

Fisica applicata

Laurea in Scienza e Tecnologia dei Materiali

Inquinamento atmosferico, cambiamenti climatici
e fisica nucleare

La caratterizzazione dei beni culturali

<http://www.ge.infn.it/~prati>

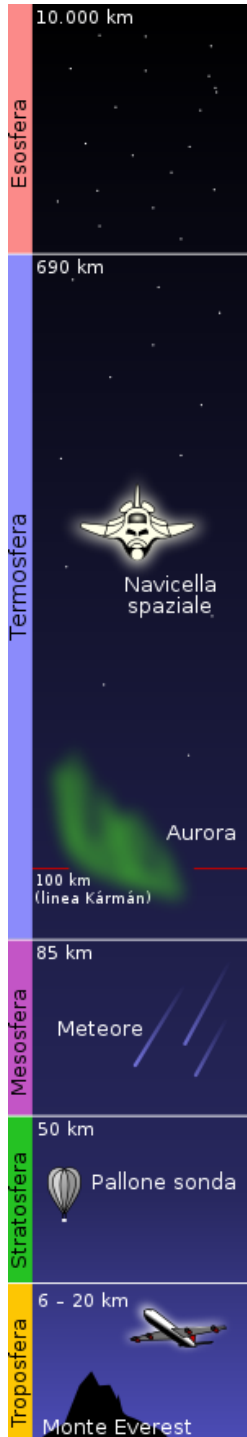
Parleremo di questo...

London, Dec 1952
4700 Deaths

“... long term exposure to current ambient PM levels might cause a marked reduction in live time expectancy, specially due to cardio-vascular and pulmonary causes”

WHO, 2003

L'atmosfera terrestre



L'atmosfera è una miscela di gas:

N_2 : 78.08%, O_2 : 20.95%,
Ar: 0.934%, CO_2 : 0.033%,...

La sua composizione, grazie al ciclo dell'ossigeno è rimasta sostanzialmente costante fino all'inizio dell'era industriale.

Voi siete qui...



Il ciclo dell'ossigeno

L'Ossigeno viene continuamente "consumato" nei processi di combustione (tra cui la respirazione):



Ma il processo della fotosintesi clorofilliana e la dissociazione del vapor d'acqua da parte dei raggi ultravioletti, lo libera nuovamente in atmosfera:



L'immissione massiccia di CO_2 in atmosfera (e processi quali la deforestazione) stanno però modificando il rapporto "naturale" tra CO_2 e O_2 in atmosfera. E' un fenomeno recente (150-200 anni) e dagli esiti non completamente compresi.

CO₂ e CH₄ in atmosfera

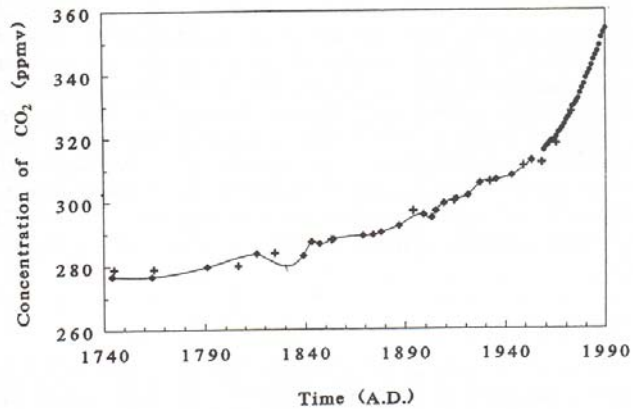


FIGURE 3.3. Concentration of CO₂ over the last 250 years: ×, Neftel et al. (1985); ◆, Fredli et al. (1986); ●, current. (Data from Friedli et al., 1986.)

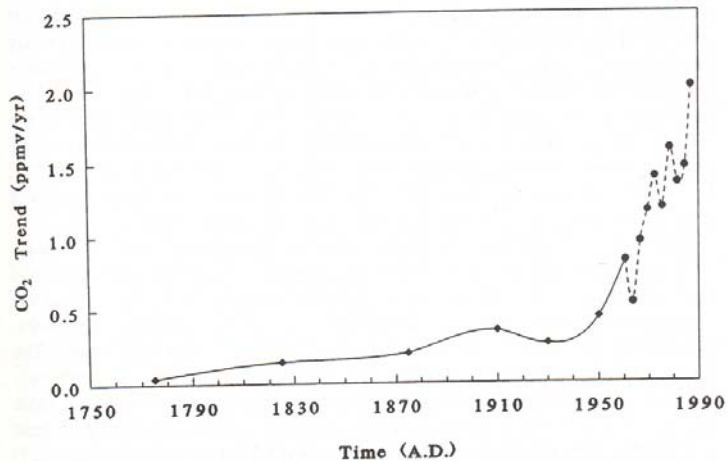
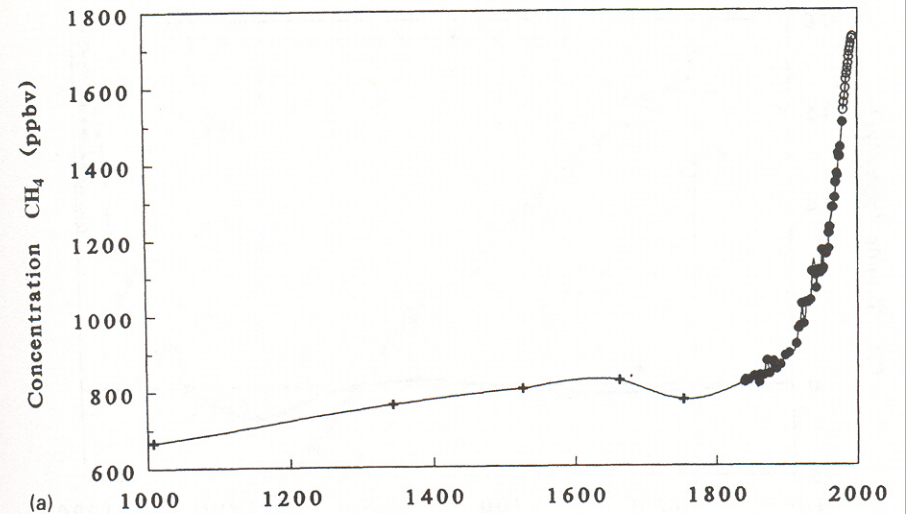
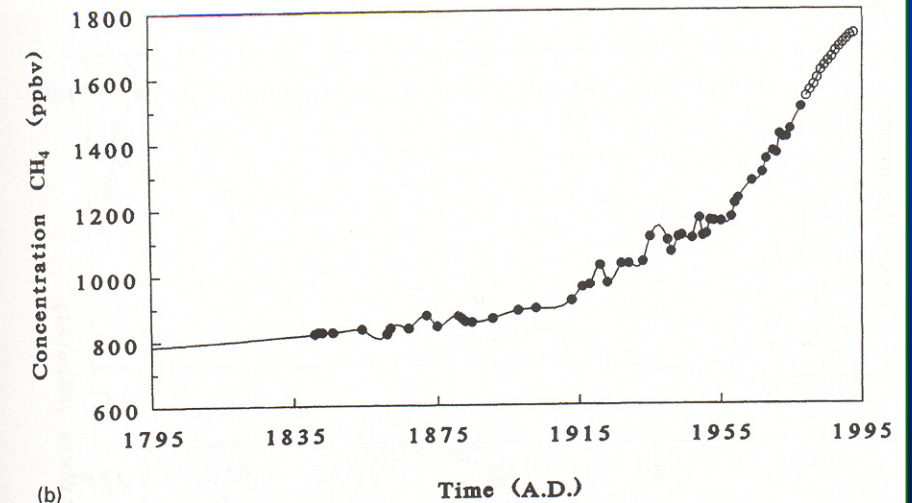


FIGURE 3.4. Trends of CO₂ during the last two centuries (using the data shown in Figure 3.3). The trends were calculated, using linear regression, over 50-year (non-overlapping) periods between 1750 and 1900, over 10 year periods between 1900 and 1960, and over 3 year periods between 1959 and 1988. The calculated trends are placed at the middle of the span of the data in each calculation. These time scales are determined by the amounts of data available.



(a)

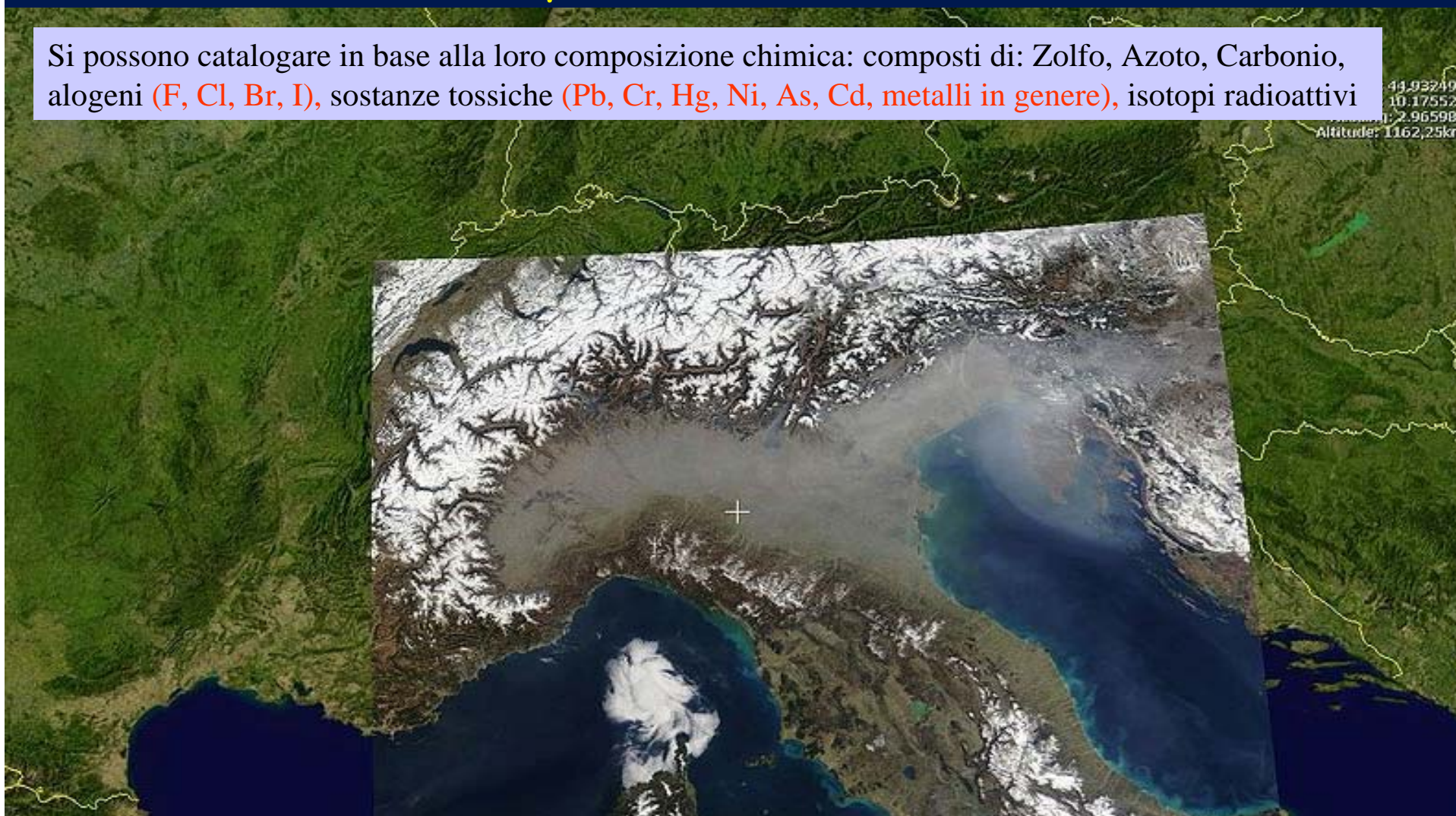


(b)

FIGURE 3.5. Concentrations of methane (a) over the last 1000 years and (b) over the last 200 years. Data of Ethridge et al. (1992) (●) and Rasmussen and Khalil (1984) (+) are from ice core samples. Data of Khalil and Rasmussen (○) are global averages from weekly flask samples collected at various latitudes.

Inquinanti atmosferici

Si possono catalogare in base alla loro composizione chimica: composti di: Zolfo, Azoto, Carbonio, alogeni (F, Cl, Br, I), sostanze tossiche (Pb, Cr, Hg, Ni, As, Cd, metalli in genere), isotopi radioattivi



Queste sostanze possono essere presenti sotto forma di **gas** o di **particolato (o aerosol)**. Si distingue anche tra inquinanti **primari** (emessi direttamente da particolari sorgenti: SO_x, NO_x, CO_x) e **secondari** che si formano in atmosfera tramite reazioni chimiche con i suoi componenti naturali (O₃, piogge acide: HS, etc)

ENVIRONMENTAL STANDARDS FOR AIR QUALITY: EC



Directive 2008/50/CE

293 °K , 101,3 kPa

except PM and metals, Evriron. Cond.

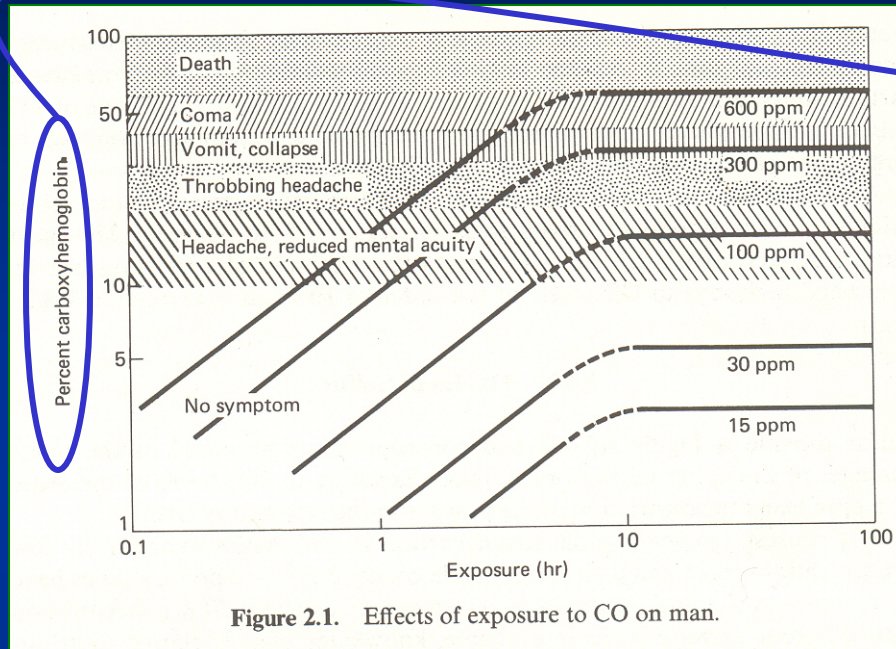
Hourly	350 µg/m ³ SO ₂	24 times per year
Daily	125 µg/m ³ SO ₂	3 times per year
Annual prot. ecos.	20 µg/m ³ SO ₂	not exceeding annual and mean 1 Oct-31 Mar
Hourly	200 µg/m ³ NO ₂	18 times per year
Annual	40 µg/m ³ NO ₂	not exceeding
Annual prot. vegetation	30 µg/m ³ NO _x	(reported as NO ₂) not exceeding
Annual	30 (5) µg/m ³ Benzene	not exceeding
Mean 8-h max. in a day	10 mg/m ³ CO	not exceeding
Annual	500 ng/m ³ Pb	not exceeding
Annual	40 µg/m ³ PM ₁₀	not exceeding
Daily	50 µg/m ³ PM ₁₀	n<35 per year
Annual	(25 y 20 (18) µg/m ³ PM _{2,5})	not exceeding
2010-2020	(reducing 20% PM _{2,5} triennial for mean of urban background)	

2004/107/CE

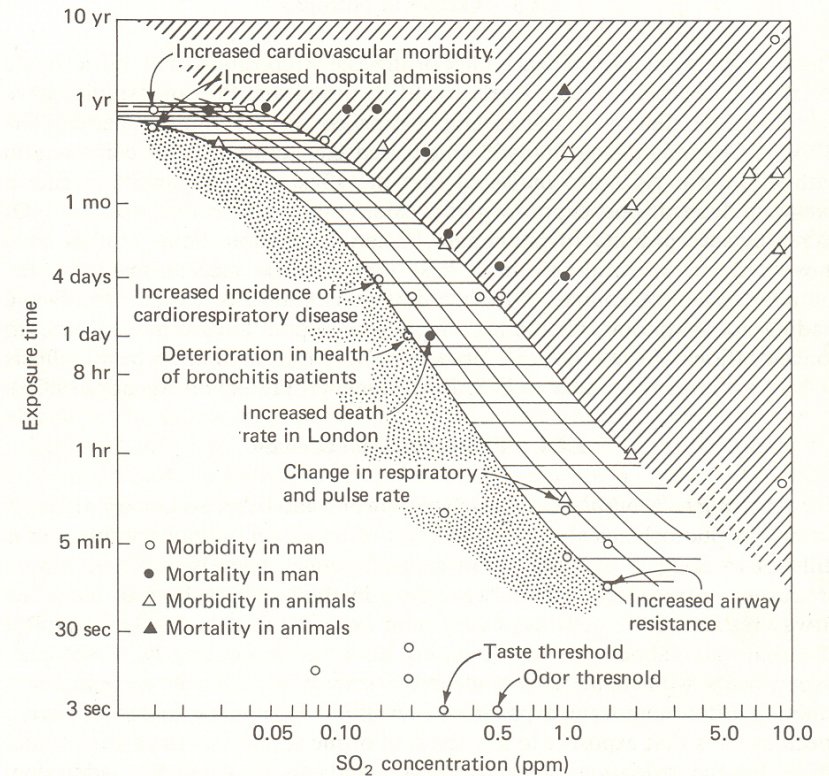
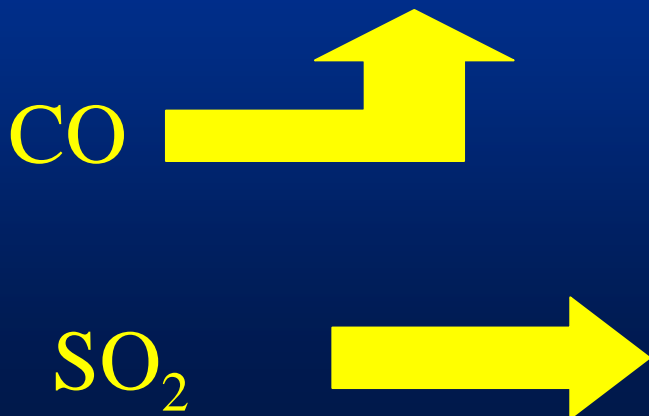
Annual	6 ng/m ³ As	not exceeding
Annual	20 ng/m ³ Ni	not exceeding
Annual	5 ng/m ³ Cd	not exceeding
Annual	1 ng/m ³ Benzo[α]pirene	not exceeding

Critical parameters (exceedances)

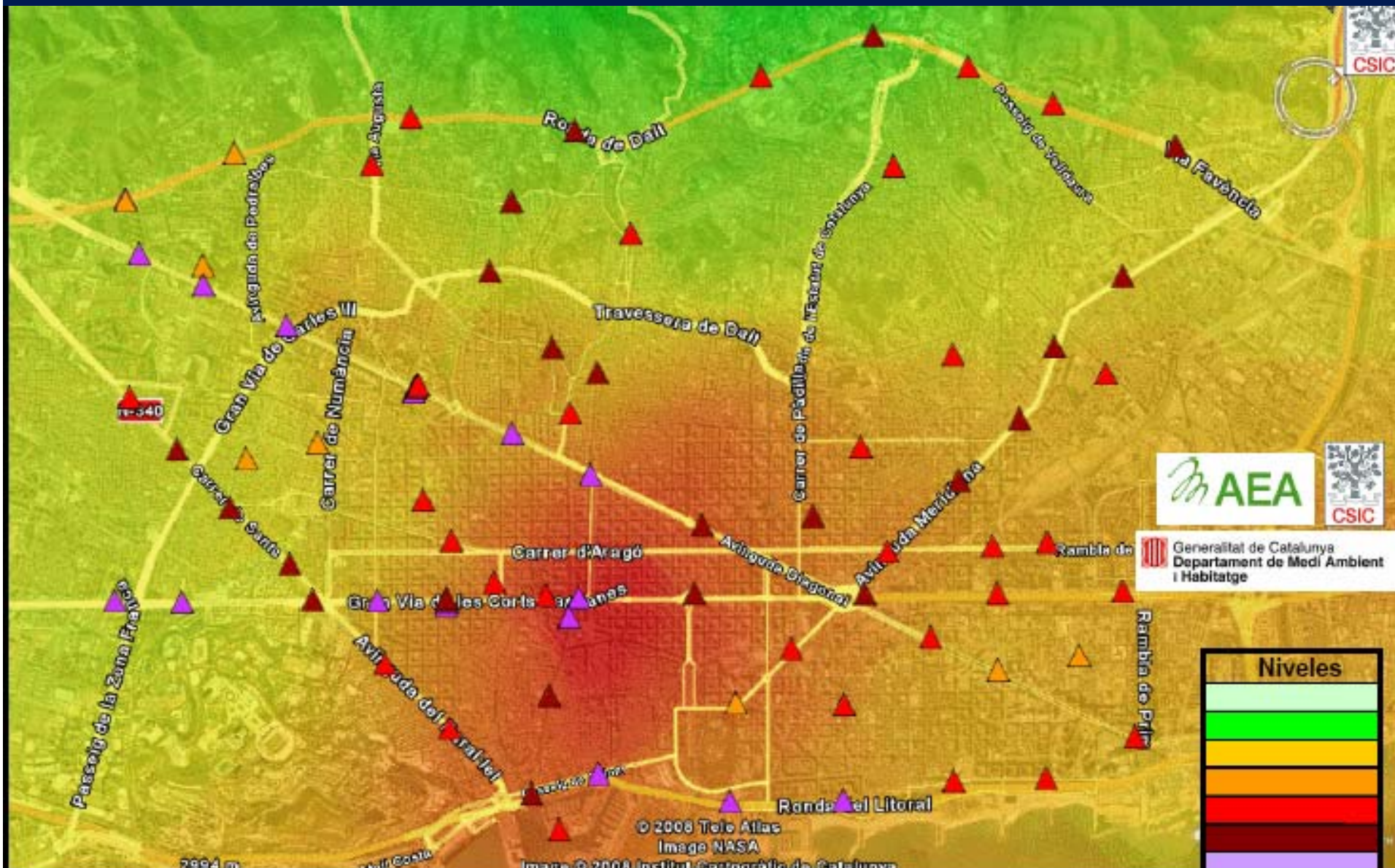
Effetti degli inquinanti gassosi sulla salute



Si forma nel sangue per interazione tra CO ed emoglobina



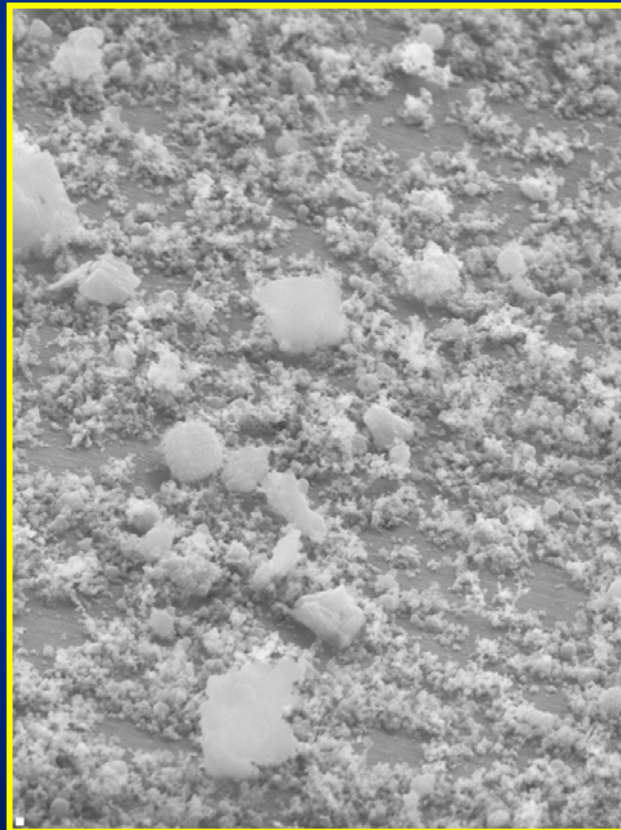
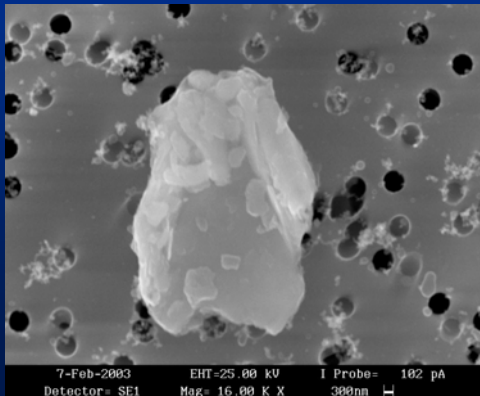
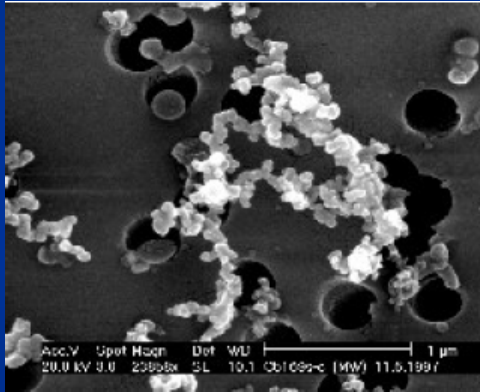
Da dove arriva l'NO₂ ? Il caso di Barcellona...



