



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**STUDIO DELLE CARATTERISTICHE E DELLE
PRESTAZIONI DELLE MEMBRANE DI DIFFUSIONE
DI CAMPIONATORI DIFFUSIVI PER IL
MONITORAGGIO DI AGENTI INQUINANTI**

Relatore: Prof. Alessandro Martucci

Correlatore: Dott. Paolo Sacco

Laureanda: LAURA FERIGO

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 - I campionatori diffusivi	3
1.1. Principi di funzionamento	3
1.2. I campionatori diffusivi radiali	5
1.2.1. <i>radiello</i> [®] : com'è fatto	5
Capitolo 2 - Caratterizzazione preliminare	9
2.1. SEM.....	9
2.2. BET	11
2.3. DTA.....	13
2.4. FT-IR.....	13
2.5. XRD	15
Capitolo 3 - Campagna sperimentale	17
3.1. Definizione dei cicli di analisi.....	17
3.2. Assemblaggio e posizionamento.....	18
3.3. Analisi dopo ciascun ciclo.....	19
3.3.1. Corpi diffusivi	19
3.3.2. Cartucce adsorbenti	20
Capitolo 4 - Risultati	21
4.1. Caratterizzazione preliminare	21
4.1.1. SEM.....	21
4.1.2. BET	23
4.1.3. DTA.....	24
4.1.4. FT-IR.....	25
4.1.5. XRD	26
4.1.6. Discussione dei risultati della caratterizzazione preliminare	27
4.2. Effetto dell'inquinamento	27

4.2.1. Test di laboratorio	28
4.2.2. Primo ciclo 14 giorni.....	32
4.2.3. Secondo ciclo 28 giorni.....	35
4.2.4. Terzo ciclo 42 giorni	40
4.2.5. Quarto ciclo 56 giorni	46
Conclusioni	53
Appendice	55
Il test <i>t di Student</i>	55
Riferimenti bibliografici	57

Introduzione

Quanto esposto in questa tesi è frutto di un'esperienza di tirocinio svolta presso la sede di Padova del Centro di Ricerche Ambientali della Fondazione Salvatore Maugeri e il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

L'attività di ricerca del centro per la tutela della salute nei luoghi di lavoro (igiene industriale) ha portato alla realizzazione di un campionatore diffusivo di tipo passivo a simmetria radiale (*radiello*[®]), che ha permesso di superare i limiti dei campionatori passivi tradizionali mantenendo bassi costi e semplicità d'uso.

Dall'originario ambito di impiego (igiene industriale), questo campionatore di tipo innovativo ha trovato sempre maggiore utilizzo nell'igiene ambientale, fornendo mappature degli inquinanti atmosferici sul territorio urbano.

Oggetto di studio per questo lavoro di tesi sono i corpi diffusivi di questi dispositivi, delle membrane cilindriche porose in polietilene sinterizzato.

Lo scopo di questo lavoro era duplice: da una parte si è cercato un metodo diretto per verificare la porosità a livello di controllo qualità delle membrane fornite dalla ditta esterna, dato che in Fondazione Maugeri il controllo della porosità è di tipo indiretto, poiché si verifica il volume specifico dei pezzi a cui è collegato il flusso d'aria che può attraversare le membrane porose; dall'altro si è cercato di fornire indicazioni più precise all'utilizzatore, che dovesse acquistare questo campionatore, in termini di prestazioni di campionamento e di numero di cicli che possono essere effettuati prima di dover sostituire o lavare i corpi diffusivi per garantire una portata di campionamento costante nel tempo.

Non avendo una conoscenza approfondita sulla struttura e sulle caratteristiche delle membrane porose che costituiscono i corpi diffusivi di questi campionatori, è stato necessario procedere con una caratterizzazione preliminare della morfologia e della porosità. Per l'analisi morfologica si è proceduto con l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM); una caratterizzazione della porosità e dell'area superficiale specifica è stata ottenuta con un'analisi BET (Brunauer–Emmett–Teller); per verificare eventuali variazioni in peso e possibili reazioni endo- o esotermiche è stata eseguita un'analisi termica differenziale (DTA); un'analisi spettroscopica IR a trasformata di Fourier (FT-IR) è stata effettuata per avere uno spettro di riferimento per verificare l'eventuale presenza di inquinanti durante la campagna di campionamento; infine, per esaminare la struttura del polietilene si è proceduto con un'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD).

Dopo questa caratterizzazione preliminare è stata effettuata una campagna sperimentale con lo scopo di monitorare e studiare le prestazioni di queste membrane a seguito di diversi cicli di esposizione ad agenti inquinanti; in particolare, si voleva vedere se le membrane vengono

contaminate e se c'è un limite massimo di cicli entro il quale la portata di campionamento dei campionatori rimane costante nonostante l'esposizione delle membrane alla polvere e ad altri agenti atmosferici.

A tale scopo, al termine di ogni ciclo di 14 giorni di campionamento sono stati monitorati i pesi dei corpi diffusivi e sono state effettuate delle analisi FT-IR e DTA, i cui risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti durante la caratterizzazione preliminare su campioni vergini; inoltre, a partire dal secondo ciclo, ai campionatori usati ne sono stati affiancati di nuovi in modo da avere un confronto tra membrane usate e nuove sottoposte alle stesse condizioni ambientali per quanto riguarda la quantità di inquinante captato dalle cartucce adsorbenti presenti all'interno.

Capitolo 1

I campionatori diffusivi

Le apparecchiature tradizionali per la misura di agenti inquinanti possono essere di tipo attivo oppure di tipo passivo; i vantaggi di usare un campionatore diffusivo di tipo passivo sono molteplici: non si ha bisogno di pompe pesanti e ingombranti, non si hanno limiti energetici di autonomia, non è necessaria una sorveglianza continua e ha costi d'investimento molto bassi. In questo primo capitolo verranno descritti brevemente i principi di funzionamento, paragrafo 1.1., e le caratteristiche di uno specifico campionatore diffusivo in commercio, il *radiello*[®], di tipo radiale, paragrafo 1.2..

1.1. Principi di funzionamento ^[1,2]

Il campionatore passivo è uno strumento utilizzato per monitorare gas e vapori inquinanti presenti nell'aria; questo dispositivo è detto passivo perché non prevede l'uso di aspirazione forzata per la raccolta delle sostanze gassose, dipende semplicemente dalla presenza di un gradiente di concentrazione tra l'esterno e l'interno del campionatore.

Solitamente un campionatore passivo tradizionale ha una simmetria assiale ed è una scatola chiusa cilindrica nella quale una delle due facce è "trasparente" alle molecole gassose, questa superficie è detta diffusiva, mentre quella opposta le adsorbe, in questo caso la superficie è detta adsorbente.

Il principio fisico su cui si basa è la diffusione delle molecole gassose a seguito di un gradiente di concentrazione; il gas, che è presente con una certa concentrazione nell'aria, attraversa la superficie diffusiva diffondendo verso la superficie adsorbente, che ha concentrazione iniziale di gas nulla, lungo un percorso unidirezionale parallelo all'asse del campionatore, fino ad essere adsorbito sulla superficie adsorbente. Il campionatore passivo può essere considerato come un sistema per il trasporto di massa dotato di due resistenze: la prima rappresentata da una barriera porosa o di altro tipo, all'entrata del campionatore, che serve da forza direzionale per le molecole della sostanza esaminata; la seconda è rappresentata dalla diffusione, in accordo con la legge di Fick (equazione (1.1)), all'interno del campionatore:

$$\frac{dm}{dt} = D * S * \frac{dC}{dl} \quad (1.1)$$

dove dm è la massa adsorbita nel tempo dt , D è il coefficiente di diffusione, S è l'area della superficie diffusiva, dC è il gradiente di concentrazione tra la superficie diffusiva e quella adsorbente, l è la distanza tra la superficie diffusiva e la superficie adsorbente.

Integrando l'equazione (1.1) e considerando il caso in cui la concentrazione sulla superficie adsorbente sia uguale o molto vicina a zero, si può definire la portata di campionamento Q del sistema, equazione (1.2)

$$\frac{m}{tC} = D \frac{S}{l} = Q \quad (1.2)$$

Nel caso in cui la portata di campionamento sia costante e nota, la concentrazione ambientale della sostanza gassosa può essere facilmente ricavata misurando la massa adsorbita e il tempo di esposizione del campionatore. Per aumentare la sensibilità analitica del campionatore è necessario aumentare m , quindi bisogna aumentare la portata di campionamento agendo sulla geometria del campionatore, rappresentata nell'equazione (1.2) da S e da l : un aumento della superficie adsorbente porterebbe ad un aumento anche della superficie diffusiva, con conseguente aumento dell'ingombro del campionatore; inoltre, poiché l'analita viene recuperato dal substrato mediante l'uso di un solvente, un aumento delle superfici porterebbe ad un aumento del volume del solvente ma l'effetto dell'incremento della portata di campionamento verrebbe annullato dalla diluizione; agendo invece su l , una riduzione del cammino diffusivo non sarebbe una soluzione ottimale in quanto esiste un valore critico al di sotto del quale non è più rispettata la legge di diffusione per bassi valori di velocità dell'aria. La soluzione migliore, dunque, per aumentare la portata di campionamento è quella di passare da una simmetria di tipo assiale ad una di tipo radiale, di cui si tratta nel paragrafo 1.2.. In Figura 1.1 si riporta un esempio di campionatore diffusivo assiale e radiale.

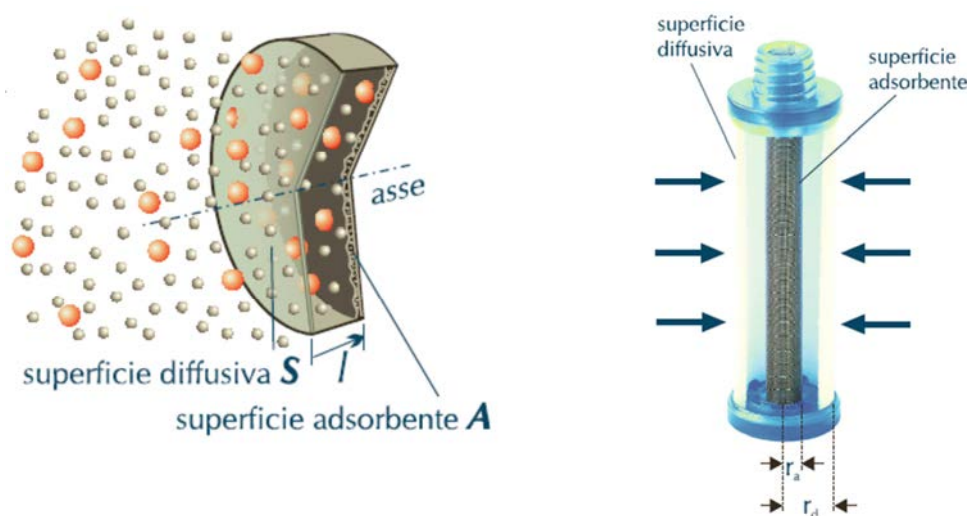


Figura 1.1 - Campionatore diffusivo assiale (a sinistra) e radiale (a destra).

1.2. I campionatori diffusivi radiali

In un campionatore cilindrico a simmetria assiale le superfici diffusiva e adsorbente sono le aree di base del cilindro, mentre in uno a simmetria radiale la superficie diffusiva è la superficie laterale del cilindro e la superficie adsorbente è costituita da una cartuccia cilindrica e coassiale; perciò il cambio di simmetria permette di avere in un campionatore radiale un valore di S molto più grande rispetto ad un campionatore assiale di pari diametro, senza dover intervenire sulla quantità di adsorbente; infatti, la distanza tra la superficie diffusiva e quella adsorbente è costante in ogni punto pur avendo una superficie adsorbente molto più piccola di quella diffusiva.

1.2.1. radiello®: com'è fatto [3]

Il campionatore diffusivo radiale preso in esame in questo lavoro di tesi prende il nome di *radiello*® ed è stato brevettato dal centro di ricerche ambientali della Fondazione Salvatore Maugeri di Padova.

I componenti essenziali di questo campionatore sono la cartuccia adsorbente e il corpo diffusivo. Per quanto riguarda il primo, si usano cartucce adsorbenti o chemiassorbenti, tutte lunghe 60 mm e con un diametro di 4.8 o 5.8 mm, e a seconda dell'inquinante da monitorare ce ne sono di diverso tipo; con questi dispositivi si possono monitorare varie sostanze: aldeidi, composti organici volatili, biossidi di azoto e di zolfo, ozono, idrogeno solforato, ammoniaca, acido cloridrico, acido fluoridrico, gas e vapori anestetici e fenoli; le cartucce utilizzate in questa campagna sperimentale sono quelle adatte alla captazione di composti organici volatili e di ammoniaca. Il corpo diffusivo è disponibile in tre versioni: bianco, per un impiego generale; blu, per captare inquinanti sensibili alla luce; e giallo, usato quando è necessario ridurre la portata di campionamento.

I corpi diffusivi vengono forniti alla Fondazione Salvatore Maugeri da una ditta esterna, che produce queste membrane diffusive sinterizzando per stampaggio polvere di polietilene ad altissimo peso molecolare (PE UHMW) insieme ad eventuali altre polveri, ad esempio pigmenti colorati: la polvere viene inserita in uno stampo dotato di cavità, che successivamente viene chiuso e scaldato a temperature controllate, comprese tra la temperatura di rammollimento e quella di fusione del materiale plastico, per un tempo che dipende dalla grandezza del pezzo; la qualità del prodotto dipende dai materiali e quindi dalla preparazione delle polveri, generalmente composte da almeno 99% di PE UHMW e meno dell'1% di pigmento.

I tre tipi di membrana diffusiva presi in esame in questo lavoro hanno le stesse dimensioni esterne (16 mm di diametro e 60 mm di altezza); inoltre, il corpo diffusivo blu e quello giallo si differenziano dal bianco solo per il fatto che il blu è opaco alla luce, mentre il corpo diffusivo giallo è più spesso e ha un percorso diffusivo maggiore; nel caso di membrane

bianche e blu si hanno 1.7 mm di spessore, la porosità media è di $25\pm 5 \mu\text{m}$ e il percorso diffusivo è di 18 mm, mentre per i corpi diffusivi gialli lo spessore è di 5 mm, si ha una porosità media di $10\pm 2 \mu\text{m}$ e il percorso diffusivo è di 150 mm.

Prima di iniziare una campagna di campionamento, il *radiello*[®] deve essere assemblato: la cartuccia viene inserita nel corpo diffusivo, questo viene avvitato su una piastra di supporto sulla quale è presente un'etichetta su cui annotare data e ora d'inizio e fine campionamento; dopodiché si può posizionare il dispositivo nell'area d'interesse per il campionamento. In Figura 1.2 sono riportati i tre tipi di corpo diffusivo, mentre in Figura 1.3 si hanno tre tipi di *radiello*[®] assemblati e pronti al posizionamento.



Figura 1.2 - I tre tipi di corpi diffusivi presi in esame.



Figura 1.3 - Tre tipi di *radiello*[®] assemblati.

I corpi diffusivi del *radiello*[®] saranno oggetto di una caratterizzazione preliminare, descritta nel capitolo 2, e costituiranno l'elemento di principale interesse per quanto riguarda la campagna sperimentale trattata nel capitolo 3, i cui risultati sono riportati nel capitolo 4; inoltre, nel capitolo 4 verranno anche analizzate le differenze di captazione delle cartucce inserite in campionatori nuovi rispetto a quelle montate all'interno di corpi diffusivi già utilizzati per un certo numero di giorni di campionamento.

Capitolo 2

Caratterizzazione preliminare

Le informazioni riguardanti le membrane con cui sono prodotti i corpi diffusivi dei campionatori radiali studiati sono limitate, in quanto si sa solo che sono strutture microporose composte da PE UHMW sinterizzato. È stato quindi necessario effettuare uno studio preliminare al fine di ottenere una caratterizzazione morfologica e della porosità utile per individuare un metodo adatto per il controllo qualità delle membrane stesse. Con questo scopo sono stati effettuati, su tre corpi diffusivi, diversi tipi di analisi, i cui principi sono esposti in questo capitolo.

La prima analisi, descritta nel paragrafo 2.1., utilizza un microscopio elettronico a scansione (SEM) e permette di analizzare la morfologia del materiale studiato. Avendo a che fare con un materiale poroso, si è pensato di cercare un metodo che portasse ad avere una caratterizzazione della porosità e dell'area superficiale specifica; con questo scopo si è deciso di procedere con un'analisi BET (Brunauer–Emmett–Teller), trattata nel paragrafo 2.2.. Per studiare eventuali variazioni in peso e possibili reazioni esotermiche o endotermiche del materiale si utilizza un'analisi termica differenziale (DTA), descritta al paragrafo 2.3.. Successivamente, si è deciso di procedere con un'analisi spettroscopica FT-IR, trattata al paragrafo 2.4., per avere degli spettri di riferimento da confrontare con quelli ottenuti durante i cicli d'impiego, nell'ottica di verificare se sono presenti dei residui di contaminanti dopo un certo numero di cicli di utilizzo. Infine, per verificare la struttura del polietilene si è effettuata un'analisi di diffrazione a raggi X (XRD), i cui principi sono riportati nel paragrafo 2.5..

2.1. SEM ^[4]

Per l'analisi morfologica si è deciso di procedere con una microscopia elettronica a scansione (SEM), tecnica basata sulla possibilità di rivelare gli effetti prodotti dall'interazione dell'elettrone energetico con la materia.

Quando si focalizza sulla superficie di un campione massivo un fascio di elettroni liberi accelerati, detti elettroni primari, possono avvenire due principali categorie d'interazione tra gli elettroni primari e la materia dentro cui diffondono: se l'elettrone primario non subisce perdite di energia si parla di interazione elastica, mentre se si ha perdita di energia l'interazione è di tipo anelastico.

Nel caso d'interazione elastica, il percorso degli elettroni primari può variare con angoli superiori o inferiori a 90° e, se l'elettrone si trova in prossimità della superficie, può riemergere dalla stessa; si parla in questo caso di elettroni retrodiffusi. Il coefficiente di retrodiffusione, cioè la frazione di elettroni retrodiffusi rispetto al numero di elettroni incidenti, cresce all'aumentare del numero atomico per energia del fascio incidente costante, mentre cala all'aumentare dell'energia del fascio per numero atomico costante; di conseguenza gli elettroni retrodiffusi, che hanno un'energia superiore ai 50 eV, forniscono informazioni sulla composizione media del campione e sulla struttura cristallina.

Esiste poi il caso in cui un elettrone continua a diffondere all'interno del materiale, interagendo con gli elettroni più esterni degli atomi e fornendo loro energia sufficiente per renderli liberi, dando luogo in questo caso ad elettroni definiti secondari; questi elettroni hanno una ridotta energia, diversa a seconda della profondità, quindi solo quelli prossimi alla superficie riescono ad emergere e ciò avviene indipendentemente dal numero atomico del materiale. Gli elettroni secondari forniscono informazioni esclusivamente relative alla morfologia della superficie.

Gli effetti delle varie interazioni tra gli elettroni e la materia possono essere raccolti da rivelatori dedicati.

Un microscopio elettronico a scansione convenzionale è dotato di una sorgente termoionica di elettroni, generalmente costituita da un filamento incandescente di tungsteno, che emette elettroni per effetto termoelettrico, generando un fascio di energia compresa solitamente tra 5 e 30 kV (costante lungo l'intero tragitto all'interno della colonna, dalla sorgente al campione); gli elettroni così prodotti vengono accelerati da un anodo posto a potenziale positivo rispetto alla sorgente, percorrono una colonna all'interno della quale vengono deflessi da lenti magnetiche, attraversano un condensatore e incidono sul campione; all'interno di una camera sono posizionati i vari rivelatori che raccolgono i diversi segnali generati dall'interazione tra gli elettroni primari e la materia. Il sistema deve essere in vuoto e il campione deve essere conduttivo (o metallizzato) e messo a terra, in modo che non vi siano accumuli di carica; la tecnica più diffusa per ottenere immagini SEM da campioni non conduttori consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per *sputtering* o per evaporazione sotto vuoto; con l'aumentare del grado di vuoto aumenta il libero cammino medio degli elettroni, di conseguenza il vuoto deve essere tale per cui il libero cammino medio degli elettroni primari sia superiore alla distanza che gli elettroni devono compiere dalla sorgente al campione. Uno schema di un microscopio elettronico a scansione è riportato in Figura 2.1.

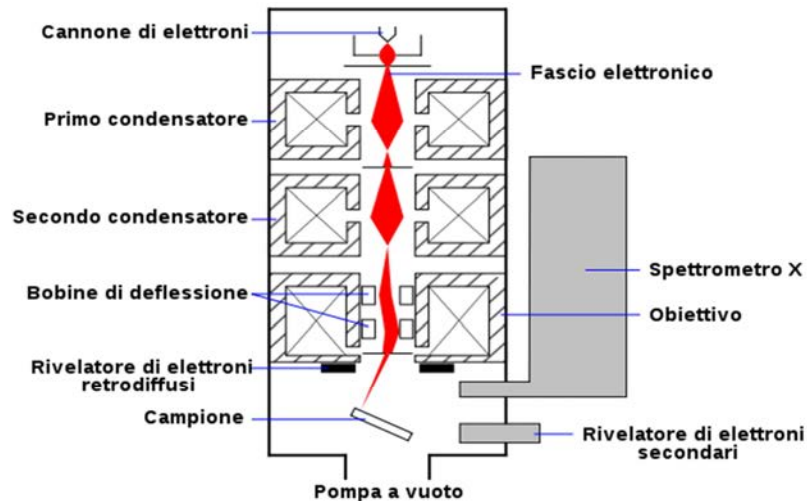


Figura 2.1 - Schema di un microscopio SEM.

