità (cloracne), immunotossicità, disturbi della funzionalità riproduttiva, del sistema endocrino e del sistema nervoso⁶¹.

Occorre a questo punto sottolineare che i microcomponenti organici del particolato atmosferico fin qui illustrati sono soggetti in atmosfera a processi influenzati dal loro grado di ripartizione gas/particella. Infatti, le reazioni chimiche in cui sono coinvolti, nonché i processi di trasporto e di deposizione, differiscono a seconda che questi componenti si trovino in fase gassosa o particellare⁶².

Per quanto riguarda il grado di reattività, è stato stimato che il tempo di vita medio di una specie ripartita in fase gassosa, che reagisce fotochimicamente con il radicale OH•, può andare da 3 a 18 giorni nel caso dei PCB^{63,64}, che al contrario diventano quasi inerti se si trovano assorbiti su ceneri urbane⁶⁵. Analogamente gli IPA, che allo stato vapore sono fotochimicamente labili in presenza di ossidanti, in fase particellare mostrano un ampio intervallo di reattività dovuto soprattutto alla composizione della fase solida e all'umidità relativa⁶⁶.

Appare quindi evidente che nella quantificazione della componente organica l'ottenimento di una buona qualità dei dati analitici dipende in maniera determinante dall'efficienza del campionamento delle specie soggette ad equilibri solido-vapore. Poiché tale operazione

⁶¹ Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, (1989).

⁶² T.F. Bidleman, *Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning*, Environ. Sci. Technol., (1988), 22:361-367.

⁶³ E.S.C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey, *Rate constants for the gas-phase reactions of the oh radical with dichlorobiphenyls, 1-chlorodibenzo-p-dioxin, 1,2-dimethoxybenzene, and diphenyl ether: estimation of oh radical reaction rate constants for PCBs, PCDDs, and PCDFs*, Environ. Sci. Technol., (1995), 29: 1591-1598.

⁶⁴ P.N. Anderson, R.A. Hites, *System to measure relative rate constants of semivolatile organic compounds with hydroxyl radicals*, Environ. Sci. Technol., (1996), 30:301-306.

⁶⁵ C.J. Koester, R.A. Hites, *Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans*, Environ. Sci. Technol., (1992), 26: 502-507.

⁶⁶ M. Jang, S. McDow, *Benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols*, Environ. Sci. Technol., (1995), 29:2654-2660.

subisce variazioni a seconda del periodo e delle modalità con cui viene eseguita, è prevedibile che il comportamento evaporativo della componente più volatile possa subire variazioni incontrollate, tali da introdurre un contributo all'incertezza di misura di difficile valutazione. Nel paragrafo 2.1.2 queste tematiche saranno approfondite in maniera più dettagliata.

Nel gruppo dei microinquinanti nel particolato atmosferico si trova anche una grande varietà di metalli, con una distribuzione percentuale che, come si può intuire, dipende dalla differente natura e provenienza delle particelle.

In generale, si ritiene che la presenza degli elementi in tracce, così come per le altre specie, sia dovuta sia a fonti naturali che a fonti antropogeniche.

Le emissioni di metalli in tracce da sorgenti naturali sono correlate alla composizione geologica della crosta terrestre e alla loro sospensione in aria dovuta a processi fisici, chimici, biologici e meteorologici. Si presume, infatti, che le principali fonti d'origine naturale dei metalli in tracce includano la risospensione di particelle dal suolo ad opera del vento, i vulcani (ritenuti responsabili della presenza di Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb nel particolato totale di origine naturale), lo spray marino (che porta ad un arricchimento in Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e gli incendi boschivi (che possono originare più del 10% del totale di alcuni metalli quali Cu, Pb e Zn)⁶⁷.

Il rilascio di metalli in tracce in atmosfera attribuibile ad attività antropogenica è, invece, molto più rilevante ed è individuabile nei vari processi industriali, nella produzione di energia elettrica, nella combustione di carburanti fossili per produrre calore e nel traffico veicolare: infatti, si ritiene che queste fonti siano responsabili per più del 50% delle emissioni totali di Cr, Mn e V e per il 20-30% del rilascio annuale in atmosfera di metalli quali Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, As, Se, Hg, Sn e Zn⁶⁸. È bene notare che queste sorgenti sono in grado di emettere anche particelle di dimensioni nanometriche e quindi ancora più pericolose per la salute e l'ambiente.

Elevate quantità di As, Cd e Cu, inoltre, sono emesse dalle fonderie, dai cementifici e in misura minore, dalle industrie che lavorano i metalli non ferrosi. I cementifici sono responsabili insieme ai processi di combustione del carbone, all'industria dell'acciaio ed alle industrie di fertilizzanti, dell'immissione in atmosfera di Pb, per la quale tali fonti

⁶⁷ J. M. Pacyna, *Source inventories for atmospheric trace metals* in: R. M. Harrison, R. E. Van Grieken, *Atmospheric Particles*, (1999), Vol 5.

⁶⁸ J. W. Moore, S. Ramamoorthy, *Heavy metals in natural waters*, Springer-Verlag, New York, (1994).

sono diventate le principali responsabili, dopo l'eliminazione dal mercato occidentale delle benzine rosse.

Altre fonti di metalli in tracce sono identificabili nello smaltimento dei rifiuti mediante inceneritori e nella pavimentazione stradale. Quest'ultima porta all'emissione di elementi come carbonio elementare, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe, mentre gli inceneritori rilasciano in atmosfera elementi quali Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb e Ba principalmente nella frazione fine e Ca, Cr, Mn e Ni in quella grossolana.

Un attento studio della distribuzione dei metalli presenti in atmosfera e delle fonti che li hanno prodotti, può fornire interessanti informazioni per una più corretta interpretazione dei fenomeni di inquinamento ambientale. Un esempio è dato dall'impiego come traccianti di Ni e V, che sono rilasciati principalmente durante la combustione di oli. Dato lo scarso contributo delle fonti naturali alla concentrazione totale di tali elementi in atmosfera, questi vengono utilizzati come indicatori di inquinamento ambientale a carattere locale in molte attività antropogeniche, tra cui la produzione di energia elettrica⁶⁹.

1.6 PM e qualità dell'aria: le nuove disposizioni legislative

Lo studio e la gestione dell'inquinamento da PM, come già detto, risultano particolarmente complessi proprio a causa della grande eterogeneità di tale materiale e delle numerosissime sorgenti emissive che lo introducono in atmosfera. Tuttavia la pericolosità dell'inquinamento atmosferico dovuto alle particelle in sospensione è venuta alla ribalta solo in tempi recenti poiché, mentre in precedenza solo gli inquinanti gassosi venivano ritenuti responsabili di principali danni significativi alla salute umana, attualmente le polveri sottili (PM₁₀, PM_{2.5}) vengono considerate oggetto di maggiore attenzione, in quanto contengono una concentrazione di specie chimiche tossiche più elevata rispetto al particolato atmosferico totale (PTS). In ambito scientifico e internazionale le indagini sulle polveri fini costituiscono una priorità, considerando gli effetti negativi, ormai certi, di questa forma di inquinante atmosferico sulla salute umana e

⁶⁹ M. Claes, K. Gysels, R. Van Grieken, *Inorganic composition of atmospheric aerosols* in: R. M. Harrison, R. E. Van Grieken, *Atmospheric particles*, (1999), Vol 5.

sul clima. È del 2008 l'ultima normativa comunitaria⁷⁰ in ambito di inquinamento atmosferico, recepita in Italia con il D.Lgs. 155/2010⁷¹. Essa : *“sancisce la necessità di ridurre l'inquinamento a livelli tali che limitino al minimo gli effetti nocivi per la salute umana, con particolare riferimento alle popolazioni sensibili, e per l'ambiente nel suo complesso, di migliorare le attività di monitoraggio e valutazione della qualità dell'aria, compresa la deposizione degli inquinanti, e di informare il pubblico”*. In tale normativa vengono affinati e ridefiniti i criteri di posizionamento delle centraline di monitoraggio e vengono aggiornati i valori limite dei principali inquinanti in atmosfera (PM, biossido di zolfo, ozono, ossidi di azoto).

Tale normativa costituisce un forte stimolo all'approfondimento degli studi in questo settore, poiché dimostra un approccio più critico verso tale problema, riconoscendo, per la prima volta, i limiti della pura determinazione della concentrazione di massa del PM. In particolare le principali novità in campo legislativo riguardano l'introduzione dell'obbligo di misura della concentrazione di massa del PM_{2,5}, ritenuto potenzialmente più rischioso per la salute umana, stabilendo valori obiettivo progressivamente decrescenti nel tempo fino al valore di 18 µg/m³ (valore soggetto a riesame) nel 2020, mentre i valori limite per il PM₁₀ sono rimasti inalterati.

Inoltre, per la prima volta, viene indetto l'obbligo di misura delle concentrazioni di specifici componenti del PM (tabella 1.1), utile per consentirne la differenziazione tra contributi locali e regionali.

Quindi, contrariamente a quelle precedenti, la nuova normativa richiede la caratterizzazione chimica dei campioni, necessaria per approfondire le conoscenze sui meccanismi di formazione delle particelle secondarie, per consentire la differenziazione delle sorgenti emissive e per separare i contributi dovuti a particolari fenomeni meteo-climatici (trasporto di polveri naturali, trasporto transfrontaliero di polveri da paesi limitrofi). Per questo motivo, infine, viene offerta la possibilità di dedurre i superamenti dovuti ai fenomeni appena citati, previo riconoscimento della causa del superamento, stabilendo deroghe per siti di campionamento soggetti a condizioni meteo-climatiche

⁷⁰ Direttiva 2008/50/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.

⁷¹ Decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155, “Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.”

particolarmente sfavorevoli, a patto che siano attuate idonee misure di riduzione delle emissioni.

SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	carbonio elementare (EC)
NO_3^-	K^+	Cl^-	Mg^{2+}	carbonio organico (OC)

Tabella 1.1: Parametri richiesti nella valutazione della qualità dell'aria secondo il D. Lgs. 155/2010.

La piena applicazione della direttiva comporta quindi la comprensione delle molteplici cause da cui dipendono le concentrazioni delle specie presenti nel PM, allo scopo di fornire alle istituzioni internazionali informazioni utili a sviluppare politiche mirate al conseguimento di azioni più efficaci per la tutela della salute umana e la salvaguardia dell'ambiente.

Capitolo 2

CENNI SULLE PROBLEMATICHE EMERGENTI NELLO STUDIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Nonostante la caratterizzazione chimica del PM, i suoi processi di formazione e di alterazione della composizione, gli effetti che esso produce sull'uomo e l'ambiente siano oggetto di studio di numerosi gruppi di ricerca da diversi decenni, ancora oggi ci sono alcune problematiche non risolte e altre che stanno emergendo, spingendo gli organismi istituzionali a prestare maggiore attenzione nei confronti di questo inquinante e più in generale al problema della qualità dell'aria.

Il “nodo” principale della questione è attribuito alla composizione chimica del PM che, come già visto, è molto complessa, e per questo non permette di avere una identificazione e una classificazione completa e distinta delle specie che lo costituiscono.

Come ampiamente discusso, le frazioni che vengono abitualmente determinate nel materiale particolato attraverso metodi normati sono quella idrosolubile (ioni quali NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , e NH_4^+), il carbonio totale, il carbonio elementare, alcune classi di composti organici (IPA e PCB) e gli elementi metallici^{72,73}. Tuttavia, questi metodi non riescono a fornire una caratterizzazione chimica di tutte le sostanze presenti e talvolta, come nel caso dei composti organici e della componente biologica, vengono usate delle sostanze dette “traccianti” come indicazione della presenza di una determinata specie. Le difficoltà maggiori si incontrano sulla frazione inorganica di origine secondaria del PM, così che questa parte è quella attualmente più studiata. Come detto precedentemente, il particolato inorganico secondario è costituito da sali che si formano in atmosfera attraverso reazioni

⁷² F. Marengo, P. Bonasoni, F. Calzolari, M. Ceriani, M. Chiari, P. Cristofanelli, A. D'alexandro, P. Fermo, F. Lucarelli, F. Mazzei, S. Nava, A. Piazzalunga, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, *Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: source apportionment and transport mechanisms*, Journal of geophysical research, (2006), 111: D24202.

⁷³ G. Lonati, M. Giugliano, P. Butelli, L. Romele, R. Tardivo, *Major chemical components of PM2.5 in Milan (Italy)*, Atmospheric Environment, (2005), 39:1925–1934.

acido-base favorite dalla presenza di umidità; queste reazioni sono parzialmente note, ma considerando tutte le variabili da cui dipende la composizione del PM, uno degli obiettivi da perseguire è sicuramente quello di studiare le reazioni di formazione di particolato secondario, nonché tutti i parametri chimico-fisici e ambientali che le influenzano. Una volta formati, i sali non permangono inalterati in atmosfera: essi vanno incontro a reazioni di acido-base interne e a equilibri solido-vapore che ne alterano la composizione originaria, non permettendo, attraverso i comuni metodi di misura, di conoscere le percentuali di distribuzione del secondario tra fase solida e fase vapore.

In particolare, è evidenziato in diversi studi di letteratura come l'equilibrio che si instaura in atmosfera, a determinate condizioni di temperatura⁷⁴, pressione e umidità relativa (RH), possa essere alterato sin dalla fase di campionamento causando un *artefatto* (appunto di campionamento e quindi di misura) che può influenzare tutte le analisi successive. Come si vedrà più avanti, sono stati messi a punto metodi di campionamento in grado di ridurre questo artefatto di misura (denuder di diffusione abbinati a filter-pack), anche se l'attenzione verso questa problematica sembra essere rivolta più alla quantificazione dell'errore piuttosto che allo studio dei processi in grado di alterare l'equilibrio gas-particella.

Per questo motivo la prima parte del lavoro di dottorato ha riguardato la comprensione dei meccanismi alla base dell'artefatto di campionamento.

Tra i vari fattori precedentemente elencati che possono influenzare l'artefatto di campionamento l'umidità ha un ruolo estremamente rilevante, essa infatti è coinvolta nei processi di formazione delle specie secondarie inorganiche. La presenza di acqua nel materiale particellare sospeso in atmosfera è in grado di modificare la ripartizione delle specie semivolatili tra fase solida e fase gassosa, provocando cambiamenti nella composizione chimica della matrice⁷⁵, e inoltre rappresenta un mezzo per reazioni eterogenee in atmosfera.

E' noto che le specie igroscopiche del particolato atmosferico interagiscono continuamente con il vapor d'acqua presente nell'ambiente circostante. Sia la quantità che la natura del materiale igroscopico determinano la porzione d'acqua che si condensa nelle particelle atmosferiche ad una definita umidità relativa, la quale porta ad un aumento delle

⁷⁴ C.J. Tsai, S.N. Perng, *Artifacts of ionic species for hi-vol PM₁₀ and PM₁₀ dichotomous samplers*, Atmospheric Environment, (1998), 32:1605–1613.

⁷⁵ A. S. Ansari, S. N. Pandis, *Water absorption by secondary organic aerosol and its effect on inorganic aerosol behavior*, Environ. Sci. Technol., (2000), 34:71–77.

dimensioni delle particelle. Anche le proprietà ottiche del materiale particellare dipendono fortemente dalla quantità di acqua condensata, poiché essa influenza sia la distribuzione dimensionale⁷⁶ che l'indice di rifrazione⁷⁷ delle particelle. Questo si riflette quindi sulla loro influenza sul clima⁷⁸, sulla loro deposizione nelle vie respiratorie dell'uomo e di conseguenza sugli effetti sulla salute^{79,80}, sulla riduzione della visibilità^{81,82} e sulla loro permanenza in atmosfera^{83,84}.

Avere una stima dell'igroscopicità del particolato atmosferico basandosi sulla composizione chimica non è di facile attuazione poiché questa comprende un vasto numero di specie inorganiche ed organiche⁸⁵ e dipende dalle dimensioni, varia nel tempo. Come già anticipato nel paragrafo 1.5.1.3, attualmente questo parametro così importante non viene determinato nei campioni reali di PM e per questo motivo la seconda parte del lavoro di dottorato è stata dedicata alla determinazione analitica dell'acqua.

L'ultima parte del dottorato è stata rivolta, invece, alla classe dimensionale del PM che recentemente sta ricevendo una particolare attenzione: le particelle *ultrafini* o nanoparticelle (NP). Recenti studi evidenziano infatti, come verrà meglio discusso in seguito, importanti effetti sulla salute da parte di questa componente del PM. Tuttavia, queste particelle rappresentano solo una piccolissima frazione di massa e nessuna delle tecniche di misura per il PM consente una valutazione accurata del loro contributo.

⁷⁶ C.S. Sloane, G.T. Wolfe, *Prediction of ambient light scattering using a physical model responsive to relative humidity: Validation with measurements from Detroit*, Atmospheric Environment, (1985), 19:669–680.

⁷⁷ I.N. Tang, H.R. Munkelwitz, *Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance*, J. Geophys. Res., (1994), 99:18801–18808.

⁷⁸ V. Ramaswamy, *Radiative forcing of climate change*, in Climate Change 2001, Scientific Basis: Contribution of the Working Group 1 to the Third Assessment Report of the IPCC, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York (2001).

⁷⁹ T. B. Martonen, Z. Zhang, *Deposition of sulfate acid aerosols in the developing human lung*, Inhal. Toxicol., (1993), 5:165–187.

⁸⁰ J. Londahl, J. Pagels, C. Boman, E. Swietlicki, A. Massling, J. Rissler, A. Blomberg, M. Bohgard, T. Sandström, *Deposition of biomass combustion aerosol particles in the human respiratory tract*, Inhal. Toxicol., (2008), 40:923–933.

⁸¹ W. C. Malm, D. E. Day, *Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity*, Atmospheric Environment, (2001), 35:2845–2860.

⁸² R. Sequeira, K. H. Lai, *The effect of meteorological parameters and aerosol constituents on visibility in urban Hong Kong*, Atmospheric Environment, (1998), 32:2865–2871.

⁸³ S. M. Kreidenweis, L. A. Remer, R. Bruinjies, O. Dubovik, *Smoke aerosol from biomass burning in Mexico: Hygroscopic smoke optical model*, J. Geophys. Res., (2001), 106, 4831–4844.

⁸⁴ P. Spichtinger, D. J. Cziczo, *Aerosol–cloud interactions—a challenge for measurements and modeling at the cutting edge of cloud–climate interactions*, Environ. Res. Lett., (2008), 3:025002.

⁸⁵ M. Gysel, J. Crosier, D. O. Topping, J. D. Whitehead, K. N. Bower, M. J. Cubison, P. I. Williams, M. J. Flynn, G. B. McFiggans, H. Coe, *Closure study between chemical composition and hygroscopic growth of aerosol particles during TORCH2*, Atmos. Chem. Phys., (2007), 7: 6131–6144.

Nonostante le grandi difficoltà incontrate nella misura delle concentrazioni aerodisperse, la presenza di NP in atmosfera è stata più volte rilevata, particolarmente nelle aree urbane, ma le informazioni sui processi di aggregazione e dispersione, strettamente correlati alla valutazione degli effetti sulla salute, sono ad oggi molto carenti. La parte finale del progetto ha quindi riguardato l'ottimizzazione dei fattori in grado di influire sullo stato di aggregazione delle NP nei fluidi e soprattutto l'individuazione di un possibile protocollo sperimentale per la valutazione del contenuto elementare delle nano particelle, vista l'elevata tossicità dei metalli pesanti per l'organismo umano.

Nei paragrafi successivi le problematiche relative lo studio del PM brevemente illustrate saranno ampiamente discusse per poter comprendere al meglio le criticità caratteristiche di ciascuna tematica.

2.1 Equilibri solido-vapore in atmosfera

Come ben noto, le innumerevoli sostanze presenti nell'atmosfera possono essere classificate, in sostanze gassose (CO, O₃, SO_x, NO_x, VOCs), e PM (sostanze solide, aerosol). Queste sostanze in atmosfera danno luogo a dei processi chimico-fisici che portano sia alla formazione di specie semivolatili di origine organica ed inorganica, che all'instaurarsi di particolari equilibri solido-vapore la cui posizione è influenzata oltre che dalla composizione chimica del PM anche dalle condizioni atmosferiche di pressione, temperatura (variazioni stagionali, giorno-notte) e umidità relativa⁸⁶.

Più in particolare si ha una ripartizione della singola specie tra le due fasi, che può avvenire mediante due importanti meccanismi: l'adsorbimento sulla superficie e l'assorbimento all'interno della particella. L'adsorbimento è il meccanismo per cui le molecole instaurano un legame o un'interazione attraverso forze di Van der Waals, sulla superficie di interfase del PM: a seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra l'adsorbato e l'adsorbente, il fenomeno può essere di tipo fisico o di tipo chimico (chemiadsorbimento). Con il termine assorbimento, invece, si indica una ritenzione della molecola gassosa nel solido: anche questo processo può essere di tipo chimico o di tipo fisico, a seconda della natura delle interazioni che si manifestano tra il solido e il gas.

⁸⁶ T.F. Bidleman, *Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning*, Environ. Sci. Technol., (1988), 22:361-367.

Mentre l'adsorbimento è un fenomeno superficiale, l'assorbimento riguarda l'intera massa del materiale particellare.

Un'equazione che è stata utilizzata con successo per descrivere qualitativamente il fenomeno della ripartizione dei composti semivolatili organici tra fase gassosa e particellare è la seguente:

$$K_p(\text{m}^3/\mu\text{g}) = F/\text{TSPA} \quad (1)$$

in cui K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) è la costante di ripartizione, TSP ($\mu\text{g m}^{-3}$) è la concentrazione del PM totale sospeso, F (ng m^{-3}) ed A (ng m^{-3}) sono le concentrazioni dei composti di interesse associati alle particelle (ovvero raccolti sul filtro) e gassosi (raccolti su una trappola assorbente a valle del filtro) rispettivamente. Tuttavia, il limite di questo modello è quello di non fornire alcuna indicazione circa la natura del processo, se principalmente adsorbitivo, principalmente assorbitivo o una combinazione dei due. Pankow⁸⁷ ha osservato come a seconda della composizione dell'aerosol predomini l'uno o l'altro meccanismo: per materiale particolato composto quasi unicamente da sostanze minerali, infatti, si osserva una predominanza del processo adsorbitivo sul processo di ripartizione, contrariamente a quanto avviene per aerosol urbano (costituito principalmente da ceneri derivanti da processi di combustione ad alta temperatura) in cui il processo adsorbitivo riveste un ruolo dominante. L'osservazione di Pankow ha, dunque, portato alla modifica dell'equazione generale (equazione 1): nel caso dell'adsorbimento compare un termine che mostra la forte dipendenza del processo di ripartizione dal numero di siti di adsorbimento (N_s) presenti sulla superficie; nel caso dell'assorbimento, invece, gioca un ruolo maggiore il termine che specifica la frazione in peso della fase organica del particolato totale (f_{om}) presente nel campione.

Inoltre gli equilibri solido-vapore sono regolati da diversi fattori, primo fra tutti la variazione della concentrazione degli inquinanti aerodispersi nel tempo che dipende dalla quantità di inquinanti immessa, dalla distanza dalle sorgenti, dalle condizioni fisiche del mezzo in cui sono dispersi e dalle loro caratteristiche di emissione/formazione che possono influenzare sia la massa dell'inquinante che il volume d'aria in cui tale massa è presente.

⁸⁷ J.H. Seinfeld, J. F. Pankow, *Organic atmospheric particulate material*, Annual Review of Physical Chemistry, (2003), 54:121-140.

Tali considerazioni possono essere formalizzate esprimendo la variazione della concentrazione C di un generico inquinante i nel tempo t mediante la seguente equazione ,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha[\phi_i(t)] - \beta\{C_i\} + Adv + \sum F_i - \sum R_i - D_s \quad (2)$$

nella quale vengono presi in considerazione sia i fattori che influenzano la massa delle specie inquinanti, sia i fattori, di tipo meteorologico, che influenzano il volume a disposizione degli inquinanti. In particolare i diversi termini dell'equazione che rappresentano le variazioni di massa sono:

- l'emissione primaria, attraverso il termine $[\phi_i(t)]$, che rappresenta i flussi emissivi dovuti alle sorgenti;
- le trasformazioni chimico-fisiche, attraverso il termine F_i , che tiene conto dei processi di formazione e il termine R_i che rappresenta processi di rimozione chimica; la deposizione, attraverso il termine D_s che tiene conto delle perdite per deposizione sulle superfici.

I termini che rappresentano le variazioni di volume sono invece:

- il trasporto orizzontale delle masse d'aria (fenomeni avvettivi), attraverso Adv , un parametro descrittivo dei processi di trasporto;
- il rimescolamento verticale delle masse d'aria (fenomeni convettivi), attraverso α , un parametro descrittivo delle condizioni di stabilità dello strato superficiale e $\beta\{C_i\}$, un parametro descrittivo dei processi di rimescolamento.

Il fenomeno di ripartizione gas/particella influenza notevolmente sia lo studio dei meccanismi di formazione che il destino dei composti semivolatili nel comparto ambientale: specie presenti in fase vapore, ad esempio, possono dissolversi facilmente nella pioggia e nelle nebbie; mentre le specie presenti in fase solida possono essere rimosse dall'atmosfera per precipitazione umida o secca. Anche gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione dell'uomo a questi inquinanti dipendono notevolmente dal loro stato chimico-fisico^{88,89} e dalla loro ripartizione in aria, in particolare per quanto riguarda il

⁸⁸ D.A. Lane, *Gas and particle phase measurements of atmospheric organic compounds*, ed. D. A. Lane, (1999), cap. 3.

differente grado di penetrazione all'interno delle vie respiratorie: infatti, le specie gassose sono in grado di penetrare in tutte le regioni del sistema respiratorio, in accordo con la loro solubilità, mentre le specie in fase particellare penetrano nell'albero respiratorio in funzione delle loro caratteristiche aerodinamiche (dimensioni, struttura, densità).

Nei paragrafi successivi saranno descritti i composti semivolatili sia organici che inorganici che vengono a formarsi in atmosfera e le corrette metodiche di campionamento messe a punto negli ultimi anni.

2.1.1 Composti organici semivolatili

Per quanto riguarda la frazione organica, come già accennato nel capitolo precedente, i composti volatili attraverso processi di tipo chimico si ossidano in presenza di O₂, NO_x o radiazione luminosa dando vita composti organici volatili (VOCs) caratterizzati da un'alta tensione di vapore e quindi che si trovano ancora in fase gassosa, e composti organici caratterizzati da una bassa tensione di vapore, che vanno incontro al processo di nucleazione formando particelle ultrafini. D'altra parte, prodotti di ossidazione possono essere anche composti semivolatili a tensione di vapore intermedia (IPA, PCB, Policlorodibenzodiossine, Policlorodibenzofurani) che subiscono un processo di tipo fisico di ripartizione in equilibrio con le particelle solide del PM. In figura 2.1 è riportato lo schema di questi processi relativi ai composti organici.

⁸⁹ R. M. Harrison, J. Yin, *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?*, Science of the Total Environment, (2000), 249: 85-101.

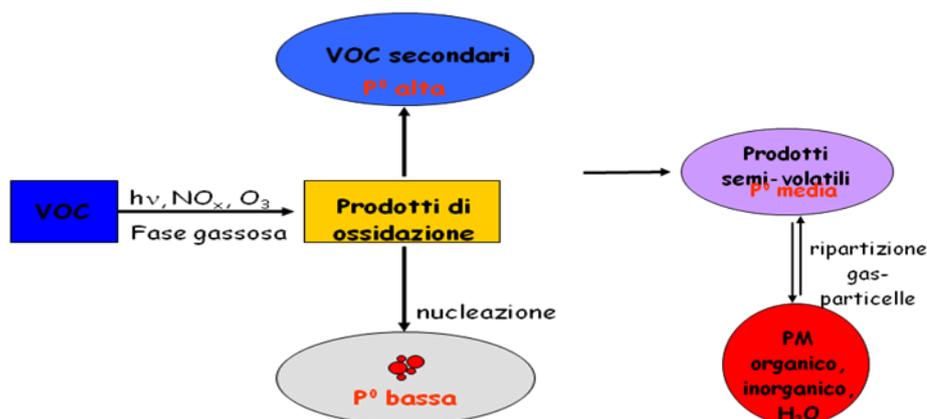


Figura 2.1: Schema del processo di formazione e ripartizione gas-particella di specie organiche semivolatili a partire da sostanze organiche volatili (VOCs) presenti in atmosfera.

Queste sostanze sono caratterizzate da una elevata persistenza ed elevata idrofobicità; proprio in virtù di queste proprietà vengono trasportate su lunghe distanze e tendono a distribuirsi preferenzialmente in fasi organiche idrofobiche, legandosi al carbonio organico nei suoli, nei sedimenti e nel particolato atmosferico o bioaccumulandosi nei tessuti grassi degli animali, percorrendo fin dalla base l'intera catena alimentare.

Il meccanismo fisico del trasporto è responsabile della diffusione ubiquitaria di questo gruppo di sostanze nell'ambiente, mentre sono due i principali meccanismi chimici di rimozione in aria: il primo è la reazione di degradazione fotochimica ad opera dei radicali ossidrilici e dell'ozono, che si sviluppa in fase gassosa e coinvolge i termini più leggeri; il secondo consiste nella deposizione di quelli più pesanti, veicolati dalle polveri sospese⁹⁰.

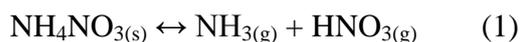
2.1.2 Composti inorganici semivolatili

Particolare attenzione, riguardo al fenomeno degli equilibri solido-vapore, merita la frazione inorganica del PM, principalmente quella del PM_{2.5}, che contiene per la gran parte particelle di formazione secondaria che sono le più rilevanti dal punto di vista tossicologico.

Come già detto nel paragrafo 1.5.1.1 i sali di origine secondaria presenti nella frazione inorganica del PM si formano come prodotti di reazioni acido-base in atmosfera (processo

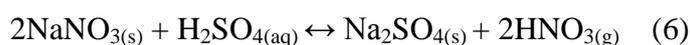
⁹⁰ N. M. Donahue, A. Robinson, S. Pandis, *Atmospheric organic particulate matter: from smoke to secondary organic aerosol*, Atmospheric environment, (2009), 43:94–106.

chimico), che sono molto complesse e ancora non completamente note. L'interesse viene rivolto maggiormente ai sali di ammonio (solfati e nitrati, e in misura minore cloruri) che arrivano a rappresentare fino al 40-50% del particolato totale. Questi sali, durante la loro permanenza in atmosfera danno luogo ad equilibri solido-vapore, e quindi si ripartiscono tra le due fasi (processo fisico) secondo le reazioni riportate qui in seguito:



Analogamente si comportano solfati e cloruri.

Tuttavia un ulteriore contributo alla frazione inorganica secondaria proviene dallo spray marino che, pur raggiungendo le zone costiere ricco in anidride solforosa e sali di sodio, mostra delle anomalie nella composizione del particolato quali alte concentrazioni di solfati e basse concentrazioni di cloruri e nitrati. Ciò è dovuto all'ossidazione dell'anidride solforosa a solfati, come mostrato in precedenza, mentre il cloruro di sodio e il nitrato di sodio possono essere trasformati in acido cloridrico ed acido nitrico gassosi abbandonando la frazione solida, secondo le seguenti reazioni^{91,92}:



Come si può notare, le reazioni di trasformazione gas-particella che coinvolgono le specie inorganiche sono complesse e in competizione tra loro, al punto da costituire un grande ostacolo alla caratterizzazione chimica del materiale particolato e allo studio dei meccanismi di formazione. Al pari di quanto precedentemente descritto per la frazione organica, queste reazioni sono fortemente influenzate dalla temperatura (variazioni stagionali e/o giornaliere), dall'umidità relativa, dalle radiazioni solari e dalla

⁹¹ R. B. Ames, W. C. Malm, *Comparison of sulfate and nitrate particle mass concentrations measured by IMPROVE and the CDN*, Atmospheric Environment, (2001), 35: 905-916.

⁹² S.E. Manahan, *Chimica dell'ambiente*, ed L. Zoccolillo, Piccin, (2000).

concentrazione in atmosfera dei precursori gassosi: un recente studio⁹³ si è dimostrato come le basse temperature caratteristiche di periodi invernali, favoriscano la presenza di NO_3^- piuttosto che di HNO_3 gassoso, con conseguenti concentrazioni di nitrato d'ammonio più alte, mentre in estate, data l'elevata velocità di decomposizione di NO_2 da parte delle radiazioni solari e la bassa umidità, è favorita la presenza di HNO_3 e NH_3 in fase gassosa.

A parte la conoscenza qualitativa delle specie inorganiche semivolatili costituenti il particolato atmosferico e di alcune reazioni di formazione e di ripartizione gas/particella delle stesse, fino ad oggi in letteratura non si trovano informazioni più dettagliate circa la quantificazione di questa frazione, che contribuisce in maniera rilevante alla concentrazione di massa totale del PM. Tuttavia, nella quantificazione della componente inorganica, l'ottenimento di una buona qualità dei dati analitici dipende in maniera determinante dall'efficienza del campionamento. Durante questa operazione è prevedibile che il comportamento evaporativo della componente più volatile possa subire variazioni incontrollate, tali da introdurre un contributo all'incertezza di misura di difficile valutazione (artefatto).

Le perdite per evaporazione di componenti inorganici influenzano negativamente le misure di massa del $\text{PM}_{2,5}$, soprattutto in quelle zone dove la loro concentrazione è particolarmente elevata: basti pensare a specie quali NH_4NO_3 e NH_4Cl che possono rappresentare fino al 20-30% della massa totale del PM. Inoltre, i sali di ammonio, specie in fase particellare, hanno un tempo di vita medio in atmosfera (alcune settimane) molto maggiore di quello delle specie in fase gassosa e possono quindi essere trasportati a distanze molto maggiori rispetto ai gas che li hanno generati^{94,95}. In particolare, è stato stimato che circa la metà dell'ammoniaca emessa si deposita nel raggio di pochi chilometri, mentre la restante metà venga trasportata sotto forma di sali di ammonio per centinaia di chilometri. Poiché la reazione di formazione dei sali di ammonio (cloruro e nitrato) è facilmente reversibile, l'ammoniaca, l'acido cloridrico e l'acido nitrico possono essere in questo modo rilasciati, in un secondo momento, anche a distanze notevoli rispetto al punto di emissione.

⁹³ S. N. Behera, M. Sharma, *Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment*, Science of the Total Environment, (2010), 408: 3569–3575.

⁹⁴ R. B. Ames, W. C. Malm, *Comparison of sulfate and nitrate particle mass concentrations measured by IMPROVE and the CDN*, Atmospheric Environment, (2001), 35: 905-916.

⁹⁵ S. Bhur, M. Bhur, F. Fehsenfeld, J. Holloway, U. Karst, R. Norton, D. Parrish, R. Sievers, *Development of a semi-continuous method for the measurements of nitric acid vapour and particulate nitrate and sulphate*, Atmospheric Environment, (1995), 29: 2609-2624.

L'evaporazione dei sali di ammonio, in particolare del nitrato di ammonio^{96,97}, rappresenta di fatto uno dei più importanti ostacoli all'ottenimento di valori accurati nelle misure di concentrazione del PM ed è uno degli aspetti più interessanti da studiare, considerando anche il peso notevole che questi hanno sul bilancio di massa complessivo del particolato atmosferico. Il nitrato di ammonio è presente in fase solida, ma si trova anche in equilibrio con i corrispettivi gassosi e va dunque incontro ad una facile interconversione (vedi reazione 1): la figura 2.2 riporta la distribuzione del nitrato d'ammonio nelle varie specie in cui può essere presente.

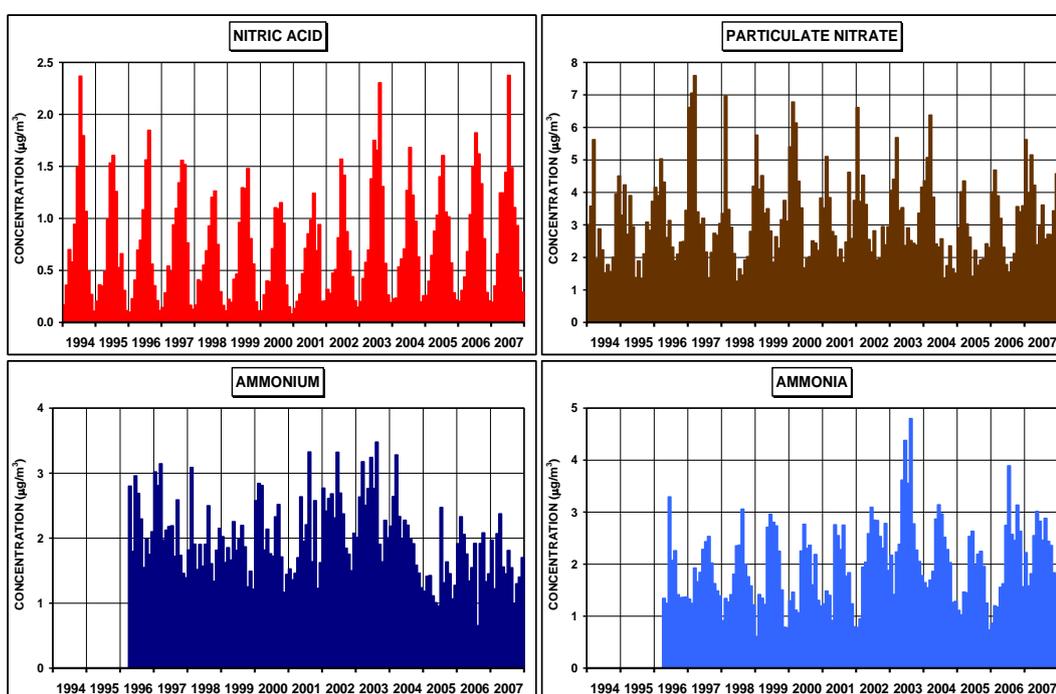


Figura 2.2 : Specie chimiche in cui può essere presente il NH_4NO_3 in atmosfera.

Alcuni studi⁹⁸ dimostrano la dipendenza di questo equilibrio dalla temperatura e dall'umidità relativa, constatando che la dissociazione cresce all'aumentare della temperatura e rimane costante al di sotto di un valore di umidità pari al 65% a 25°C; al di sopra di tale punto, invece, la dissociazione decresce rapidamente.

⁹⁶ J. Sickles, D. Shadwick, *Comparison of particulate sulfate and nitrate at collocated CASTNET and IMPROVE sites in the eastern US*, Atmospheric environment, (2008), 42: 2062–2073.

⁹⁷ Y.H. Cheng, C. J. Tsai, *Evaporation loss of ammonium nitrate particles during filter sampling*, Journal of Aerosol Science, (1997), 28: 1553-1567.

⁹⁸ S. Bhur, M. Bhur, F. Fehsenfeld, J. Holloway, U. Karst, R. Norton, D. Parrish, R. Sievers, *Development of a semi-continuous method for the measurements of nitric acid vapour and particulate nitrate and sulphate*, Atmospheric Environment, (1995), 29: 2609-2624.

L'artefatto legato al nitrato d'ammonio che, come detto, causa un errore negativo e quindi una sottostima di questo sale, è dovuto alla volatilizzazione a temperatura ambiente, secondo l'eq.(1) che comporta il rilascio di ammoniaca ed acido nitrico. Ma ulteriori fenomeni di volatilizzazione si registrano nel caso si verificano anche le reazioni (3), (4) e (6) sopra riportate.

Inoltre sono da considerare anche altri due fenomeni che amplificano questo artefatto negativo in fase di campionamento: la reazione chimica tra le particelle raccolte sui supporti di campionamento e quelle contenute nel flusso d'aria e tra quelle raccolte e il substrato stesso, nonché eventuali perdite durante la conservazione del campione.

2.1.3 Metodi di campionamento e valutazione degli artefatti

Da quanto detto finora, comprendere la natura dei meccanismi alla base del processo di ripartizione gas/particella è il requisito necessario per poter quantificare in maniera accurata le specie contenute in ogni singola fase. Tuttavia la separazione di contributi in fase vapore e contributi nel materiale particellare è possibile solo in fase di campionamento.

Tra i metodi di campionamento convenzionali, quelli più usati sono sicuramente i campionatori attivi di PM, sistemi di arricchimento su filtro che campionano solo la fase solida. La normativa impone l'analisi del particolato atmosferico dai filtri campionati così come appena descritto, nonostante ci siano limiti che causano artefatto di campionamento sia positivi che negativi. Innanzi tutto, durante questa fase si ha inevitabilmente uno spostamento dell'equilibrio e, quindi, un artefatto negativo influenzato da variazioni della temperatura, da variazione delle concentrazioni, da variazioni in funzione della portata di campionamento e da effetti cinetici che facilitano il desorbimento delle specie campionate. Secondariamente si deve tener conto dell'influenza del supporto di campionamento, sul quale si possono adsorbire o assorbire sostanze di natura polare o lipofila, sia prima che dopo il campionamento (artefatto positivo). A questo proposito, si è resa necessaria la realizzazione di strategie di campionamento che minimizzino gli artefatti di misura, ed in particolare l'idea è stata quella di creare un sistema in grado di "raccolgere" i componenti

gassosi che si perdono durante il campionamento a causa di variazione nell'equilibrio solido-vapore⁹⁹.

2.1.3.1 Campionamento di specie organiche semivolatili

Come già discusso, i componenti organici semivolatili possono, quindi, sussistere in equilibrio dinamico tra fase gassosa e fase solida. Tuttavia, durante il campionamento questo equilibrio viene inevitabilmente disturbato e, conseguentemente, possono assorbirsi oppure desorbirsi dalle particelle a seconda delle condizioni ambientali, principalmente la temperatura e l'umidità relativa. Dato che il campionamento avviene in un periodo di tempo abbastanza lungo (anche 48h), queste fluttuazioni delle condizioni atmosferiche possono essere repentine e le specie semivolatili presenti in equilibrio tendono così ad adeguarsi continuamente al mutare delle condizioni stesse. Come conseguenza finale, l'equilibrio sarà in buona parte fortemente sbilanciato verso le condizioni ambientali presenti durante l'ultima fase del campionamento. Bidleman¹⁰⁰ ha studiato l'effetto che le fluttuazioni della temperatura durante il campionamento hanno sull'allontanamento dei composti volatili dal filtro di raccolta: siccome la tensione di vapore di tali componenti aumenta di circa tre volte ogni aumento di 10°C, durante un campionamento della durata di 24h, si può osservare che le specie in fase solida assorbite sul filtro possono volatilizzare durante le ore diurne del giorno successivo.

L'artefatto che influenza la raccolta dell'aerosol organico¹⁰¹ può essere di due tipi: un artefatto positivo (noto anche come artefatto di adsorbimento) ed uno negativo (noto anche come artefatto di evaporazione o di volatilizzazione), entrambi responsabili, rispettivamente, di una sovrastima e di una sottostima nella determinazione dei composti organici semivolatili, nonché del contenuto in carbonio organico totale. Esiste anche un altro tipo di artefatto, detto di reazione, che dipende o meno dalla presenza di specie reattive gassose o radicali che possono reagire con i componenti organici campionati.

Poiché non esiste un metodo in grado di quantificare gli errori separatamente, non è noto quale tra essi sia il più significativo nelle diverse condizioni di campionamento. Ciò che è

⁹⁹ A.W. Stelson and J.H. Seinfeld, *Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant*, Atmospheric Environment, (1982), 16: 983-992.

¹⁰⁰ T.F. Bidleman, *Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning*, Environ. Sci. Technol., (1988), 22:361-367.

¹⁰¹ B.R. Appel, W. Cheng, F. Salaymeh, *Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere*, Aerosol Sci. Technol., (1989), 10:2167-2175.

noto con certezza è che questi artefatti sono una fonte consistente di errore sistematico nella determinazione della concentrazione dei composti organici¹⁰².

Trascurando l'artefatto di reazione, che molto difficilmente può essere controllato, la soluzione che viene proposta in molte pubblicazioni^{103,104,105} è quella di effettuare il campionamento sia su una membrana di supporto per la raccolta dei composti presenti sulle particelle di polvere, sia attraverso un materiale adsorbente, posto a valle del filtro, costituito da un cilindro in schiuma di poliuretano (PUF), per il campionamento della frazione in fase vapore .

Le sostanze organiche campionate sono successivamente estratte con solventi organici e separati per via gas-cromatografica. Occorre sottolineare però che questo tipo di campionamento non prevede una discriminazione tra la frazione volatile e quella particellare in quanto il risultato dell'analisi fornisce solamente la concentrazione totale dei composti. In sostanza con questo metodo di campionamento non si perde la frazione volatile ma non si ha una stima dell'artefatto di campionamento.

In figura 2.3 è riportato il modulo di campionamento con porta filtro e cartuccia di materiale adsorbente per specie organiche volatili.

¹⁰² M.P. Ligocki, J.F. Pankow, *Measurements of the gas/particle distribution of the atmospheric organic compounds.*, Environ. Sci. Technol., (1989), 23:75-83.

¹⁰³ F.You, T.F. Bidleman, *Influence of volatility on the collection of polycyclic aromatic hydrocarbon vapors with polyurethane foam*, Environmental Science Technology, (1984), 18:330-333.

¹⁰⁴ M. Kishida, T. Okamoto, K. Fujimori, K. Imamura, Y. Nishimura, Y. Shibutani, H. Bandow, *Evaluation of a compact sampler designed for the simultaneous collection of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in size-fractionated particulate matter and the gaseous phase*, Journal of Health Science, (2010), 56:331-340.

¹⁰⁵ W. Wang, S. Simonich, B. Giri, Y. Chang, Y. Zhang, Y. Jia, S. Tao, R. Wang, B. Wang, W. Li, J. Cao, X. Lu, *Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China*, Sci. Total Environ., (2011), 409:2942-2950.

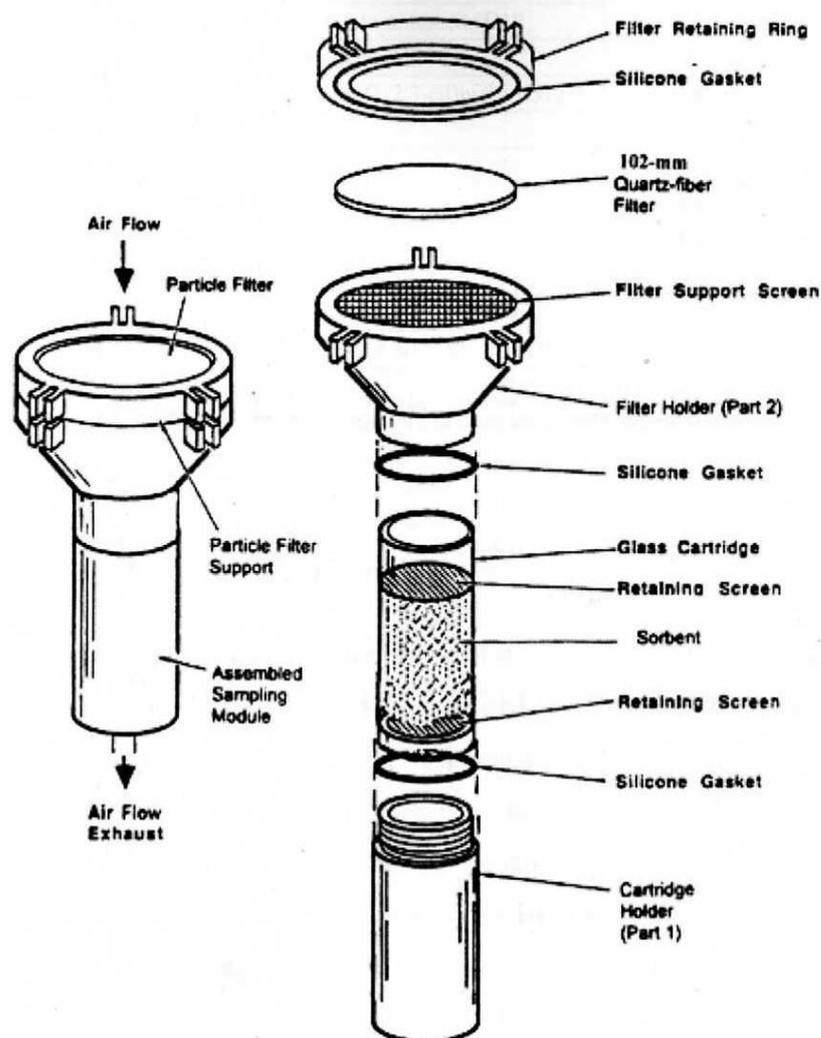


Figura 2.3: Modulo di campionamento con porta filtro e cartuccia di materiale adsorbente (schiuma poliuretana) per specie organiche volatili.

2.1.3.2 Campionamento di specie inorganiche semivolatili

Il problema degli artefatti di campionamento negativi riguarda in particolare il nitrato d'ammonio, per i motivi discussi nel paragrafo 2.1.3. La perdita di questo sale durante il campionamento costituisce, appunto, una delle principali cause di errore (fino a ca. 20%) nella determinazione della concentrazione del $PM_{2.5}$ ^{106,107} e ciò ha spinto numerosi gruppi

¹⁰⁶ J. Sickles, D. Shadwick, *Comparison of particulate sulfate and nitrate at collocated CASTNET and IMPROVE sites in the eastern US*, Atmospheric environment, (2008), 42: 2062–2073.

¹⁰⁷ M. Possanzini, A. Febo, A. Liberti, *New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants*, Atmospheric Environment, (1983), 17: 2605-2610.

di ricerca a creare sistemi di campionamento in grado di evitare ogni tipo di artefatto causato da equilibri solido/vapore.

L'ottimizzazione di una tecnica di campionamento che permetta la discriminazione tra i contributi particellari e quelli gassosi della frazione inorganica del PM è alquanto complessa a causa delle numerose variabili da tenere in considerazione.

Il denuder di diffusione si presta bene a tali scopi, poiché consente la rimozione selettiva della fase gassosa sulle pareti del dispositivo ed il campionamento della fase particellare su membrane filtranti poste a valle¹⁰⁸. Esso (figura 2.4) è un tubo di vetro cilindrico (con lunghezza pari a poche decine di centimetri e aventi diametro interno di qualche millimetro) la cui superficie interna viene ricoperta con una sostanza capace di reagire chimicamente con la specie gassosa di interesse. Mediante una apposita pompa, l'aria atmosferica viene aspirata attraverso il denuder e, in condizioni di flusso laminare, le molecole in fase vapore diffondono verso la superficie reattiva o adsorbente (gradiente di concentrazione), mentre le particelle proseguono nella traiettoria iniziale ed escono dal campionatore.

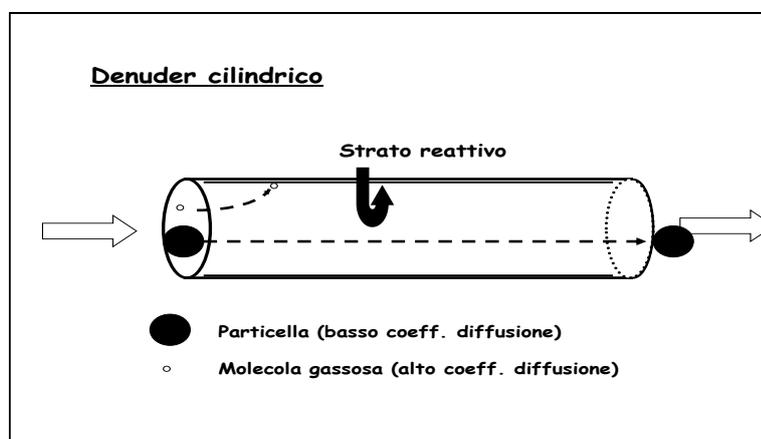


Figura 2.4: Rappresentazione di un denuder cilindrico.

La dinamica diffusiva all'interno di un denuder cilindrico è illustrata dalla seguente equazione:

¹⁰⁸ I. Allegrini, F. De Santis, C. Perrino, A. Pietrodangelo, *Metodi innovativi per il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico*, Silvae, anno III n°8 maggio-agosto 2007.

$$C/C_0 \sim 0.819 \exp(-14.272\pi DL/\gamma R_e d) \quad \text{con } F = \gamma R_e d/4$$

dove C_0 e C sono le concentrazioni del gas in ingresso e in uscita dal cilindro, D è il coefficiente di diffusione, L la lunghezza del denuder, γ la viscosità dell'aria, R_e il numero di Reynolds, d il diametro del denuder ed F il flusso di aria in ingresso.

Mentre le particelle grossolane vengono rimosse dal flusso d'aria in ingresso mediante una testa di taglio, le particelle che hanno attraversato il cilindro, a causa del basso coefficiente di diffusione (diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a quello dei gas), possono essere raccolte su uno o più filtri posti a valle¹⁰⁹.

Tuttavia i denuder a geometria cilindrica sono soggetti a delle limitazioni, dovute principalmente alla loro lunghezza ed alla necessità di operare a basse portate di campionamento. Infatti, una buona efficienza di assorbimento può essere ottenuta solo operando a portate volumetriche ridotte (circa 1-2 L/min). Ciò comporta l'impossibilità di effettuare campionamenti di breve durata, soprattutto in atmosfere poco inquinate, come pure di collegare i denuder ai dispositivi convenzionali di classificazione granulometrica. Queste difficoltà sono state superate mediante l'introduzione di denuder a geometria anulare¹¹⁰, consistenti in due tubi concentrici posti in modo che l'aria possa fluire attraverso l'intercapedine a sezione di corona circolare posta fra i due tubi. In generale, con questa geometria le molecole gassose percorrono un cammino diffusivo inferiore prima di collidere con la superficie reattiva e possono depositarsi in concentrazione maggiore abbassando i limiti di rivelabilità. Le ridotte dimensioni dei denuder a geometria anulare permettono inoltre di porre più denuder in serie, consentendo la determinazione simultanea di un numero superiore di specie inquinanti.

In particolare, l'abbinamento tra denuder e filter pack (filtri opportunamente impregnati per la raccolta delle particelle e delle specie evaporate) è un sistema estremamente adatto allo studio dei sali di ammonio e dei gas in equilibrio con essi^{111,112} (figura 2.5).

¹⁰⁹ A. Febo, F. De Santis, C. Perrino, M. Giusto, *Evaluation of laboratory and field performance of denuder tubes: a theoretical approach*, Atmospheric Environment, (1989), 23:1517-1530.