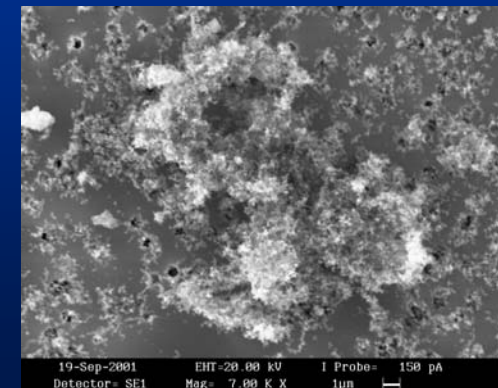
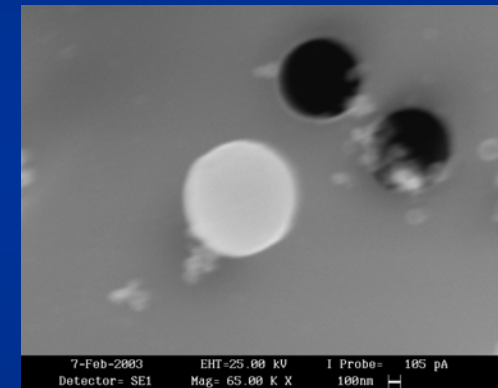
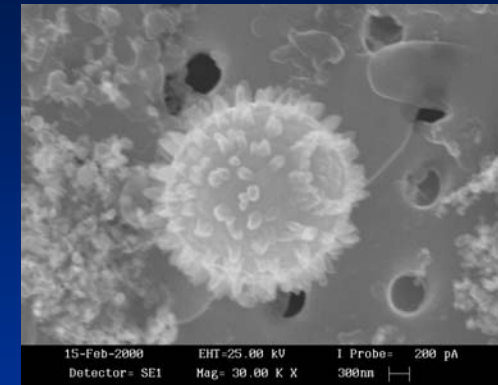
Dr. X. Querol, CSIC, Barcellona

Il particolato (o aerosol) atmosferico, PM

Agglomerati di molecole, solidi o liquidi, dispersi in atmosfera con dimensione tra pochi nanometri (1 nm= 1 miliardesimo di metro) fino a qualche decina di micron (1 μm = 1 milionesimo di metro)



particelle atmosferiche raccolte su filtro



Immagini fornite dal Centro di Microscopia Elettronica, ARPA Lombardia

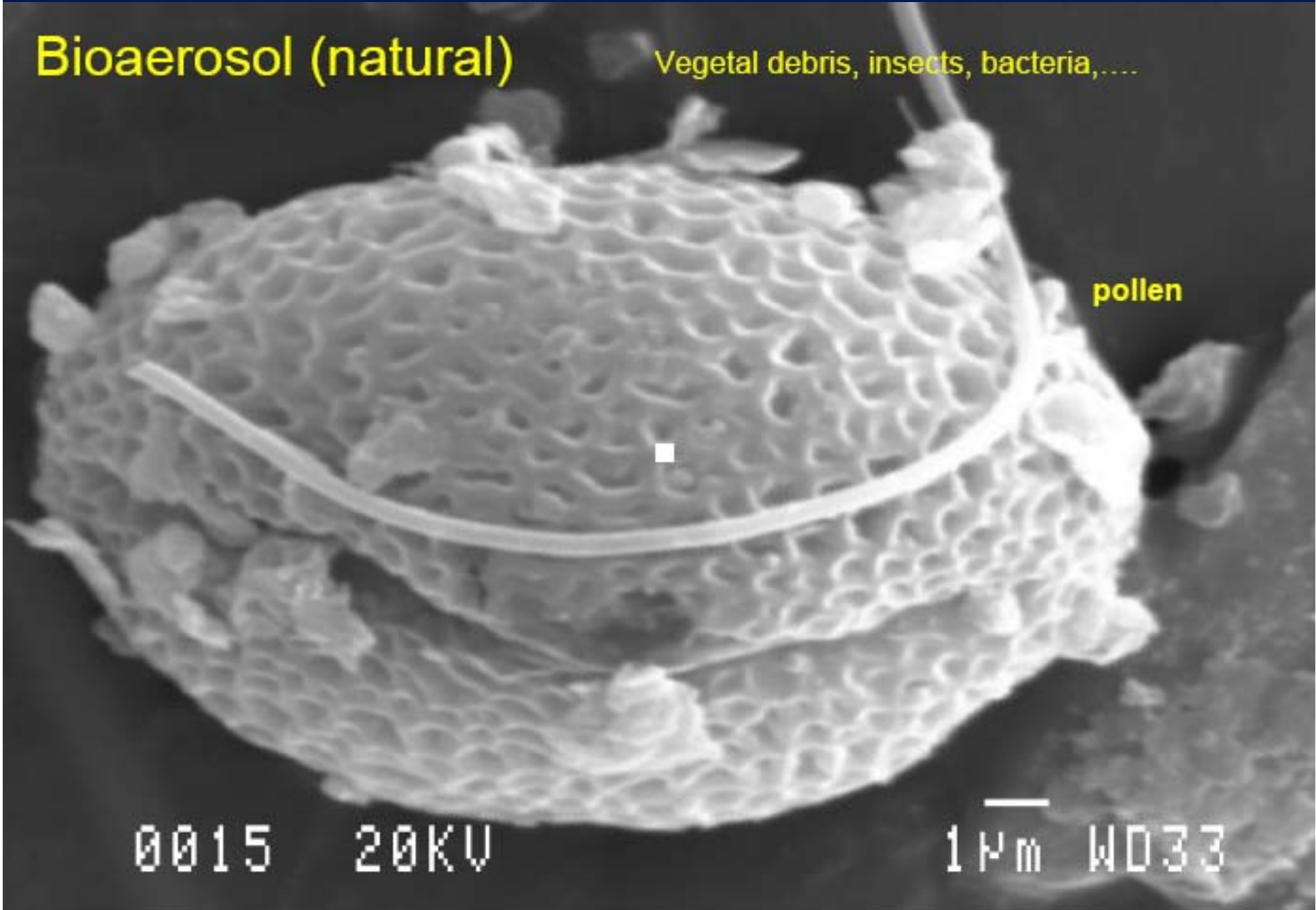
Bioaerosol (natural)

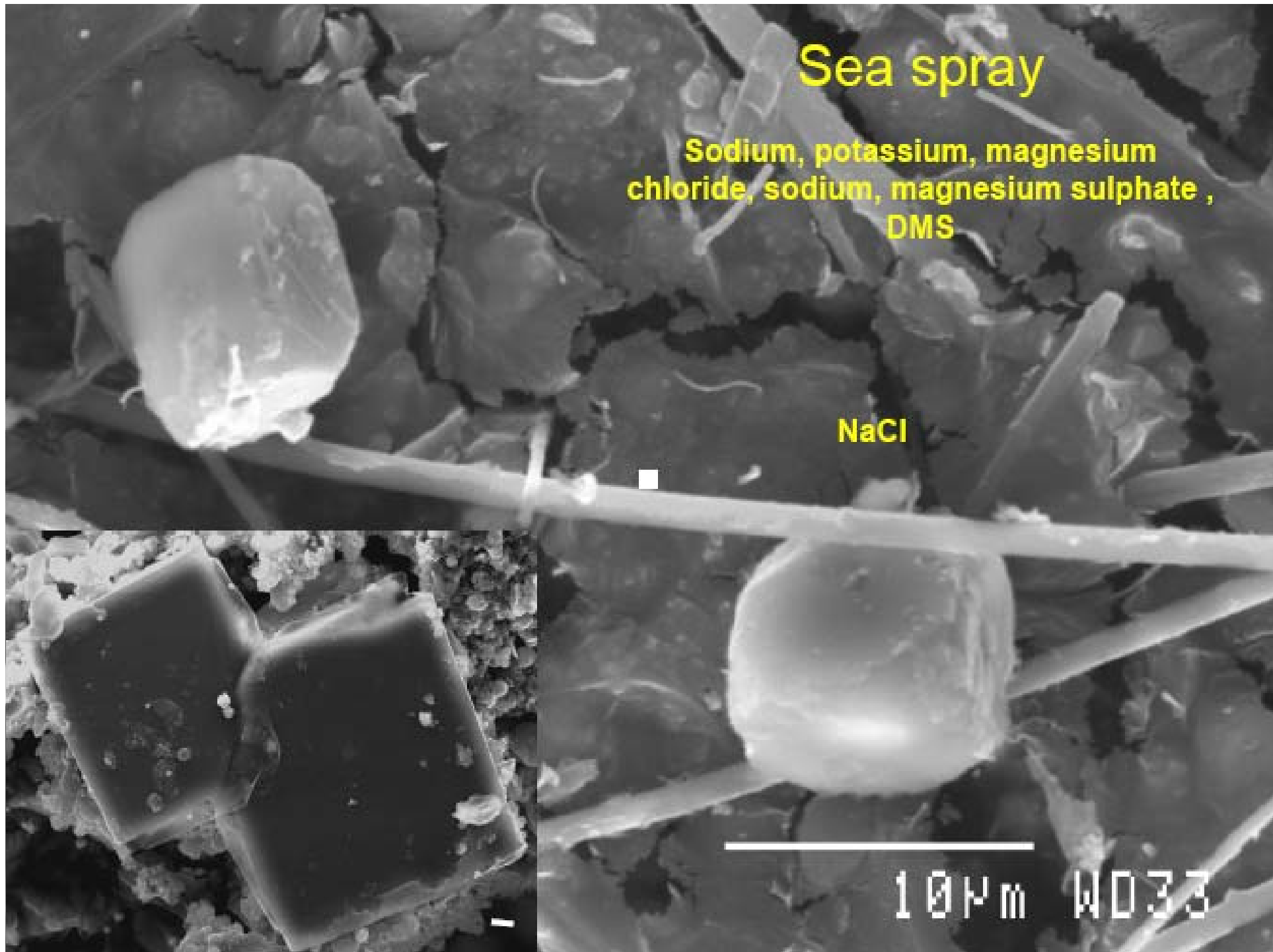
Vegetal debris, insects, bacteria,....

pollen

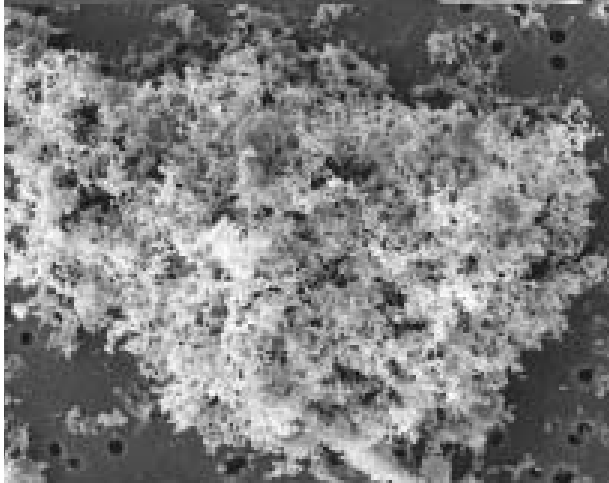
0015 20KV

1 μ m WD33





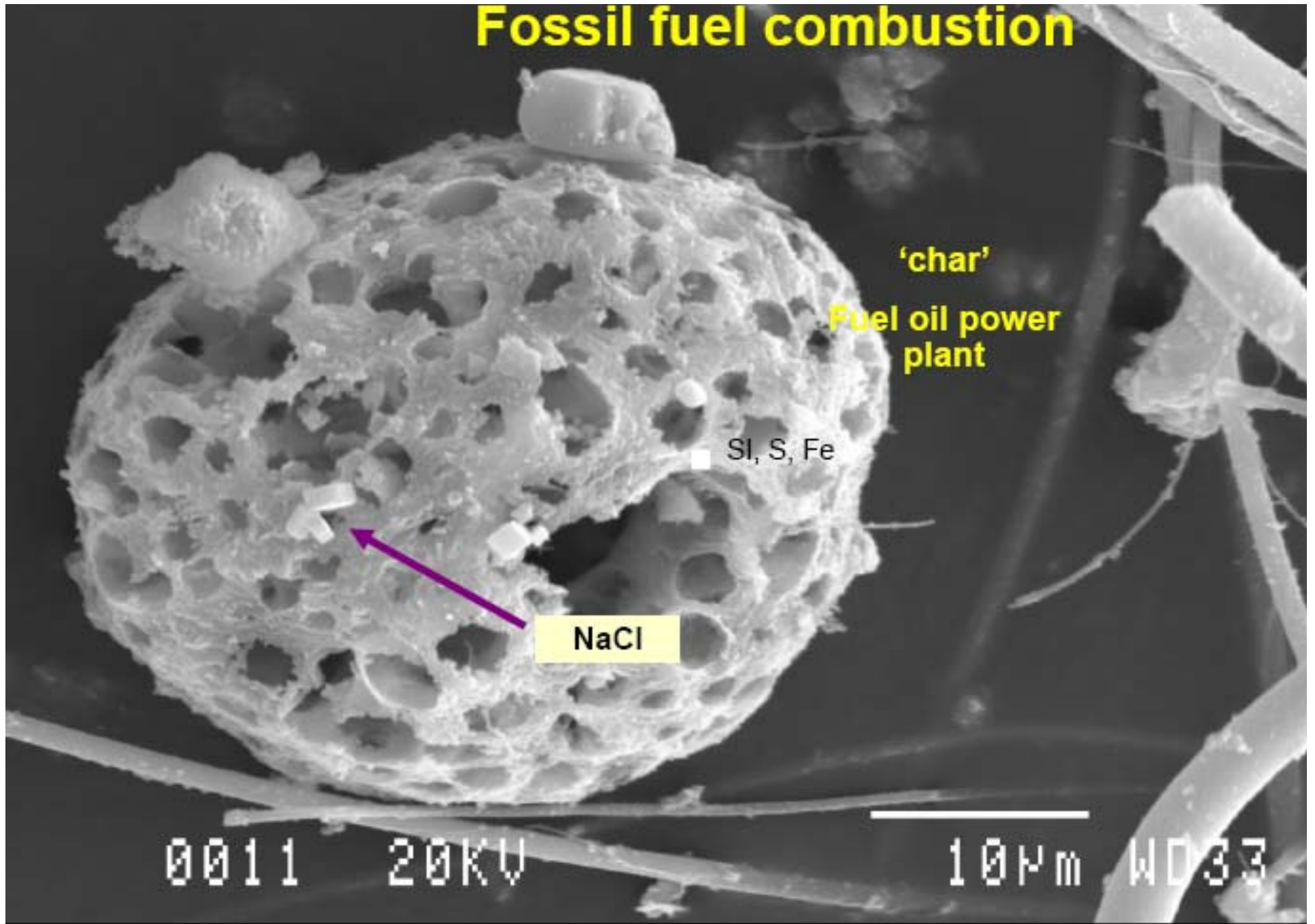
Diesel soot

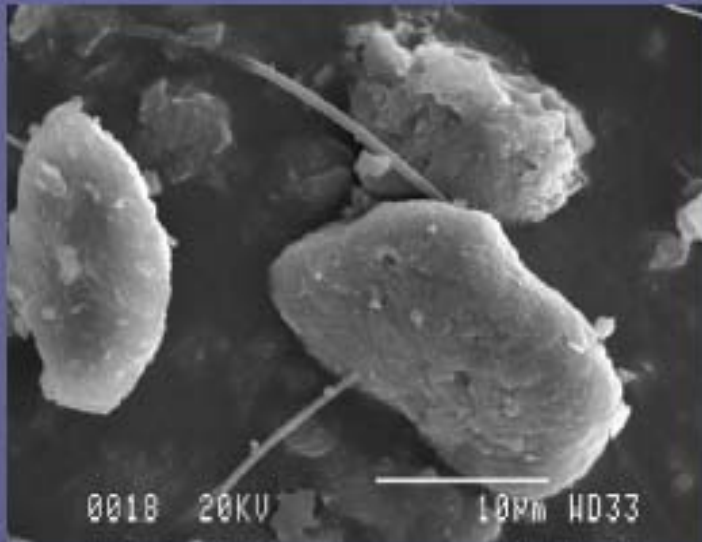


'soot'
Vehicle exhaust

Acc.V	Spot	Magn	Det	WD	Exp	1 μm
5.00 kV	3.0	24000x	SE	5.8	827	CARDIFF

Fossil fuel combustion





Quartz

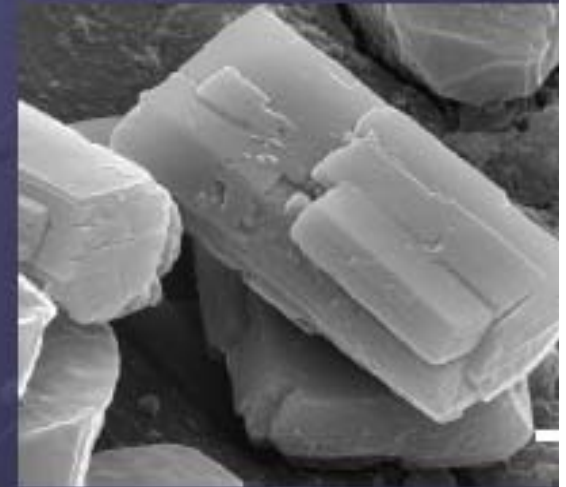
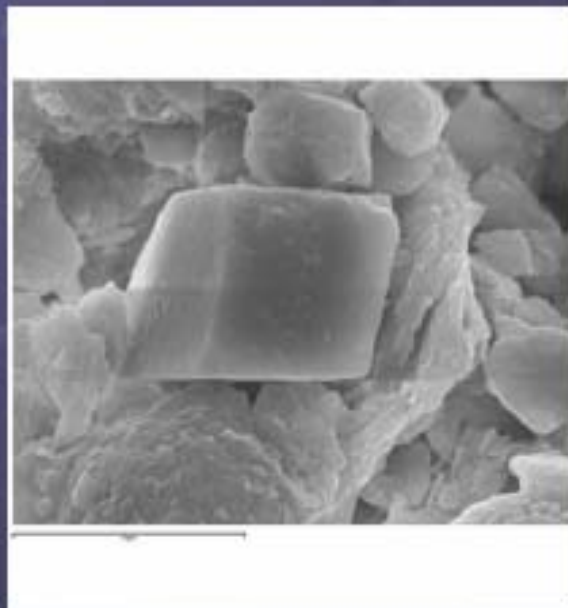
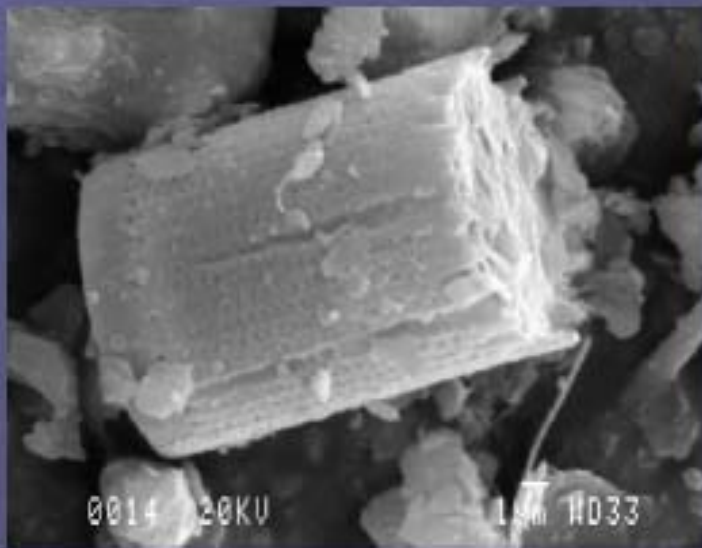
Clay minerals (kaolinite, Illite, Chlorite, ((Paligorskite, Smectite))

Feldespars

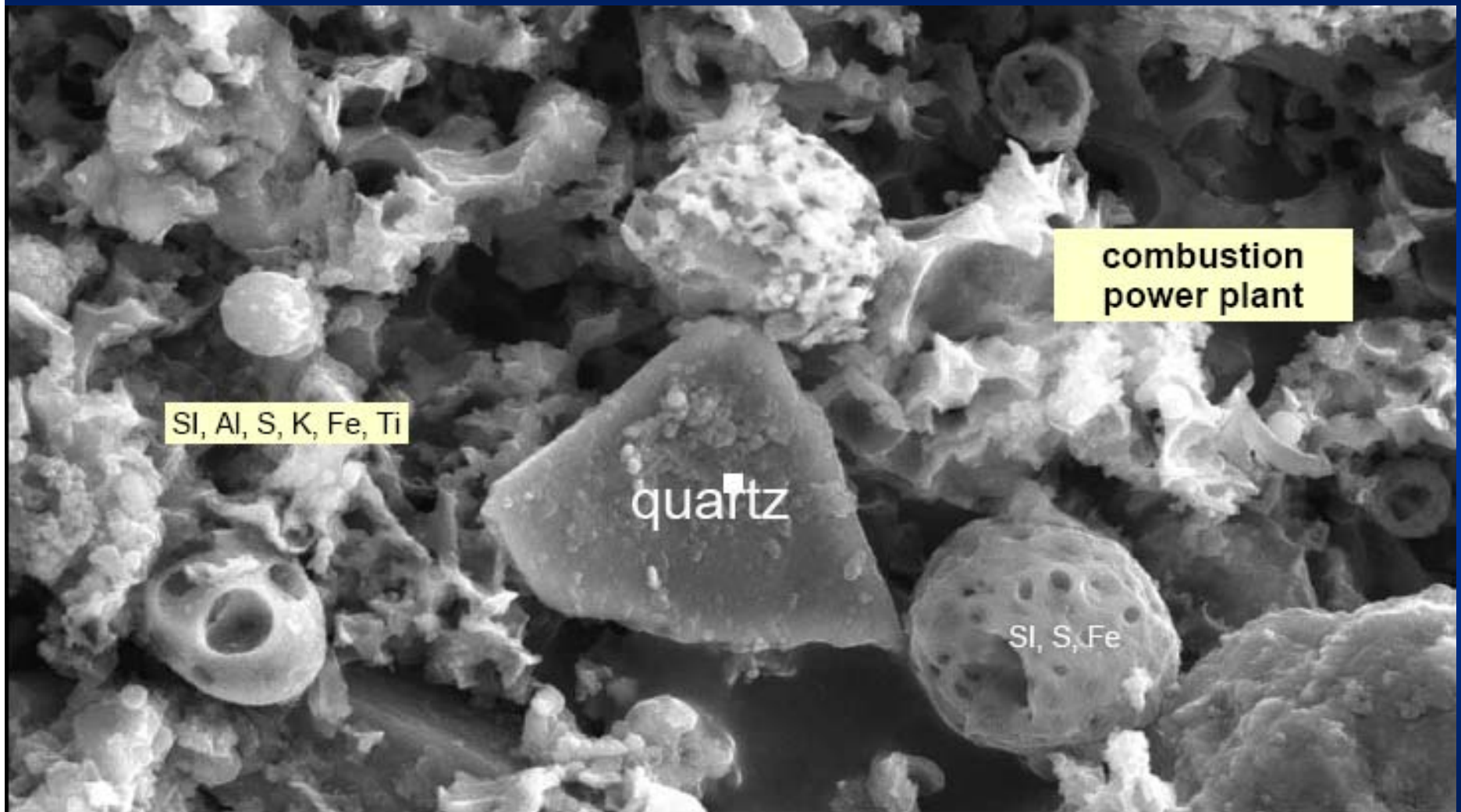
Other silicate minerals (talc, pirophillite,....)