2.2. BET

Quando un solido è esposto ad un fluido gassoso le molecole del gas vengono adsorbite dalla superficie per un tempo finito, trascorso il quale vengono desorbite e rimpiazzate da altre. Il volume adsorbito dipende dalla pressione alla quale avviene l'adsorbimento e dalla natura del gas e del solido; idealmente, a pressione prossima a zero si hanno poche molecole che si muovono senza un ordine preciso; aumentando la pressione aumentano le molecole di gas e, di conseguenza, aumenta la probabilità che avvenga un fenomeno di adsorbimento sulla superficie; continuando ad aumentare la pressione si arriva ad un punto in cui si ha un monostrato di particelle adsorbite sulla superficie e un ulteriore aumento di pressione porta alla formazione di multistrati di particelle. Ad una determinata pressione, maggiore è l'area superficiale maggiore è la quantità di molecole necessarie per la formazione del monostrato e degli strati successivi. Questo è ciò che avviene in una situazione ideale in cui la superficie è piatta e infinita; purtroppo però in una superficie reale si possono avere pori e rugosità superficiale e in base al comportamento del monostrato in adsorbimento e in desorbimento si possono ricavare delle informazioni sulla struttura dei pori e su quanta area è dovuta alla superficie del pezzo e quanta ai pori.

Durante la fase di adsorbimento i pori si riempiono formando prima un monostrato e poi formandone altri uno sull'altro fino a livellare la superficie; questo comportamento non cambia se si è in presenza di micro- (diametro inferiore ai 2 nm) meso- (diametro compreso tra i 2 e i 50 nm) o macropori (diametro maggiore di 50 nm). Il comportamento in desorbimento non è esattamente l'opposto dell'adsorbimento: i pori non si svuotano un monostrato alla volta, ma si svuotano a menisco, lasciando un sottile monostrato superficiale che viene eliminato a pressioni molto basse, quando è stata completata la rimozione delle molecole di gas.

Diagrammando il volume di gas adsorbito in funzione della pressione normalizzata alla pressione di vapore saturo alla temperatura data si può definire l'isoterma di adsorbimento; il diverso comportamento tra adsorbimento e desorbimento appena descritto fa sì che nella curva sia presente un'isteresi. Dall'isoterma di adsorbimento è possibile calcolare il volume del monostato adsorbito, definito come la quantità di gas adsorbito necessario a coprire con un monostato molecolare la superficie.

Le isoterme di adsorbimento che si possono ottenere per sistemi in cui l'adsorbato è costituito da una singola specie chimica sono state classificate in cinque tipologie differenti a seconda della loro forma, che dipende principalmente dalle dimensioni dei pori dell'adsorbente e dalla temperatura del sistema. In Figura 2.3 vengono riportati i vari tipi di isoterme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC.

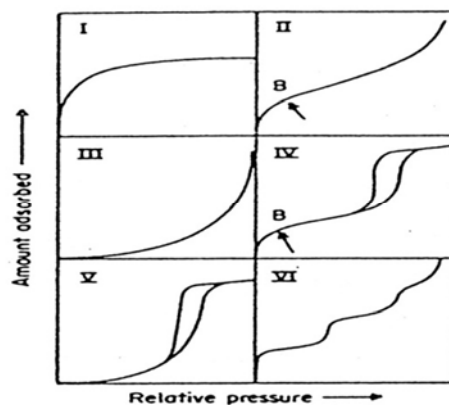


Figura 2.3 - Isoterme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC.

Per descrivere l'adsorbimento su superfici da fase vapore si usa l'isoterma di BET (Brunauer–Emmett–Teller), sviluppata nel 1938, che considera l'adsorbimento multistrato; studiando la curva si riesce ad ottenere una stima più o meno accurata dell'area superficiale coinvolta durante l'adsorbimento.

L'analisi BET consiste essenzialmente nell'effettuare dei cicli di isoterme di adsorbimento e desorbimento variando la pressione parziale di azoto in una camera di volume noto collegata alla camera contenente il campione; si utilizza azoto perché ha molecole con scarsa interazione tra loro e un'interazione non eccessiva con quasi tutti i materiali e ciò permette il fisisorbimento multistrato dell'azoto. Ai risultati ottenuti con l'analisi BET vengono applicati dei modelli e delle simulazioni matematiche che consentono di ottenere informazioni riguardanti la distribuzione dei pori nel materiale.

Un modello molto utile è il metodo t-plot, che, stimando lo spessore del monostato per l'area superficiale ottenuta con l'analisi BET, permette di calcolare l'area dovuta ai micropori e quella dovuta ai non-micropori, cioè a meso- e macropori e alla superficie massiva (*bulk*); infatti, solo quest'ultimi possono formare multistrati perché i micropori una volta riempiti non possono più contribuire al processo di adsorbimento.

2.3. DTA [4]

Le caratteristiche di un materiale possono essere analizzate mediante quattro tipi principali di descrizione: una descrizione macroscopica permette di determinare la composizione chimica, la massa, il volume, la morfologia, l'area superficiale e, con tecniche più dettagliate, è possibile determinare anche il numero di fasi presenti, la loro composizione e la loro quantità; una descrizione microscopica determina la struttura cristallina delle diverse fasi presenti e la loro organizzazione nello spazio, quindi la microstruttura; una descrizione delle proprietà può essere utile per determinare le possibili applicazioni di un materiale; infine, una descrizione delle trasformazioni di fase permette di ottimizzare i processi produttivi e le proprietà applicative dei materiali.

In generale, durante un'analisi termica si segue un procedimento articolato in tre fasi principali: si modifica la temperatura del campione applicando fonti esterne di calore; si osservano le variazioni di una particolare proprietà; si applicano le leggi termodinamiche e cinetiche per giungere ad una descrizione dello stato termodinamico del materiale in esame e delle trasformazioni di fase coinvolte nel corso dell'analisi.

Le condizioni operative utilizzate nella maggior parte dei casi prevedono di mantenere costante la velocità di riscaldamento o di raffreddamento; in alcuni casi, invece, si preferisce mantenere la temperatura costante per analizzare le proprietà in funzione del tempo.

L'analisi termica può essere di tipo integrale, quando è rappresentata dall'andamento della temperatura del campione in funzione del tempo, oppure di tipo differenziale, quando è rappresentata dalla differenza di temperatura tra il campione e un riferimento inerte in funzione della temperatura del forno.

La DTA (*Differential Thermal Analysis*) è un'analisi termica differenziale che prevede la misura della differenza di temperatura tra il campione e un riferimento; lo strumento è costituito da un forno che provvede all'impostazione del programma di temperatura e la misurazione del ΔT tra il campione e un riferimento inerte viene effettuata mediante due termocoppie messe tra loro in serie. Il segnale che esce dalla termocoppia è una differenza di potenziale ΔV che poi viene convertito in ΔT .

L'interpretazione di una curva di analisi termica differenziale consiste nell'individuazione dei punti di discontinuità: la posizione permette di identificare l'intervallo di temperatura in cui avvengono le trasformazioni di fase; l'intensità permette un'analisi quantitativa delle transizioni; la forma assunta fornisce informazioni sulla cinetica di trasformazione.

2.4. FT-IR [5]

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia. I moti vibrazionali dei componenti della materia legati chimicamente hanno frequenze nel regime infrarosso (lunghezza d'onda compresa tra 1 mm e

0.7 μm circa); le oscillazioni derivanti da certi moti vibrazionali permettono alla materia di accoppiarsi con un fascio di radiazione elettromagnetica infrarossa e di scambiare con esso dell'energia nel caso di frequenze in risonanza; le molecole che assorbono fotoni IR passano da uno stato di vibrazione fondamentale ad uno stato di vibrazione eccitato.

Diagrammando l'intensità della radiazione trasmessa o assorbita in funzione della lunghezza d'onda si ottiene uno spettro infrarosso; nel caso di materiale trasparente alla radiazione infrarossa lo spettro sarà rappresentato da una linea parallela all'asse delle ascisse; mentre, nel caso di materiale non completamente trasparente, lo spettro avrà una serie di picchi di altezza variabile riferibili a specifici gruppi funzionali.

Lo strumento con il quale si effettuano le analisi è lo spettrofotometro IR (Figura 2.4), che è essenzialmente costituito da: una sorgente con un fascio di luce convogliato verso il campione e il riferimento; un monocromatore, con la funzione di selezionare una specifica lunghezza d'onda; un sistema ottico, a forma di emidisco, che indirizza al rivelatore la radiazione che proviene dal campione e dal riferimento, in modo alternato. Il rivelatore è il componente finale che genera un segnale in funzione della concentrazione di analita presente.

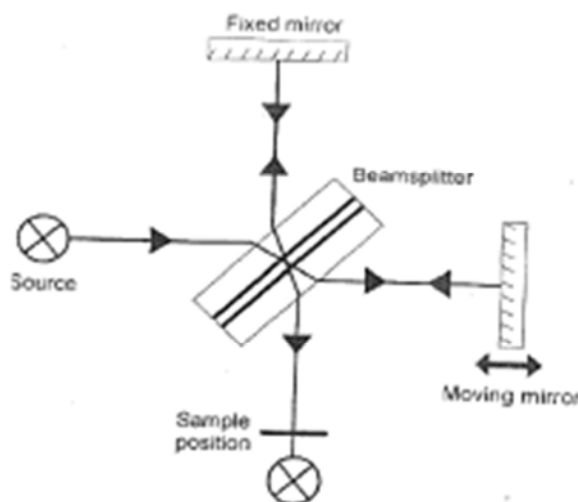


Figura 2.4 - Schema di uno spettrofotometro.

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR) è realizzata sfruttando un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR della sorgente; questa scansione è possibile grazie alla presenza di uno specchio mobile che, spostandosi, introduce una differenza di cammino ottico, originando un'interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma rappresentante l'intensità del dominio nel tempo; si può ottenere lo spettro infrarosso applicando la trasformata di Fourier (Figura 2.5).

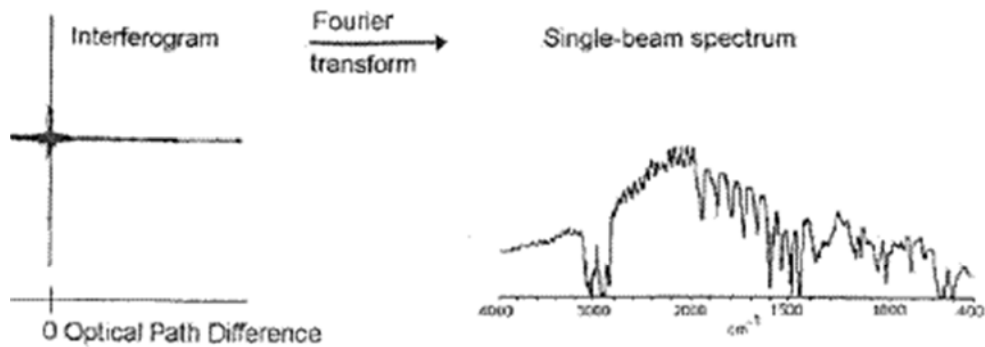


Figura 2.5 - Applicazione della trasformata di Fourier.

2.5. XRD [5]

Si tratta della tecnica più importante per lo studio dei solidi cristallini e si basa sulla diffusione della radiazione all'interno del materiale, senza che ciò comporti uno scambio di energia (si tratta, in questo caso, di *scattering* elastico coerente).

Il fenomeno della diffrazione deriva dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse degli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari e necessita di un ordine a lungo raggio, come quello presente nei cristalli.

Un'interpretazione semplice del fenomeno di diffrazione che avviene in un reticolo cristallino è stata data da Bragg e si basa su un'approssimazione dell'evento come una semplice riflessione.

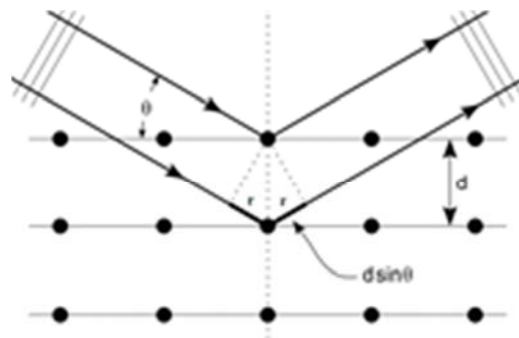


Figura 2.6 - Rappresentazione schematica della diffrazione.

Nel reticolo cristallino sono presenti diverse famiglie di piani che possono essere interessate dalla riflessione delle onde incidenti; tuttavia non sempre è possibile la riflessione, perché questa è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra le direzioni d'incidenza e il piano in questione.

Si prendano in considerazione due radiazioni elettromagnetiche incidenti con angolo θ (detto angolo di Bragg) su due piani cristallini disposti simmetricamente a distanza d (come in Figura 2.6); se la somma dei due vettori r , cioè la differenza di cammino ottico incidente e

diffratto, è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda allora si avranno radiazioni in fase che, sommate, creano un'interferenza costruttiva (equazione 2.1):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) = 2r \quad (2.1)$$

Un fascio diffratto è formato da un gran numero di raggi X diffusi in fase tra loro; questi si rinforzano a vicenda aumentando il valore dell'intensità diffratta. Lo strumento che sfrutta questo principio è il diffrattometro, che è composto da: una sorgente di raggi X, un sistema di monocromatori e collimatori, un detector e un computer dotato di software per interpretare il segnale ricevuto dal detector. Il risultato che si ottiene dal programma è un grafico che mostra l'andamento dell'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo 2θ a cui il detector è posizionato; questo grafico prende il nome di *pattern* ed è caratteristico di ogni cristallo. In Figura 2.7 si riporta lo schema del diffrattometro.

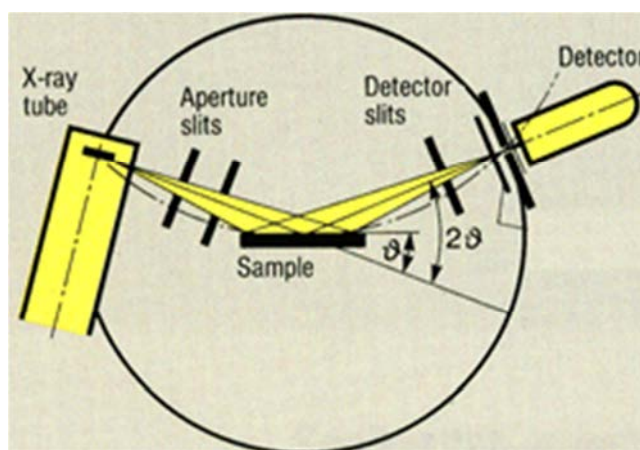


Figura 2.7 - Schema del diffrattometro.

Capitolo 3

Campagna sperimentale

In questa sezione vengono descritte brevemente le fasi della campagna sperimentale, dalla definizione dei cicli di analisi (paragrafo 3.1.), all'assemblaggio e posizionamento (paragrafo 3.2.) fino alla descrizione delle analisi effettuate al termine di ciascun ciclo sulle membrane diffusive e sulle cartucce adsorbenti (paragrafo 3.3.).

3.1. Definizione dei cicli di analisi

Per verificare l'effetto dell'inquinamento sulla diffusione delle molecole all'interno dei corpi diffusivi si è deciso di procedere con un test di contaminazione in laboratorio e con un ciclo di campionamenti all'esterno.

Per il test in laboratorio, tre diversi corpi diffusivi (bianco, blu e giallo) sono stati esposti in un essiccatore in vetro contenente circa 50 μl di acetato di n-butile, che è stato lasciato evaporare, diffondendo all'interno dei tre campionatori, per circa 70 minuti. È stata scelta questa atmosfera perché l'acetato di n-butile è un estere e quindi ha un assorbimento nell'IR nella banda dello stretching del C=O (circa 1735 cm^{-1}) a concentrazione elevata; nel caso in cui qualche molecola non riuscisse a raggiungere la cartuccia adsorbente e restasse nella membrana del corpo diffusivo, potrebbe essere rilevata con un'analisi FT-IR.

Per il ciclo di campionamento all'esterno si è deciso di operare a intervalli di 14 giorni. Dieci corpi diffusivi per colore sono stati numerati e pesati con una bilancia analitica; per le prime due settimane questi sono stati gli unici campionatori ad essere esposti all'ambiente. Dopo questa prima fase i *radielli*[®] sono stati ritirati, pesati nuovamente e un corpo diffusivo per colore è stato portato in laboratorio per procedere con l'analisi FT-IR e DTA. Per il secondo ciclo di 14 giorni, ai campionatori già utilizzati ne sono stati affiancati di nuovi, in questo modo campionatori usati e nuovi sono stati sottoposti alle medesime condizioni ambientali; quindi, misurando gli inquinanti raccolti dalle cartucce adsorbenti, sarà possibile fare un confronto per verificare se sono presenti differenze o modificazioni sulla quantità di molecole che attraversano le membrane diffusive; anche alla fine di queste due settimane i corpi diffusivi numerati sono stati pesati ed è stato prelevato un corpo diffusivo per tipo per effettuare le analisi FT-IR e DTA. Per il terzo e per il quarto ciclo si è seguita la stessa procedura, affiancando campionatori nuovi a quelli numerati che sono stati esposti

all'ambiente fin dall'inizio del test di sporcamento. Ad ogni ciclo di due settimane, quindi, sono stati confrontati corpi diffusivi nuovi con i corpi diffusivi numerati che sono stati usati per 14, 28, 42 e 56 giorni. L'ipotesi che è stata fatta all'inizio del test di sporcamento è che le membrane, essendo porose, trattengano molecole e polveri presenti nell'ambiente e che queste possano ostruire i pori; questo porterebbe ad una minore quantità di molecole adsorbite dalla cartuccia presente all'interno dei campionatori usati rispetto a quella presente nelle cartucce dei campionatori nuovi. Si vuole, quindi, verificare per quanti cicli di campionamento si possono usare le stesse membrane prima di doverle sostituire per garantire una portata di campionamento costante nel tempo. Nel capitolo 4 si vedrà se l'ipotesi di sporcamento è verificata e se si può stabilire un numero massimo di cicli di utilizzo prima della sostituzione.

3.2. Assemblaggio e posizionamento

Per il primo ciclo di 14 giorni sono state utilizzate delle cartucce fittizie, che non sono state analizzate, in quanto in questa prima fase non era importante sapere quanto i campionatori avevano raccolto, ma si voleva semplicemente avere dei corpi diffusivi usati per fare dei confronti con quelli nuovi aggiunti in ciascuno dei cicli successivi. Una volta assemblati, dieci *radielli*[®] per colore sono stati posizionati in box situati in C.so Stati Uniti a Padova (Figura 3.1).

Per i cicli successivi, a causa dello spazio ridotto nei box utilizzati per il primo ciclo e dell'alto numero di *radielli*[®] in gioco durante i cicli di confronto nuovo-usato, si è preferito posizionare i campionatori in due luoghi distinti, mettendo i bianchi e i gialli sempre in C.so Stati Uniti mentre i blu in box situati presso il giardino della sede della Fondazione Salvatore Maugeri in via Svizzera a Padova.



Figura 3.1 - Campionatori posizionati all'interno dei box situati in C.so Stati Uniti a Padova.

All'interno dei campionatori bianchi e gialli sono state inserite delle cartucce adibite alla raccolta di idrocarburi aromatici volatili (BTEX) e composti organici volatili (VOCs); si tratta di tubi di acciaio inossidabile con una maglia di 100 mesh riempiti di carbone attivo 35-50 mesh. Per i campionatori blu, invece, sono state scelte delle cartucce per l'analisi dell'ammoniaca (NH_3) perché nel sito di campionamento erano già state effettuate delle analisi per quanto riguarda il benzene e si era visto che l'atmosfera non è omogenea come quella dell'altro sito scelto per il campionamento, mentre per l'ammoniaca l'atmosfera è abbastanza omogenea; in questo caso la cartuccia è un tubo di polietilene microporoso impregnato di acido fosforico.

3.3. Analisi dopo ciascun ciclo

Al termine di ciascun ciclo di due settimane, i campionatori sono stati ritirati per poter effettuare dei controlli sui corpi diffusivi (paragrafo 3.3.1.) e sulle cartucce adsorbenti (paragrafo 3.3.2.), dopodiché sono stati riposizionati per poter proseguire con il campionamento.

3.3.1. Corpi diffusivi

Prima di iniziare il test d'inquinamento all'aria, tutti i trenta corpi diffusivi sono stati numerati e pesati con una bilancia analitica. Alla fine di ogni ciclo di 14 giorni, gli stessi corpi diffusivi sono stati nuovamente pesati in modo da controllare se fossero presenti differenze tra prima e dopo l'esposizione; infatti, in un caso ideale di perfetta diffusione delle molecole attraverso le membrane, non si dovrebbero avere variazioni in peso in quanto tutte le molecole riescono a raggiungere la cartuccia adsorbente all'interno e nessuna di esse resta intrappolata nel corpo diffusivo; in realtà ci si aspetta comunque di notare dei leggeri aumenti in peso perché la membrana, essendo costituita da materiale sinterizzato, non ha tutti i pori delle stesse dimensioni, quindi qualche molecola o qualche particella presente nell'aria potrebbe restare intrappolata nel corpo diffusivo.

Oltre a un monitoraggio del peso dei corpi diffusivi, al termine di ciascun ciclo un campionario per tipo è stato portato in laboratorio per essere analizzato. Su ogni tipo di membrana sono state effettuate: un'analisi spettroscopica FT-IR al fine di identificare i picchi presenti nello spettro, diversi rispetto a quelli caratteristici dello spettro del materiale non esposto all'ambiente, che potrebbero essere dovuti a sostanze intrappolate all'interno dei corpi diffusivi [6]; e un'analisi termica differenziale, per vedere se le eventuali specie inquinanti presenti provocano modificazioni del comportamento termico del materiale. Inizialmente si era pensato di eseguire un'analisi al microscopio elettronico SEM, ma questa ipotesi è stata successivamente scartata perché anche se ci dovesse essere della polvere all'interno delle membrane, difficilmente causerebbe delle modificazioni strutturali visibili, inoltre ci sarebbe

il rischio di dispersione della polvere sia durante la preparazione dei campioni per l'analisi sia durante l'analisi stessa.