¹¹⁰ Allegrini, F. De Santis, V. Di Palo, A. Febo, C. Perrino, M. Possanzini, A. Liberti, *Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere*, Science of Total Environment, (1987), 67: 1-16.

¹¹¹ M. C. Chang, C. Sioutas, S. Kim, H. Gong Jr., W. S. Linn, *Reduction of nitrate losses from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment*, Atmospheric Environment, (2000), 34: 85-98.

¹¹² L. Keck, K. Wittmaack, *Simplified approach to measuring semivolatile inorganic particulate matter using a denuded cellulose filter without backup filter*, Atmospheric Environment, (2006), 40: 7106-7114.

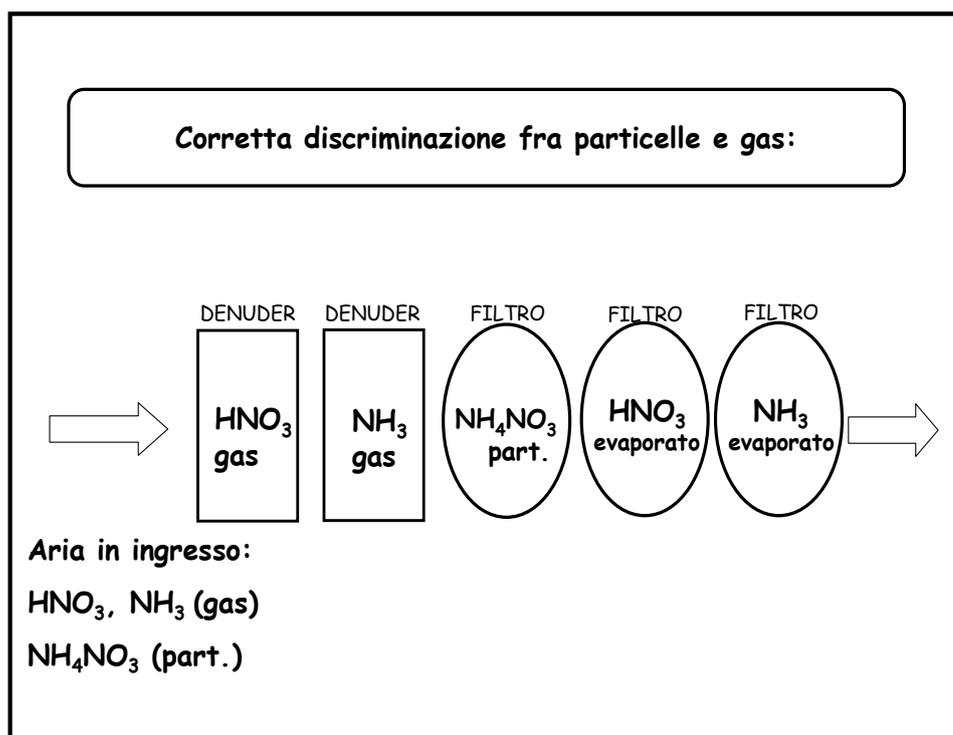


Figura 2.5: Schema di campionamento eseguito mediante l'abbinamento di denuder e filter pack.

Una possibile strategia di campionamento, utilizzata in alcuni studi su campo, è quella di collocare più denuder in serie e, a valle, una testa di taglio inerziale seguita da filtri di raccolta: un sistema del genere, richiede l'ottimizzazione sia delle proprietà geometriche, sia delle proprietà chimiche delle soluzioni usate come ricoprenti: nel primo caso abbiamo già illustrato che la geometria anulare è la migliore scelta in termini di efficienza e sensibilità, anche per la possibilità di collocare più dispositivi in serie lungo un'unica linea diffusiva; per quanto riguarda l'appropriato materiale reattivo depositato sulla superficie interna del denuder, deve essere capace di collezionare inquinanti gassosi con un alto grado di selettività e deve rendere stabile la specie di interesse successivamente all'interazione. Il successivo lavoro di messa a punto riguarda la scelta del filter pack: in questo caso la selezione riguarderà sia la tipologia di filtro (materiale costituente e porosità) sia la natura delle soluzioni impregnanti.

Perrino et al.¹¹³ hanno campionato specie inorganiche contenenti azoto e zolfo mediante una linea di cinque denuder anulari posti in serie, seguiti da un ciclone e da un set di tre filter pack (figura 2.6): i primi due dispositivi, ricoperti con una soluzione di cloruro di sodio, sono deputati alla raccolta dell'acido nitrico gassoso, i due successivi al campionamento dell' SO_2 (usando come ricoprimento una soluzione di carbonato di sodio e glicerina), l'ultimo per raccogliere l'ammoniaca su uno strato di acido fosforoso. Il flusso d'aria in entrata, privato della frazione volatile, attraversa la testa di taglio da $2.5\mu\text{m}$ e impatta sul primo filtro in teflon. A questo punto, l'acido nitrico e l'ammoniaca che evolvono dalla superficie delle particelle (bloccate sul primo filtro in teflon), vengono raccolti rispettivamente dal filtro in nylon e da un filtro in carta impregnato di acido fosforoso.

Al termine del campionamento, la procedura analitica prevede il lavaggio dei denuder con delle opportune soluzioni acquose estraenti e l'estrazione, in acqua, dei filtri di backup; i campioni risultanti vengono successivamente analizzati mediante tecniche analitiche appropriate, quali cromatografia a scambio ionico per gli anioni inorganici, analisi spettrofotometrica per la valutazione del contenuto in ammoniaca e analisi con plasma accoppiato induttivamente-spettrometria di massa (ICP-MS) per la valutazione del contenuto in metalli totali.

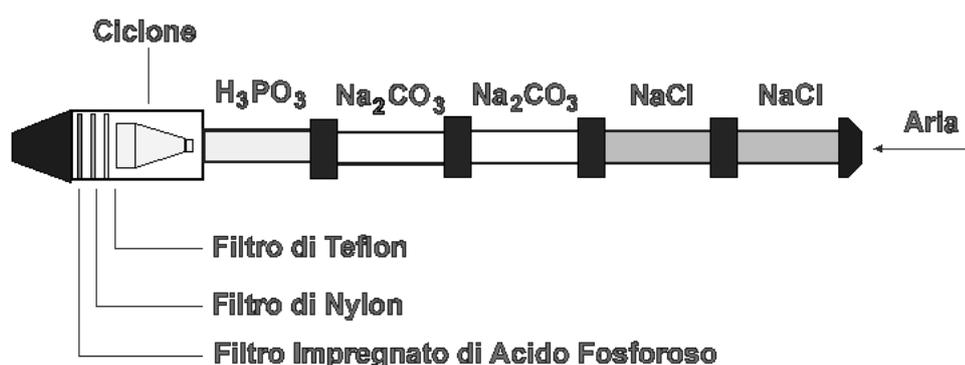


Figura 2.5: Rappresentazione di una linea di diffusione completa comprensiva di 5 denuder, una testa di taglio e filter pack.

¹¹³ C. Perrino, M. Catrambone, G. Esposito, D. Lahav, Y. Mamane, *Characterisation of gaseous and particulate atmospheric pollutants in the east mediterranean by diffusion denuder sampling lines*. Environmental Monitoring and Assessment, (2009), 152: 231-244.

L'uso della tecnologia del denuder di diffusione abbinato al filter-pack ha permesso di ridurre notevolmente il problema del campionamento delle specie semivolatili e, in generale, molti dei problemi associati allo studio della ripartizione gas-particella che non permettono la determinazione simultanea di più componenti gassosi e solidi^{114,115}. Questi sistemi non risultano però idonei all'applicazione in campagne intensive di monitoraggio, che peraltro devono essere effettuate mediante procedure di campionamento normale che non consentono di prevedere il comportamento evaporativo in funzione delle normali condizioni operative di campionamento.

2.2 Ruolo del contenuto d'acqua nel particolato atmosferico

Come già anticipato nel paragrafo 1.5.1.3, una ricostruzione del bilancio di massa delle componenti del PM può risultare incompleta anche se si analizzano un gran numero di specie. Infatti, effettuando un confronto con la massa gravimetrica si ottiene frequentemente una certa percentuale di “componente sconosciuta”, generalmente attribuita al contenuto d'acqua^{116,117}.

In particolare, Tsyro et al.¹¹⁸ mediante l'utilizzo di modelli matematici hanno stimato che il contributo dell'acqua a questa frazione non determinata varia tra il 30 e l'80%; è bene notare però che lo studio non è supportato da un'analisi diretta dell'acqua presente nei campioni reali e quindi non confermabile.

Poter determinare per via analitica il contenuto d'acqua in campioni di PM sarebbe perciò di estrema importanza ma questa operazione risulta notevolmente complessa e scarsamente riportata da studi presenti in letteratura. Ad esempio Rees et al.¹¹⁹ hanno impiegato un

¹¹⁴ M. Possanzini, A. Febo, A. Liberti, *New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants*, Atmospheric Environment, (1983), 17: 2605-2610.

¹¹⁵ A. Febo, C. Perrino, M. Cortiello, *A denuders technique for the measurement of nitrous acid in urban environments*, Atmospheric Environment, (1992), 27A :1721-1728.

¹¹⁶ S.M. Almeida, C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis, M.A. Trancoso, *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*, Science of the Total Environment, (2006), 368:663-674.

¹¹⁷ R.M. Harrison, A.M. Jones, R.G. Lawrence, *A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites*, Atmospheric Environment, (2003), 37:4927-4933.

¹¹⁸ S. Tsyro, *To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM₁₀ and PM_{2.5}?*, Atmospheric Chemistry and Physics, (2005), 5: 515-532.

¹¹⁹ S. L. Rees, A.L. Robinson, A. Khlystov, C.O. Stanier, S.N. Pandis, *Mass balance closure and the PM_{2.5} Federal Reference Method in Pittsburgh, Pennsylvania*, Atmospheric Environment, (2004), 38:3305-3318.

particolare strumento, il “*Dry and Ambient Aerosol Size Spectrometer*” (DAASS), messo a punto da Steiner et al.¹²⁰ nel 2004. Questo particolare sistema è costituito da due “*Scanning Mobility Particle Sizers*” (SMPS)” e un “*Aerodynamic Particle Sizer*” (APS), il quale è in grado di misurare la distribuzione dimensionale delle particelle tra 3 nm and 10 µm di diametro. Mediante delle valvole poste all’ingresso degli strumenti, un flusso di aria viene mandato a tempi alternati in essiccatori di nafion (materiale in grado di deumidificare il flusso d’aria), oppure analizzato direttamente. Il sistema misura sia le distribuzioni dimensionali delle particelle passate negli essiccatori di nafion (ad umidità relativa inferiore al 30%) sia le distribuzioni dimensionali ottenute in condizioni ambientali, ossia quando il flusso d’aria non passa negli essiccatori. Per validare lo strumento sono stati effettuati dei test con particelle di solfato d’ammonio, equilibrate a differenti umidità relative, e sono stati ottenuti risultati in accordo con le proprietà igroscopiche di queste particelle. Tuttavia, anche se il DAASS permette di misurare le distribuzioni dimensionali delle particelle “secche” e “umide” ottenendo informazioni sugli effetti dell’umidità ambientale sulla distribuzione delle particelle e stimando la quantità d’acqua presente nella fase aerosol, occorre notare che lo strumento è utilizzabile solo per aerosol non campionato su filtro e quindi le concentrazioni trovate non sono addizionabili a quelle delle altre specie prese in considerazione per la ricostruzione del bilancio di massa.

Altri metodi^{121,122} di determinazione del contenuto d’acqua hanno previsto l’impiego di “*Humidified Tandem Differential Mobility Analyzers*” (H-TDMA). Un primo DMA seleziona un flusso monodisperso di aerosol secco, le particelle selezionate dimensionalmente sono poi esposte ad elevate umidità in un appropriato condizionatore e successivamente un secondo DMA misura la risultante distribuzione dimensionale e un SMPS registra la crescita delle particelle.

Questo strumento permette principalmente di classificare le particelle in base alla loro igroscopicità ma non consente la misura della quantità d’acqua nelle particelle

¹²⁰ C. Stanier, A. Khlystov, W.R. Chan, M. Mandiro, S.N. Pandis, *A method for the in-situ measurement of aerosol water content of ambient aerosols: The Dry-Ambient Aerosol Size Spectrometer (DAASS)*, *Aerosol Sci. Technol.*, (2004), 38:215-228.

¹²¹ W. D. Dick, P. Saxena, P. H. McMurry, *Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern aerosol and visibility study*, *J. Geophys. Res.*, (2000), 105:1471–1479.

¹²² Y. Kitamori, M. Mochida, K. Kawamura, *Assessment of the aerosol water content in urban atmospheric particles by the hygroscopic growth measurements in Sapporo, Japan*, *Atmospheric Environment*, (2009), 43:3416-3423.

atmosferiche nel loro stato ambientale poiché queste vengono seccate prima di entrare nello strumento e poi riumidificate.

Infine esistono altri strumenti denominati “*Aerosol Liquid Water Analyzers*” (LWCA)^{123,124} basati sulle tecniche di misurazione di massa “*β-gauge*”. La determinazione della massa del PM si può infatti effettuare anche mediante la misurazione dell'attenuazione di basse radiazioni β, prodotte da una sorgente radioattiva di carbonio 14 interna al campionatore. Le radiazioni beta attraversano prima il filtro “bianco” e successivamente il filtro campionato; la differenza nell'assorbimento dei raggi β da parte del filtro è proporzionale alla concentrazione del particolato campionato. In questo particolare caso il “*β-gauge*” è posto in una camera ad umidità controllata, la quale viene variata in un ampio range per esaminare il comportamento della massa del PM. Gli svantaggi di questo strumento sono rappresentati dal fatto che metodo non è in situ e che gli effetti che si possono studiare in questo modo non rappresentano precisamente il comportamento igroscopico del PM in atmosfera.

Gli studi effettuati con gli strumenti fin qui descritti hanno dimostrato che le particelle idrofiliche nell'aerosol sono in grado di assorbire acqua dall'ambiente contribuendo alla massa totale di PM. Inoltre i risultati di uno studio effettuato da Rees et al.¹²⁵ e da Khlystov et al.¹²⁶ all'interno del progetto di ricerca “Pittsburgh Air Quality Study” (PAQS) hanno evidenziato il comportamento igroscopico stagionale dell'aerosol nell'area di indagine. Nei lavori si afferma che durante l'estate la quantità d'acqua presente nell'aerosol è stata sempre notevolmente alta anche se l'umidità relativa era al di sotto del 30%, al contrario in inverno l'aerosol è risultato generalmente secco sotto il 60% di umidità relativa. Questo comportamento stagionale del contenuto d'acqua dell'aerosol è risultato essere strettamente correlato all'acidità della matrice. In estate infatti l'ammonio bisolfato rilevato nelle particelle è in grado di trattenere acqua anche sotto il 40% di umidità relativa; invece, in inverno l'aerosol risulta avere un carattere neutro e può cristallizzare in condizioni ambientali. In particolare l'aerosol in inverno inizia ad avere una quantità d'acqua rilevante solo quando l'umidità relativa raggiunge il punto di deliquescenza del nitrato d'ammonio.

¹²³ R.E. Speer, H.M. Barnes, R. Brown, *An instrument for measuring the liquid content of aerosols*, *Aerosol Science and Technology*, (1997), 27:50–61.

¹²⁴ R.E. Speer, E.O. Edney, T. E. Kleindienst, *Impact of organic compounds on the concentration of liquid water in ambient PM_{2.5}*, *J. Aerosol Sci.*, (2003), 34:63–77.

¹²⁵ S. L. Rees, A.L. Robinson, A. Khlystov, C.O. Stanier, S.N. Pandis, *Mass balance closure and the PM_{2.5} Federal Reference Method in Pittsburgh, Pennsylvania*, *Atmos. Environ.*, (2004), 38:3305-3318.

¹²⁶ A. Khlystov, C. Stanier, S. Takahama, S.N. Pandis, *Water content of ambient aerosol during the Pittsburgh Air Quality Study*, *J. Geophys. Research Atmospheres*, (2005), 110:D07S10.

E' noto infatti in letteratura¹²⁷ che sostanze igroscopiche come ad esempio sali, goccioline di acido solforico e alcuni materiali organici (incluse le cellule batteriche) possano fungere da nuclei di condensazione (CCN). Nelle aree urbane sono le attività antropiche a produrre grandi quantità di particelle che agiscono da nuclei di condensazione, i quali favoriscono in seguito la formazione di nubi e nebbie. Se i nuclei igroscopici sono numerosi, il vapor d'acqua condensa rapidamente su di essi, a volte anche in situazioni di sottosaturazione, determinando così un aumento delle precipitazioni sulle città dovuto proprio al particolato atmosferico¹²⁸.

In particolare, le particelle prodotte in atmosfera dall'ossidazione dell' SO_2 e degli NO_x , per formare solfati e nitrati, sono molto efficaci come nuclei di condensazione a causa della loro igroscopicità e delle loro piccole dimensioni.

Diversi studi termodinamici hanno mostrato come l'interazione dell'acqua con il nitrato d'ammonio^{129,130,131} possa favorire cambiamenti di stato delle specie presenti. Infatti la temperatura della transizione tra la forma IV (ortorombica ordinata) e la forma III (ortorombica disordinata) del nitrato d'ammonio (tra 32 e 55°C ¹³²) è influenzata dall'umidità¹³³ e dalla modalità di cristallizzazione¹³⁴ oltre che dal numero di trasformazioni precedenti, dalla velocità di riscaldamento¹³⁵ e dalle dimensioni delle particelle¹³⁶.

¹²⁷ M. Mochida, M. Kuwata, T. Miyakawa, N. Takegawa, K. Kawamura, Y. Kondo, *Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity for urban aerosols in Tokyo*, J. Geophys. Res., (2006), 111: D23204.

¹²⁸ F.K. Lutgens, E.J. Tarbuck, *The atmosphere: An Introduction to Meteorology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (2004).

¹²⁹ R.J. Davey, A.J. Ruddick, P.D. Guy, B. Mitchell, S.J. Maginn, L.A. Polywka, *The IV-III polymorphic phase transition in ammonium nitrate: a unique example of solvent mediation*, J. Phys. D: Appl. Phys., (1991), 24:176-185.

¹³⁰ H.B. Wu, M.N. Chan, C.K. Chan, *FTIR characterization of polymorphic transformation of ammonium nitrate*, Aerosol Science Technology, (2007), 41:581-588.

¹³¹ A.A. Vargeese, S.S. Joshi, V.N. Krishnamurthy, *Effect of method of crystallization on the IV-III and IV-II polymorphic transitions of ammonium nitrate*, Journal of Hazardous Materials, (2009), 161:373-379.

¹³² C. Oommen, S.R. Jain, *Phase modification of ammonium nitrate by potassium salts*, J. Therm. Anal. Cal., (1999), 55: 03-918.

¹³³ G. Rasulic, L. Milanovic, S. Jovanovic, *Influence of frequent rhombic-monoclinic crystal transformation and of moisture content on ammonium nitrate crystal transformation energies*, J. Therm. Anal. Cal., (1988), 34:1195-1205.

¹³⁴ E. Kestila, J. Valkonen, *Effect of crystallization on the phase transition IV-III and IV-II of ammonium nitrate*, Thermochim. Acta, (1993), 214:305-314.

¹³⁵ T. Sramko, E. Jona, *Thermal properties of ammonium nitrate. II. Study of modification transformations and their completeness by the change of heating mode*, Thermochim. Acta, (1985), 92:731-734.

¹³⁶ E. Kestila, J. Valkonen, *DSC studies on the effect of particle size on NH_4NO_3 at temperatures between 25 and 100°C* , Thermochim. Acta, (1994), 233:219-222.

E' quindi ragionevole ipotizzare che l'acqua abbia un ruolo rilevante nella formazione del nitrato d'ammonio durante la fase di campionamento e che l'artefatto di campionamento riguardi le singole specie HNO_3 e NH_3 invece del sale già formato.

Una parte del lavoro di ricerca del dottorato ha quindi riguardato la valutazione della quantità d'acqua sui filtri reali di PM ed l'individuazione delle diverse tipologie (acqua adsorbita, acqua di cristallizzazione, ecc..). Ad oggi la determinazione quantitativa dell'acqua su campioni reali di PM è stata condotta solamente da due gruppi di ricerca mediante metodo di Karl-Fischer coulometrico, i quali però sono giunti a risultati nettamente discordanti, per questo motivo nel capitolo 4 verranno illustrati questi lavori e successivamente la metodica analitica con cui si è deciso di affrontare la problematica.

Inoltre si è deciso di approfondire questo studio anche a causa di un particolare episodio verificatosi in una campagna di monitoraggio nella città di Ferrara¹³⁷. Le analisi effettuate nel periodo 13-20 gennaio 2011 hanno evidenziato che la componente della frazione grossolana del PM nelle frazioni estratte con tampone acetato a pH 4.5 sia stata molto più elevata di molti degli elementi analizzati (As, Bi, Ga, Pb, Ru, S, Sb, Sn e W). Anche le concentrazioni del PM nel periodo sono state relativamente basse e la percentuale di polvere fine è stata pari a circa il 60%, molto inferiore a quella caratteristica del periodo invernale, che generalmente supera l'80%. Osservando i dati di umidità relativa riportati nella figura 2.7, si può notare come in questi giorni nella città aerea di indagine siano stati riscontrati valori costantemente superiori al 90%, sia nel periodo diurno che notturno. Inoltre, negli stessi giorni non sono state rilevate escursioni termiche tra il giorno e la notte. Le condizioni descritte sono tipiche dei periodi di nebbia intensa ed è molto probabile che l'acqua sia stata adsorbita sulle particelle di natura idrofila, aumentandone le dimensioni e quindi alterando il loro comportamento aerodinamico, alla base della distinzione tra PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$. Questa ipotesi è confermata dall'osservazione che tutti gli elementi indicati hanno presentato questa anomalia solo nella frazione estratta, evidentemente più idrofilia della frazione residua, cioè quella ottenuta dopo mineralizzazione acida assistita dalle microonde. Si riporta ad esempio in figura 2.8 il grafico del Pb estratto presenti nelle polveri PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ nei tre siti di monitoraggio della città di Ferrara. Occorre inoltre sottolineare che è possibile che l'accrescimento causato

¹³⁷ M. Mareto, Tesi magistrale di laurea in Chimica Industriale, *Metodologie integrate per la valutazione della qualità dell'aria in un sito industriale*, A. A. 2010-2011, Sapienza Università di Roma, Relatori: S. Canepari, C. Perrino.

dall'elevata umidità relativa potrebbe aver comportato anche l'esclusione di particelle inizialmente emesse con diametri aerodinamici inferiori a $10\ \mu\text{m}$ dal campionamento e che ciò potrebbe giustificare le basse concentrazioni osservate in questo periodo di stabilità. E' evidente che ciò si ripercuote anche sull'inalazione di tale particelle e i conseguenti effetti sulla salute.

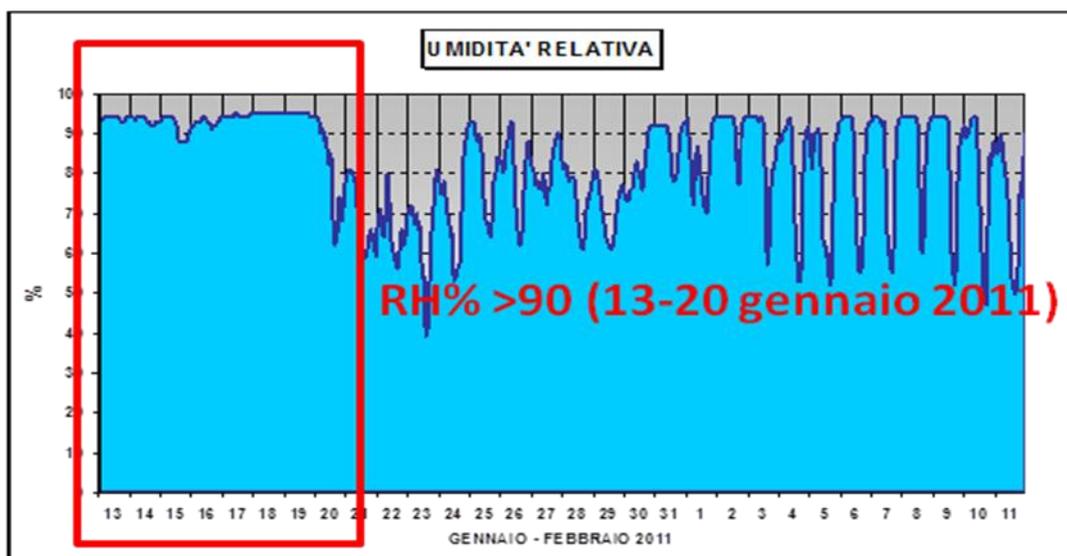


Figura 2.7: Andamento temporale dell'umidità relativa nel periodo gennaio-febbraio nella città di Ferrara.

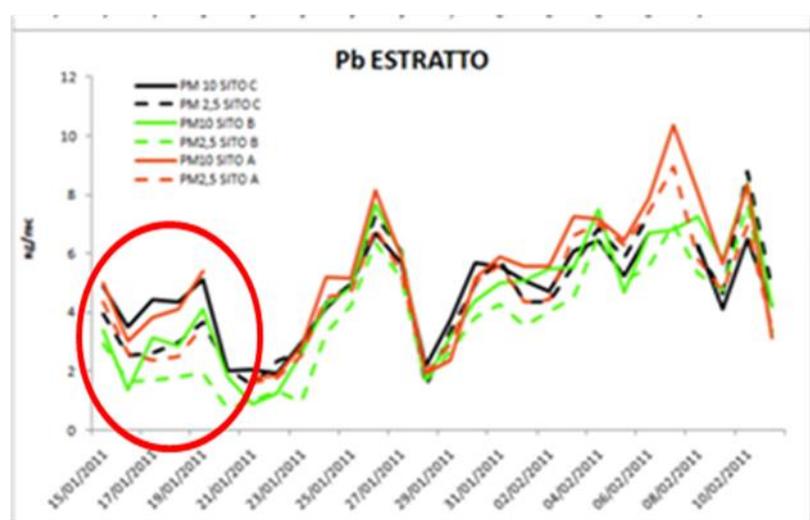


Figura 2.8: Andamento giornaliero del Pb in campioni di PM_{10} e $PM_{2.5}$ su tre siti della città di Ferrara, frazione estratta e residua a confronto.

2.3 Contributo nanoparticellare nel particolato atmosferico

Come anticipato nel paragrafo 1.3.1, negli ultimi anni la classe dimensionale del PM che sta ricevendo una particolare attenzione è quella delle particelle *ultrafine* o nanoparticelle (NP). Le prime evidenze della presenza di particelle di piccolissime dimensioni risalgono ad alcuni decenni fa, infatti nel 1985 sono state scoperte nuove strutture di carbonio, composte da 60 atomi (chiamate fullereni) e nel 1991 sono stati sintetizzati i nanotubi di carbonio (CNT)¹³⁸. Oltre a queste, esistono molte altre classi di NP¹³⁹, come ad esempio le nanoparticelle metalliche (ferro, platino, nichel), magnetiche e polimeriche.

In termini di dimensioni sono comparabili a grandi complessi di proteine ma si differenziano da queste ultime a causa della loro composizione chimica, forma, dimensione, densità, aggregazione, tipo di superficie, e proprietà chimico-fisiche distinte (ad esempio, magnetiche, ottiche e elettrochimiche). Gli elementi contenuti nelle NP sintetiche normalmente sono in una forma non-ionizzata e nel caso dei metalli nobili, spesso si trovano allo stato d'ossidazione zero. E' noto inoltre che le caratteristiche fisiche e chimiche dei materiali di dimensioni nanometriche possono differire sostanzialmente dai rispettivi materiali dalle grandezze macroscopiche¹⁴⁰. Pertanto, si può prevedere un diverso meccanismo di diffusione delle diverse NP (e gli elementi in esse contenute) nelle cellule degli organismi.

Dal punto di vista ambientale, occorre considerare sia il contributo dovuto al rilascio dei nanomateriali sintetici e alla produzione di rifiuti contenenti nanomateriali residui¹⁴¹ da parte delle industrie che si occupano di nanotecnologie, sia il contributo dovuto alla formazione di nanoparticelle non intenzionale in numerosi processi, principalmente di tipo combustivo¹⁴², ad esempio emissioni da traffico e delle centrali elettriche, che producono NP di carbonio, nanotubi e anche una minima quantità di grafene, e gli inceneritori di

¹³⁸A. Keiper, *The nanotechnology revolution*, The New Atlantis, URL: <http://www.thenewatlantis.com/publications/the-nanotechnology-revolution>, (2003).

¹³⁹C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie, *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity*, *Biointerphases*, (2007), 2: MR17-172.

¹⁴⁰R.J. Aitken, K.S. Creely, C.L. Tran, *Nanoparticles: An occupational hygiene review*, Health and Safety Executive, Suffolk, UK (2004).

¹⁴¹G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*, *Urban Waste Management*, (2009), 29:2587–2595.

¹⁴²C. Zordan, M.V. Johnston, *Time-resolved chemical composition of individual nanoparticles in urban air*, *Environmental Science & Technology*, (2008), 42:6631–6636.

rifiuti urbani responsabili dell'emissione di particelle prevalentemente costituite da ossidi di metalli.

Il primo aspetto riguarda principalmente la valutazione dell'esposizione dei lavoratori nel campo nanotecnologico, mentre il secondo ha una valenza ambientale di grande rilievo. Fino ad oggi si è prestata maggiore attenzione all'aspetto occupazionale e, a causa della rapida diffusione di nanoprodotto sul mercato, è stato segnalato un urgente bisogno di nuove ricerche e programmi relativi al campo della nanotossicologia. A tal proposito, recentemente, l'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo (OCSE) ha lanciato un'iniziativa per testare la tossicità potenziale di tali nanomateriali già in uso sulla salute umana e sulla sicurezza ambientale¹⁴³.

2.3.1 Tossicità delle nanoparticelle

La tossicità delle nanoparticelle è stata oggetto di numerosi studi negli ultimi anni, ma il loro meccanismo di azione resta ancora largamente sconosciuto^{144,145}. Alcuni recenti lavori evidenziano il loro assorbimento e accumulo nelle cellule procariote ed eucariote^{146,147}; tuttavia i meccanismi con cui le NP riescono a passare attraverso le pareti delle cellule e delle membrane sono ancora scarsamente compresi¹⁴⁸.

Molti studi riguardano le NP di biossido di titanio e ossido di zinco, che sono state le prime applicazioni industriali delle nanotecnologie e sono usate, ad esempio, per le protezioni solari. Si è riscontrato che esse contribuiscono alla formazione di radicali liberi nelle cellule della pelle producendo danni al DNA^{149,150}, i quali possono portare ad ulteriori

¹⁴³ OECD Database on Research into the Safety of Manufactured Nanomaterials, <http://www.oecd.org>

¹⁴⁴ S.J. Mraz, *Nanowaste: the next big threat?*, Machine Design, (2005), 77:46–53.

¹⁴⁵ G. Oberdorster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, *Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy*, Particle and Fibre Toxicology, (2005), 2:8–43.

¹⁴⁶ W.T. Liu, *Nanoparticles and their biological and environmental applications*, Journal of Bioscience and Bioengineering, (2006), 102:1–7.

¹⁴⁷ K. Kostarelos, L. Lacerda, G. Pastorin, W. Wu, S. Wieckowski, J. Luangsivilay, S. Godefroy, D. Pantarotto, J.P. Briand, S. Muller, M. Prato, A. Bianco, *Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type*, Nature Nanotechnology, (2007), 2:108–113.

¹⁴⁸ E. Navarro, A. Baun, R. Behra, N.B. Hartmann, J. Filser, A-J. Miao, A. Quigg, P.H. Santschi, L. Sigg, *Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants and fungi*, Ecotoxicology, (2008), 17:372–387.

¹⁴⁹ R. Dunford, A. Salinaro, L. Cai, N. Serpone, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Knowland, *Chemical oxidation of DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients*, FEBS Letters, (1997), 418:87–90.

¹⁵⁰ P.J. McHugh, J. Knowland, *Characterization of DNA damage inflicted by free radicals from a mutagenic sunscreen ingredient and its location using an in vitro genetic reversion assay*, Photochemistry and Photobiology, (1997), 66: 276–281.

mutazioni della struttura e delle funzioni delle proteine favorendo lo sviluppo del cancro¹⁵¹. Ulteriori studi indicano che queste nanoparticelle siano in grado di causare danni al cervello dei topi stimolando specie reattive dell'ossigeno danneggiando i neuroni¹⁵² e di esercitare effetti genotossici e citotossici sulle cellule dei pesci^{153,154,155}.

Studi in vitro, inoltre, evidenziano che i fullereni sono in grado di distruggere le cellule del fegato, della pelle e del cervello¹⁵⁶. In generale, si ritiene¹⁵⁷ che anche piccole quantità di NP siano in grado di esplicare una notevole tossicità, a causa dell'elevata superficie specifica, che le rende estremamente reattive a contatto con il sangue e con gli organi su cui si depositano. E' comunque bene notare che qualsiasi comprensione della tossicità dei nanomateriali per essere completa ed esauriente, oltre agli effetti sulle cellule, deve considerare gli effetti sugli organismi superiori.

Per quanto riguarda i meccanismi di azione, una questione importante che non deve essere tralasciata è la valutazione della biocompatibilità delle nanoparticelle.

In particolare Kirchner et al.¹⁵⁸ distinguono tre principali cause di tossicità dei nanomateriali in seguito al contatto con le cellule vive:

(1) tossicità chimica dei materiali di cui sono composte: ad esempio il Cd^{2+} viene rilasciato dalle NP di seleniuro di cadmio. La perdita parziale di ioni è molto probabilmente causata dall'elevato rapporto superficie/volume delle particelle.

(2) dimensioni ridotte: i materiali di dimensioni nanometriche possono aderire alle membrane cellulari ed entrare nelle cellule. L'interazione con le membrane o il deposito all'interno delle cellule possono compromettere le funzioni cellulari, anche quando tali

¹⁵¹ G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*, Urban Waste Management, (2009), 29:2587–2595.

¹⁵² T.C. Long, N. Saleh, R.D. Tilton, G.V. Lowry, B. Veronesi, *Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2) implications for nanoparticle neurotoxicity*, Environmental Science and Technology, (2006), 40, 4346–4352.

¹⁵³ W.F. Vevers, A.N. Jha, *Genotoxic and cytotoxic potential of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on fish cells in vitro*, Ecotoxicology, (2008), 17:411–421.

¹⁵⁴ R.D. Handy, T.B. Henry, T.M., Scown, B.D. Johnston, C.R. Tyler, *Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish – a mechanistic analysis*, Ecotoxicology, (2008), 17:396–410.

¹⁵⁵ A. Baun, N.B. Hartmann, K. Grieger, K.O. Kusk, *Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing*, Ecotoxicology, (2008), 17:387–396.

¹⁵⁶ T.C. Long, J. Tajuba, P. Sama, N. Saleh, C. Swartz, J. Parker, S. Hester, G.V. Lowry, B. Veronesi, *Nanosize titanium dioxide stimulates reactive oxygen species in brain microglia and damages neurons in vitro*, Environmental Health Perspectives, (2007), 115:1631–1637.

¹⁵⁷ N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek, *Cytotoxicity of nanoparticles*, Small, (2008), 4:26–49.

¹⁵⁸ C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A.M. Javier, H.E. Gaub, S. Stolzle, N. Fertig, W.J. Parak, *Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles*, Nano Letters, (2005), 5:331–338.

particelle abbiano una composizione chimica inerte o non si decompongono all'interno della cellula.

(3) forma: ad esempio i nanotubi di carbonio possono facilmente forare le membrana cellulare.

Un esempio classico di tossicità a causa della forma, oltre alla composizione chimica, sono le fibre di amianto^{159,160}, le quali possono essere considerate nanomateriali in base alle definizioni attuali, e che vengono classificate tra le sostanze cancerogene. Occorre evidenziare che recenti studi indicano la somiglianza tra la tossicità di amianto e quella dei nanotubi di carbonio¹⁶¹. Inoltre la pericolosità dei nanomateriali di carbonio dipende anche da loro struttura geometrica, poiché è stato dimostrato che nanotubi di carbonio possano causare necrosi, degenerazione cellulare e l'apoptosi nei macrofagi¹⁶².

E' necessario quindi avere una maggiore attenzione quando si introducono nell'ambiente nano particelle, soprattutto quelle contenenti metalli pesanti poiché, in questo caso, la tossicità verso le cellule risulta fortemente aumentata per l'interazione tra le dimensioni, la forma e la composizione chimica.

E' bene sottolineare che la tossicità delle NP non intenzionali, la cui composizione chimica non è spesso nota, ha ad oggi ricevuto scarsa attenzione e sicuramente costituirà una delle tematiche emergenti nei prossimi anni.

2.3.2 Tecniche di misurazione delle nanoparticelle

La misura delle concentrazioni di NP in aria presenta notevoli difficoltà, soprattutto a causa dell'impossibilità di controllo dei processi di aggregazione ed agglomerazione spontanei cui sono soggette. Nella tabella 2.1 sono riportate le principali strumentazioni¹⁶³

¹⁵⁹ A.D. Maynard, R.J. Aitken, T. Butz, V. Colvin, K. Donaldson, G. Oberdorster, M.A. Philbert, J. Ryan, A. Seaton, V. Stone, S.S. Tinkle, L. Tran, N.J. Walker, D.B. Warheit, *Safe handling of nanotechnology*, Nature, (2006), 444: 267–269.

¹⁶⁰ P. Castellano, R. Ferrante, R. Curini S. Canepari, *An overview of the characterization of occupational exposure to nanoaerosols in workplaces*, Journal of Physics: Conference Series, (2009),170:012009.

¹⁶¹ C.A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W.A.H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. Macnee, K. Donaldson, *Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study*, Nature Nanotechnology, (2008), 3:423–428.

¹⁶² T. Takeuchi, M. Nakajima, K. Morimoto, *A human cell system for detecting asbestos cytogenotoxicity in vitro*, Mutation Research, (1999), 438:63–70.

¹⁶³ M. Hasselov, J. W. Readman, J. F. Ranville, K. Tiede, *Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles*, Ecotoxicology, (2008), 17:344–361.

generalmente impiegate per il monitoraggio delle loro concentrazioni. Come si può notare le varie strumentazioni forniscono risultati in funzione della massa, del numero o dell'area superficiale delle particelle, parametri non facilmente convertibili tra loro rendendo le diverse misure difficili da comparare. Per le misure ambientali, le tecniche più frequenti riguardano la determinazione delle concentrazioni numeriche mediante contatori come il *Differential Mobility Analyzer (DMA)*^{164,165} e lo *Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)*^{166,167}. Tali strumenti sono molto utili quando le particelle sospese in aria non sono aggregate tra loro o con altre particelle più grandi, ad esempio, le NP prodotte dalla combustione del diesel presentano una forte percentuale di aggregazione¹⁶⁸, (fig.2.9), e solo una piccola frazione è in forma isolata.

¹⁶⁴ NORMA ISO/TR 27628/2007. International Standardization Organisation. “*Workplace atmospheres-Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – Inhalation exposure characterization and assessment*”, (2007).

¹⁶⁵ M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, S. Kobayashi, *A nanoparticle sampler incorporating Differential Mobility Analyzers and its application at a road-side near heavy traffic in Kawasaki, Japan*, *Aerosol and Air Quality Research*, (2009), 9: 290-304.

¹⁶⁶ A.A. Lall, W. Rong, L. Madler, S. K. Friedlander, *Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements*, *Aerosol Science*, (2008), 39:403 – 417.

¹⁶⁷ Z. D. Ristovski , E. R. Jayaratne, M. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, *Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses*, *Environmental Science Technology*, (2006), 40:1314-1320.

¹⁶⁸ A. Miller, M. Habjan, K.H. Park, *Real-time estimation of elemental carbon emitted from a diesel engine*, *Environmental Science Technology*, (2007), 41:5783-5788.

	Metric devices	Remarks
Mass	• Size-selective personal sampler	No current devices offer a cut point of 100 nm
	• Size-selective static sampler	Cascade impactors
	• TEOM	Measurements of mass conc. on line
	• SMPS	Data may be interpreted only if particle shape and density are known or assumed
	• ELPI	Data may be interpreted only if particle charge and density are assumed or known
Number	• CPC	Without a NP pre-separator they are not specific to the nanometre size range
	• SMPS	Real time size selective (mobility diameter) detection of number concentration
	• ELPI	Real time size selective (aerodynamic diameter) detection of active surface-area conc.
	• Optical Particle Counter	Insensitive to particles < 100 -300 nm (unsuitable for NP monitoring)
	• Electron Microscopy	Information on size specific aerosol number conc.
Surface area	• SMPS	The mobility diameter of open agglomerates has been shown to correlate well with projected surface area
	• ELPI	Active surface area does not scale directly with geometric surface area above 100 nm
	• SMPS and ELPI used in parallel	Differences in measured aerodynamics and mobility diameters can be used to infer particle fractal dimension
	• Diffusion Changer	Are only specific to NP if used with an appropriate inlet pre-separator
	• Electron Microscopy	TEM analysis provides direct information on the project area of collected particles, which may be related to the geometric area for some particle shapes

Tabella 2.1: Elenco e breve descrizione dei principali strumenti di misura delle particelle e nanoparticelle.¹⁶⁹

¹⁶⁹ Department of Health and Human Services: Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials. 2009. Publication No. 2009-125

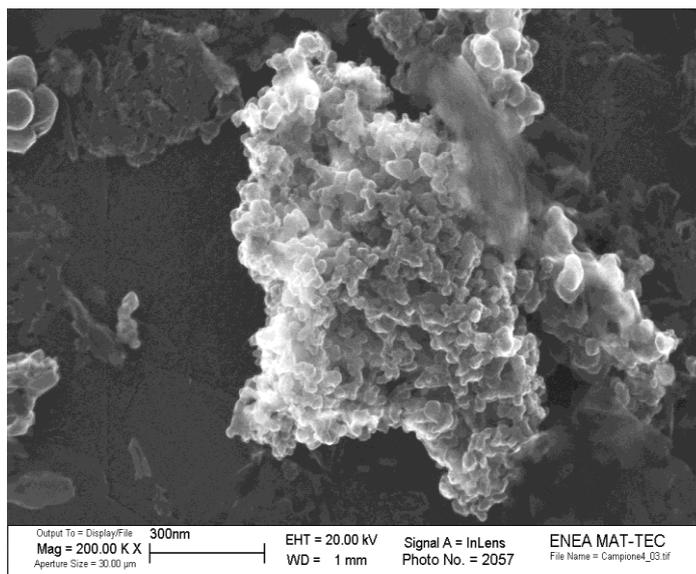


Figura 2.9: Fotografia al SEM di una frazione di PM: NP aggregate tra loro formano un aggregato di dimensioni di qualche ordine di grandezza maggiore rispetto a una singola NP.

Come si può vedere dalla figura 2.9, il numero di particelle aggregate tra loro è estremamente elevato e un normale contatore di NP le rileverà in maniera errata, considerandolo come un'unica particella più grande.

In letteratura diversi studi^{170,171,172}, che prevedono l'utilizzo di questi analizzatori, hanno riguardato le emissioni particellari degli scarichi delle autovetture riportando che i veicoli diesel sono i più inquinanti in fatto di emissioni di nanoparticelle: mediamente un motore diesel emette circa 10^{14} NP per chilometro percorso, contro le 10^{13} di un motore a benzina¹⁷³.

A questi dati allarmanti va aggiunto l'elevato errore per difetto dovuto all'aggregazione delle particelle ultrafini in tempi brevi. Il legame presente tra queste particelle in forma

¹⁷⁰ H. Tobias, D. Beving, P. Ziemann, *Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-dma/thermal desorption particle beam mass spectrometer*, Environmental Science Technology, (2001), 35:2233-2243.

¹⁷¹ M. Grose, H. Musakurai, M. Stolzenburg, C. Morgan, I. Murray, *Chemical and physical properties of ultrafine diesel exhaust particles sampled downstream of a catalytic trap*, Environmental Science Technology, (2006), 40:5502- 5507.

¹⁷² Z. Geraldliu, D. Ford, V. Vasys, T. Johnson, *Influence of engine operating conditions on diesel particulate matter emissions in relation to transient and steady-state conditions*, Environmental Science Technology, (2007), 41:4593-4599.

¹⁷³ E. Lipsky, A. Robinson, *Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke*, Environmental Science Technology, (2006), 40, 155-162.

aggregata è generalmente di tipo Van der Waals o dipolo-dipolo ed è inoltre altamente elevata la possibilità di disaggregarsi nuovamente. Ancora non sono stati effettuati studi sulla forza di legame di questi cluster e quindi non si conoscono i potenziali rischi nel venire a contatto con tali aggregati, i quali potrebbero rimanere tal quali e comportarsi come un'unica particella più grande, oppure potrebbero disgregarsi e interagire con i fluidi organici.

Purtroppo nessuna delle tecniche di misura ad oggi note consente di determinare il contributo alla massa, al numero o alla superficie totale dovuto ai soli aggregati di nanoparticelle, i quali vengono classificati insieme alle altre particelle di dimensioni paragonabili.

Appare quindi evidente che lo studio e la caratterizzazione della frazione nanoparticellare del PM atmosferico necessitano lo sviluppo di nuove metodologie di misura.

Capitolo 3

INDAGINI SUGLI EQUILIBRI SOLIDO-VAPORE PRESENTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

3.1 Scopo dello studio

Da quanto detto nel paragrafo 2.1, la presenza di equilibri solido-vapore rappresenta uno dei principali problemi riscontrati durante lo studio riguardante la caratterizzazione chimica del particolato atmosferico. Del resto comprendere la natura dei meccanismi e delle variabili che influenzano gli equilibri alla base del processo di ripartizione gas/particella è il requisito necessario per poter quantificare in maniera accurata le specie chimiche contenute in ogni singola fase.

L'esistenza di questi equilibri, è nota da diversi decenni ed ha permesso, come ampiamente discusso, lo sviluppo di idonee tecniche di campionamento (paragrafo 2.1.3 e sottoparagrafi) in grado di quantificare la loro influenza sulla misura delle specie che interessano le attività di monitoraggio. Tuttavia, data la complessità di questi equilibri e la grande variabilità delle concentrazioni misurate, ancora ad oggi non si è giunti ad una convincente interpretazione dei processi che si verificano in atmosfera. La recente normativa in tema di qualità dell'aria¹⁷⁴ costituisce un forte stimolo all'approfondimento degli studi in questo settore per i motivi illustrati nel paragrafo 1.6; inoltre è importante implementare la conoscenza della caratterizzazione chimica del PM in modo da poter avere maggiori informazioni sulle sorgenti di emissione e sulla provenienza e lo spostamento delle masse d'aria.

Come ampiamente discusso in precedenza, la presenza di equilibri solido-vapore è strettamente legata agli artefatti di campionamento. Poiché diversi studi degli ultimi 30 anni hanno evidenziato una stretta correlazione tra artefatto e temperatura, lo studio del

¹⁷⁴ Decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa."

comportamento termico del PM rappresenta una possibilità per una migliore comprensione dei meccanismi che si verificano nelle particelle sospese atmosfera. Il presente lavoro di ricerca mira ad un'indagine sulla possibilità di differenziare mediante l'analisi termica i contributi dovuti alle specie inorganiche e organiche presenti nel PM, in base alle loro diverse sorgenti di provenienza e/o ai diversi processi di formazione. L'applicazione, ad oggi scarsamente esplorata in bibliografia, di tecniche termoanalitiche (quali la termogravimetria, TG) costituisce un valido supporto allo studio del PM, in quanto consente di effettuare esperimenti di desorbimento termico in condizioni controllate.

Tramite la termogravimetria si procederà allo studio del comportamento termico delle varie classi di composti costituenti il PM lavorando su materiali di riferimento certificati (NIST 1648 e NIST 1649a), su campioni reali di PM₁₀ e campioni dimensionalmente differenziati. In particolare si tenterà di attribuire le perdite in peso fornite dall'analisi termogravimetrica alle diverse componenti organiche ed inorganiche, mediante l'utilizzo combinato di diverse tecniche analitiche.

In particolare, sarà posta particolare attenzione alla componente inorganica e al suo comportamento termico, per tentare un'interpretazione degli equilibri coinvolti. A questo scopo si intende lavorare sui sali puri singoli o in miscela, per avere delle informazioni preliminari e per studiare eventuali possibili interconversioni tra i sali presenti nel PM durante il processo di riscaldamento.

Occorre sottolineare che lo studio degli equilibri solido-vapore dei sali inorganici nel PM permetterà di verificare l'applicabilità della tecnica impiegata alla determinazione quantitativa dei contributi secondari e naturali delle specie inorganiche (nitrati e cloruri), in quanto non sono note procedure analitiche in grado di differenziare questi diversi contributi, rendendo complessa l'interpretazione dei risultati delle campagne di monitoraggio. La corretta discriminazione tra i singoli contributi, inoltre, è molto importante per la valutazione dei rischi per la salute poiché gli effetti nocivi degli ioni dipendono dallo loro origine.

3.2 Parte sperimentale

3.2.1 Reattivi utilizzati e materiali di supporto

- H₂O ad elevata purezza, prodotta mediante sistema di deionizzazione Elga LabWater Purelab Plus;
- Na₂CO₃ (Merck KGaA);
- NaHCO₃ (Merck KGaA);
- H₂SO₄ 96% RPE (Merck KGaA);
- Acetone (Carlo Erba Reagenti);
- Soluzioni da 1000 ppm (Merck KGaA) per la preparazione degli standard IC;
- “Spectroquant[®] Ammonium-Test” (Merck KGaA);
- NH₃ 30% (Carlo Erba Reagenti);
- HNO₃ 65% (Carlo Erba Reagenti);
- H₃PO₄ 85% (Merck KGaA);
- NaCl (Merck KGaA);
- NaNO₃ (Merck KGaA);
- NH₄Cl (Merck KGaA);
- NH₄NO₃ (Merck KGaA);
- (NH₄)₂SO₄ (Merck KGaA);
- Materiale di riferimento NIST 1648 (Urban Particulate Matter);
- Filtri in Teflon Omnipore, porosità 0,45 µm, diametro 25 mm;
- Filtri per siringa in nylon, porosità 0,45 µm, diametro 25 mm (Teknokroma);

3.2.2 Apparecchiature utilizzate

- Cromatografo 761 Compact IC (Metrhom);
- Spettrometro UV-VIS Cary 50 Scan (Varian);
- Termogravimetria: Termogravimetric Analyzer TGA 7 (Perkin Elmer);
- Bagno a ultrasuoni (Falc Instruments);
- Micropipette GILSON precedentemente tarate per pesata, i cui dati sono riportati in tabella 3.1;
- Bilancia analitica GIBERTINI E505 (sensibilità 0.01 mg).

- Bilancia analitica GIBERTINI EUROPE 60 (sensibilità 0.1 mg);
- Termostato (HAAKE, DC10-K15);
- Analizzatore termo-ottico per EC/OC (Sunset Laboratory);
- Fibra SPME rossa, polydimethylsiloxane 100 μm , (Supelco, Varian);
- Gascromatografo (Agilent Technologies 6850) accoppiato con spettrometro di massa a singolo quadrupolo (Agilent Technologies 5973).

Micropipetta 50 μL	Micropipetta 100 μL	Micropipetta 200 μL	Micropipetta 500 μL	Micropipetta 1000 μL
Media	Media	Media	Media	Media
50.87	99.76	200.8	499.99	1036.7
sd 2.26	sd 1.02	sd 1.06	sd 11.76	sd 56.91
rsd % 4.45	rsd % 1.03	rsd % 0.53	rsd % 2.35	rsd % 5.45

Tabella 3.1: Dati medi in μl e relativa deviazione standard dei prelievi effettuati con le micropipette utilizzate.

3.2.3 Trattamento vetreria e strumenti utilizzati

Tutta la vetreria e gli altri strumenti utilizzati durante la fase analitica sono stati lavati e sciacquati accuratamente, prima con acqua di fonte poi con acqua deionizzata, e successivamente asciugati in stufa alla T di 50°C.

Le provette di polietilene, i filtri in nylon e le siringhe impiegate per la filtrazione delle soluzioni non hanno subito alcun pretrattamento.

3.2.4 Trattamento dei campioni

Tutte le analisi sono state effettuate sul materiale di riferimento certificato NIST 1648 e su sali puri (NaCl, NaNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄), opportunamente trattati come descritto in seguito.

3.2.4.1 Materiale certificato

Le prove eseguite sul materiale certificato (NIST 1648) sono state effettuate pesando una quantità nota di polvere, in genere 2-4 mg, la quale è stata prelevata con una spatola e pesata su bilancia analitica con sensibilità di 0.01 mg, usando come supporto per la pesata un filtro in teflon Omnipore di 25 mm di diametro. Successivamente la polvere è stata trasferita quantitativamente, assieme al filtro, in provette contenenti un volume noto di acqua deionizzata (10 mL) per l'estrazione della frazione idrosolubile oppure in apposite vials di vetro per le prove di desorbimento. Per le prove eseguite con la termogravimetria le pesate del materiale certificato sono state eseguite direttamente sulla termobilancia (sensibilità 0.01 mg), usando come supporto un crogiolo di platino, mentre per le prove effettuate con l'analizzatore EC/OC il NIST (ca. 0.1 mg) è stato pesato usando come supporto una porzione (quadrato di 1cm^2) di un filtro in quarzo, ottenuto mediante l'impiego di una fustella di acciaio.

3.2.4.2 Sali puri

Tutti i sali puri (NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sono stati pestati usando un comune mortaio, in modo da ridurre la granulometria. Inoltre, a causa dell'elevata igroscopicità di alcuni di essi (principalmente dei sali di ammonio), sono stati tenuti all'interno di un essiccatore. In tutte le prove di desorbimento effettuate con i sali puri, una quantità nota (ca. 100mg) è stata pesata usando una bilancia analitica di sensibilità 0.1 mg, trasferita quantitativamente in una vials di vetro e sottoposta al riscaldamento. Per le prove eseguite mediante la termogravimetria il sale, analogamente al NIST, è stato direttamente pesato sulla termobilancia (ca. 8 mg) usando come supporto un crogiolo di platino.