Carbonate minerals (calcite, dolomite)

Phosphates, oxides, gypsum,....



Nella realtà le cose sono però più complicate....



0011 20KV

10µm WD37

Il particolato atmosferico

390 < λ < 780 nm

Il particolato atmosferico (Particulate Matter, PM) è qualunque sostanza (con l'eccezione dell'H₂O) liquida o solida che si trovi in atmosfera con dimensioni microscopiche ma maggiori di quella di una molecola (2 Å).

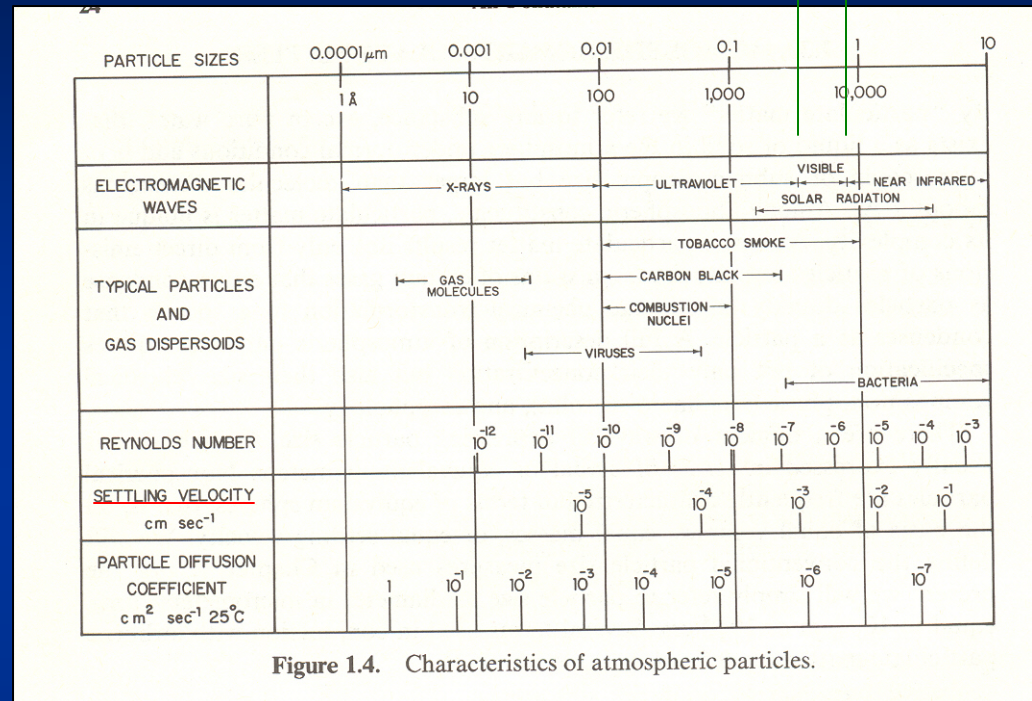


Figure 1.4. Characteristics of atmospheric particles.

Viene prodotto ed immesso in atmosfera da alcune particolari "sorgenti" ma si forma anche per fenomeni di condensazione di gas. E' una quantità molto più complessa di un gas e per essere caratterizzata deve essere descritta in termini di concentrazione, composizione chimica, granulometria, fase (solida o liquida) e morfologia.

Terminologia sul particolato

TABLE 1.8. Terminology Relating to Atmospheric Particles

Aerosols, aerocolloids, aerodisperse systems	Tiny particles dispersed in gases.
Dusts	Suspensions of solid particles produced by mechanical disintegration of material such as crushing, grinding, and blasting. $D_p > 1.0 \mu\text{m}$
Fog	A loose term applied to visible aerosols in which the dispersed phase is liquid. Usually, a dispersion of water or ice.
Fume	The solid particles generated by condensation from the vapor state, generally after volatilization from melted substances, and often accompanied by a chemical reaction such as oxidation. Often the material involved is noxious. $D_p < 1 \mu\text{m}$
Hazes	An aerosol that impedes vision and may consist of a combination of water droplets, pollutants, and dust. $D_p < 1 \mu\text{m}$
Mists	Liquid, usually water in the form of particles suspended in the atmosphere at or near the surface of the earth; small water droplets floating or falling, approaching the form of rain, and sometimes distinguished from fog as being more transparent or as having particles perceptibly moving downward. $D_p > 1 \mu\text{m}$
Particle	An aerosol particle may consist of a single continuous unit of solid or liquid containing many molecules held together by intermolecular forces and primarily larger than molecular dimensions ($> 0.001 \mu\text{m}$). A particle may also be considered to consist of two or more such unit structures held together by interparticle adhesive forces such that it behaves as a single unit in suspension or upon deposit.
Smog	A term derived from smoke and fog, applied to extensive contamination by aerosols. Now sometimes used loosely for any contamination of the air.
Smoke	Small gas-borne particles resulting from incomplete combustion, consisting predominantly of carbon and other combustible material, and present in sufficient quantity to be observable independently of the presence of other solids. $D_p \geq 0.01 \mu\text{m}$
Soot	Agglomerations of particles of carbon impregnated with "tar," formed in the incomplete combustion of carbonaceous material.

Riflette la
complessità e la
variabilità del
particolato

Formazione e distribuzione del PM

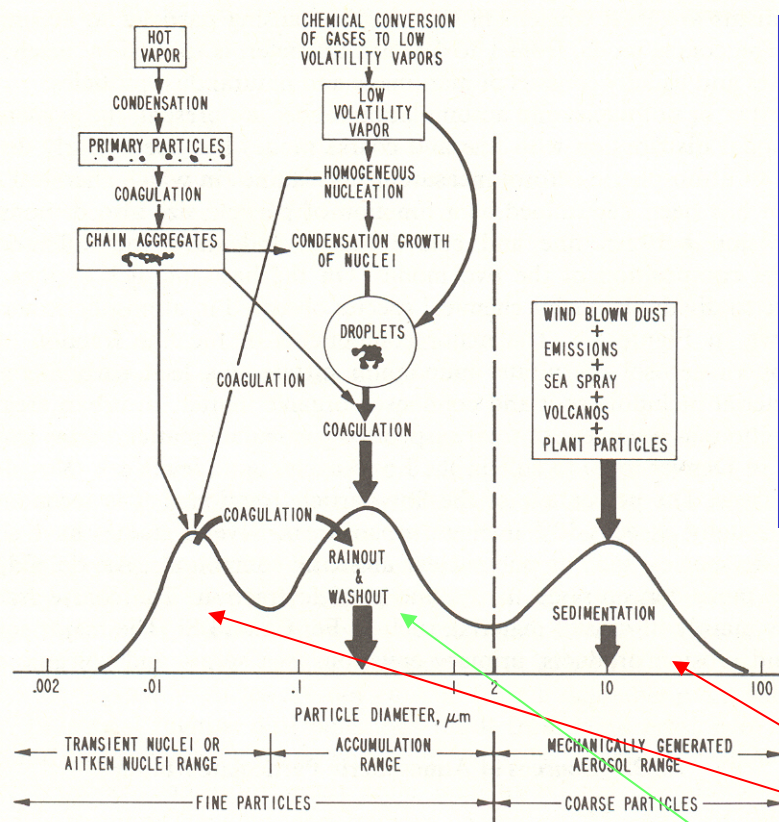


Figure 1.5. Idealized schematic of the distribution of particle surface area of an atmospheric aerosol (Whitby and Cantrell, 1976). The principal modes, sources, and particle formation and removal mechanisms are indicated.

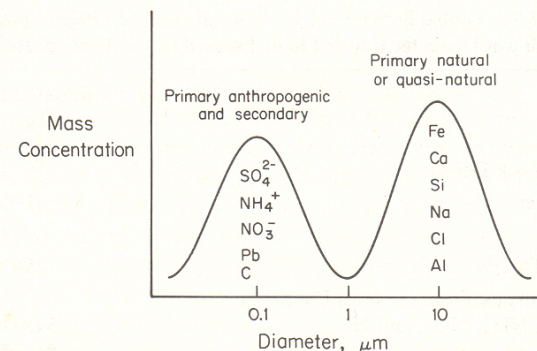


Figure 1.6. Idealized aerosol mass distribution showing a typical segmentation of chemical species into fine and coarse particle fractions.

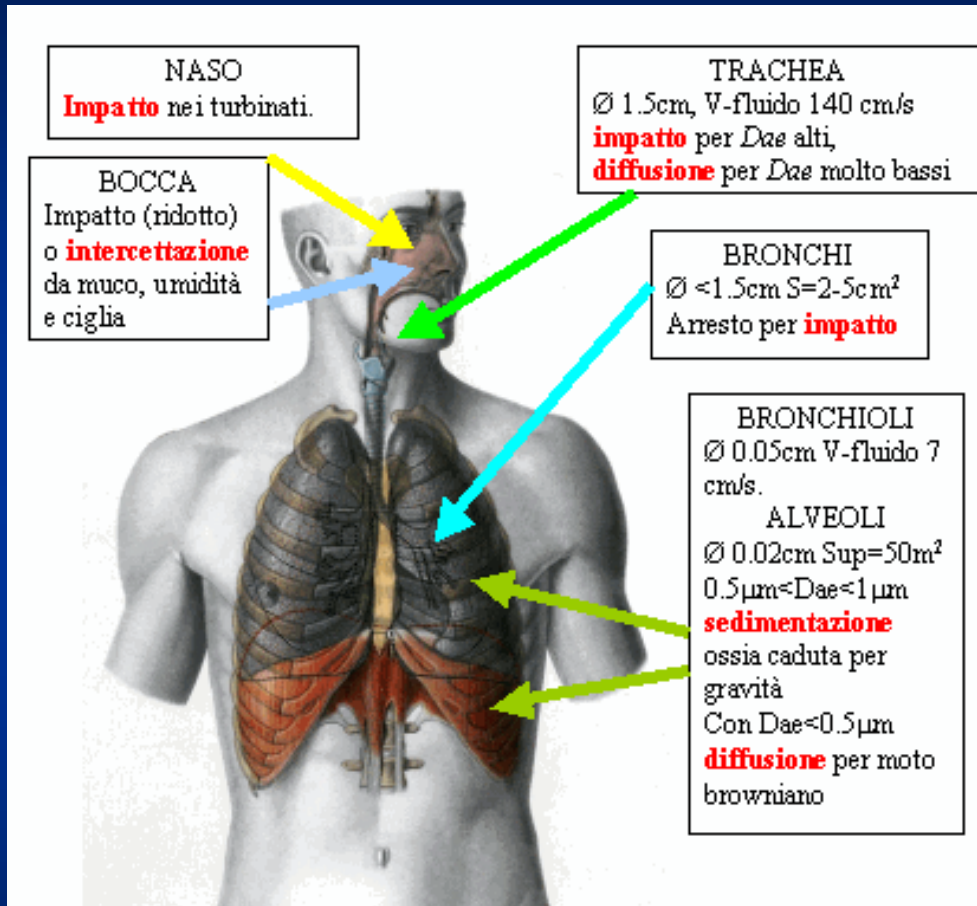
25

Tempo di permanenza
in atmosfera:

Minuti – ore

Giorni

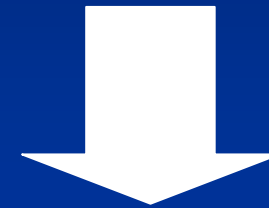
Effetti sanitari del particolato atmosferico



Riduzione della capacità polmonare
Trasporto di sostanze tossiche nel sangue

Aumento mortalità fino a 1% ogni 10 µg/m³ di PM10

La penetrazione delle polveri nell'apparato respiratorio aumenta al diminuire delle dimensioni



Le leggi italiane (ed europee) regolamentano il **PM10** e il **PM2.5**

Media annuale PM10 < 40 µg/m³

Media giornaliera PM10 > 50 µg/m³ per non più di 35 gg/anno

Media annuale PM2.5 < 20 µg/m³

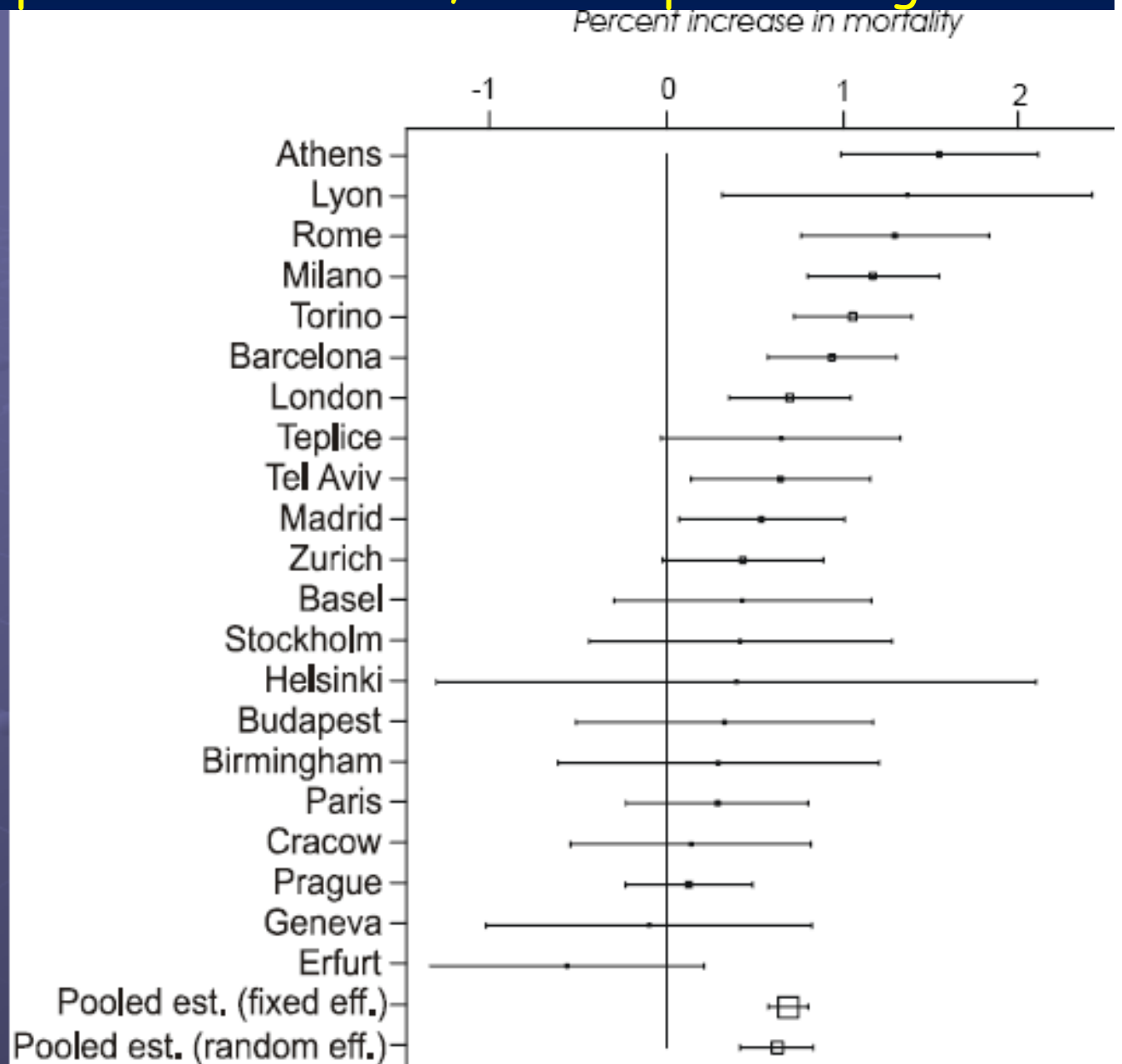
Gli effetti sulla salute del PM sono provati da numerosi, se pur non conclusivi, studi epidemiologici

Cortesía F. Ballester

APHEA2 results

Percent increase in the total daily number of deaths (95% C I) associated with an increase of $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the levels of PM10 in each city.

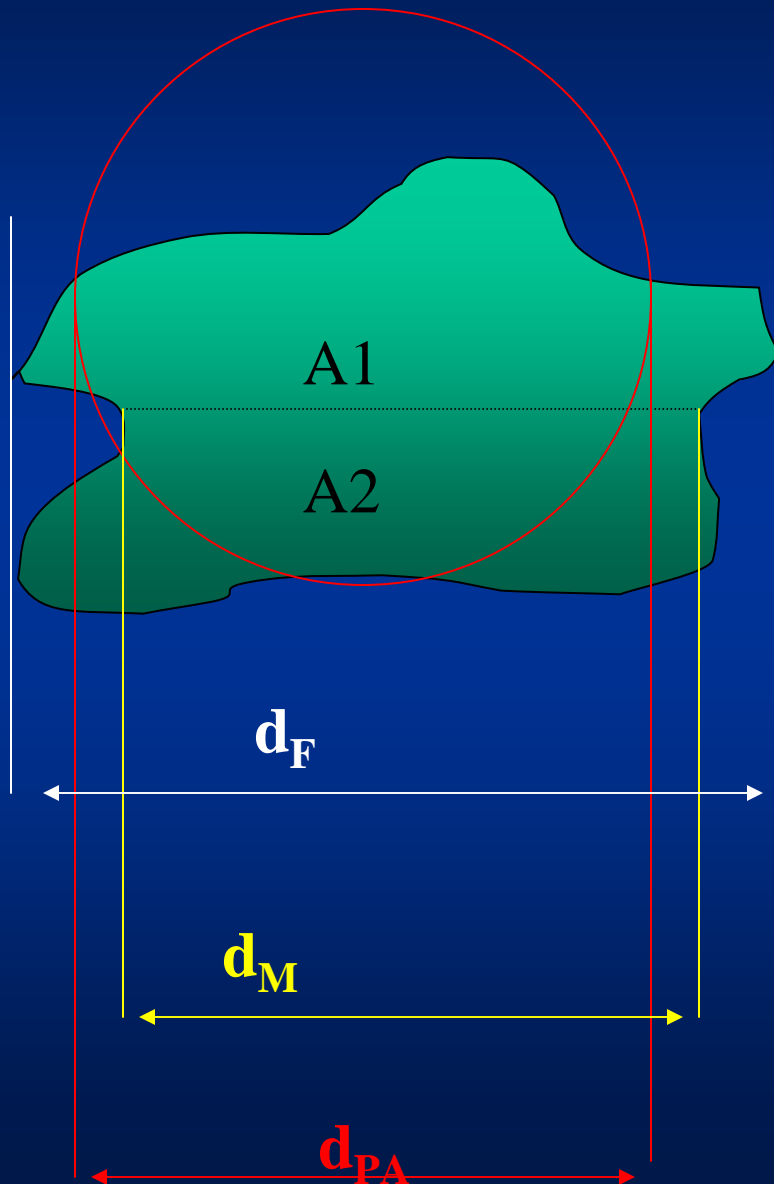
Katsouyanni et al
Epidemiology
2001;12:521-531



Effetti della deposizione del PM sul patrimonio artistico



Il Diametro Aerodinamico 1



Le particelle del PM possono avere forme assolutamente irregolari e devono essere definiti criteri per individuare parametri (possibilmente uno solo) che ne individuino la dimensione. Ci sono diverse possibilità....

Diametro di Feret (F: *estensione max.*), di Martin (M: $A1=A2$) e del cerchio equivalente (PA)

Il Diametro Aerodinamico 2

Molti degli effetti del PM sono però legati alle sue proprietà aerodinamiche, cioè al suo comportamento in un fluido (l'aria).

Il diametro aerodinamico (D_{ae}) di una particella di forma irregolare e densità ρ_p è definito essere uguale a quello (D_0) di una particella sferica e di densità unitaria (ρ_0) che si depositi su un supporto con la stessa velocità:

$$D_0 \sqrt{C_0 \rho_0} = D_p \sqrt{C_p \rho_p} \xrightarrow{D_p > 1 \mu m} D_{ae} = D_p \sqrt{\rho_p}$$

C = fattore di "slip correction", corregge per gli effetti di frenamento dell'aria sulla particella in movimento. A 20 °C e 1 atm $C_0 = 1.16$ per $D_0 = 1 \mu m$. Se $D > 2 \mu m$ la correzione è trascurabile.