Nel capitolo 4 verranno illustrati i risultati ottenuti con queste analisi.

3.3.2. *Cartucce adsorbenti* ^[3]

Durante tutti i cicli, fatta eccezione per il primo, sono stati affiancati campionatori nuovi e usati, ognuno con una cartuccia adsorbente all'interno.

Per i campionatori bianchi e per quelli gialli, posizionati in C.so Stati Uniti, sono state utilizzate delle cartucce per la raccolta di idrocarburi aromatici volatili (BTEX) e composti organici volatili (VOCs), quindi dall'analisi delle cartucce si avranno dati riguardanti benzene, toluene, etil-benzene e xilene (isomeri o-, m- e p-); per i campionatori blu, posizionati nel giardino della sede della Fondazione Salvatore Maugeri, sono state usate delle cartucce per l'analisi dell'ammoniaca, perciò i risultati delle analisi sulle cartucce avranno dati riguardanti solo questo composto.

I composti organici volatili che sono stati captati per adsorbimento dalle cartucce inserite nei campionatori bianchi e gialli sono recuperati con solfuro di carbonio e vengono analizzati in gascromatografia capillare con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). L'ammoniaca, invece, viene assorbita sotto forma di ione ammonio, che viene determinato colorimetricamente sotto forma di indofenolo, dopo che ha reagito con fenolo e ipoclorito di sodio in ambiente alcalino sotto l'azione catalitica del ciano-ferrato; l'indofenolo è intensamente colorato di blu e la sua assorbanza è letta a 635 nm.

Al termine di ogni ciclo, queste cartucce sono state estratte dai campionatori e analizzate presso i laboratori della Fondazione Salvatore Maugeri al fine di identificare la quantità d'inquinanti raccolti. Ogni cartuccia ha una sua etichetta identificativa, quindi dai dati raccolti è stato possibile effettuare un confronto tra le cartucce provenienti da campionatori nuovi e quelle che erano state inserite in corpi diffusivi già sottoposti a cicli di esposizione; i risultati saranno discussi nel capitolo 4.

Capitolo 4

Risultati

In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti sia durante la caratterizzazione preliminare, paragrafo 4.1., sia al termine di ciascun ciclo di campionamento di cui era composta la campagna sperimentale, paragrafo 4.2..

4.1. Caratterizzazione preliminare

Come anticipato al capitolo 2, prima di procedere con il test di sporcamento, è stato necessario effettuare una caratterizzazione preliminare dei corpi diffusivi, i cui risultati sono riportati in questo paragrafo. Queste analisi sono state effettuate sia per cercare di capire la struttura del materiale di cui sono composti i corpi diffusivi sia per cercare un metodo diretto di verifica della porosità, a livello di controllo qualità delle membrane fornite dalla ditta esterna, visto che in Fondazione Salvatore Maugeri il controllo della porosità è di tipo indiretto, in quanto si verifica il volume specifico dei pezzi a cui è collegato il flusso d'aria che può attraversare le membrane porose.

4.1.1. SEM

L'analisi SEM è stata eseguita due volte su campioni preparati in modo diverso: la prima analisi è stata effettuata su campioni spessi ricoperti da un sottile strato di oro (necessario per rendere conduttivi i campioni) depositato per evaporazione, mentre nella seconda sono state analizzate delle lamelle sottili ricoperte da uno strato di oro più spesso rispetto a quello della prima analisi.

La prima analisi ha dato dei risultati poco chiari dal punto di vista della qualità delle immagini, ma comunque importanti per capire che la struttura dei tre tipi di membrana non è la stessa; in particolare, il campione bianco e quello blu (Figura 4.1 - A e B) sembrano avere strutture simili, mentre quella del campione giallo sembra più fine (Figura 4.1 - C).

La difficoltà nella prima analisi è stata dovuta alla scarsa continuità elettrica dello strato di oro, che ha comportato una carica dei campioni lontano dai contatti elettrici e quindi l'impossibilità di avere elevati ingrandimenti. Ecco perché è stato necessario effettuare una seconda analisi applicando uno strato di oro più spesso, e quindi più omogeneo, in modo da migliorare la continuità elettrica.

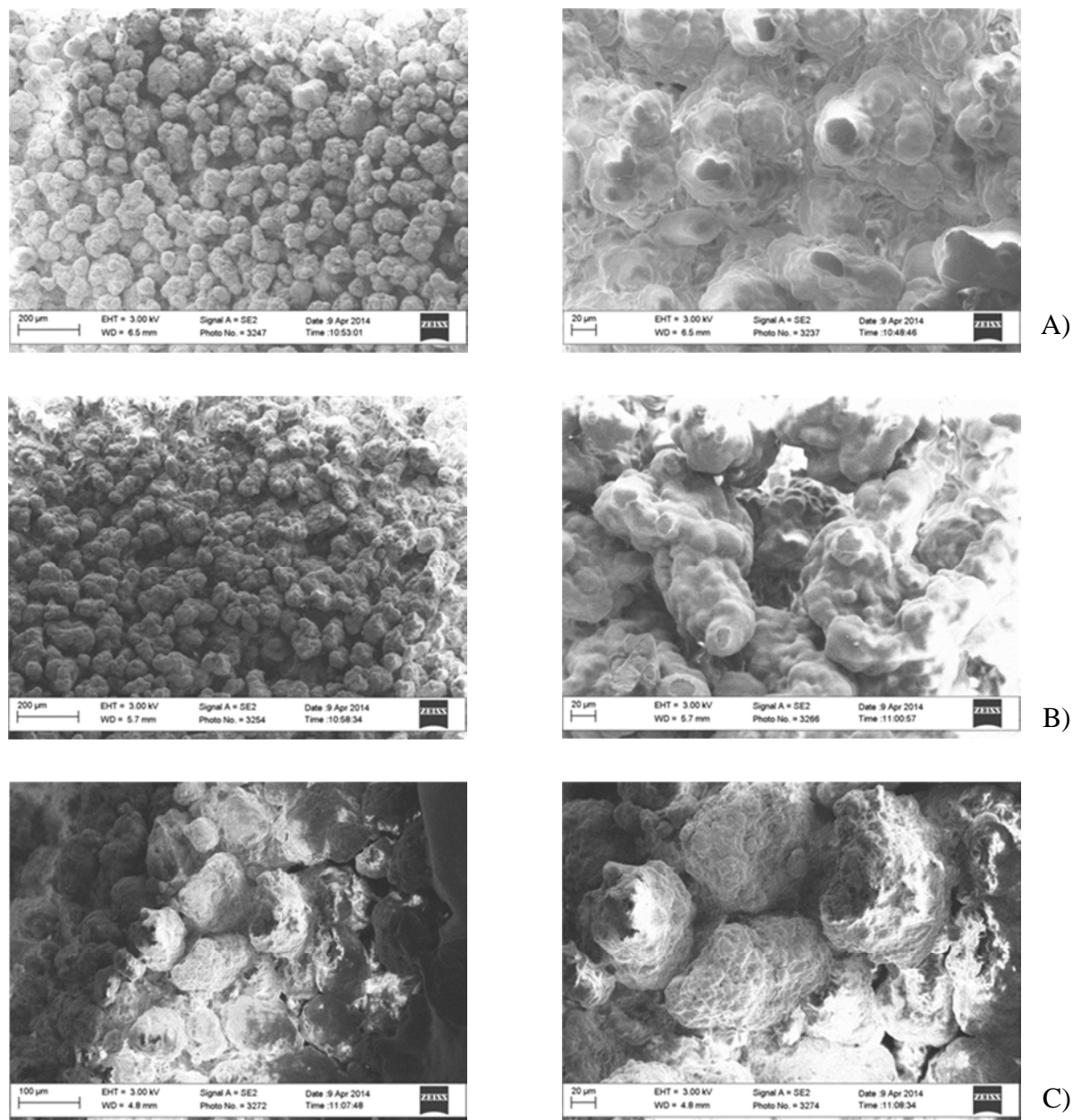


Figura 4.1 - Foto al SEM per i tre campioni: A) campione bianco a 250x e 1000x; B) campione blu a 250x e 1000x; C) campione giallo a 500x e 1000x.

Nella seconda analisi è stato verificato che effettivamente il campione giallo (Figura 4.2 - A) ha una struttura più fine, come si era ipotizzato nella prima osservazione; il PE sinterizzato sembra essere costituito da tante lamelle, potrebbe essere una struttura sferulitica. La struttura a lamelle si può osservare anche nel campione blu (Figura 4.2 - B), anche se non si è riusciti ad ottenere delle foto molto ben risolte a causa di problemi di caricamento elettrostatico. Nel campione bianco (Figura 4.2 - C), la cui struttura sembrava simile a quella del campione blu nella prima analisi SEM, si osserva una struttura un po' diversa: si notano degli aghetti (50-100 nm di spessore) che collegano le sfere di PE, che difficilmente possono essere costituiti

dall'oro con cui è stato metallizzato il pezzo (è difficile che l'oro si sia depositato così per evaporazione) perciò è più probabile che siano costituiti proprio da PE.

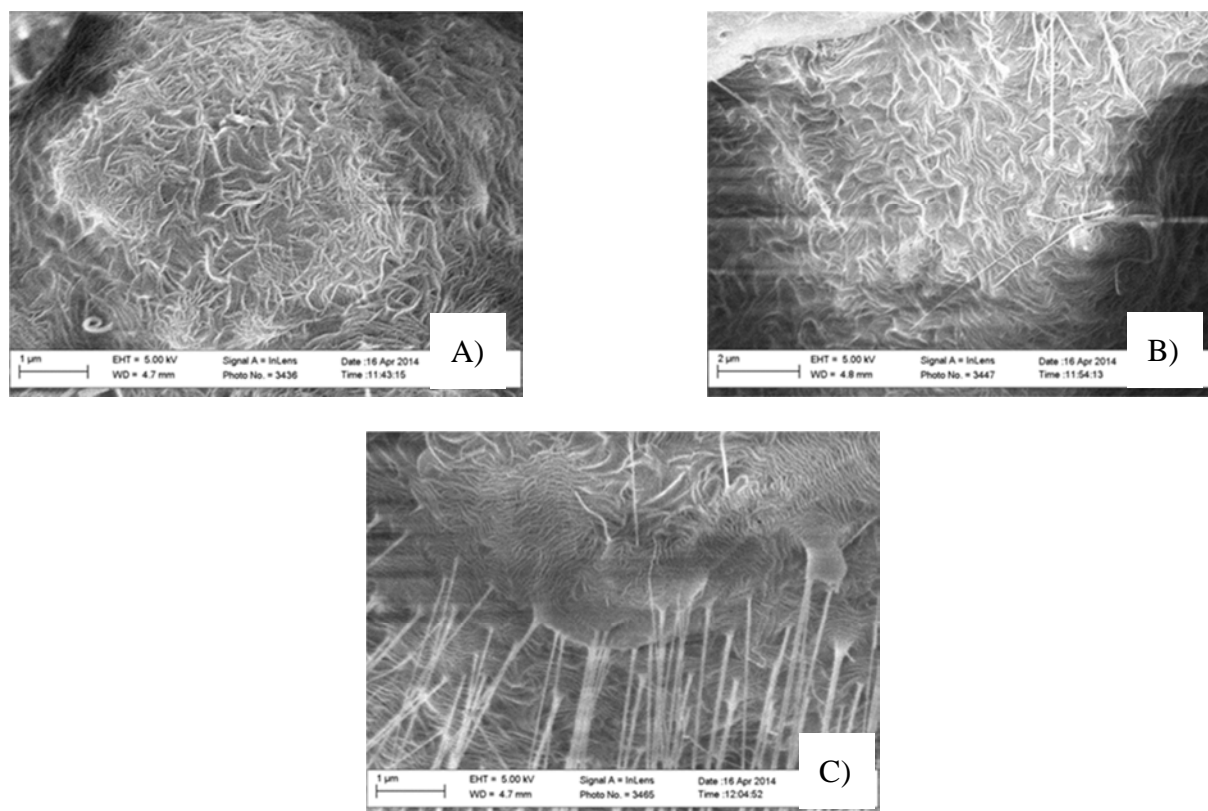


Figura 4.2 - Foto al SEM per i tre campioni: A) giallo a 50000x; B) blu a 30000x; C) bianco a 50000x.

4.1.2. BET

I risultati ottenuti con l'analisi BET indicano che l'area superficiale specifica dei campioni analizzati è molto bassa. In realtà, per avere una misura affidabile, lo strumento utilizzato dovrebbe poter misurare almeno 10m^2 di area superficiale; purtroppo i campioni analizzati hanno area superficiale inferiore a $1\text{ m}^2/\text{g}$ e il portacampioni permette di usare al massimo 2-3 grammi quindi i risultati ottenuti sono poco affidabili e non possono essere utilizzati come riferimento.

Tabella 4.1 - Area superficiale specifica con multi point BET.

Multi point BET			
Surface area [m^2/g]	PE Y	PE W	PE B
	0.429	0.364	0.403

Tabella 4.2 - Risultati ottenuti applicando il metodo t-plot.

t plot			
	PE Y	PE W	PE B
Micropore volume [cc/g]	0	0	0
Micropore area [m²/g]	0	0	0
External surface area [m ² /g]	0.429	0.364	0.403

Tabella 4.3 - Risultati ottenuti con il metodo BJH all'isoterma di desorbimento.

BJH Method Desorption Dv(r)			
	PE Y	PE W	PE B
Surface area [m²/g]	0.282	0.176	0.208
Pore volume [cc/g]	0.001	0.000	0.001
Pore radius Dv(r) [Å]	17.050	17.022	19.113

Non deve comunque stupire il fatto di aver trovato un'area superficiale bassa, perché queste membrane sono destinate a rallentare la diffusione delle molecole senza interagire con esse quindi non devono avere grandi aree superficiali sulle quali possono essere adsorbite le molecole. D'altra parte anche le foto SEM mostrano una struttura della membrana costituita prevalentemente da macroporosità.

4.1.3. DTA

Il risultato della misura consiste nel valore della differenza di temperatura espresso dalla differenza di potenziale (espressa in Volt) prodotta dalle termocoppie poste in serie, in funzione della temperatura del forno di regolazione. L'interpretazione di una curva di analisi termica differenziale consiste nell'individuazione dei punti di discontinuità: la posizione delle discontinuità permette di identificare l'intervallo di temperatura in cui avvengono le trasformazioni di fase; l'intensità delle discontinuità permette un'analisi quantitativa delle transizioni; la forma assunta fornisce informazioni sulla cinetica della trasformazione.

Nel caso specifico delle membrane di PE sinterizzato, Figura 4.3, si nota solo un picco endotermico a circa 136 °C presumibilmente dovuto alla fusione del PE UHMW.

La velocità con cui la temperatura del forno è stata aumentata è 5°C/min e l'atmosfera utilizzata è azoto.

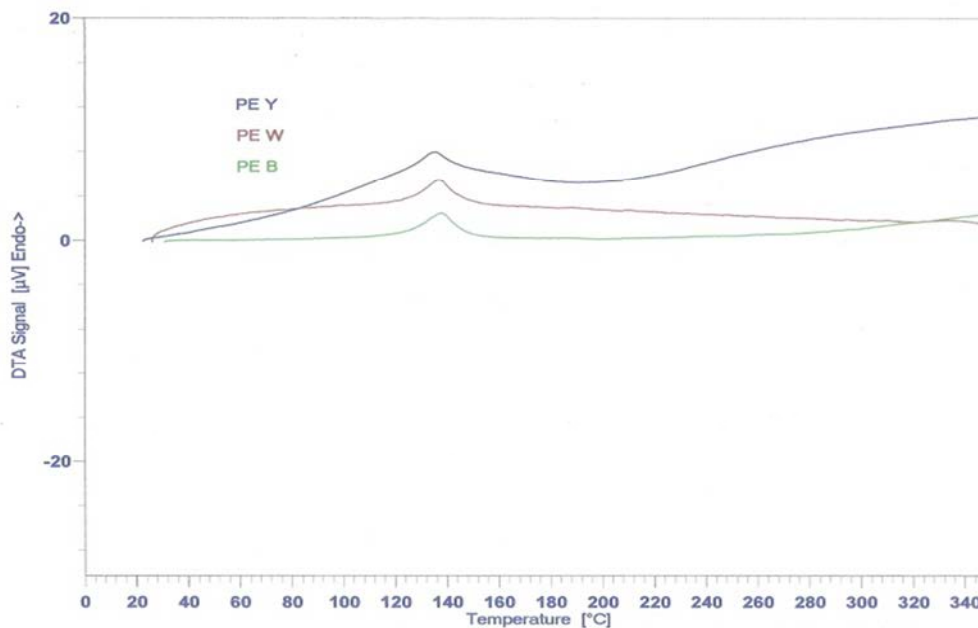


Figura 4.3 - Analisi termica differenziale su campioni mai esposti all'ambiente.

4.1.4. FT-IR

In Figura 4.4 si riportano gli spettri di assorbimento dei tre tipi di membrana di PE. I campioni analizzati sono molto sottili in quanto l'analisi di campioni spessi porta alla saturazione del segnale e non permette l'identificazione dei picchi caratteristici; i campioni sono stati preparati tagliando le membrane con un bisturi, quindi è possibile che i vari campioni presentino spessori leggermente differenti. Per quanto non vi siano dei picchi isolati e ben definiti (molto probabilmente i campioni hanno saturato in corrispondenza delle frequenze di massimo assorbimento), i campioni presentano dei picchi nelle zone caratteristiche del PE, il cui spettro è facilmente consultabile in letteratura: i picchi sono presenti attorno ai 2900 cm^{-1} , tra 1500 e 1400 cm^{-1} e attorno ai 700 cm^{-1} ; questi intervalli corrispondono ai legami $-\text{CH}_2-$, di cui è composto il PE.

Questi spettri sono stati presi come riferimento per cercare eventuali picchi negli spettri effettuati sui corpi diffusivi durante il test di sporcamento, per vedere se all'interno delle membrane si possono ritrovare degli elementi inquinanti.

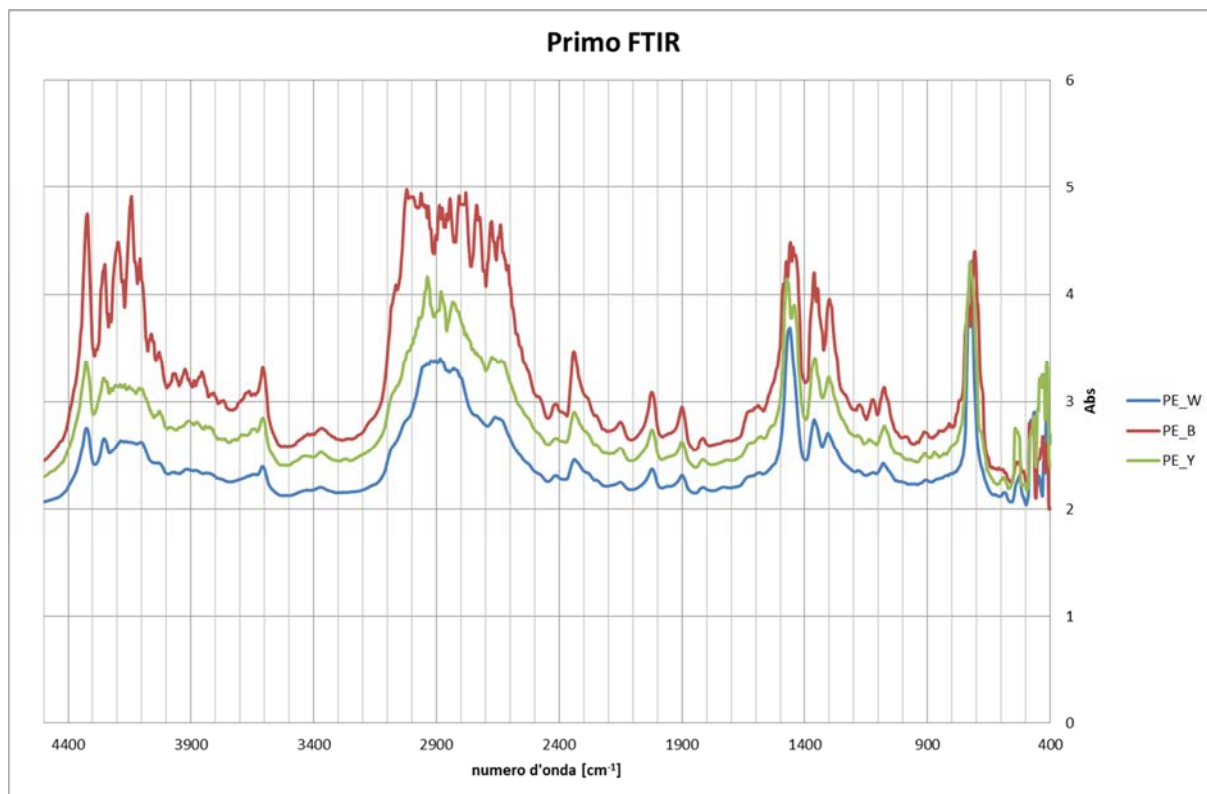
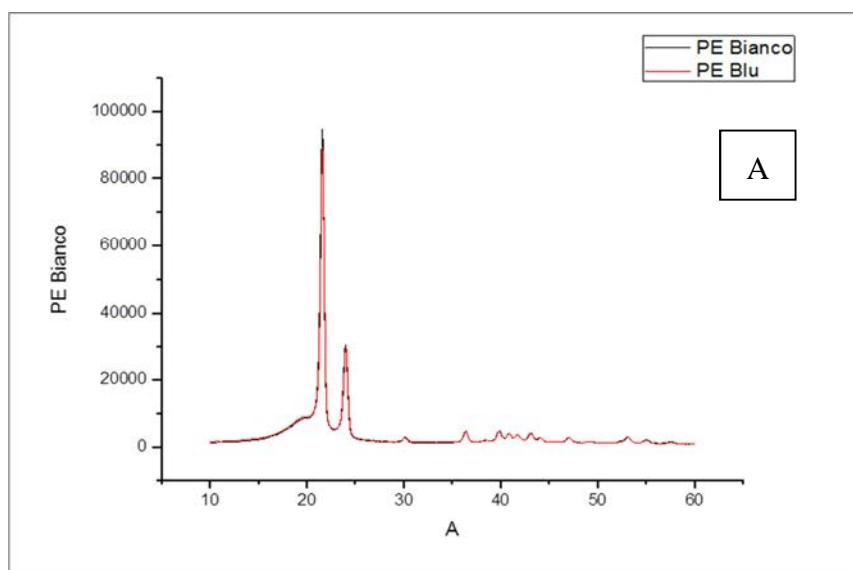


Figura 4.4 - Spettri FTIR ottenuti su membrane non esposte ad alcun tipo di atmosfera.