3.2.5 Tipologie di analisi effettuate

Per quanto riguarda i trattamenti termici dei campioni, sono stati utilizzati e comparati diversi sistemi di riscaldamento. Dopo il riscaldamento i campioni sono analizzati mediante cromatografia ionica e spettrofotometria UV.

3.2.5.1 Analisi termogravimetriche

Le prove effettuate con la termogravimetria (TG) sono state condotte sul materiale certificato e sui sali puri, singoli o in miscela; i campioni contenuti all'interno di un crogiolo di platino sono stati posti nella termobilancia e sottoposti al programma termico, aumentando la temperatura di 10°C/min e registrando la perdita in peso. Inoltre, alcune prove sono state effettuate bloccando il riscaldamento ad un noto valore di temperatura e registrando la perdita in peso in funzione del tempo.

Terminata l'analisi TG, il residuo dei campioni è stato recuperato in un volume noto di acqua e la soluzione è stata successivamente sottoposta all'analisi del contenuto ionico.

3.2.5.2 Analisi mediante forno GC

Queste prove sono state effettuate sia sul materiale di riferimento certificato (NIST 1648) che sui sali puri. Il sistema, messo a punto in laboratorio, consiste in un forno per gascromatografia opportunamente modificato per i nostri scopi. Per garantire che il gas di trasporto raggiungesse una temperatura uguale a quella impostata per il forno, è stata collocata in ingresso una serpentina in vetro di circa 3 metri di lunghezza con lo scopo di prolungare il tempo di permanenza del gas alle alte temperature. Per quanto riguarda i materiali di supporto, la porzione di tubo passante all'interno del forno è stata scelta in silicone, per la resistenza del materiale alle alte temperature.

I campioni, precedentemente pesati e posti all'interno di vials di vetro, sono stati inseriti nel forno e scaldati a varie temperature (gli intervalli di temperatura verranno discussi in seguito) per 45 min; il campione è stato, poi, lasciato alla temperatura scelta per il riscaldamento per 30 minuti sotto flusso di gas inerte (Ar); successivamente il residuo è stato recuperato in un volume noto di acqua deionizzata e sottoposto alla determinazione del contenuto ionico. A differenza della termogravimetria, il desorbimento termico avviene in questo caso in condizioni statiche, risultando quindi più facilmente controllabile e fornendo dati di caratterizzazione chimica maggiormente ripetibili, anche se non è possibile ottenere informazioni sulle perdite in peso.

3.2.5.3 Analizzatore termo-ottico per EC/OC

La strumentazione utilizzata (SUNSET Laboratory) è generalmente impiegata per l'analisi routinaria del carbonio organico e del carbonio elementare contenuti in campioni di PM raccolti su filtri di quarzo. Nella sua modalità convenzionale di funzionamento, i campioni vengono riscaldati seguendo un programma termico pre-definito e i processi principali che si verificano durante l'analisi sono descritti brevemente di seguito:

- il campione, posto in un forno in cui è presente un'atmosfera di gas inerte (He), viene riscaldato a quattro temperature diverse per rimuovere tutto il carbonio organico dal filtro. I composti organici completamente vaporizzati passano in un secondo forno in cui avviene la loro ossidazione a CO₂. La CO₂ così formata viene trasportata dal flusso di He in un metanatore, dove viene ridotta a metano e rivelata da un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).
- nel forno in cui è posto il campione la temperatura viene successivamente abbassata fino a 525°C e viene introdotta un'atmosfera al 2% di O₂/He. Segue un ulteriore aumento di temperatura fino a 890°C in cui il carbonio elementare contenuto sul filtro e quello prodotto dalla pirolisi dei composti organici durante la prima fase vengono ossidati a CO₂ e rivelati come descritto sopra.

In questo studio, la rampa termica è stata modificata allo scopo di tentare di riprodurre condizioni analoghe a quelle relative all'analisi termica, in modo da verificare la presenza di materiale organico nella frazione desorbita. Le modalità di utilizzo verranno discusse più dettagliatamente nel paragrafo 3.3.2.1.

3.2.5.4 Analisi mediante SPME/GC-MS

Queste prove sono state effettuate solo su materiale di riferimento certificato (NIST 1648), in collaborazione con l'Università di Camerino. Due aliquote da 4 mg della polvere da analizzare sono state messe in vials da 2 mL. Le vials sono state tenute una a 120°C ed una a 180°C per 30 min, quindi è stata esposta la fibra SPME rossa allo spazio di testa delle vials per 30 min. Sono stati analizzati, inoltre, due bianchi (uno a 120 °C e l'altro a 180°C) usando la stessa procedura con due vials vuote. Dopo l'equilibratura e la successiva esposizione della fibra allo spazio di testa delle vials alla temperatura sopra indicata, la fibra è stata inserita nell'iniettore del GC-MS (la cui temperatura è stata mantenuta al

valore di 250°C). Le sostanze estratte vengono, dunque, desorbite direttamente all'interno del GC-MS, nel quale avviene la loro separazione, ionizzazione e rivelazione. In tabella 3.2, sono riportate le condizioni operative dell'analisi gascromatografica.

Per quanto riguarda lo spettrometro di massa la temperatura della sorgente è stata impostata a 230°C, mentre quella del quadrupolo a 150°C. La scansione è stata fatta nel range di massa 29-800. I composti sono stati identificati per confronto con spettri della libreria NIST 2008.

COLONNA	30m HP-5ms (5% phenyl, 95% methylsiloxane, 0,25 mm ID, 0,25 µm spessore del film)
PROGRAMMA DEL GRADIENTE TERMICO	40°C per 6 min 250°C (10°C/min) per 2 min 325°C (20°C/min) per 5 min.
FLUSSO DEL GAS CARRIER	He, 1,0 mL/min

Tabella 3.2: Parametri strumentali del gascromatografo.

3.2.6 Analisi della frazione ionica idrosolubile

Per quanto riguarda i sali puri, essendo caratterizzati da una elevata solubilità in acqua, le soluzioni da analizzare sono state ottenute semplicemente sciogliendo in un volume noto di acqua deionizzata una quantità nota di sale.

Per il NIST sia prima sia dopo il riscaldamento, data la complessità della sua composizione, l'estrazione della frazione idrosolubile è stata condotta in un volume noto di acqua deionizzata, collocando le provette in un dispositivo rotante realizzato appositamente e immerso nel bagno ad ultrasuoni per un tempo di 20 minuti. Le soluzioni estratte sono state filtrate con filtri in Nylon e suddivise in due aliquote destinate rispettivamente all'analisi della frazione anionica (nitrati, solfati e cloruri) mediante cromatografia a scambio anionico e dello ione ammonio mediante spettroscopia UV.

3.2.6.1 Analisi cromatografica

La determinazione della frazione ionica è stata effettuata mediante cromatografia a scambio anionico con sistema di soppressione a cartuccia e rivelatore a conducibilità

elettrica (761 Compact IC, Metrhom). Nella tabella 3.3 sono riportate le condizioni operative con le quali sono state effettuate le analisi ed il tipo di colonna utilizzata.

COLONNA	Metrosep A Supp 4
PRECOLONNA	Metrosep A Supp 4/5 Guard
SOPPRESSORE	Cartuccia scambiatore anionico. Rigenerato con H_2SO_4 $5,6 \cdot 10^{-2}$ M
SOL. ELUENTE	Na_2CO_3 2,4 mM / NaHCO_3 2,0 mM (5% acetone)
FLUSSO	1,2 mL/min

Tabella 3.3: Parametri strumentali del cromatografo ionico.

In queste condizioni si ottiene una separazione quantitativa degli anioni di interesse in circa 10 minuti ($t_r \text{Cl}^- = 3,80$ min, $t_r \text{NO}_3^- = 5,90$ min e $t_r \text{SO}_4^{2-} = 9,60$ min): in figura 3.1 e 3.2, a titolo di esempio, sono riportati i cromatogrammi relativi ad una soluzione contenente anioni standard alla concentrazione di 1 mg/L e alla soluzione estratta da un campione di NIST.

Per la taratura strumentale, poiché l'intervallo di linearità del metodo è piuttosto ristretto, sono stati identificati tre intervalli di concentrazione per ciascun analita, all'interno dei quali la risposta può essere considerata lineare (test di ANOVA). Nella tabella 3.4 sono riportati gli intervalli di taratura considerati ed i parametri di regressione delle rette di taratura.

Prima di ogni set di analisi, la taratura è stata controllata mediante iniezione di tre campioni standard nei diversi intervalli di taratura.

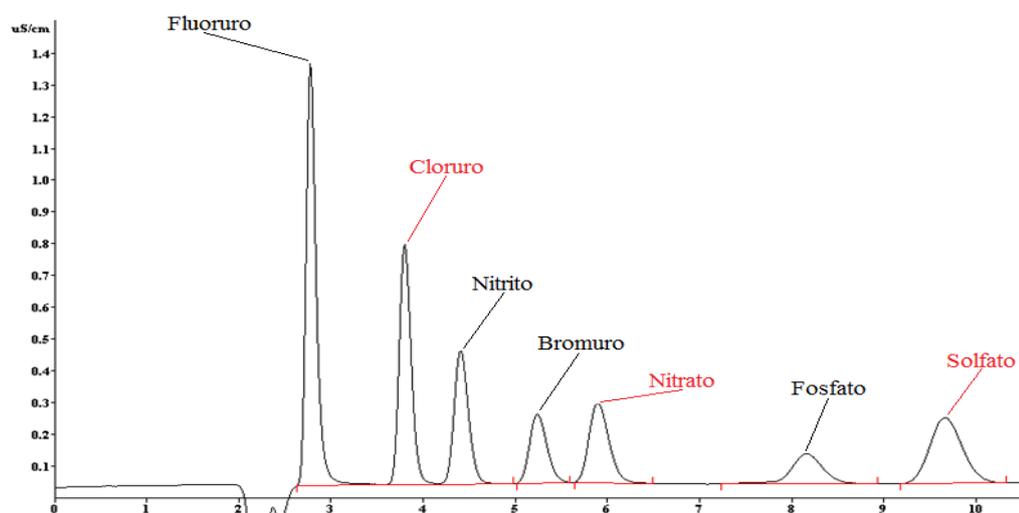


Figura 3.1: Esempio di cromatogramma di una soluzione standard di sette anioni, con indicati in rosso i picchi di interesse.

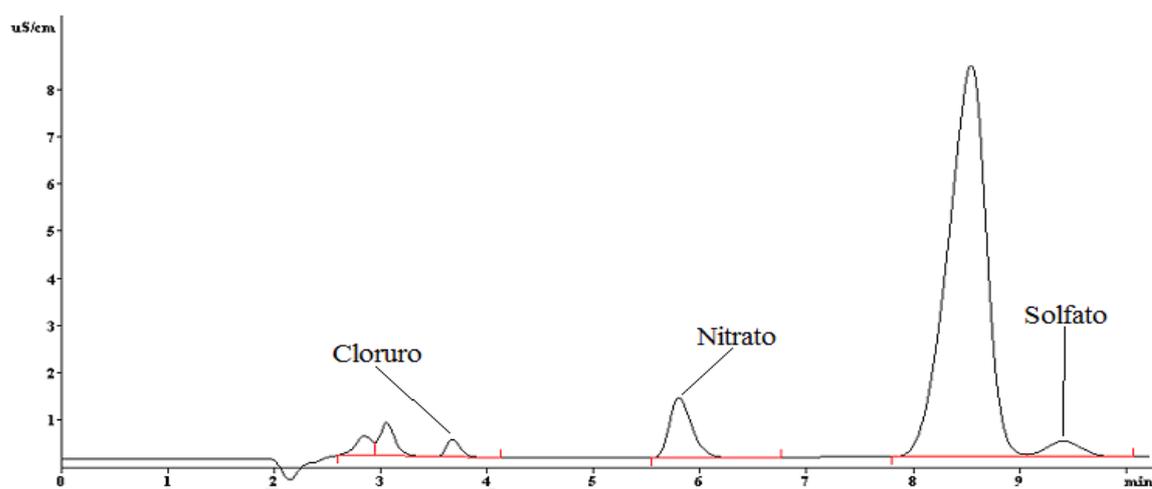


Figura 3.2: Esempio di cromatogramma di una soluzione ottenuta dopo estrazione in acqua di un campione di NIST 1648, con indicati i picchi di interesse.

I campioni contenenti concentrazioni superiori al valore massimo degli intervalli di taratura sono stati diluiti opportunamente in modo da rientrare nei valori idonei.

	CONC. (mg/L)	R ²	COEFF. ANGOLARE	INTERCETTA	LOD	LOQ
Cl ⁻	0,1 - 1	0,9997	$8,33 \cdot 10^0 \pm 6,69 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2} \pm 4,33 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$
	1-10	0,9999	$9,24 \cdot 10^0 \pm 1,44 \cdot 10^{-2}$	$-9,73 \cdot 10^{-1} \pm 9,36 \cdot 10^{-2}$		
	10-50	0,9993	$1,20 \cdot 10^1 \pm 1,53 \cdot 10^{-1}$	$-3,25 \cdot 10^1 \pm 4,85 \cdot 10^0$		
NO ₃ ⁻	0,1 - 1	0,9989	$4,29 \cdot 10^0 \pm 6,92 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-3} \pm 4,49 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-1}$	$7,43 \cdot 10^{-1}$
	1-10	1,0000	$4,79 \cdot 10^0 \pm 2,49 \cdot 10^{-3}$	$-5,25 \cdot 10^{-1} \pm 1,61 \cdot 10^{-2}$		
	10-50	0,9992	$5,63 \cdot 10^0 \pm 7,84 \cdot 10^{-2}$	$-1,08 \cdot 10^1 \pm 2,48 \cdot 10^0$		
SO ₄ ²⁻	0,1 - 1	0,9979	$5,91 \cdot 10^0 \pm 1,33 \cdot 10^{-1}$	$-3,84 \cdot 10^{-2} \pm 8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{-1}$
	1-10	0,9998	$6,24 \cdot 10^0 \pm 4,12 \cdot 10^{-2}$	$-5,60 \cdot 10^{-1} \pm 2,67 \cdot 10^{-1}$		
	10-50	0,9997	$6,84 \cdot 10^0 \pm 7,18 \cdot 10^{-2}$	$-7,63 \cdot 10^0 \pm 2,27 \cdot 10^0$		

Tabella 3.4: Intervalli di taratura e parametri di regressione relativi ai tre anioni di interesse.

3.2.6.2 Determinazione del contenuto in ammonio

La valutazione del contenuto in ammonio è stata eseguita spettrofotometricamente impiegando lo “Spectroquant Ammonium-Test” (Merck KGaA), indicato per l’analisi di soluzioni acquose con un contenuto in ammonio compreso tra 0,05 mg/L e 3,86 mg/L. Per la lettura delle soluzioni è stato utilizzato lo spettrofotometro UV/VIS “Varian Cary 50 Scan”, impostato alla lunghezza d’onda di 690 nm e cammino ottico di 10 mm.

Dopo l’opportuna diluizione e filtrazione delle soluzioni, il test prevede l’utilizzo di tre diversi reattivi derivatizzanti: in condizioni di pH compreso tra 4 e 13 si ha la trasformazione dell’ammoniaca in monocloroammina, la quale forma con il timolo un derivato blu di indofenolo.

Per le soluzioni dei sali puri e quelle estratte da campioni di NIST la taratura dello spettrofotometro è stata effettuata preparando le soluzioni standard in acqua deionizzata, mentre per l’analisi del contenuto di ammonio nelle soluzioni di raccolta del sistema dei

tubi di generazione le soluzioni standard sono state preparate in acido fosforico allo 0,1%, in modo da compensare l'effetto matrice.

Si riportano in tabella 3.5 gli intervalli di taratura scelti e i limiti di rivelabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ), calcolati con il metodo IUPAC come:

- $LOD = s_b + 3\sigma_b$;
- $LOQ = s_b + 10\sigma_b$.

	CONC. (mg/L)	R ²	COEFF. ANGOLARE	INTERCETTA	LOD	LOQ
ACQUA	0,06 -1	0,9994	$7,29 \cdot 10^{-1} \pm 6,16 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3} \pm 3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$
AC. FOSF. 0,1%	0,06 -1,5	0,9999	$6,0010^{-4} \pm 9,84 \cdot 10^{-4}$	$-4,50 \cdot 10^{-3} \pm 5,07 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$

Tabella 3.5: Intervalli di taratura e parametri di regressione per la determinazione dell'ammonio nelle due diverse matrici.

3.3 Risultati e discussione

La prima fase del lavoro ha riguardato l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali. In particolare è stato necessario valutare, mediante confronti incrociati, le condizioni di desorbimento termico in modo da rendere robuste le informazioni analitiche riguardanti la determinazione quantitativa delle specie che si desorbono dal PM.

La termogravimetria (TG) potrebbe essere una tecnica di indagine analitica particolarmente vantaggiosa per lo studio del particolato atmosferico, in quanto opera su quantità molto ridotte di campione, compatibili con quelle ottenute in campionamenti a media risoluzione temporale (24 h) e non richiede pretrattamenti. Ad oggi, le potenzialità di questa tecnica analitica come supporto a studi sulla qualità dell'aria sono del tutto inesplorate.

In figura 3.4 è riportato il tracciato termogravimetrico di un campione di NIST 1648 ottenuto da 25°C a 800°C. Per studiare il desorbimento termico si è scelto di lavorare in atmosfera inerte, in modo da evitare la presenza di fenomeni di degradazione ossidativi. La curva in derivata prima evidenzia la presenza di due perdite in peso piuttosto nette alle

temperature di circa 100°C e 140°C ed una perdita in peso abbastanza estesa e complessa nell'intervallo di temperatura compreso tra 180°C e 400°C. Al crescere della temperatura si osserva, inoltre, un aumento progressivo della percentuale di perdita in peso totale, all'interno del quale non è possibile identificare processi distinti, probabilmente attribuibile al verificarsi di fenomeni di pirolisi. Alla temperatura massima di 800 °C la perdita in peso è pari a ca. il 30% della quantità pesata inizialmente.

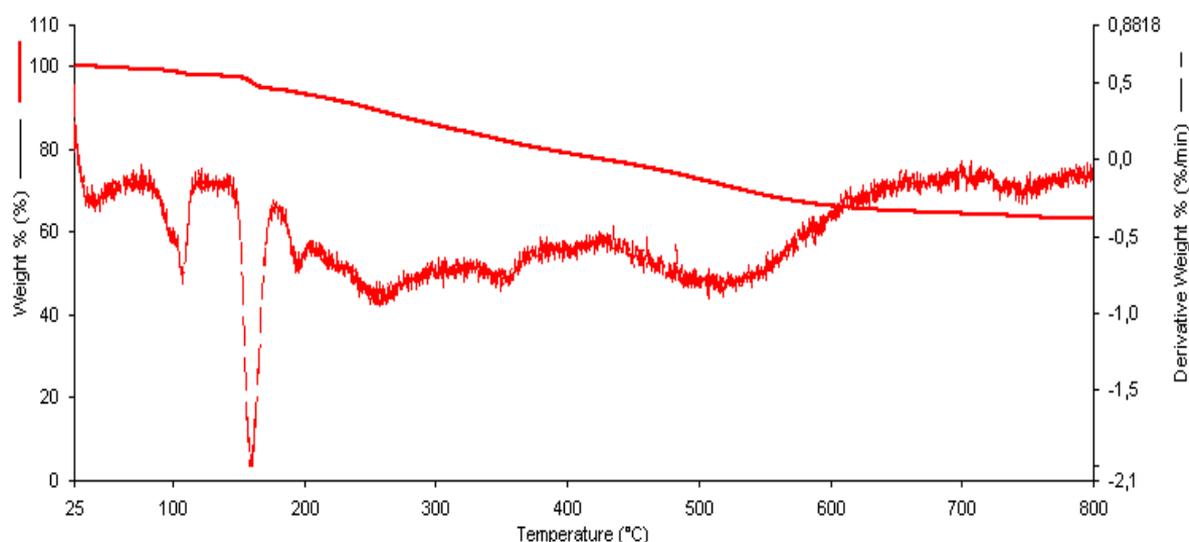


Figura. 3.4: Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata prima (DTG) di un campione di NIST 1648 da 4,02 mg. Scansione da 25°C a 800°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

Nella figura 3.5 è riportato il confronto dell'analisi termogravimetrica sui due materiali di riferimento certificati attualmente disponibili (NIST1648 e NIST 649a), entrambi costituiti da polvere urbana. Anche se si possono evidenziare leggere differenze, i due tracciati presentano molte analogie, soprattutto per quanto riguarda la forma e quindi il tipo di perdite in peso.

Per tentare di assegnare le transizioni osservate nella TG alle varie classi di composti presenti nel PM, come già accennato nel paragrafo 3.1, si è pensato di confrontare i risultati ottenuti con la termogravimetria con quelli ottenuti impiegando diverse metodologie analitiche rivolte all'individuazione di specie organiche ed inorganiche.

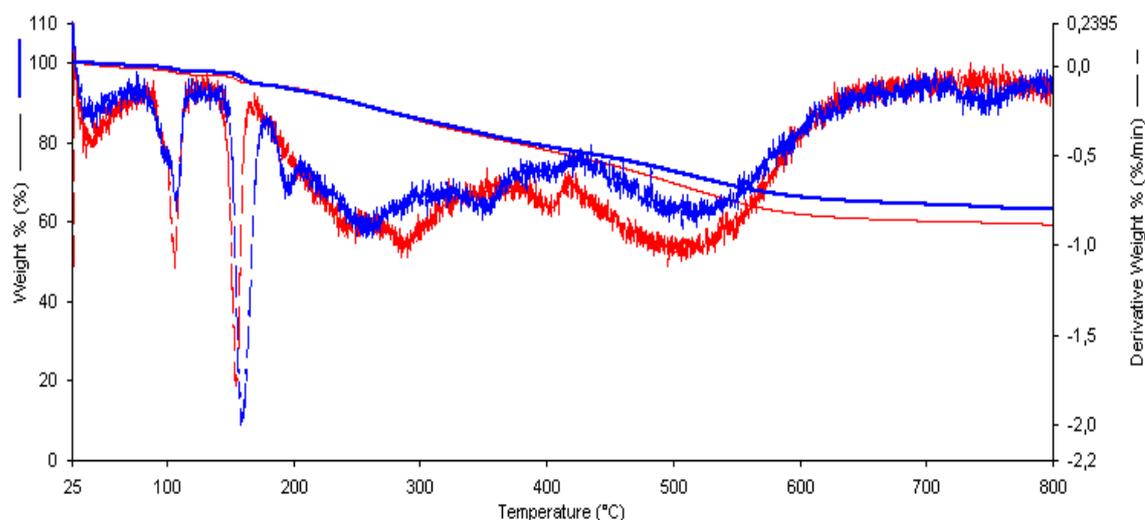


Figura 3.5: Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata prima (DTG) di un campione di NIST 1648 (in blu) e di un campione di NIST 1649a (in rosso), entrambi di ca. 4 mg. Scansione da 25°C a 800°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

3.3.1 Specie inorganiche

Come già più volte accennato in precedenza, lo studio delle componenti volatili del PM riveste un notevole interesse sia per migliorare la qualità dei dati di monitoraggio in atmosfera, sia per la comprensione dei complessi equilibri di formazione e ripartizione solido-vapore a cui queste specie sono soggette in atmosfera.

Inizialmente si è tentata la descrizione per via analitica del processo di desorbimento delle singole specie inorganiche di interesse (HCl, HNO₃, NH₃), interrompendo il riscaldamento nella termobilancia a diversi valori di temperatura, per poi recuperare il residuo ed analizzarne il contenuto ionico (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼ e NH₄⁺). Come mostrato nella figura 3.6, le temperature alle quali è stato interrotto il riscaldamento sono state fissate in modo da verificare il possibile contributo degli ioni inorganici studiati a ciascuna delle perdite osservate nel termogramma. Non sono state effettuate prove al di sopra di 370°C poiché a queste temperature iniziano equilibri di decomposizione pirolitica che sono al di fuori dell'interesse di questo studio. Come si può notare, si ha una ripetibilità analitica buona, tanto che le due curve risultano praticamente sovrapposte in tutto l'intervallo di temperature.

L'indagine ha quindi riguardato le prime due perdite in peso a ca. 100 °C e 140°C e la successiva perdita complessa nell'intervallo 180-370°C, che è stata suddivisa in quattro diversi intervalli di temperatura.

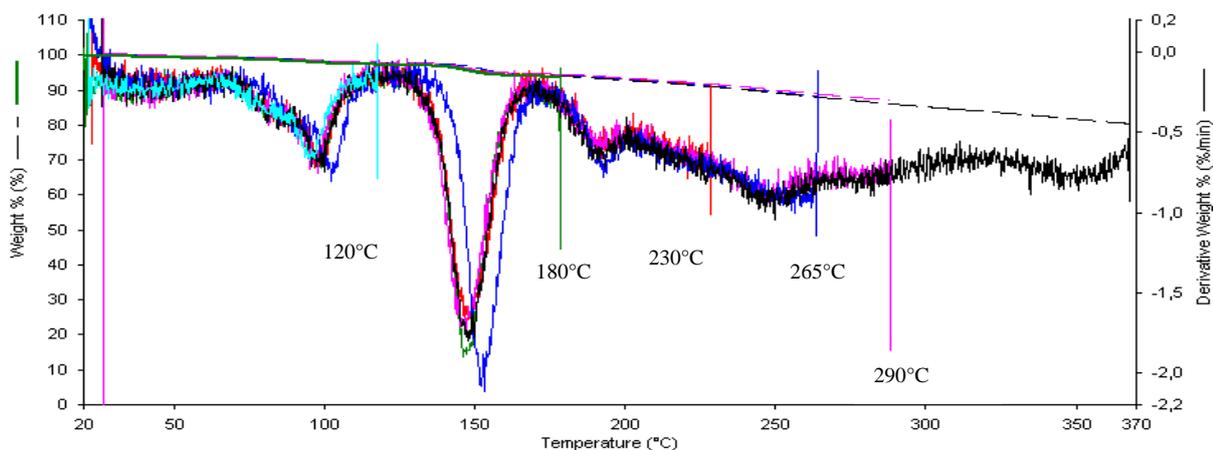


Figura 3.6 : Curve termogravimetriche (TG) e relative curve in derivata prima (DTG) di campioni di NIST1648(ca.4 mg). Scansioni: 25°C-120°C, 25°C-180°C, 25°C-230°C, 25°C-265°C, 25°C-290°C,25°C-370°C. Velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

Nella figura 3.7 sono riportate le percentuali residue di ciascuno ione, calcolate rispetto alle concentrazioni iniziali misurate nel NIST 1648 prima del riscaldamento, ottenute da tre prove replicate.

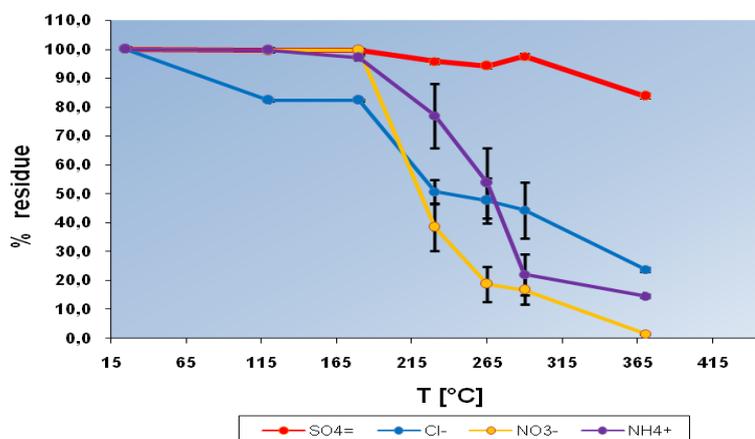


Figura 3.7: Percentuali residue degli ioni inorganici ottenute dall'analisi chimica dei residui di NIST 1648 dopo riscaldamento con TG alle diverse temperature. Per ogni prova sono state effettuate tre repliche. Temperature di riscaldamento: 25°C- 120°C- 180°C- 230°C- 265°C-290°C-370°C.

Si può innanzi tutto notare che fino a 180 °C nessuno degli ioni considerati mostra un desorbimento termico apprezzabile, tranne lo ione cloruro che presenta un leggero

desorbimento alla temperatura di 120°C. Lo ione solfato non desorbe fino alla temperatura di 290 °C, evidenziando una piccola perdita, pari a ca. il 17%, a 370°C, probabilmente attribuibile a fenomeni di decomposizione. Invece, tutti gli altri ioni (Cl^- , NO_3^- e NH_4^+) presentano percentuali residue molto basse a temperature elevate, indicando la presenza di fenomeni acido-base nella matrice e un desorbimento termico quasi quantitativo delle specie volatili HCl , NH_3 e HNO_3 . Osservando più attentamente, si nota che il desorbimento di HCl avviene per primo, con un andamento di difficile interpretazione, che può essere suddiviso in tre tratti: il primo tratto, fino a ca. 120°C, indica una perdita iniziale piccola (ca. 18%) già a basse temperature; nel secondo tratto, fino alla temperatura di 180°C, non si osservano ulteriori perdite, che diventano invece consistenti nel terzo tratto, nel quale si ha un'iniziale salto delle percentuali residue, seguito da un desorbimento più lento fino ad arrivare a ca. il 76% a 370°C, che è la temperatura massima esplorata con l'analisi termogravimetrica. L'andamento delle percentuali residue in funzione della temperatura di riscaldamento per lo ione NO_3^- , indica un desorbimento di HNO_3 praticamente quantitativo, mostrando una pendenza abbastanza elevata fino a 230°C, temperatura alla quale si perde già ca. il 60% della quantità presente inizialmente. Il processo, dunque, continua con una pendenza minore fino al desorbimento completo (ca. 99%). La curva relativa allo ione NH_4^+ rappresenta un andamento più complesso e diverso rispetto agli altri ioni: il desorbimento di NH_3 comincia dopo i 180°C come per lo ione NO_3^- , ma avviene in un più ampio intervallo termico, con una curva a pendenza variabile nell'intervallo considerato. Inoltre, il processo di desorbimento di NH_3 è più lento rispetto a quello di HCl e HNO_3 e, alla temperatura finale di 370°C, la quantità di ammoniaca desorbita è pari a ca l'85% di quella iniziale. Questi risultati, al di là della difficile interpretazione dei comportamenti termici osservati, dimostrano come i processi di desorbimento delle specie inorganiche non avvengano in modo simultaneo, ma con meccanismi che coinvolgono reazioni acido-base e possibili fenomeni di adsorbimento e di interconversione tra le specie presenti.

Dalla figura, si può notare, inoltre, una bassa ripetibilità analitica per tutti gli ioni, ad eccezione del solfato, almeno nell'intervallo di temperature tra 180°C e 290°C, che sembra essere l'intervallo caratteristico del desorbimento delle specie inorganiche. Questo può essere spiegato considerando che al momento dell'interruzione del riscaldamento della termobilancia, i processi già avviati, possono continuare in maniera non controllata prima che venga effettuata l'analisi chimica, portando ad una scarsa ripetibilità analitica e a

risultati di difficile interpretazione, poiché dipendenti da fattori sia termodinamici sia cinetici. Per poter confrontare i risultati ottenuti è stato dunque necessario individuare le condizioni sperimentali di riscaldamento mediante TG, rappresentative del raggiungimento della fine del processo di perdita e adatte ad ottenere una sufficiente ripetibilità analitica. Sono, quindi, state effettuate alcune prove termogravimetriche nelle quali il riscaldamento è stato interrotto alla temperatura desiderata, registrando la perdita in peso e calcolando le concentrazioni delle specie di interesse in funzione del tempo di permanenza a ciascuna temperatura.

In figura 3.8 è sono riportati i tracciati termogravimetrici del NIST scaldato fino a 120°C e 180°C e successivamente lasciato a tali valori di temperatura per 45 minuti (tempo di attesa). I tracciati TG indicano come il raggiungimento di condizioni stabili richieda tempi piuttosto lunghi. Come già discusso in precedenza, si osserva che una prima perdita in peso netta, se pur piccola (ca. 2,5%), si verifica intorno ai 100°C, mentre la seconda che è visibilmente maggiore (ca. 4%) viene registrata tra i 120°C e i 180°C.

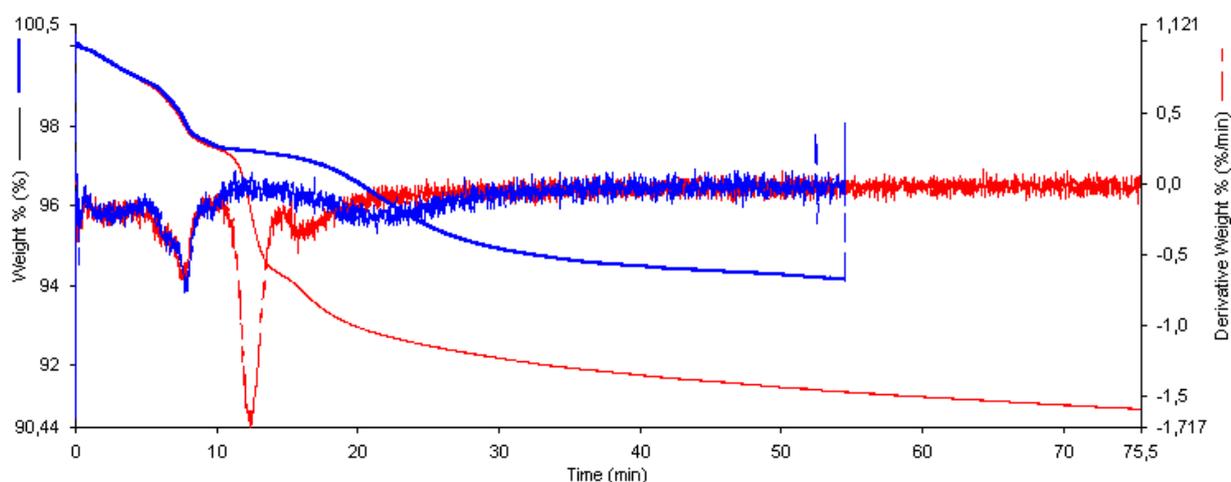


Figura 3.8: Curve termogravimetriche (TG) e relative curve in derivata prima (DTG) di due campioni di NIST1648 di ca. 4 mg, scansione 25°C-120°C (in blu) e 25°C-180°C (in rosso), velocità 10°C/min, flusso azoto, hold (tempo di attesa) per 45 min.

In entrambi i casi, nel momento in cui viene interrotta la scansione della temperatura, si registra una perdita in peso nel tempo, che è minore nel caso del campione scaldato a 120°C (in blu) mentre nel caso di quello scaldato a 180°C (in rosso) è pari a ca. il 4%. A questo punto, per verificare se le perdite in peso osservate durante il tempo di attesa siano attribuibili alle specie inorganiche di interesse, sono state effettuate diverse prove

termogravimetriche di campioni di NIST 1648, scaldati a 120°C e 180°C, mantenendo il riscaldamento a tali temperature per tempi diversi e successivamente estratti in acqua e analizzati. In figura 3.9 a) e b) sono riportati i grafici con i valori delle percentuali residue degli ioni in funzione del tempo di attesa.

I risultati ottenuti dall'analisi chimica dimostrano che, fermando il riscaldamento a 120°C, non si hanno variazioni nelle quantità residue di ioni inorganici per nessuno dei tempi di attesa considerati, quindi la perdita in peso nel tempo osservata nel tracciato TG non è in alcun modo attribuibile alle specie inorganiche di interesse.

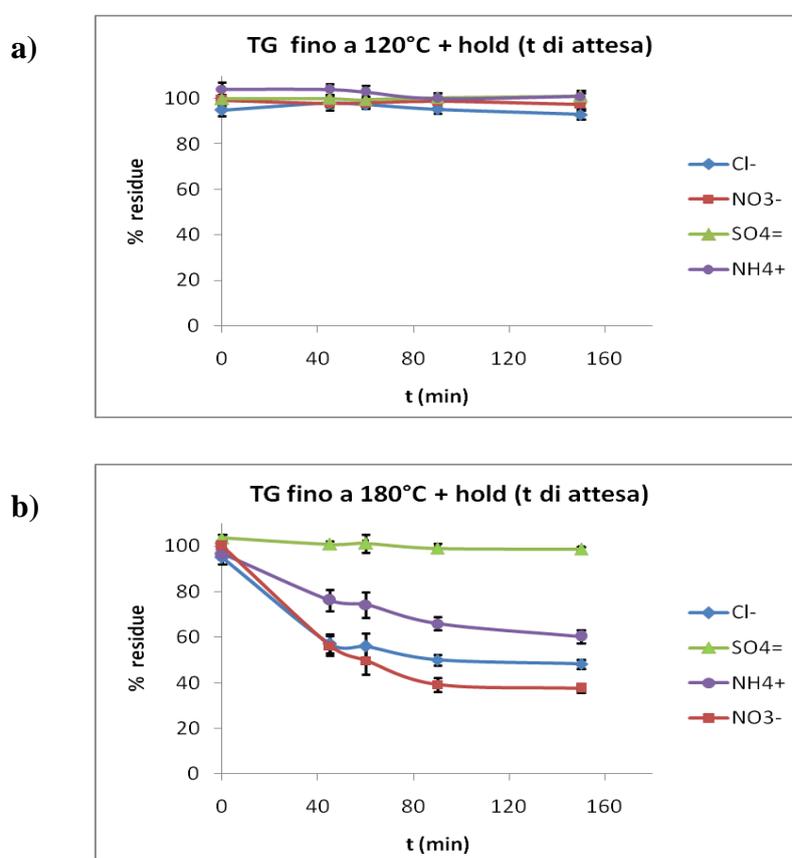


Figura 3.9: **a)** Percentuali residue degli ioni ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NIST 1648 (peso ca. 4 mg) scaldati fino a 120°C mediante TG in funzione di diversi tempi di attesa. **b)** Percentuali delle residue degli ioni ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NIST 1648 (peso ca. 4 mg) scaldati fino a 180°C mediante TG in funzione di diversi tempi di attesa. Tempi di attesa: 0 min- 45min- 60 min -90min- 150min. Ciascuna prova è stata replicata quattro volte.

Invece, nel caso in cui il riscaldamento viene interrotto a 180°C si ha una variazione significativa delle quantità residue in funzione del tempo. Più in particolare, il solfato non

mostra variazioni apprezzabili, mentre il processo di desorbimento di HCl, HNO₃ e NH₃ dipende chiaramente dal tempo, secondo una cinetica che appare diversa per ciascuna specie: per lo ione cloruro e lo ione ammonio l'andamento nel tempo delle curve di figura 3.9 è simile, anche se per il primo si osserva una cinetica di desorbimento più veloce (pendenza iniziale delle curve) e una percentuale residua al tempo di attesa massimo minore rispetto a quella dello ione ammonio. Lo ione nitrato ha una pendenza iniziale simile a quella dello ione cloruro, ma le percentuali residue al tempo di attesa massimo di 150 minuti sono minori rispetto a quelle di Cl⁻ e NH₄⁺ (ca. il 37% della quantità iniziale, contro rispettivamente il 48 % e il 60 % di cloruro ed ammonio). In ogni caso, in figura 3.9 (b) si vede che tra 90 e 150 minuti si raggiunge un "plateau" in cui le percentuali residue rimangono costanti al variare del tempo, indice dell'avvenuto raggiungimento dell'equilibrio solido-vapore. Ciò suggerisce di lavorare in queste condizioni e, quindi, di aspettare un tempo ca. uguale a 100 minuti prima di effettuare l'analisi chimica dei campioni riscaldati termogravimetricamente. Questo richiederebbe, però, tempi di analisi e di occupazione della bilancia termica troppo lunghi. Si è quindi tentato di ottimizzare sistemi che richiedono procedure analitiche più rapide al fine di ottenere gli stessi risultati.

3.3.1.1 Desorbimento termico mediante forno GC

Il desorbimento termico dei campioni di NIST 1648 è stato, quindi, studiato utilizzando un forno gas-cromatografico, opportunamente modificato e precedentemente descritto nella parte sperimentale (paragrafo 3.2.5.2), per effettuare le prove di riscaldamento. Questo sistema consente il riscaldamento del campione secondo rampe termiche pre-impostate, con la possibilità di porre il campione sotto flusso di gas inerte (argon). La configurazione strumentale è stata studiata in modo da riprodurre nel miglior modo possibile le condizioni presenti durante la corsa termogravimetrica. Il campione è stato quindi posto in una vial aperta ed il flusso del gas è stato regolato in modo da permettere sia il mantenimento dell'intera camera in condizioni di atmosfera inerte che l'allontanamento in continuo delle specie desorbite, senza però provocare una eccessiva turbolenza, che causerebbe il risollevarsi e la perdita della polvere dalla vial. Per garantire il mantenimento delle temperature impostate anche in condizioni di flusso, è stato necessario equilibrare la temperatura del gas in ingresso mediante una serpentina in pyrex opportunamente dimensionata. Sono quindi state studiate le condizioni operative (tempi e flussi), in modo da ottenere ad ogni data temperatura il raggiungimento di quantità desorbite stabili e la

massima ripetibilità analitica. L'ottimizzazione ha riguardato i tempi di riscaldamento ed il tempo di erogazione del flusso di argon e le prove sono state effettuate tutte a 180°C, temperatura che, come precedentemente evidenziato, risulta particolarmente critica, in quanto sembra corrispondere ad una posizione di equilibrio solido-vapore per tutte le specie volatili. Inizialmente si è pensato di lavorare tenendo costante il tempo di erogazione del flusso di Ar (15 min) al variare del tempo di permanenza alla temperatura impostata nell'intervallo da 15 a 120 min. La ripetibilità analitica ottenuta da tre prove replicate è sempre risultata uguale o inferiore al 10%. Si è osservata una iniziale diminuzione nel tempo delle percentuali residue degli ioni di interesse, con il raggiungimento di valori costanti per tempi superiori a 45 min. Ulteriori prove di ottimizzazione hanno riguardato la scelta del tempo di erogazione del flusso di Ar dopo aver mantenuto il campione alla temperatura desiderata per 45 min. Queste prove hanno mostrato che le percentuali residue degli ioni raggiungono valori costanti per tempi di erogazione superiori a 30 min. Quindi, i risultati indicano che, operando con tempi di permanenza alla temperatura impostata pari a 45 min e tempi di erogazione del flusso di gas inerte pari a 30 min, vengono raggiunte le condizioni ottimali finalizzate ad ottenere concentrazioni desorbite stabili. Tutte le prove successive sono, dunque, state effettuate in queste condizioni.

In figura 3.10 sono riportati i valori delle percentuali residue degli ioni inorganici di interesse ottenuti dall'analisi del materiale certificato NIST1648 in funzione delle diverse temperature. Si nota come in questo caso la ripetibilità nell'intervallo di temperature tra 180°C e 290°C migliori notevolmente rispetto a quella ottenuta lavorando con la termogravimetria. In ogni caso si ottengono le stesse informazioni qualitative ottenute dall'analisi termogravimetrica del NIST 1648, anche se il desorbimento delle specie di interesse, lavorando con un forno GC, comincia ad essere apprezzabile già a partire dalla temperatura di 120°C. Si ha, quindi, uno spostamento sull'asse delle temperature di ca. 60°C, che come già discusso, può essere imputato al fatto che con la termobilancia non si raggiungono condizioni di desorbimento stabili. Questa considerazione è confermata dal confronto tra i risultati riportati nella figura 3.10 con quelli relativi alle analisi del residuo ottenuto nella termobilancia a 180°C dopo un tempo di attesa superiore o uguale a 90 min (figura 3.9 (b)). Tale confronto indica chiaramente come le condizioni di desorbimento ottenute nelle prove mediante il forno GC siano da considerarsi pienamente rappresentative

di quelle presenti nella termobilancia, purchè riferite al tempo in cui viene raggiunto il “plateau”.

Occorre evidenziare che il raggiungimento di condizioni di stabilità rappresenta un limite dell'applicazione di metodiche di analisi chimica al residuo di desorbimento termico, finalizzata alla comprensione ed interpretazione del termogramma, poiché non è possibile riprodurre le condizioni dinamiche tipiche del riscaldamento durante l'analisi termica. Tuttavia, i risultati finora discussi mostrano chiaramente che le perdite in peso registrate nel termogramma a temperature inferiori a 180 °C non possono in alcun modo essere riferite a ioni inorganici, poiché a questa temperatura le specie inorganiche vengono parzialmente desorbite solo dopo un tempo di attesa maggiore o uguale a 90 minuti (vedi figura 3.9 (b)). Lo studio del desorbimento in condizioni stabili può però consentire di ottenere interessanti informazioni sugli equilibri solido-vapore che coinvolgono gli ioni inorganici presenti nel PM.

Dalla figura 3.10 si può, inoltre, notare come lo ione $\text{SO}_4^{=}$ non desorba fino alla temperatura di 300 °C (valore oltre il quale non è possibile impiegare il sistema), mentre tutte le altre specie (HCl , HNO_3 e NH_3) vengono desorbite in modo praticamente quantitativo. Osservando più attentamente, si vede che il desorbimento di HNO_3 avviene a temperature inferiori a quelle relative a HCl e NH_3 e la curva delle percentuali residue di NO_3^- in funzione della temperatura è caratterizzata da una pendenza costante, con percentuali di desorbimento superiori al 95% già alla temperatura di 230°C. La curva relativa allo ione ammonio mostra una pendenza diversa: il primo tratto (fino a ca. 180°C) è parallelo a quello dello ione nitrato, anche se lo ione ammonio presenta in questo intervallo percentuali residue maggiori di ca. il 10% rispetto a quelle del nitrato; nel secondo tratto la pendenza è minore e la percentuale di desorbimento a 230°C è pari a ca. il 70%, mentre raggiunge valori maggiori del 95% solo alla temperatura di 300°C.

Il cloruro presenta un primo tratto coincidente con il nitrato (fino a 150°C), seguito da una perdita non lineare, con pendenza lentamente decrescente, e anche alla temperatura di 300 °C mostra un residuo pari al 13%.

Per quanto riguarda lo ione ammonio, occorre notare che esso è presente in tre diverse specie inorganiche secondarie (NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); i dati ottenuti sembrano quindi indicare che le temperature coinvolte nei processi di desorbimento siano diverse a seconda del tipo di sale.

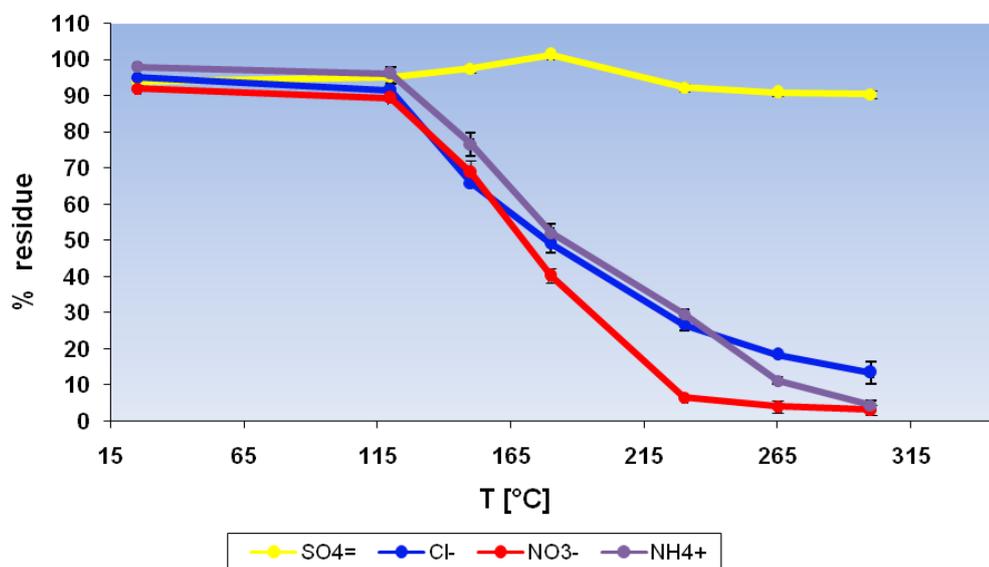


Figura 3.10: Percentuali residue degli ioni inorganici ottenute dall'analisi chimica dei residui di NIST 1648 (peso ca. 4 mg) alle diverse temperature dopo riscaldamento con forno GC per 45 minuti e successiva erogazione di un flusso di Ar per 30 min. Per ogni analisi sono state effettuate quattro repliche. Temperature di riscaldamento: 25°C- 120°C- 150°C- 180°C- 230°C-265°C-300°C.

In particolare è possibile che la frazione di ammoniaca legata al nitrato e al cloruro desorba a temperature inferiori, mentre quella legata al solfato venga desorbita solo a temperature più alte.

Il comportamento del cloruro è di più difficile interpretazione e potrebbe indicare la presenza di equilibri acido-base con le altre specie presenti, ad esempio con l' H_2SO_4 che si forma man mano che l' NH_3 volatilizza. Il residuo non volatile (il 13% che si trova alla temperatura massima esplorata), potrebbe quindi essere attribuito alla presenza di NaCl.

3.3.1.2 Comportamento termico dei sali puri

Per meglio comprendere gli equilibri solido-vapore a carico delle specie inorganiche presenti nel PM, si è tentato di osservare il comportamento termico dei singoli sali inorganici (NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl e NaNO_3). Come nel caso del NIST, lo studio è stato condotto sia mediante l'analisi termogravimetrica sia mediante l'utilizzo del

forno GC, in modo da rendere possibile il confronto dei dati con i risultati ottenuti sul materiale certificato.

I tracciati termogravimetrici ottenuti sottoponendo ciascun sale al riscaldamento fino a 700°C sono riportati in figura 3.11 (a,b,c, d ed e). Dai tracciati termogravimetrici si comprende bene la natura dei sali analizzati. Il cloruro di sodio (a) non mostra perdite in peso fino a 700°C, in accordo con la sua elevata temperatura di fusione (oltre gli 800°C¹⁷⁵) e con la sua struttura cristallina che lo rende stabile alle alte temperature. Il nitrato di sodio (b) comincia a decomporsi oltre i 600°C, per cui anch'esso è stabile nell'intervallo di temperature di interesse (180°C-400°C).

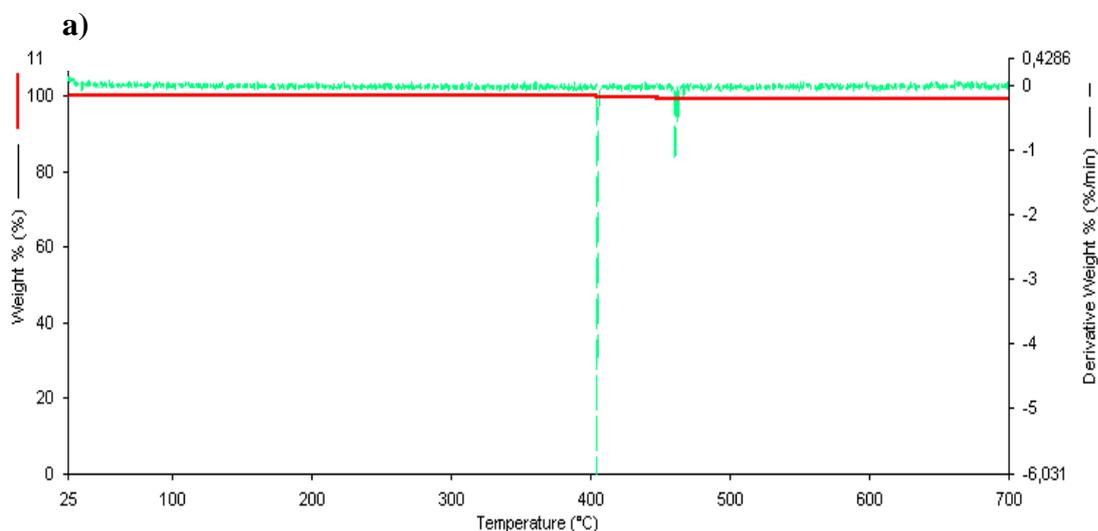


Figura 3.11 a): Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) di NaCl (8.01 mg) Scansione da 25°C a 700°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

¹⁷⁵ W. L. Jolly, *Modern inorganic chemistry*, ed. McGraw-Hill, (1984), p.177.