D_{ae} e penetrazione del PM nell'apparato respiratorio

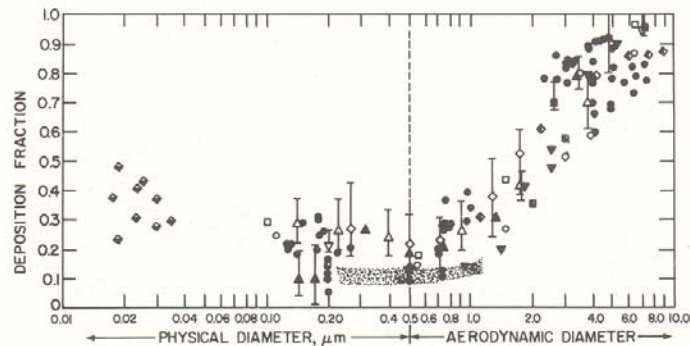


Figure 2.3. Deposition of monodisperse aerosols in the total respiratory tract for mouth breathing as a function of particle diameter. Above $0.5 \mu\text{m}$, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below $0.5 \mu\text{m}$ to actual physical diameter. The data are individual observations, averages, and ranges as cited by various investigators. (U.S. Environmental Protection Agency, 1982b)

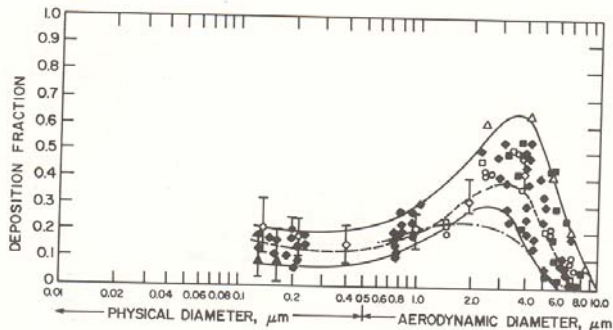
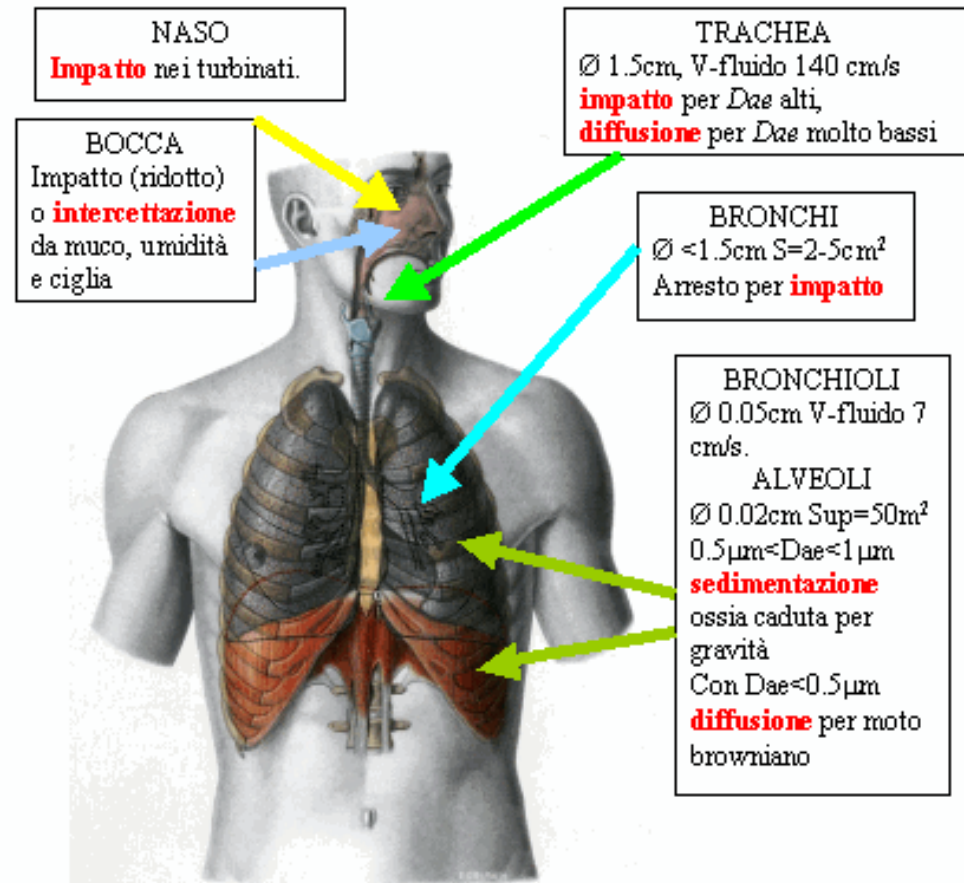


Figure 2.4. Deposition of monodisperse aerosols in the pulmonary region for mouth breathing as a function of particle diameter. Above $0.5 \mu\text{m}$, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below $0.5 \mu\text{m}$ to the actual physical diameter. The two solid lines represent the approximate ranges of the experimental deposition data. The dashed line is the theoretical deposition model of Yu (1978), and the broken line is an estimate of pulmonary deposition for nose breathing derived by Lippmann (1977). (U.S. Environmental Protection Agency, 1982b)



I limiti di legge sono espressi in termini di D_{ae}



PM₁₀ = Concentrazione di PM in atmosfera con $D_{ae} < 10 \mu\text{m}$

Riduzione della visibilità 1

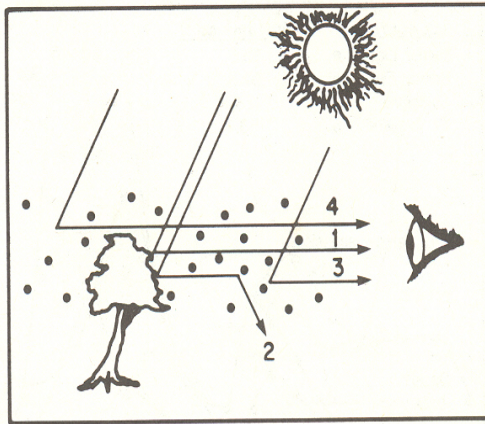


Figure 7.5. Contributions to atmospheric visibility: (1) Residual light from the target reaching the observer. (2) Light from the target scattered out of the observer's line of sight. (3) Airlight from intervening atmosphere scattered into the observer's line of sight. (4) Airlight constituting the horizon sky.



La possibilità di distinguere un oggetto posto ad una distanza x da un osservatore è legato al contrasto cioè al rapporto tra l'intensità luminosa emessa dall'oggetto e quella di fondo

Coeff. di ESTINZIONE

$$C(x) = \frac{I_0(x) - I_b(x)}{I_b(x)}$$

Se la composizione dell'aria è costante:

$$dC(x) = -b_{ext} C(x) dx \Rightarrow C(x) = e^{-b_{ext} x} \quad b_{ext} = \sigma_a + \sigma_s$$

$$\sigma_a = \sigma_{ag} + \sigma_{ap} \quad \sigma_s = \sigma_{sg} + \sigma_{sp}$$

Riduzione della visibilità 2

Per un oggetto nero su sfondo bianco usualmente si considera che il contrasto minimo risolvibile dall'occhio umano sia $C = 0.02$ da cui:

$$x = \frac{3.912}{b_{ext}}$$

E' un caso teorico, il contrasto dipende molto dal colore (dell'oggetto e dello sfondo) e dall'angolo di illuminazione

Per l'aria pura a livello del mare si ha: $b_{ext} = 1.32 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ (calcolato per $\langle \lambda \rangle = 520 \text{ nm}$) e quindi $x = 296 \text{ km}$ (si trascura la curvatura terrestre). In condizioni più realistiche il termine più importante è solitamente σ_{sp} che dipende molto dalle dimensioni del particolato: ($D > 1 \mu\text{m}$: diffusione in avanti, $0.4 < D < 0.7 \mu\text{m}$: diffusione tra 1° e 45° , $D < 0.1 \mu\text{m}$: diffusione isotropa)

Un esempio

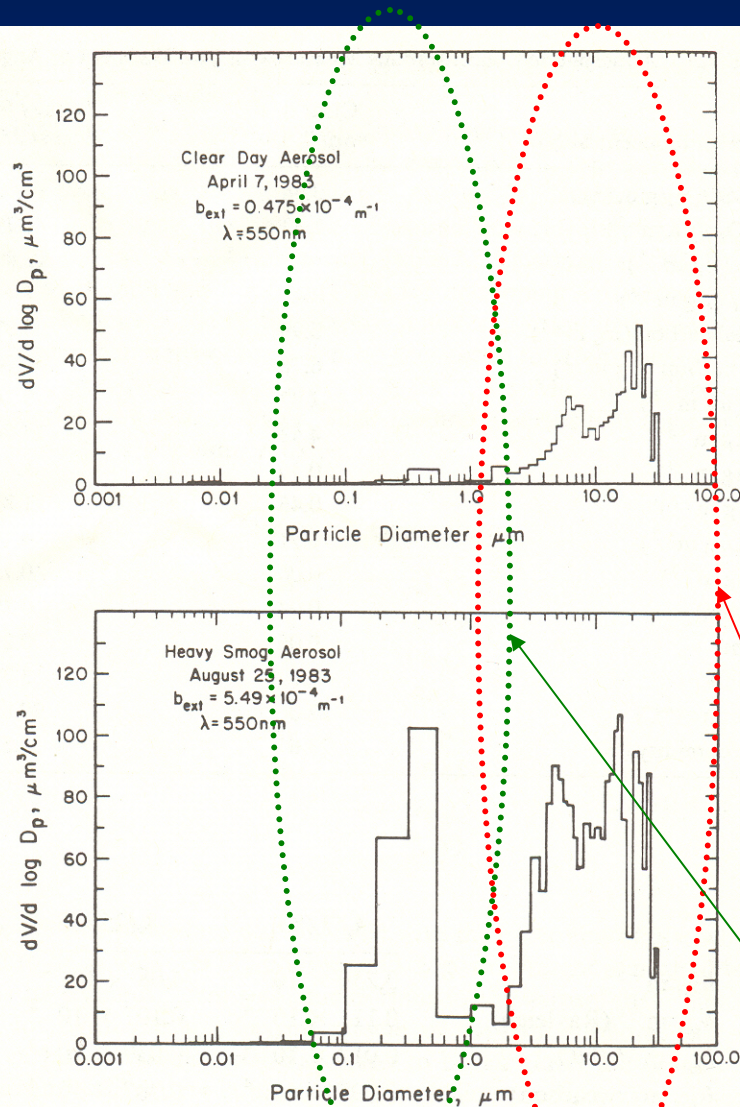


Figure 7.6. Aerosol volume distributions measured on two days in Los Angeles (Larson et al., 1984).

Los Angeles

7/4/83

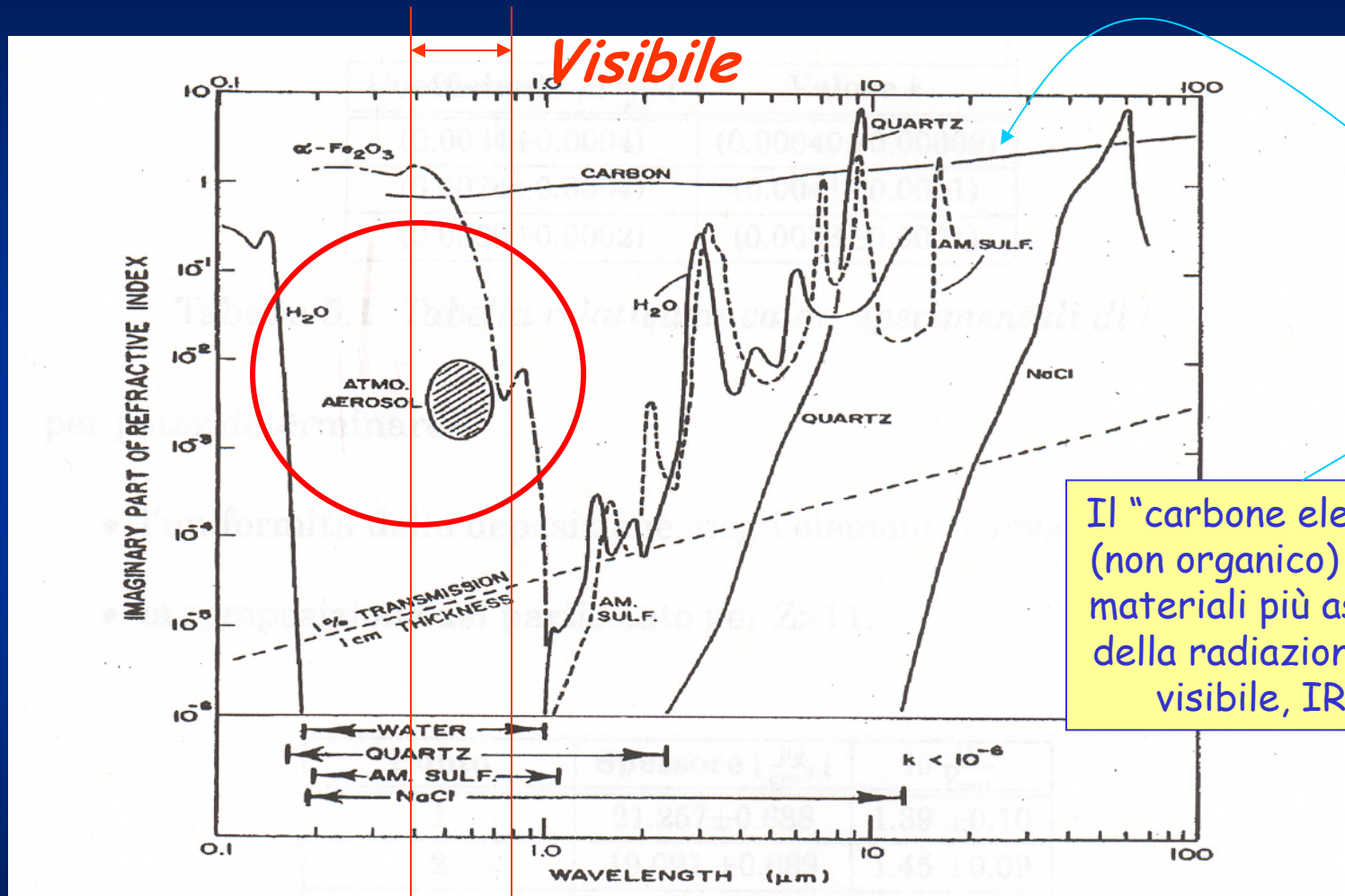
25/8/83

σ_{sg}	$.111 \cdot 10^{-4}$	$.107 \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{ag}(\text{NO}_2)$	$.012 \cdot 10^{-4}$	$.030 \cdot 10^{-4}$
σ_{sp}	$.259 \cdot 10^{-4}$	$4.08 \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{ap}(\text{C})$	$.093 \cdot 10^{-4}$	$.787 \cdot 10^{-4}$
b_{ext}	$.475 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$

Aumenta di un fattore ≈ 2

Aumenta di un fattore ≈ 10

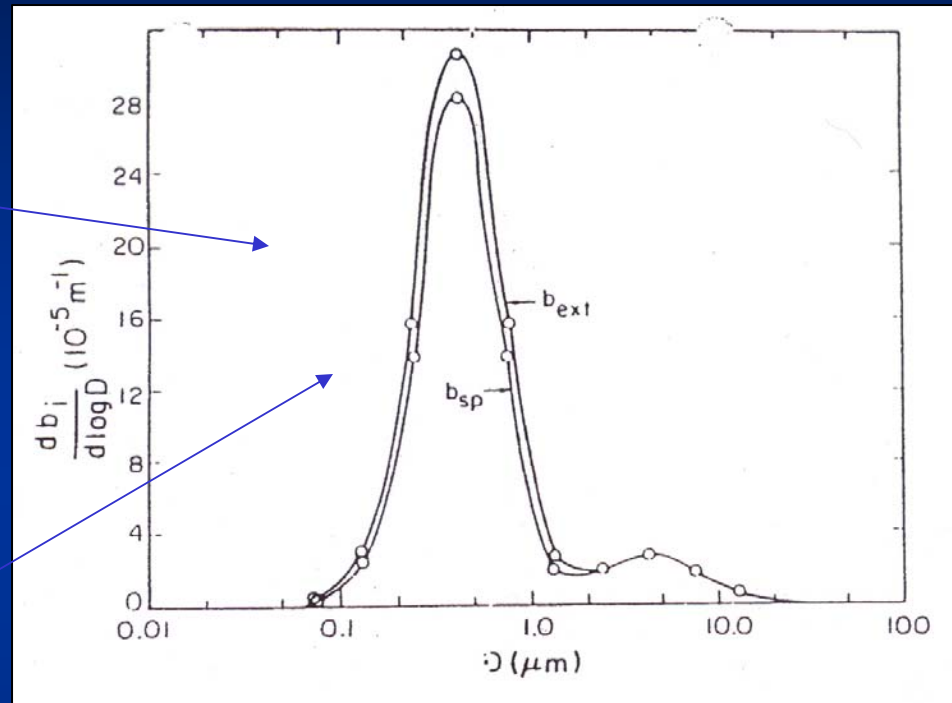
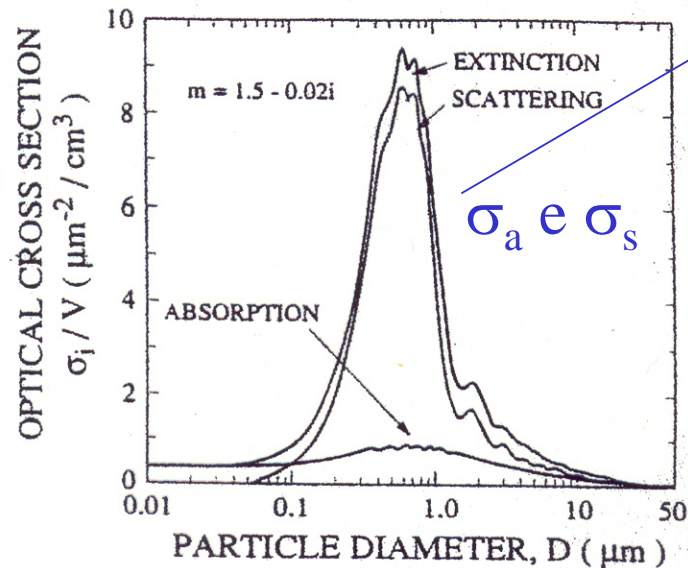
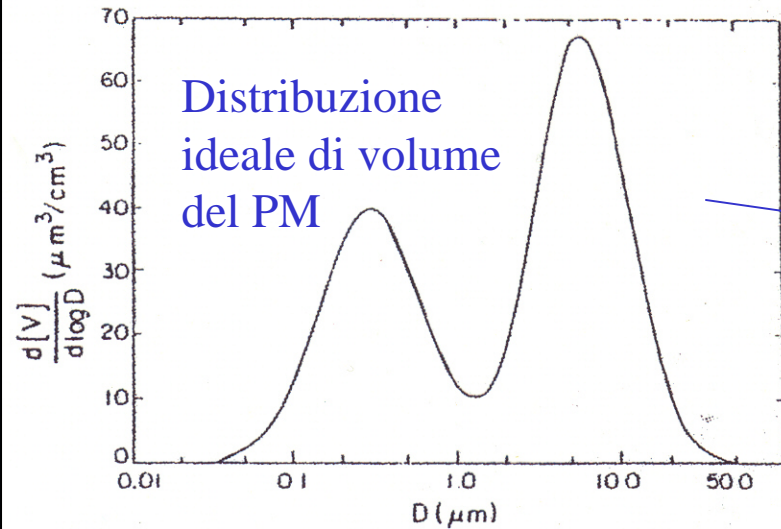
Assorbimento della luce



Il "carbone elementare" (non organico) è uno dei materiali più assorbenti della radiazione e.m nel visibile, IR e UV

Figura 5.5: Parte immaginaria dell'indice di rifrazione (relativa all'assorbimento) in funzione della lunghezza d'onda.

Attenuazione della luce



La frazione granulometrica del PM più importante per gli effetti ottici (visibilità, climate forcing) è quella tra 0.1 e 1-3 μm

Il Climate Forcing

T.A. Cahill / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109 / 110 (1996) 402–406

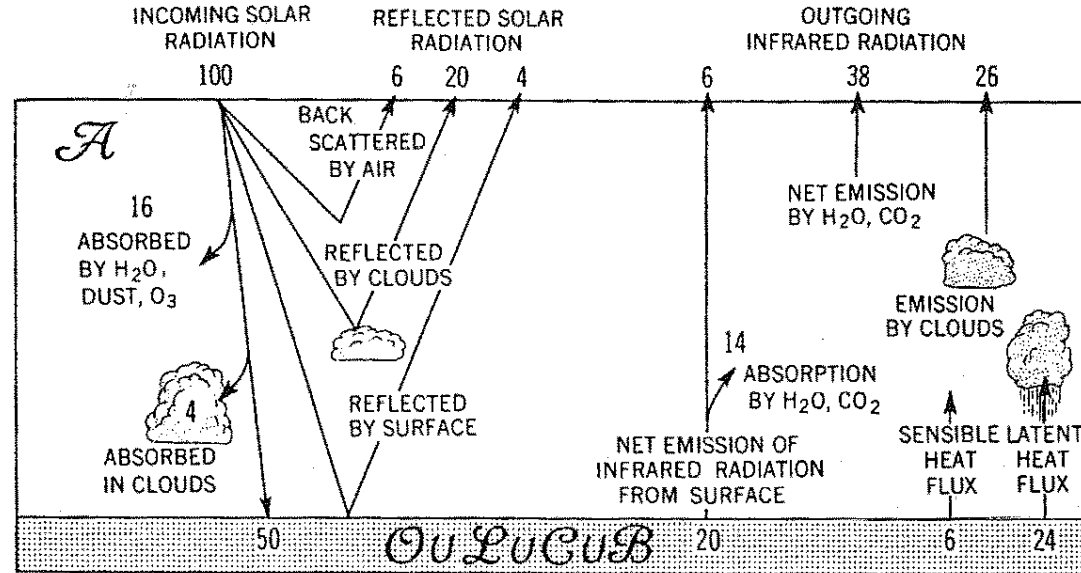
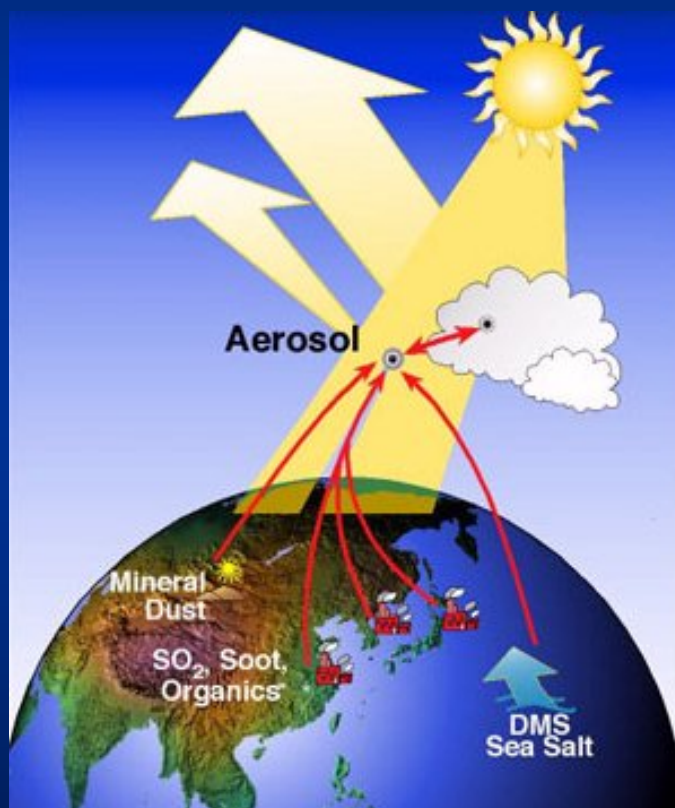


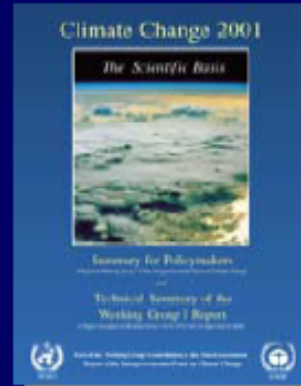
Fig. 1. Schematic diagram of the global radiation budget in the climatic system. A value of 100 units is assigned to the incoming flux of solar energy. *A* denotes the atmosphere while *OuLuCuB* refers to the union of the oceans, land, cryosphere and biosphere [1].