4.1.5. XRD

Mediante un'analisi di diffrazione a raggi X è stato possibile ottenere lo spettro caratteristico del materiale che compone i corpi porosi dei campionatori diffusivi presi in esame; confrontando il *pattern* ottenuto con quelli caratteristici dei diversi tipi di polietilene, è stato possibile verificare la struttura caratteristica del polietilene ad alta densità. In Figura 4.5 si possono confrontare gli spettri ottenuti con uno reperibile in rete [7].



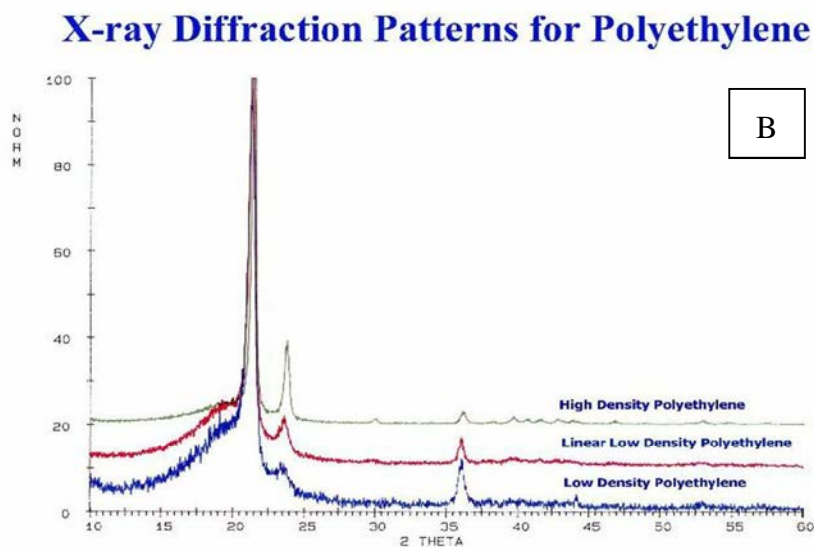


Figura 4.5 - Pattern XRD ottenuto analizzando i corpi diffusivi (A) e pattern tipico del PE disponibile in rete (B).

4.1.6. Discussione dei risultati della caratterizzazione preliminare

Le analisi effettuate hanno permesso di avere una migliore conoscenza delle membrane utilizzate per i corpi diffusivi radiali. Grazie all'analisi microscopica in scansione si sono potute osservare soprattutto la struttura e la porosità; notando differenze tra i tre diversi tipi di corpi diffusivi che non ci si aspettava.

I risultati ottenuti con l'analisi BET possono essere presi in considerazione per una conoscenza di base del materiale, ma non è possibile usare le misurazioni effettuate come riferimento perché si è visto che si è al limite dell'errore strumentale dell'analisi; di conseguenza è necessario trovare un altro metodo che consenta di sviluppare una procedura di controllo qualità semplice, affidabile e ripetibile. A tal proposito, si può affermare che la modalità di calcolo della densità partendo da considerazioni di tipo geometrico, metodo utilizzato presso la Fondazione Maugeri, può essere ritenuto molto ragionevole e adatto.

I risultati ottenuti con l'analisi termica differenziale e spettroscopia FT-IR possono essere presi come riferimento per confrontare i risultati delle analisi effettuate sui campionatori usati per il test di sporcamento, visto che sono stati analizzati dei corpi diffusivi nuovi.

Infine, confrontando gli spettri ottenuti con l'analisi di diffrazione a raggi X è stato possibile verificare la struttura del PE, appurando che si tratta di un polietilene ad alta densità.

4.2. Effetto dell'inquinamento

In questo paragrafo verranno analizzati i risultati delle misurazioni e delle analisi effettuate sui campionatori esposti. Nel paragrafo 4.2.1. verranno trattati i risultati ottenuti sui campionatori contaminati in laboratorio, mentre nei paragrafi successivi verranno analizzati i campionatori dopo ciascun ciclo di 14 giorni di campionamento. Alcune analisi e misurazioni

sono state eseguite dopo ogni ciclo su tutti i campionatori, si tratta della misurazione del peso dei corpi diffusivi e dell'analisi dei contenuti delle cartucce adsorbenti, mentre altre sono state eseguite solo per un corpo diffusivo per tipo, alla fine di ogni ciclo di campionamento solo una membrana per colore è stata portata in laboratorio per le analisi strumentali perché si trattava di prove distruttive.

4.2.1. Test di laboratorio

Per il test di laboratorio, una piccola quantità di acetato di n-butile (circa 50 μ l) è stata depositata in un essiccatore in vetro, una camera chiusa in cui questa sostanza è stata fatta evaporare, diffondendo all'interno di tre campionatori diffusivi; le membrane erano una per tipo e sono state lasciate nella camera per circa 70 minuti.

Lo scopo del test era verificare un eventuale adsorbimento di sostanza, in condizioni di carico molto elevato, da parte dei corpi diffusivi; per provare una possibile contaminazione sono state eseguite le analisi sulle cartucce adsorbenti, mentre sui corpi diffusivi sono state effettuate un'analisi FT-IR e un'analisi DTA.

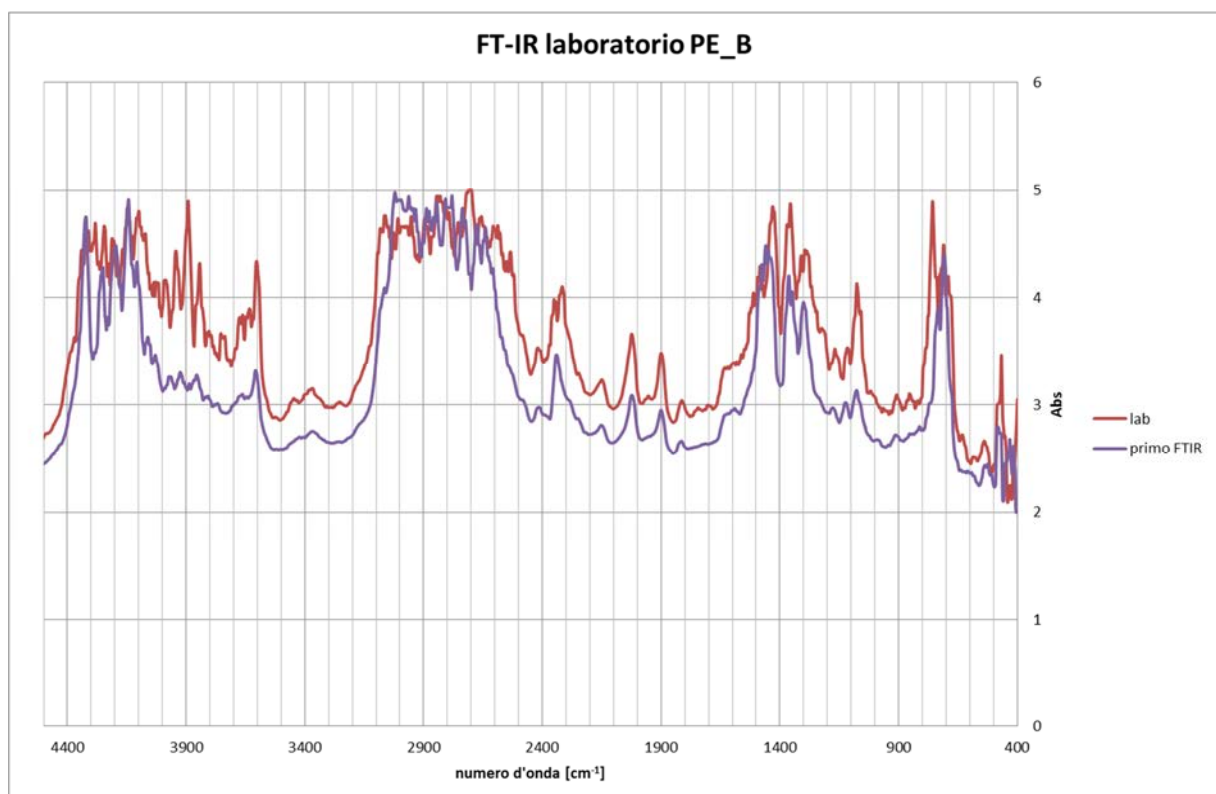
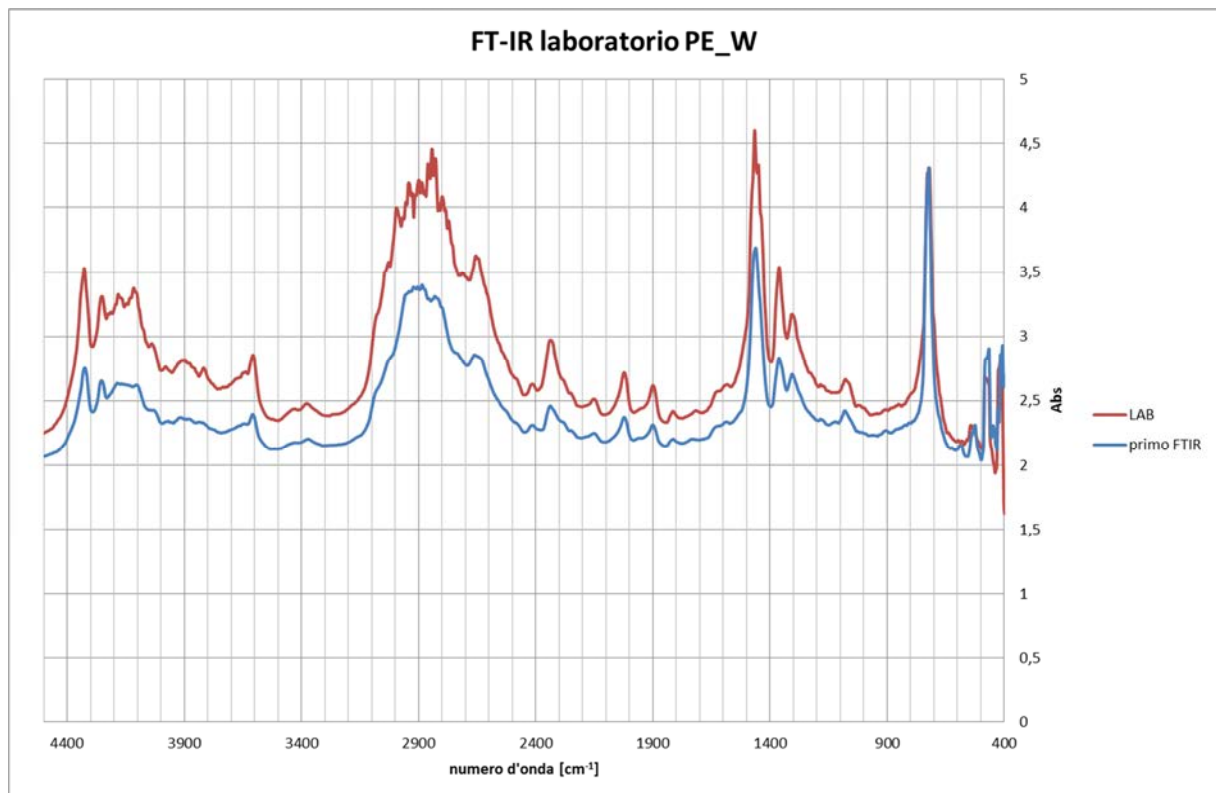
Per quanto riguarda le analisi della quantità di sostanza adsorbita dalle cartucce presenti all'interno dei campionatori, era stata fatta un'ipotesi, in base alla massa totale di solvente depositato nell'atmosfera statica; considerando che la portata di campionamento delle membrane bianca e blu è la stessa mentre quella del tipo giallo è circa la metà, nel caso di diffusione ideale all'interno del corpo poroso, ci si aspettava di trovare circa 18 mg di sostanza nelle cartucce interne alle membrane bianca e blu e circa 8-9 mg in quella contenuta nella membrana gialla. Andando a misurare la quantità di solvente captata dalle cartucce si è però trovato che è stato recuperato meno del previsto; in particolare, nelle cartucce con corpo diffusivo bianco e blu sono stati raccolti 6.9 mg e 7.8 mg di sostanza rispettivamente, mentre in quella relativa alla membrana gialla la quantità di sostanza è stata stimata essere circa 3 mg; in Tabella 4.4 si riportano le quantità attese e quelle realmente captate.

Tabella 4.4 - Quantità di acetato di n-butile atteso e realmente captato nelle cartucce durante il test in laboratorio.

Tipo di membrana	Quantità attesa [mg]	Quantità captata [mg]
Bianca	17.6	6.9
Blu	17.6	7.8
Gialla	8.8	3 (stimata)

Si è dunque proceduto con un'analisi FT-IR al fine di verificare se le membrane fossero state contaminate oppure se la quantità di sostanza rimasta intrappolata tra i pori non fosse sufficiente per essere rilevata; in Figura 4.6 si riportano gli spettri ottenuti; l'acetato di n-butile è un estere, quindi ha un assorbimento nell'IR nella banda dello stretching del C=O

attorno a $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$, perciò ci si aspetta di notare dei picchi in questa zona nel caso di campione contaminato.



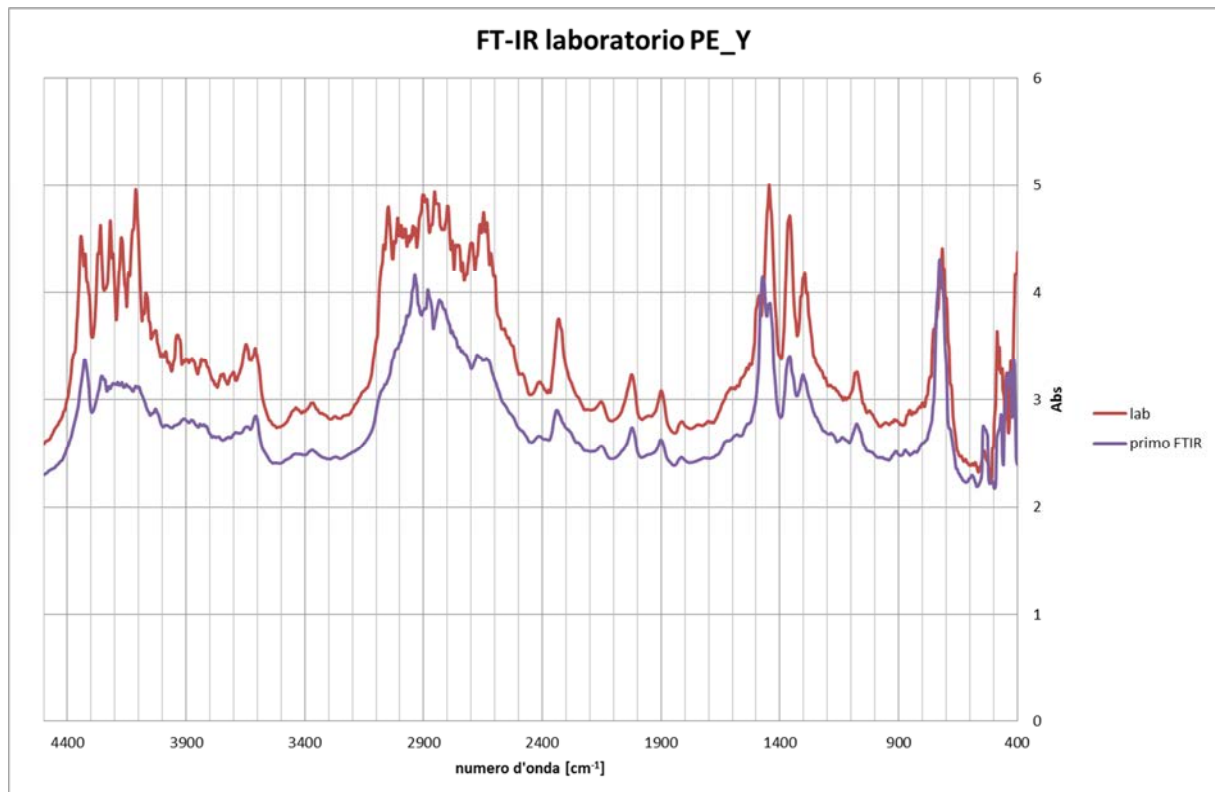
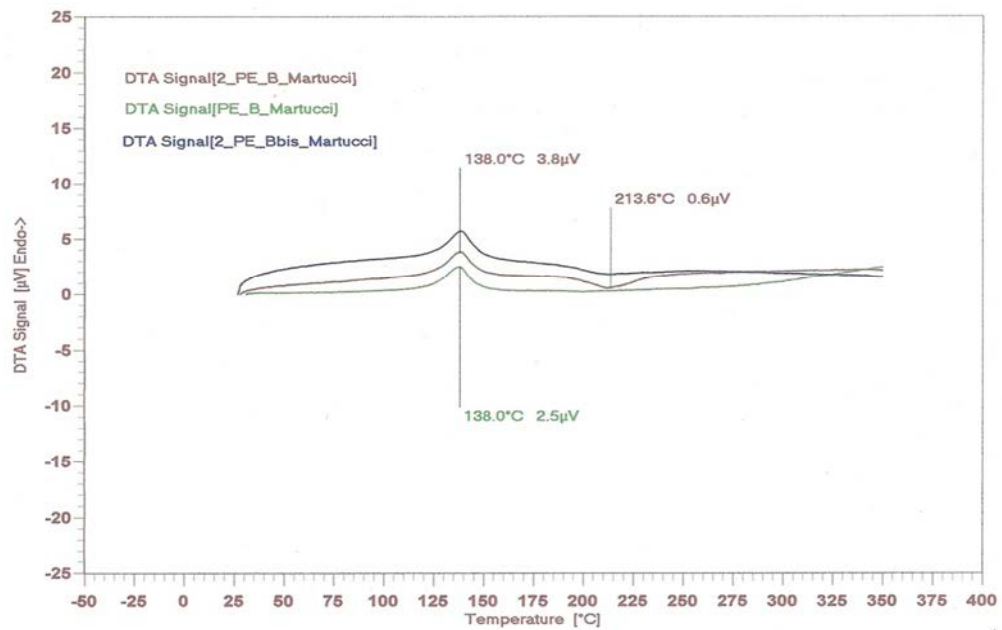
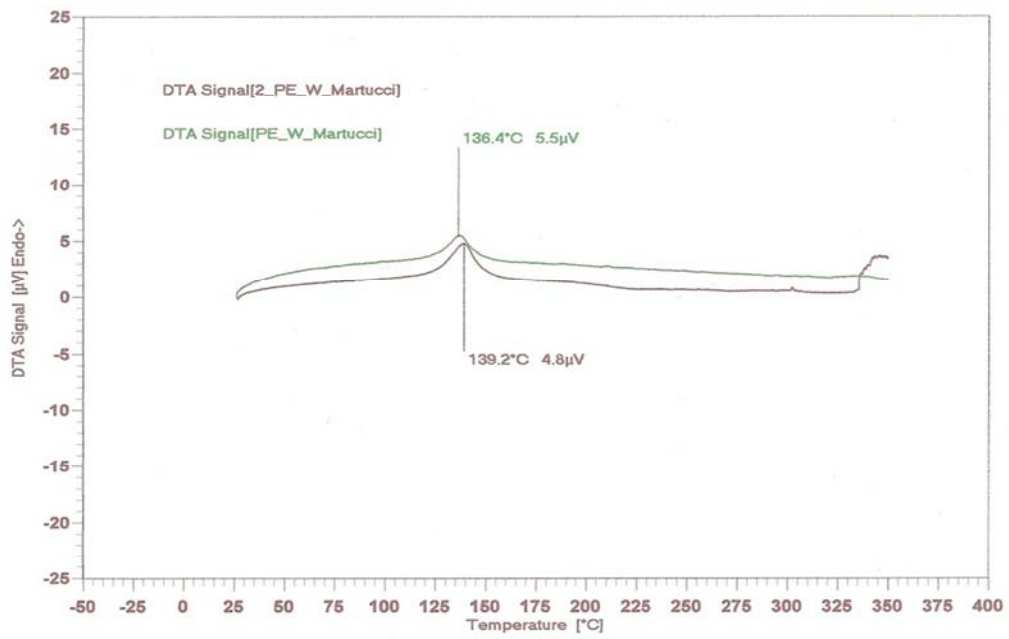


Figura 4.6 - Spettri FT-IR ottenuti sui campioni del test di laboratorio confrontati con gli spettri dei campioni non esposti agli agenti inquinanti.

Come si può notare, non sono presenti picchi evidenti negli spettri relativi ai campioni esposti, nonostante ci si aspettasse di trovare delle tracce d'inquinante; solamente nello spettro del campione blu è possibile notare un leggero picco attorno a 1740 cm^{-1} ; evidentemente la quantità di acetato di n-butile trattenuta dalle membrane non è sufficiente per dare un maggiore segnale durante l'analisi di tutti i campioni.