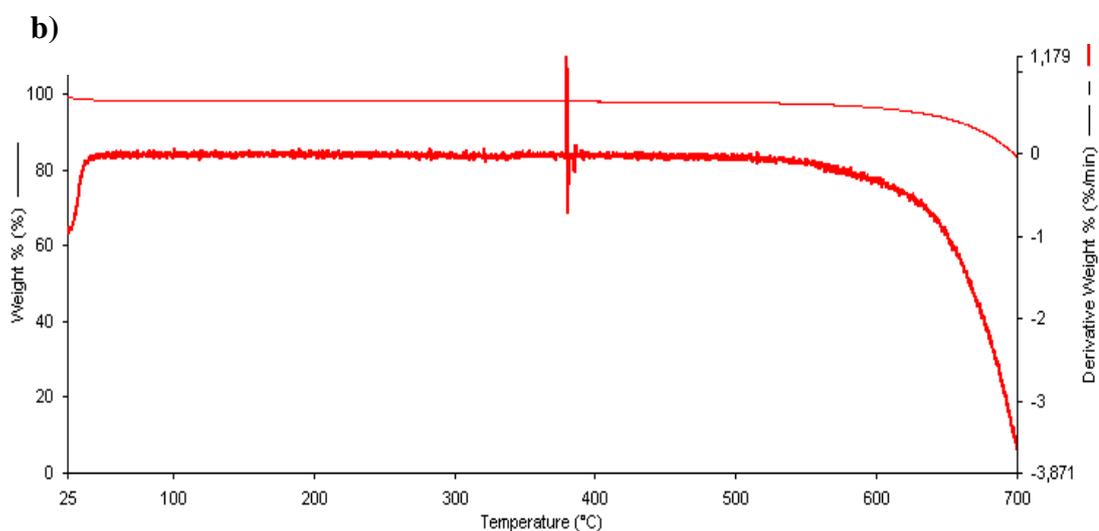


Figura 3.11 b): Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) di NaNO_3 (8.44 mg) Scansione da 25°C a 700°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

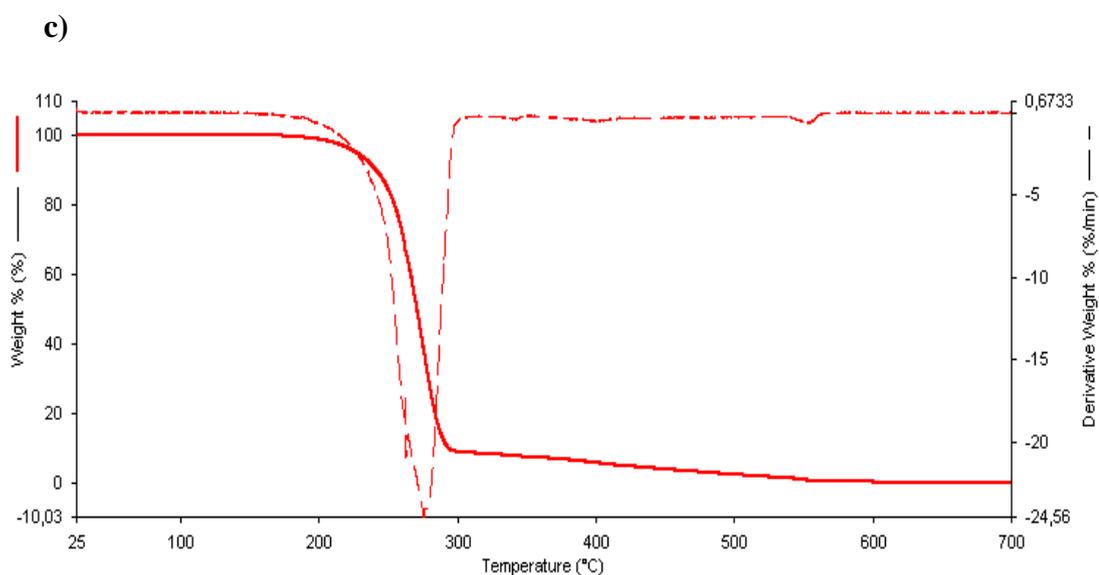


Figura 3.11 c): Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) di NH_4NO_3 (8.66 mg) Scansione da 25°C a 700°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

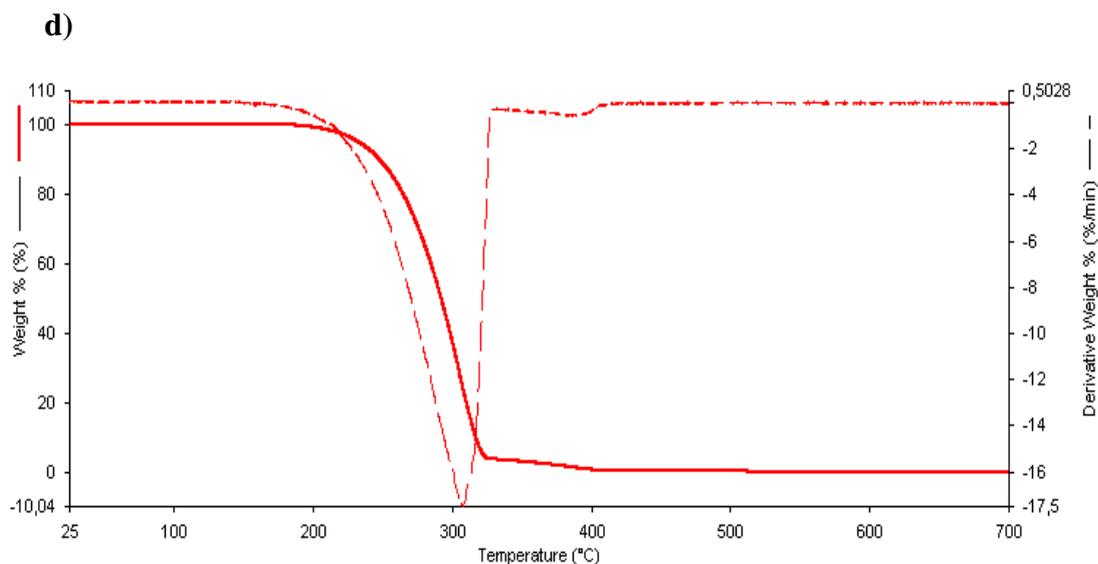


Figura 3.11 d): Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) di NH_4Cl (8.12 mg). Scansione da 25°C a 700°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

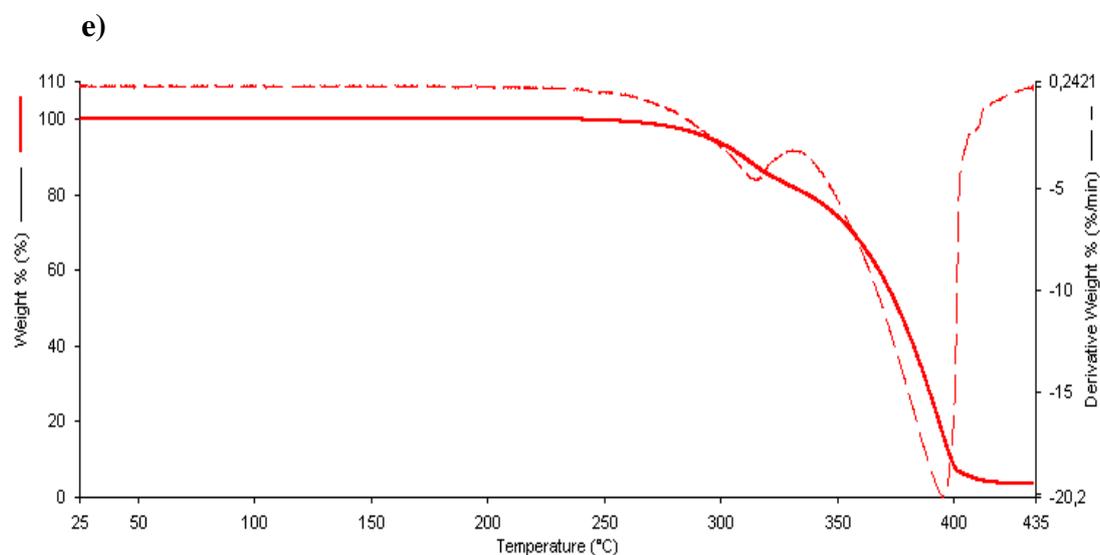


Figura 3.11 e): Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (8.27 mg) Scansione da 25°C a 435°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto.

Il comportamento termico del nitrato (c) e del cloruro d'ammonio (d) è caratterizzato da una perdita in peso intorno ai 200°C e, per entrambi i sali, tale perdita è indicata sul tracciato TG da un' unica transizione, che per il nitrato termina già intorno a 300°C, mentre per il cloruro il processo è più lento e termina a temperature leggermente superiori

(ca. 320°C). E' bene notare che queste analisi confermano l'assenza di equilibri solido-vapore nella zona a basse temperature.

Particolarmente interessante risulta la curva TG del solfato d'ammonio (e): essa presenta una prima perdita in peso (ca. 18%) a basse temperature, probabilmente imputabile all'acqua adsorbita dal sale, seguita da due perdite in peso abbastanza distinte, una intorno a 250°C, l'altra intorno a 350°C. In questo caso, anche in accordo con i dati relativi al desorbimento dal NIST 1648 riportati nella figura 3.10, il processo sembra avvenire mediante un'iniziale volatilizzazione dell'ammoniaca, con formazione di H₂SO₄, termicamente più stabile. A temperature superiori a 300 °C si osserva una probabile decomposizione dell'acido solforico a SO₂, confermata anche da alcune prove preliminari di analisi TG-MS sul NIST 1648, nelle quali si osserva il rilascio di SO₂.

Le informazioni ottenute dall'analisi TG dei sali puri indicano che tutti i sali di ammonio, che come ben noto sono formati in atmosfera mediante processi secondari e che sono ritenuti i principali responsabili degli artefatti di misura, sono soggetti ad equilibri solido-vapore. Tuttavia, i risultati finora discussi mostrano chiaramente che i processi alla base di tali artefatti non possono essere imputati a una decomposizione termica dei sali.

Seguendo la stessa procedura applicata al NIST1648, si è tentato di analizzare i residui ottenuti dopo l'analisi termogravimetrica dei sali interrompendo il riscaldamento a diverse temperature, allo scopo di tentare una migliore definizione meccanicistica dei processi di desorbimento.

Le prime prove sperimentali hanno riguardato la verifica delle concentrazioni ioniche misurate rispetto a quantità note pesate dei sali. Queste prove hanno anche la funzione di validare la procedura adottata per lo studio quantitativo del desorbimento delle specie inorganiche effettuato sul materiale di riferimento.

I risultati, riportati nella tabella 3.5, mostrano una buona affidabilità del metodo utilizzato per la ricostruzione analitica delle masse dei sali. La ripetibilità analitica (4 repliche) è compresa tra il 2 e il 6% e i recuperi (calcolati come massa misurata mediante analisi chimica rispetto alle quantità di sale pesate) sono sempre superiori al 90%. Tali valori devono essere considerati soddisfacenti, poiché i sali sono igroscopici e, ad eccezione di NaCl e NaNO₃, non è possibile allontanare l'acqua per riscaldamento, a causa delle possibili perdite per volatilizzazione.

	R% ione NH₄⁺±SD	R% ione Cl⁻±SD	R% ione NO₃⁻±SD	R% ione SO₄⁼±SD
NaCl	-	99,2±1,5	-	-
NaNO₃	-	-	98,6±1,2	-
NH₄Cl	97,1±1,2	99,7±0,8	-	-
NH₄NO₃	91,6±2,3	-	93,6±3,4	-
(NH₄)₂SO₄	99,6±5,7	-	-	97,8±6,3

Tabella 3.5 : Valori di R% e relative deviazioni standard (SD) ottenute dall'analisi chimica di quantità note pesate (ca.100 mg) di sali di ammonio e sciolte in acqua. Ciascuna analisi è stata replicata quattro volte.

La fase successiva ha riguardato l'analisi dei residui ottenuti in seguito al riscaldamento nelle termobilancia, con la stessa modalità impiegata per le prove su NIST 1648 riportate in figura 3.7. I risultati ottenuti dall'analisi chimica dei residui del desorbimento termico dei sali puri sono riportati in tabella 3.6 a), b) e c). Come si può notare, le percentuali desorbite degli ioni inorganici alle varie temperature sono paragonabili alla perdita in peso totale del sale solo prima dell'inizio e dopo il completamento del processo di perdita. Fermando il riscaldamento a valori di temperature compresi nell'intervallo in cui è ancora in corso il processo di desorbimento, le quantità desorbite degli ioni misurate mediante analisi chimica sono sistematicamente superiori alle perdite in peso misurate dalla termobilancia, in accordo col fatto che nel momento in cui viene interrotta la corsa TG, il processo di perdita non è ancora terminato. Le differenze tra questi due valori riflettono la velocità di raggiungimento della completezza del processo; tanto più veloce sarà tale raggiungimento quanto più simili saranno tra loro i valori ottenuti. Su queste basi, si può notare come tali differenze siano decisamente più rilevanti per il NH₄Cl rispetto al NH₄NO₃, a conferma di un processo meno definito e quindi più lento per il primo sale (figura 3.11 c) e d)). Inoltre, si può notare come le percentuali residue dei singoli ioni alle temperature intermedie sono diverse per gli ioni appartenenti allo stesso sale, indicando probabilmente che i processi di perdita degli stessi avvengono in maniera non

perfettamente simultanea. Tale fenomeno è particolarmente evidente per $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, per il quale alla temperatura di 353°C si osserva una perdita di ca. il 60 % di ammonio e di ca. il 20 % di solfato. Questi risultati confermano le ipotesi precedentemente fatte nella discussione del termogramma di figura 3.11 e). Un comportamento meno evidente, ma qualitativamente simile può essere evidenziato anche per NH_4Cl , per il quale, alle temperature inferiori a 270°C , si osserva una perdita di ammoniaca quasi doppia rispetto a quella di acido cloridrico. Anche in questo caso sembra quindi che il processo di desorbimento non avvenga in modo simultaneo, ma preveda un iniziale distacco dell'ammoniaca con formazione di HCl , che sembra essere desorbito solo in una seconda fase. Le differenze sono invece decisamente più ridotte nel caso del NH_4NO_3 , per il quale, quindi, il desorbimento di NH_3 e HNO_3 sembra avvenire in modo quasi simultaneo.

Compatibilmente con la difficoltà di controllo delle condizioni sperimentali in questo tipo di prove, già evidenziata in precedenza, la ripetibilità analitica risulta sufficientemente buona solo nelle fasi iniziali e finali del processo. Analogamente a quanto fatto per il NIST 1648, si è quindi deciso di ripetere le prove usando come sistema di riscaldamento il forno GC.

I risultati sono riportati nelle figure 3.12 a), b), c), d) ed e). Questi grafici dovrebbero rappresentare i risultati che potrebbero essere ottenuti mediante termogravimetria, purché vengano adottate rampe termiche molto lente. Si può osservare che NaCl (a) e NaNO_3 (b) non tendono a presentare equilibri solido-vapore, anche se per NaNO_3 si osserva una piccola perdita ($< 10\%$) alla temperatura di 300°C , probabilmente dovuto a fenomeni di decomposizione.

T di riscaldamento (°C)	% perdita TG± SD	% perdita in peso misurata±SD	% perdita in peso $\text{SO}_4^- \pm \text{SD}$	% perdita in peso $\text{NH}_4^+ \pm \text{SD}$
20-353	32,6±0,8	31,9±0,8	22,0±0,5	60,4±0,7
20-453	66,6±1,0	97,1±5,5	96,1±4,9	99,9±5,7
20-700	99,2±0,3	98,6±0,7	97,8±0,6	99,7±0,6

Tabella 3.6 a): Confronto tra la percentuale della perdita in peso ottenuta dall'analisi chimica e la percentuale della perdita in peso totale ottenuta dall'analisi TG del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a vari intervalli di T. Nelle due colonne a sinistra sono inoltre riportate le percentuali di perdita dei singoli ioni presenti nel sale, calcolate come rapporto tra i mg iniziali di ciascuno ione e quelli persi dopo l'analisi. Ciascun analisi in TG è stata replicata tre volte.

T di riscaldamento (°C)	% perdita TG± SD	% perdita in peso misurata±SD	% perdita in peso NO ₃ ⁻ ±SD	% perdita in peso NH ₄ ⁺ ±SD
20-180	0,20±0,03	9,0±1,5	11,6±1,9	2,1±0,5
20-230	7,9±0,4	22,4±2,8	21,1±3,9	27,0±5,4
20-265	32,8±0,7	41,6±3,6	39,4±4,5	49,1±3,7
20-290	84,0±1,5	87,8±2,1	86,2±3,4	93,3±1,8
20-700	96,1±0,9	100,1±1,1	100,0±0,5	100,0±0,7

Tabella 3.6 b): Confronto tra la percentuale della perdita in peso ottenuta dall'analisi chimica e la percentuale della perdita in peso totale ottenuta dall'analisi TG del NH₄NO₃ a vari intervalli di T. Nelle due colonne a sinistra sono inoltre riportate le percentuali di perdita dei singoli ioni presenti nel sale, calcolate come rapporto tra i mg iniziali di ciascuno ione e quelli persi dopo l'analisi. Ciascun analisi in TG è stata replicata tre volte.

T di riscaldamento (°C)	% perdita TG± SD	% perdita in peso misurata±SD	% perdita in peso Cl ⁻ ±SD	% perdita in peso NH ₄ ⁺ ±SD
20-180	0,50±0,04	16,1±4,1	2,0±0,7	43,3±3,8
20-230	4,6±0,2	28,1±3,1	20,4±2,7	43,0±3,5
20-265	17,2±0,5	39,9±5,2	31,9±4,9	55,3±2,9
20-290	41,6±0,8	98,8±5,9	98,2±5,6	99,9±1,5
20-700	98,0±0,3	99,9±0,7	99,9±0,8	100,0±1,1

Tabella 3.6 c): Confronto tra la percentuale della perdita in peso ottenuta dall'analisi chimica e la percentuale della perdita in peso totale ottenuta dall'analisi TG del NH₄Cl a vari intervalli di T. Nelle due colonne a sinistra sono inoltre riportate le percentuali di perdita dei singoli ioni presenti nel sale, calcolate come rapporto tra i mg iniziali di ciascuno ione e quelli persi dopo l'analisi. Ciascun analisi in TG è stata replicata tre volte.

Si noti che la decomposizione del nitrato di sodio è stata osservata anche nelle prove TG, anche se a temperature decisamente superiori. Per quanto riguarda il NH₄Cl (d), si osserva un andamento sigmoidale con perdite piccole ma apprezzabili già a 120°C. NH₃ desorbe a temperature leggermente inferiori (ca. 20°C prima) rispetto HCl e il desorbimento è quantitativo per entrambi a 300°C. Questi risultati sono in accordo con la presenza della banda piuttosto allargata osservata nel tracciato in derivata della TG (figura 3.11 (d)).

Il grafico di NH₄NO₃ mostra come una piccola quantità di sale volatilizza a temperature relativamente basse (ca. 10% a 120°C), ma anche in questo caso, le perdite di NH₃ sono

maggiori rispetto a quelle di HNO_3 . A partire da $210\text{ }^\circ\text{C}$ la curva diventa molto ripida e porta al desorbimento completo e praticamente simultaneo di NH_3 e HNO_3 .

In accordo con quanto già osservato per il NIST 1648, confrontando questi dati con i tracciati della termogravimetria, si può osservare come il desorbimento avvenga a temperature più basse operando con il forno GC. Le differenze sono però diverse a seconda del sale considerato e sono pari a ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ nel caso del NH_4Cl e a ca. $30\text{ }^\circ\text{C}$ nel caso di NH_4NO_3 . Poiché tali differenze devono essere attribuite al tempo necessario per il raggiungimento della fine del processo di perdita, questa osservazione conferma che per il nitrato di ammonio il processo avviene in maniera più rapida.

L'andamento del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ non può essere studiato interamente, poiché le temperature massime di lavoro nel forno GC sono di $300\text{ }^\circ\text{C}$, ben più inferiori a quelle necessarie per il completo desorbimento di NH_3 e per l'inizio della decomposizione di H_2SO_4 . Tuttavia, i risultati ottenuti sono particolarmente interessanti: lo ione SO_4^- non desorbe in modo apprezzabile nell'intero intervallo di temperature esplorato, mentre a temperature relativamente basse si può osservare un iniziale desorbimento apprezzabile di NH_3 (ca. 10 % alla temperatura di $120\text{ }^\circ\text{C}$). Le quantità desorbite restano poi costanti fino alla temperatura di $230\text{ }^\circ\text{C}$, con un comportamento termico, simile a quello osservato per il NH_4NO_3 . Aumentando ancora la temperatura si osserva il desorbimento di sola NH_3 , con una pendenza molto inferiore rispetto a quella relativa al NH_4NO_3 , e con una quantità residua della stessa pari a quasi il 50% alla temperatura massima di $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Confrontando i risultati ottenuti dall'analisi chimica dei sali con quelli del NIST 1648 (figura 3.10) si può, innanzi tutto, osservare come le temperature a cui desorbono le specie inorganiche nel NIST siano tendenzialmente più basse rispetto a quelli a cui desorbono nei sali puri. Questo è probabilmente dovuto alla diversa granulometria delle polveri, che nel NIST 1648 è notevolmente minore. Questo materiale di riferimento è infatti costituito da materiale particellare sospeso in atmosfera con dimensioni delle particelle inferiori a $100\text{ }\mu\text{m}$ e in cui il contenuto in sali inorganici è prevalentemente associato a particelle con dimensioni inferiori al μm . E' quindi ragionevole supporre che i processi di volatilizzazione, riguardanti la superficie del solido, avvengano con maggiore facilità aumentando la superficie esposta. Si è tentato di confermare questa ipotesi riducendo la granulometria dei sali con un mortaio e setacciando le polveri ottenute, ma non è stato possibile ottenere risultati soddisfacenti a causa dell'elevata igroscopicità dei composti. A parte questa differenza, la minore facilità con cui l' NH_3 desorbe dal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ può

spiegare la variazione di pendenza della curva di desorbimento nel NIST 1648 (figura 3.10), nella quale si è evidenziato il possibile verificarsi di due processi distinti, in cui si osserva un iniziale desorbimento dell' NH_3 , presente nei sali nitrato e cloruro, seguito dal desorbimento dell' NH_3 legata al solfato. Bisogna, inoltre, tener conto del fatto che nella curva relativa al NIST il NH_4Cl non può provocare variazioni rilevanti, perché presente in concentrazioni molto basse (solo una piccola frazione di NH_4^+ è associata a Cl^-). Ancora, confrontando le due figure, si vede come la pendenza relativa ai diversi ioni sia in genere minore nella curva riportata in figura 3.10 rispetto a quella evidenziata nei sali.

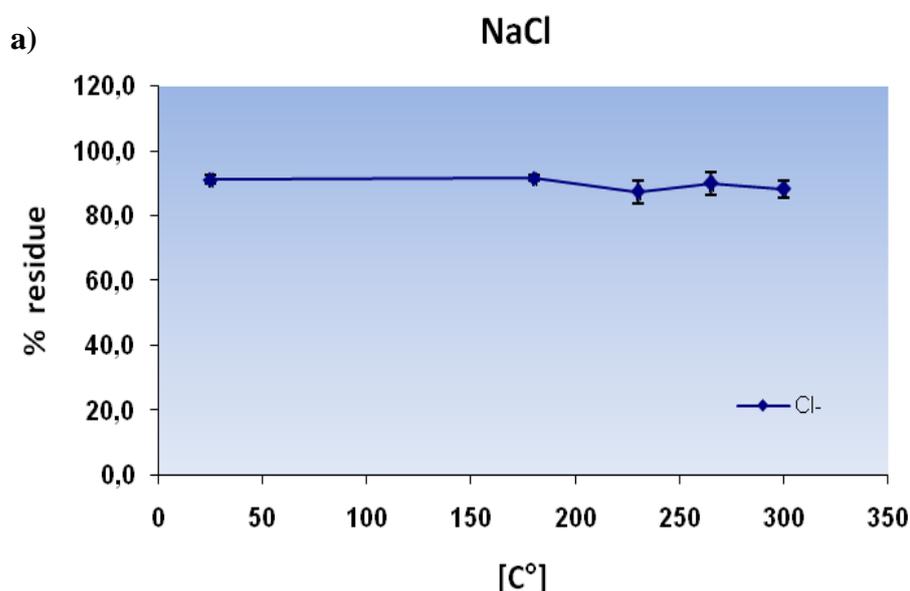


Figura 3.12 a): Percentuali residue dello ione Cl^- in funzione di T ($^{\circ}\text{C}$) ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NaCl (ca. 100 mg) sottoposti al riscaldamento mediante forno GC. Temperature: 25°C - 180°C - 230°C - 265°C 300°C . Ogni analisi è stata replicata quattro volte.

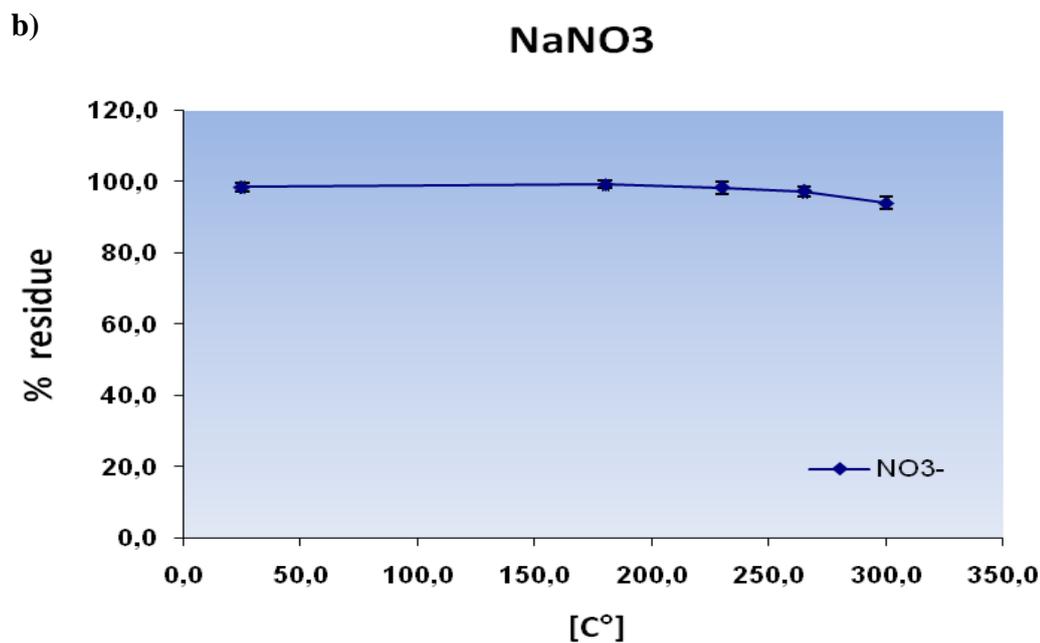


Figura 3.12 b): Percentuali residue dello ione NO_3^- in funzione di T ($^\circ\text{C}$) ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NaNO_3 (ca. 100 mg) sottoposti al riscaldamento mediante forno GC. Temperature: 25°C - 180°C - 230°C - 265°C 300°C . Ogni analisi è stata replicata quattro volte.

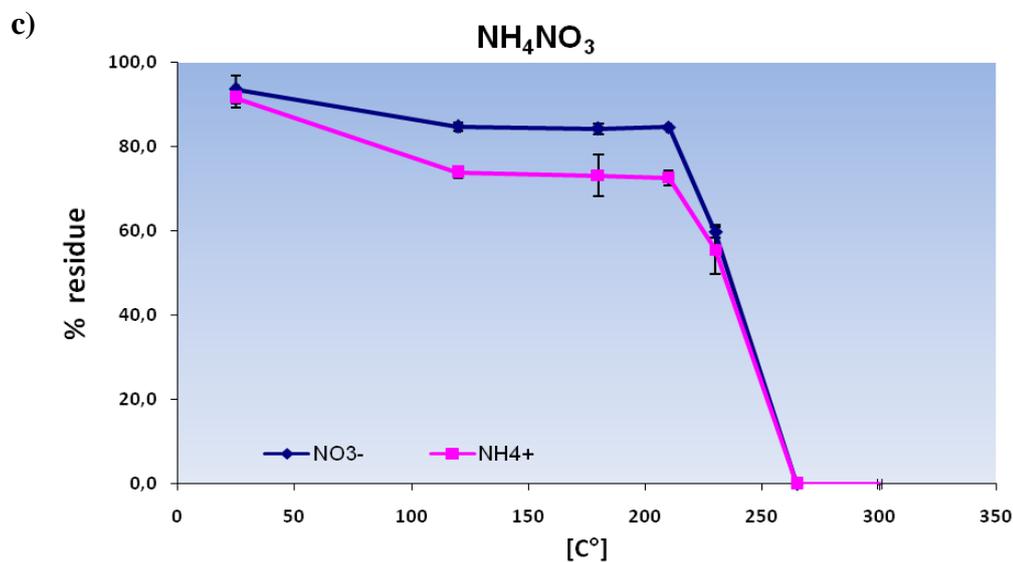


Figura 3.12 c): Percentuali residue dello ione NO_3^- e dello ione NH_4^+ in funzione di T ($^\circ\text{C}$) ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NH_4NO_3 (ca. 100 mg) sottoposti al riscaldamento mediante forno GC. Temperature: 25°C - 120°C - 180°C - 210°C - 230°C - 265°C 300°C . Ogni analisi è stata replicata quattro volte.

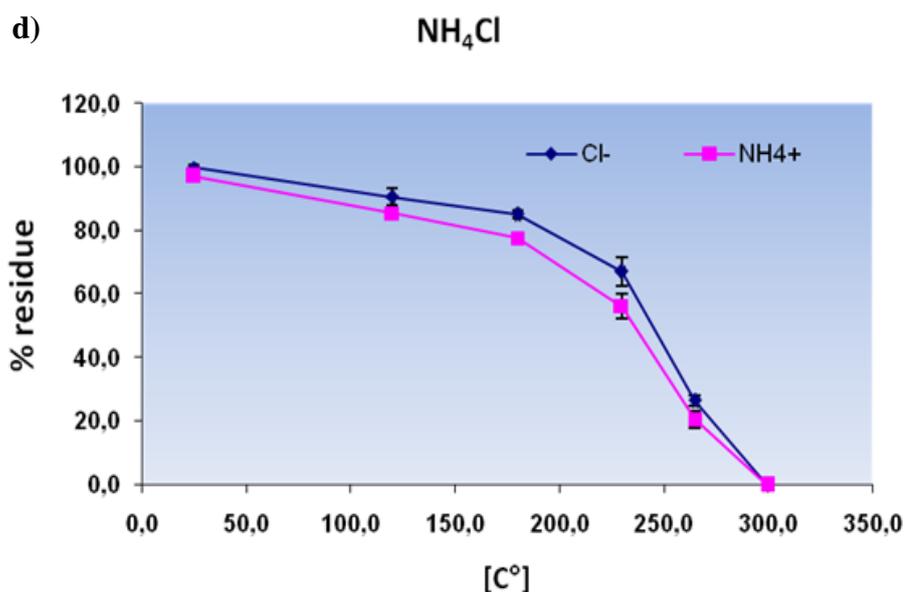


Figura 3.12 d): Percentuali residue dello ione Cl^- e dello ione NH_4^+ in funzione di T (°C) ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di NH_4Cl (ca. 100 mg) sottoposti al riscaldamento mediante forno GC. Temperature: 25°C-120°C- 180°C- 210°C- 230°C- 265°C 300°C. Ogni analisi è stata replicata quattro volte.

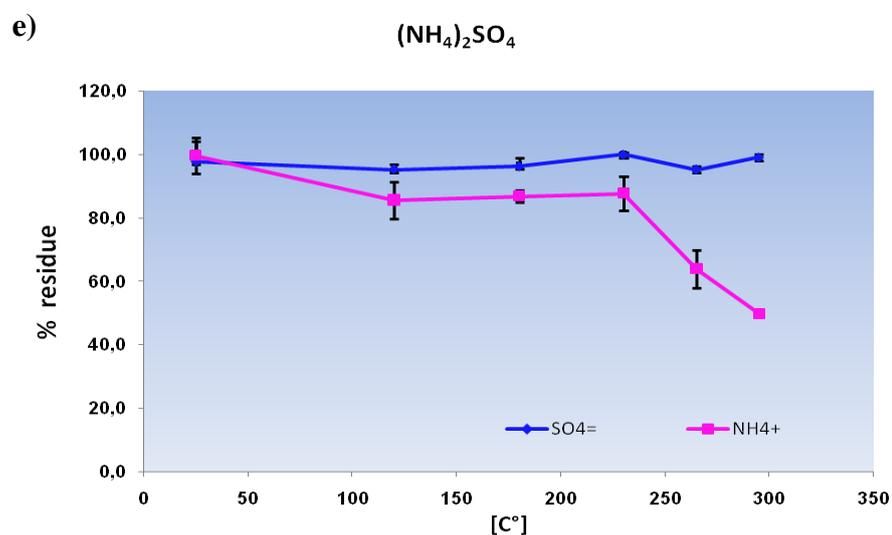
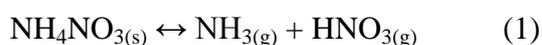


Figura 3.12 e): Percentuali residue dello ione $\text{SO}_4^{=}$ e dello ione NH_4^+ in funzione di T (°C) ottenute dopo l'analisi chimica di campioni di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ca. 100 mg) sottoposti al riscaldamento mediante forno GC. Temperature: 25°C-120°C- 180°C- 210°C- 230°C- 265°C 300°C. Ogni analisi è stata replicata quattro volte.

Ciò è particolarmente evidente nel caso del NH_4NO_3 e suggerisce il possibile verificarsi di equilibri diversi e più complessi nella polvere urbana, tra i quali non sono da escludere interconversioni mediante equilibri acido-base delle specie coinvolte e fenomeni di adsorbimento sulla superficie.

Per esempio, nel NIST il grafico di figura 3.10 mostra come l' NH_3 desorba a temperatura leggermente superiori di HNO_3 , mentre nel grafico relativo al NH_4NO_3 si ha una perdita iniziale (piccola) di NH_3 già a 120°C , seguita da un desorbimento praticamente simultaneo a quello di HNO_3 . In sostanza, nel sale puro l'osservazione sperimentale è in accordo con l'equilibrio:



Il ritardo del desorbimento di NH_3 rispetto a HNO_3 nel NIST potrebbe essere dovuto a fenomeni di adsorbimento sulla polvere, ma non possono essere escluse reazioni di spostamento dell'ammonio dal nitrato ad altri anioni che lo trattengono maggiormente.

Si noti che, in completo disaccordo con i risultati fin qui esposti, l'equilibrio (1) viene considerato il principale responsabile^{176,177} dell'artefatto di misura nel campionamento di PM a temperatura ambiente.

Per indagare sulle possibili reazioni di interconversione tra le specie inorganiche considerate, abbiamo effettuato alcune prove preliminari su miscele di sali. Sulla base di un precedente lavoro di tesi, si era ipotizzata la possibilità di sfruttare la diversa volatilità dei sali inorganici per differenziare i contributi naturali (NaNO_3 e NaCl , termicamente stabili) dai contributi secondari (NH_4Cl e NH_4NO_3 , soggetti a desorbimento termico). In figura 3.13 è riportato il tracciato TG della miscela equimolare $\text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{NaCl}$ (rapporto W/W 2.4/2.0). Si può notare, a temperature leggermente inferiori a 300°C , una perdita in peso pari a ca. il 45%. La temperatura alla quale avviene la transizione è compatibile con quella osservata nel termogramma del NH_4NO_3 di figura 3.11(c), anche se si osserva un

¹⁷⁶ J. C. Chow, J. G. Watson, D. H. Lowenthal, *Loss of PM_{2.5} Nitrate from Filter Samples in Central California*, Journal of the Air & Waste Management, (2005), 55:1158–1168.

¹⁷⁷ M. Schaap, G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wiedprecht, N. Streit, K. Muller, E. Brüggemann, X. Chi, J.P. Putaud, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, U. Baltensperger, H. ten Brink, *Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL*, Atmospheric Environment, (2004), 38:6487–6496.

maggiore allargamento del tracciato in derivata. Inoltre, il desorbimento completo del NH_4NO_3 avrebbe dovuto portare ad una perdita in peso pari a ca. il 55%, maggiore quindi di quella osservata sperimentalmente.

Per verificare il tipo di processo di desorbimento avvenuto, abbiamo quindi analizzato il residuo ottenuto alla fine della corsa termogravimetrica. In assenza di interconversione e in accordo con le prove dei singoli sali riportate nelle figure 3.12 (a) e (c), si sarebbe dovuto ottenere un residuo molto basso per NH_4NO_3 e quasi quantitativo per NaCl . I risultati analitici ottenuti mostrano invece il completo desorbimento di NH_3 ed un residuo composto da NaNO_3 e NaCl , con percentuali residue di Cl^- pari a ca. il 58% e di NO_3^- pari a ca. il 35%.

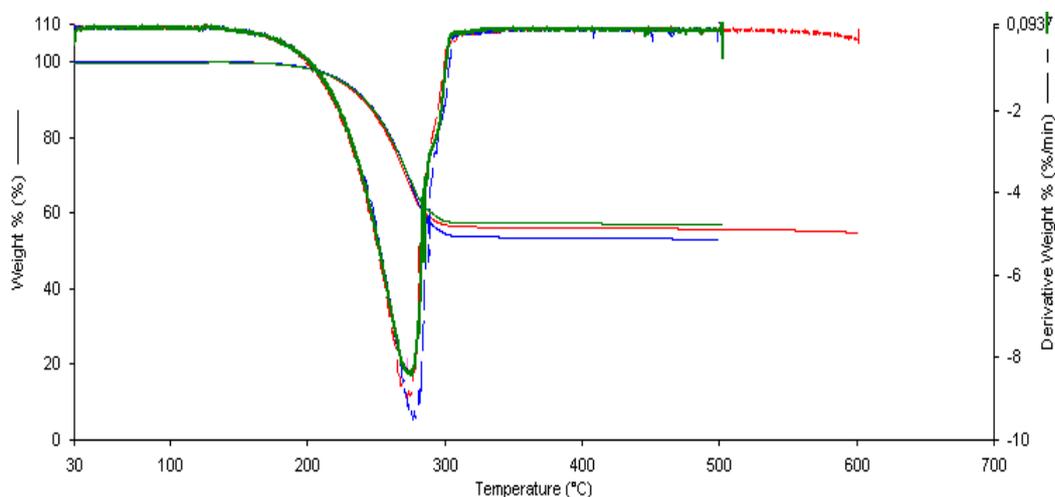
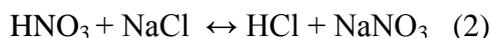


Figura 3.13: Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata (DTG) della miscela equimolare $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaCl}$. (ca. 8 mg). Scansione da 25°C a 500°C , velocità $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte in flusso di azoto. L'analisi termogravimetrica è stata replicata tre volte.

E' quindi evidente che, durante la corsa termica, si sono verificate reazioni acido-base o di scambio in grado di portare alla formazione di HCl volatile del tipo:



Oppure



nelle quali le specie NH_3 , HNO_3 e HCl sono distribuite tra fase solida e fase vapore. Si noti che l'equilibrio (2) dovrebbe essere spostato a sinistra a causa della maggiore acidità di HCl rispetto a HNO_3 ¹⁷⁸. Tuttavia, occorre considerare che le condizioni sperimentali impiegate in queste prove (riscaldamento sotto flusso di gas inerte) non consentono il raggiungimento di condizioni di equilibrio termodinamico. E' bene anche ricordare che le reazioni acido-base in atmosfera sono da tempo ritenute parte rilevante dei processi di formazione di specie secondarie nel PM.

Prove analoghe sono state effettuate su altre miscele binarie ed i risultati evidenziano la presenza di equilibri di conversione per tutti i sali di ammonio. Se da un lato questi risultati indicano che la differenziazione analitica delle specie naturali e secondarie mediante analisi termica non sia percorribile, è chiaro come un approfondimento delle reazioni di interconversione tra le specie inorganiche presenti nel PM possa aiutare la comprensione dei processi di formazione e trasformazione di queste importanti componenti dell'inquinamento atmosferico.

3.3.2 Specie organiche

Dai risultati emersi fino a questo punto è chiaro che, ritornando al tracciato termogravimetrico in figura 3.4, le prime due perdite in peso osservate sul NIST 1648 non sono attribuibili a specie inorganiche. Per questo motivo, i passi successivi del presente studio sono focalizzati alla determinazione delle specie organiche presenti nel PM. Come ben noto, in atmosfera è presente una grande varietà di composti organici volatili e semivolatili, ma, per i motivi ampiamente discussi nel secondo capitolo, ad oggi non si ha ancora una completa caratterizzazione delle forme chimiche in cui essi sono presenti.

3.3.2.1 Analisi del carbonio organico ed elementare

La determinazione del contenuto di carbonio organico e di carbonio elementare (EC/OC) può fornire un valido supporto per comprendere quale delle perdite osservate con la TG sia attribuibile ai composti organici presenti nel NIST 1648.

¹⁷⁸ W. L. Jolly, *Modern inorganic chemistry*, ed. McGraw-Hill, (1984), p.177.

Come già esposto nel paragrafo 3.2.5.3, lo strumento impiegato consente la misura del contenuto organico ed inorganico del carbonio mediante la misura delle quantità liberate durante una rampa di riscaldamento, riportata nella tabella 3.7, la prima parte della quale viene effettuata in atmosfera inerte¹⁷⁹.

I processi di desorbimento alla base di questa misura sono, quindi, effettuati in condizioni analoghe a quelle presenti durante le analisi termogravimetriche. In accordo con lo scopo di questo studio, la rampa di riscaldamento a cui solitamente opera lo strumento è stata opportunamente modificata, fissando gli step termici in modo da registrare le quantità di OC perse in corrispondenza delle temperature a cui si osservano le perdite nella termogravimetria (tabella 3.8).

Come si può notare dalla tabella 3.7, il programma standard non permette di determinare i composti organici desorbiti dal NIST nell'intervallo di temperature di interesse, in quanto il primo salto di temperatura è posto a 310°C. Bisogna inoltre precisare che lo strumento impiegato non consente l'impostazione di rampe di riscaldamento lineari.

Si è quindi tentato di impostare una rampa a gradini, nella quale il primo step di temperatura (70°C-310°C) è stato suddiviso in sei step successivi (tabella 3.8), tentando di isolare segmenti in corrispondenza delle perdite in peso registrate nella TG.

Tempo (s)	Temperatura (°C)
10	amb.
60	310
60	480
60	615
90	900
30	amb.
10	amb.
35	600
45	675
45	750
45	825
120	920

Tabella 3.7: Rampa termica utilizzata per l'analisi di OC/EC su campioni di PM. La prima fase di riscaldamento in atmosfera inerte consente il desorbimento e analisi del carbonio organico (OC); la seconda fase di riscaldamento in condizioni ossidative consente la misura del carbonio elementare (EC.).

¹⁷⁹ M. R. Peterson, M. H. Richards, *Thermal-optical transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and o_x2 in pm_{2.5} by the EPA/NIOSH method research triangle* in *Proceedings, Symposium on air quality measurement methods and technology*, ed. E.D. Winegar, R.J. Tropp, (2000), 83-1-83-19.

Tempo (s)	Temperatura (°C)
10	amb.
60	75
120	90
120	125
120	175
120	225
60	275
60	310
60	475
60	615

Tabella 3.8: Rampa termica utilizzata per l'analisi di carbonio organico (OC) desorbito a basse temperature.

In figura 3.14 è invece riportato il tracciato ottenuto analizzando campioni di NIST (1648), utilizzando il programma termico modificato. Dalla figura si può notare la presenza di picchi piccoli, ma ben separati già alle temperature 125 °C e 175°C, in corrispondenza delle prime due perdite in peso della termogravimetria. Si osserva poi un picco ben separato a 225 °C, seguito da una serie di picchi non risolti a temperature superiori.

Le quantità desorbite in ciascun segmento possono essere calcolate in base all'area di ciascun picco e sono riportate nella tabella 3.9. Come si può notare, in accordo con quanto atteso, i μg di OC desorbiti aumentano all'aumentare della temperatura ed i risultati sembrano comunque indicare il desorbimento di specie organiche già a valori relativamente bassi di temperatura, per cui una parte della perdita in peso osservata con la termobilancia sembra essere attribuibile alle specie organiche presenti nella polvere urbana. Le quantità desorbite fino a 120°C risultano essere molto prossime ai limiti di rivelabilità (LODs) strumentali, perciò sono caratterizzate da elevati valori di deviazione standard (ca. 40%). Aumentando la temperatura, da 180°C in poi, la perdita di composti organici diventa significativa e si osserva un miglioramento nella deviazione standard che presenta valori minori o uguali al 10%. Sebbene la qualità analitica dei dati ottenuti non sia eccellente, essi sono comunque considerati accettabili, permettendo sia una misura semi-quantitativa delle quantità di OC desorbite che un confronto con i dati forniti dalla bilancia termica. In tabella 3.10 è riportato un confronto semi-quantitativo tra la quantità del totale dei composti desorbiti dal NIST 1648 con l'analisi termogravimetrica e la quantità dei composti organici desorbiti dal NIST 1648 ottenuti mediante l'utilizzo dall'analizzatore

EC/OC, considerando per entrambe le tecniche analitiche gli stessi intervalli di temperatura.

Il primo intervallo preso in considerazione (65-120°C), mostra una percentuale di materiale organico desorbito pari all'1% della perdita in peso registrata alla stessa temperatura dalla TG (figura 3.4), mentre nel secondo intervallo (corrispondente alla seconda transizione netta nel tracciato di figura 3.4, 120-180°C) tale percentuale sale al 12%.

La perdita estesa e complessa osservata sul tracciato termogravimetrico nell'intervallo 180°-400°C è stata calcolata suddividendo tale intervallo in tre step, sia per la TG che per l'analizzatore EC/OC ed ha portato ad una percentuale di composti organici rispettivamente pari al 69%, 35% e 34%.

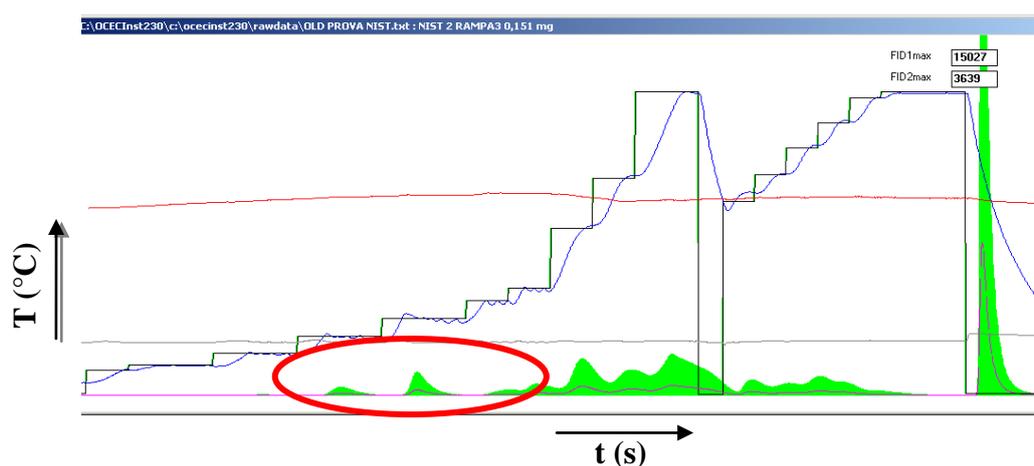


Figura. 3.14: Analisi EC/OC del NIST 1648 (ca. 0,3mg) sottoposto a riscaldamento mediante la rampa termica modificata e riportata nella tabella 4.4. La linea verde a gradini rappresenta la programmata termica impostata, la linea blu la temperatura effettivamente misurata e l'area verde le quantità di carbonio organico desorbite. Atmosfera: He.

Intervalli di T (°C)	Media EC/OC (µg desorbiti/g NIST)	SD EC/OC
65-120	253	106
120-180	4712	638
180-225	14969	1424
180-275	19516	1567
180-310	25016	1703

Tabella 3.9: Valori dei µg di OC desorbiti/g di NIST pesato e relative SD misurati ai vari intervalli di T. Ciascuna prova è stata replicata quattro volte.

Intervalli di T (°C)	Media TG (µg desorbiti/g NIST)	SD TG	Media EC/OC (µg desorbiti/g NIST)	SD EC/OC	% Composti organici desorbiti
65-120	25200	1266	253	106	1%
120-180	38300	1954	4712	638	12%
180-225	21500	1175	14969	1424	69%
180-275	55300	2530	19516	1567	35%
180-310	71900	2765	25016	1703	34%

Tabella 3.10: Confronto tra i µg/g di NIST 1648 desorbiti dall'analisi TG e quelli desorbiti dall'analisi EC/OC ai vari intervalli di temperature esplorati con entrambe le tecniche analitiche. Ciascuna prova è stata replicata quattro volte.

Da questo confronto si vede che le percentuali dei composti organici desorbiti nei primi due intervalli di temperatura, sono relativamente basse e non giustificano la perdita in peso totale osservata con la termogravimetria. Inoltre, in entrambi gli intervalli di temperatura, come dimostrato in precedenza, sono escluse perdite evaporative a carico di specie inorganiche, le quali non mostrano sensibili variazioni prima di 180°C. Per quanto riguarda la perdita estesa nell'intervallo 180°C-400°C della TG, sembra che la perdita maggiore dei composti organici corrisponda solo al primo degli step in cui l'intervallo è stato suddiviso, mentre per gli altri due la perdita osservata nella termobilancia sembra essere principalmente attribuibile a specie di natura inorganica. Si può, dunque, confermare che le prime due perdite osservate nel tracciato termogravimetrico del NIST a ca. 100°C e 140°C, non sono né attribuibili a specie inorganiche volatili, né completamente giustificabili col desorbimento a basse temperature di composti organici. Ciò porta ad ipotizzare che queste siano attribuibili rispettivamente all'acqua adsorbita e all'acqua legata alle particelle. Occorre evidenziare che i risultati ottenuti con l'analizzatore EC/OC possono essere affetti da un errore in eccesso, poiché il FID utilizzato per la rivelazione fornisce una risposta

positiva, seppure piccola, anche al vapore acqueo. E' quindi possibile che parte della quantità attribuita al desorbimento di OC a basse temperature sia legata alla presenza di acqua. Per poter verificare la presenza di sostanze organiche desorbibili a basse temperature e per esaminarne la natura, sono quindi state effettuate alcune prove preliminari mediante la tecnica Micro Estrazione in Fase Solida/Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa (SPME/GC-MS).

3.3.2.2. SPME/GC-MS

La scelta di questa tecnica è stata dettata dal fatto che in letteratura si trovano numerosissimi lavori riguardanti l'applicazione della GC-MS per l'analisi e l'identificazione di sostanze organiche volatili e semivolatili^{180,181,182}. L'uso della SPME offre svariati vantaggi quali l'estrazione e la concentrazione degli analiti in una sola fase, senza necessità di pretrattare il campione o di usare solventi organici tossici per la salute e l'ambiente. Inoltre il desorbimento delle specie organiche può essere effettuato in condizioni inerti, così come per tutte le altre analisi fino ad ora effettuate.

Le prove esplorative sono state fatte a due temperature diverse, 120°C e 180°C, tenendo in considerazione che la microestrazione in fase solida non può operare a temperature troppo elevate, in quanto si potrebbe verificare la degradazione termica degli analiti. La SPME, oltre al limite appena discusso, non è adatta ad effettuare determinazioni quantitative delle specie desorbite, in quanto bisognerebbe effettuare una calibrazione aggiungendo standard deuterati delle specie organiche di interesse, che difficilmente riproducono ciò che effettivamente subisce il composto nella matrice reale (adsorbimento sulla particella o assorbimento all'interno della stessa).

In figura 3.15 è riportato il cromatogramma ottenuto da tre prove diverse: preventivamente all'analisi del NIST 1648 è stato opportuno fare il bianco della vial di vetro, sottoponendola alle stesse condizioni di analisi del campione. Come si può notare, nei cromatogramma dei bianchi (a) e (c) sono presenti picchi abbastanza intensi a bassi tempi di ritenzione, attribuiti ai composti che si desorbono dal setto della vial. A 120°C (b) si

¹⁸⁰ M. Kirchner, E. Matisova, P. Kotianová, J. Lesko, H. Puxbaum, *Headspace Solid-Phase Microextraction of atmospheric organic aerosol*, Petroleum and Coal, (2003), 45:119-124.

¹⁸¹ O. Khanal, D. Shooter, *Qualitative analysis of organics in atmospheric particulates by headspace solid phase microextraction-GC/MS*, Atmospheric Environment, (2004), 38:6917-6925.

¹⁸² J. Moreira Vaz, *Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME*, Talanta, (2003), 60:687-693.

ottengono piccoli segnali, corrispondenti per la maggior parte agli idrocarburi alifatici presenti nel NIST, mentre a 180°C (d) il tracciato è molto più complesso e di difficile interpretazione, dimostrando che ad una temperatura più elevata si ha la perdita di svariati composti organici, pur non essendo possibile una loro completa identificazione. Tra quelli identificati oltre agli idrocarburi lineari, sono presenti anche composti come fluorantene e pirene, i quali, essendo classificati tra gli IPA leggeri, hanno un'elevata tensione di vapore e quindi si trovano facilmente in fase gassosa. Inoltre, sempre a 180°C, i picchi relativi ad alcuni composti desorbiti presentano la stessa area degli stessi osservati a 120°C, indice che queste specie organiche siano già completamente desorbite a basse temperature.

Poiché lo scopo principale di queste prime prove esplorative è quello di rafforzare le risposte ottenute attraverso l'analizzatore EC/OC, i risultati preliminari confermano che già a temperature relativamente basse vengono desorbiti composti organici. Queste prime prove sembrano inoltre suggerire la possibilità di poter frazionare l'intera rampa termica in modo da attribuire a ciascun picco ottenuto dall'analizzatore EC/OC una classe definita di composti organici, rendendo così più selettiva questo tipo di analisi.

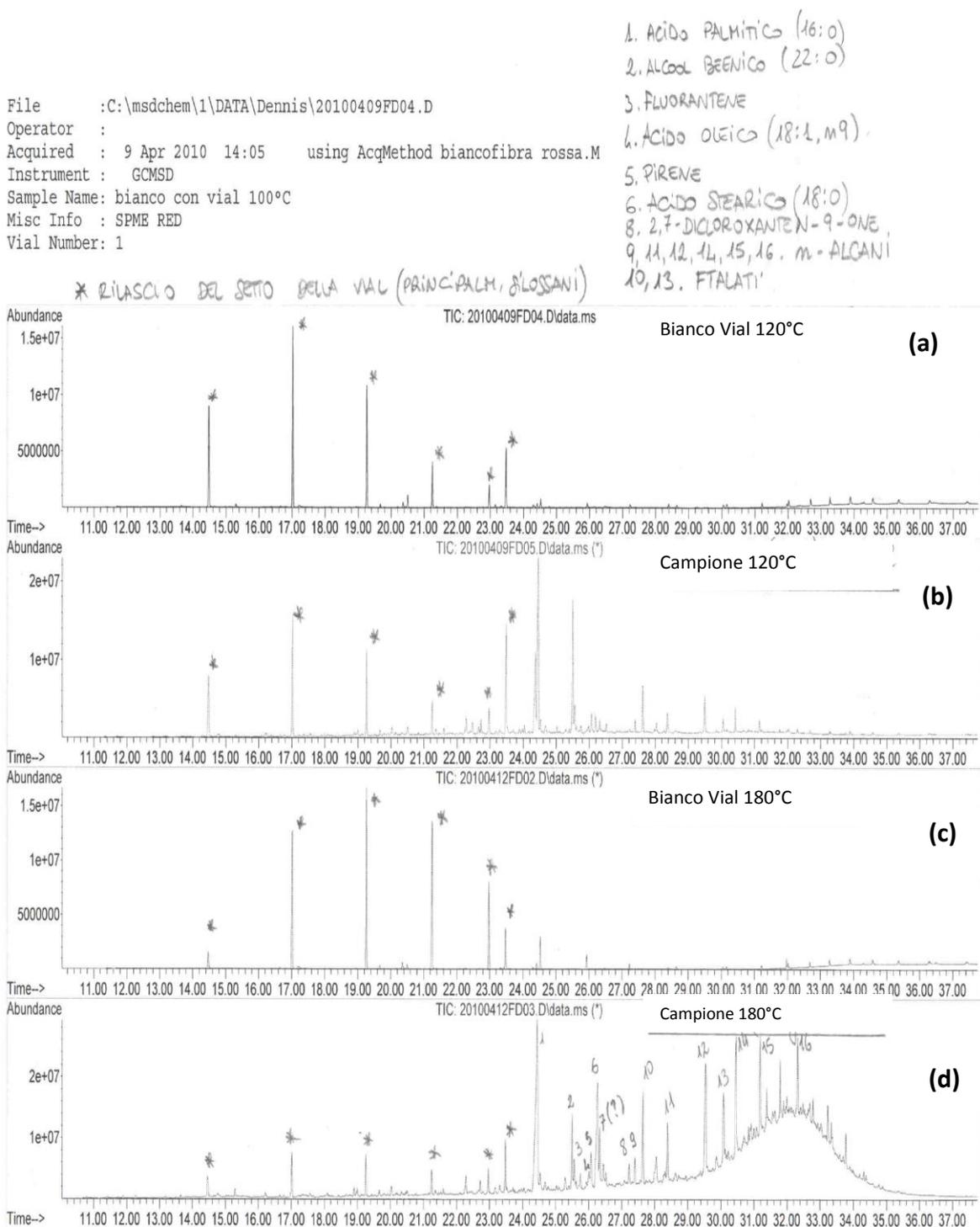


Figura 3.15: Cromatogrammi relativi ai bianchi delle vials (a) e (b) e ai campioni di NIST1648 (ca.4 mg) (c) e (d) ottenuti dalle analisi SPME-GC/MS effettuate rispettivamente a 120° C e 180°C. Le condizioni di analisi sono riportate nella parte sperimentale (3.2.5.4).