Il 30% della radiazione solare viene riflessa da suolo ed atmosfera, il 70% assorbita: la CO_2 in atmosfera assorbe parte della radiazione infrarossa emessa dalla crosta terrestre "intrappolandola" (variazione dell'Effetto Serra). Si stima oggi un effetto del PM nell'ordine di $1.5 W/m^2$

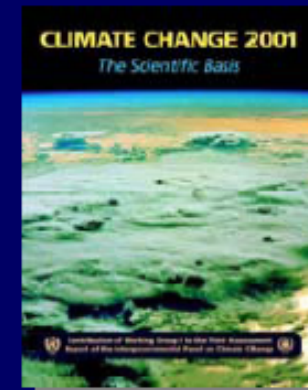
Il ruolo del PM nel Global Change



Climate Change 2001: The Scientific Basis WGI contribution to IPCC Third Assessment Report



Summary for Policymakers (SPM)
Drafted by a team of 59
Approved 'sentence by sentence'
by WGI plenary (99 Governments and 45 scientists)



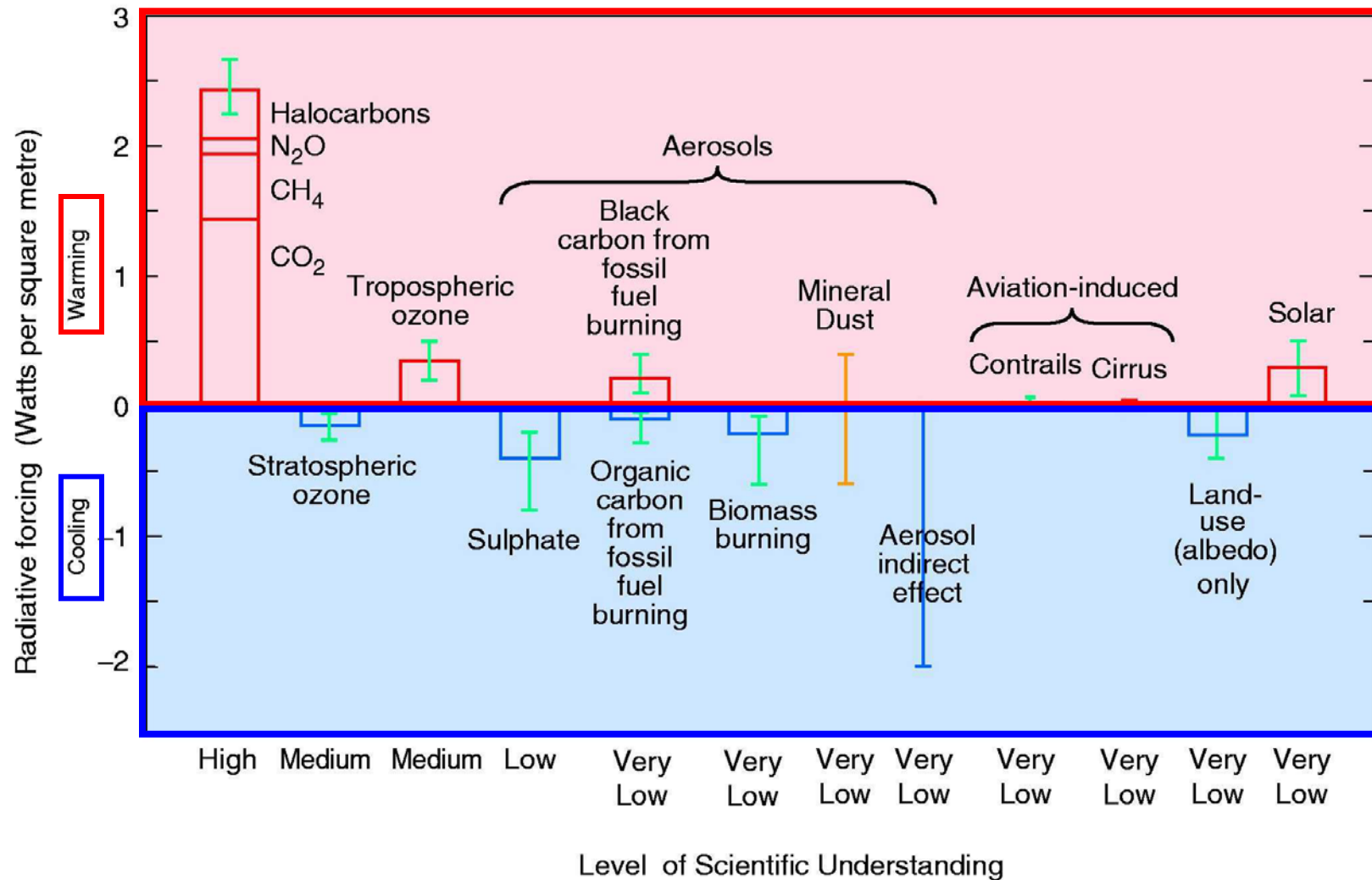
14 chapters
881 pages
120 Lead Authors
515 Contributing Authors
4621 References quoted

T08 17.47.2001 4 C08F08BETA

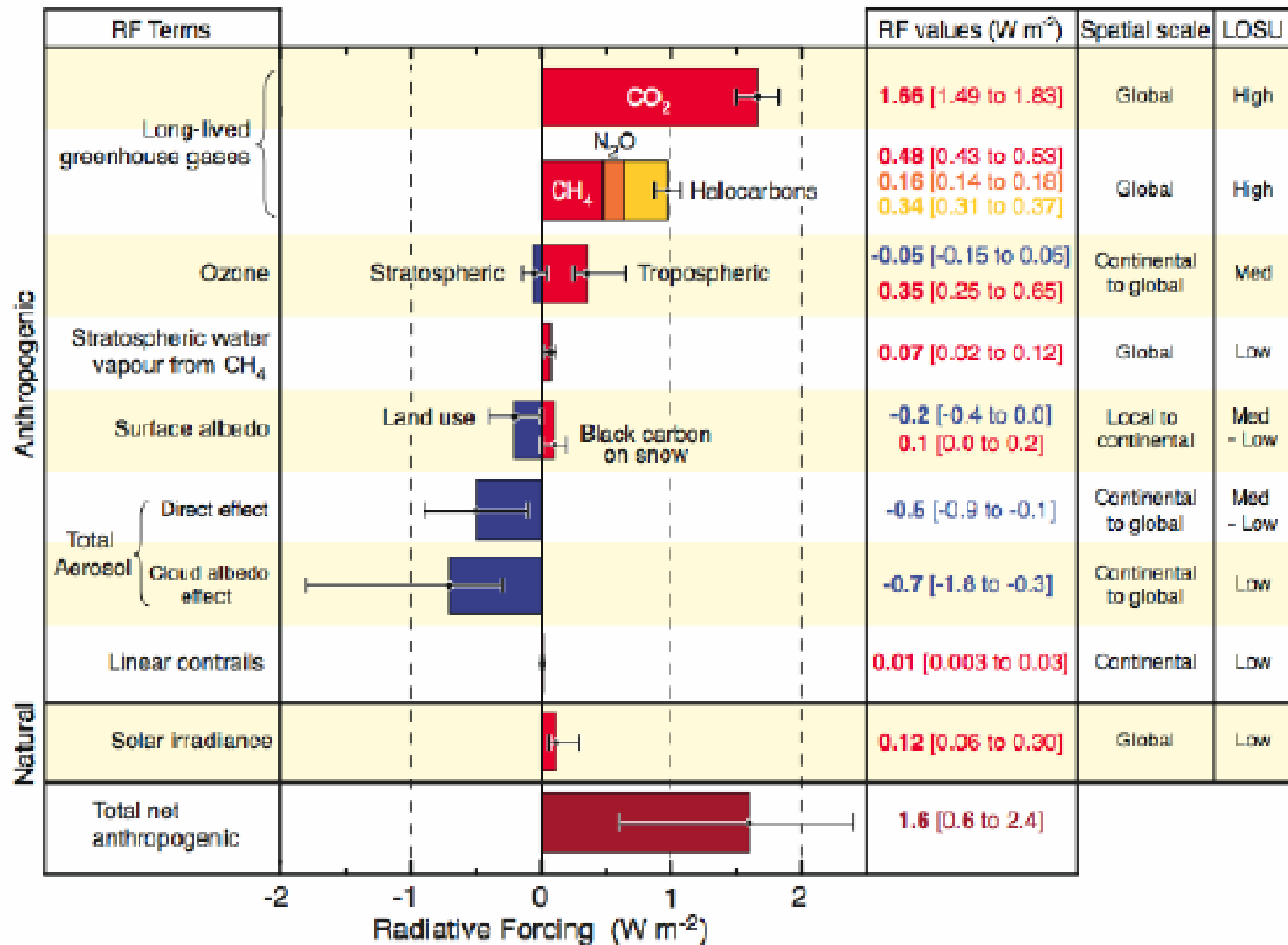


IPCC: Intergovernmental Panel for Climate Change

The global mean radiative forcing of the climate system for the year 2000, relative to 1750



Radiative Forcing Components



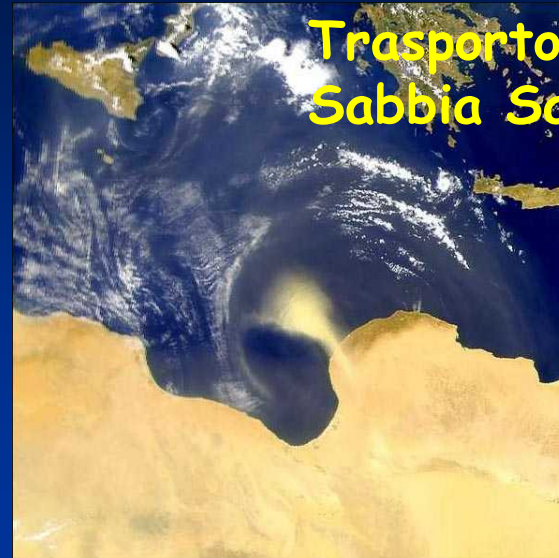
©IPCC 2007, WG1-AR4

Sorgenti naturali del PM quali ad esempio:

Spray marino



Trasporto di Sabbia Sahariana



Eruzioni vulcaniche



Incendi di foreste



...ed altre ancora...

Sorgenti antropogeniche del PM quali ad esempio:

Traffico
Attività Industriali
Riscaldamento domestico
Centrali termoelettriche
Inceneritori

.....

...ed altre ancora...

Sorgenti di PM

TABLE 1.9. Global Estimate of Particles of Natural Origin Smaller than 20 μm Diameter Emitted to or Formed in the Atmosphere^a

Source	Estimated Emissions (Tg yr ⁻¹)
Soil and Rock Debris	50–250
Forest Fires	1–50
Sea Salt	300
Volcanic Debris	25–150
Particles formed from Gaseous Emissions of H ₂ S, NH ₃ , NO _x , and HC	345–1100
Total natural particles	721–1850

^aUnited Nations (1979).

Naturali



Antropogeniche

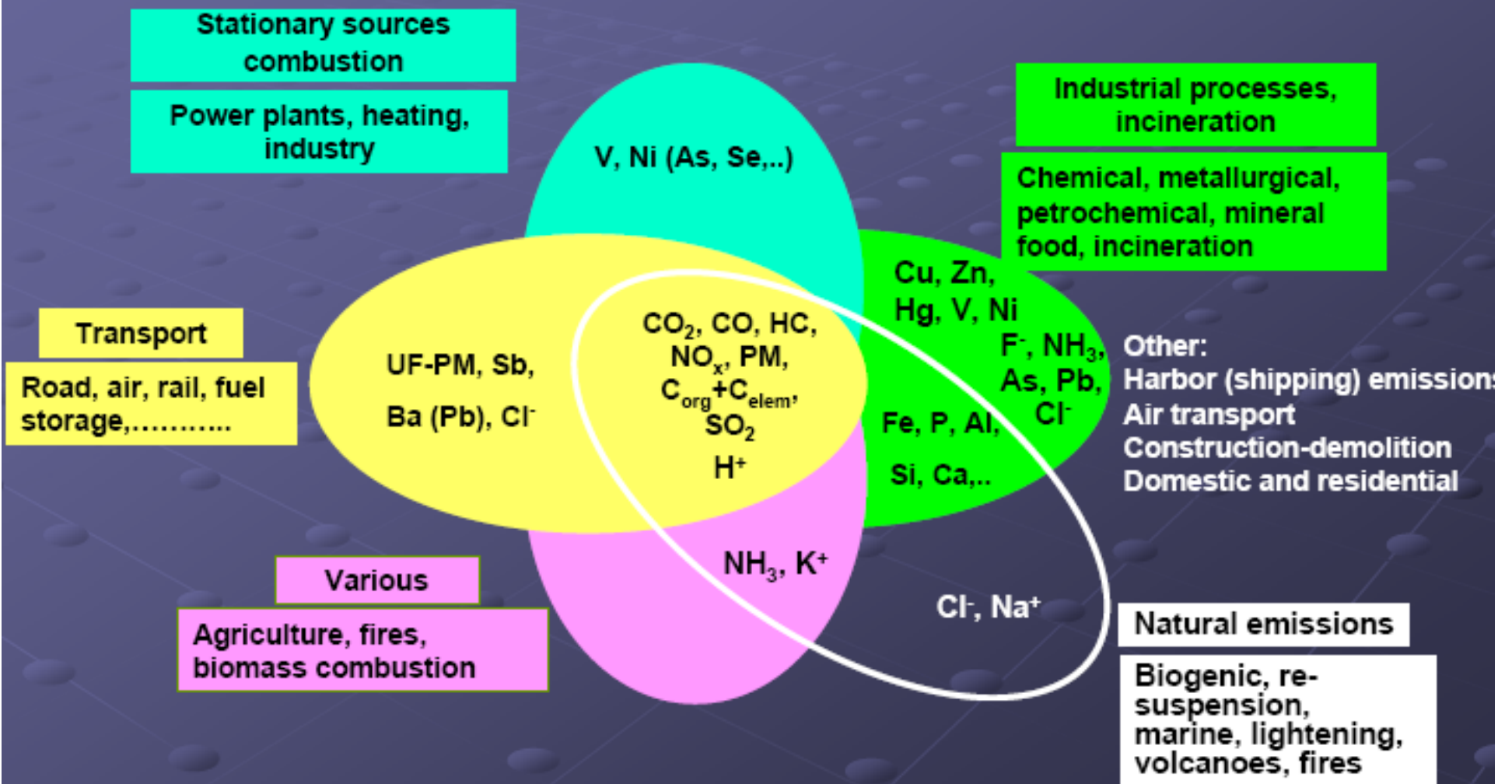


TABLE 1.10. Estimated Annual Anthropogenic Particulate Matter Emissions in the United States^a

Source Category	Emissions (Tg yr ⁻¹)
Fuel combustion and industrial processes	10
Industrial process fugitive emissions	3.3
Nonindustrial fugitive emissions	110–370
Transportation	1.3
TOTAL	125–385

^aU.S. Environmental Protection Agency (1982).

EMISSION SOURCES AND TRACERS



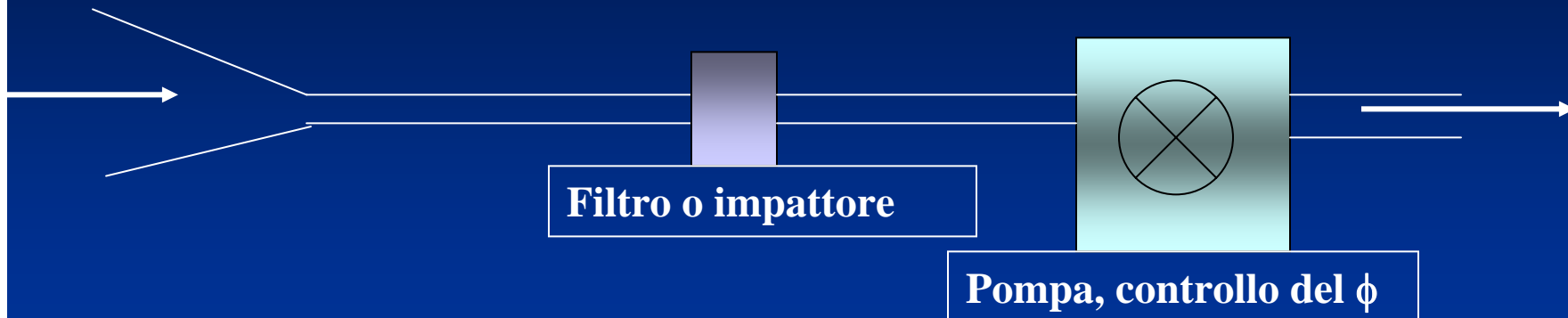
Il problema del riconoscimento dell'origine del PM è complesso e si può tentare con:

- 1) **Composizione** → ma sorgenti diverse possono emettere le stesse sostanze
- 2) **Andamento temporale** → ma la meteorologia (i venti ad esempio) possono confondere
- 3) **Dimensione** → ma molte sorgenti emettono polveri di dimensione simile



Solo la conoscenza di tutti questi "parametri" può consentire di risolvere il problema, qualitativamente e quantitativamente

Il primo passo è procurarsi un campione da analizzare... è una fase cruciale

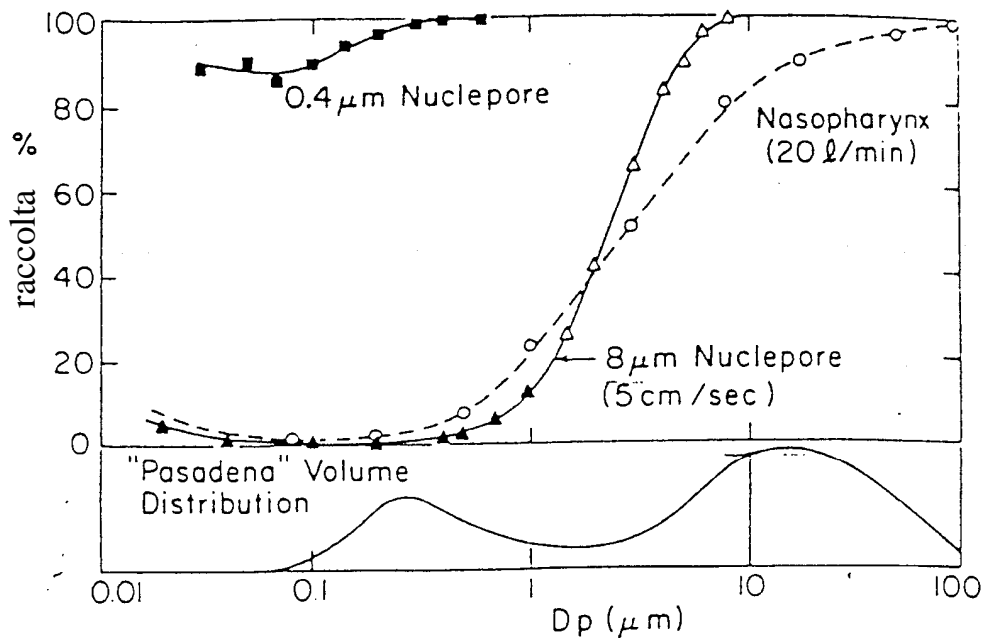


a norma di legge si “campiona” per 24 ore...