Anche se con FT-IR non si sono trovate tracce d'inquinante in tutte le membrane, è stato deciso di procedere comunque con un'analisi DTA al fine di verificare se il materiale presenta un comportamento diverso dopo essere stato esposto ad un'atmosfera inquinante. In Figura 4.7 vengono riportate le curve ottenute per le tre diverse membrane diffusive dopo l'esposizione in atmosfera contenente acetato di n-butile; è riportata sia la curva ottenuta sui campioni non esposti ad alcuna atmosfera inquinante sia quella ottenuta dopo il campionamento in laboratorio.



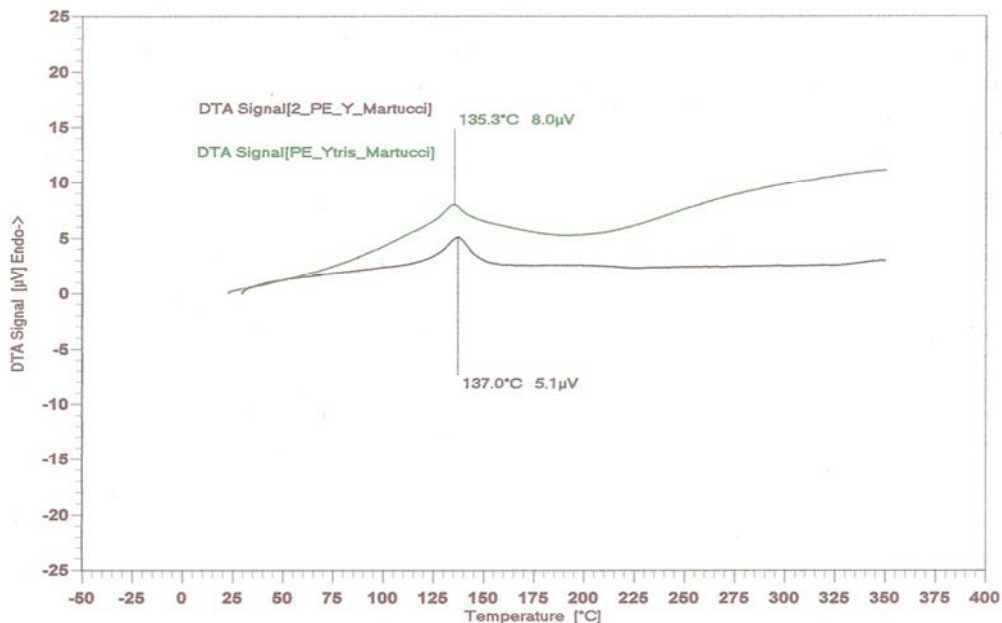


Figura 4.7 - Analisi DTA dei campioni esposti ad un'atmosfera contenente acetato di n-butile (W=Bianco, B=Blu, Y=Giallo).

In tutti e tre i tipi di membrana, l'andamento presenta un caratteristico picco endotermico dovuto alla fusione del PE ad alta densità, inoltre non si sono riscontrate perdite di massa, come ci si sarebbe potuto aspettare nel caso di contaminazione delle membrane; l'unica anomalia è stata riscontrata nella curva della membrana blu, in cui si nota un picco esotermico a 213.6 °C, valore che però non corrisponde ad alcuna temperatura critica dell'acetato di n-butile, perciò l'analisi è stata effettuata una seconda volta su un altro campione per verificare l'effettiva presenza di questo picco; eseguendo nuovamente l'analisi si riscontra che il picco è quasi sparito, e probabilmente sparirebbe completamente se si effettuasse una terza analisi, quindi potrebbe essere dovuto ad una non corretta pulizia del crogiolo usato per l'analisi e non a contaminanti presenti nella membrana porosa.

4.2.2. Primo ciclo 14 giorni

Per il primo ciclo di campionamento i dieci campionatori per tipo sono stati assemblati utilizzando delle cartucce adsorbenti fittizie; durante questo primo ciclo, infatti, non si voleva monitorare la quantità di inquinanti presente in atmosfera, ma si voleva semplicemente fare in modo di avere dei campionatori già usati da poter confrontare con membrane nuove che si sarebbero utilizzate durante i cicli successivi. Perciò per questo ciclo di campionamento non sono disponibili dati riguardanti gli inquinanti raccolti dalle cartucce adsorbenti.

I risultati disponibili per le membrane diffusive utilizzate durante i primi 14 giorni riguardano le differenze in peso rispetto all'inizio del campionamento e gli spettri FT-IR, confrontati con gli spettri di membrane non esposte all'ambiente esterno.

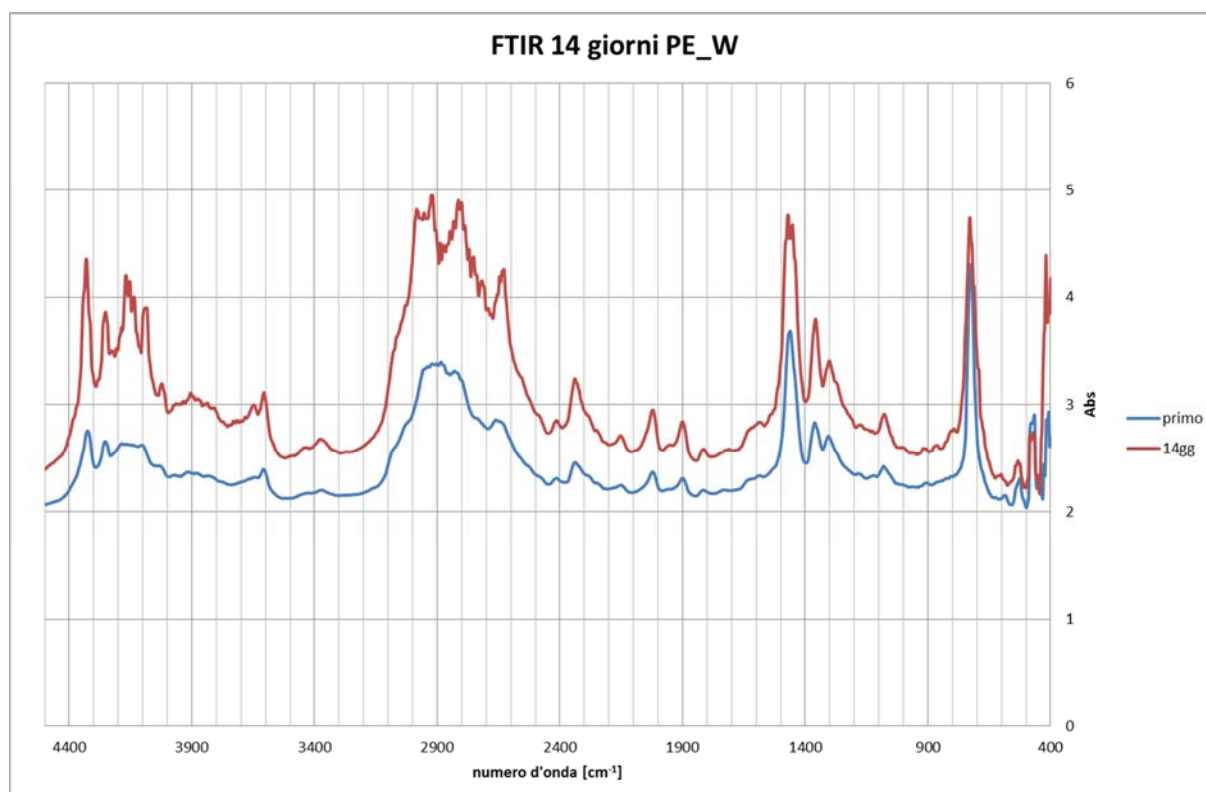
Per quanto riguarda la variazione in peso rispetto all'inizio del campionamento, si riportano in Tabella 4.5 i valori medi relativi ai tre tipi di membrane.

Tabella 4.5 - Variazione in peso dopo il primo ciclo di campionamento

Tipo di membrana	Peso iniziale medio [g]	Variazione media di peso rispetto all'inizio
Bianco (W)	3.7066	0.0005
Giallo (Y)	6.3867	0.0007
Blu (B)	3.7495	0.0009

Come si può notare, vi è stato un leggero aumento in peso, segno che le membrane hanno iniziato a sporcarsi; procedendo con l'analisi spettroscopica IR si è potuto verificare se all'interno delle membrane sono presenti degli inquinanti oppure se l'aumento in peso è dovuto solamente a polvere naturalmente presente nell'atmosfera.

Ipotizzando di avere delle membrane contaminate da inquinanti, ci si aspettava di ottenere spettri FT-IR con maggiori picchi rispetto a quelli di riferimento su membrane non esposte all'ambiente esterno; quest'aspettativa però non è stata rispettata, in quanto non sono presenti delle differenze significative tra gli spettri dei corpi diffusivi non esposti all'esterno e quelli dopo 14 giorni di campionamento; in Figura 4.8 sono riportati gli spettri ottenuti confrontati con quelli di riferimento.



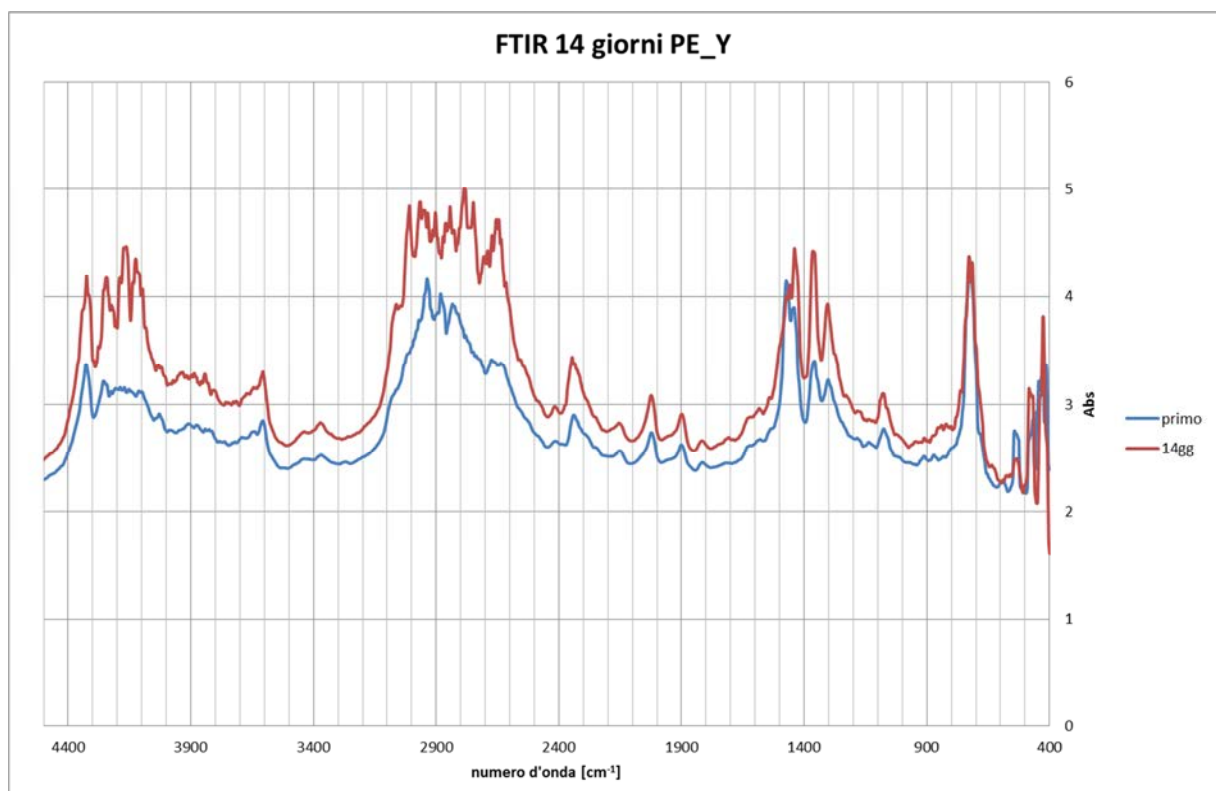
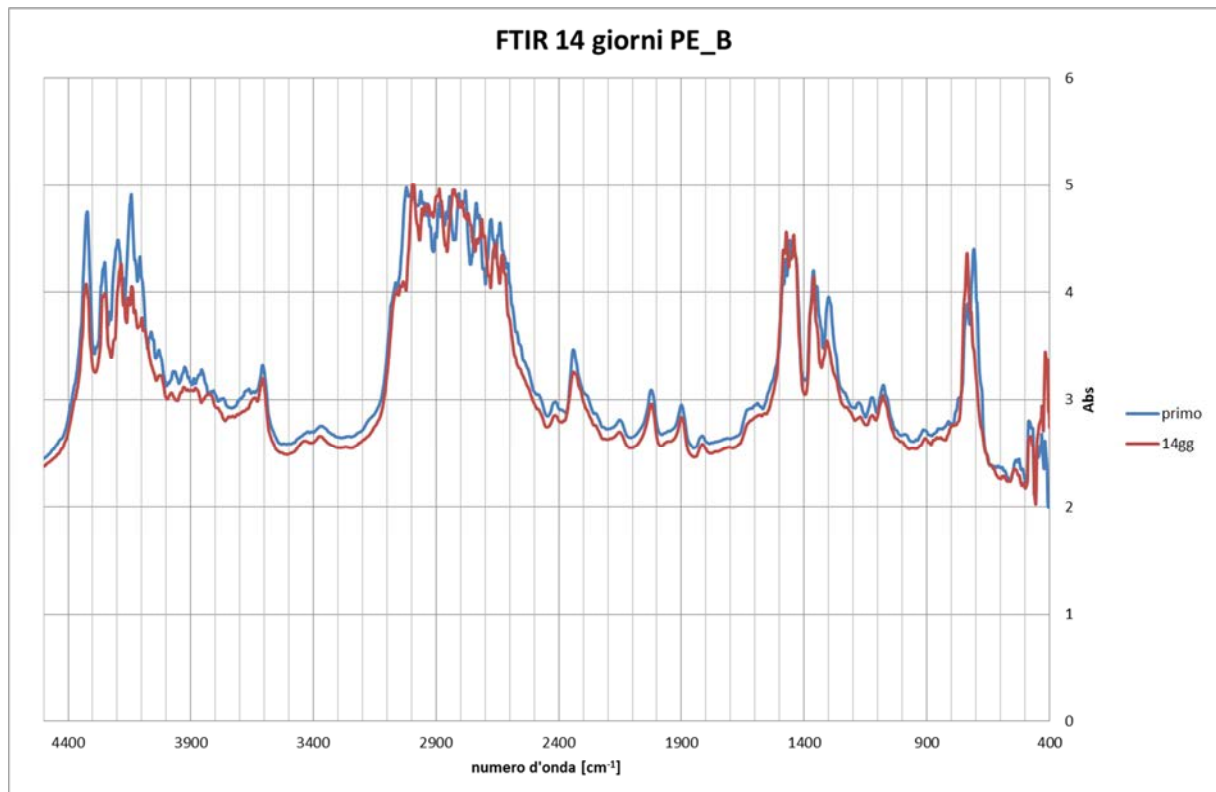


Figura 4.8 - Spettri FTIR dopo 14 giorni di esposizione per le membrane bianca, blu e gialla rispetto agli spettri ottenuti prima dell'inizio del campionamento.

Gli spettri dei campionatori esposti per 14 giorni all'ambiente esterno e quelli non esposti non presentano differenze per quanto riguarda i picchi, quindi si può dire che dopo un ciclo non si hanno membrane contaminate. Perciò, da questa constatazione, si è deciso di non effettuare l'analisi DTA su questi campionatori, in quanto non si avrebbe un diverso comportamento rispetto alle membrane non esposte.

Quello ottenuto con l'analisi degli spettri FT-IR in un primo momento è stato ritenuto un risultato positivo, perché significa che gli inquinanti attraversano le membrane diffusive senza restare intrappolati nelle stesse, ciò è proprio quello che ci si aspetta da un corpo diffusivo poroso studiato appositamente per rallentare la diffusione senza limitarla. Tuttavia questa considerazione potrebbe non essere del tutto corretta, in quanto si potrebbe avere una situazione in cui le membrane, essendo porose, trattengono delle particelle all'interno dei pori, ma queste particelle non sono in quantità sufficiente da essere rilevata con un'analisi FT-IR. Questa seconda ipotesi sarà tenuta in considerazione soprattutto nei cicli in cui si avranno i risultati delle analisi sulle cartucce adsorbenti contenute nei campionatori nuovi e usati.

4.2.3. Secondo ciclo 28 giorni

A partire dal secondo ciclo di campionamento, ai campionatori già utilizzati vengono affiancati dei *radielli*[®] nuovi, mai esposti, e tutti vengono assemblati con cartucce nuove, che verranno analizzate a fine ciclo; in questo modo, campionatori usati e nuovi sono sottoposti alle stesse condizioni ambientali ed esposti alla medesima atmosfera, permettendo di avere un miglior confronto tra i risultati delle analisi delle cartucce in termini di quantità di inquinanti adsorbiti.

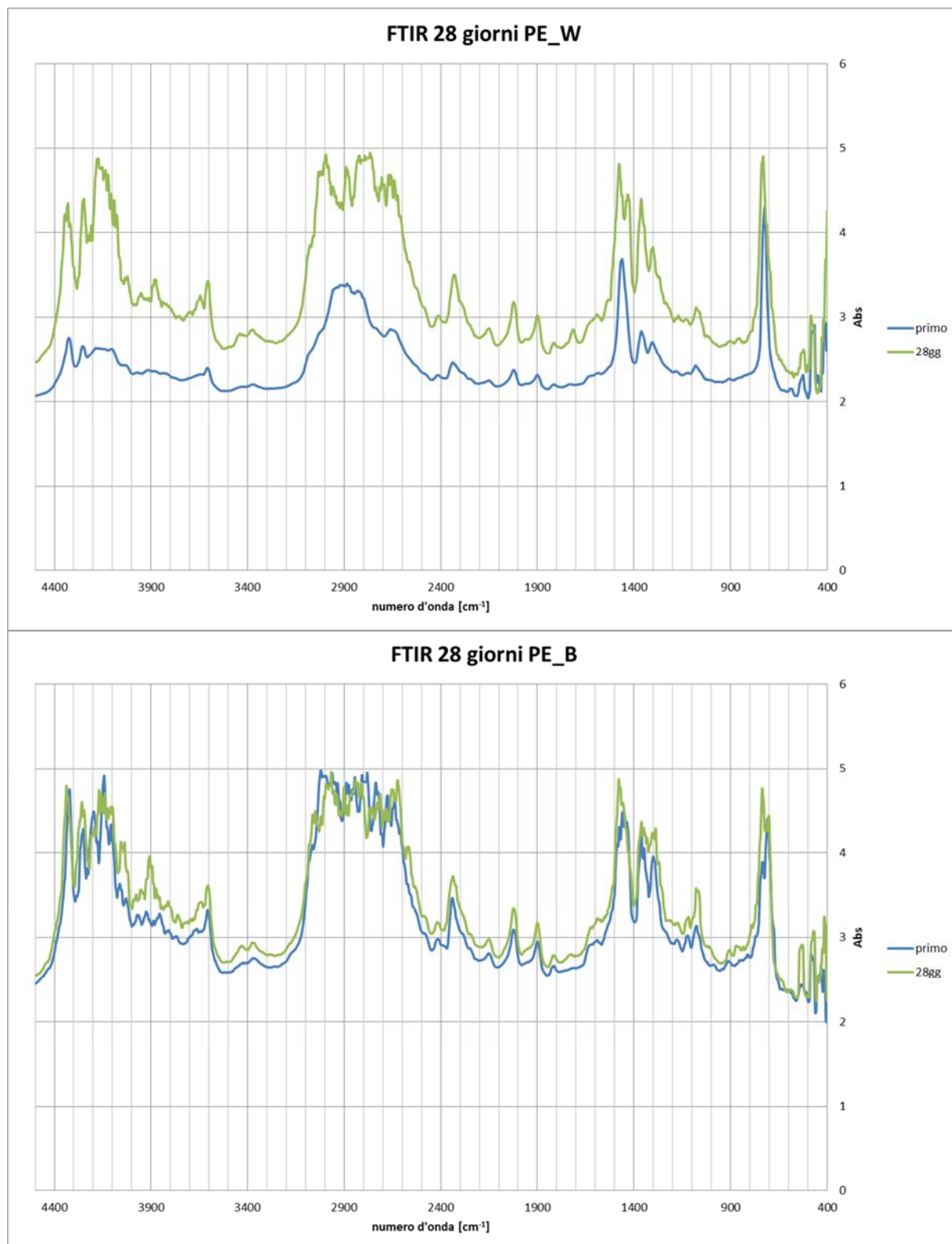
Per quanto riguarda il monitoraggio del peso delle membrane esposte all'ambiente esterno, si riportano in Tabella 4.6 i valori medi delle variazioni in peso sia rispetto all'inizio del campionamento sia rispetto alla misurazione effettuata dopo il primo ciclo.

Tabella 4.6 - Variazione in peso rispetto al primo ciclo e rispetto all'inizio del campionamento.

Tipo di membrana	Peso iniziale medio [g]	Variazione rispetto al primo ciclo	Variazione rispetto a inizio campionamento
Bianco (W)	3.7066	0.0008	0.0012
Giallo (Y)	6.3867	0.0007	0.0014
Blu (B)	3.7495	0.0003	0.0013

Anche in questo caso, quindi, si ha un aumento in peso rispetto all'inizio del campionamento, maggiore rispetto all'incremento riscontrato alla fine dei primi 14 giorni; con un'analisi FT-IR si potrà verificare se si inizia ad avere una contaminazione delle membrane rilevabile o se ancora non si nota la presenza di inquinanti; inoltre, confrontando le quantità di inquinanti

captate dalle cartucce si potrà verificare la presenza di un qualche effetto dovuto allo sporco. Per il secondo ciclo di analisi, così come per il primo, un corpo diffusivo per colore è stato sezionato e analizzato in laboratorio; in Figura 4.9 si riportano gli spettri FT-IR dei campioni sottoposti a due cicli confrontati con gli spettri dei campioni non esposti all'ambiente esterno.