3.3.3 Studio dei meccanismi alla base dell'artefatto di campionamento del nitrato d'ammonio mediante sistema costituito da tubi di generazione

Come più volte ripetuto durante la precedente discussione, i risultati ottenuti indicano che le perdite di specie inorganiche osservate durante il campionamento del PM non possono essere attribuite a processi di decomposizione termica dei sali. Ciò ha portato ad ipotizzare che l'artefatto di misura che riguarda il nitrato d'ammonio sia imputabile a frazioni di HNO_3 e di NH_3 solo superficialmente adsorbite sulle particelle disperse in atmosfera, che potrebbero risultare facilmente desorbibili già a basse temperature, a differenza di quanto accade a particelle solide di NH_4NO_3 . Per tentare di capire meglio questi processi, di grandissima importanza soprattutto per l'interpretazione degli artefatti di misura, si è pensato di affrontare uno studio specifico della parte legata all'artefatto di campionamento mediante l'esposizione della polvere (NIST 1648) ad atmosfere controllate (come NH_3 e HNO_3), in modo da verificare eventuali cambiamenti nella composizione, interconversioni o perdita di specie chimiche prima e dopo l'esposizione.

Da quanto si evince dalla letteratura, la generazione di atmosfere controllate di gas puri mediante l'utilizzo di una membrana semipermeabile è indicata per la calibrazione degli strumenti e offre molti vantaggi rispetto all'uso di gas standard contenuti nelle bombole, tra i quali le dimensioni più ridotte ed una maggiore flessibilità del sistema di generazione¹⁸³. Gli strumenti usati per il monitoraggio dell'aria, sono caratterizzati da una grande sensibilità e selettività, poiché devono poter misurare concentrazioni estremamente basse di componenti gassosi presenti nell'atmosfera. Per questo motivo, sono stati messi a punto sistemi in grado di generare gas puri alla velocità di decine di $\mu\text{g}/\text{min}$. Il sistema più usato è quello costituito da un tubo semipermeabile in teflon di diametro e lunghezza definiti (figura 3.16), riempito con una soluzione opportuna (dalla quale dovrà essere generato il gas), e termostatato. Le molecole di gas che fuoriescono dalle pareti del tubo, vengono immediatamente trasportate dal flusso di un gas inerte, che si trova all'esterno del tubo¹⁸⁴. Per la misura della velocità dei gas generati si usano metodi diversi: il flusso di gas può essere "bloccato" in opportune soluzioni di raccolta che vengono successivamente

¹⁸³ J. A. Neuman , T. B. Ryerson , L. G. Huey , R. Jakoubek, J.B. Nowak , C. Simons, F. C. Fehsenfeld, *Calibration and evaluation of nitric acid and ammonia permeation tubes by UV optical absorption*, Environmental Science and Technology,(2003), 37:2975-2981.

¹⁸⁴ J. McKinley, *Permeation tubes: A simple path to very complex gas mixtures*, Gases & Instruments, (2008).

analizzate mediante cromatografia ionica; per gas che assorbono la luce nell'UV vengono usate tecniche spettrofotometriche¹⁸¹ oppure la determinazione avviene gravimetricamente pesando il tubo prima e dopo la generazione e risalendo alla quantità generata dalla differenza di peso.

Questo tipo di sistema è stato ritenuto vantaggioso, in quanto permette una notevole flessibilità ed una relativa facilità d'impiego. Il sistema di generazione di atmosfere controllate di ammoniaca e acido nitrico usato nel nostro laboratorio è stato messo a punto in collaborazione con l'Istituto di Inquinamento Atmosferico del CNR di Montelibretti (RM).

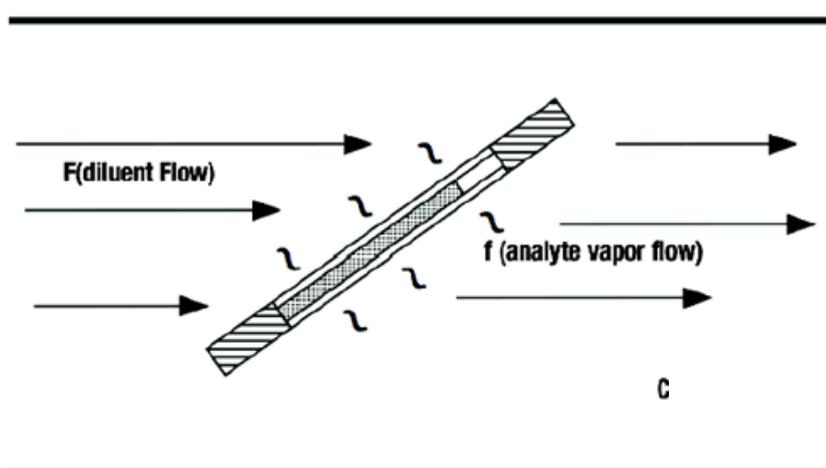


Figura 3.16: Schema del funzionamento di un tubo di permeazione.

Come mostrato nella figura 3.17, l'apparato è costituito essenzialmente da tre parti principali:

- Un termostato, la cui temperatura è mantenuta costante a 30°C.
- Una bombola di gas inerte (Ar).
- Due bottiglie, contenenti una soluzione di ammoniaca al 12% e l'altra una soluzione di HNO₃ al 30% , collegate in serie da un tubo di silicone che favorisce il ricircolo dell'acqua proveniente dal termostato. All'interno delle bottiglie è immerso un tubo di teflon (80 cm; ID 0.4 cm; OD 0.5 cm), permeabile alle sole molecole di gas.

Il principio di funzionamento è sostanzialmente l'inverso di quello descritto in letteratura. Il riscaldamento della soluzione all'interno della bottiglia favorisce il passaggio di molecole di ammoniaca in fase gassosa, che quindi penetrano all'interno del tubo semipermeabile e vengono trasportate all'esterno da un flusso di argon che passa all'interno del tubo. In queste condizioni, la velocità di generazione dei vapori in uscita dal sistema dipende da numerosi parametri, quali la superficie di scambio (lunghezza del tubo di teflon), la concentrazione delle specie nella soluzione in cui il tubo è immerso e la temperatura.

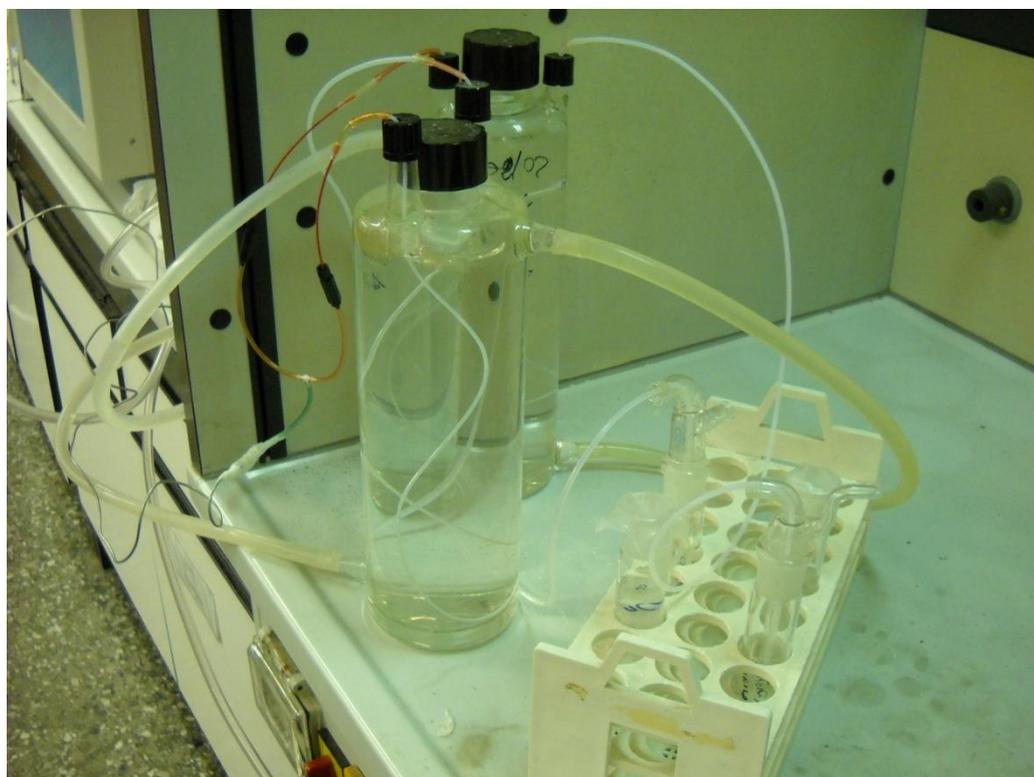


Figura 3.17: Sistema di generazione dell'atmosfera controllata di NH_3 e HNO_3 .

La portata del gas di trasporto, se fissata in un intervallo idoneo, non comporta variazioni della velocità di generazione, ma solo una variazione della concentrazione in uscita. Affinché questi sistemi possano essere impiegati per la generazione di atmosfere controllate e stabili, è innanzi tutto necessario garantire l'avvenuto raggiungimento di condizioni stazionarie. Questa fase richiede tempi piuttosto lunghi (settimane), ma dopo

la prima fase di stabilizzazione, tutti i parametri operativi implicati nel processo possono essere mantenuti costanti e la generazione risulta quindi molto stabile.

Per controllare le velocità di generazione, è stato regolato il flusso di argon erogato dalla bombola e l'ammoniaca generata è stata fatta gorgogliare per 20 minuti in 25 mL di una soluzione di H_3PO_4 allo 0,1% (figura 3.17) mentre l'acido nitrico generato è stato fatto gorgogliare in una soluzione di raccolta di Na_2CO_3 all'1%. La soluzione di H_3PO_4 è stata successivamente analizzata mediante spettrofotometria UV mentre la soluzione di Na_2CO_3 è stata analizzata mediante cromatografia ionica. Il sistema descritto, in condizioni stazionarie, genera ammoniaca ad una velocità pari a $0,55 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{min}$ e acido nitrico ad una velocità pari a $0,35 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{min}$.

Successivamente, dopo aver ottenuto una generazione stabile e costante di ammoniaca e acido nitrico nel tempo, è stata effettuata l'esposizione di campioni di NIST 1648. Per poter effettuare queste prove è stato necessario progettare e realizzare una apposita camera di esposizione sia per l'ammoniaca (mostrata nella figura 3.18) che per l'acido nitrico. La camera di esposizione per l'ammoniaca è stata realizzata in teflon mentre per la camera di esposizione per l'acido nitrico è stato necessario impiegare come materiale il polietilene, in modo da ridurre al minimo i fenomeni di adsorbimento dei vapori sulle pareti. Entrambe le camere sono dotate di un foro di ingresso, collegato al sistema di generazione e posto sul fondo della camera, per ridurre la possibilità di risollevarsi della polvere, e da un foro di uscita posto nella parte superiore.

Prima di iniziare le prove di esposizione del NIST si è verificato che il sistema non fosse in grado di adsorbire ammoniaca e acido nitrico. Le prove di bianco, effettuate lasciando fluire 40 min l'atmosfera generata nella camera e recuperando mediante accurato lavaggio il sistema, hanno portato a concentrazioni di NH_3 e HNO_3 al di sotto dei LOD (paragrafi 3.2.6.1 e 3.2.6.2).



Figura 3.18: Camera in teflon opportunamente realizzata per l'esposizione di campioni di NIST 1648 ad atmosfere controllate di NH_3 .

La polvere, preventivamente pesata su bilancia analitica (sensibilità 0.01 mg), è stata quindi introdotta nella camera mediante un crogiolo in platino ed esposta all'atmosfera di ammoniaca e acido nitrico per intervalli di tempo variabili (15 min, 30 min, 45, min, 55 min e 120 min). Nella tabella 3.11 sono riportate le concentrazioni di NH_4^+ e NO_3^- misurate in queste condizioni.

t di esposizione (min)	media di NH_4^+ nel NIST(ug/g)	SD	media di NO_3^- nel NIST(ug/g)	SD
0	12647,8	556,1	9287,2	386,2
15	12757,7	680,5	9379,3	390,7
30	13085,1	495,7	9982,5	280,1
40	14576,2	500,0	10558,3	285,4
55	14437,0	123,3	10494,6	243,3
120	14063,7	76,7	10570,2	120,9

Tabella 3.11: Concentrazioni di NH_4^+ e NO_3^- misurate in campioni di NIST1648 (ca. 4mg) in seguito all'esposizione all'atmosfera di NH_3 e HNO_3 in funzione del tempo di esposizione: 0min (valore di riferimento), 15min, 30 min, 40 min, 55 min e 120 min. Ciascuna prova è stata replicata tre volte.

Si può notare come, dopo un tempo di almeno 40 min, si osserva un aumento delle concentrazioni iniziali per lo ione ammonio (pari a ca. il 15-20%) e per lo ione nitrato (pari a ca. il 10-15%), che sembrano indicare l'avvenuto adsorbimento sia dell'ammoniaca che dell'acido nitrico sulla polvere. Tuttavia, l'aumento osservato è piccolo e la ripetibilità analitica non è sufficientemente buona, probabilmente a causa delle difficoltà incontrate nell'inserimento del campione nella camera di esposizione ed

alla possibile perdita di polvere. E' infatti evidente come sia piuttosto elevata anche la deviazione standard del campione non esposto, che dovrebbe presentare valori simili a quelli delle precedenti prove di validazione.

Sono comunque state effettuate anche alcune prove preliminari di desorbimento termico della polvere esposta. Nella figura 3.19 sono riportate le concentrazioni di NH_4^+ misurate in seguito all'estrazione di campioni esposti all'atmosfera di NH_3 per 40 min e quindi portati a diverse temperature nel forno GC, in condizioni del tutto analoghe a quelle utilizzate in precedenza per lo studio del desorbimento termico sui sali. La barra orizzontale è stata posta in corrispondenza della concentrazione misurata nel NIST non esposto.

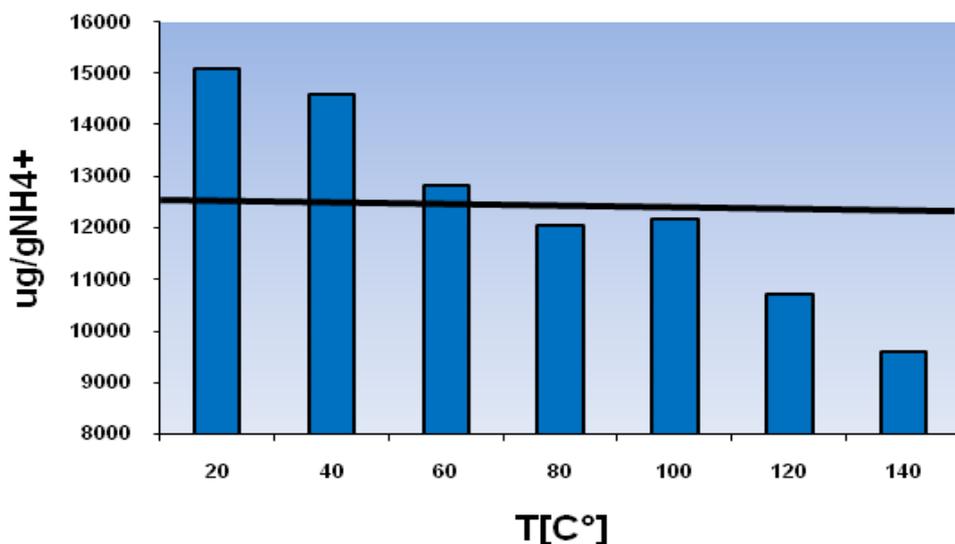


Figura 3.19 : Concentrazioni di NH_4^+ misurate in seguito all'estrazione di campioni di NIST1648(ca. 4mg) esposti all'atmosfera di NH_3 per 40 min e successivamente scaldati a diverse T nel forno GC: 40°C- 60°C -80°C - 100°C-120°C- 140°C. tempo di permanenza alla T impostata: 45 min. Tempo di erogazione del flusso di Ar: 30 min.

Si può innanzi tutto notare come questi dati confermino un aumento della concentrazione di NH_4^+ in seguito all'esposizione a NH_3 , la quale ritorna ai valori iniziali a temperature intorno ai 60°C, per poi seguire un comportamento simile a quello precedentemente discusso per il NIST 1648 non esposto (figura 3.10). Risultati sostanzialmente simili sono stati ottenuti per il desorbimento dei campioni di NIST sottoposti a esposizione di acido nitrico per 40 minuti.

Queste prove effettuate sul materiale certificato sembrano confermare una maggiore facilità di desorbimento della frazione di NH_3 e di HNO_3 adsorbiti sulle particelle.

A causa delle difficoltà incontrate nel lavorare col materiale certificato è stato iniziato il lavoro sui filtri reali di PM_{10} campionati su membrana in teflon. Nei filtri campionati la polvere risulta intrappolata nella sua struttura e non si verificano quindi perdite a cause dalla carica elettrostatica.

Come prova preliminare, sono stati esposti ad ammoniaca per 40 min, due filtri non campionati utilizzando la cameretta, al fine di verificare l'adsorbimento del teflon, ottenendo un adsorbimento trascurabile di NH_3 sul supporto di campionamento. Successivamente è stata effettuata una prova su una coppia di filtri campionati in parallelo, uno estratto direttamente in acqua, come riferimento, ed uno esposto per 40 min ad NH_3 .

I risultati ottenuti hanno mostrato una percentuale di adsorbimento di NH_4^+ sul filtro campionato esposto pari a ca. il 20% della quantità iniziale, molto superiore a quelle dei bianchi, permettendoci di verificare che l'ammoniaca si è adsorbita principalmente sulle particelle e confermando i risultati precedentemente ottenuti sul NIST.

Per poter procedere con lo studio è stato necessario disporre di un numero sufficiente di campioni prelevati in parallelo, in modo da poter effettuare il confronto delle concentrazioni misurate nelle diverse condizioni di trattamento (tempi diversi di esposizione all'atmosfera controllata e riscaldamento a temperature diverse). Si è quindi ricorso ad un campionamento in parallelo di 8 filtri di PM_{10} , effettuato in collaborazione con l'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico del C.N.R..

Come prima cosa sono state fatte varie prove di adsorbimento per vari tempi (40 min, 60 min, 90 min, 120 min), al fine di verificare, come per il NIST, un aumento della concentrazione di NH_4^+ nel tempo. Nella figura 3.20, si può notare un aumento della concentrazione di NH_4^+ nel tempo, che arriva ad un "plateau" intorno a 90 minuti. Si è registrato un aumento percentuale della concentrazione di NH_4^+ nel tempo, di circa il 45% rispetto a quella iniziale presente sui filtri prima di essere esposti al flusso di ammoniaca.

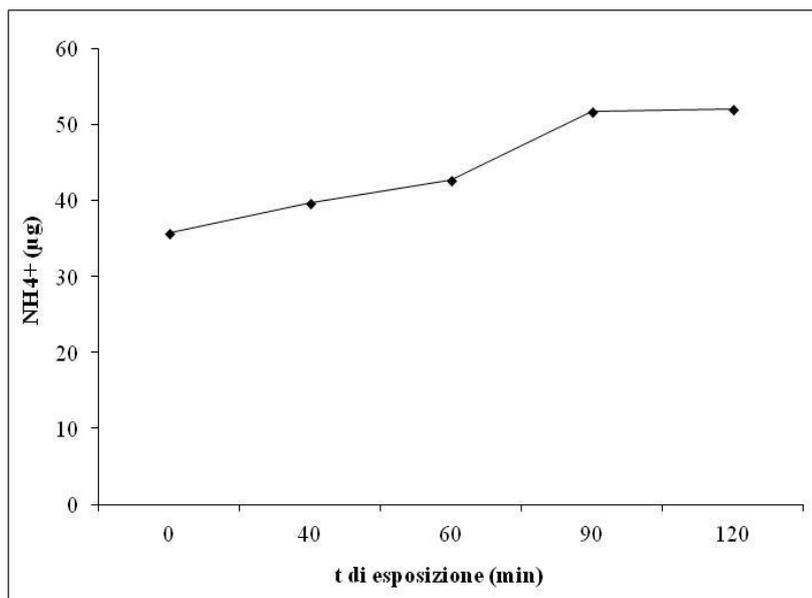


Figura 3.20: Andamento della concentrazione di ione ammonio su filtri di PM10 campionati su teflon, in funzione del tempo di esposizione al flusso di ammoniacca.

Come descritto per il NIST, anche su una serie di otto campioni equivalenti di PM10 sono state effettuate le prove di desorbimento dopo esposizione ad atmosfera controllata di NH_4^+ . Nuovamente si è ottenuto un ritorno alle concentrazioni iniziali di ione ammonio intorno ai 60°C.

Per quanto riguarda l'acido nitrico diversi campioni reali sono stati esposti ad atmosfere controllate per diversi tempi senza notare un aumento della concentrazione di ione nitrato.

A questo punto si è cercato di modificare le condizioni di adsorbimento esponendo preventivamente i filtri campionati a vapore acqueo per un tempo di circa 10-15 minuti, poiché è noto il ruolo dell'acqua nei cambiamenti di stato delle specie presenti in atmosfera^{185,186}, discusso in dettaglio nel paragrafo 2.2.

In queste condizioni su coppie di filtri equivalenti si è ottenuta una percentuale di adsorbimento di acido nitrico sul campione pari a il 30%, anche in questo caso molto superiore a quelle dei bianchi. Le prove di adsorbimento per tempi diversi (40 min, 60 min, 90 min, 120min) e desorbimento a diverse temperature condotte su serie di otto campioni equivalenti sono quindi state effettuate esponendo inizialmente i campioni a vapore

¹⁸⁵ A.A. Vargeese, S.S. Joshi, V.N. Krishnamurthy, *Effect of method of crystallization on the IV-III and IV-II polymorphic transitions of ammonium nitrate*, J. Hazard. Mater., (2009), 161:373-9.

¹⁸⁶ S. T Martin, J. C. Schlenker, A. Malinowski, H.M. Hung, Y. Rudich, *Crystallization of atmospheric sulfate-nitrate-ammonium particles*, Geophys. Res. Lett.,(2003) 30:2102.

d'acqua per 10 minuti. Alla temperatura di circa 60°C la concentrazione di ione nitrato è ritornata sostanzialmente a quella del campione di partenza. In tabella 3.12 sono riportati in maniera schematica i risultati ottenuti mediante le prove con generazione di atmosfere controllate di ammoniaca e acido nitrico.

		Atmosfera controllata NH ₃	Atmosfera controllata HNO ₃
NIST	adsorbimento	Aumento di ca. 20%	Aumento di ca. 15%
NIST	adsorbimento + desorbimento	Ritorno alle concentrazioni iniziali intorno a 60°C	Ritorno alle concentrazioni iniziali intorno a 60°C
PM10 (teflon)	adsorbimento	Aumento da ca. il 20% a ca. 50%	Aumento da ca. il 10% a ca. 30%
PM10 (teflon)	adsorbimento + desorbimento	Ritorno alle concentrazioni iniziali intorno a 60°C	Ritorno alle concentrazioni iniziali intorno a 60°C

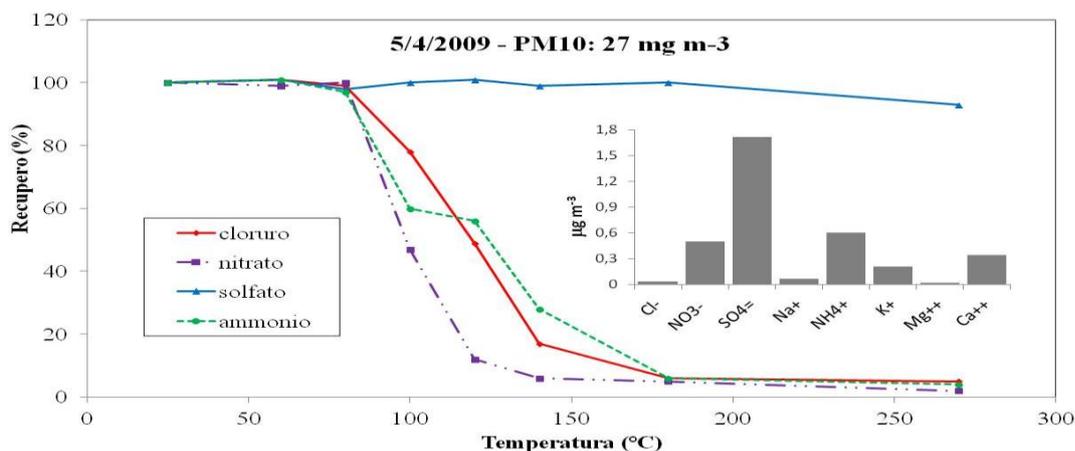
Tabella 3.12: Riassunto delle prove effettuate su NIST e campioni reali esposti ad atmosfere controllate di ammoniaca ed acido nitrico.

Queste prove sembrano mostrare che l' artefatto che avviene in fase di campionamento sia imputabile alla presenza di specie inorganiche adsorbite sulla superficie delle particelle, non ancora convertite in sali e quindi soggette ad un facile desorbimento già a temperatura ambiente.

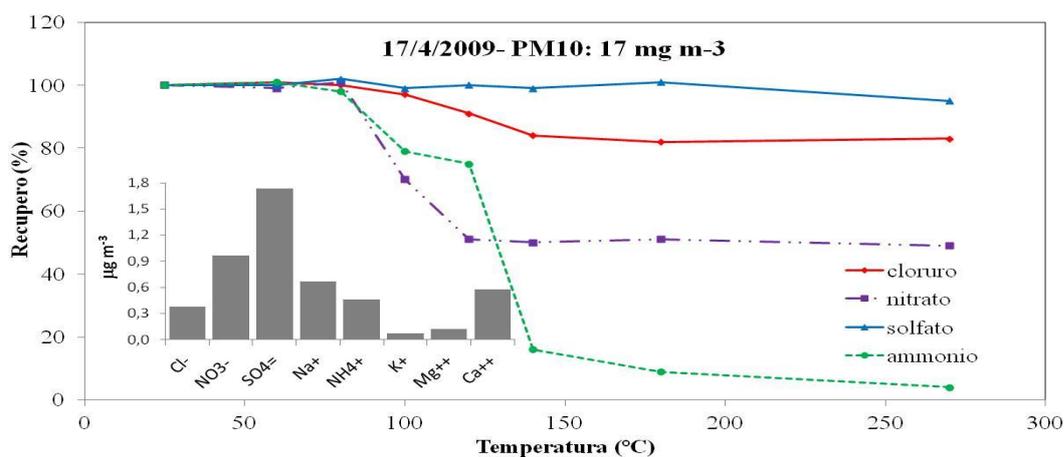
3.3.4 Desorbimento di campioni reali di PM

A conferma dei risultati fin qui ottenuti è stato valutato il comportamento termico delle specie inorganiche in filtri reali di particolato atmosferico. In particolare sono state confrontate due serie di otto campioni equivalenti di PM₁₀ (24 ore) campionate nei giorni 5 e 17 aprile 2009 presso il sito periurbano di Montelibretti, situato a circa 30 km da Roma, mediante quattro campionatori *HYDRA Dual Samplers* (FAI Instruments) posti in parallelo. Ogni strumento è stato dotato di una testa standard di PM₁₀ ed il flusso in entrata di 2.3 m³/h è stato diviso in due canali indipendenti per ottenere due campioni equivalenti. Tutte le membrane di supporto in teflon sono state condizionate ad un'umidità relativa del

50% per 48 ore e conservati in frigo in a 5°C. Ciascun filtro di ogni serie è stato trattato ad una diversa temperatura (da 25°C a 310°C), ed analizzato in modo analogo a quanto effettuato sul materiale certificato. I risultati ottenuti sono mostrati nelle Figure 3.21 a e b.



a)



b)

Figura 3.21: Andamento degli ioni di interesse in funzione della temperatura in otto campioni equivalenti del giorno 14/4/2009 (a) e 15/4/2009 (b).

Nel primo dei due giorni (fig. 3.21 a) si può notare come il desorbimento degli ioni ammonio, nitrato e cloruro sia quantitativo sopra i 200°C. Nel secondo caso, invece, l'ammonio presenta il medesimo andamento mentre le quantità residue di cloruro e nitrato sono più elevate (fig. 3.21 b). Analizzando la componente ionica della polvere è risultato che il campione di PM del primo giorno era costituito principalmente dagli ioni ammonio, solfato e nitrato (prevalenza di specie secondarie), con basse concentrazioni di sodio e cloruro. Il secondo giorno, invece, è stato caratterizzato da concentrazioni simili di solfato e ammonio e contributi decisamente elevati di sodio, cloruro, magnesio e, in minor misura,

nitrate. Questi risultati indicano un sensibile contributo naturale di aerosol marino al PM^{187} . Nel secondo giorno è stato infatti verificato mediante studio delle retrotraiettorie (NOAA) e dell'intensità e direzione di provenienza del vento che le masse d'aria provenivano dalla costa, distante 30 Km in linea d'aria dal sito di campionamento. Appare evidente quindi che in presenza di aerosol marino, e quindi di sali di sodio, le percentuali di rilascio del nitrato e del cloruro sono molto inferiori, in accordo al diverso comportamento termico dei sali sodici rispetto a quelli ammoniacali. Ulteriori prove su campioni reali sono state effettuate utilizzando tre impattori a dieci stadi operanti in parallelo nel periodo 30 settembre – 18 ottobre 2010. Questi campionatori (MOUDI100) sono stati posti nello stesso sito di campionamento dei filtri di PM_{10} e le membrane di supporto in teflon sono state trattate con la medesima metodica. È bene notare che durante il periodo di campionamento si è verificato un episodio di trasporto di polvere sahariana (13-14 ottobre) e subito dopo un episodio di aerosol marino nel periodo 15-18 ottobre. L'analisi della distribuzione dimensionale degli ioni nelle tre serie di campioni è stata effettuata alle temperature di 25, 100 e a 180°C. I risultati, riportati in tabella 3.13, mostrano che la frazione più grossolana del nitrato e del cloruro, attribuibile prevalentemente al contributo naturale sahariano e marino non subisce significative riduzioni dovute al riscaldamento. Nel caso della frazione fine, invece, cloruro e nitrato, come pure ammonio, mostrano un netto decremento delle quantità con il riscaldamento.

¹⁸⁷ C. Perrino, S. Canepari, M. Catrambone, S. Dalla Torre, E. Rantica, T. Sargolini. *Influence of natural events on the concentration and the composition of atmospheric particulate matter*, Atmospheric Environment, (2009), 43,:4766-4779.

Frazione dimensionale (μm)	NH_4^+ ng/m^3			Cl^- ng/m^3			NO_3^- ng/m^3			SO_4^{2-} ng/m^3		
	Temperatura ($^\circ\text{C}$)											
	25	100	180	25	100	180	25	100	180	25	100	180
0.18-0.32	112.3	79.8	0.4	2.6	1.2	<0.1	10.5	4.5	0.8	327.5	325.3	325.0
0.32-0.56	225.0	150.2	0.3	2.0	1.6	<0.1	8.9	3.9	<0.2	1005.0	1000.9	998.0
0.56-1.0	203.0	100.4	1.1	5.7	3.3	0.7	81.0	30.0	1.5	808.3	800.0	807.5
1.0-1.8	64.5	28.8	1.3	5.4	2.8	1.6	66.3	44.3	5.2	336.3	336.5	335.6
1.8-3.2	1.4	0.8	0.2	39.9	38.5	38.0	230.1	229.3	226.8	75.7	74.3	76.1
3.2-5.6	1.7	1.4	0.1	124.0	127.0	125.9	466.6	467.0	465.3	80.5	81.3	81.8
5.6-10	0.6	0.5	0.1	131.0	130.3	130.5	218.7	218.2	217.4	50.7	50.5	52.8
10-18	0.6	0.7	0.7	59.0	58.7	57.9	57.3	56.8	55.4	15.5	13.1	13.4
>18	1.8	1.2	1.0	34.3	33.8	34.1	15.7	15.1	15.0	6.9	5.6	5.9

Tabella 3.13: Concentrazioni di ione nitrato e ione cloruro nelle diverse frazioni dimensionali sottoposti a diverse temperature (25, 100 e 180°C).

Sono stati analizzati anche gli altri ioni presenti (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ma le loro concentrazioni non hanno subito interessanti variazioni al variare della temperatura. Inoltre, nell'intero periodo di campionamento sono stati campionati filtri integrali di PM_{10} (duty cycle) che, dopo trattamento alle stesse temperature (25, 100, 180°C), hanno mostrato una sostanziale concordanza delle percentuali rilasciate per tutti gli ioni.

E' bene osservare che l'interconversione dei sali verificatasi per le specie pure nel caso della polvere reale è molto ridotta, probabilmente a causa della minore possibilità di contatto fra le particelle di polvere. Ad ogni modo anche se sono necessari ulteriori approfondimenti, sembra quindi creata la possibilità di utilizzare la combinazione di analisi termica ed analisi ionica per diversificare i contributi secondari e naturali di nitrati e cloruri.

3.3.5 Conclusioni

Tra i tanti metodi chimici e chimico-fisici che vengono solitamente applicati allo studio del PM, in letteratura, ad oggi, non si trovano applicazioni riguardanti metodi termici quali la termogravimetria, che potrebbe risultare particolarmente vantaggiosa per la comprensione del comportamento termico delle specie volatili e semivolatili presenti in atmosfera. Il presente lavoro, dunque, rappresenta una prima indagine sull'analisi termica del particolato atmosferico, ed ha permesso, mediante l'utilizzo combinato di più tecniche analitiche, l'identificazione delle perdite in peso osservate nel tracciato TG (figura 3.22) e l'approfondimento di alcuni aspetti di rilievo sulla ripartizione solido-vapore delle specie inorganiche. Le prime due perdite in peso, osservate alle temperature di ca. 120 e 180 °C, sembrano essere attribuibili alla perdita dell'acqua adsorbita e legata. Questo risultato apre nuove prospettive per la possibilità di una misura della percentuale di acqua presente nel PM mediante tecniche di desorbimento termico. Come descritto nel paragrafo 2.2, la misura dell'acqua nel PM presenta notevoli difficoltà analitiche e in letteratura sono disponibili pochi studi, che forniscono informazioni tra loro contrastanti^{188,189} come sarà meglio illustrato nel capitolo seguente.

I risultati ottenuti nel presente lavoro indicano percentuali di H₂O pari a ca. il 10%, piuttosto elevate se si considera che la polvere è stata mantenuta in condizioni di bassa umidità.

¹⁸⁸ S.Ohta, , M. Hori, S. Yamagata, N. Murao, *Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content*, Atmospheric Environment , (1998), 32:1021–1025.

¹⁸⁹ Y.I Tsai, S.C. Kuo, *PM2.5 Aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in Southern Taiwan*, Atmospheric Environment, (2005), 39:4827-4839.

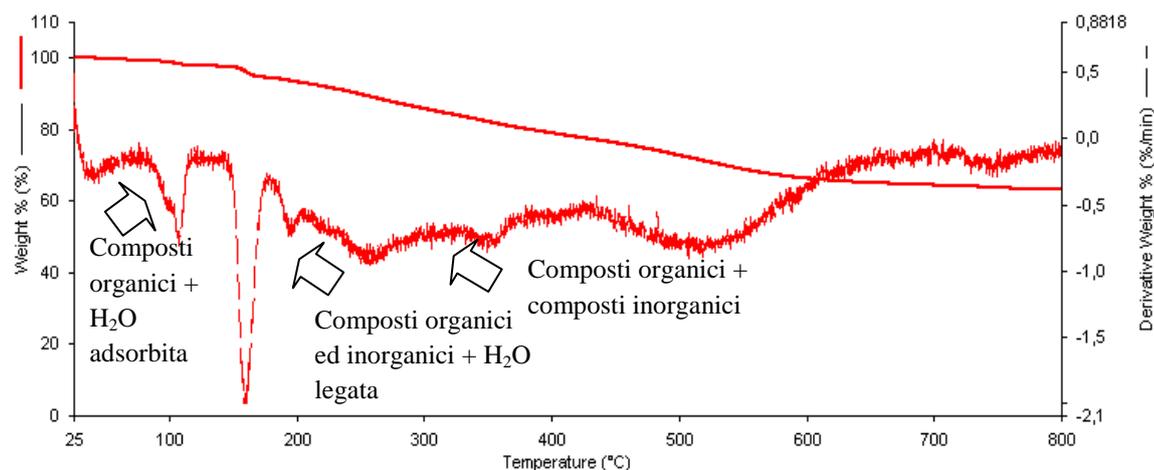


Figura 3.22: Curva termogravimetrica (TG) e relativa curva in derivata prima (DTG) di un campione di NIST 1648 da 4,02 mg. Scansione da 25°C a 800°C, velocità 10°C/min, atmosfera inerte in flusso di azoto. Sul tracciato viene riportata l'identificazione delle perdite in peso osservate, effettuata nel presente lavoro di ricerca.

Le perdite in peso che avvengono a temperature superiori a ca. 200 °C sembrano associate sia alla frazione organica sia alla frazione inorganica. Per quanto riguarda la frazione organica, lo studio ha permesso di ottimizzare una rampa di riscaldamento che sembra portare, mediante un frazionamento termico, ad un miglioramento della selettività dell'analisi EC/OC, generalmente impiegata per la determinazione del contributo totale del carbonio organico.

I risultati più interessanti riguardano comunque gli equilibri a carico di specie inorganiche secondarie, principalmente dei sali di ammonio. Come ben noto, e come ampiamente discusso nel paragrafo 2.1 e relativi sottoparagrafi, la ripartizione di queste specie tra fase solida e fase vapore è influenzata dalla temperatura, dall'umidità relativa e dal supporto di campionamento e viene alterata durante la procedura di campionamento, causando un artefatto che porta ad una sovrastima o ad una sottostima nelle determinazioni delle specie inorganiche semivolatili. In letteratura si trovano poche informazioni riguardo a questo artefatto, rivolte soprattutto al nitrato di ammonio; in tutti gli studi si ipotizza un equilibrio di dissociazione del sale, con formazione di ammoniaca e acido nitrico volatili, facilitato dalla presenza di condizioni di alta temperatura e bassa umidità. Seppure queste ipotesi permettano di interpretare le variazioni stagionali dell'entità dell'artefatto di campionamento, maggiore nel periodo estivo e minore nel periodo invernale, esse contrastano nettamente con i risultati ottenuti da questo lavoro. Infatti lo studio del

comportamento termico delle specie inorganiche secondarie presenti nel PM dimostra come l'artefatto non possa essere attribuito ad una decomposizione termica dei sali, la quale avviene solo a temperature molto maggiori rispetto a quelle in cui viene effettuato il campionamento. È bene evidenziare che la comprensione degli equilibri alla base dell'artefatto di campionamento risulta oggi indispensabile ai fini della corretta applicazione delle nuove normative sulla qualità dell'aria, che impongono la determinazione analitica dei sali inorganici nei monitoraggi ambientali.

In particolare, per approfondire i meccanismi alla base dell'artefatto di campionamento del nitrato d'ammonio, lo studio è proseguito esponendo campioni di materiale certificato e filtri campionati ad atmosfere controllate di NH_3 e HNO_3 , ottenute con un sistema costituito da tubi di generazione. I risultati sembrano mostrare che le specie gassose adsorbite siano le principali responsabili dell'artefatto, poiché desorbono a basse temperature. Queste specie potrebbero poi trasformarsi parzialmente in sali durante la fase di campionamento, ad opera del contatto tra le particelle e dell'umidità che favorisce le reazioni acido-base, e volatilizzare solo ad alte temperature come hanno mostrato le analisi effettuate sui campioni reali di PM. Da queste prove è emerso che gli ioni Cl^- e NO_3^- di origine secondaria vengono desorbiti in modo praticamente quantitativo ad alte temperature, mentre presentano percentuali di desorbimento nettamente inferiori in presenza di un significativo contributo da aerosol marino, poiché si trovano sotto forma di NaCl e NaNO_3 che sono termicamente più stabili e quindi difficilmente desorbibili.

Sembra quindi concreta la possibilità di utilizzare la combinazione di analisi termica ed analisi ionica per diversificare i contributi secondari e naturali di nitrati e cloruri.

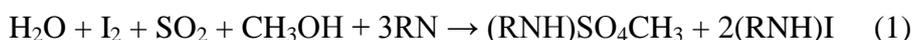
Capitolo 4

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO D'ACQUA NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

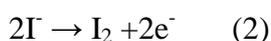
4.1 Scopo del lavoro

Come già anticipato nel paragrafo 2.2, in letteratura sono presenti pochissimi lavori riguardo la determinazione analitica del contenuto d'acqua in campioni di particolato atmosferico ed entrambi prevedono l'utilizzo del titolatore Karl-Fischer coulometrico.

Questo strumento è il più idoneo determinare bassissimi contenuti di acqua; esso sfrutta la reazione di Karl-Fischer, la quale prevede che l'acqua presente nel campione reagisca con lo iodio e l'anidride solforosa, in ambiente alcalino (RN = molecola di base generica) ed in presenza di metanolo come mostra la reazione (1):



Con la tecnica coulometrica lo iodio è generato elettroliticamente nell'anolita (porzione della soluzione elettrolitica che si trova in prossimità dell'anodo e nella quale si verificano reazioni di ossidazione anodica) che contiene ioduro secondo la seguente reazione:



Fino a quando l'acqua sarà presente, nella cella di reazione lo iodio generato reagirà in accordo alla reazione (1).

Quando tutta l'acqua avrà reagito si formerà un eccesso di iodio nell'anolita che verrà rilevato dall'elettrodo doppio Pt e la produzione di iodio cesserà. In accordo alla legge di Faraday, la quantità di iodio prodotta sarà proporzionale alla corrente generata e perciò la quantità totale di acqua contenuta nel campione potrà essere determinata misurando il consumo totale di corrente.

Il primo lavoro presente nella letteratura scientifica, che sfrutta questo metodo, è stato condotto da Otha et al.¹⁹⁰ nel 1998 su campioni di PM *fine* raccolti nella città di Sapporo in Giappone. Gli autori hanno effettuato le analisi su un ottavo del filtro in teflon campionato, ponendolo in un contenitore di plastica, precedentemente tenuto a RH 30% per più di 24 ore, e successivamente inserendolo in un evaporatore d'acqua scaldato a 150°C. L'acqua vaporizzata viene introdotta in un "aquacounter" nel quale il vapor d'acqua è titolato per via coulometrica nella soluzione reagente di Karl-Fischer.

Le quantità d'acqua trovate dagli autori nei campioni oggetto dello studio rappresentano tra lo 0,4 e il 3,2 % della massa totale gravimetrica di PM. Nel lavoro di ricerca inoltre è evidenziato che le particelle igroscopiche come (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ e NaCl cristallizzano ad RH inferiore di 36, 30 e 43% rispettivamente¹⁹¹; perciò l'acqua determinata in questi campioni, secondo gli autori, non è quella adsorbita sulle particelle ma quella di cristallizzazione contenuta nei sali sopra citati. In base ai risultati ottenuti da Otha et al. sembra che in condizioni di RH 30% il contenuto d'acqua possa considerarsi trascurabile.

In un articolo del 2005, Tsai e Kuo¹⁹² hanno analizzato il contenuto d'acqua presente in campioni di PM_{2.5} raccolti su filtri di quarzo in due siti (uno in un'area metropolitana e l'altro in una zona costiera) nell'isola di Taiwan durante un anno di campagna di monitoraggio. Gli autori hanno utilizzato filtri di quarzo condizionati a 900°C per 4 ore, prima di essere utilizzati, per eliminare l'acqua presente; successivamente sono stati tenuti a 35±1 % di umidità relativa per 24 ore sia prima che dopo il campionamento. La pesata del campione è stata effettuata ad un'umidità relativa del 50±3 %, gli autori hanno poi tenuto i filtri in una camera a temperatura costante (25±1°C) ed umidità del 85±1 %, in modo tale che il PM potesse raggiungere l'equilibrio igroscopico, per poi sottoporlo per 24 ore ad un'umidità del 60±1 %. A questo punto il campione viene posto in un contenitore di vetro in una camera ad umidità del 20±1 % e viene aggiunta un'aliquota di 10,0 mL di metanolo anidro nel contenitore di vetro. Il metodo descritto nell'articolo prevede che un agitatore estragga l'acqua nelle condizioni descritte e che il liquido ottenuto sia inviato in un gas-cromatografo con un rivelatore a termoconducibilità (GC-

¹⁹⁰ S.Ohta, M. Hori, S. Yamagata, N. Murao, *Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content*, Atmospheric Environment, (1998), 32:1021-1025.

¹⁹¹ I. N. Tang, *Deliquescence properties and particle size change of hygroscopic aerosols*, in: Generation of aerosols and facilities for exposure experiments, ed. K. Willeke, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, (1980), 153-167.

¹⁹² Y.I Tsai, S.C. Kuo, *PM_{2.5} Aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in Southern Taiwan*, Atmospheric Environment, (2005), 39:4827-4839.

TCD) e ad un Karl-Fisher coulometrico. Gli autori affermano che i due metodi sono equivalenti per la determinazione del contenuto d'acqua, anche se fanno notare che il Karl-Fischer ha il vantaggio di minori tempi di analisi e non necessita di curve di calibrazione.

I risultati delle analisi riportati nel lavoro di ricerca hanno mostrato che in inverno il PM raccolto nell'aerea costiera sembra avere una quantità maggiore di acqua rispetto a quello campionato nell'aera metropolitana. In entrambe le zone invece il PM raccolto durante il periodo notturno è risultato avere maggiore contenuto d'acqua rispetto a quello presente durante il giorno. In particolare per la zona costiera il contenuto d'acqua rilevato dagli autori è di circa il 28,9 % nei giorni invernali e di circa il 33,1% nelle notti dello stesso periodo. Per quanto riguarda la zona urbana la quantità d'acqua trovata è del 22,5 % per le ore diurne in inverno e del 27,5% in quelle notturne. Nell'articolo si afferma che in primavera le differenze tra le due zone sono nettamente maggiori, probabilmente a causa della maggiore presenza di sali provenienti dallo spray marino. Inoltre la rilevante concentrazione di acqua nel periodo notturno viene spiegata dal basso strato di rimescolamento notturno poiché in queste condizioni si ha poca dispersione degli inquinanti contribuendo a maggiori quantità di solfati e nitrati¹⁹³.

Infine gli autori concludono che nei campioni da loro analizzati l'acqua è il costituente singolo a maggiore concentrazione nel particolato atmosferico *fine* seguito dalle specie secondarie.

Confrontando le stime del contenuto totale dell'acqua nel PM trovate nei due articoli si può notare che siano estremamente differenti e quindi si rende necessario uno studio più completo riguardo questa tematica. Infatti l'esatta conoscenza della composizione del particolato atmosferico permette di migliorare l'affidabilità degli studi di chiusura del bilancio di massa per via chimica e quindi poter valutare in maniera specifica l'interazione con l'uomo e l'ambiente. Inoltre occorre ricordare che i risultati del capitolo 3 hanno mostrato come la presenza dell'acqua sia strettamente correlata con i meccanismi alla base all'artefatto di campionamento delle specie inorganiche.

¹⁹³ L.M. McInnes, P.K. Quinn, D.S. Covert, T.L. Anderson, *Gravimetric analysis, ionic composition, and associated water mass of the marine aerosol*, Atmospheric Environment, (1996), 30:869–884.

4.2 Parte sperimentale

4.2.1 Reattivi e apparecchiature utilizzate

- Materiale di riferimento NIST1648 (Urban Particulate Matter);
- Filtri in Teflon Omnipore, porosità 0,45 μm , diametro 25 mm;
- Standard per Karl-Fischer coulometrico citrato di potassio monoidrato (Sigma-Aldrich);
- Soluzione Hydranal per Karl-Fischer coulometrico (Sigma-Aldrich);
- Karl-Fischer coulometrico Metrohm 831 con forno Metrohm 874;
- Bilancia analitica GIBERTINI E505 (sensibilità 0.01 mg);
- Vials porta campione in vetro di volume 6mL.

4.2.2 Trattamento vetreria e strumenti utilizzati

Tutte le vials portacampione impiegate sono state tenute in stufa 12 ore prima dell'analisi alla temperatura di 200°C e vengono tenute in essiccatore prima dell'utilizzo. I relativi tappi in silicone con setto in alluminio non hanno subito alcun pretrattamento.

4.2.3 Trattamento dei campioni

Le prove eseguite sul materiale certificato (NIST 1648) sono state effettuate pesando una quantità nota di polvere, pari a circa 6 mg, prelevata con una spatola e pesata su bilancia analitica con sensibilità di 0,01 mg, usando come supporto per la pesata un filtro in teflon Omnipore di 25 mm di diametro. I campioni così pesati sono stati posti in un essiccatore e inseriti in una camera di polietilene. La camera viene quindi chiusa e riempita con argon deumidificato da setacci molecolari attraverso opportuni fori di entrata. Mediante particolari guanti, parti integranti della camera, si inserisce con una pinzetta in teflon il filtro di supporto al NIST in vials vuote precedentemente poste nella camera, le quali vengono chiuse con una pinza adatta.

Per lo standard per il contenuto d'acqua (citrato di potassio monoidrato) sono state utilizzate navicelle in plastica per la pesata, i campioni poi sono stati posti in un essiccatore e inseriti nella camera di polietilene. Dopo aver chiuso e riempito d'argon la suddetta camera, la polvere viene trasferita dalla navicella alla vial portacampione. Successivamente

si pesa la polvere rimasta sulla navicella e per differenza si ottiene la quantità di campione analizzato.

Per i filtri in teflon utilizzati per il campionamento del PM, è stato necessario inizialmente privarli dell'anello di supporto in polietilene mediante un bisturi sterile su un piano di teflon. A questo punto vengono posti nelle capsule di Petri e introdotti nella camera di polietilene e sottoposti allo stesso trattamento descritto per il NIST.

4.2.4 Analisi mediante Karl-Fischer coulometrico

Le analisi sono state effettuate con titolatore di Karl-Fischer coulometrico equipaggiato di un forno che va da 50 a 250°C. Le vials sono state poste nell'autocampionatore e analizzate solo dopo condizionamento dello strumento.

La fase di condizionamento consiste nel far raggiungere allo strumento un drift in $\mu\text{g}/\text{min}$ sufficientemente basso, nel nostro caso impostato a 10 $\mu\text{g}/\text{min}$. Quando lo strumento raggiunge questa condizione per tre volte inizia l'analisi del campione. La rampa di temperatura a gradini ottimizzata è riportata in tabella 4.1.

Temperatura (°C)	Tempo (min)
50	5
50-120	3
120	5
120-180	3
180	2
180-250	3
250	18

Tabella 4.1: Rampa termica utilizzata per le analisi con il Karl-Fischer coulometrico.

4.3 Risultati e discussione

4.3.1 Ottimizzazione dei bianchi delle vials portacampione

Come descritto nella parte sperimentale, il titolatore di Karl-Fischer coulometrico utilizzato è fornito dell'unità "forno", la quale permette di registrare il contenuto d'acqua a

diverse temperature (da 50 a 250°C). Poiché lo strumento non era stato precedentemente impiegato nel laboratorio di ricerca è stato necessario effettuare diverse prove esplorative per capire la programmazione del forno e la risposta del software in funzione dei diversi tipi di analisi effettuate.

Nella prima fase del lavoro abbiamo operato con dei metodi termici preimpostati, i quali prevedono un riscaldamento rapido del campione a temperatura costante.

E' estremamente importante valutare il contributo del bianco delle vials in vetro, poiché il valore totale dell'acqua risultante dall'analisi è una sommatoria dell'acqua del campione, dell'acqua sulle pareti e dall'acqua libera nella vial, dipendente dal suo volume. Un alto valore di bianco delle vials va ad incidere sul limite di rivelabilità (LOD: Limit Of Detection) e sull'incertezza della metodica; nel caso di campioni di PM (1-2 mg di polvere su filtro) la quantità d'acqua che ci aspettiamo di rilevare sarà presente a livello di pochi µg e quindi per i nostri scopi è importante avere dei bianchi più bassi possibili, altrimenti non sarà possibile determinare l'acqua nel campione.

Inizialmente su 4 vials vuote chiuse all'aria ambiente è stato valutato il contenuto d'acqua a 50°C e 250°C, ottenendo il risultato direttamente dal software dello strumento. I risultati sono riportati in tabella 4.2

Num. bianco	T(°C)	Acqua (µg)
1	50	90
2	50	97
3	50	93
4	50	95
5	250	115
6	250	111
7	250	116
8	250	118

Tabella 4.2: Valori in µg di acqua nelle vials porta campione sottoposte a titolazione di Karl-Fischer a diverse temperature (50 e 250°C).