Filtri

Sono supporti porosi, cioè membrane in policarbonato (**NUCLEPORE**) o acetato di cellulosa, o **Teflon** $(CF_2)_n$ o **fibra di vetro** o **quarzo**. La porosità é ~ 5-10% dell'area totale del filtro per il Nuclepore (s: 10 μm), ~ 80% per il Millipore (s = 150 μm). Membrane Nuclepore (fori da 0.4 μm) hanno efficienza di raccolta ~ 1 a tutti i D_p . Le membrane con pori da 8 μm hanno valori di efficienza assai vicini a quelli di deposizione nell'area laringo-faringea. Possono essere, quindi, vantaggiosamente utilizzate per determinare le proprietà e gli effetti, in questo tratto delle vie respiratorie, del particolato di diametro maggiore di 1 μm . **Il DM 60/02 prevede, per la determinazione del PM10 l'utilizzo di fibre di vetro o quarzo o teflon con porosità 2 μm .**



Campionatori sequenziali

Impattore con ECD
= 10 μm →

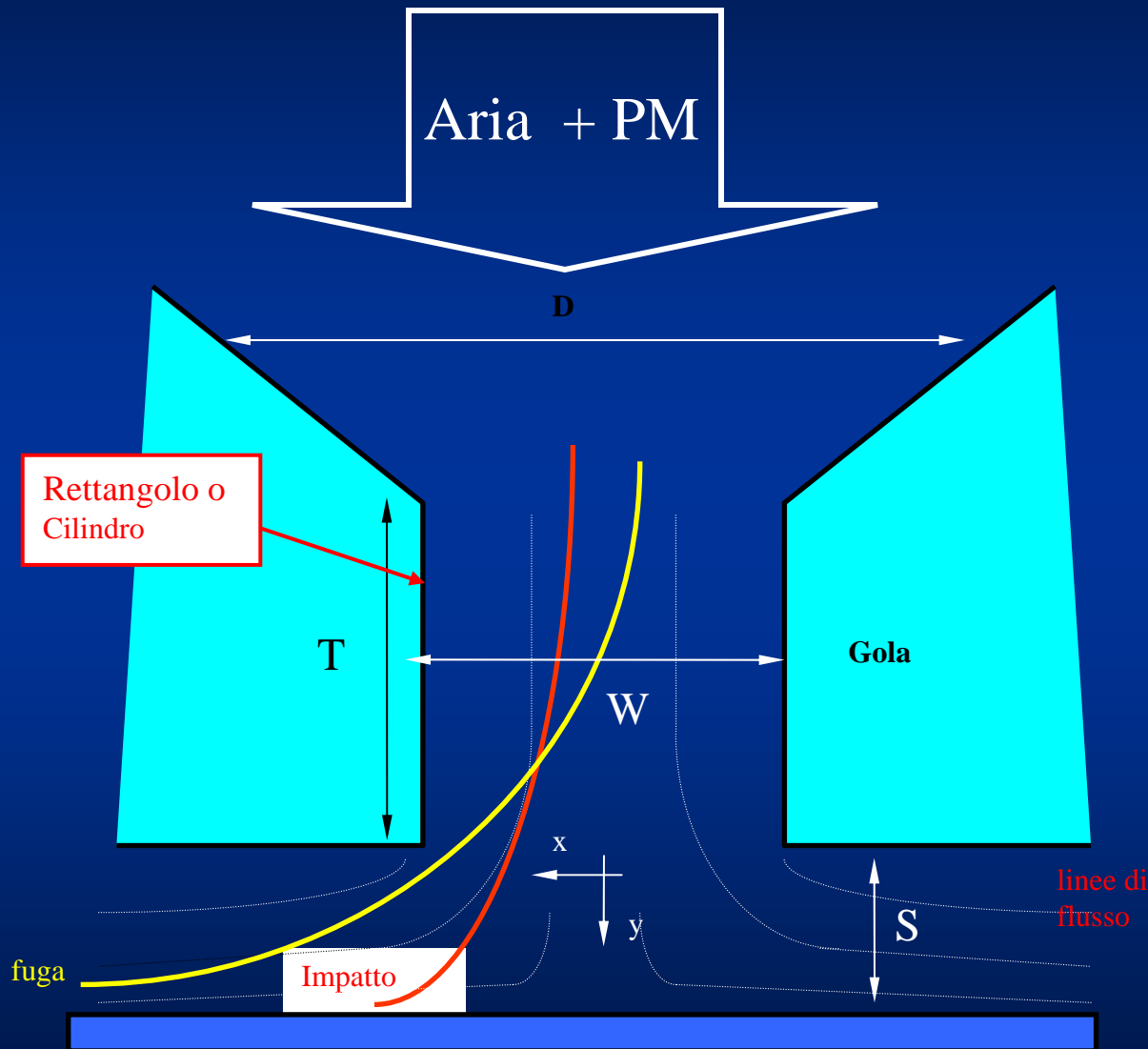


Raccolgono il PM su filtri, dopo una selezione in D_{ae}

PARTISOL

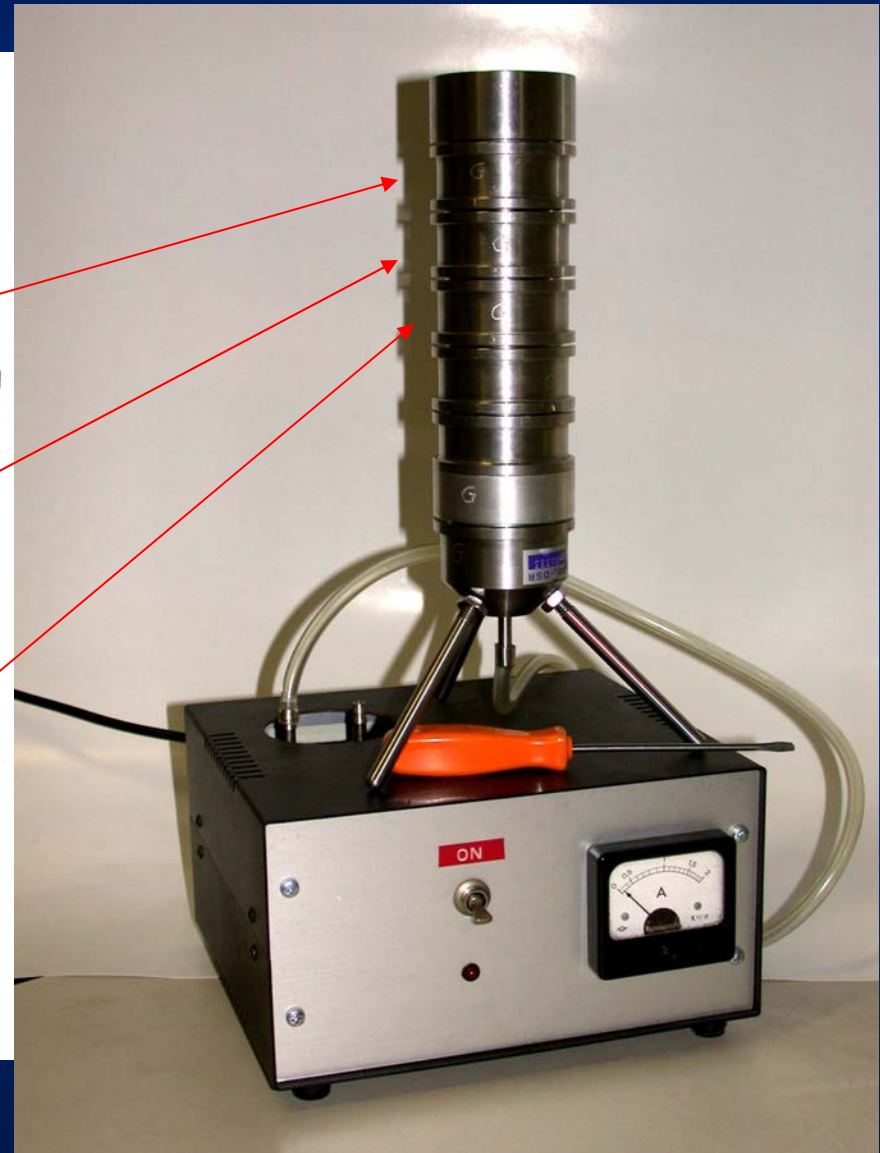
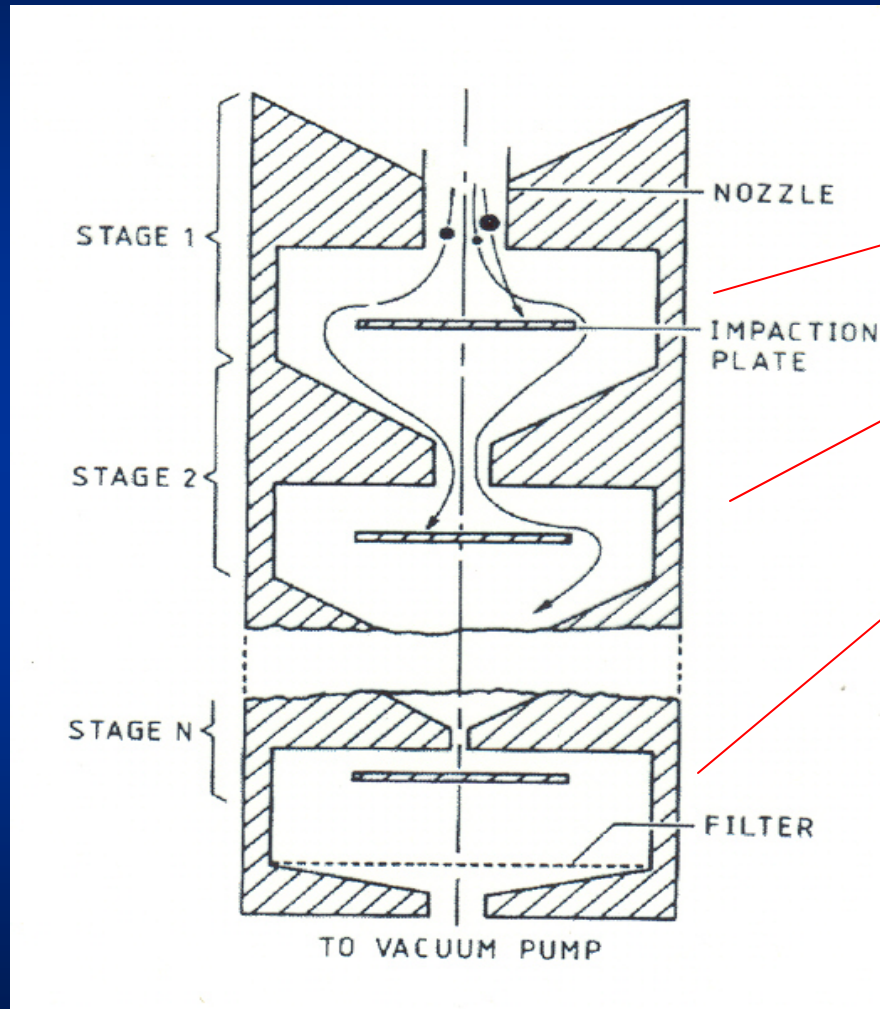


Impattori inerziali



Quando le linee di flusso di un fluido, tenuto in regime laminare, in uscita da una fenditura sottile si curvano per superare un ostacolo piano posto perpendicolarmente alla direzione del moto, le particelle di massa elevata in esso sospese non riescono a seguire il cambiamento di direzione e impattano sulla superficie. Se si assume che, dopo l'impatto, rimangano aderenti alla superficie, allora avranno una distribuzione di diametri caratterizzata da un limite inferiore ben definito.

Impattori multistadio



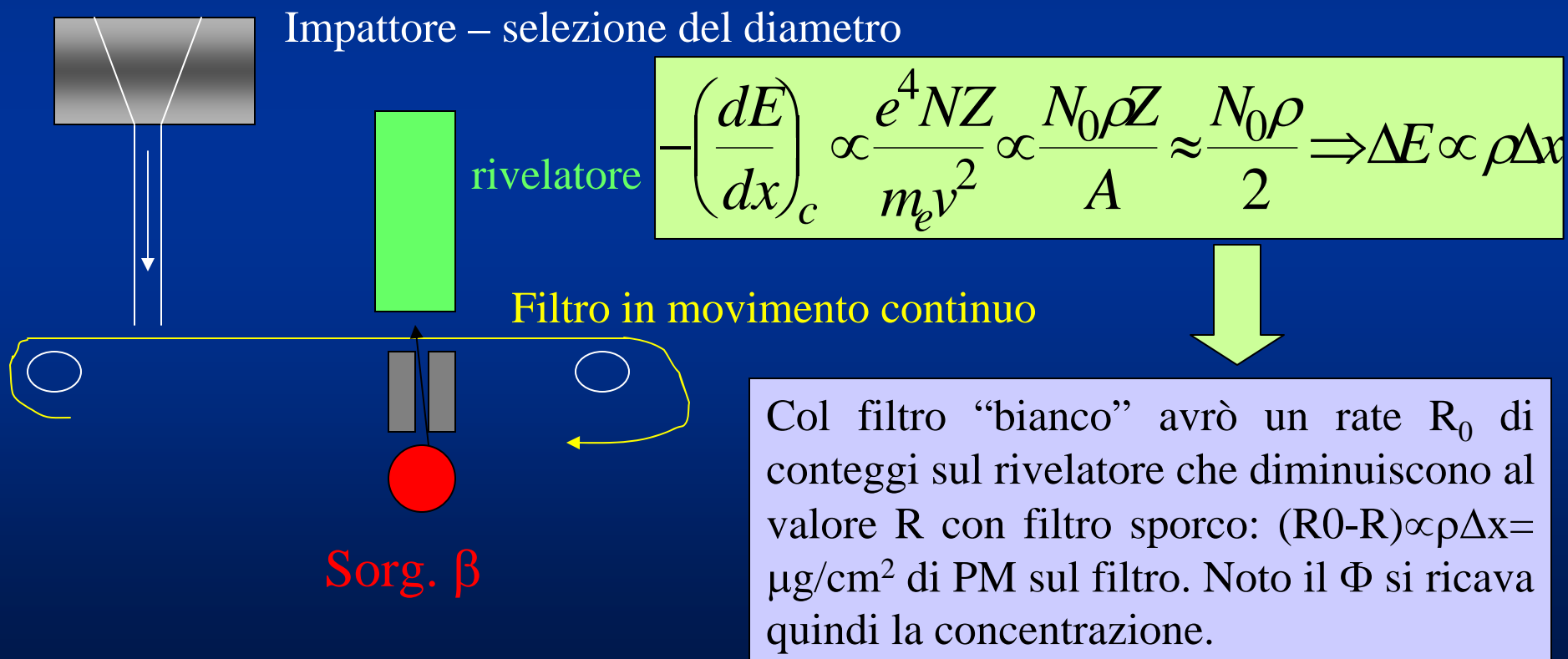
Legislazione italiana (D. L.vo 155 del 13/8/10 - G.U. 216 del 15/9/10)

La legge italiana recepisce normative europee che prevedono che campioni di PM10 siano raccolti sui filtri circolari (diametro = 47 mm, fibra di quarzo/vetro - teflon con pori da 2 μm), previa selezione del PM con $D_{ae} < 10 \mu\text{m}$, con uno stadio di impatto progettato per un flusso di 2.3 m³/h. Ogni filtro deve essere utilizzato per 24 ore. La dev. stand. del flusso diviso per la sua media non deve superare il 2% nelle 24 ore. Se il flusso scarta per più del 10% per un periodo superiore a 10 minuti, il campionamento si deve interrompere.

Negli USA è praticamente tutto uguale ma lo standard prevede flussi di 1 m³/h.

Campionatori continui

Ci sono poi strumenti in grado di raccogliere il PM su un supporto e di misurarne contemporaneamente la concentrazione. Uno dei metodi utilizza una sorgente β^- :



Analisi del PM

Una volta raccolto il PM possono essere eseguiti diversi tipi di analisi.
Per la determinazione del PM₁₀ a norma di legge:

Pesare i filtri prima e dopo l'esposizione con una bilancia con sensibilità 1 µg.

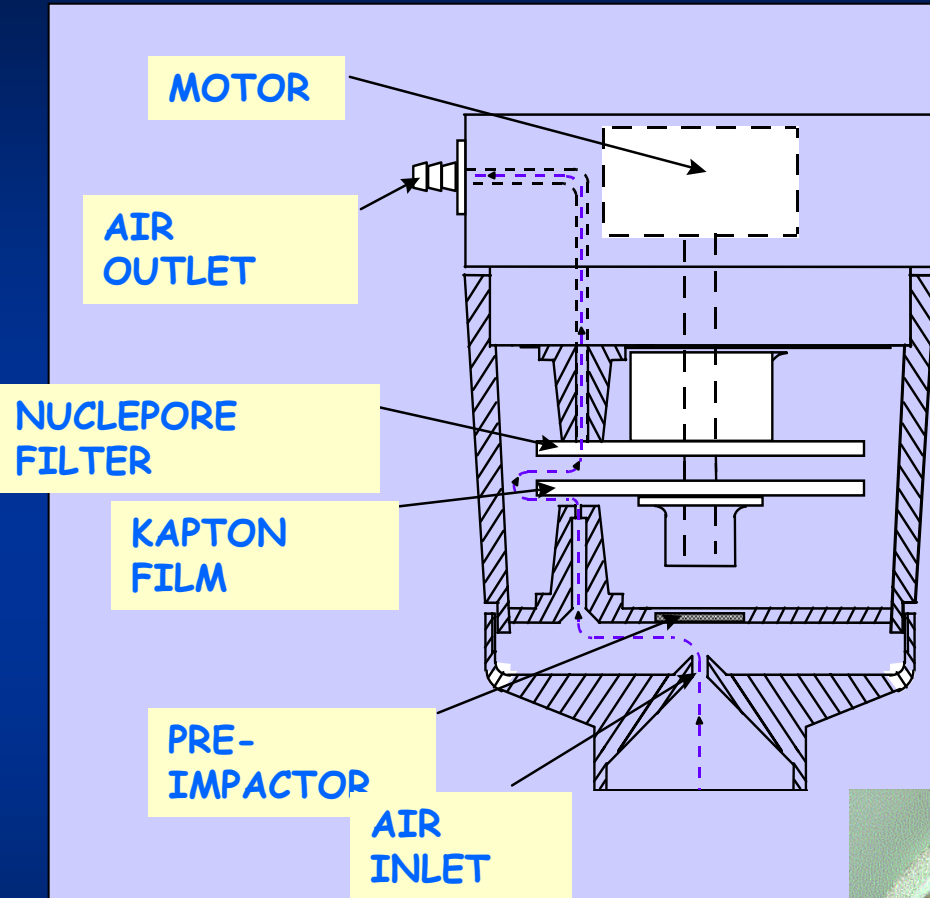
Conservare bilancia e filtri (per almeno 48 h prima della pesata) in un locale con $T = (20 \pm 1)^\circ$ e U.R. = $(50 \pm 5)\%$

Neutralizzare le cariche elettrostatiche sui filtri

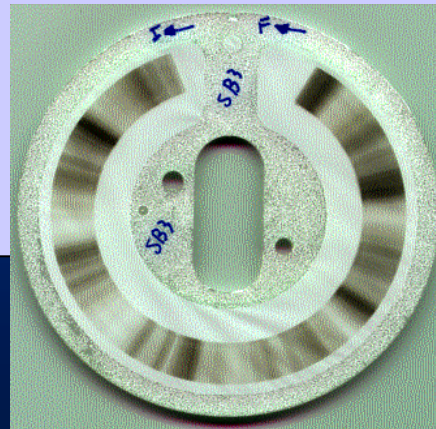
Effettuare almeno 2 pesate per ogni filtro e verificare che la SD delle pesate sia $< 20 \mu\text{g}$

Esprimere la concentrazione in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ($T=0^\circ$, $P=101.3 \text{ kPa}$)

Campionatori non-standard: il "Two-stage streaker sampler"

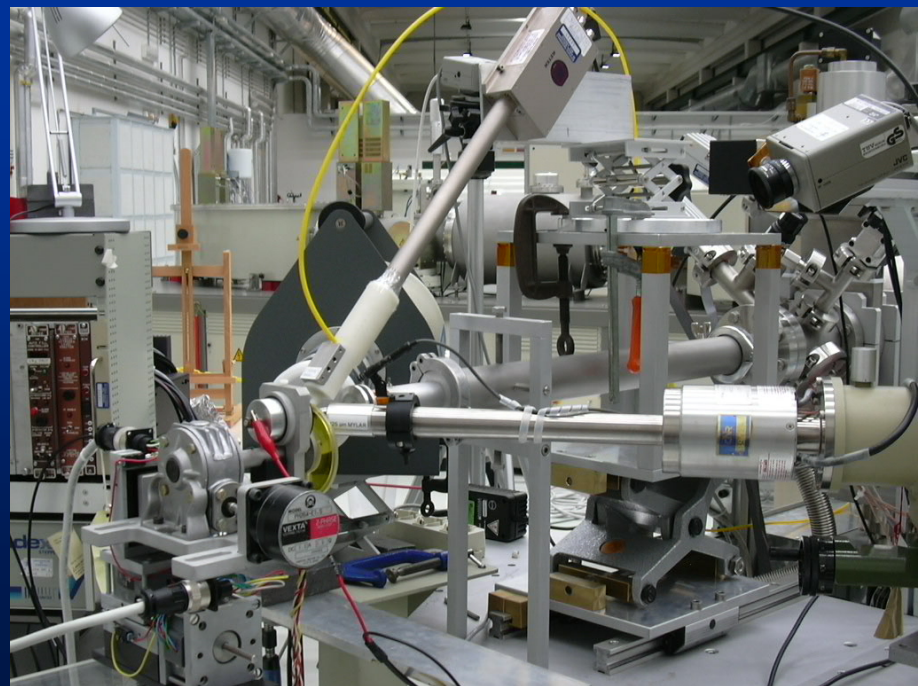
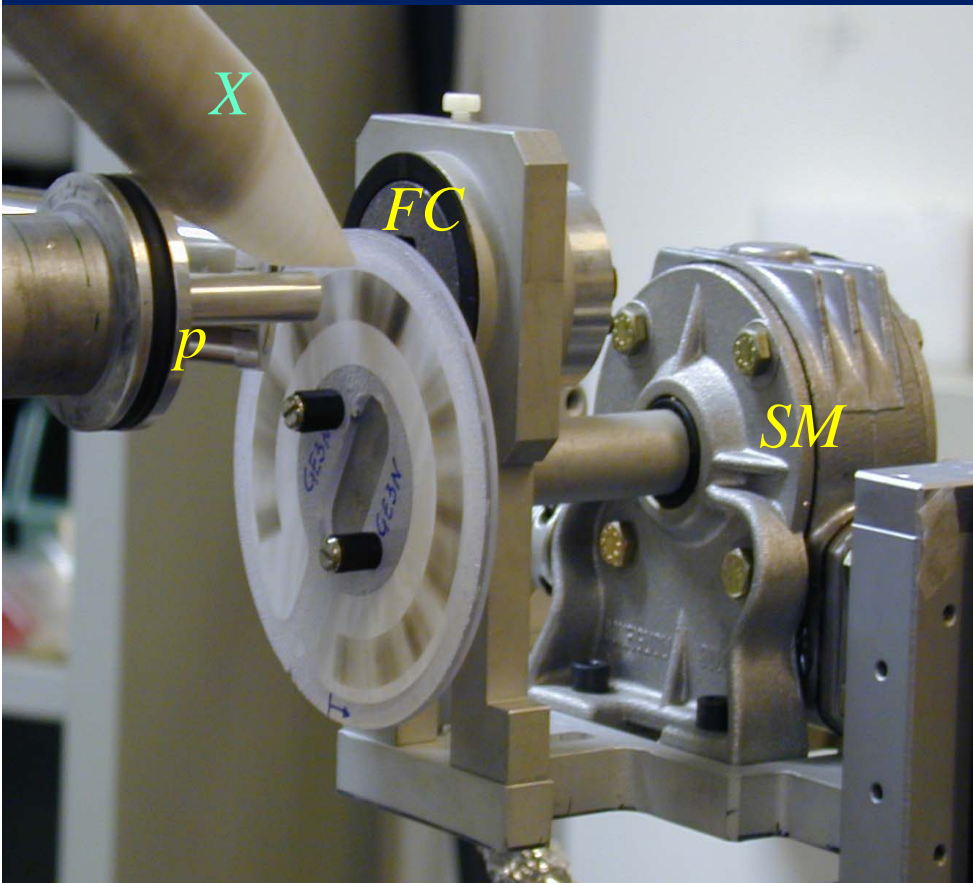


Separazione frazione fine ($D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$) e grossa ($2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$) del PM10.