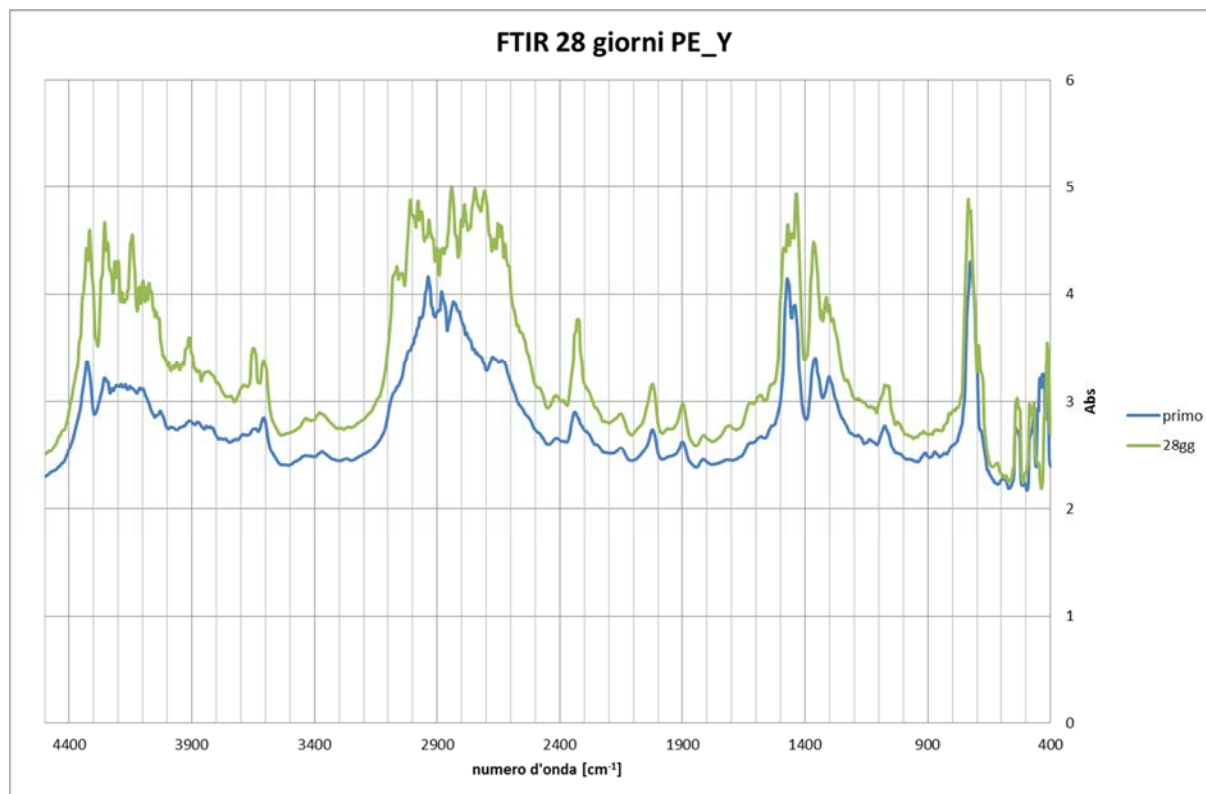
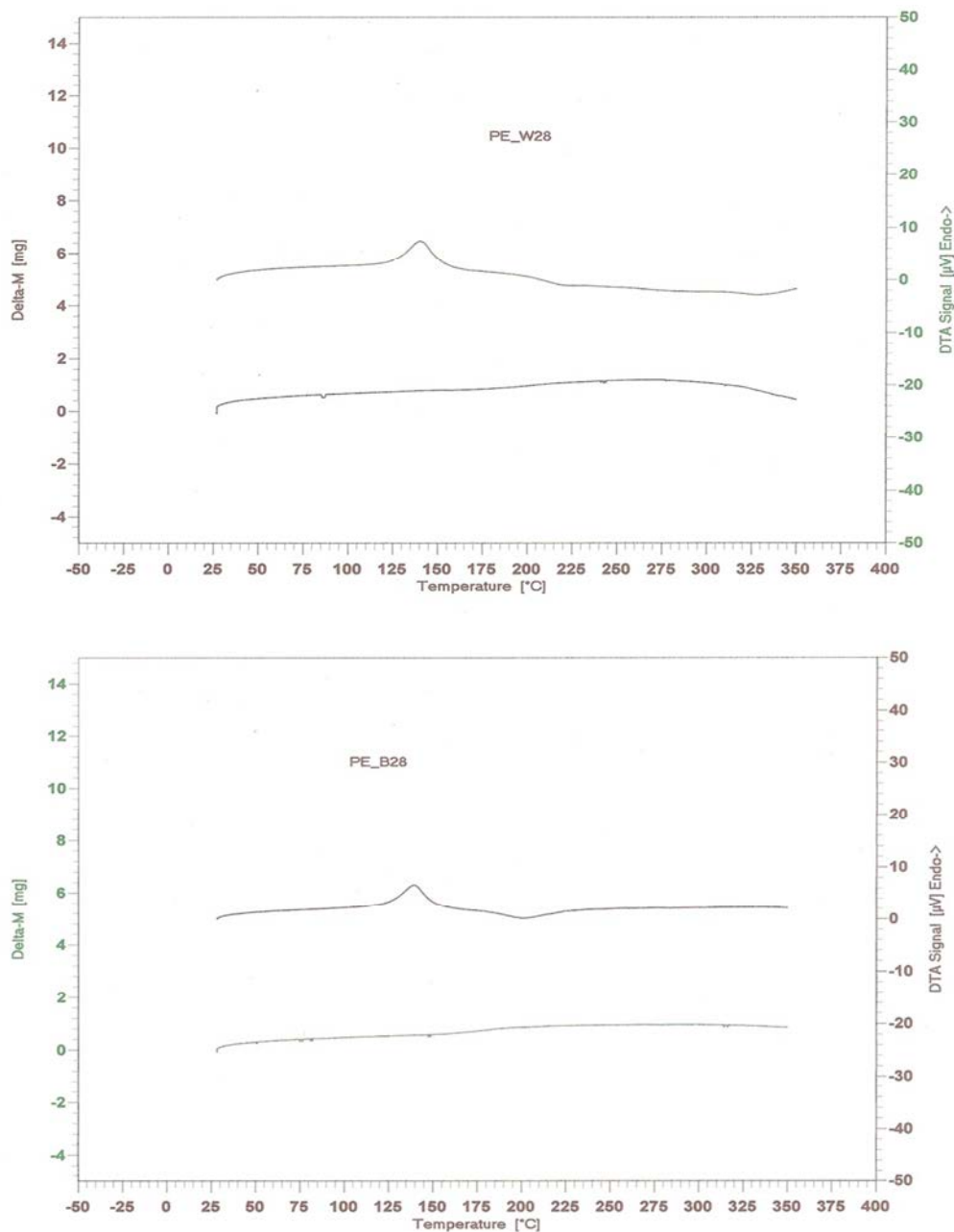


Figura 4.9 - Spettri FTIR dopo 28 giorni di esposizione per le membrane bianca, blu e gialla rispetto agli spettri ottenuti prima dell'inizio del campionamento.

A differenza degli spettri ottenuti alla fine del primo ciclo, in questo caso si riscontrano delle differenze rispetto agli spettri delle membrane non esposte. In particolare, per le membrane bianca e blu si notano dei picchi all'interno dei medesimi intervalli: attorno a 2560 cm^{-1} è presente un picco che potrebbe essere attribuibile ad un gruppo solfidrico S-H appartenente alla classe dei mercaptani, che sono dei composti organici che vengono aggiunti al metano per dare odore; un altro picco si può trovare attorno a 1720 cm^{-1} e potrebbe essere attribuibile ad aldeidi presenti nei gas di scarico delle automobili; attorno ai $1500\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ è presente un picco attribuibile a sistemi aromatici, in particolare gli spettri di benzene e toluene consultabili in letteratura presentano un picco in questa zona dello spettro [8]; un ultimo picco identificabile negli spettri si trova nell'intervallo $870\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ ed è caratteristico anch'esso di gruppi aromatici, come si può facilmente verificare consultando database specifici. Per la membrana gialla si notano meno differenze per quanto riguarda i picchi presenti: un primo picco può essere localizzato a circa 3643 cm^{-1} ed è riconducibile al legame O-H, legato all'umidità presente nell'atmosfera; altri due picchi, presenti attorno a 3060 cm^{-1} e 1536 cm^{-1} , possono essere attribuiti a composti aromatici come benzene e toluene, effettivamente presenti all'interno della cartuccia adsorbente; una leggera differenza rispetto allo spettro di una membrana non esposta si può trovare anche a circa 2553 cm^{-1} , assorbimento relativo probabilmente al gruppo solfidrico S-H appartenente alla classe dei mercaptani.

Dopo aver verificato con l'analisi FT-IR la presenza di contaminanti all'interno delle membrane, si è deciso di proseguire con un'analisi DTA per controllare il comportamento del materiale con la temperatura, in modo da verificare se il materiale subisce delle variazioni. In Figura 4.10 vengono riportati i risultati ottenuti.



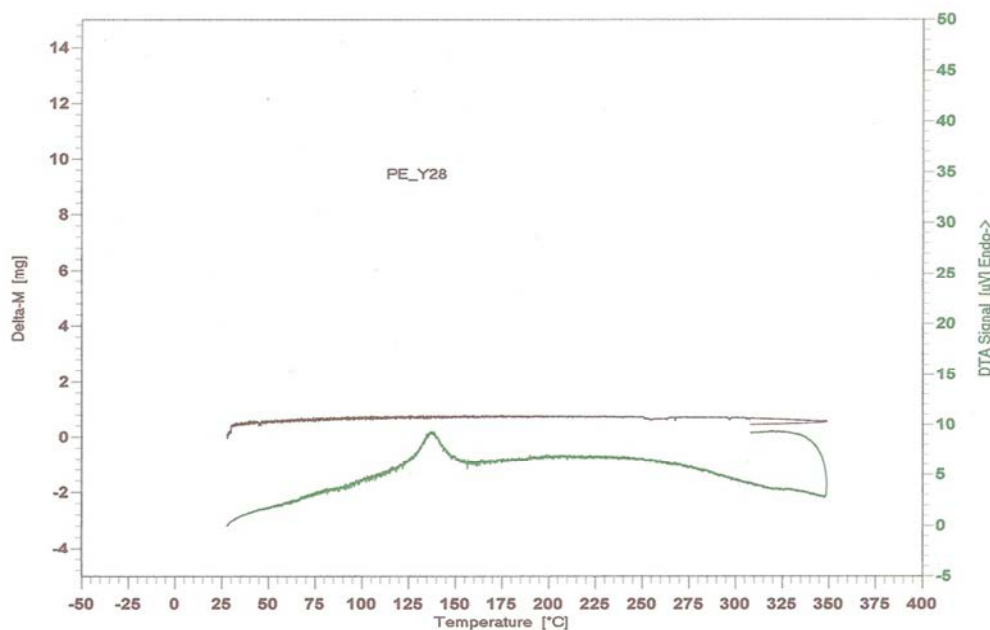


Figura 4.10 - Analisi DTA su membrane sottoposte a 28 giorni di campionamento (W=Bianco, B=Blu, Y=Giallo).

Anche in questo caso il picco endotermico si trova per tutti e tre i campioni in corrispondenza del picco trovato con l'analisi effettuata prima dell'inizio del campionamento, quindi in corrispondenza della fusione del PE.

Inoltre, per le membrane bianca e blu si nota un leggero picco esotermico a circa 200°C, e si sono verificate delle leggere perdite in peso: per il campione bianco si sono persi 1.3 mg su 55.6 mg iniziali mentre per quello blu c'è stato un calo di 0.4 mg su 49.9 mg iniziali; tuttavia le variazioni di peso non sono rilevanti, perciò l'effetto rilevato nelle DTA può essere attribuito ad una contaminazione del crogiolo, come nel caso del ciclo precedente.

A partire da questo ciclo, sono state analizzate anche le cartucce adsorbenti contenute nei campionatori diffusivi e sono state confrontate le quantità captate da *radielli*[®] nuovi e già utilizzati. Gli agenti inquinanti monitorati durante il campionamento sono stati diversi a seconda del tipo di membrana e sono stati raccolti da cartucce specifiche: per i campionatori bianchi e gialli sono stati monitorati dei composti aromatici (benzene, toluene, etil-benzene e xilene, con i suoi isomeri m-, p- e o-), mentre per le membrane blu è stata monitorata la quantità di ammoniaca nell'atmosfera, in quanto i campionatori erano stati posizionati in un altro sito rispetto agli altri. In Tabella 4.7 vengono riportate le differenze medie riscontrate tra le quantità captate da cartucce inserite in campionatori usati e nuovi; se la differenza è positiva significa che attraverso le membrane usate è passata più sostanza, mentre se è negativa si è avuto un maggiore passaggio attraverso le membrane nuove.

Tabella 4.7 - Differenze riscontrate tra la quantità di sostanza captata da cartucce inserite in campionatori usati (Old) e nuovi (New) dopo 28 giorni di esposizione in ambiente esterno.

Tipo membrana	Sostanza adsorbita	Old-New
Bianco (W)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.002
	Toluene [μg]	0.057
	Etil-benzene [μg]	0.001
	m + p-xilene [μg]	0.009
	o-xilene [μg]	0.006
Giallo (Y)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-0.01
	Toluene [μg]	-0.047
	Etil-benzene [μg]	-0.037
	m + p-xilene [μg]	-0.052
	o-xilene [μg]	-0.016
Blu (B)	Ammoniaca [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.0

Come già detto al paragrafo 3.1., lo scopo della campagna sperimentale che coinvolge campionatori nuovi e usati è quello di verificare per quanti cicli di utilizzo si possono usare le stesse membrane mantenendo una portata di campionamento costante nonostante l'esposizione a polvere ed agli altri agenti atmosferici. Analizzando i dati della tabella sembrerebbe che i campionatori bianchi abbiano permesso un maggiore passaggio di sostanza nelle membrane usate, mentre quelli gialli abbiano agito in maniera opposta; questo risultato non sembrerebbe molto coerente con l'ipotesi di sporcamento fatta prima del campionamento, secondo cui man mano che si procede con l'utilizzo dei campionatori le membrane trattengono polvere e molecole che impediscono una buona diffusione attraverso i pori, ma se si va ad applicare un test statistico si può affermare che le quantità raccolte dalle cartucce inserite nei campionatori usati e nuovi non presentano differenze significative; in particolare, applicando il test *t di Student* [Appendice], per tutti i campionatori usati in questo ciclo di analisi, la differenza tra le medie non è significativa né per $p < 0.05$ né per $p < 0.01$ quindi si può affermare che le differenze tra le quantità adsorbite dai due gruppi di campionatori (nuovi e usati) è facilmente dovuta al caso. Perciò, dopo due cicli di campionamento, cioè dopo 28 giorni, i campionatori garantiscono una portata di campionamento come se fossero nuovi.

4.2.4. Terzo ciclo 42 giorni

Prima di riportare i risultati ottenuti dopo il terzo ciclo di campionamento è necessario fare una premessa: per proteggere dalle intemperie i *radielli*[®], essi vengono posizionati all'interno di ripari in polipropilene che consentono un buon compromesso tra efficienza di copertura e ventilazione; tuttavia, questi ripari non possono proteggere completamente i campionatori da

qualsiasi evento atmosferico, soprattutto in caso di forte vento; durante il terzo ciclo di campionamento, effettuato dal 26 giugno al 10 luglio 2014, i campionatori sono stati soggetti ad un'intensa perturbazione, dovuta al passaggio del ciclone Gea sulla città di Padova il 7 luglio.

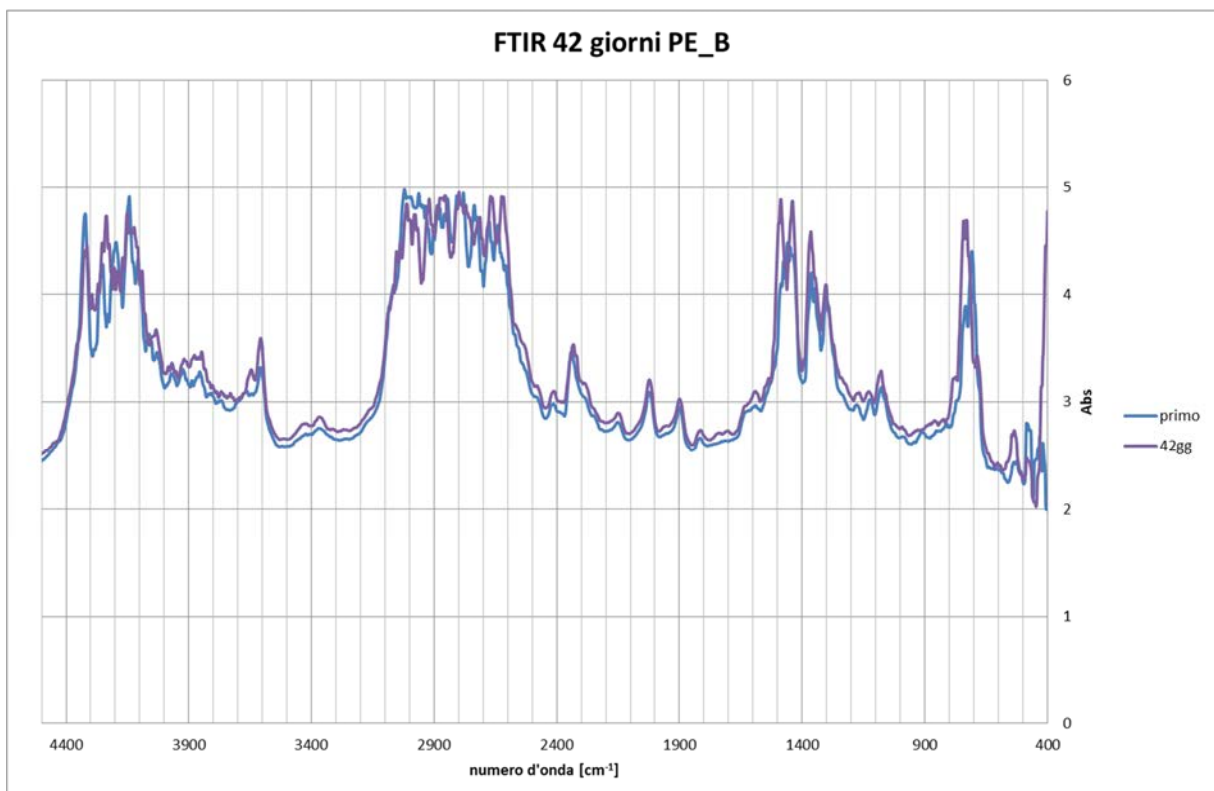
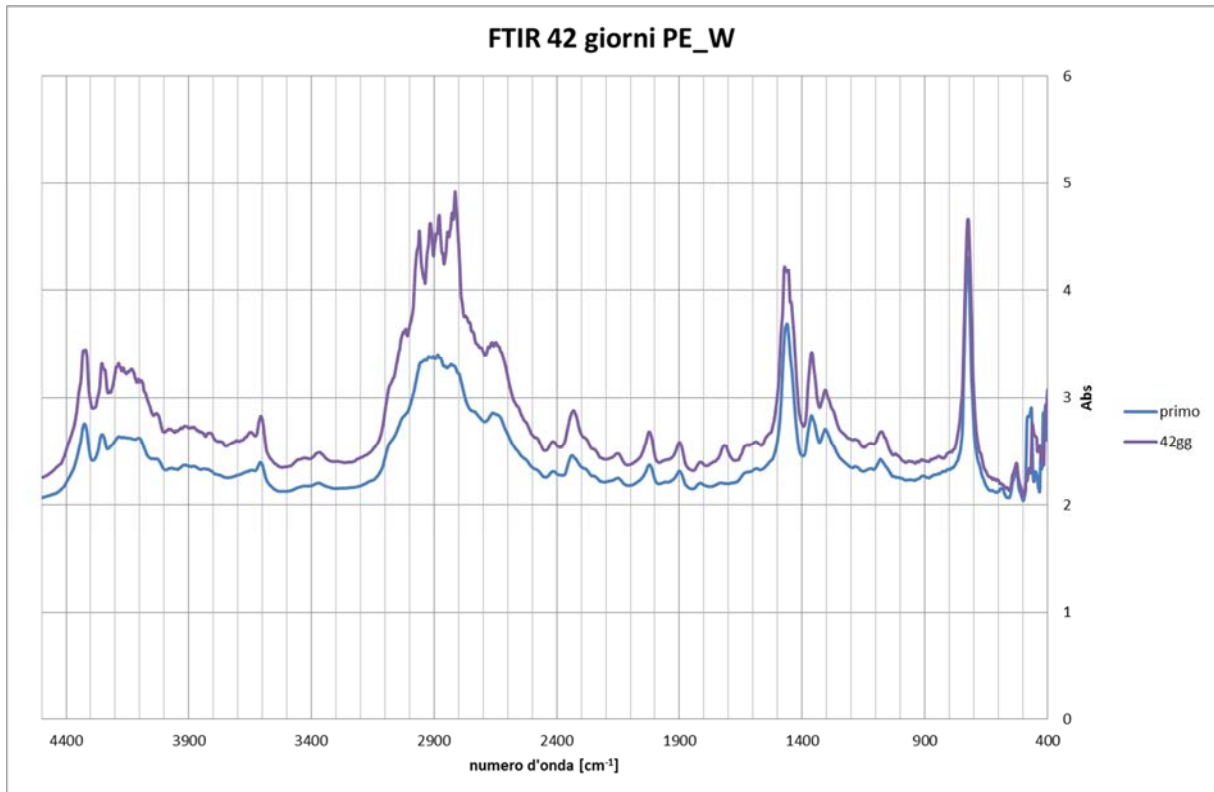
Questa premessa serve per interpretare i risultati ottenuti dal monitoraggio del peso dei campioni al termine del ciclo; in Tabella 4.8 si riportano i valori misurati confrontati con quelli precedenti.