I valori ottenuti in queste condizioni risultano essere abbastanza elevati, per questo è stato necessario ridurre tutte le possibili fonti di apporto di acqua alle vials. Per prima cosa le vials sono state tenute in stufa a 200°C per 12 ore, tempo ritenuto più che sufficiente ad eliminare il contributo dell'acqua adsorbita sulle pareti interne, desorbibile ad alte temperature. Inoltre si deciso di chiudere le vials non all'aria ambiente (umidità variabile)

ma in una camera di polietilene riempita di argon deumidificato attraverso setacci molecolari. In queste condizioni si ottengono i valori di bianco, riportati in tabella 4.3, ritenuti più che accettabili per il lavoro in atto.

Num. Bianco	T(°C)	Acqua (µg)
1	50	18
2	50	19
3	50	20
4	50	19
5	250	50
6	250	51
7	250	52
8	250	51

Tabella 4.3: Valori in µg di acqua nelle vials porta campione tenute in stufa per 12 ore a 200°C, chiuse in una camera di polietilene riempita di argon e sottoposte a titolazione di Karl-Fischer a diverse temperature (50 e 250°C).

4.3.2 Ottimizzazione della rampa termica

Lo strumento impiegato nel presente studio è stato scelto soprattutto per la possibilità di impostare rampe termiche. Questo requisito è di fondamentale importanza per i nostri scopi di ricerca poiché ci permette di simulare la rampa termica impostata nella termogravimetria sia su campioni di materiale certificato di riferimento che su campioni reali al fine di confermare i risultati ottenuti nel capitolo 3. Per l'ottimizzazione abbiamo operato su NIST1648 poiché essendo un materiale a composizione omogenea rende possibile il confronto tra le diverse rampe impiegate. All'inizio abbiamo impiegato la rampa preimpostata tra 50 e 250°C (fig. 4.1) sul campione di NIST e si può notare come si ottenga una derivata della curva di Karl-Fischer non differenziata (fig. 4.2).

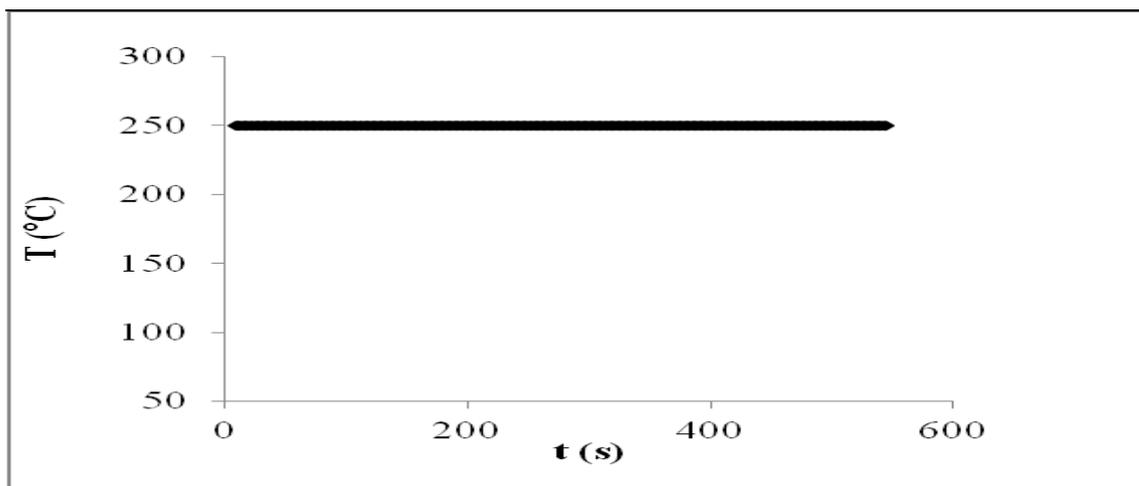


Figura 4.1: Rampa termica a 250°C preimpostata nello strumento.

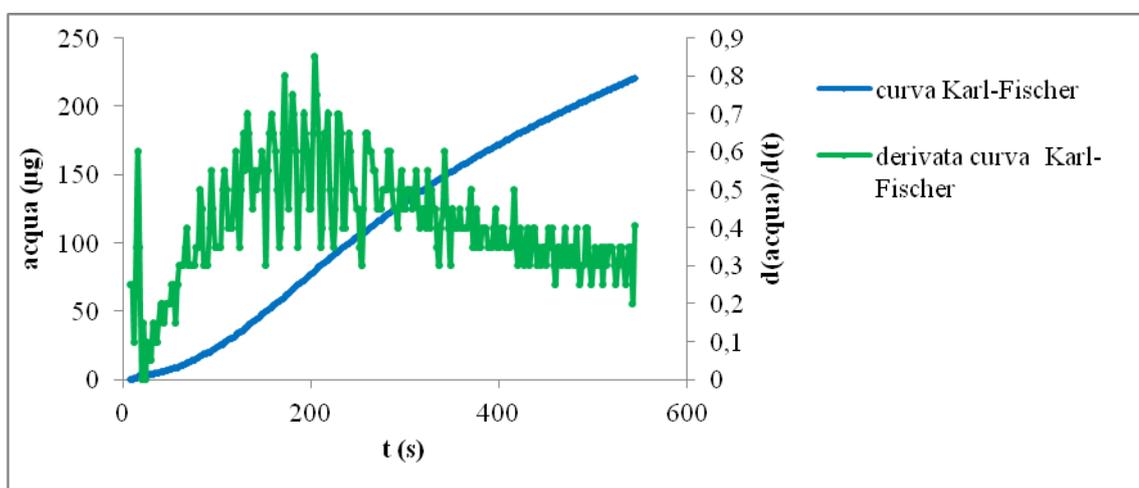


Figura 4.2: Analisi di NIST1648 con Karl-Fischer coulometrico con rampa a 250°C preimpostata dallo strumento.

A questo punto è stata impiegata la rampa termica tra 50 e 250°C (fig. 4.3) con rampa lineare a velocità di riscaldamento di 10°C/min. In questo modo si è tentato di riprodurre le condizioni di riscaldamento ottenute nelle prove termogravimetriche, nelle quali, come precedentemente discusso (cap. 3), si osservavano due perdite distinte a temperatura inferiore ai 200 °C, probabilmente attribuibili all'acqua. Il grafico della derivata della curva di Karl-Fischer ottenuto in queste condizioni, riportato in fig. 4.4, mostra un andamento simile, ma non sovrapponibile, a quello osservato con la TG. In particolare, se da una parte i risultati confermano la presenza di acqua diversamente trattenuta dalla polvere, di fatto convalidando l'ipotesi che le perdite presenti nel tracciato termogravimetrico fossero imputabili all'evaporazione dell'acqua, dall'altra la risoluzione dei diversi contributi è decisamente inferiore. Ciò è probabilmente imputabile alle diverse

modalità di riscaldamento; infatti nella termogravimetria il campione viene scaldato in tempi molto rapidi e la registrazione della perdita in peso non subisce ritardi rispetto al tempo di evaporazione mentre nello strumento utilizzato il riscaldamento avviene per conduzione, attraverso un materiale (vetro delle vials portacampione) non caratterizzato da elevata conducibilità termica, causando quindi un ritardo tra la variazione della temperatura letta dallo strumento e quella effettivamente presente nel campione. Inoltre la misurazione del segnale viene effettuata a valle del trasporto delle quantità d'acqua rilasciate nella cella di misura, fattore che sicuramente contribuisce alla perdita di risoluzione registrata. Per poter ottenere una buona separazione delle diverse tipologie di acqua è quindi necessario ottimizzare una opportuna rampa termica.

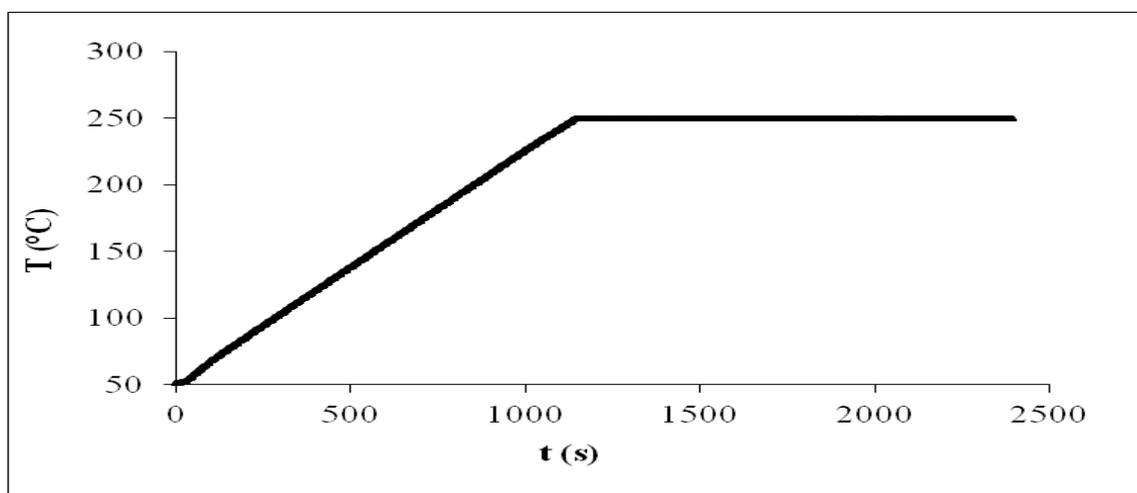


Figura 4.3: Rampa termica lineare da 50° a 250°C, velocità di riscaldamento 10°C/min.

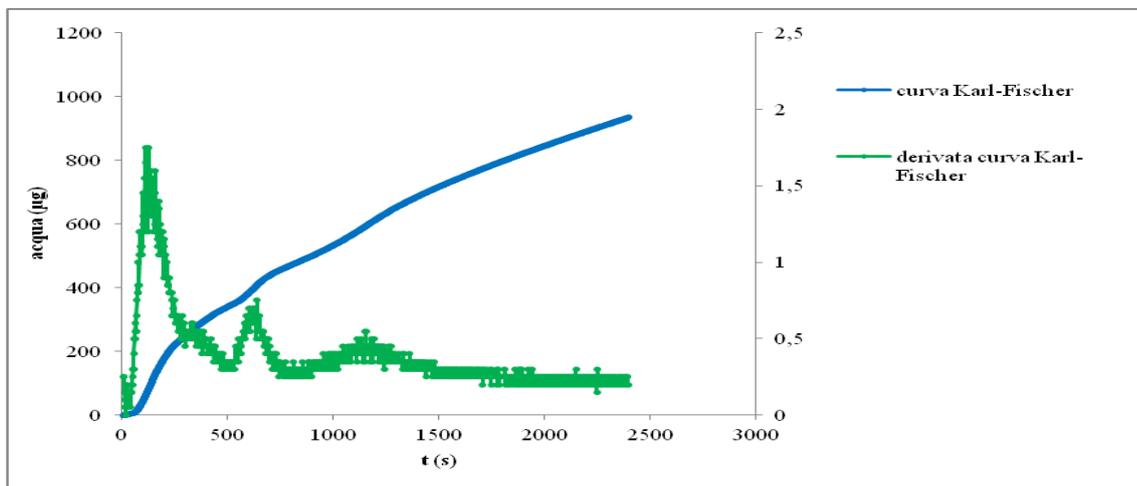


Figura 4.4: Analisi di NIST1648 con Karl-Fischer coulometrico con rampa lineare da 50°C a 250°C, velocità di riscaldamento 10°C/min).

A questo scopo è stata messa a punto una rampa a gradini (figura 4.5) per differenziare tutti i picchi presenti nella derivata della curva di Karl-Fischer nel campione di NIST (figura 4.6). La rampa impiegata è descritta nel paragrafo 4.2.4 e sarà usata per tutte le tipologie di campione descritte nei paragrafi successivi.

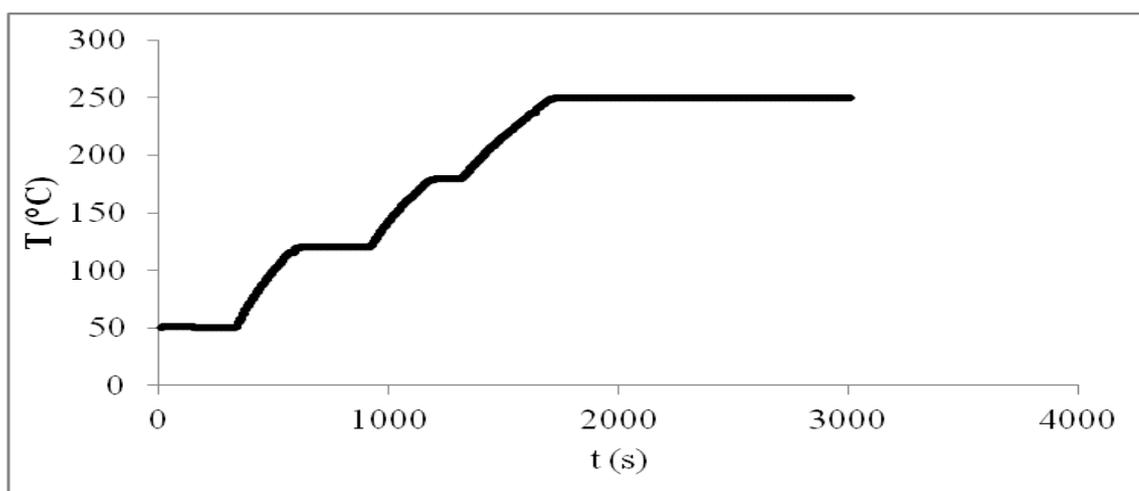


Figura 4.5: Rampa termica a gradini da 50° a 250°C.

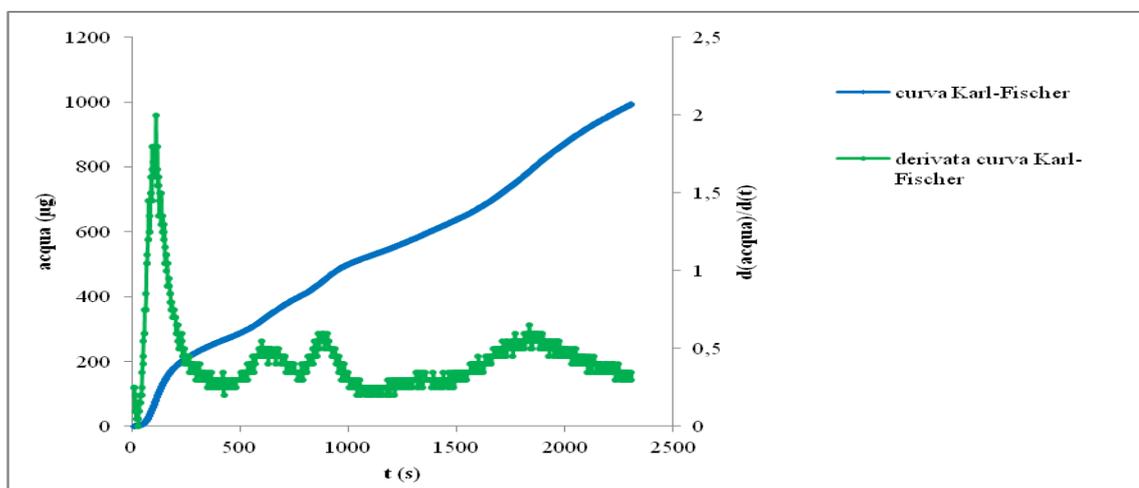


Figura 4.6: Analisi di NIST1648 con Karl-Fischer coulometrico con rampa a gradini da 50°C a 250°C.

Occorre notare che operando con una rampa di temperatura a gradini, il software dello strumento non è in grado di dare una risposta in termini di μg di H_2O , anche se fornisce la quantità di acqua all'aumentare del tempo (ogni 2 secondi). Per questo motivo è stato

necessario progettare un metodo di calcolo che permettesse di quantificare l'acqua presente nei campioni.

4.3.3. Valutazione della determinazione quantitativa del contenuto d'acqua

Come prima valutazione quantitativa del contenuto d'acqua si è pensato di sottrarre al valore finale del campione il valore finale ottenuto dal bianco della vial, un esempio di questo è riportato in figura 4.7.

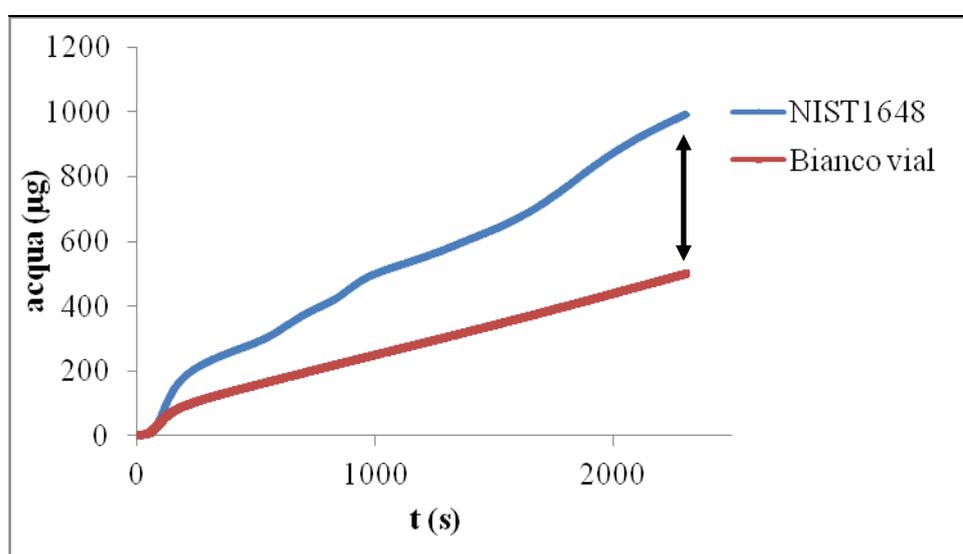


Figura 4.7: Dimostrazione grafica sulla curva di Karl-Fischer della valutazione quantitativa del contenuto d'acqua mediante sottrazione del valore del bianco della vial. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

I risultati ottenuti operando in questo modo però hanno mostrato una scarsa qualità analitica, dovuta all'estrema variabilità del primo picco della derivata della curva di Karl-Fischer, corrispondente all'acqua libera presente che va via durante il primo gradino della rampa termica.

Dalla figura 4.8, portata ad esempio, si può notare che nel campione di NIST il primo picco della derivata della curva di Karl-Fischer è maggiore di quella presente nella vial vuota. Le condizioni esterne hanno quindi un'elevata influenza sulle quantità d'acqua presenti rendendole non ripetibili.

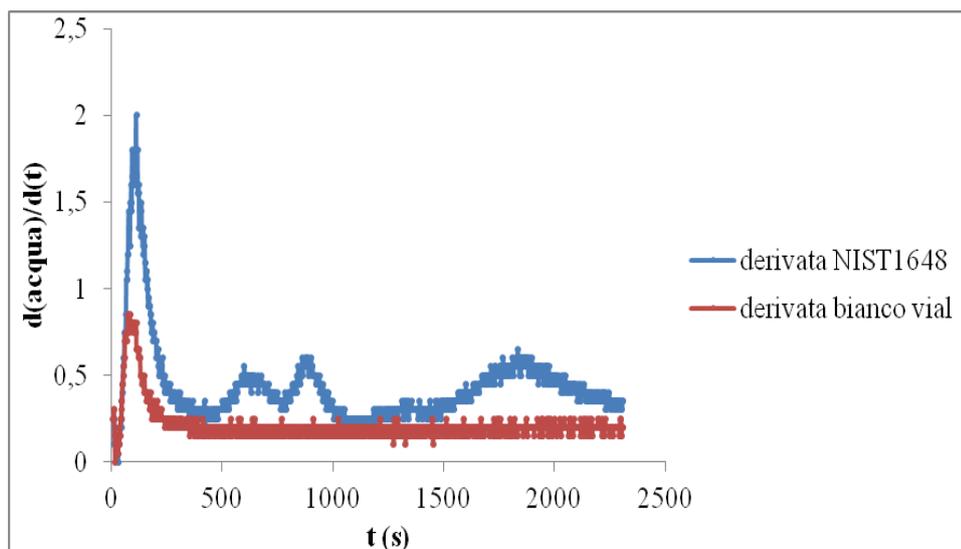


Figura 4.8: Derivata della curva di Karl-Fischer di un campione di NIST1648 e di una vial porta campione a confronto. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

Infatti, anche se il materiale certificato è tenuto in essiccatore, la quantità d'acqua libera risulta essere molto variabile; per quanto si cerchi di operare con rapidità e precisione, il tempo che il NIST resta all'aria per la procedura di pesata e l'umidità presente nel laboratorio in cui è collocata la bilancia non sono gli stessi per tutti i campioni. Inoltre, tale materiale non può essere messo in stufa come le vials perché altrimenti si perderebbero sia l'acqua superficialmente adsorbita che gli altri contributi d'acqua più ritenuti. Tutte le vials sono trattate nella stessa maniera, vengono chiuse nella camera di polietilene a basso contenuto di umidità, ma in tempi diversi e quindi le diverse condizioni operative fin qui descritte rendono impossibile la gestione della variabilità di questo picco.

A questo punto invece di sottrarre il bianco si è pensato di operare mediante esclusione del primo picco della derivata della curva di Karl-Fischer, ossia, poiché il contributo dell'acqua libera è variabile e non di interesse per lo studio in atto, nella quantificazione totale dell'acqua si esclude dal calcolo tale quantità (figure 4.9 e 4.10).

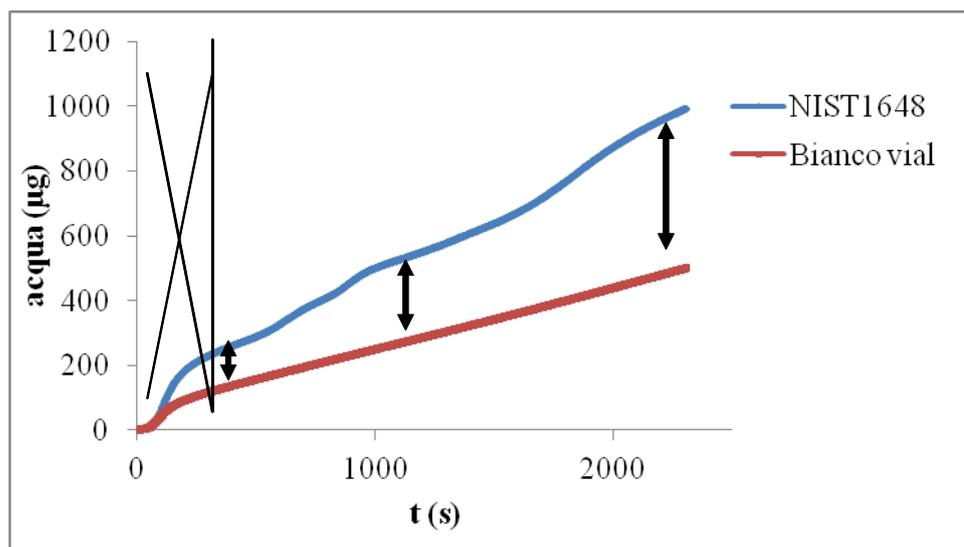


Figura 4.9: Dimostrazione grafica sulla curva di Karl-Fischer della valutazione quantitativa del contenuto d'acqua mediante esclusione del bianco della vial. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

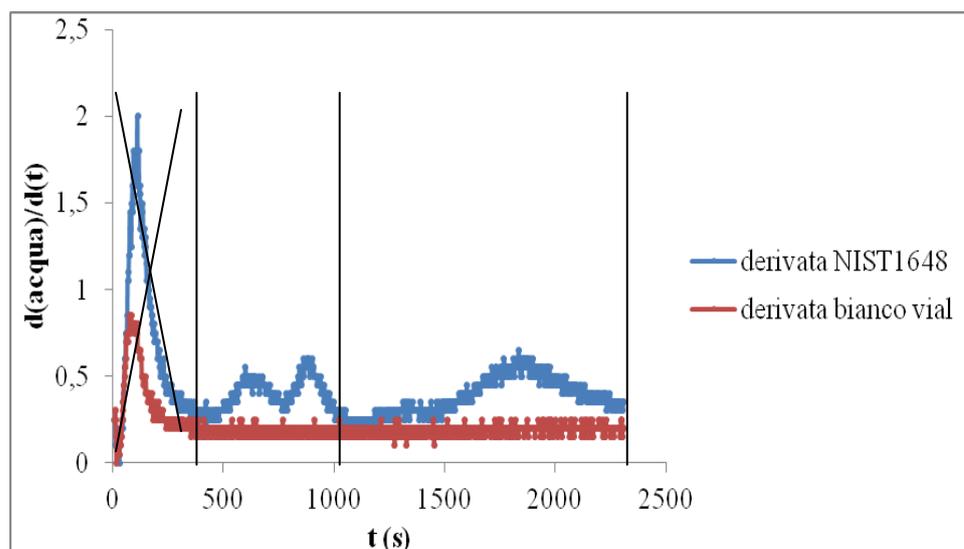


Figura 4.10: Dimostrazione grafica sulla derivata della curva di Karl-Fischer di un campione di NIST e di una vial portacampione della valutazione quantitativa del contenuto d'acqua mediante esclusione del bianco della vial. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

Per avere una stima dei limiti di rivelabilità e quantificazione è stata valutata la variabilità del drift su sei vials senza campione, mostrata dalle fig. 4.11 e 4.12. A questo scopo è stata quindi stimata la variabilità delle curve di questi bianchi operativi al tempo finale dell'analisi (2300 sec). Moltiplicando questo valore per tre si ottiene un limite di

rivelabilità (LOD) pari a 7 μg , mentre moltiplicando per dieci si ottiene un limite di quantificazione pari a 10 μg .

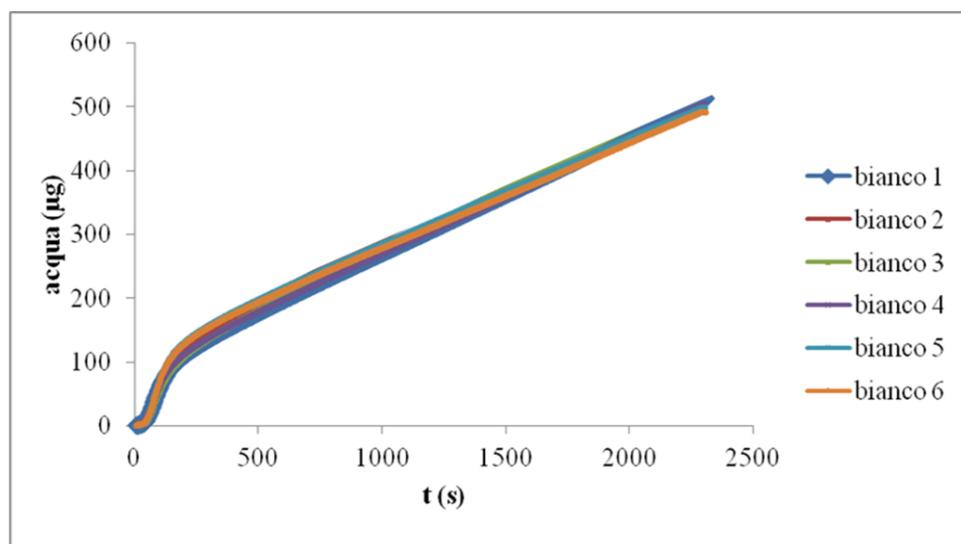


Figura 4.11: Sovrapposizione di sei curve di Karl-Fischer corrispondenti a sei vials portacampione. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

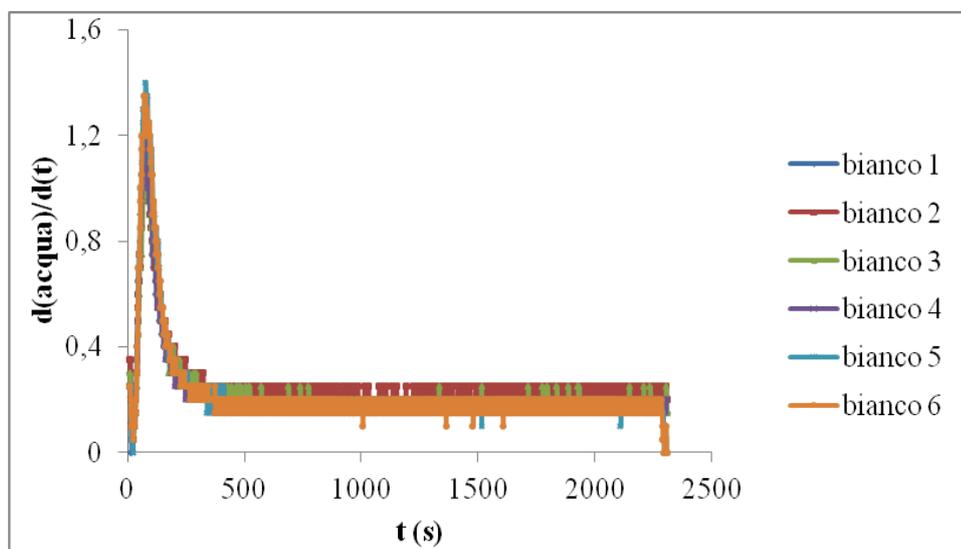


Figura 4.12: Sovrapposizione di sei derivate delle curve di Karl-Fischer corrispondenti a sei vials portacampione. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

4.3.4. Valutazione del recupero

Nonostante le problematiche esposte nel paragrafo precedente, il lavoro di ricerca è proseguito effettuando un confronto tra i due metodi appena proposti per la determinazione quantitativa del contenuto d'acqua. A questo scopo sono stati analizzati tre campioni contenenti il materiale standard certificato per il contenuto d'acqua, ossia il sale citrato di potassio monoidrato con una quantità d'acqua pari al 5,55% in peso. Questo materiale contiene solo acqua di cristallizzazione fortemente ritenuta e desorbibile alla temperatura di 230°C. Il materiale (ca. 50 mg) è stato introdotto nelle vials portacampione secondo la procedura descritta nella parte sperimentale.

La figura 4.13 mostra le curve e le derivate delle curve di Karl-Fischer relative a tre campioni di standard.

Il valore medio (\pm la sua deviazione standard) del recupero valutato su questi tre campioni col metodo di sottrazione del bianco è risultato pari a $105\pm 3\%$, mentre quello con esclusione del bianco è risultato essere pari a $101\pm 2\%$. Nelle successive analisi si è quindi proseguito con la determinazione del contenuto dell'acqua operando col secondo metodo.

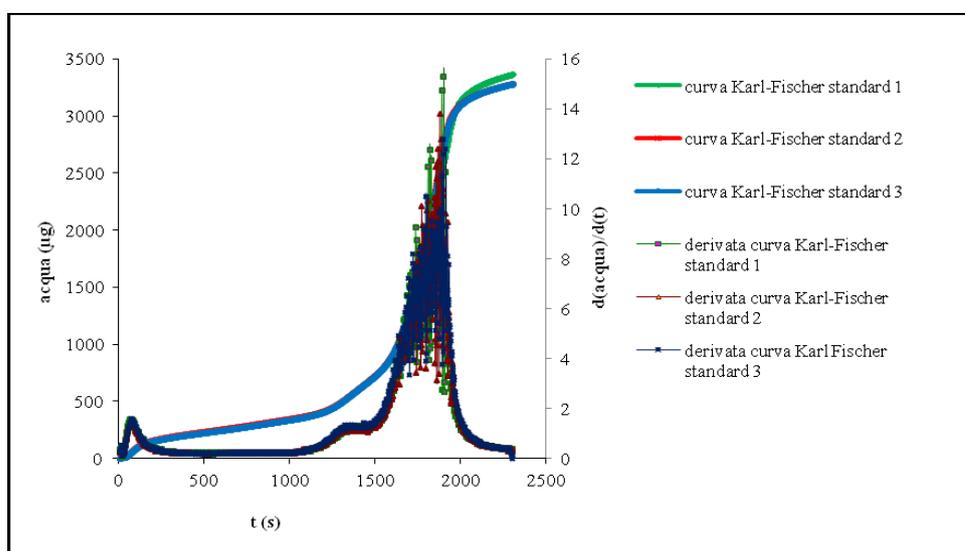


Figura 4.13: Sovrapposizione di tre curve di Karl-Fischer e relative derivate di tre campioni di standard certificato per il contenuto d'acqua. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

4.3.5 Analisi campioni di NIST

Utilizzando il metodo di esclusione del primo picco d'acqua, su tre campioni di materiale certificato NIST 1648 (4-6 mg) è stato calcolato il valore di acqua presente in ogni singolo picco visibile nella derivata della curva di Karl-Fischer. L'andamento delle curve e le relative derivate è riportato in figura 4.14, si noti che si è scelto di considerare il secondo e terzo picco insieme poiché questi non sono del tutto risolti.

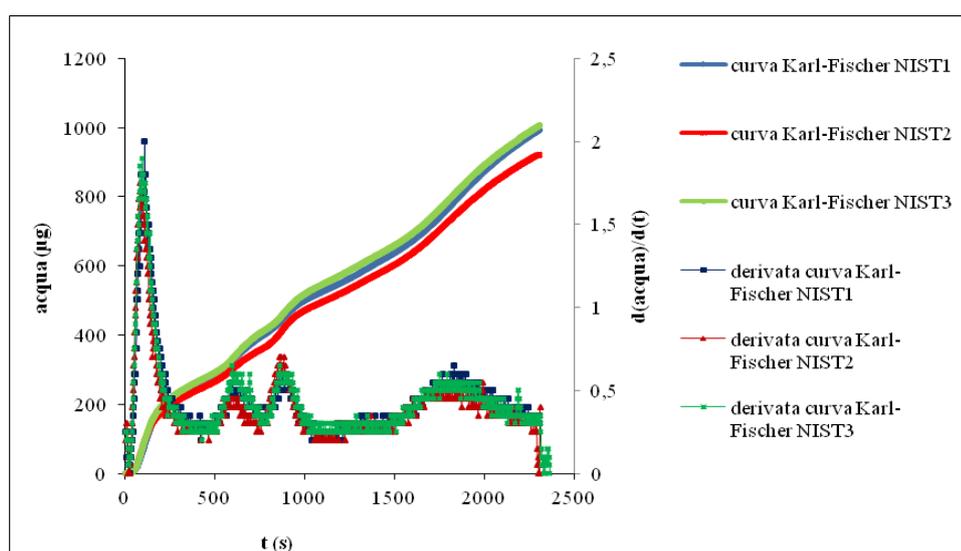


Figura 4.14: Sovrapposizione di tre curve di Karl-Fischer e relative derivate di tre campioni di materiale certificato NIST1648. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

In tabella 4.4 sono riportate i valori medi (\pm la deviazione standard) delle quantità d'acqua medie relative ai picchi corrispondenti alle diverse tipologie di acqua presente nel NIST 1648.

	I picco (mg/g)	II+III picco (mg/g)	IV picco (mg/g)
NIST1648 (n=3)	19 \pm 4	24 \pm 3	33 \pm 3

Tabella 4.4: Medie e deviazioni standard su tre campioni delle quantità d'acqua corrispondenti ai diversi picchi presenti nel materiale certificato NIST1648.

E' di notevole importanza notare che la somma di tutti i picchi, ad esclusione del primo, sia pari a 57 ± 6 mg/g, quantità confrontabile con la perdita in peso osservata con la termogravimetria per questo stesso materiale, ossia ca. 65mg/g (range di temperatura 20-180°C). Questi risultati sono di enorme interesse e confermano la possibilità di valutare i contributi dovuti all'acqua mediante la tecnica termogravimetrica. Come già discusso nel capitolo 3, in letteratura non sono riportati esempio di impiego di tale tecnica per questi scopi evidenziando le sue potenzialità per questi scopi.

4.3.6 Analisi campioni reali di PM

Il passo successivo nell'indagine è stata l'applicazione del metodo a campioni reali di PM. In particolare sono stati analizzati filtri di PM_{2.5} e PM₁₀ campionati nella città di Ferrara in un periodo di elevata umidità relativa (2-4 aprile 2011). In questo breve periodo, sono stati campionati in parallelo, oltre ai campioni analizzati, altri due filtri, uno su membrana di teflon e l'altro su membrana di quarzo, utilizzati per effettuare le analisi chimiche necessarie (ioni, elementi cristallini e carbonio organico ed elementare) alla ricostruzione della massa, come descritto nel paragrafo 1.5.1.3.

Poiché i campioni utilizzati per l'analisi con il Karl-Fischer coulometrico sono supportati da membrana di teflon è stato necessario inizialmente valutare se questo materiale potesse contribuire all'apporto dell'acqua totale nei campioni. A questo scopo sono stati analizzati tre filtri in teflon non campionati e il loro contenuto d'acqua è risultato essere trascurabile, come prevedibile dato il carattere idrofobo della matrice.

I grafici della curva di Karl Fischer e relative derivate dei campioni di PM analizzati sono riportati nelle figure 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18.

Si può notare la presenza in tutti i campioni di due picchi d'acqua ben distinti: il primo attribuibile all'acqua libera presente e il secondo probabilmente ad un'acqua di cristallizzazione. Fa eccezione il campione di PM_{2.5} del 4/4/2011, nel quale quest'ultimo picco si confonde col rumore di fondo e per questo non è stato determinato.

Confrontando la massa gravimetrica di ogni filtro di PM e la somma dei macrocomponenti presenti in esso è risultato che la differenza tra questi due valori è compatibile con i valori del secondo picco trovati nei campioni (tabella 4.5).

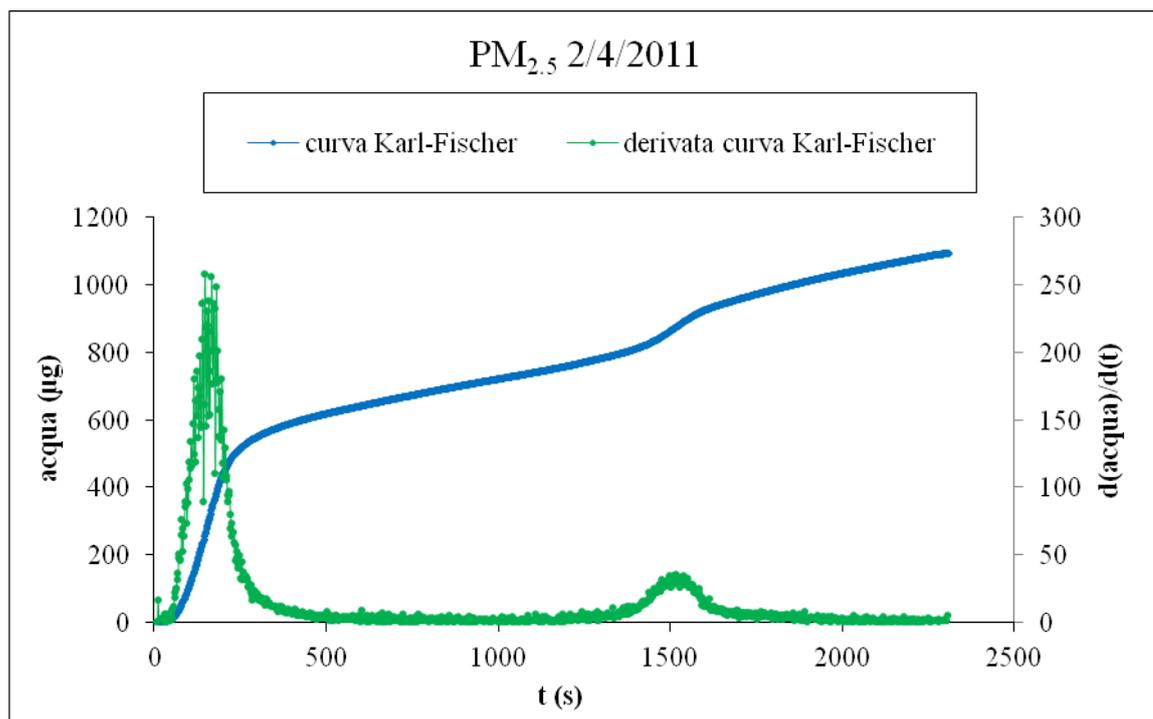


Figura 4.15: Curva di Karl Fischer e relativa derivata del campione di PM_{2.5} del 2/4/2011 campionato nella città di Ferrara. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

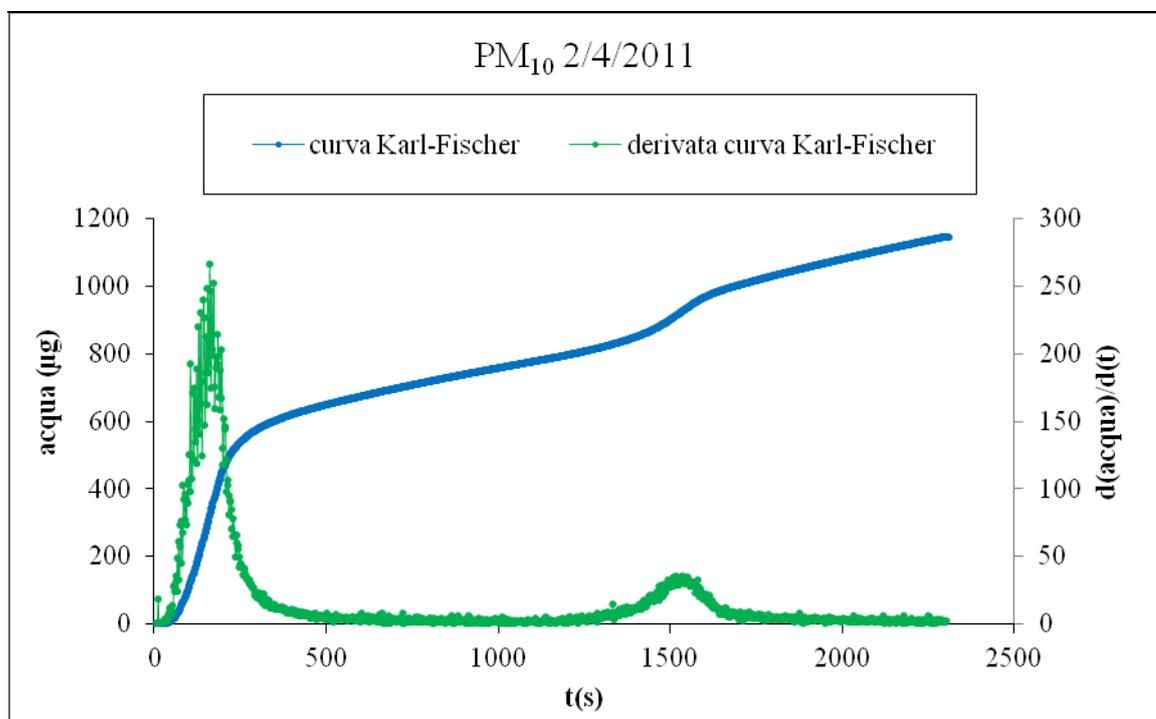


Figura 4.16: Curva di Karl Fischer e relativa derivata del campione di PM₁₀ del 2/4/2011 campionato nella città di Ferrara. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

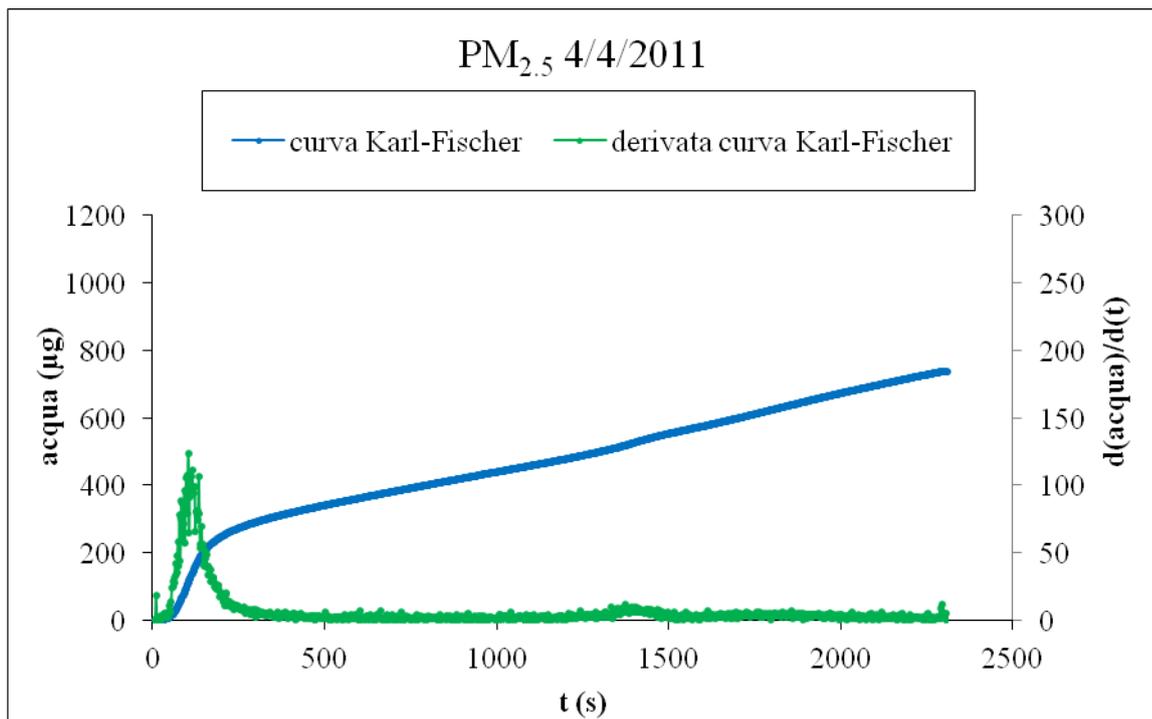


Figura 4.17: Curva di Karl Fischer e relativa derivata del campione di $PM_{2.5}$ del 4/4/2011 campionato nella città di Ferrara. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

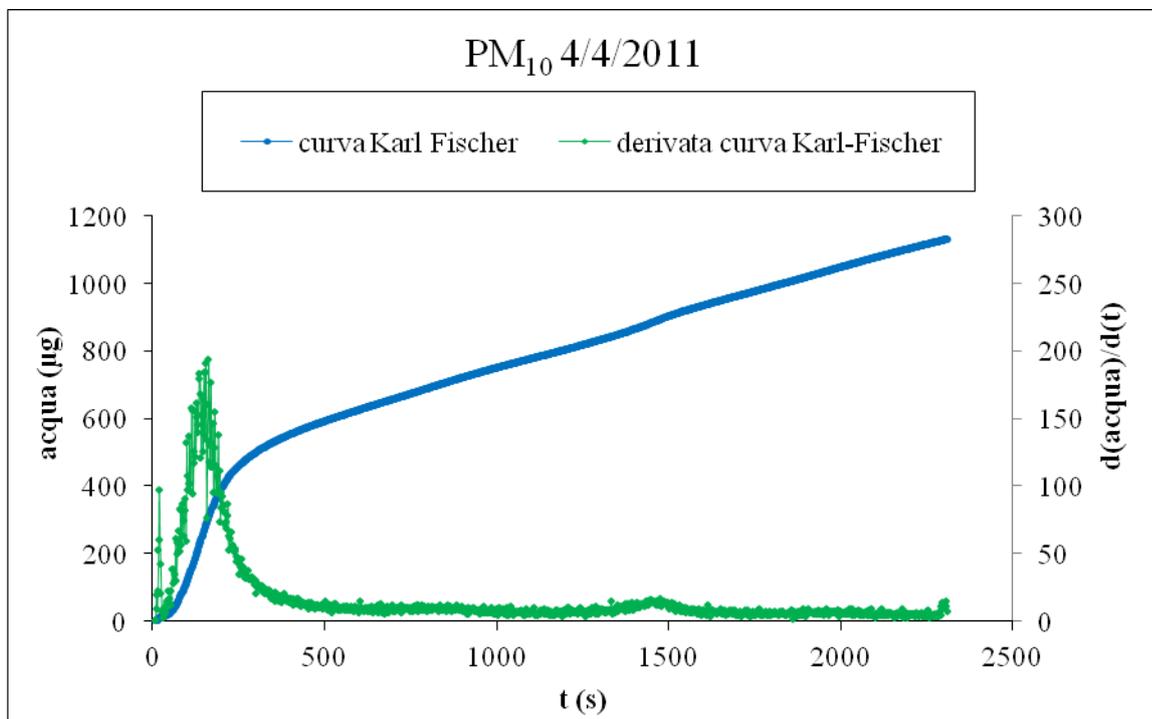


Figura 4.16: Curva di Karl Fischer e relativa derivata del campione di PM_{10} del 4/4/2011 campionato nella città di Ferrara. La rampa termica impiegata è riportata in tab.4.1.

CAMPIONE	SOMMA DETERMINAZIONI CHIMICHE (μg)	MASSA PM (μg)	DIFFERENZA (μg)	H ₂ O (μg)
1 (PM10)	1141	1047	94	67
2(PM2.5)	819	798	21	< LOD
3(PM10)	1783	1648	135	126
4(PM2.5)	1444	1316	128	115

Tabella 4.5: Somma dei macrocomponenti, massa gravimetrica e quantità d'acqua presente nei campioni di PM analizzati.

Sono attualmente in corso ulteriori prove su campioni di PM relativi a diverse aree geografiche e a diverse condizioni ambientali. Tali prove, sembrano indicare una elevata variabilità sia dei contenuti sia della tipologia di acqua misurata.

4.3.7 Conclusioni

L'analisi del contenuto d'acqua mediante Karl Fisher coulometrico dotato di forno interno si è dimostrata essere una tecnica molto promettente per gli scopi del lavoro di ricerca. Nonostante necessiti ancora ulteriori ottimizzazioni ha permesso comunque di ottenere importanti risultati preliminari riguardo lo studio del PM.

Innanzitutto, l'analisi dei campioni di NIST ha mostrato che questi contengono diversi tipi di acqua legata. Inoltre, come già anticipato, la quantità d'acqua trovata in questa tipologia di campioni è in accordo con quella rilevata mediante analisi termogravimetrica, confermando le potenzialità, finora non note, di tale tecnica termica.

Per quanto riguarda i campioni reali analizzati finora, invece, è emerso che in alcuni casi essi contengono solo un certo tipo di acqua, fortemente ritenuta, probabilmente di cristallizzazione. Inoltre, per ogni filtro l'acqua determinata con questo strumento corrisponde quasi totalmente alla quantità mancante per la chiusura del bilancio di massa del PM. Questo risultato, seppur necessiti ulteriori conferme, è di notevole importanza e mai riportato in precedenza in letteratura. Alcune prove preliminari attualmente in corso

mostrano però che, a seconda delle condizioni meteorologiche che si verificano durante il prelievo e della tipologia di polvere, variano le quantità e la tipologia di acqua presente. L'utilizzo di una rampa termica in grado di differenziare i vari contributi sembra quindi essere uno strumento estremamente valido.

Le analisi al momento in atto hanno lo scopo di validare la metodica sottoponendo ad analisi sali come NaCl, NaCO₃, NaNO₃, che hanno come unica impurezza chimica l'acqua, e altri sali standard certificati per il contenuto di acqua di cristallizzazione.

Successivamente la metodica verrà applicata ad una serie di campioni equivalenti di PM sia per valutare la ripetibilità sia per studiare il profilo della derivata della curva di Karl Fischer, poiché potrebbero essere presenti altri picchi relativi ad altre tipologie di acqua oltre a quelli già identificati. Inoltre, un punto cruciale per analisi dei campioni reali, che potrebbe inficiare in maniera rilevante la quantità di acqua sui filtri, è rappresentato dalle modalità di conservazione dopo il campionamento. A tale scopo si pensa di utilizzare serie di 6-8 campioni equivalenti e sottoporli a diverse condizioni come ad esempio conservazione in frigo, in congelatore, all'aria ambiente e in stufa condizionata ad umidità costante al fine di scegliere il sistema in grado di perturbare in maniera minore la concentrazione iniziale d'acqua.

Infine, una volta ottimizzati tutti i parametri, si potrà applicare la metodica ad una campagna di monitoraggio di PM in un periodo ad elevata umidità per confrontare la massa gravimetrica dei campioni con quella ottenuta mediante bilancio di massa, che includerà il contenuto dell'acqua dato dall'analisi con Karl-Fischer coulometrico, in modo da confermare i risultati disponibili al momento.

Capitolo 5

STUDIO DEL CONTRIBUTO NANOPARTICELLARE DEGLI ELEMENTI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

5.1 Scopo dello studio

Quest'ultima parte del lavoro di ricerca ha riguardato l'applicazione di diverse tecniche impiegate nel campo delle nanotecnologie al materiale di riferimento NIST 1649a, costituito da polvere urbana, per la valutazione della frazione nanoparticellare, presente principalmente sotto forma di aggregati.

Questo aspetto non è mai stato affrontato in precedenza e si è già evidenziato come le strumentazioni normalmente impiegate per la misura delle nanoparticelle aerodisperse non siano in grado di stimare la frazione aggregata. L'idea alla base dello studio è stata quella di tentare una separazione del contributo di NP aggregate da quello delle particelle non nanostrutturate di dimensioni complessive paragonabili. A questo scopo si è tentato di disperdere le nanoparticelle in un fluido, rompendo i legami non covalenti presenti negli aggregati, in modo da rendere possibile una separazione per via fisica.

Come nelle precedenti indagini, il lavoro è stato inizialmente condotto su NIST, anche se esso presenta alcune differenze rispetto ai campioni reali, in quanto non è supportato su filtro e non è dimensionalmente selezionato. Inoltre, questa polvere urbana certificata ha sicuramente subito processi di invecchiamento che potrebbero aver alterato lo stato di aggregazione. Tuttavia, il ricorso al materiale di riferimento è stato obbligato, almeno nella prima fase esplorativa, data la necessità di disporre di una quantità sufficientemente elevata di materiale omogeneo per ottimizzazione delle condizioni sperimentali.

Data l'assoluta carenza di informazioni sul contenuto in NP, lo studio è stato preceduto dall'applicazione di alcune tecniche esplorative per la misura della superficie specifica della polvere, della sua densità media e quindi del diametro aerodinamico medio. La

presenza di nanoparticelle nel materiale impiegato è stata poi confermata tramite diverse tecniche quali l'analizzatore di superficie BET, lo stereopicrometro ad Elio e il microscopio a scansione elettronica (SEM).