Tabella 4.8 - Monitoraggio variazione in peso al termine del terzo ciclo di campionamento.

Tipo di membrana	Peso iniziale medio [g]	Variazione rispetto al ciclo precedente	Variazione rispetto a inizio campionamento
Bianco (W)	3.7066	-0.0004	0.0008
Giallo (Y)	6.3867	-0.0001	0.0014
Blu (B)	3.7495	-0.0005	0.0008

Come si può notare, rispetto alle misurazioni effettuate al termine del secondo ciclo, le variazioni medie in peso risultano negative, ma restano comunque positive rispetto ai valori registrati ad inizio campionamento. Una variazione negativa in peso sembra un'anomalia, dato che ci si aspetta che le membrane trattengano sempre più polvere ed inquinanti man mano che si procede con il campionamento, ma ciò si potrebbe spiegare pensando alla struttura delle membrane; i corpi diffusivi, infatti, sono porosi e il vento forte del ciclone potrebbe aver trascinato con sé delle particelle di polvere o inquinanti intrappolati nei pori, portando ad una leggera pulizia delle membrane; l'effetto sui corpi diffusivi bianchi e blu è più evidente rispetto ai campionatori gialli perché quest'ultimi hanno uno spessore maggiore e perciò sono più robusti. Con un'analisi FT-IR si potrà verificare se si ha una quantità di contaminanti tale da essere rilevata, mentre confrontando le quantità di inquinanti adsorbite dalle cartucce si potrà verificare se è presente l'effetto di sporco ipotizzato, che porterebbe ad avere un minor adsorbimento sulle cartucce inserite su campionatori usati rispetto a quelle presenti nelle membrane nuove.

Per quanto riguarda le altre analisi, anche in questo caso si è proceduto con il prelevamento di un campionatore per tipo al fine di preparare dei pezzi di dimensioni e spessore adeguati. In Figura 4.11 vengono riportati gli spettri FT-IR ottenuti sui campioni sottoposti a tre cicli di campionamento.



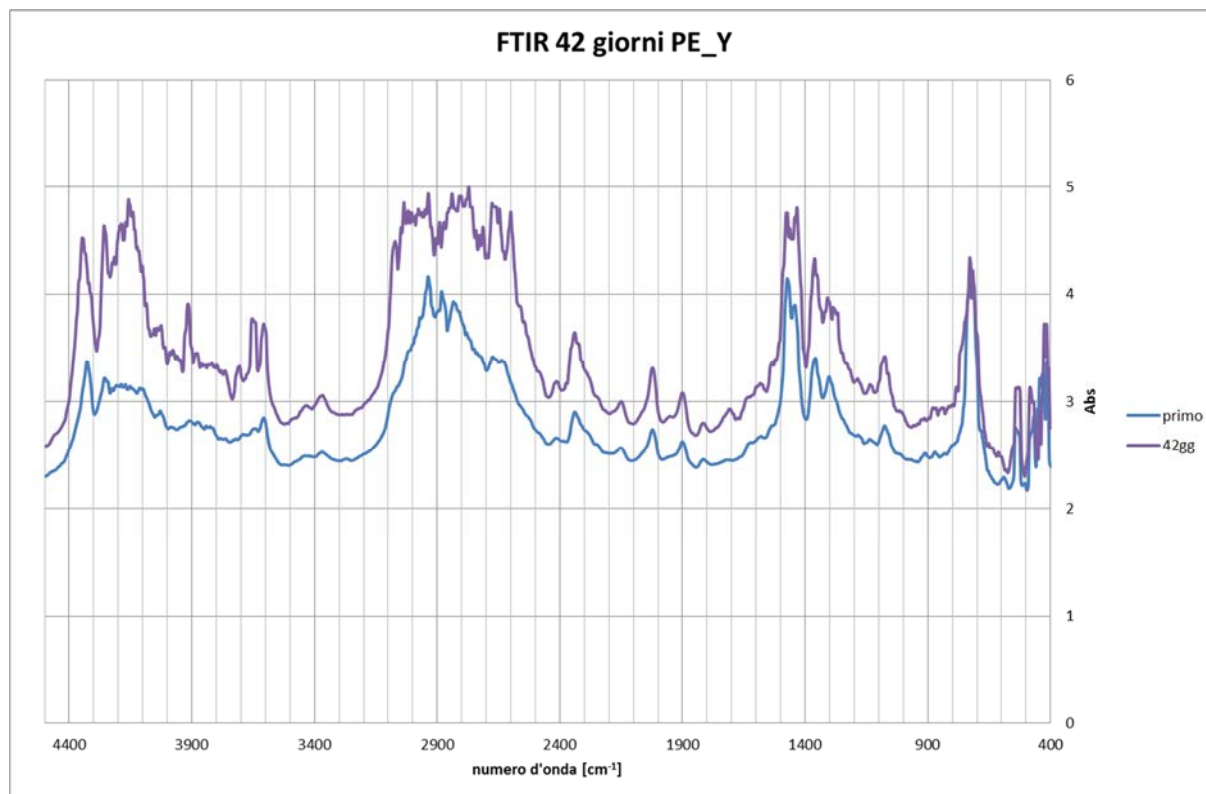
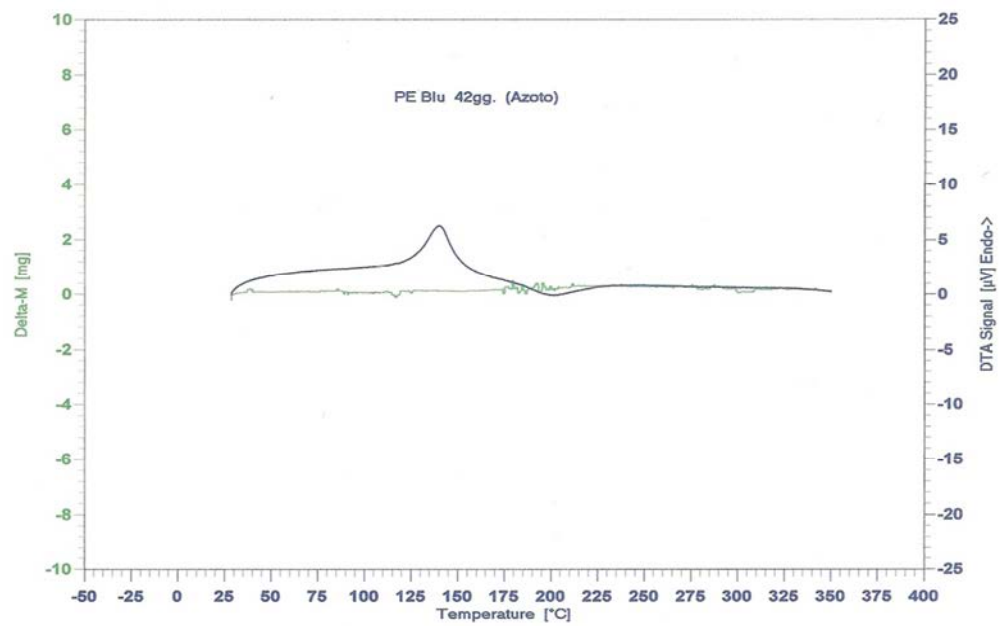
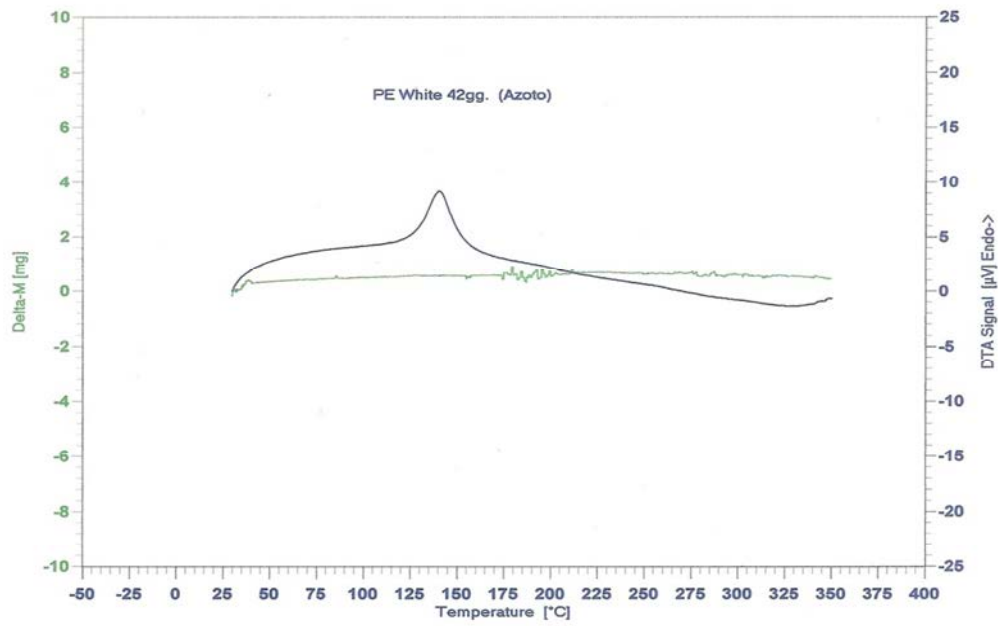


Figura 4.11 - Spettri FT-IR ottenuti dopo 42 giorni confrontati con quelli ottenuti prima di iniziare il campionamento.

Per quanto riguarda gli spettri delle membrane bianca e blu, non sono molti i picchi che si differenziano dagli spettri ottenuti prima dell'inizio del campionamento, probabilmente ciò è dovuto a quella specie di pulizia avuta a seguito del ciclone. In ogni caso, oltre a picchi corrispondenti al legame O-H attorno ai 3500-3000 cm⁻¹, dovuto molto probabilmente a dell'umidità residua presente, si possono individuare dei picchi attorno ai 1710 cm⁻¹, caratteristici delle aldeidi presenti nei gas di scarico, oltre che dei picchi caratteristici di sistemi aromatici attorno a 1585, e 811 cm⁻¹, a dimostrazione del fatto che si ha comunque una leggera contaminazione delle membrane. Anche per le membrane gialle si trovano dei picchi nelle stesse zone dello spettro, con l'aggiunta di qualche picco attorno a 834 e 780 cm⁻¹ sempre riconducibili a sistemi aromatici. Al termine di questo ciclo di campionamento, una membrana per tipo è stata preparata per effettuare delle analisi DTA che vengono riportate in Figura 4.12.



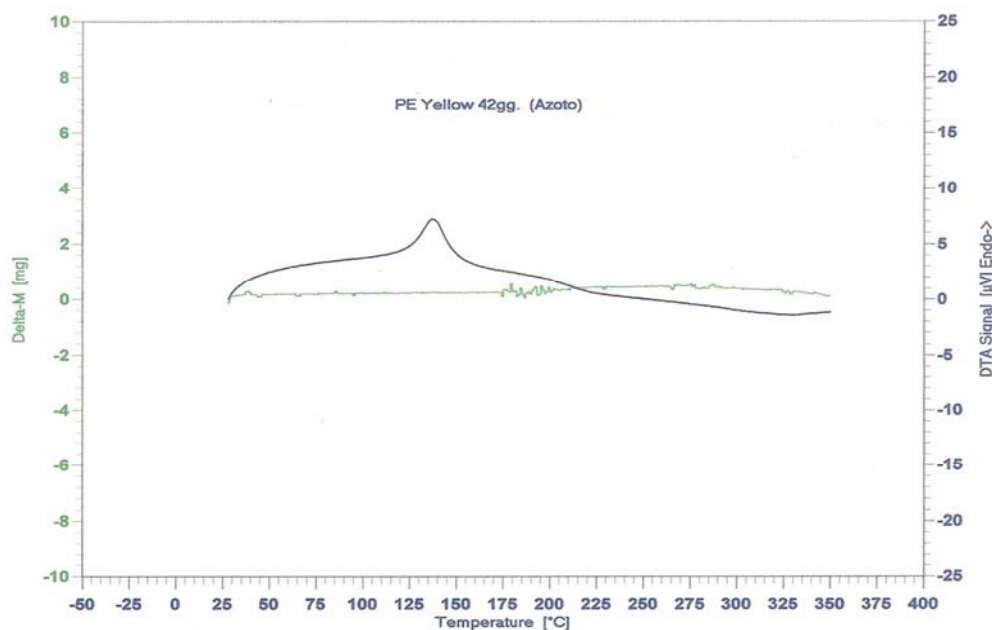


Figura 4.12 - Analisi DTA ottenuti su campioni sottoposti a 42 giorni di campionamento (W=Bianco, B=Blu, W=Giallo).

Anche in questo caso l'andamento delle curve non cambia, il materiale non ha subito modificazioni che lo portano ad avere un differente comportamento a seguito di una variazione di temperatura.

Passando ad analizzare le quantità di inquinanti raccolte dalle cartucce adsorbenti, si riportano in Tabella 4.9 le differenze tra quanto è stato adsorbito dalle cartucce inserite nei dispositivi usati e quelle nei campionatori nuovi.

Tabella 4.9 - Differenze riscontrate tra la quantità di sostanza captata da cartucce inserite in campionatori usati (Old) e nuovi (New) dopo 42 giorni di esposizione in ambiente esterno.

Tipo membrana	Sostanza adsorbita	Old-New
Bianco (W)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.006
	Toluene [μg]	0.180
	Etil-benzene [μg]	0.002
	m + p-xilene [μg]	0.015
	o-xilene [μg]	0.001
Giallo (Y)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-0.032
	Toluene [μg]	0.072
	Etil-benzene [μg]	-0.023
	m + p-xilene [μg]	-0.053
Blu (B)	o-xilene [μg]	-0.015
	Ammoniaca [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.3

A prima vista i risultati sembrerebbero coerenti con quanto è stato ottenuto al termine del ciclo precedente, ma per verificarlo è necessario applicare un test statistico. Perciò, così come è stato fatto per i dati ottenuti dopo il secondo ciclo di campionamento, viene applicato il test *t di Student* [Appendice] al fine di verificare se vi sia una differenza significativa tra le medie delle quantità di adsorbito sulle cartucce dei campionatori nuovi e quelle dei campionatori usati. In tutti i casi la differenza tra le medie non è significativa per $p < 0.01$, mentre se si considera un livello di significatività del 95% si trova che per i campionatori gialli la differenza tra le medie per l'etil-benzene è significativa per $p < 0.05$ perciò c'è una probabilità inferiore al 5% (ma non all'1%) che la differenza sia dovuta al caso, quindi potrebbero esserci effettivamente delle differenze di captazione tra membrane nuove e usate; per tutte le altre misurazioni, le differenze tra le quantità captate non sono significative per $p < 0.05$, dunque sono facilmente dovute al caso.

Questo risultato è importante se si considera l'ipotesi iniziale secondo cui le membrane dopo un certo numero di cicli non permettono più una buona diffusione delle molecole attraverso di esse; a questo punto del campionamento, si iniziano a notare gli effetti di sporcamento delle membrane, ma ancora non si può affermare che sia necessaria una loro sostituzione dopo 42 giorni perché solo una differenza è statisticamente significativa, e solo su un tipo di membrana, le altre non lo sono; perciò è necessario procedere con il campionamento per verificare l'andamento delle misurazioni.

4.2.5. Quarto ciclo 56 giorni

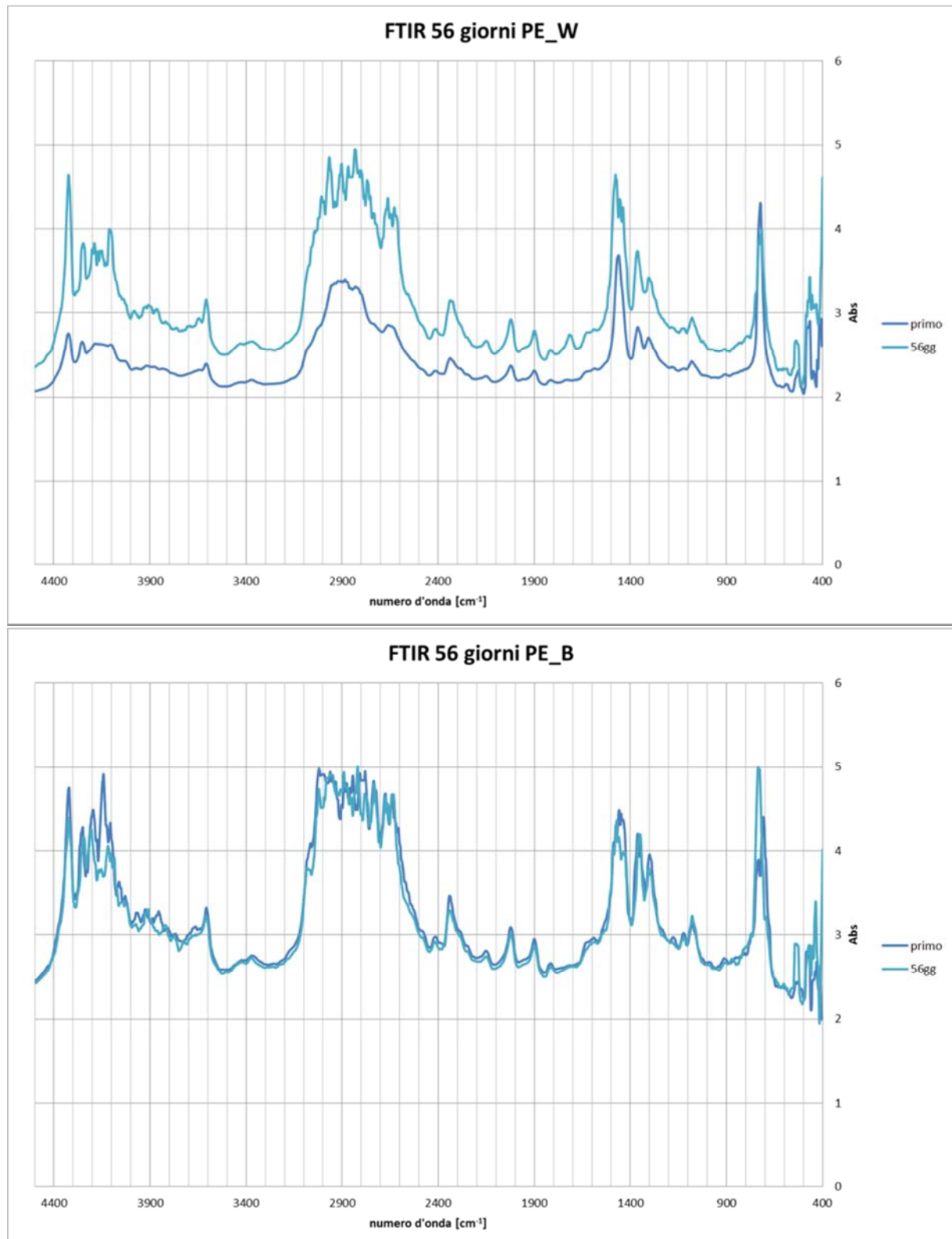
Al termine del quarto e ultimo ciclo di campionamento, tutti i campionatori sono stati ritirati e quelli numerati sono stati pesati per monitorare il peso dei corpi diffusivi; in Tabella 4.10 vengono riportati i pesi misurati confrontati sia con i valori iniziali sia con quelli riferiti al ciclo precedente.

Tabella 4.10 - Monitoraggio variazione in peso al termine del quarto ciclo di campionamento.

Tipo membrana	Peso iniziale medio [g]	Variazione rispetto al ciclo precedente	Variazione rispetto a inizio campionamento
Bianco (W)	3.7066	0.0010	0.0019
Giallo (Y)	6.3867	0.0005	0.0019
Blu (B)	3.7495	0.0004	0.0012

Si può notare che un piccolo aumento di peso c'è sempre, come per i cicli precedenti; andando a misurare le quantità di sostanze captate dalle cartucce adsorbenti si potrà dire se questo incide in modo significativo o meno sulla diffusione attraverso le membrane porose.

Su una membrana per tipo sono state eseguite un'analisi FT-IR e una DTA, per vedere se dopo 56 giorni di esposizione si notano dei cambiamenti rispetto all'inizio e ai cicli precedenti; in Figura 4.13 si riportano gli spettri FT-IR corrispondenti alle membrane usate per 56 giorni confrontati con quelli di campioni non esposti ad alcuna atmosfera di campionamento.



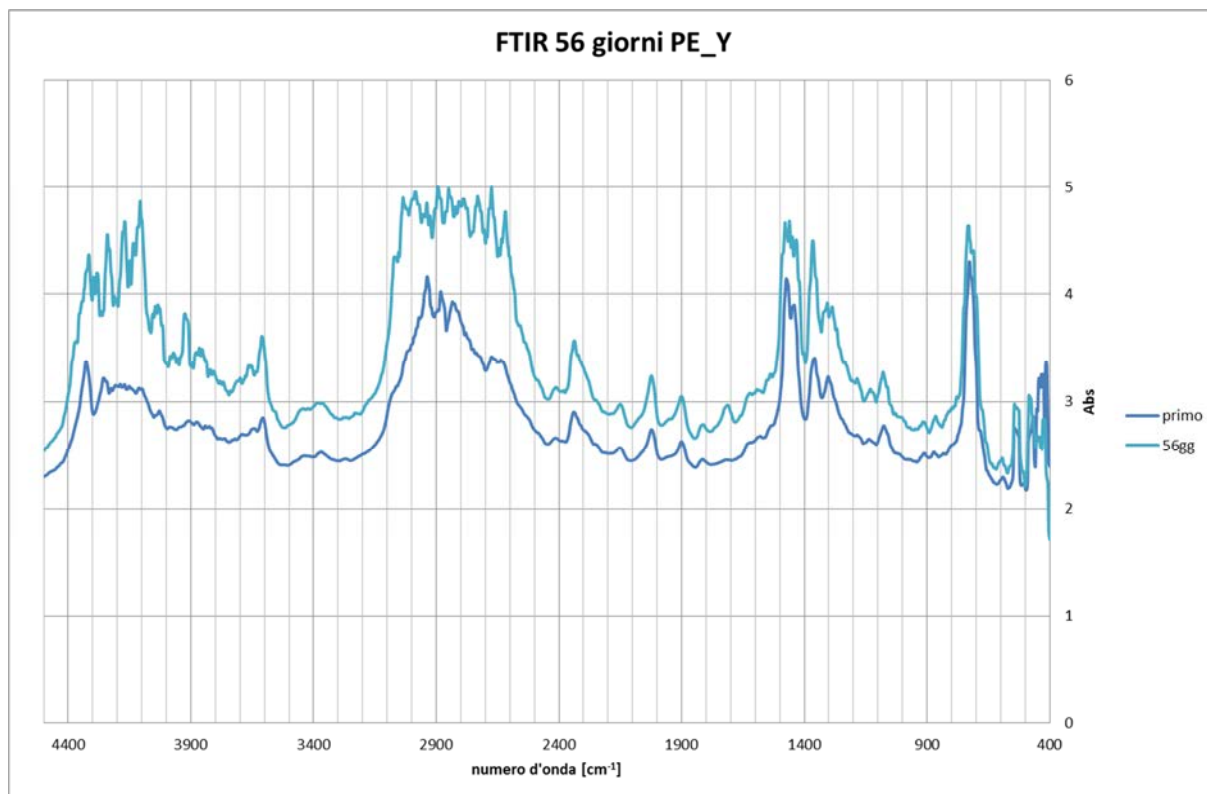
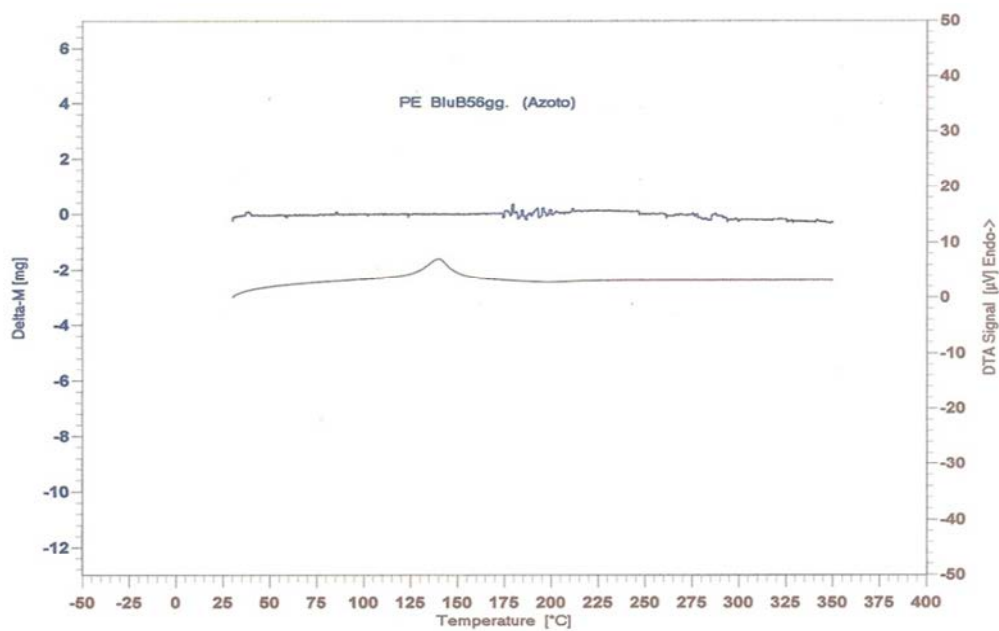
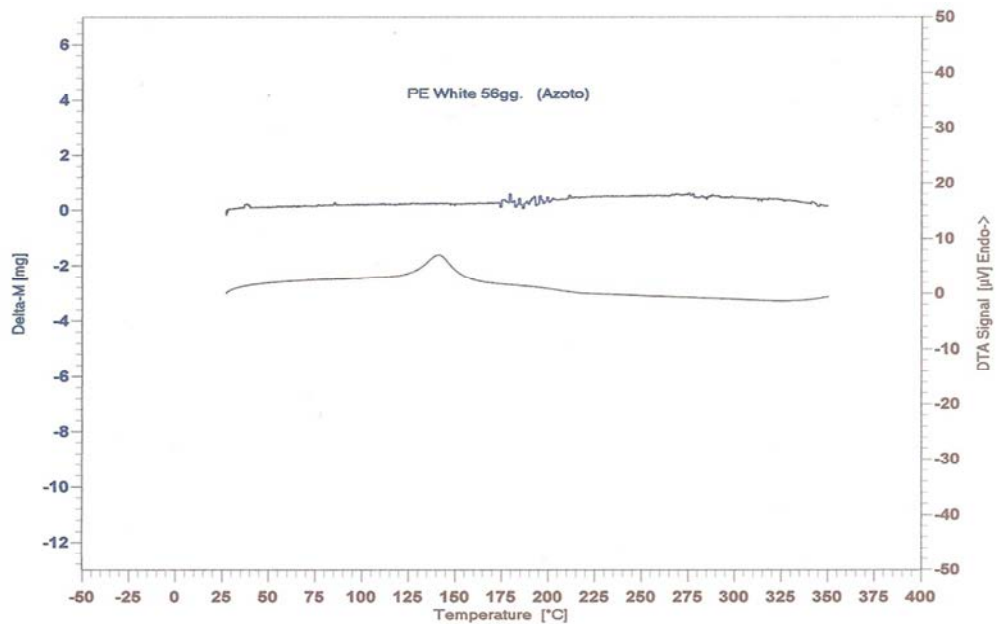


Figura 4.13 - Spettri FT-IR ottenuti dopo 56 giorni confrontati con quelli ottenuti prima di iniziare il campionamento.

Come si può notare, gli spettri non differiscono molto da quelli ottenuti al termine dei cicli di campionamento precedenti. Se si vanno ad analizzare i picchi presenti negli spettri dei campioni sottoposti a 56 giorni di campionamento, si possono notare i picchi caratteristici dei composti aromatici captati dalle cartucce adsorbenti (benzene, toluene e xilene) attorno a 800-700 cm^{-1} ; inoltre, nella zona 3200-3500 cm^{-1} i picchi potrebbero essere dovuti al legame O-H dovuto ad una certa quantità di umidità presente nell'atmosfera; nella zona 2600-2500 cm^{-1} si trovano dei picchi caratteristici del gruppo solfidrico S-H appartenente alla classe dei mercaptani, che sono dei composti organici che vengono aggiunti al metano per dare odore; mentre attorno a 1700 cm^{-1} è possibile individuare picchi caratteristici di un'aldeide, presente nei gas di scarico. Si può affermare quindi che anche dopo 56 giorni si nota una certa contaminazione delle membrane, analoga a quella già riscontrata nei cicli precedenti.

Procedendo con un'analisi DTA, si ottengono grafici uguali a quelli acquisiti al termine dei precedenti cicli di campionamento, a dimostrazione del fatto che non vi sono variazioni comportamentali né da parte di contaminanti presenti all'interno delle membrane né da parte del materiale stesso; in Figura 4.14 vengono riportati i grafici riferiti ai campioni sottoposti a 56 giorni di campionamento.



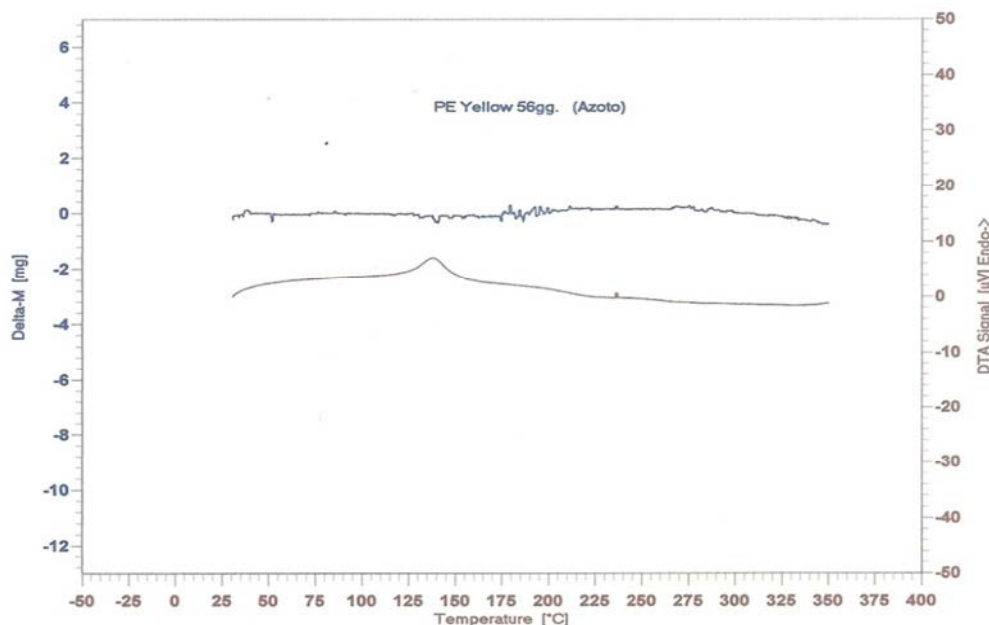


Figura 4.14 - Analisi DTA per membrane sottoposte a 56 giorni di campionamento (W=Bianco, B=Blu, Y=Giallo).

Come ultima analisi, sono state monitorate le quantità di inquinanti adsorbite dalle cartucce inserite all'interno dei campionatori; in Tabella 4.11 si riportano le differenze riscontrate tra quanto è stato raccolto dai campionatori usati e nuovi.

Tabella 4.11 - Differenze riscontrate tra la quantità di sostanza captata da cartucce inserite in campionatori usati (Old) e nuovi (New) dopo 56 giorni di esposizione in ambiente esterno.

Tipo membrana	Sostanza adsorbita	Old-New
Bianco (W)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.004
	Toluene [μg]	0.042
	Etil-benzene [μg]	0.002
	m + p-xilene [μg]	0.020
	o-xilene [μg]	0.009
Giallo (Y)	Benzene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-0.025
	Toluene [μg]	-0.059
	Etil-benzene [μg]	-0.024
	m + p-xilene [μg]	-0.041
	o-xilene [μg]	-0.012
Blu (B)	Ammoniaca [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-0.2

Per verificare se vi siano differenze significative tra ciò che è stato captato dalle cartucce presenti nei campionatori nuovi e quelle inserite in membrane usate, si applica il test *t di*

Student [Appendice]. Nel caso delle cartucce utilizzate all'interno dei campionatori bianchi e blu le differenze tra le medie non sono significative né per $p < 0.05$ né per $p < 0.01$ perciò si può ritenere che la diffusione all'interno delle membrane non è ancora influenzata dagli inquinanti che hanno contaminato le membrane. Per quanto riguarda le cartucce utilizzate nei campionatori gialli, invece, si notano delle differenze nella quantità di benzene ed etilbenzene captate; in particolare, la differenza tra le medie risulta essere significativa per $p < 0.05$ in entrambi i casi e addirittura anche per $p < 0.01$ nel caso del benzene; per gli altri composti invece non si hanno differenze statisticamente significative. Questi risultati portano a confermare l'andamento che si era iniziato a notare al termine del ciclo precedente, cioè che le membrane gialle risentono degli effetti della contaminazione e dello sporco dovuto a polvere man mano che si prosegue con i cicli di campionamento, anche se ancora non si è in grado di affermare che le membrane devono essere sostituite visto che le differenze non sono significative per tutti i composti; probabilmente, se si fosse proseguito con ulteriori cicli, questo effetto sarebbe stato più evidente.

L'effetto di sporco ipotizzato all'inizio della campagna sperimentale sembra essere presente solo nei campionatori di tipo giallo, in quanto solo nelle cartucce inserite all'interno di queste membrane si è riscontrata una leggera differenza nella quantità di inquinanti captati; purtroppo l'ipotesi non può essere confermata con certezza in quanto le differenze risultano significative solo per un paio di composti, tuttavia se si effettuassero dei cicli di campionamento più lunghi si potrebbe verificare se effettivamente le membrane usate tendono a far diffondere meno particelle man mano che si prosegue con l'esposizione.

Se si analizzano nei dettagli i risultati delle quantità di inquinanti adsorbite nell'arco dell'intera campagna sperimentale, si nota che alcune cartucce inserite in campionatori usati sembrano raccogliere più inquinanti rispetto a quelle inserite all'interno di membrane nuove; questo risultato potrebbe sembrare un controsenso, perché nell'ipotesi di sporco si dovrebbe ottenere un risultato opposto. Questo effetto può essere spiegato ipotizzando che le membrane abbiano una sorta di inerzia iniziale in cui gli inquinanti restano all'interno della membrana, intrappolati tra i pori, quindi alla cartuccia adsorbente giungono meno molecole di quante effettivamente passano attraverso il corpo diffusivo; dopodiché, se la concentrazione esterna di inquinanti resta costante, non ci dovrebbero essere variazioni nelle misurazioni. L'effetto dell'inerzia iniziale riguarda soprattutto le membrane nuove utilizzate ad ogni ciclo, perciò non deve stupire più di tanto se alcune quantità sono leggermente inferiori rispetto a quelle captate dalle cartucce inserite in campionatori usati e se si trovano delle differenze positive nei confronti tra le quantità medie captate con cartucce usate e nuove.

L'effetto dello sporco, sui campionatori usati ha un effetto opposto sui valori delle differenze di quantità captate, in quanto dovrebbe portare ad avere meno molecole che attraversano le membrane usate rispetto a quante attraversano quelle nuove.

Alla luce dei risultati ottenuti dalle analisi delle cartucce adsorbenti, non essendoci differenze statisticamente significative tra le quantità captate, si può affermare che le membrane bianche e blu possono essere utilizzate per almeno quattro cicli di campionamento senza variazioni significative delle prestazioni. Per quanto riguarda i corpi diffusivi gialli, invece, sembrerebbe che l'effetto di sporcamento abbia la meglio a partire dal terzo ciclo di campionamento, anche se comunque bisognerebbe effettuare ulteriori cicli di esposizione dato che quest'andamento non riguarda tutte le sostanze prese in considerazione. Si può comunque affermare che queste membrane possono essere utilizzate per almeno tre cicli di campionamento senza variazioni significative della portata di campionamento.

Infine, il fatto che differenze significative si notino sulle membrane gialle prima che sugli altri tipi è semplicemente dovuto al fatto che questo tipo di corpo diffusivo, per com'è composto, presenta un percorso diffusivo maggiore che offre, quindi, una maggiore resistenza alla diffusione.

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi era duplice: da una parte si voleva trovare un metodo diretto di verifica della porosità, dall'altra si voleva verificare per quanti cicli di campionamento si possono usare le stesse membrane prima di doverle sostituire per garantire una portata di campionamento costante nel tempo.

Per quanto riguarda il primo obiettivo, su un corpo diffusivo per tipo è stata effettuata una caratterizzazione preliminare, che ha portato ad una maggiore conoscenza per quanto riguarda la struttura delle membrane porose; tuttavia, i risultati ottenuti, soprattutto quelli dell'analisi BET che sono al limite dell'errore strumentale, non hanno permesso di trovare un metodo diretto di verifica della porosità, perciò si può affermare che il metodo di misura di tipo indiretto usato in Fondazione Maugeri è molto ragionevole e adatto.

L'analisi di contaminazione effettuata in laboratorio ha evidenziato, mediante analisi dello spettro FT-IR, una leggera contaminazione solo per la membrana blu.

La campagna sperimentale effettuata per studiare gli effetti dell'esposizione sulle prestazioni dei campionatori diffusivi non è riuscita a definire un numero massimo di cicli di campionamento oltre il quale è necessaria la sostituzione o almeno il lavaggio dei corpi diffusivi. Tuttavia, si può stabilire che i corpi diffusivi possono sicuramente essere utilizzati per almeno tre, nel caso di campionatori gialli, o quattro cicli, nel caso di membrane bianche e blu, senza variazioni significative delle prestazioni, in termini di portata di campionamento.

Analizzando i corpi diffusivi al termine di ogni ciclo di campionamento si è riscontrata una sorta d'inerzia iniziale in cui le membrane trattengono una certa quantità di molecole, ma non sufficiente da essere verificata con un'analisi FT-IR; successivamente, la quantità di molecole intrappolate all'interno delle membrane porose è tale da essere rilevata analizzando gli spettri FT-IR e ciò porta a confermare la contaminazione dei corpi diffusivi che si poteva ipotizzare considerando i leggeri aumenti in peso degli stessi. Questa contaminazione, tuttavia, non comporta variazioni per quanto riguarda il comportamento durante un'analisi termica DTA.

L'inerzia iniziale porterebbe ad avere un minor passaggio di molecole attraverso le membrane e, di conseguenza, a quantità inferiori di inquinanti captati dalla cartuccia adsorbente; questo effetto è da tenere in considerazione quando si confrontano cartucce inserite in campionatori nuovi e usati, poiché riguarda principalmente le membrane nuove. D'altra parte, membrane contaminate permettono una minore diffusione delle molecole a causa della presenza di pori ostruiti e anche questo porta ad avere una quantità minore di inquinanti captati dalla cartuccia adsorbente; questo effetto, chiamato sporcamento, riguarda soprattutto i campionatori utilizzati per l'intera campagna sperimentale. Analizzando e confrontando le quantità di inquinanti captate dalle cartucce adsorbenti contenute nei campionatori usati e nuovi si può

affermare che per le membrane bianche e blu non si hanno differenze statisticamente significative per quel che riguarda il campionamento effettuato in questa campagna sperimentale; perciò queste membrane possono essere utilizzate almeno per quattro cicli senza avere variazioni di portata di campionamento. Per i campionatori gialli, invece, a partire dal terzo ciclo si sono iniziate a notare delle leggere differenze per qualche composto, perciò si può affermare che questo tipo di membrane può essere utilizzato per almeno tre cicli di campionamento senza che le polveri trattenute nei pori modifichino la portata di campionamento.

Per poter verificare con certezza l'andamento dovuto allo sporramento sarebbe necessario effettuare cicli di campionamento più lunghi; in questo modo si potrebbe verificare anche come si comportano i campionatori bianchi e blu dopo un maggior numero di cicli e se si ha un effetto dovuto allo sporramento anche per questi tipi di membrane.

Appendice

Il test *t di Student*

Tutti i test statistici di significatività assumono inizialmente la cosiddetta ipotesi zero (o ipotesi nulla, H_0), che prevede sempre che non esista alcuna differenza tra i campioni riguardo al parametro considerato. Si tratta di un'ipotesi di "non-effetto" che solitamente viene formulata con il proposito di respingerla; dopo aver rifiutato H_0 si supporta l'ipotesi alternativa H_1 , che è l'espressione operativa dell'ipotesi di ricerca da cui si parte.

Quando l'ipotesi nulla viene accettata allora significa che eventuali differenze riscontrate tra i campioni analizzati sono dovute, con una certa probabilità, semplicemente al caso; quando invece viene respinta significa che è accettata H_1 e che l'ipotesi di ricerca è veritiera. La probabilità di rifiutare erroneamente H_0 è definita livello di significatività α (valori comunemente accettati sono 0.05 e 0.01); se il valore di probabilità p fornito da un test statistico evidenzia una probabilità in H_0 uguale o minore di α allora si respinge l'ipotesi nulla in favore di H_1 [9].

Il test *t di Student* è un test statistico utilizzato quando si vogliono confrontare le medie di due campioni di piccole dimensioni. Data l'ipotesi H_0 , secondo cui la differenza tra le due medie è dovuta al caso, si vuole verificare se questa ipotesi può essere accettata o deve essere rifiutata e con quale livello di significatività.

La formula per il calcolo del valore t è

$$t = \frac{m_a - m_b}{S} \sqrt{\frac{n_a n_b}{n_a + n_b}} \quad (\text{A.1})$$

dove $m_a - m_b$ è la differenza tra le due medie, S è la deviazione standard media e n_a e n_b sono le numerosità dei campioni.

Una volta trovato il valore di t , lo si deve confrontare con quelli tabulati nelle tabelle dei valori di t che si trovano in tutti i libri di statistica. Dal confronto fra il valore ottenuto e quello tabulato si potrà stabilire se la differenza è dovuta al caso oppure no.

Si può eseguire il *test t di Student* anche al computer, utilizzando appositi software inclusi in pacchetti statistici oppure reperibili in rete [10].

Riferimenti bibliografici

- [1] *Principi di funzionamento*, <<http://www.radiello.com>>, 20 aprile 2014
- [2] Pozzoli, L., Cottica, D., “An overview of the effects of temperature, pressure, humidity, storage and face velocity” in *An alternative approach to workplace air monitoring*, London, Berlin, A., Brown, R.H., Saunders, K.J., 1987, pp. 119-130
- [3] Manuale di utilizzo del *radiello*[®]
- [4] Montanari, R, *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali dal laboratorio alla produzione*, Italia, Associazione Italiana di Metallurgia, 2005
- [5] Brundle, C.R., Evans, C.A., Wilson, S., *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, United States of America, Gulf Professional Publishing, 1992
- [6] *online Programme Spektroskopie*, <<http://www.spec-online.de/>>, 2 settembre 2014
- [7] *Material Types: Analytical Lab: Asbestos Testing Labs: Soil Testing Labs: XRay Diffraction*, < <http://www.xraydiffrac.com/materialtypes.html>>, 30 settembre 2014
- [8] *AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS*, <http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>, 2 settembre 2014
- [9] Siegel, S., Castellan, N.J., *Statistica non parametrica*, edizione italiana a cura di Ettore Caracciolo, 2^aed., McGraw-Hill, 1996
- [10] Ezio Bottarelli, *Confrontare due medie: il test t*, <http://www.quadernodiepidemiologia.it/epi/assoc/t_stu.htm>, 20 novembre 2014