La fase successiva dello studio ha riguardato l'ottimizzazione dei fattori in grado di influire sullo stato di aggregazione nei fluidi. A questo scopo sono stati esaminati parametri quali il solvente, il pH, la forza ionica e il tempo di applicazione degli ultrasuoni e sono state studiate le variazioni del diametro idrodinamico (diametro effettivo delle particelle in ambiente liquido) delle NP in sospensione mediante la tecnica DLS (Dynamic Light Scattering) e la stabilità delle sospensioni mediante misure di potenziale zeta.

La fase finale del lavoro ha riguardato l'esame di un primo aspetto applicativo dello studio; in particolare l'attenzione è stata rivolta all'individuazione di un possibile protocollo sperimentale per la valutazione del contenuto elementare delle nanoparticelle in sospensione acquosa mediante misure di spettrometria al plasma con rivelazione di massa (ICP-MS).

5.2 Parte sperimentale

5.2.1 Reattivi utilizzati ed apparecchiature

- HNO₃ 65% Suprapur (Merck KGaA)
- H₂O₂ 30% Suprapur (Merck KGaA)
- H₂O a elevata purezza, prodotta mediante un sistema di bidistillazione
- NaHCO₃(Carlo Erba)
- Esano (Carlo Erba)
- Toluene (Carlo Erba)
- N-butanolo (Carlo Erba)
- NaCl (Merck KGaA)
- Urea (Merck KGaA)
- Dodecilbenzensolfonato di sodio (SDBS) (Sigma-Aldrich Fluka)
- Materiale di riferimento NIST 1649a (Urban Particulate Matter)
- Filtri in nitrato di cellulosa, porosità 0.45 µm (Millipore)
- Filtri in nitrato di cellulosa, porosità 0.22 µm (Millipore)

- Filtri in PTFE (politetrafluoroetilene) 25 mm, porosità 0.22 μm (Albet)
- Soluzioni standard per ICP da 1000 ppm in metallo (Merck)
- Micropipette GILSON precedentemente tarate per pesata (vedi tabella pag 73)
- Mineralizzatore a microonde Milestone Ethos Touch Control con rotore HPR 1000/6S
- Plasma induttivamente accoppiato con rivelazione spettrometria di massa (ICP-MS): Varian 820
- Campionatore per PM Multistadio DLPI Dekati Low Pressure Impactor
- Bilancia analitica GIBERTINI EUROPE 60 (sensibilità 0.1 mg).
- Bilancia analitica Sartorius M5P-F (sensibilità 0.001 mg)
- Microscopio elettronico a scansione (SEM): Zeiss Evo 40
- Microscopio elettronico a scansione (SEM) con sonda EDS: Cambridge stereoscan 250 MK3
- Metodo BET: Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer
- Picnometro ad elio: Stereopycnometer Quanta Chrome
- Misura potenziale z: Zetasizer Nano Series Malvern Instruments
- Centrifuga: ALC refrigerated centrifuge PK130R
- Sonicatore: COLE PARMER 8890

5.2.2 Vetreria

Tutta la vetreria utilizzata nelle varie fasi della procedura analitica e di quella esplorativa è stata lavata con acqua e sapone e sciacquata, accuratamente, prima con acqua di fonte e poi con acqua bidistillata. La vetreria utilizzata nelle prove di mineralizzazione, compresi i matracci per la preparazione degli standard ed il sistema filtrante, è stata conservata in $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ nel rapporto 1:5, mentre il sistema filtrante per la frazione idrosolubile è stato conservato in acqua deionizzata.

5.2.3 Tipologie di analisi effettuate

5.2.3.1 Misura della superficie specifica tramite metodo BET e condizioni operative

Il metodo BET (Brunauer-Emmett-Taller)¹⁹⁴ permette di determinare l'area superficiale di solidi ad alto rapporto superficie/volume attraverso adsorbimento di molecole di azoto alla sua normale temperatura di liquefazione 77°K.

Conoscere la morfologia superficiale di un materiale significa conoscerne la sua potenziale zona attiva, o meglio reattiva; questo avviene attraverso indagini di adsorbimento, il quale è un fenomeno del tutto generale che accade ogni volta che un gas entra in contatto con un solido. Le molecole di gas (adsorbato) interagiscono elettrostaticamente (fisisorbimento) con gli atomi superficiali del solido (adsorbente) formando uno o più strati gassosi.

Durante il processo di adsorbimento, la pressione del gas utilizzato per la misura viene progressivamente incrementata e all'aumentare di questa cresce anche il numero di molecole adsorbite sulla superficie delle particelle solide fino ad una completa ricopertura. Il valore ottenuto, riferito all'unità di massa o volume, viene detto area superficiale specifica ed è compreso nell'intervallo da uno a centinaia di m²/g. Da questo è possibile poi ricavare il diametro medio della particella.

Questa tecnica non viene solitamente utilizzata per il PM, a causa delle piccole quantità di polvere che vengono campionate (<ca. 1 mg) e della presenza di un supporto di filtrazione, altamente poroso. Tuttavia, la tecnica può essere applicata al materiale di riferimento, non supportato e disponibile in quantità sufficientemente elevate.

Nel lavoro effettuato è stato impiegato il NIST1649a, posto in una cella a bulbo, pesato con una bilancia analitica (10 mg ca.) e fissato alla macchina.

5.2.3.2 Stereopicnometro ad elio

Per la misura della densità delle polveri è stato necessario utilizzare uno strumento ad elio, poiché essendo un gas nobile ha pochissima interazione con le particelle del NIST. Il principio su cui si basa tale apparecchio è quello della caduta di pressione; l'elio dapprima

¹⁹⁴ L. Morawska, M. Jamriska, S. Thomas, L. Ferreira, *Quantification of particle number emission factors for motor vehicles from on-road measurements*, Environmental Science Technology, (2005), 39:9130-9139.

entra nella cella dove è depositata la polvere ed essendo un gas andrà ad occupare tutti gli spazi “vuoti”, anche quelli tra particella e particella. Quando si raggiunge una certa pressione nella cella, si chiude il flusso del gas e viene aperta una cella comunicante, a volume noto. L’elio diffonderà anche all’interno di questa seconda cella e, dopo il raggiungimento dell’equilibrio, la differenza tra il volume totale delle due celle e quello occupato dal gas sarà il volume della polvere. Sfruttando l’equazione di stato dei gas dalle misure di pressione effettuate si può ricavare il rispettivo volume.

Nello studio effettuato il NIST1649a è stato quindi disposto in una cella apposita e pesato con una bilancia analitica (10 mg ca.). Una volta chiusa la cella dentro lo strumento a tenuta stagna è stato fatto entrare l’elio fino al raggiungimento del valore opportuno di pressione. Come appena descritto, è stata poi aperta una valvola per permettere al gas di arrivare ad un equilibrio barico e per ogni campione sono state effettuate dieci misurazioni.

5.2.3.3 Misura della distribuzione dimensionale e del potenziale z

L’impiego della tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) ha permesso di ottenere informazioni sulla dispersione delle particelle nei fluidi. Lo studio della diffrazione della luce è infatti molto usato per determinare le dimensioni delle particelle^{195,196} sospese in un fluido.

Nelle misure DLS il campione viene illuminato da un raggio laser e le variazioni d’intensità della luce diffusa vengono misurate in funzione del tempo. Queste sono generate dal movimento browniano delle particelle all’origine dello scattering, in particolare le particelle ‘piccole’ si muovono rapidamente, creando delle variazioni rapide dell’intensità di scattering, mentre le particelle ‘grosse’ si muovono più lentamente, creando delle variazioni d’intensità lente. Lo strumento permette di misurare, grazie ad un autocorrelatore, la velocità di queste variazioni e a partire da questo si ricava il coefficiente di diffusione delle particelle; infine mediante opportuni algoritmi si ottiene la distribuzione dimensionale delle particelle.

¹⁹⁵ P. Schurtenberger, M.E. Newman, *Characterization of biological and environmental particles using static and dynamic light scattering*, in: J. Buffle, H.P. van Leeuwen (eds), *Environmental particles*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, (1993), 37–115 .

¹⁹⁶ R. Finsy, *Particle sizing by quasi-elastic light-scattering*, *Advances in Colloid Interface Science*, (1994), 52:79–143.

La misura del potenziale zeta serve per predire la stabilità delle dispersioni o le interazioni elettrostatiche e per la misura del punto isoelettrico. La maggior parte delle nanoparticelle disperse in acqua presentano una carica superficiale, causata da fenomeni di ionizzazione o assorbimento di specie cariche; inoltre le particelle caricate sono circondate in soluzione da diversi strati ionici, la cui composizione risulta diversa da quella del bulk. Quando le particelle si muovono in soluzione (ad esempio per movimento browniano) si spostano insieme ad un doppio strato ionico ed il potenziale zeta è proprio il potenziale al livello di questo strato.

In particolare, questo potenziale risulta essere la forza principale delle interazioni tra le particelle, ed è molto sensibile alla composizione delle specie caricate nella dispersione.

Per le nanoparticelle un valore elevato del potenziale zeta (ad esempio $<-30\text{mV}$ e $>+30\text{mV}$) fa sì che queste rimangano lontane l'una dall'altra, respingendosi abbastanza per eliminare la possibilità di agglomerazione, aggregazione e/o flocculazione.

Nel presente lavoro la distribuzione dimensionale e il valore del potenziale z dei campioni sono stati misurati utilizzando lo strumento Zetasizer Nano Series- Malvern Instruments.

Per la misura della distribuzione dimensionale, 10 mg di NIST1649a (10 mg) sono stati dispersi in acqua bidistillata o altri solventi organici in modo da ottenere una concentrazione finale pari a 1.0 mg/mL. La sospensione così ottenuta è stata sottoposta a diversi tempi di sonicazione nell'intervallo 1-17 ore, impiegando un sistema rotante appositamente realizzato per uniformare l'esposizione agli US. La sospensione è stata poi alternativamente filtrata (0,22 o 0,45 μm) o centrifugata a diverse velocità (500-6000 rpm) per separare la frazione più grossa delle particelle, indicata come frazione sedimentabile, da quella che resta in sospensione. La frazione sedimentabile è stata risospesa in un volume pari a quello inizialmente considerato.

Aliquote di 1mL delle due sospensioni così ottenute sono state poste in una cella apposita e inserite nello strumento. Si è operato a 25°C, impiegando un tempo di equilibrio termico di 2 minuti e ripetendo l'analisi 14 volte.

Per la misura del potenziale z circa 1mL di ciascuna sospensione (frazione in sospensione e frazione sedimentabile) è stato posto in una cella apposita (Folded capillary cell; DTS1060) e quindi inserito nello strumento. Si è operato a 25°C, impiegando un tempo di equilibrio termico di 2 minuti e ripetendo l'analisi 20 volte.

5.2.3.4 Microscopio elettrico a scansione a sonda EDS

Nella microscopia elettronica a scansione (SEM) il campione è esposto ad un fascio di elettroni focalizzato ad alta energia. L'interazione di questo fascio con la superficie delle particelle fa espellere da quest'ultime diversi tipi di particelle sub-atomiche, tra le quali elettroni secondari e elettroni retrodiffusi o fotoni a raggi x; in particolare nel caso delle analisi al SEM vengono utilizzati gli elettroni secondari. La camera dove viene depositato il campione è tenuta ad alto vuoto per limitare il più possibile le interazioni tra questi elettroni e le molecole di gas. Inoltre grazie all'elevata profondità di campo del SEM, si possono ottenere immagini tridimensionali in bianco e nero.

Alcune strumentazioni sono dotate anche di uno spettrometro a raggi x (detto EDX o EDS; Energy Dispersive X-ray analysis), che consente di effettuare l'analisi elementare con elevata risoluzione spaziale (fino a ca. 10 nm). La sensibilità di questa tecnica, che dipende anche dal peso atomico dell'elemento considerato, non è elevata ed è quindi possibile solo la determinazione dei macrocomponenti, con un'incertezza di misura generalmente intorno al 20%¹⁹⁷.

In questo lavoro di ricerca aliquote di ca. 50 µL delle sospensioni misurate mediante Light Scattering sono state poste sul supporto in grafite che, dopo essiccazione, è stato inserito nello strumento. Le immagini sono state ottenute con un potenziale di accelerazione degli elettroni di 20 kV e le osservazioni sono state fatte rilevando elettroni secondari.

Per gli spettri ottenuti tramite la tecnica SEM-EDS, il procedimento di preparazione del campione attuato è stato il medesimo, ma in questo caso si è utilizzato un supporto di alluminio, poiché il supporto di grafite di carbonio avrebbe coperto il segnale delle NP carboniose.

5.2.3.5 Trattamento del campione per l'analisi elementare

In queste prove sono stati considerati sia il materiale certificato sia campioni reali di PM ottenuti mediante un campionamento con impattore a 13 stadi. Tutti i campioni sono stati dispersi in 3mL di acqua deionizzata, trattati agli US per 3 ore e filtrati (0.22 o 0.45 µm) o centrifugati a 6000 rpm per 15 min. La soluzione contenente la fase in sospensione è stata suddivisa in due aliquote: la prima è stata diluita 1:10 analizzata direttamente mediante

¹⁹⁷ D. Mavrocordatos, W. Pronk, M. Boller, *Analysis of environmental particles by atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy*, Water Science and Technology, (2004), 50:9–18 .

ICP-MS, mentre la seconda è iniettata (sequenza di 5 iniezioni di 100 μL) in un sistema cromatografico opportunamente modificato (figura 5.1) e la soluzione eluita è stata raccolta ed analizzata.

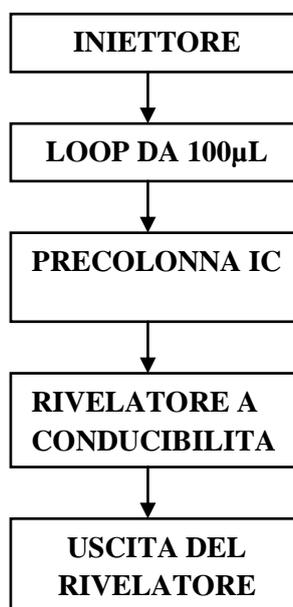


Figura 5.1: Schema dell'apparato cromatografico modificato per la filtrazione delle NP della fase in sospensione di NIST.

La frazione sedimentabile è stata sottoposta a digestione acida assistita alle microonde prima dell'analisi. A questo scopo il campione è stato posto nelle autoclavine del mineralizzatore a microonde, con una miscela ossidante costituita da 4 ml di HNO_3 al 65% e 2 ml di H_2O_2 al 30%. Successivamente, si è eseguito un processo di digestione acida con il programma di mineralizzazione riportato in tabella 5.1. Le soluzioni acide sono state poi recuperate, filtrate, portate ad un volume di 10 mL e successivamente analizzate mediante ICP-MS.

Step	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potenza max (Watt)
1	20	0-220	1000
2	25	220	1000
3	20	---	0

Tabella 5.1: Programma di digestione acida totale del particolato atmosferico mediante l'impiego di mineralizzatore a microonde.

5.2.3.6 Analisi elementare mediante ICP-MS

L'analisi multielemento dei metalli in soluzione acquosa è stata effettuata mediante plasma induttivamente accoppiato (ICP). Dato l'alto numero di analiti e le concentrazioni in soluzione che, per alcuni di questi, potevano raggiungere valori al di sotto del $\mu\text{g/L}$, i campioni sono stati analizzati utilizzando un ICP accoppiato ad uno spettrometro di massa (ICP-MS).

5.2.3.6.1 Condizioni operative ICP-MS

È stato utilizzato uno strumento Varian 820 con un nebulizzatore a flusso incrociato. Le condizioni strumentali utilizzate nelle analisi effettuate sono riportate nella tabella 5.2.

Condizioni strumentali ICP-MS	
Potenza (W)	1100
Voltaggio della lente (V)	6.25
Flusso di gas nel nebulizzatore (L/min)	0.47
Voltaggio stadio analogico (V)	1750
Voltaggio stadio pulsato (V)	1000
Parametri di lettura	
Tempo morto di acquisizione (ns)	45
Tempo di avvinamento (s)	45
Velocità della peristaltica in lettura (rpm)	20
Numero di repliche	3

Tabella 5.2: Parametri utilizzati all'ICP-MS per l'analisi multielementare del NIST.

Le concentrazioni degli standard, impiegati per calibrare l'ICP, sono state scelte in base alle quantità presenti nelle frazioni da analizzare (estratto o mineralizzato).

Tutti gli standard sono stati preparati nella stessa matrice con cui è stata fatta l'estrazione o la mineralizzazione. In particolare, gli standard relativi alla determinazione della frazione estratta sono stati preparati in acqua bidistillata e quelli relativi alla determinazione della frazione residua in $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:5). È stato aggiunto come standard interno ittrio ad una concentrazione di 100 $\mu\text{g/L}$ a ciascun campione, compresi il bianco di taratura e gli standard. In questo modo è stato possibile riferire tutti i dati alla lettura di ittrio compensando eventuali fluttuazioni del plasma e della nebulizzazione delle soluzioni in esame. Nella tabella 5.3 sono riportati i diversi intervalli di concentrazione impiegati per l'analisi dei campioni.

Metallo	Frazione Estratta ($\mu\text{g/L}$)	Frazione Residua ($\mu\text{g/L}$)
Al	11-22-55	11-22-55
As	1-2-5	1-2-5
B	1-2-5	1-2-5
Ba	2-4-10	2-4-10
Ca	101-202-505	101-202-505
Cd	1-2-5	1-2-5
Co	1-2-5	1-2-5
Cr	1-2-5	1-2-5
Cs	1-2-5	1-2-5
Cu	1-2-5	1-2-5
Fe	11-22-55	11-22-55
K	101-202-505	101-202-505
Li	1-2-5	1-2-5
Mg	11-22-55	11-22-55
Mn	1-2-5	1-2-5
Mo	1-2-5	1-2-5
Na	101-202-505	101-202-505
Ni	1-2-5	1-2-5
P	10-20-50	10-20-50
Pb	2-4-10	2-4-10
Rb	1-2-5	1-2-5
Sb	1-2-5	1-2-5
Se	1-2-5	1-2-5
Sn	1-2-5	1-2-5
Sr	1-2-5	1-2-5
Ti	1-2-5	1-2-5
Tl	1-2-5	1-2-5
V	1-2-5	1-2-5
Y*	10	10
Zn	11-22-55	11-22-55

(*) Usato come standard interno

Tabella 5.3: Intervalli di concentrazione degli standard.

Per quegli elementi che disponevano di più di un isotopo sono state impostate sul software dello strumento due masse per ciascun elemento, riportate nella tabella 5.4.

Metallo	Massa (u.m.a.)*	Massa (u.m.a.)**
Al	27	-
As	75	-
B	11	-
Ba	137	138
Ca	44	40
Cd	112	114
Co	59	-
Cr	52	53
Cs	133	-
Cu	65	63
Fe	57	56
K	39	-
Li	7	-
Mg	24	25
Mn	55	-
Mo	98	-
Na	23	-
Ni	60	62
P	31	-
Pb	208	207
Rb	85	-
Sb	121	123
Se	77	78
Sn	118	120
Sr	88	86
Ti	49	48
Tl	205	203
V	51	-
Zn	66	64

(*) Masse utilizzate per l'acquisizione dei dati

(**) Masse di controllo

Tabella 5.4: Elenco delle masse scelte per ogni elemento.

5.3 Risultati e discussione

Come ampiamente discusso nei capitoli precedenti, per lo studio del materiale particellare, risulta particolarmente utile disporre di informazioni diverse riguardanti sia la composizione chimica sia la distribuzione dimensionale, poiché nessuno dei due aspetti è in grado di descrivere propriamente il complesso sistema in esame. Lo studio, rivolto essenzialmente al tentativo di frazionare il PM isolando il contributo di nanoparticelle, è stato condotto mediante applicazione di diverse tecniche di caratterizzazione fisica e

chimica ed ha quindi richiesto la disponibilità di sufficienti quantità di materiale omogeneo. Per questo motivo, si è scelto di utilizzare un materiale certificato (NIST 1649a), costituito da polvere urbana, anche se presenta alcune differenze rispetto ai campioni reali sia riguardo la distribuzione dimensionale che la composizione chimica. Nella figura 5.2 è riportata la distribuzione dimensionale del NIST: come si può notare oltre il 90% del volume complessivo (e quindi approssimativamente anche della massa) è attribuibile a particelle appartenenti alla frazione *coarse* ($>1 \mu\text{m}$). Come già discusso, questa distribuzione è piuttosto diversa da quella tipica dei campioni di PM, nei quali la frazione *fine* ($<1 \mu\text{m}$) è generalmente più consistente e varia da ca. il 50% a ca. il 70% della massa del PM¹⁹⁸ (figura 5.3). La diversa distribuzione dimensionale si riflette anche in una diversa composizione chimica, poiché, come meglio specificato nel paragrafo 1.2., le dimensioni delle particelle sono strettamente legate al tipo di sorgente che le ha emesse. Poiché le nanoparticelle, anche nella loro forma aggregata, appartengono alla frazione *fine*, è chiaro come l'utilizzo del NIST comporti condizioni di studio non propriamente favorevoli.

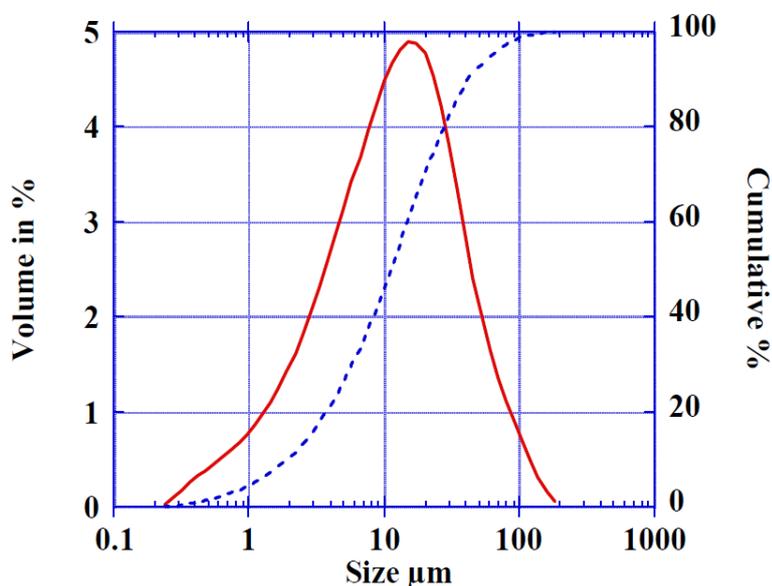


Figura 5.2: Distribuzione dimensionale in funzione del volume di NIST1649a in sospensione acquosa.

¹⁹⁸ National Institute of Standards and Technology NIST. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1649a Urban Dust*, (2001), 1-24.

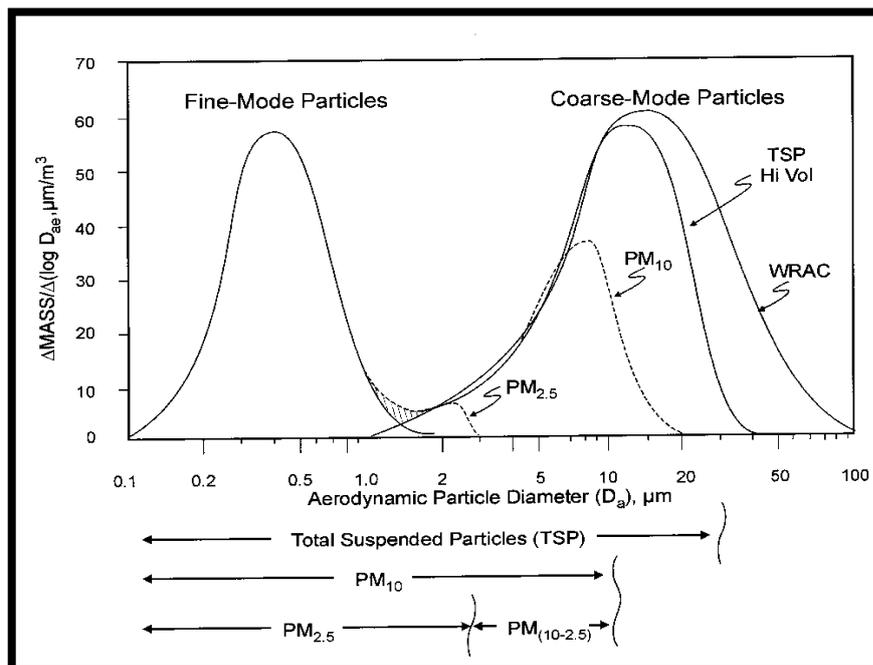


Figura 5.3: Tipica distribuzione dimensionale di massa in aree urbane o industrializzate.

Prima di iniziare lo studio sistematico, si è resa quindi necessaria una valutazione preliminare della presenza di NP nel campione.

5.3.1 Analisi esplorative

La caratterizzazione iniziale della polvere NIST è stata effettuata mediante alcune prove non invasive, come la misurazione dell'area specifica tramite il metodo BET (paragrafo 5.2.3.1) e la misura della densità tramite lo stereopichnometro ad elio (paragrafo 5.2.3.2).

L'area specifica A_s calcolata mediante il metodo BET è risultata pari a $3,18 \pm 0,34 \text{ m}^2/\text{g}$, tale valore è abbastanza elevato per poter iniziare a supporre la presenza di NP nel campione di NIST. La densità media, ottenuta da 10 misurazioni tramite lo stereopichnometro ad elio, ha dato come valore $2,51 \pm 0,11 \text{ g}/\text{cm}^3$; da questi due parametri si può ottenere il diametro equivalente medio $r = 0,38 \pm 0,12 \text{ }\mu\text{m}$.

Confrontando questo dato con la distribuzione dimensionale riportata in figura 5.2, si può notare come il raggio medio calcolato sul NIST attestato sul certificato d'analisi sia circa di $5 \text{ }\mu\text{m}$, molto maggiore del raggio equivalente medio da noi valutato. Questa enorme differenza può essere dovuta alle diverse tecniche di misura impiegate, infatti la distribuzione di figura 5.2 è stata ottenuta mediante l'applicazione di tecniche di diffrazione laser su una sospensione acquosa, che trattano gli aggregati come particelle

singole di volume elevato, mentre i gas utilizzati per la misura dell'area specifica e della densità, riescono a penetrare negli interstizi delle NP, tenendo quindi conto della presenza degli aggregati. Il risultato ottenuto è quindi compatibile con la presenza di NP nel campione. Ulteriori conferme sono state ottenute mediante l'acquisizione di immagini al SEM, in particolare nelle figure 5.4 e 5.5 sono riportate alcune immagini nelle quali è evidente la presenza di aggregati di diametro totale compreso tra 400 nm e 2.4µm.

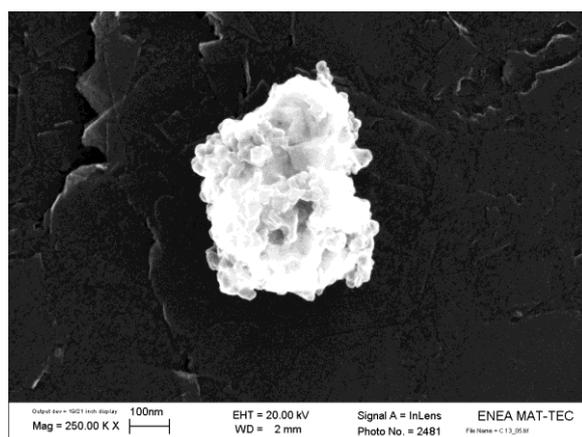


Figura 5.4: Immagine di un aggregato di NP di circa 400nm di diametro presente nel NIST non soggetto a pretrattamento.

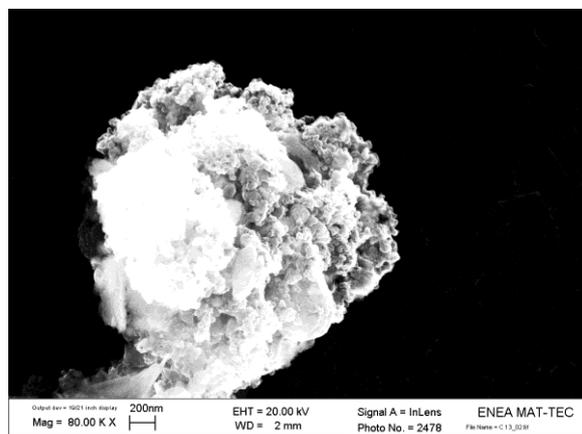


Figura 5.5: Immagine di un aggregato di NP di circa 2.4 µm di diametro presente nel NIST non soggetto a pretrattamento.

5.3.2 Scelta delle condizioni operative

Occorre a questo punto evidenziare che le nanoparticelle presenti nel PM possono essere di natura idrofilica o idrofobica. Come anticipato brevemente nel paragrafo 2.3, le NP idrofile, costituite principalmente da ossidi di metalli, vengono immesse in atmosfera da

processi quali l'incenerimento di rifiuti, mentre le particelle idrofobe, principalmente costituite da carbone elementare, sono generate da emissione diesel e combustione di materiali fossili. E' chiaro che la capacità dei solventi di disperdere gli aggregati di nanoparticelle sia strettamente legata alle caratteristiche chimiche e come quindi non sia probabile la possibilità di ottenere un buona dispersione di entrambe le tipologie in un unico solvente. La prima fase del lavoro ha riguardato la scelta del solvente valutando la capacità di dispersione delle NP di diversi solventi, quali esano, toluene, n-butanolo e acqua.

5.3.2.1 Dispersione in solventi organici

L'esano e il toluene sono stati scelti come rappresentanti dei solventi organici non polari, almeno teoricamente in grado di interagire con particelle idrofobe come quelle emesse dai motori diesel e il n-butanolo come solvente che fosse a metà della scala eluotropica, con possibilità di interagire sia con particelle idrofobe sia con particelle idrofile. Occorre notare che il n-butanolo, proprio per le sue caratteristiche di polarità e per la sua capacità di interagire con particelle idrofile mediante la testa polare e con particelle idrofobe mediante la catena alifatica, viene impiegato nei contatori ottici di nanoparticelle aerodisperse per accrescerne le dimensioni prima della misura.

Per effettuare queste prove, come meglio descritto nella parte sperimentale, la polvere NIST è stata pesata, dispersa nel solvente e sottoposta ad erogazione di ultrasuoni per tempi differenti. Sono quindi state studiate mediante tecnica light scattering e acquisizione di immagini al SEM le sospensioni di due frazioni, quella in sospensione e quella sedimentabile, precedentemente separate tra loro mediante centrifugazione. Al fine di valutare i risultati ottenuti sono state esaminate le differenze tra le distribuzioni dimensionali delle due frazioni ed è stato considerato il grado di disaggregazione delle NP nella frazione in sospensione mediante l'esame della distribuzione dimensionale. Un buon solvente per questo studio è quello capace di mantenere le nanoparticelle in dispersione il più possibile.

Le prove effettuate hanno mostrato che gli aggregati non sono stati efficacemente dispersi sia nel trattamento con esano che con toluene. Anche con il normal-butanolo non si riesce ad ottenere una buona disaggregazione e solo una parte delle particelle disperse sembra rientrare nell'intervallo caratteristico delle NP. L'individuazione di un solvente organico in

grado di favorire la dispersione di particelle idrofobiche richiederà quindi nel futuro ulteriori approfondimenti.

5.3.2.2 Dispersione in acqua

Nelle prove effettuate utilizzando acqua come solvente è stato possibile condurre uno studio sistematico di vari parametri, come il pH, la forza ionica e l'aggiunta di tensioattivi, ritenuti in grado di modificare lo stato di aggregazione delle nanoparticelle e la stabilità della dispersione. E' comunque da sottolineare che l'utilizzo dell'acqua consente prevedibilmente di operare solo sullo stato di aggregazione delle particelle di tipo idrofilo. Questo, che da un lato costituisce una limitazione può però consentire di ottenere informazioni più selettive e relative alla frazione nanostrutturata meno studiata in letteratura.

5.3.2.2.1 Effetto del pH

Come è ben noto, il pH gioca un ruolo fondamentale nella stabilizzazione della dispersione di micelle e colloidali, particelle che rimangono sospese nel solvente poiché la loro superficie è caricata elettrostaticamente, ed è prevedibile che possa influenzare anche la stabilità della dispersione delle NP ambientali.

In questo lavoro è stata studiata la stabilizzazione della dispersione delle NP di NIST, poiché per poterle separare dal resto del PM esse devono rimanere in sospensione (quindi deve rimanere stabile la dispersione) per il tempo necessario alla separazione.

Variando il pH della soluzione disperdente dovrebbe quindi essere possibile stabilizzare la dispersione o causarne la flocculazione.

Sono quindi state effettuate delle misure di potenziale z (indice della stabilità della dispersione) di soluzioni della frazione in sospensione a pH differenti. In figura 5.6, sono riportati i risultati ottenuti in queste prove.

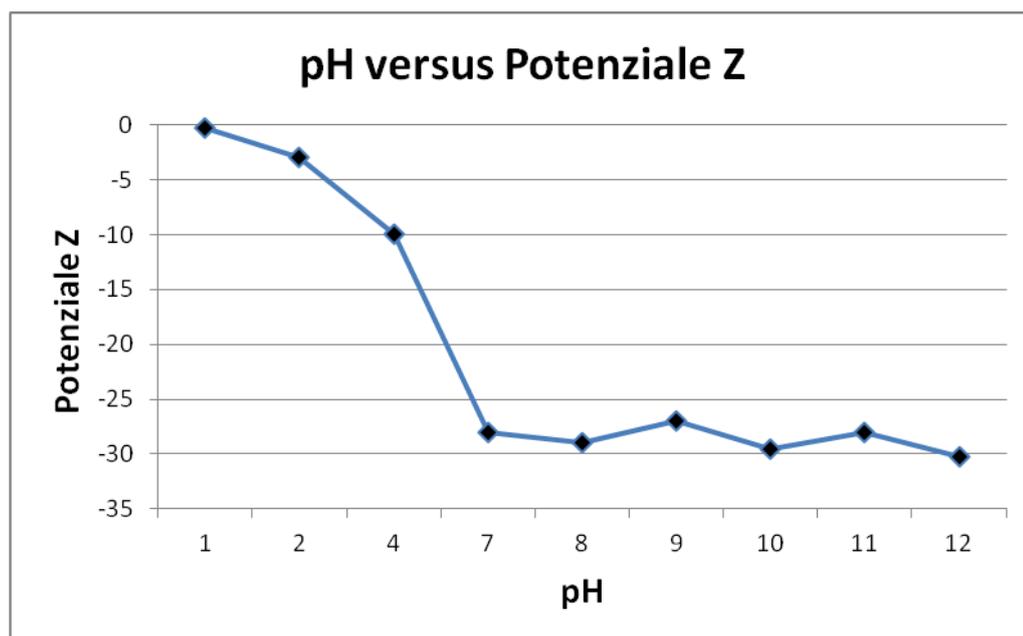


Figura 5.6: Grafico del potenziale zeta in funzione del pH di una dispersione della frazione in sospensione di NIST.

Come si può notare, l'andamento del potenziale z al variare del pH della dispersione di NIST, risulta alquanto anomalo, infatti non si arriva a un vero e proprio punto isoelettrico, anche a pH fortemente acido non si arriva ad avere un valore di potenziale z uguale a zero. Il pH naturale della dispersione di NIST risulta essere di ca. 6.6 (dispersione 1 mg/mL); poiché tale valore è prossimo a 7 (valore minimo di pH in cui risulti la dispersione abbastanza stabile) si è deciso di confrontare una dispersione della frazione in sospensione di NIST tal quale con una a pH 10 (aggiungendo un tampone di carbonato acido di sodio ~0.05M). Sono state quindi effettuate misure di potenziale z e della distribuzione dimensionale a intervalli di tempo prefissati (0h, 1h, 2h, 3h, 1 day, 2 days, 3 days, 4 days), allo scopo di valutare la stabilità della sospensione al pH spontaneo e a pH alcalino. In generale, all'aumentare del tempo si osservano valori di potenziale z progressivamente più vicini allo zero, fino ad arrivare alla precipitazione dei colloid. Nella figura 5.7 sono posti a confronto le variazioni nel tempo del potenziale z al pH spontaneo e a pH 10.

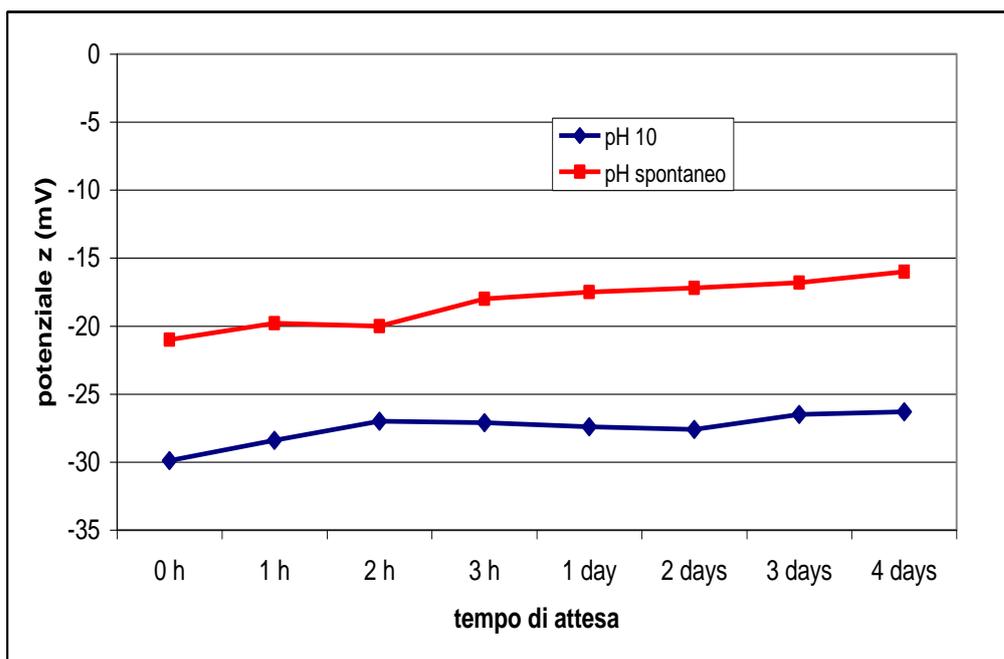


Figura 5.7: Confronto del potenziale zeta di due dispersioni di NIST, una a pH spontaneo e l'altra a pH 10, in funzione del tempo.

Come si può notare, in entrambe le condizioni di pH, le variazioni di potenziale z nel tempo sono relativamente piccole; inoltre i valori riscontrati nella soluzione a pH 10 sono inferiori a quelli relativi al pH spontaneo, confermando la migliore stabilità della sospensione a pH alcalini.

Ulteriori informazioni sul comportamento nel tempo delle sospensioni ottenute nelle due diverse condizioni di pH possono essere ottenute dallo studio delle variazioni della distribuzione dimensionale, il quale ha confermato le considerazioni derivanti dai valori di potenziale z precedentemente discussi; infatti nella soluzione a pH basico la distribuzione rimane stabile per almeno 24 h, mentre in quella a pH spontaneo si osserva già dalla prima ora una graduale riaggregazione delle NP.

È stato anche valutato il comportamento nel tempo della parte sedimentabile, risospesa in acqua deionizzata o nella soluzione a pH 10. Le prove effettuate sono del tutto analoghe a quelle descritte per la parte in sospensione ed hanno evidenziato che la frazione sedimentabile è meno influenzata dal pH, senza grandi differenze tra il comportamento della sospensione a pH spontaneo e a pH 10.

Occorre a questo punto considerare che nel NIST sono presenti sali solubili in acqua e che alcuni cationi in condizioni di pH alcalino danno luogo alla formazione di idrossidi

insolubili, che potrebbero rimanere in sospensione in forma colloidale, interferendo nella misura del potenziale z. Nonostante la stabilità delle sospensioni sia maggiore in ambiente alcalino, si è quindi ritenuto più opportuno utilizzare acqua deionizzata, procedendo alla centrifugazione immediatamente dopo l'esposizione agli US.

5.3.2.2.2 Effetto delle condizioni di separazione

Una volta scelto il solvente, sono state ottimizzate le condizioni di separazione della frazione in sospensione dalla frazione sedimentabile. In particolare è stato valutato l'effetto sulla qualità della dispersione del tempo di permanenza del campione e della velocità di rotazione della centrifuga. Sono stati valutati i risultati ottenuti per la frazione in sospensione a diverse velocità di rotazione (500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 e 6000 rpm) e con un tempo di permanenza diversi (15, 30, 60 min). I parametri ottimali sono risultati essere 6000 rpm e 15 min di permanenza nella centrifuga poiché così si ottiene una minore presenza in sospensione di particelle di dimensione maggiore e pertanto le prove successive verranno effettuate in queste condizioni.

5.3.2.2.3 Effetto del tempo di esposizione agli ultrasuoni

Per verificare le condizioni di massima disaggregazione sono state effettuate delle prove a tempi diversi di esposizione agli ultrasuoni (0h; 1h; 2h; 3h; 5h; 6h; 17h) poiché l'onda d'urto che provocano può aiutare questo processo.

La figura 5.8 rappresenta le distribuzioni dimensionali delle sole parti leggere dei tempi di sonicazione da 0 a 3h. Si può notare come aumentando il tempo di sonicazione si osservi una diminuzione delle dimensioni delle particelle sospese, che indica la progressiva disaggregazione delle NP. Infatti, dopo solo un'ora di sonicazione si riescono a disaggregare una buona parte delle NP, ma non si apprezzano poi miglioramenti non particolarmente evidenti prolungando il tempo fino a due ore. Dopo 3 h di esposizione agli ultrasuoni si ottengono invece particelle con dimensioni quasi completamente al di sotto dei 100 nm.

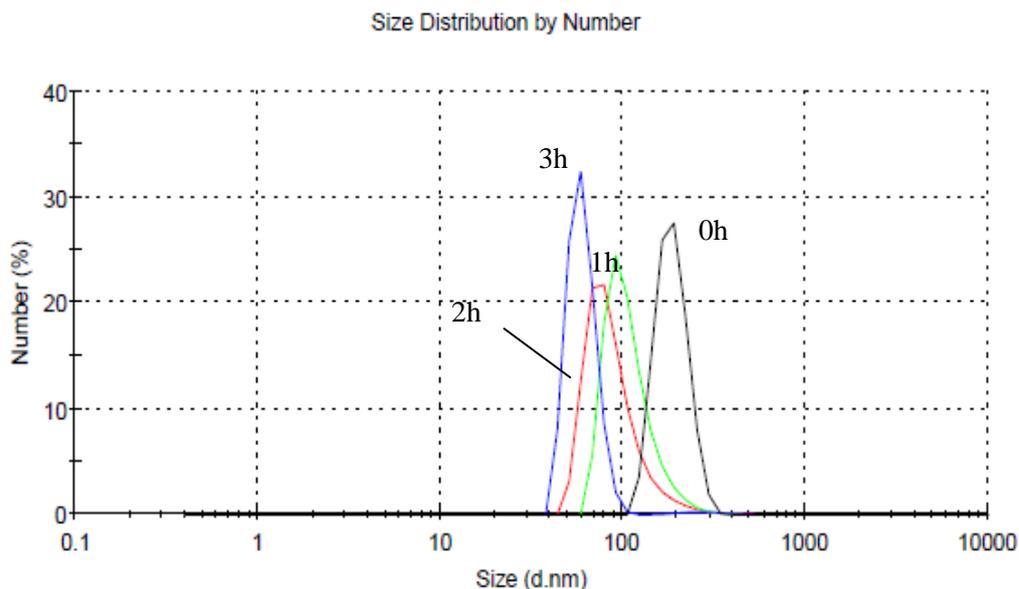


Figura 5.8: Distribuzioni dimensionali della frazione in sospensione relative a tempi di sonicazione diversi (da destra a sinistra 0h, 1h 2h, 3h).

Nella figura 5.9 vengono riportati i risultati ottenuti dopo un tempo di esposizione agli US maggiore a 3 h; per confronto, sullo stesso grafico sono anche riportati nuovamente i grafici di distribuzione relativi a 0 e 3 h.

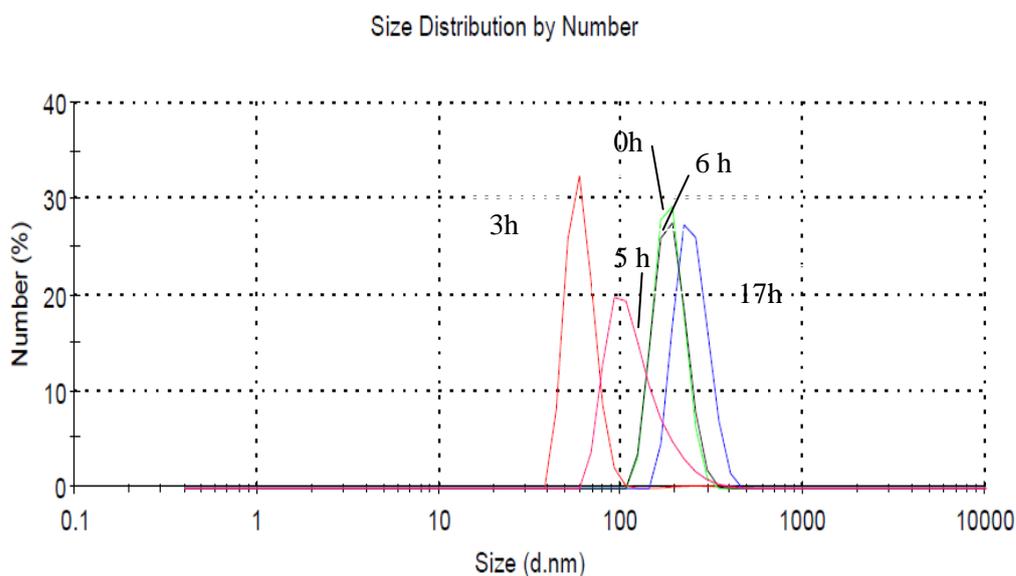


Figura 5.9: Distribuzioni dimensionali della frazione in sospensione relative a tempi di sonicazione diversi.

Il netto aumento delle dimensioni delle particelle a tempi di sonicazione elevati, inizialmente non atteso, sembra indicare la presenza di urti anelastici tra particelle in

sospensione probabilmente causati dall'energia cinetica fornita dagli ultrasuoni. In sostanza, gli ultrasuoni sembrano avere sulla dispersione due azioni opposte: da una parte i microurti sono in grado di disaggregare le particelle; dall'altra, un eccessivo tempo di sonicazione produce l'effetto contrario e l'energia cinetica si trasferisce alle particelle libere, le quali urtandosi tra loro, si riaggregano.

L'effetto del tempo di esposizione agli US è stato esaminato anche sulla frazione sedimentabile (fig. 5.10) della dispersione composta da tutte le particelle con un diametro idrodinamico maggiore di 200nm.

Aumentando i tempi è emerso che la distribuzione dimensionale si sposta progressivamente verso diametri idrodinamici inferiori, mostrando come l'impatto degli ultrasuoni sia in grado di frammentare le particelle presenti. In particolare dopo 17 h, si ha una quasi totale sovrapposizione delle distribuzioni dimensionali delle due frazioni in sospensione e sedimentabile. In base ai dati ottenuti si è quindi scelto un tempo di sonicazione pari a 3 h, poiché in questa condizione si ottiene la migliore separazione possibile tra le due frazione in sospensione e sedimentabile.

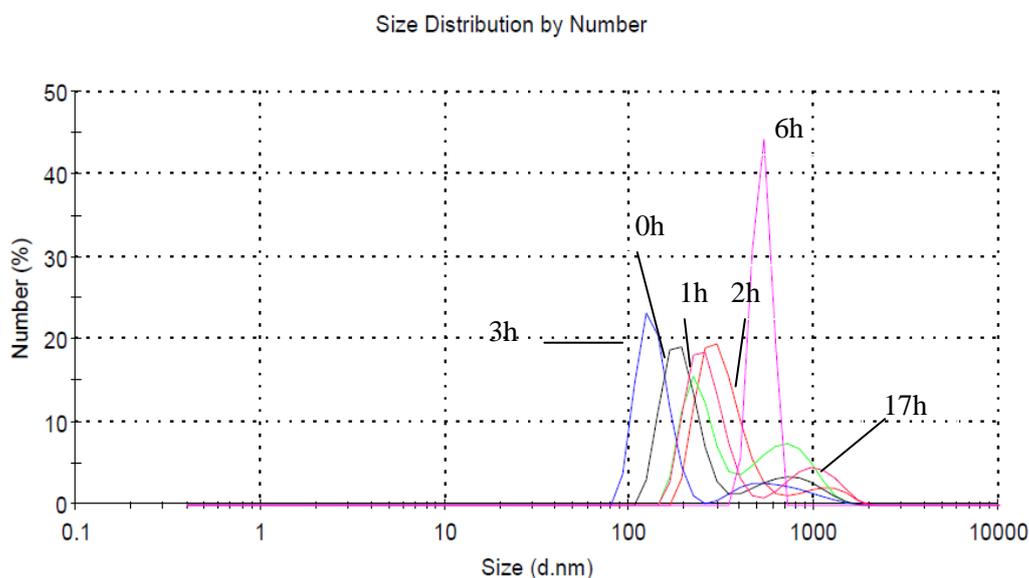


Figura 5.10: Distribuzioni dimensionali della frazione sedimentabile relative a tempi diversi di sonicazione.

5.3.2.2.4 Utilizzo del SEM-EDS per verificare l'effetto della sonicazione

Gli stessi campioni sottoposti a tempi diversi di sonicazione e analizzati allo Zeta Sizer sono stati inoltre sottoposti a fotografie al SEM e analisi EDS. Questa ulteriore indagine è stata necessaria per confermare le ipotesi fatte mediante l'analisi delle distribuzioni dimensionali.

Una volta effettuata la misurazione allo Zeta Sizer, sono state prelevate alcune gocce da ogni campione sia della frazione in sospensione che di quella sedimentabile e sono state lasciate ad asciugare sui supporti in grafite per la successiva analisi con il SEM. Nel caso dell'analisi EDS, è stato impiegato lo stesso procedimento, ma è stato necessario l'utilizzo di supporti in alluminio, poiché, come già anticipato, i supporti in grafite non avrebbero permesso di apprezzare la presenza di NP carboniose.

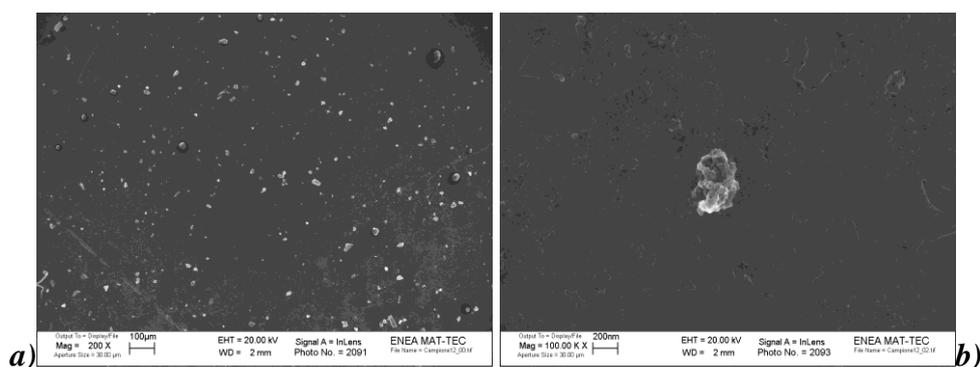


Figura 5.11 a e b: Immagini SEM della frazione in sospensione di NIST non sottoposta a sonicazione (ingrandimenti differenti).

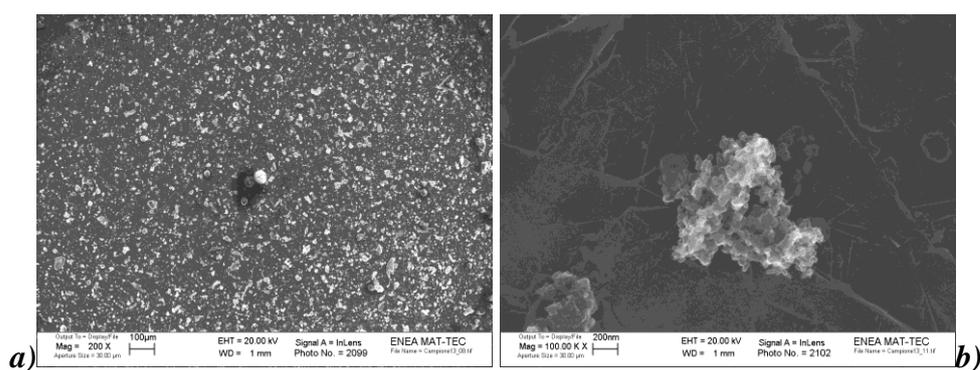


Figura 5.12 a e b: Immagini SEM della frazione sedimentabile di NIST non sottoposta a sonicazione (ingrandimenti differenti).

Come si può notare dalle immagini nelle figure 5.11 e 5.12, rappresentative di tutto il campione, una parte di NIST si disperde e rimane sospeso nella frazione in sospensione in acqua, anche se non vi è sonicazione. Si può infatti vedere dalla figura 5.11a come vi sia

una certa quantità di particelle nel campione, mentre nella figura 5.11b si può notare come parte di queste siano costituite da piccoli aggregati di NP. Le immagini relative alla parte sedimentabile, mostrano come siano molto più numerose le particelle sedimentate (figura 5.12a), alcune delle quali costituite da aggregati (figura 5.12b). Le analisi con l'EDS hanno rivelato che nella frazione sospesa le nanoparticelle sono formate da metalli e ossidi di metalli mentre nella parte sedimentabile si ritrovano sostanze carboniose, idrofobe e inorganiche.

Studiando l'azione degli US sullo stato di aggregazione delle particelle presenti nella frazione in sospensione si è notato che gli aggregati presentano dimensioni inferiori, in accordo con i risultati dell'analisi dimensionale. Aumentando il tempo di sonicazione fino a 3 h, si osserva un progressivo aumento del numero di NP nella frazione in sospensione e una progressiva diminuzione delle dimensioni degli aggregati sia nella frazione in sospensione che nella frazione sedimentabile. I risultati delle analisi al SEM-EDS hanno mostrato come a 3h di sonicazione una buona parte di NP non carboniose siano passate in dispersione. Inoltre non sono stati rilevati aggregati di natura inorganica nella frazione sedimentabile ed è quindi probabile che le nanoparticelle idrofiliche siano prevalentemente state disperse nella frazione in sospensione. In figura 5.13 a e b sono riportate le immagini al SEM relative alla frazione in sospensione e sedimentabile dopo 3h di sonicazione.

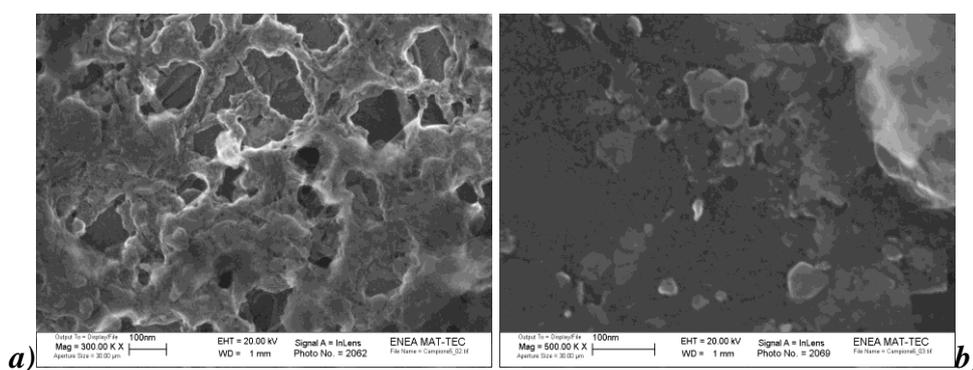


Figura 5.13: Frazione in sospensione (a) e sedimentabile (b) di NIST sottoposto a 3h di sonicazione.

I dati relativi ai campioni sottoposti a ultrasuoni per tempi superiori alle 3 ore hanno confermato la tendenza alla riaggregazione già evidenziata nel paragrafo 5.3.2.2.3.

Le figure 5.14 a e b relative ad aggregati presenti nelle due frazioni dopo 17 ore di sonicazione mostrano questo fenomeno. In particolare, le dimensioni delle nanoparticelle

aggregate nelle due fasi diventano paragonabili come confermato anche dalla sovrapposizione delle due distribuzioni dimensionali.

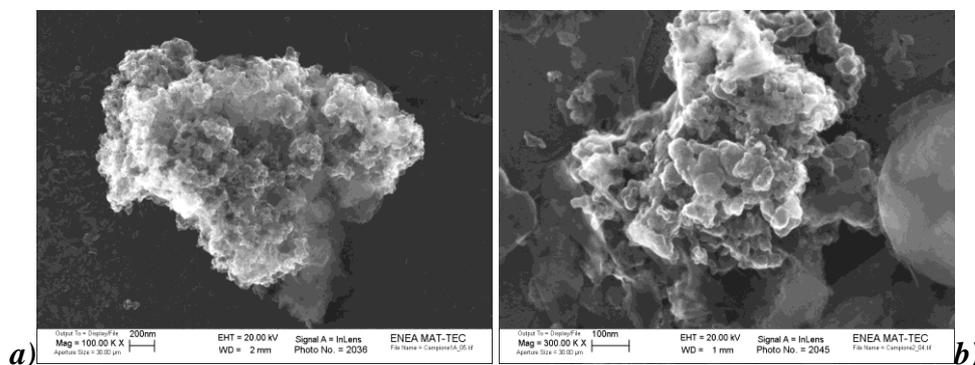


Figura 5.14: Frazione in sospensione (a) e sedimentabile (b) di NIST sottoposto a 17h di sonicazione.

In sostanza, anche le foto al SEM hanno dimostrato che il tempo ottimale di sonicazione per ottenere una buona separazione delle NP sia di 3h.

5.3.2.2.5 Effetti della forza ionica e del tensioattivo

La separazione di NP da una matrice così eterogenea, come detto in precedenza, non è un compito facile. Poiché sono in gioco molti fattori che concorrono a determinare lo stato di aggregazione delle NP e per il fatto che la letteratura sul tema è scarsa, sono state effettuate ulteriori prove di disaggregazione e separazione, variando prima la forza ionica del solvente e in seguito aggiungendo alla soluzione dei tensioattivi, al fine di valutare la loro capacità di stabilizzare le sospensioni di NP.

Per valutare l'effetto della forza ionica, sono state effettuate delle prove con due sali diversi: il cloruro di sodio (NaCl) e l'urea. È stata aggiunta una quantità di sale tale da ottenere una concentrazione di 1g/L e sono state poi ottenute le dispersioni di NIST (1g/L), sonicando per 3h e centrifugando per 15 minuti a 6000 rpm.

L'idea di aumentare la forza ionica deriva dalla possibilità di aumentare la carica delle NP disperse in soluzione e quindi renderle più stabili. Inoltre aggiungendo i sali prima della sonicazione, si è tentato di migliorare anche la disaggregazione (poiché teoricamente, un colloide più stabile, sarebbe risultato meno propenso a riaggregarsi).

Sia per la soluzione contenente urea che per quella contenente NaCl sono stati misurati il potenziale z e la distribuzione dimensionale delle sospensioni prima della sonicazione,

dopo la sonicazione e infine delle due fasi in sospensione e sedimentabile dopo averle separate mediante centrifugazione.

Nella soluzione contenente urea le distribuzioni dimensionali sono risultate simili, mentre in quella contenente NaCl la posizione delle distribuzioni è risultata essere abbastanza ben differenziata, soprattutto per quanto riguarda la frazione in sospensione e quella sedimentabile. Tuttavia l'aggiunta di sali nella soluzione non ha consentito una buona efficienza di disaggregazione e le dimensioni idrodinamiche sono risultate essere costantemente maggiori di 100 nm. Analizzando i valori del potenziale z ottenuti per le stesse soluzioni si è potuto notare, a conferma dei risultati di distribuzione dimensionale, che non si è verificato un miglioramento della stabilità delle sospensioni rispetto a quelle in acqua deionizzata.

Per quanto riguarda lo studio dell'effetto della presenza di tensioattivi, è stato impiegato il dodecilbenzensolfonato di sodio (SDBS), poiché in alcuni risultati riportati in letteratura¹⁹⁹ si mostra come una sospensione di grafene sia stabile in soluzione acquosa contenente 0,5g/L di SDBS. Si è pensato quindi che questo composto potesse consentire una efficiente sospensione in acqua anche delle NP carboniose; in particolare il tensioattivo è stato aggiunto prima del NIST proprio per valutare l'effetto complessivo della sua capacità di stabilizzazione. Sono state ottenute delle soluzioni di SDBS di 0,1, 0,3, 0,5, e 1,0 g/L in acqua alle quali è stato aggiunto un quantitativo di NIST tale da ottenere una concentrazione del materiale certificato in acqua di 1g/L. La dispersione è stata poi sonicata per 3h e centrifugata per 15 minuti a 6000 rpm e analizzata con modalità del tutto analoghe a quelle discusse in precedenza per lo studio dell'effetto della forza ionica.

Aumentando la concentrazione di SDBS si è osservato che la distribuzione dimensionale della frazione in sospensione si sposta verso valori di diametro idrodinamico più grandi. Questo fatto potrebbe indicare una buona interazione del tensioattivo con le nanoparticelle, che potrebbero acquisire un diametro idrodinamico superiore all'aumentare della concentrazione di SDBS, ma può anche essere spiegato dalla formazione di micelle di tensioattivo più grandi di 100 nm, in grado di interferire con la misura della distribuzione dimensionale delle nanoparticelle sospese. Entrambe le ipotesi sono compatibili con le

¹⁹⁹ M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, *Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*, Journal of American Chemical Society, (2009), 131:3611–3620.

immagini acquisite al SEM (figura 5.15), per la frazione in sospensione, nelle quali si notano delle sferette di dimensioni nanometriche.

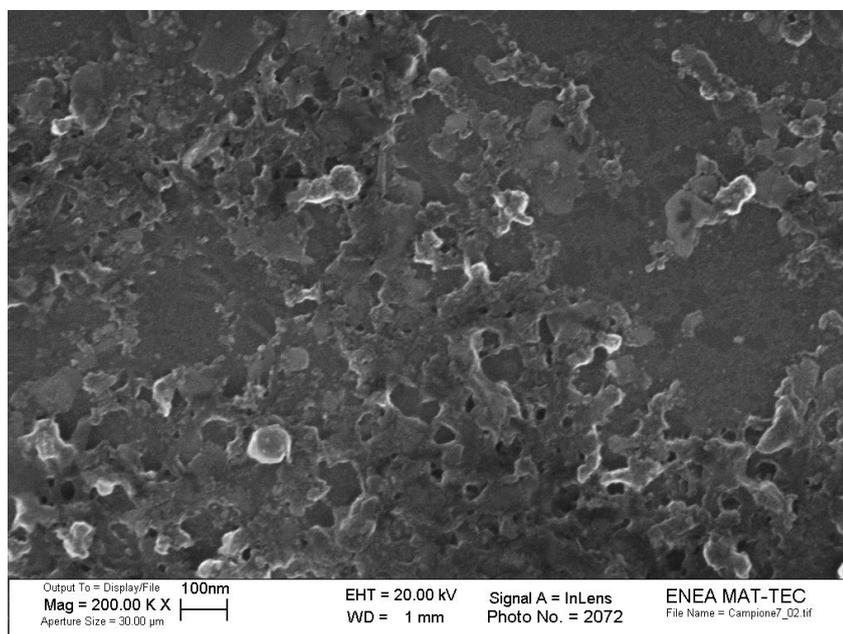


Figura 5.15: Immagine SEM della frazione in sospensione di NIST in 0.5 g/L di SDBM.

I dati ottenuti mediante la misurazione del potenziale ζ delle soluzioni in SBDS hanno mostrato che la stabilità delle sospensioni aumenta all'aumentare della concentrazione di tensioattivo, ma, anche in questo caso, i dati possono essere interpretati sia con un'effettiva stabilizzazione delle NP sospese, sia con la presenza di micelle di tensioattivo nella soluzione. L'effetto del tensioattivo dovrà in futuro essere quindi ulteriormente verificato, anche se il suo impiego potrebbe ostacolare la successiva analisi elementare delle soluzioni descritta nei paragrafi successivi.

In conclusione, le condizioni ottimali di trattamento del campione ai fini della successiva analisi elementare consistono in un'estrazione in acqua deionizzata, seguita da un'esposizione ad US per 3h e dalla centrifugazione per 15 min a 6000 rpm.

5.3.3 Stima della concentrazione elementare delle NP nel PM

Come discusso nei paragrafi precedenti, mediante una sospensione in acqua è prevedibile che la maggior parte delle nanoparticelle disaggregate siano di tipo idrofilo, quindi prevalentemente costituite da ossidi metallici. La fase finale del lavoro ha quindi

riguardato il tentativo di stimare la frazione elementare del PM presente in forma di nanoparticelle sospese in soluzione.

Il primo problema da affrontare per realizzare queste prove è stato il sistema di separazione tra la frazione in sospensione (composti solubili + nanoparticelle disaggregate) e la frazione sedimentabile. La misura del contenuto elementare totale nel PM è infatti richiesta nella maggior parte degli studi di monitoraggio e utilizzando la centrifuga il recupero della parte sedimentabile, che deve essere sottoposta a digestione acida prima dell'analisi, risulta essere molto difficoltoso. Si è pensato quindi di sostituire la centrifugazione con una filtrazione, in modo da poter poi sottoporre a digestione acida il filtro. E' bene notare che i supporti di filtrazione comunemente utilizzati hanno una porosità minima di 0.22 μm e non dovrebbero quindi riuscire a fermare particelle di dimensioni nanometriche.

Per verificare che questa variazione non provocasse una alterazione sensibile del frazionamento tra le due frazioni, sono state effettuate alcune prove di confronto.

5.3.3.1 Confronto tra centrifugazione e filtrazione

Le prime prove effettuate hanno riguardato il confronto delle distribuzioni dimensionali delle particelle nella frazione in sospensione ottenute mediante centrifugazione e filtrazione ed entrambi i sistemi sono risultati equivalenti. A questo punto si è passati alla verifica delle concentrazioni elementari totali presenti nella frazione in sospensione. Se infatti la sostituzione della centrifugazione con la filtrazione è in grado di alterare il frazionamento delle particelle sedimentabili e non, questo si deve riflettere anche sulla concentrazione elementare totale nella soluzione.

I risultati di queste prove (3 repliche) sono riportati nella figura 5.16. Come si può osservare, per tutti gli elementi ad eccezione di Ti e Ba, le concentrazioni misurate sono confrontabili, con differenze comprese nell'errore sperimentale. Nel caso di Ti e Ba, per i quali le concentrazioni ottenute in seguito alla centrifugazione sono sensibilmente più elevate di quelle ottenute dopo filtrazione a 0.22 μm , le differenze osservate non sono probabilmente dovute ad un diverso comportamento delle nanoparticelle, poiché questi due elementi hanno origine prevalentemente crostale e sono quindi presenti quasi esclusivamente in particelle di tipo *coarse*.

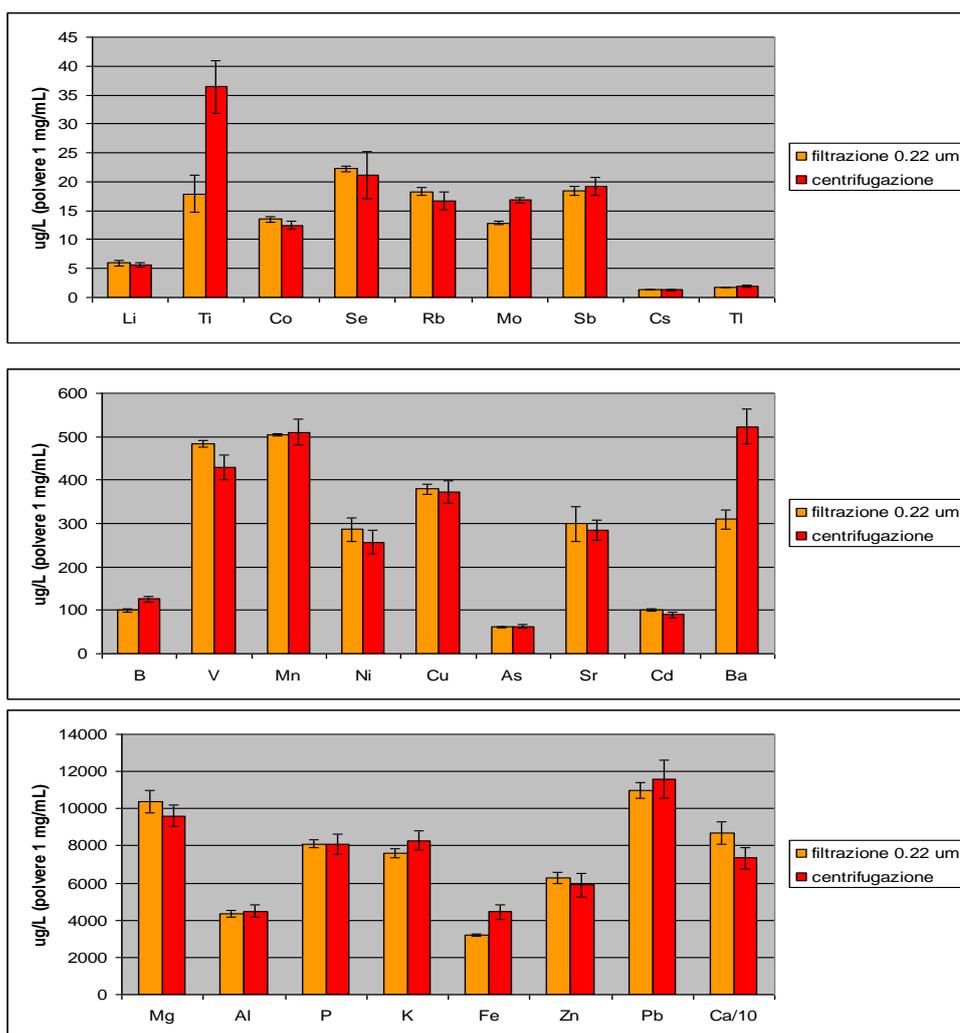


Figura 5.16: Differenze analitiche della frazione in sospensione tra la filtrazione a 0.22 µm e la centrifugazione a 6000 rpm per 15 min.

5.3.3.2 Effetto del tempo di esposizione agli ultrasuoni sulle concentrazioni elementari

Lo studio dell'effetto del tempo di sonicazione sulle concentrazioni elementari delle frazioni sedimentabile e in sospensione può fornire un supporto ai risultati presentati nel paragrafo 5.3.2.2.3. Nella figura 5.17 sono riportati a titolo di esempio i risultati relativi alla quantità di V misurata dopo tempi di sonicazione pari a 1, 2, 3, 6 e 17 h. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche per Sb, Cd, Ni, Cu, Fe e Pb, elementi che, come verrà discusso nei paragrafi successivi, sembrano presentare un contributo nanoparticellare. Si può notare come i tracciati relativi alle due frazioni siano speculari e come si osservi un

aumento della quantità nella frazione non sedimentabile per tempi di esposizione agli ultrasuoni fino a 3 h; inoltre per tempi maggiori, tale quantità diminuisce nuovamente. Questi risultati confermano quelli descritti nei paragrafi 5.3.2.2.3 e 5.3.2.2.4 ed indicano un'iniziale diminuzione dello stato di aggregazione delle NP ad opera degli ultrasuoni: in queste condizioni si favorisce la sospensione delle nanoparticelle contenenti V, che tendono a rimanere nella frazione non sedimentabile. Per tempi di esposizione sufficientemente lunghi, l'elevata energia cinetica acquisita dagli ultrasuoni provoca una nuova riaggregazione e rende quindi le particelle più facilmente sedimentabili.

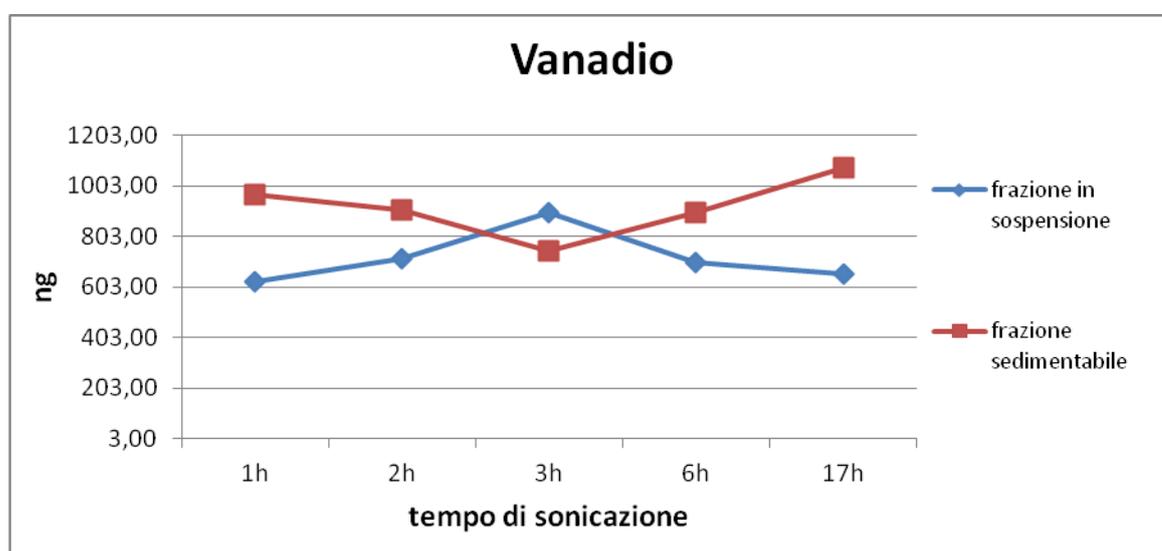


Figura 5.17: Misure analitiche a confronto della frazione in sospensione con quella sedimentabile per tempi diversi di sonicazione.

5.3.3.3 Separazione tra specie solubili e NP

Il problema principale di questa fase del lavoro ha riguardato la separazione delle NP dai soluti disciolti nel campione, poiché una parte delle concentrazioni elementari totali è presente in forme chimiche solubili in acqua^{200,201,202}. E' stato quindi necessario ricorrere ad una separazione fisica della frazione solubile dalla frazione nanoparticellare in

²⁰⁰ S. Canepari, M.L. Astolfi, S. Moretti, R. Curini, *Comparison of extracting solutions for elemental fractionation in airborne particulate matter*, *Talanta*, (2010), 82:834–844.

²⁰¹ W. Birmili, A.G. Allen, F. Bary, R.M. Harrison, *Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic*, (2006), *Environmental Science & Technology*, 40:1144–1153.

²⁰² M.R. Heal, L.R. Hibbs, R.M. Agius, I.J. Beverland, *Total and water-soluble trace metal content of urban background PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK*. *Atmospheric Environment*, (2005), 39:1417–1430.

sospensione. In un lavoro precedente effettuato in laboratorio²⁰³ è stata ottimizzata una procedura analitica per la determinazione dell'antimonio(III) e (V) nella frazione estratta dal PM in soluzione acquosa mediante cromatografia ionica (IC) accoppiata all'ICP-MS. In questo lavoro, si era osservata una netta riduzione della concentrazione dell'Sb in seguito all'eluizione dalla colonna cromatografica rispetto all'analisi della concentrazione estratta determinata direttamente mediante ICP-MS. Per spiegare questa riduzione si era ipotizzato che NP contenenti Sb venissero fermate dalla colonna cromatografica, ma fossero in grado di passare attraverso il nebulizzatore dell'ICP, arrivando alla torcia e venendo quindi analizzate insieme alla frazione solubile.

Si è quindi pensato di tentare la separazione del contributo nanoparticellare dal contributo solubile utilizzando una colonna cromatografica come "filtro" delle nanoparticelle in sospensione. In sostanza, l'idea è quella di stimare il tale contributo come differenza delle quantità analizzate mediante ICP-MS prima e dopo l'eluizione da una colonna cromatografica.

Dopo alcune prove preliminari, si è deciso di impiegare una precolonna per cromatografia ionica, in modo da limitare il tempo necessario all'eluizione quantitativa della frazione solubile e da ridurre i costi di un'eventuale futuro trasferimento applicativo del metodo (poiché questo utilizzo della colonna cromatografica come "filtro" rende impossibile il riutilizzo per analisi cromatografiche). In queste prove, è stato necessario apportare alcune modifiche al cromatografo ionico, descritte nel paragrafo 5.2.3.5, eliminando tutti i componenti superflui, in modo da rendere il più breve possibile il percorso della soluzione e ridurre al minimo la diluizione del campione. Il rivelatore a conducibilità in uscita alla colonna ha consentito un monitoraggio delle concentrazioni ioniche in uscita da sistema, che sono state raccolte e sottoposte ad analisi ICP-MS. L'impiego della colonna comporta una forte diluizione del campione iniettato e le concentrazioni in uscita, anche utilizzando un loop da 100 µL, sono risultate per molti elementi inferiori ai valori di LOD dell'ICP-MS. E' stato quindi necessario caricare la precolonna con una serie di 5 iniezioni sequenziali e inoltre tra due iniezioni consecutive si è atteso il tempo sufficiente a ridurre la conducibilità al valore di fondo (ca. 10 sec).

La prima condizione necessaria affinché questo sistema possa essere utilizzato è che l'eluizione dalla precolonna delle specie solubili sia quantitativa. Poiché non esistono

²⁰³ S. Canepari, E. Marconi, M.L. Astolfi, C. Perrino, *Relevance of Sb(III), Sb(V), and Sb-containing nanoparticles in urban atmospheric particulate matter*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2010), 397:2533-2542.

materiali di riferimento idonei a questo scopo, si è pensato di raccogliere le frazioni eluite ed osservare, per tutti gli elementi di interesse, la variazione di concentrazione dell'eluato nel tempo. Nella figura 5.18, sono riportati alcuni esempi dei risultati ottenuti; in particolare si può osservare come dopo le prime due frazioni raccolte (5 mL di soluzione; flusso 1.20 mL/min), si ottengano valori di concentrazione non distinguibili dal fondo. Sulla base di queste prove, quindi, il volume di eluizione è stato fissato a 5 mL.

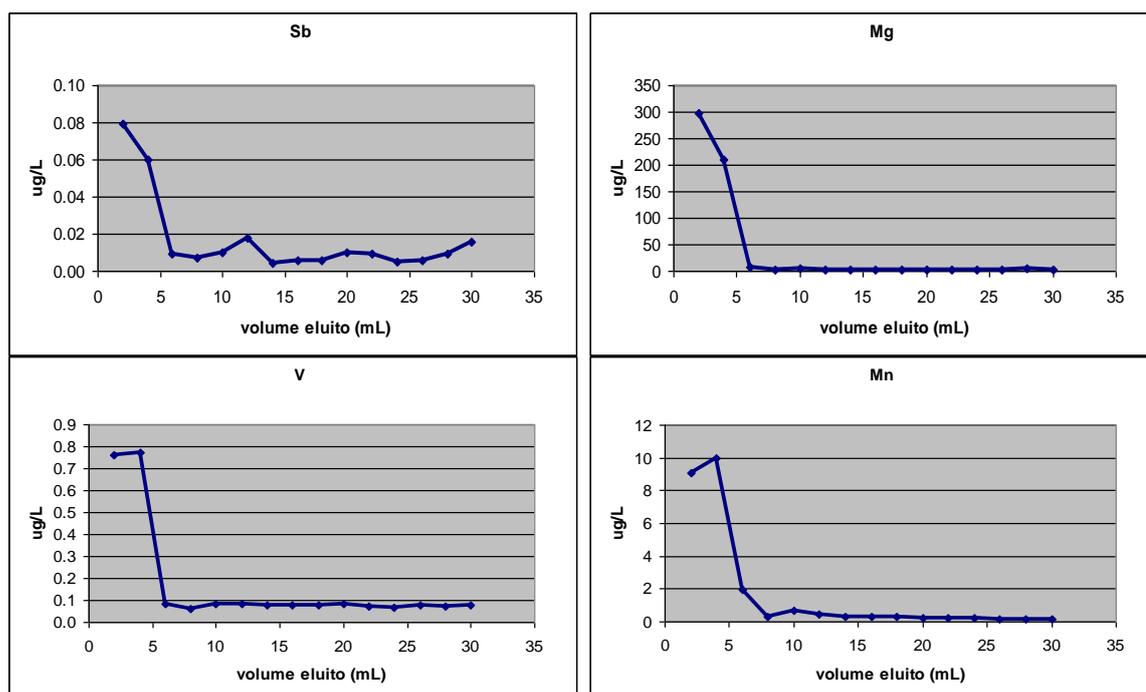


Figura 5.18: Analisi all'ICP-MS di alcuni elementi delle frazioni (2.5 mL/frazione) eluite dalla precolonna cromatografica.

Le prove successive hanno riguardato l'analisi del NIST 1649a secondo la metodica riassunta nella figura 5.19.

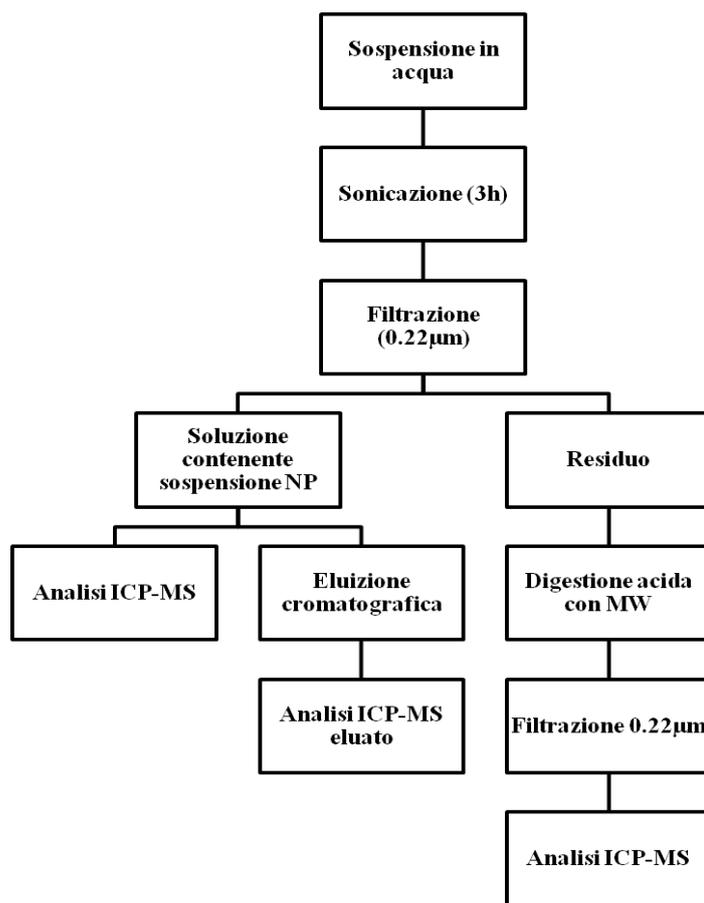


Figura 5.19: Metodica riassuntiva del trattamento del campione (NIST1649a o campioni reali) e analisi ICP-MS.

Nella figura 5.20 sono riportate le distribuzioni degli elementi tra la frazione residua, che corrisponde alla frazione sedimentabile, e la frazione estratta, che corrisponde alla frazione nanoparticellare in sospensione più la frazione solubile (3 analisi replicate). Come si può notare la ripartizione degli elementi è molto variabile ed alcuni elementi, come Fe, Pb, Ba, Li e Sb si trovano nel NIST prevalentemente in forma non estraibile e quindi presumibilmente associate a particelle di grandi dimensioni. A questo proposito, occorre ricordare che la distribuzione dimensionale delle particelle nel NIST (figura 5.2) è quasi completamente spostata verso particelle di tipo *coarse* e che questa costruisce una delle principali differenze tra il materiale certificato ed i campioni reali, nei quali la frazione *fine* è molto più abbondante.

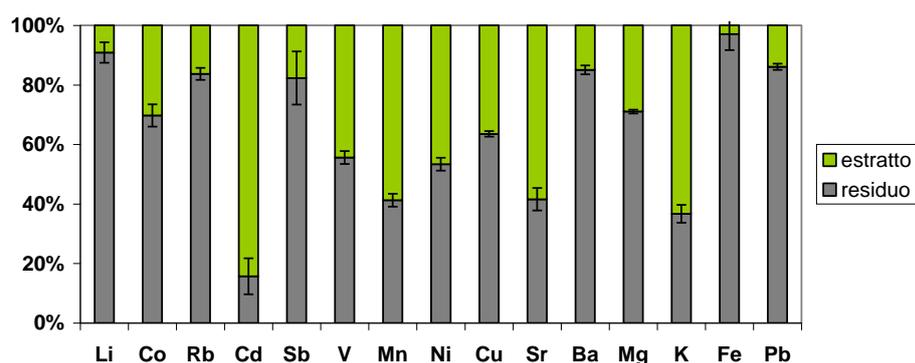


Figura 5.20: Distribuzione degli elementi tra la frazione residua e quella estratta.

Nella figura 5.21 è riportato il solo contributo estratto, suddiviso nella frazione eluita dalla colonna cromatografica e in quella trattenuta (ottenuta come differenza tra i risultati dell'analisi diretta ICP-MS e dell'analisi dell'eluato). Non sono riportati gli elementi Tl, Ca, Na, Cr e B per i quali la qualità analitica non è risultata sufficientemente buona; in particolare per il Cr ciò è dovuto a problemi di scarsa efficienza della metodica estrattiva, per Tl e B le concentrazioni sono state inferiori al LOD e Ca e Na presentano problemi analitici nell'analisi ICP-MS. In base a quanto detto, la frazione trattenuta dalla colonna dovrebbe essere quasi completamente attribuibile alla fase nanoparticellare; in particolare nella figura si può notare come questa frazione sia trascurabile per alcuni elementi, per i quali evidentemente la frazione estratta contiene esclusivamente specie solubili. A conferma di questa affermazione, tra questi elementi compaiono gli elementi alcalini e alcalino-terrosi. La frazione trattenuta diviene invece rilevabile per una serie di elementi di notevole interesse ambientale, come Cd, Sb, Ni, V e Pb, le cui sorgenti emissive prevalenti comprendono fonti in grado di emettere nanoparticelle^{204,205,206,207}.

²⁰⁴ A. Waheed, X. Li, M. Tan, L. Bao, J. Liu, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Li, *Size distribution and sources of trace metals in ultrafine/fine/coarse airborne particles in the atmosphere of Shanghai*, *Aerosol Science and Technology*, (2011), 45:163-171.

²⁰⁵ C. Lin, S. Chen, K. Huang, W. Hwang, G. Chang, Y. Lin, *Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road*, *Environ. Sci. Technol.*, (2005), 39: 8113-8122.

²⁰⁶ G.C. Lough, J.J. Schauer, J.S. Park, M.M. Shafer, J.T. Deminter, J.P. Weinstein, *Emissions of metals associated with motor vehicle roadways*, *Environ. Sci. Technol.*, (2005), 39:826-836.

²⁰⁷ M.P. Tolocka, D. Lake, M.V. Johnston, A. Wexler, *Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals*, *Atmospheric Environment*, (2004), 38: 3263-3273.

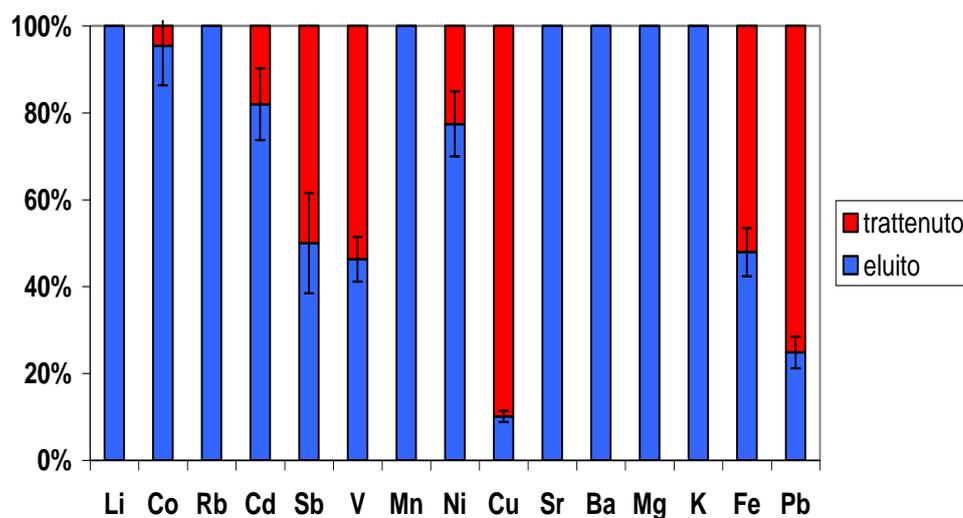


Figura 5.21: Distribuzione degli elementi tra la frazione eluita e quella trattenuta dalla colonna.

5.3.3.4 Analisi campioni reali

La fase finale del lavoro ha riguardato l'applicazione della metodica a campioni reali di PM. Come ricordato in precedenza, gli aggregati di nanoparticelle sono presenti quasi esclusivamente nella frazione *fine* del particolato, caratterizzata da diametri aerodinamici inferiori a ca. 1 μm . Per il campionamento è stato utilizzato un impattore a 13 stadi (paragrafo 1.4), che consente di ottenere campioni di PM dimensionalmente caratterizzati, in modo da ottenere già nella fase di campionamento, una prima separazione delle particelle *fine* da quelle *coarse* e da acquisire informazioni sulla distribuzione dimensionale degli elementi in aria.

Nelle figure 5.22, 5.23 e 5.24 sono riportati, a titolo di esempio, i risultati ottenuti per alcuni elementi nella frazione estratta di questi campioni. Questi grafici riassumono i tre diversi comportamenti osservati. Per alcuni elementi (Na, Li, Mg, Ba, Ca e Sr) la distribuzione dimensionale delle polveri in aria ambiente è quasi esclusivamente associata a particelle di tipo *coarse* (figura 5.22). In tutti questi casi, i risultati ottenuti prima e dopo l'eluizione dalla colonna cromatografica sono praticamente coincidenti, indicando quindi la presenza di composti solubili in grado di eluire dalla colonna. Si noti come il recupero ottenuto dopo l'eluizione sia decisamente buono, a conferma dei risultati ottenuti sul NIST (figura 5.18).

Un gruppo di elementi (K, Rb, B e Tl) presenta nei campioni una concentrazione rilevante nella frazione *fine* del PM, ma, analogamente al caso precedente, i risultati relativi all'analisi ICP-MS prima e dopo l'eluizione cromatografica sono in ottimo accordo (figura 5.23). Questi elementi sembrano quindi essere presenti, anche in particelle di tipo *fine*, come specie solubili, non trattenute dalla colonna cromatografica.

Un terzo gruppo di elementi (Sb, V, Cu, As, Cd, Sn e Pb) presenta, al pari del gruppo precedente, un contributo *fine* rilevante, ma i valori ottenuti dopo l'eluizione cromatografica sono sensibilmente inferiori a quelli ottenuti per analisi diretta (figura 5.24). Per tutti questi elementi sembra quindi presente una frazione nanoparticellare, analizzabile mediante ICP-MS insieme alla frazione solubile, ma trattenuta dalla colonna cromatografica. Si noti che questi risultati sono altamente compatibili sia con i risultati ottenuti sul NIST (figura 5.21) sia con la possibile presenza di emissioni di nanoparticelle da parte delle sorgenti emissive.

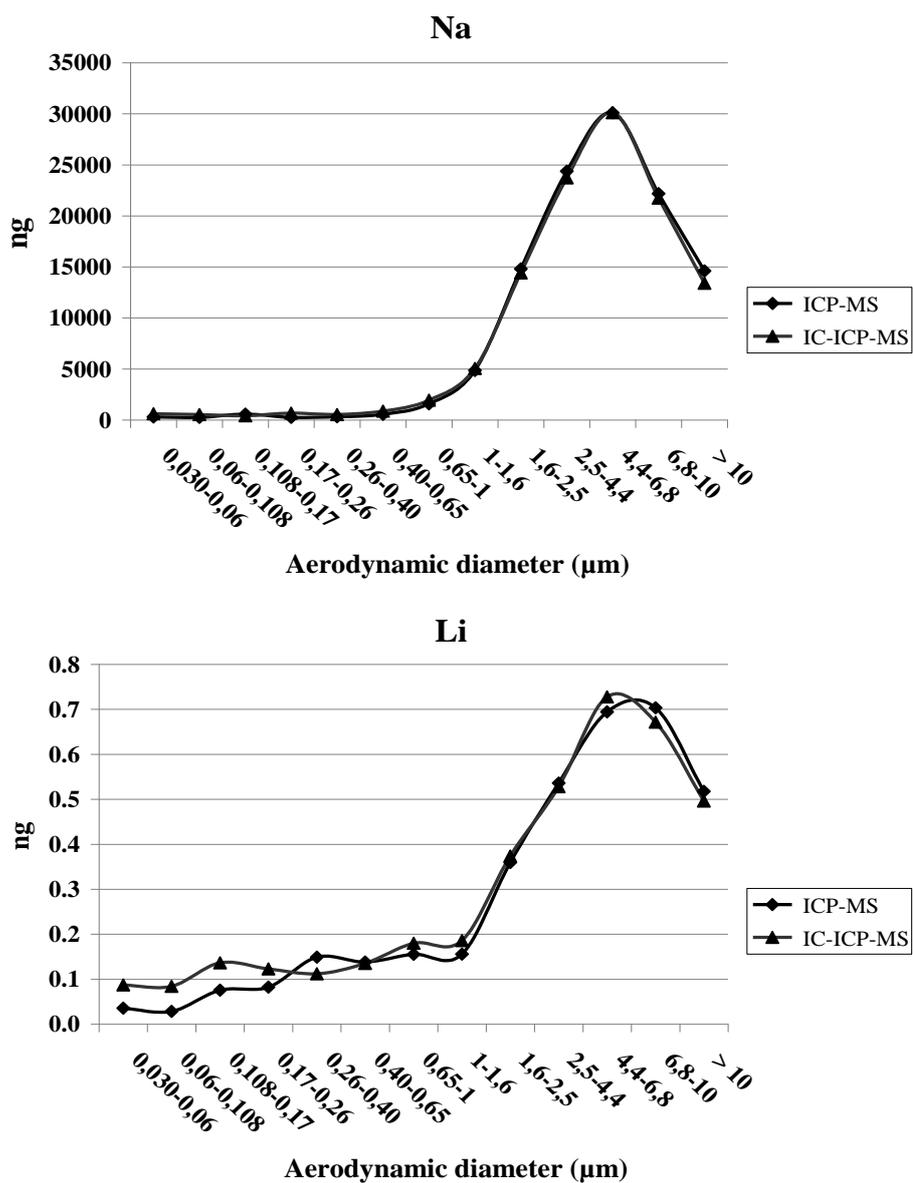


Figura 5.22: Andamento esemplificativo degli elementi presenti prevalentemente nella frazione coarse (Na e Li).

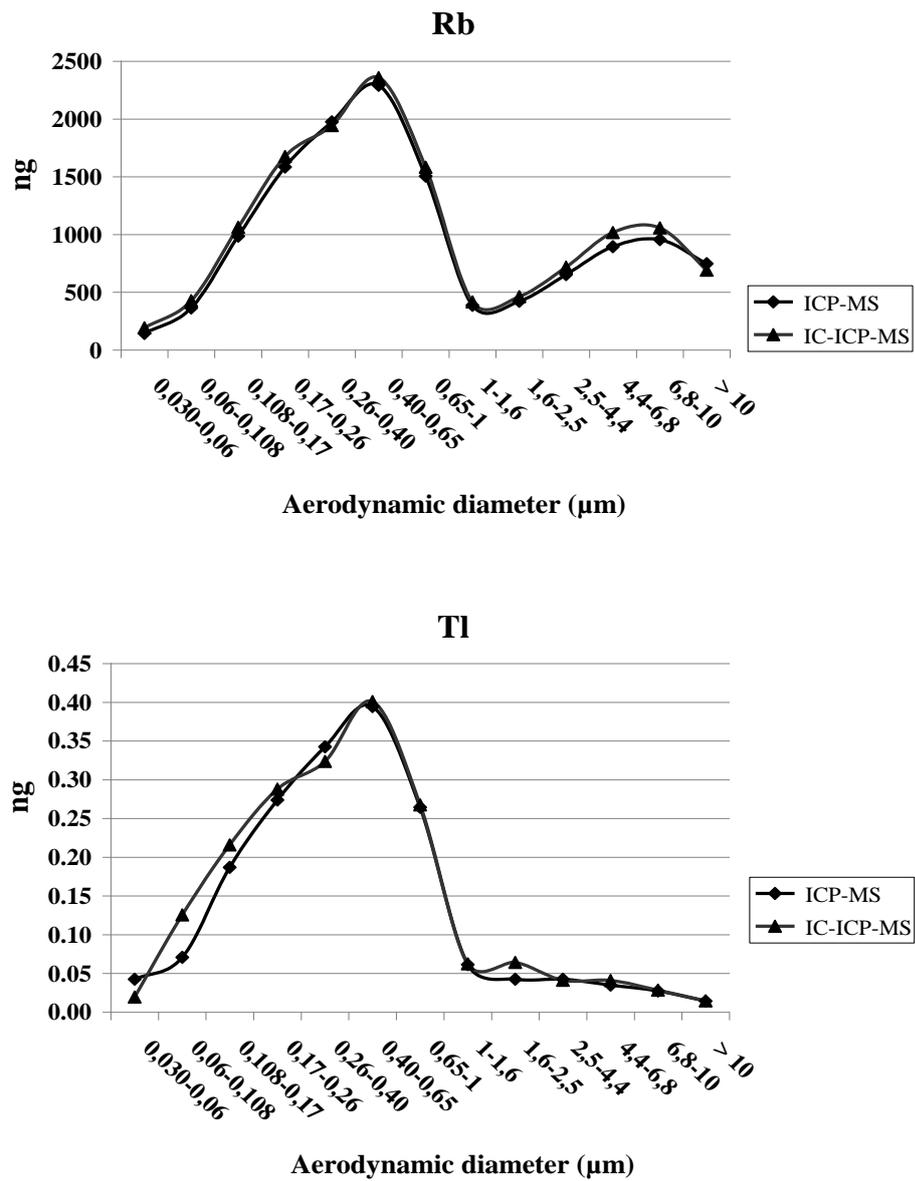


Figura 5.23: Andamento esemplificativo degli elementi presenti nella frazione fine (Rb e Tl).

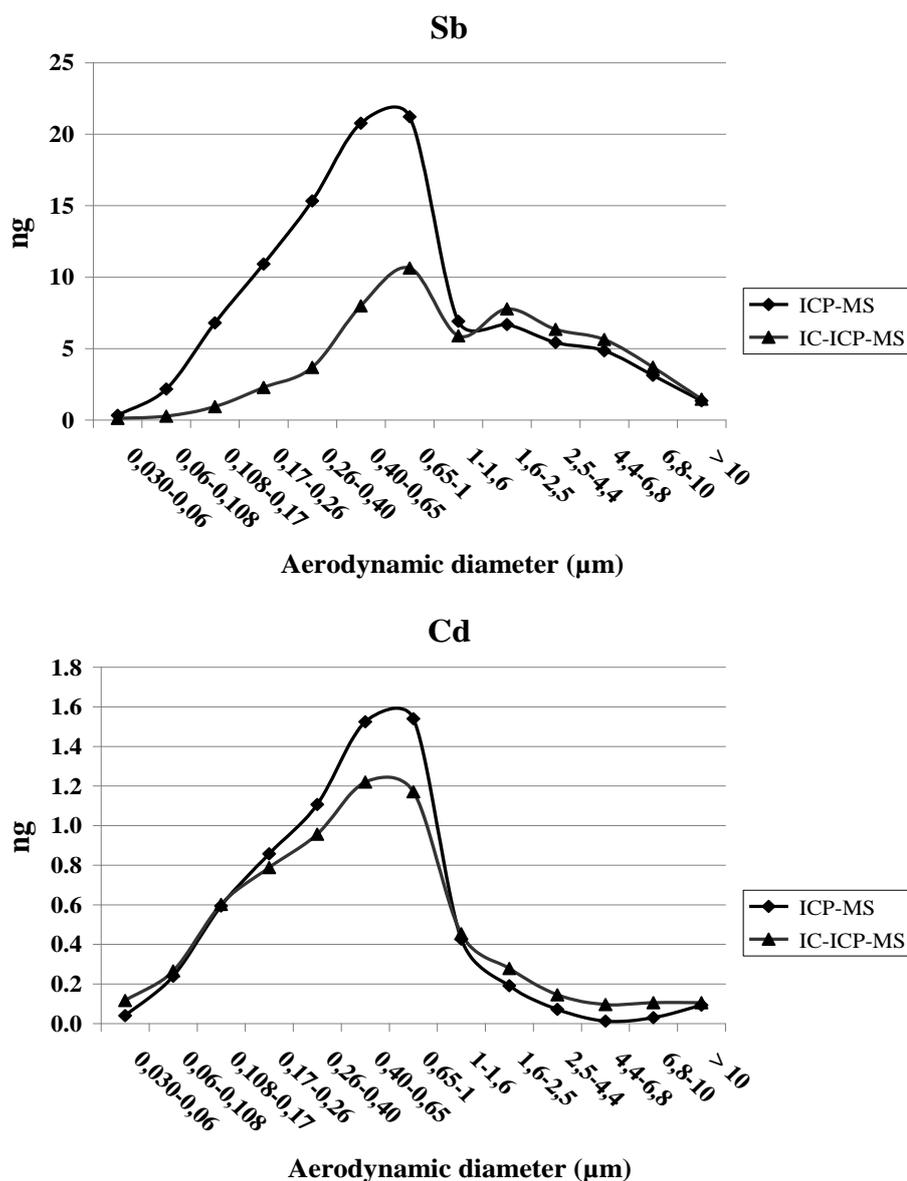


Figura 5.24: Andamento esemplificativo degli elementi che presentano una frazione nanoparticellare (Sb e Cd).

Per ottenere una stima della rilevanza della frazione presumibilmente associata a nanoparticelle solide in sospensione, sono state valutate le quantità totali degli elementi negli stati dell'impattore corrispondenti alla sola frazione *fine* del PM, confrontando i risultati ottenuti dalle analisi prima e dopo l'eluizione cromatografica. Poiché gli aggregati di NP sono presenti quasi esclusivamente in questi stadi dell'impattore, questo confronto permette di stimare le quantità presenti in forma nanoparticellare. Nella figura 5.25 sono riportate, per gli elementi caratterizzati da un rilevante contributo *fine*, le percentuali della

frazione estratta trattenute dalla precolonna cromatografica. Come si può notare, tale percentuale è superiore al 50% per molti elementi (V, Cu, Sn, As, Sb e Pb), di poco inferiore al 15% per il Cd e quasi trascurabile per gli altri elementi.

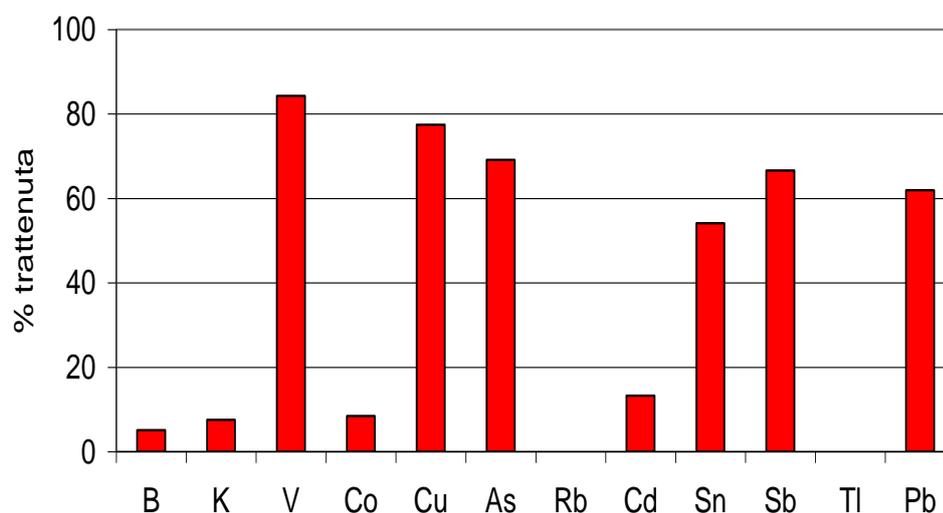


Figura 5.23: Percentuali della frazione estratta trattenute dalla precolonna cromatografica.

5.3.4 Conclusioni

In questo lavoro, si è affrontato lo studio dello stato di aggregazione di NP contenute nel particolato atmosferico. Diversi lavori recenti hanno infatti dimostrato che una frazione rilevante del PM è costituita da aggregati di NP di diversa natura, costituite principalmente da ossidi metallici o da strutture carboniose, i cui effetti sulla salute e sull'ambiente sono ad oggi ancora largamente sconosciuti. Uno dei temi totalmente inesplorati riguarda il comportamento di questi aggregati una volta posti a contatto con i fluidi biologici.

Nella prima fase di questo lavoro si è tentata la valutazione delle variazioni dello stato di aggregazione di queste NP in sospensione in diversi fluidi. In particolare sono state misurate le distribuzioni del diametro idrodinamico delle particelle sospese in solventi a diversa polarità (acqua, esano, toluene e n-butanolo) dopo esposizione della soluzione ad ultrasuoni. I risultati ottenuti, supportati anche dall'acquisizione di immagini SEM ad alta risoluzione, hanno mostrato variazioni rilevanti dello stato di aggregazione sia in funzione del tempo di esposizione agli ultrasuoni sia in funzione del solvente. L'applicazione di

ultrasuoni, come atteso, ha una notevole rilevanza sullo stato di aggregazione e causa inizialmente una diminuzione del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione, per poi produrre, probabilmente per effetto di urti anelastici tra particelle dotate di elevata energia cinetica, una nuova riaggregazione delle NP. Per quanto riguarda l'effetto del solvente, i risultati sembrano indicare una buona efficienza di disaggregazione di particelle idrofile in solvente acquoso, mentre nei solventi organici esaminati non è stato possibile per il momento ottenere una efficiente dispersione delle particelle carboniose.

Nella fase successiva dello studio si è esplorata la possibilità di un primo trasferimento applicativo dei risultati ottenuti in solvente acquoso. In particolare è stata ottimizzata una procedura che consente di stimare il contenuto elementare delle NP sospese in soluzione, differenziandolo dal contenuto solubile. Tale metodica, che sfrutta la differenza tra l'analisi ICP-MS delle soluzioni contenenti la sospensione di NP prima e dopo l'eluizione da una precolonna cromatografica, è stata applicata sia al materiale certificato NIST1649a sia a filtri di PM campionati mediante un impattore a 13 stadi, in grado di frazionare il PM in funzione del diametro aerodinamico (AD) delle particelle aerodisperse. L'utilizzo di questo sistema di campionamento ha permesso di separare, già nella fase di campionamento, la frazione più ricca di aggregati di NP (frazione *fine*; AD < 1 μm). I risultati ottenuti indicano che alcuni elementi, soprattutto i metalli alcalini e alcalino-terrosi, sono presenti nel PM quasi esclusivamente in forma idrosolubile, anche quando contenuti nella frazione *fine*. Tuttavia, per la maggior parte degli elementi derivanti da sorgenti combustive, ritenute le principali responsabili dell'emissione in atmosfera di nanoparticelle, è possibile ipotizzare che una porzione anche molto rilevante delle concentrazioni nella frazione *fine* del PM sia presente come NP insolubili, precedentemente disaggregate e sospese nella soluzione acquosa. Seppure la metodica proposta richieda un'ulteriore ottimizzazione, principalmente per quanto riguarda la quantificazione del recupero, i risultati ottenuti sono di grandissimo interesse ambientale e tossicologico, poiché nella frazione nanoparticellare identificata sono presenti elementi come As, Cd, Sb, V e Pb, il cui effetto sull'uomo e sull'ambiente in fase nanoparticellare potrebbe essere significativamente diverso da quello relativo a forme solubili o associate a polveri di dimensioni maggiori.