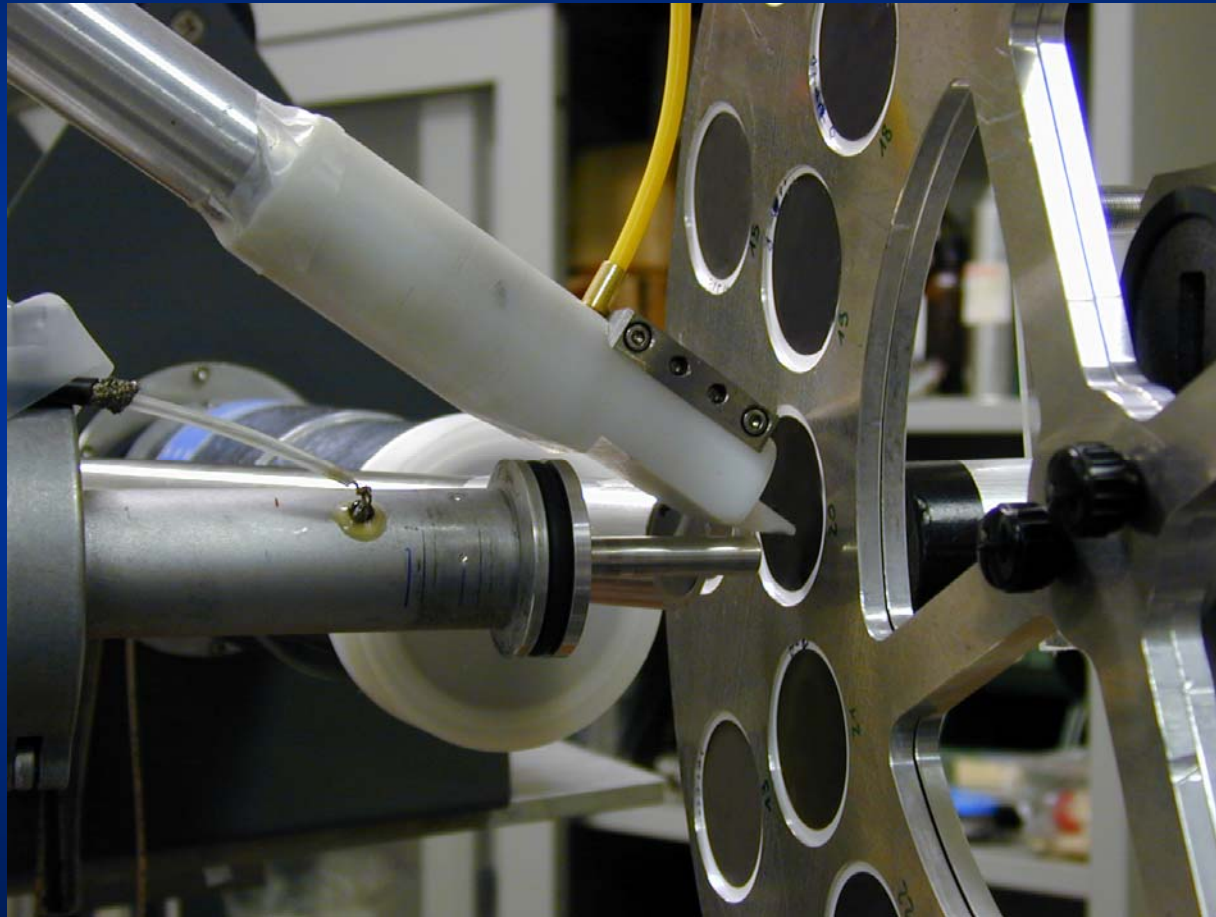


1 mm = 1 ora
...ma come si
analizza?

INFN - Firenze: Set-up per analisi di campioni orari di PM

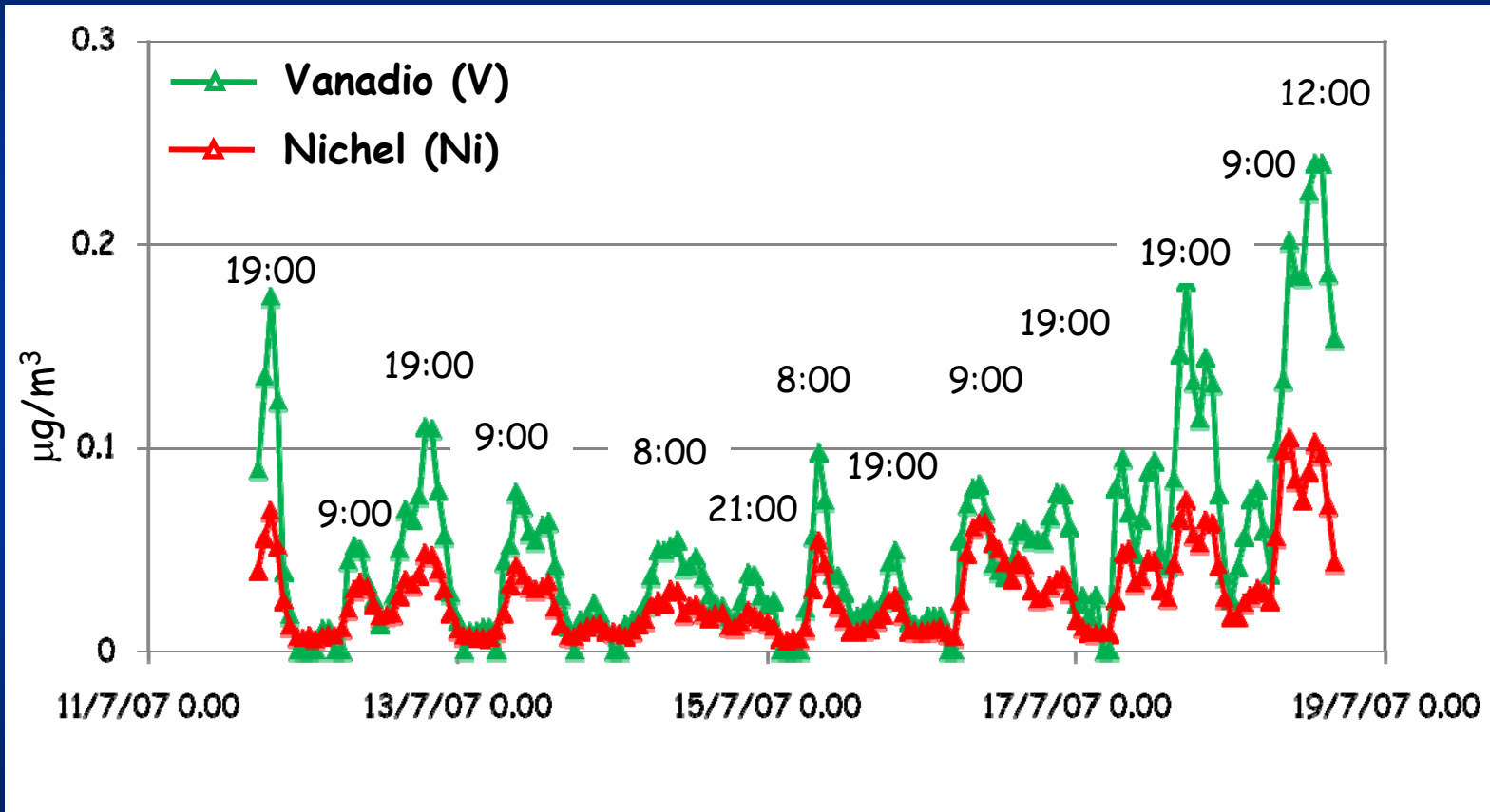


Analisi della composizione del particolato atmosferico raccolto su filtri giornalieri con tecniche nucleari



Concentrazione oraria dei traccianti della combustione di oli pesanti

Genova - Via Buozzi 2007

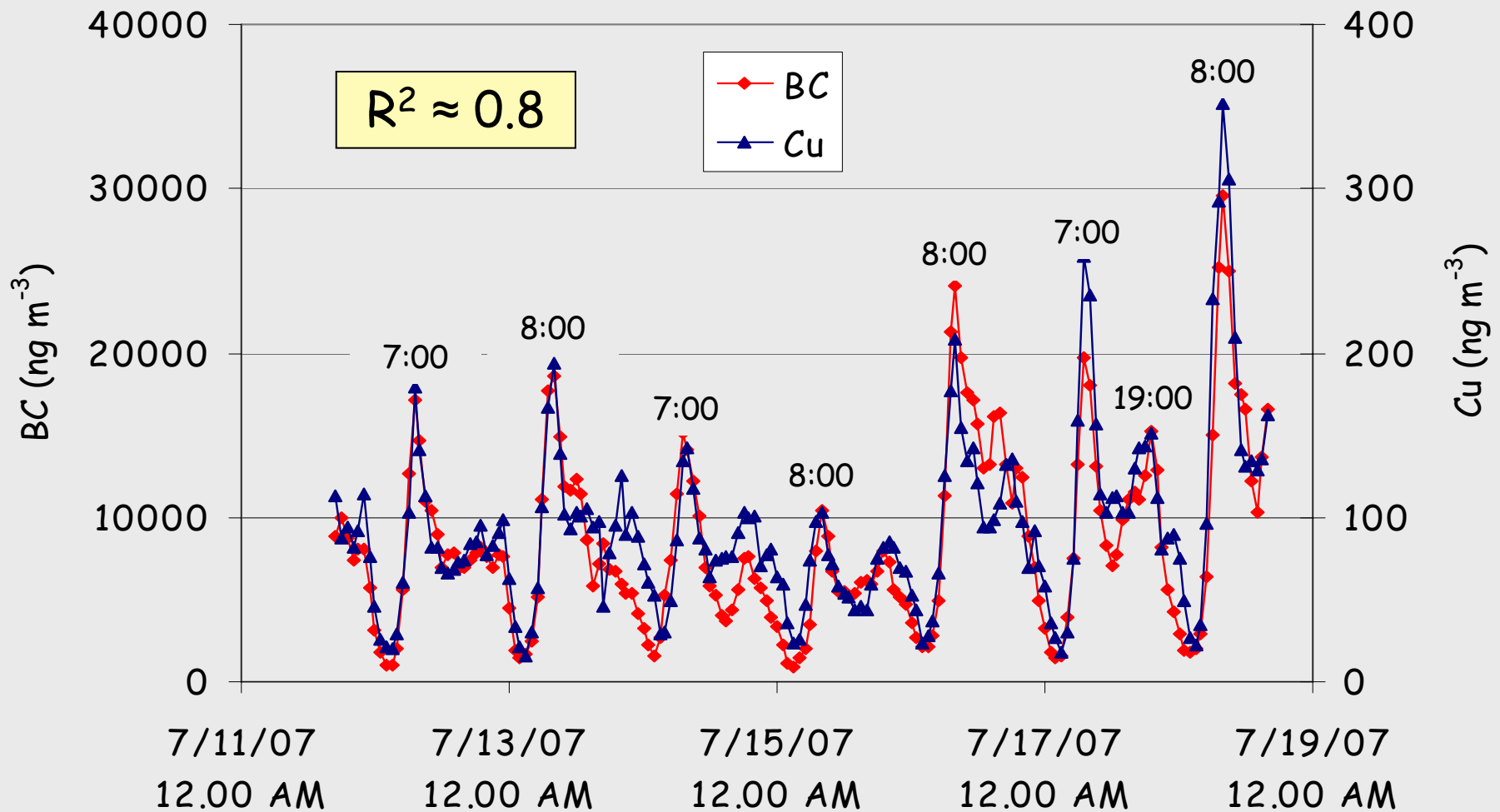


Orario partenze arrivi traghetti:
8.00 - 10.00
18.00 - 20.00

Traccianti del traffico veicolare: BC e Cu

$$\frac{[BC]}{[Cu]} \approx 100$$

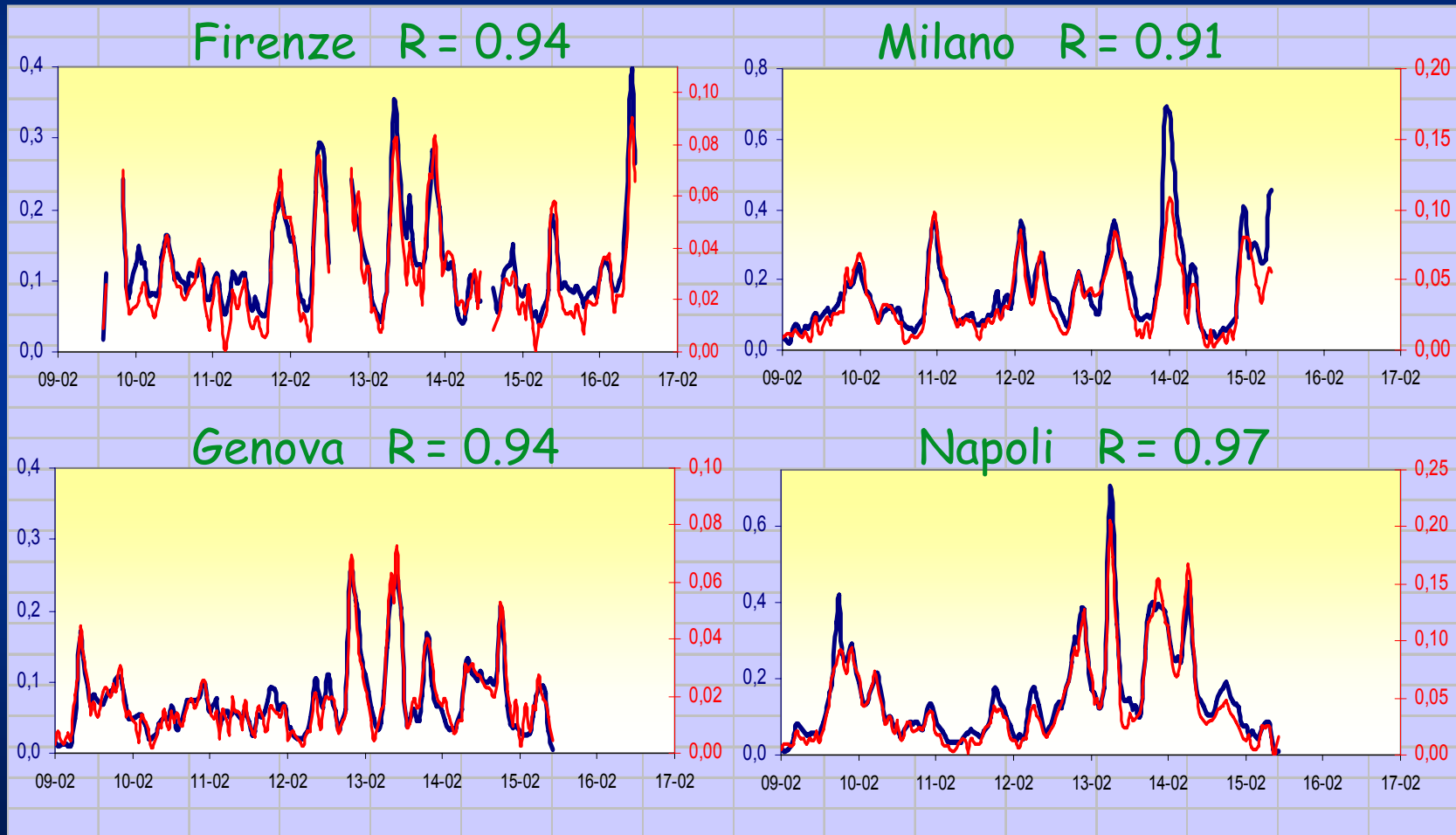
Genova, via Buozzi Luglio 2007



Identificazione di "sorgenti" locali (traffico): $\langle \text{Pb}/\text{Br} \rangle \approx 3$ (almeno fino al 2001)

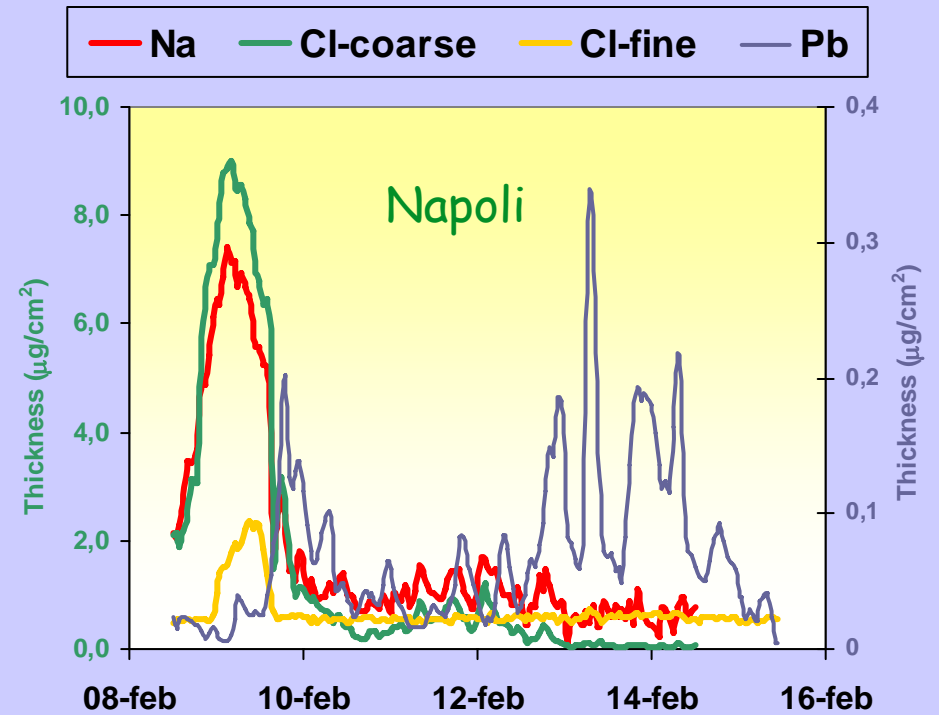
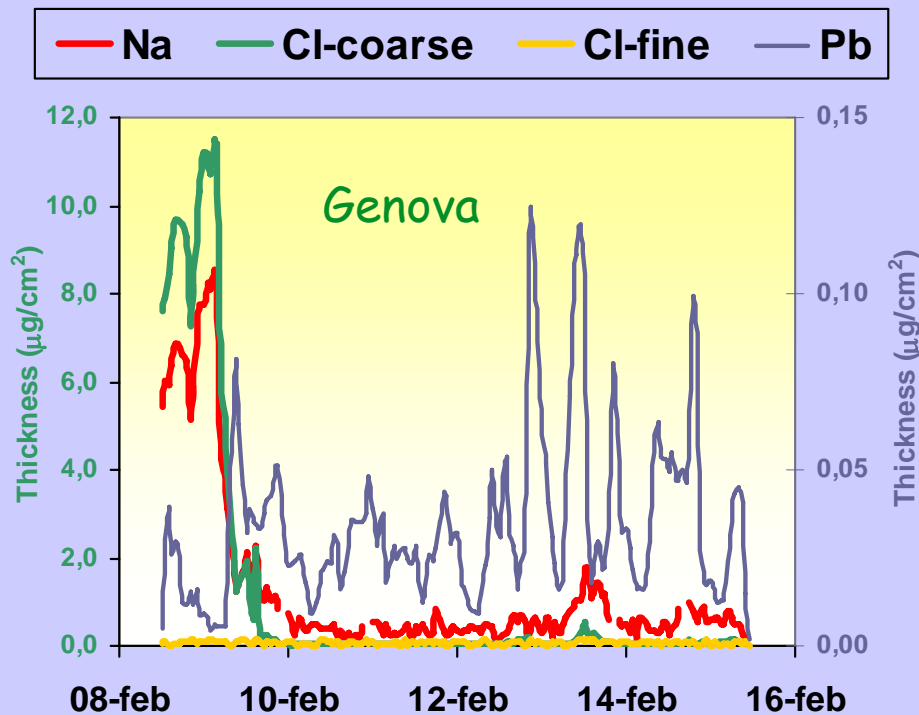
$\overline{\text{Pb}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$\overline{\text{Br}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

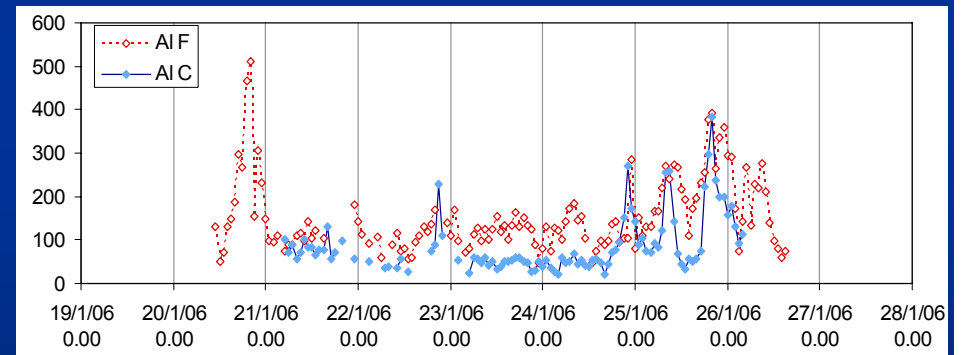
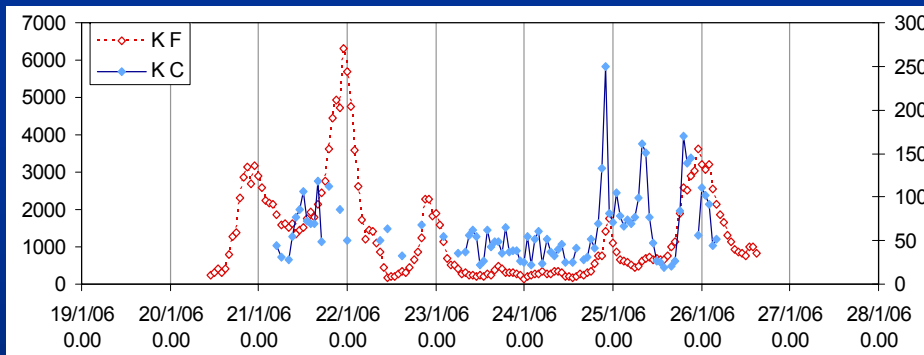
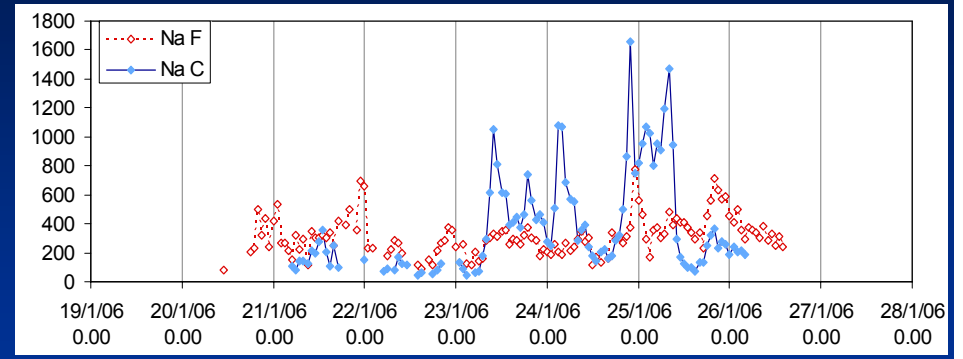
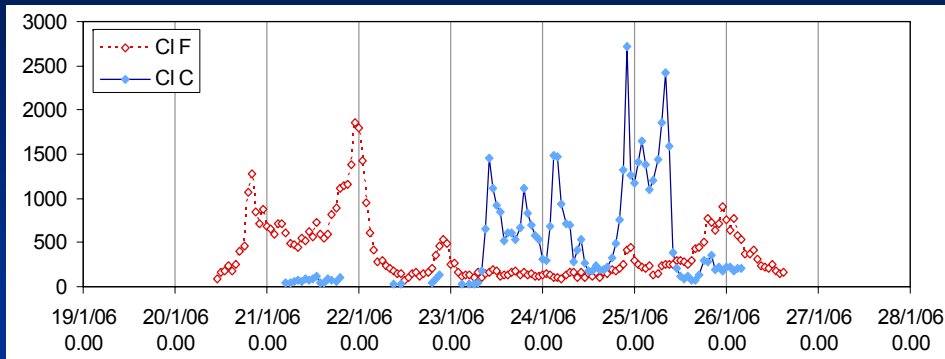


Sorgenti naturali

Il Sodio e il Cloro, specie nella frazione "grossa" del PM10, sono traccianti del PM di origine marina: qui in due città costiere viene contemporaneamente rivelato il passaggio di una massa d'aria proveniente dal mare



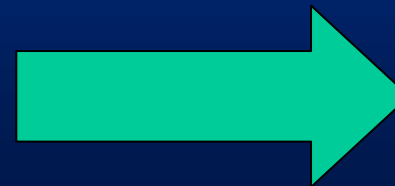
Un sito quasi rurale in Toscana



Durante l'inverno:

K quasi tutto solubile (da altre fonti)

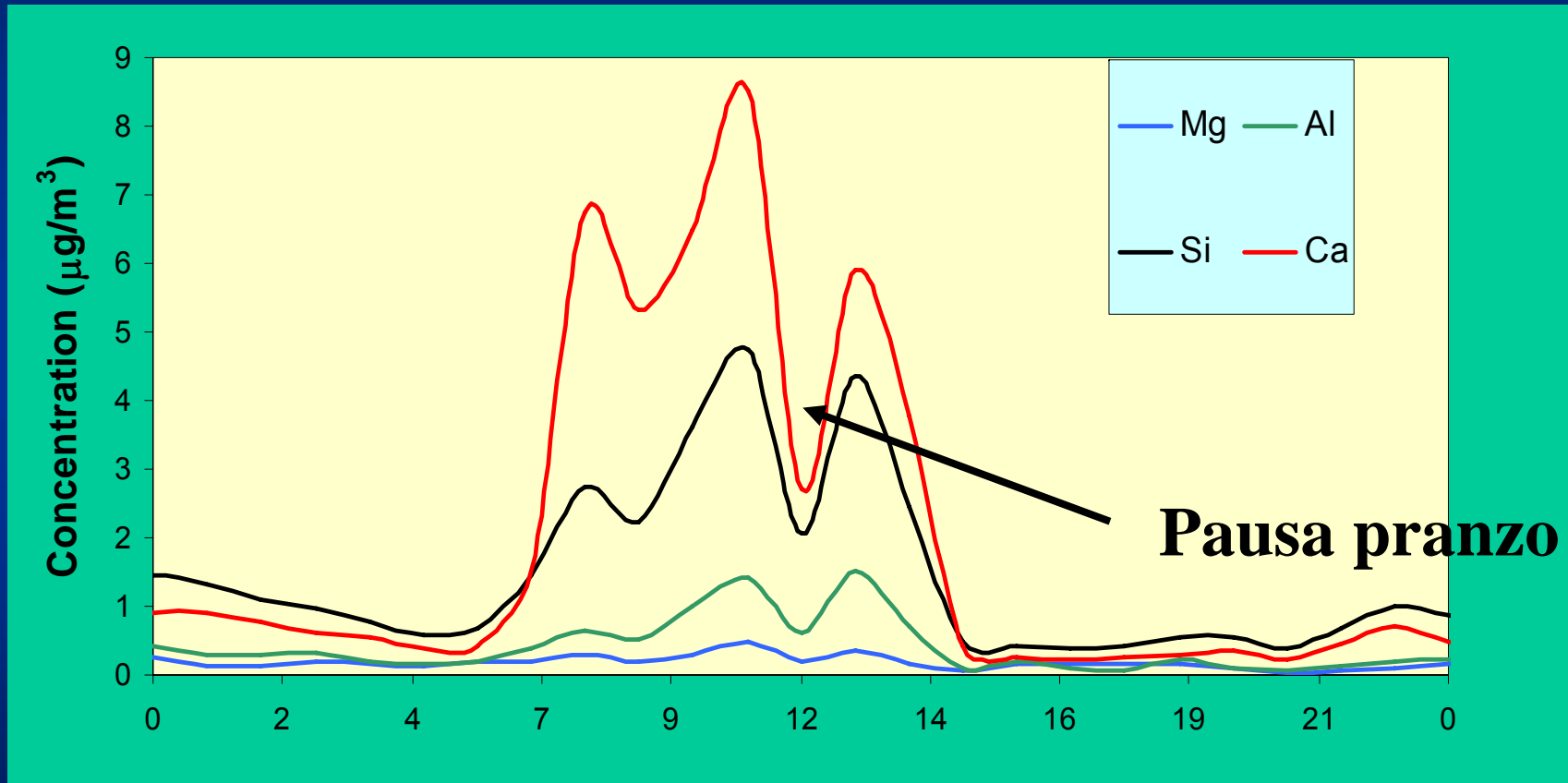
Picchi di concentrazione nel tardo pomeriggio/sera



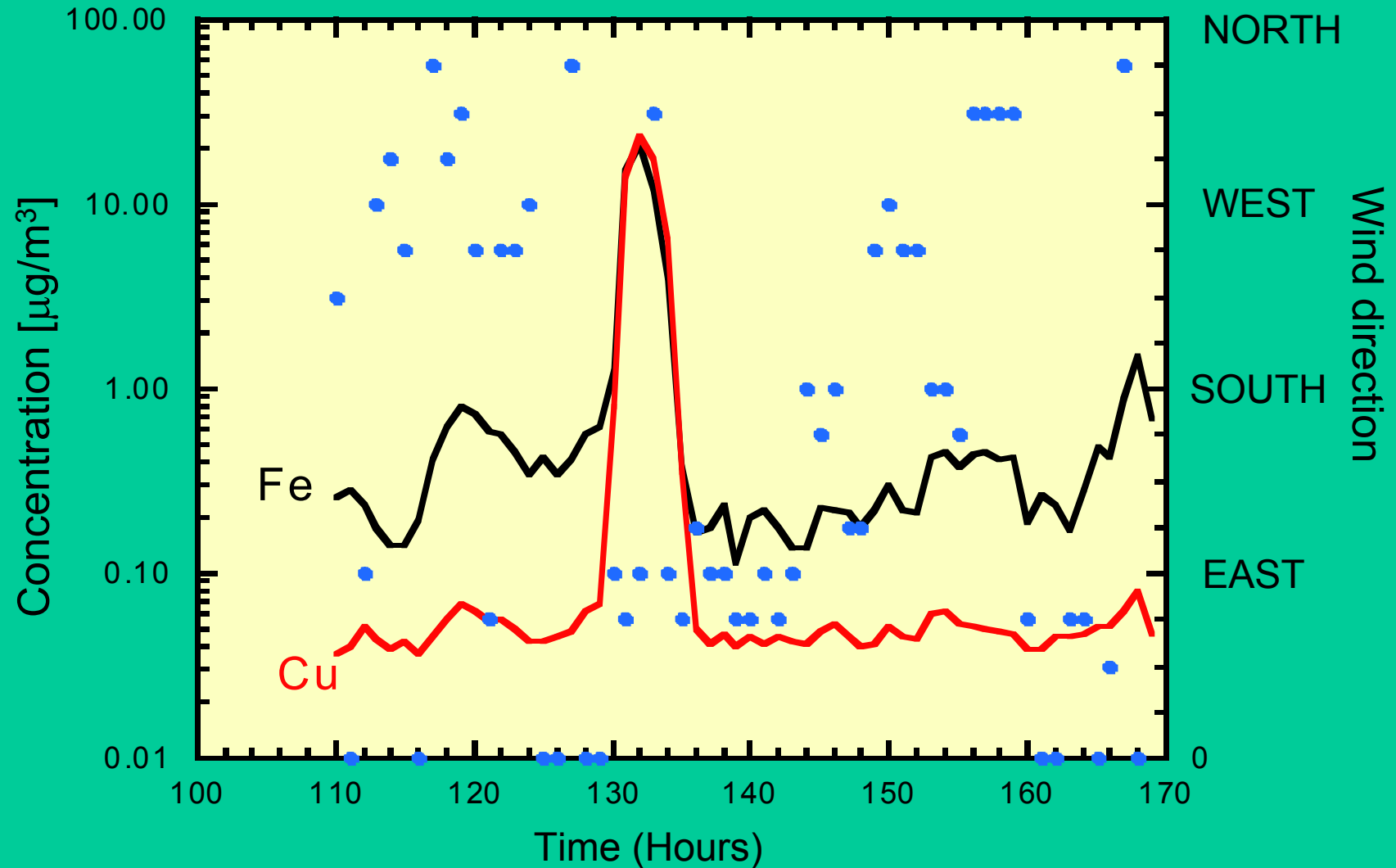
Combustione di legna ?

Per gli statali?

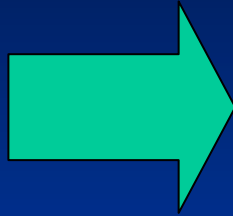
Milano, 14 febbraio 2001 :lavori di rifacimento della facciata di un edificio in prossimità del campionatore.



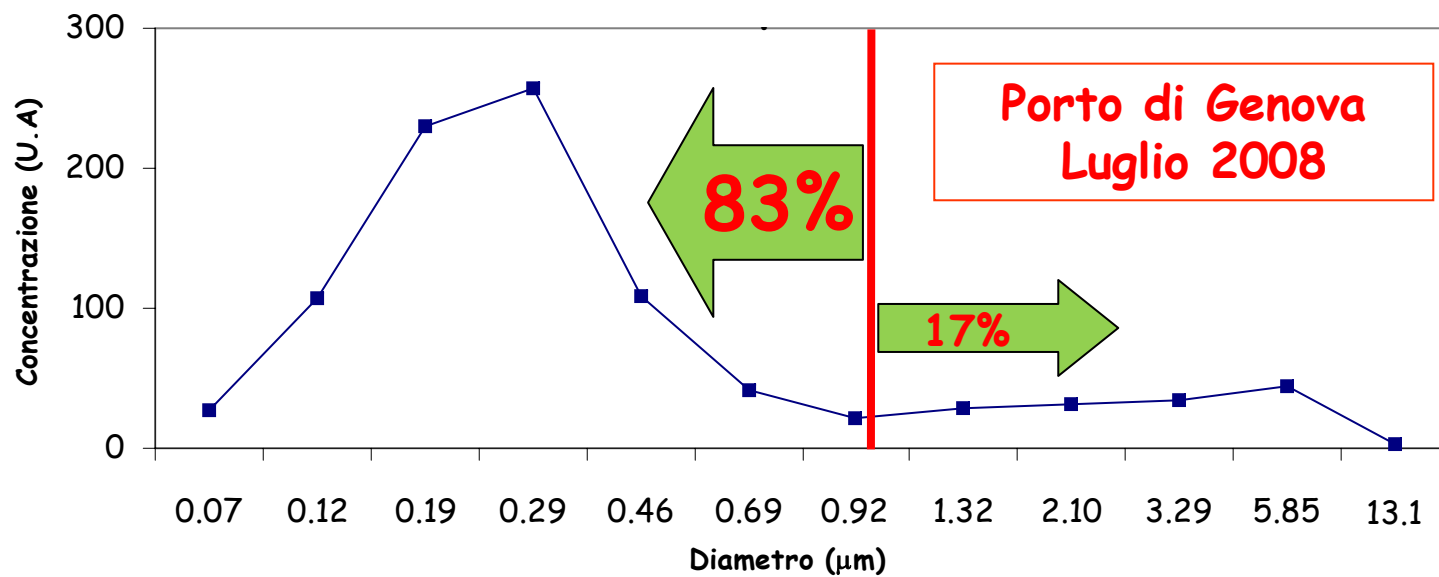
SPE: acciaieria di Cornigliano (EST) o fonderia di Multedo (OVEST)?



V-Ni: distribuzione dimensionale, media di 5 giorni



Low-pressure 12 stage DEKATI
impactor: 45 nm - 20 μm



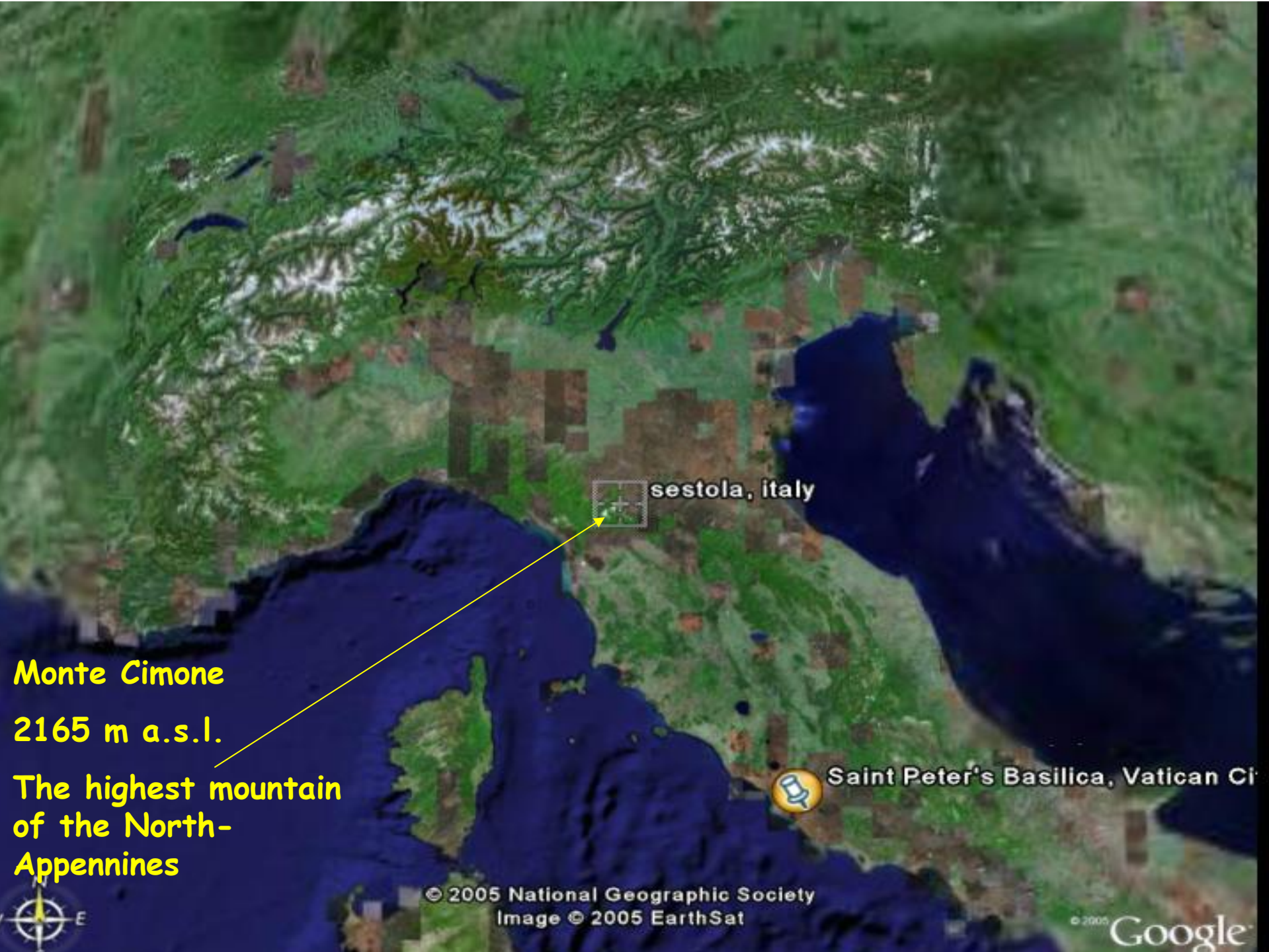


Monte Cimone

Campagna PM10 – PM1
Estate 2004



ISAC – Bologna
Dipartimento di Fisica e INFN – Firenze
Dipartimento di Fisica e INFN – Genova
Istituto di Fisica Generale Applicata e INFN - Milano



Monte Cimone
2165 m a.s.l.

The highest mountain
of the North-
Appennines

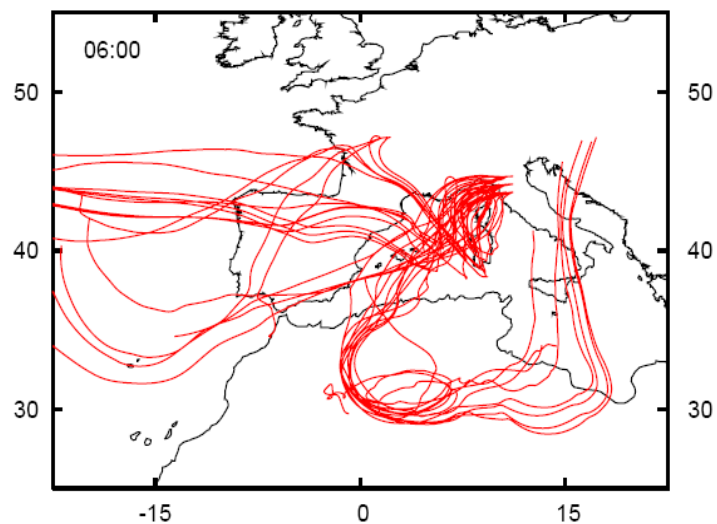
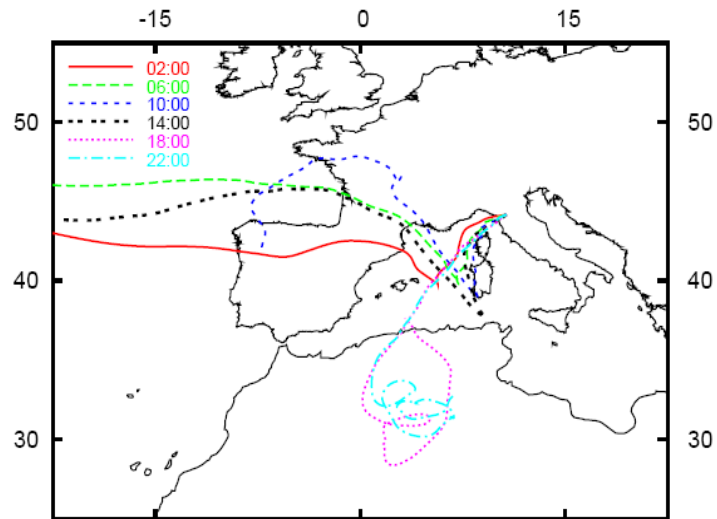
sestola, italy

Saint Peter's Basilica, Vatican Ci

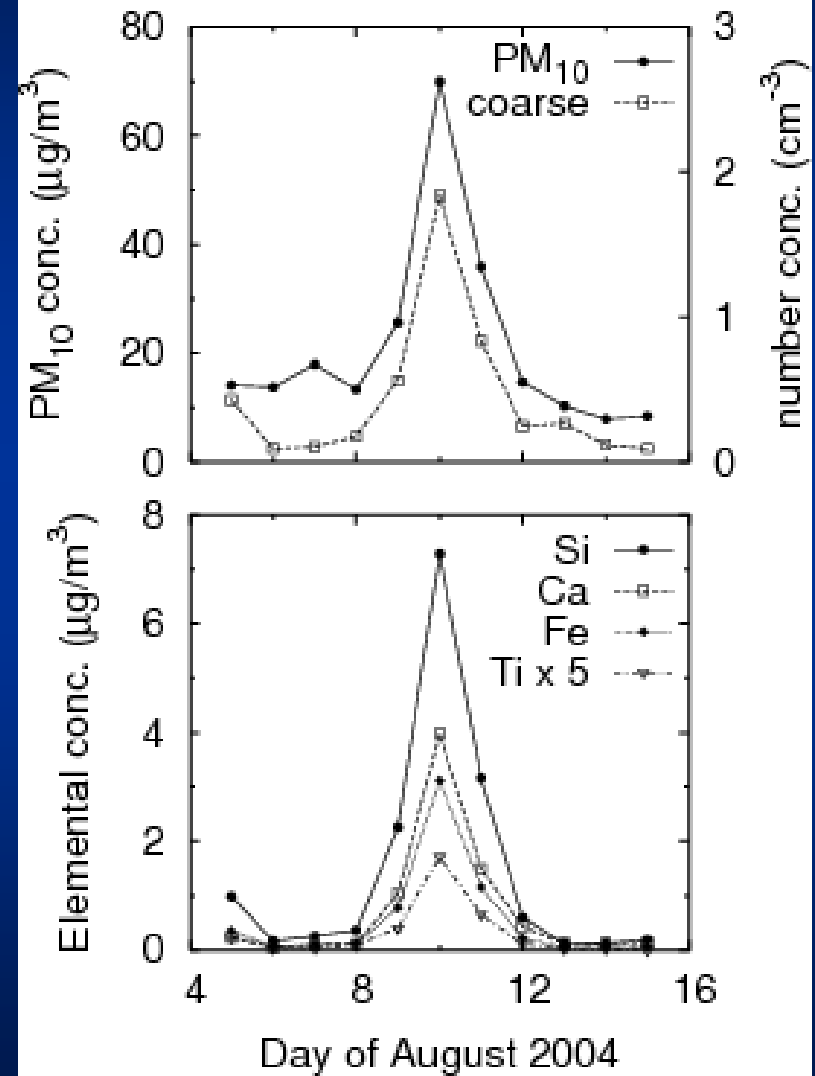
© 2005 National Geographic Society
Image © 2005 EarthSat

© 2005 Google

Episodio di trasporto di polvere sahariana 10 Agosto 2004

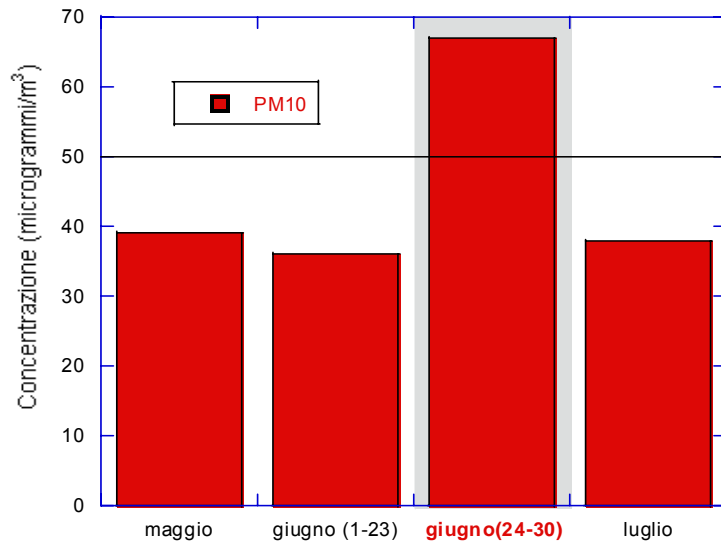


HYSPLIT

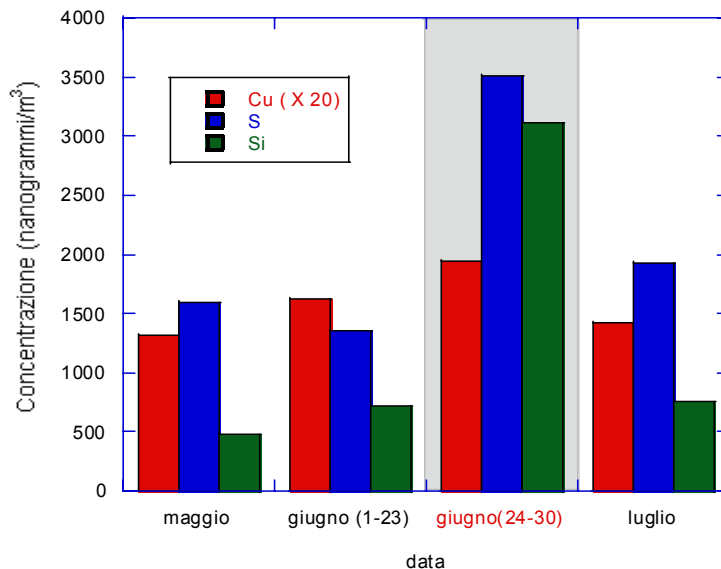


Genova: giugno 2006

Corso Gastaldi 2006



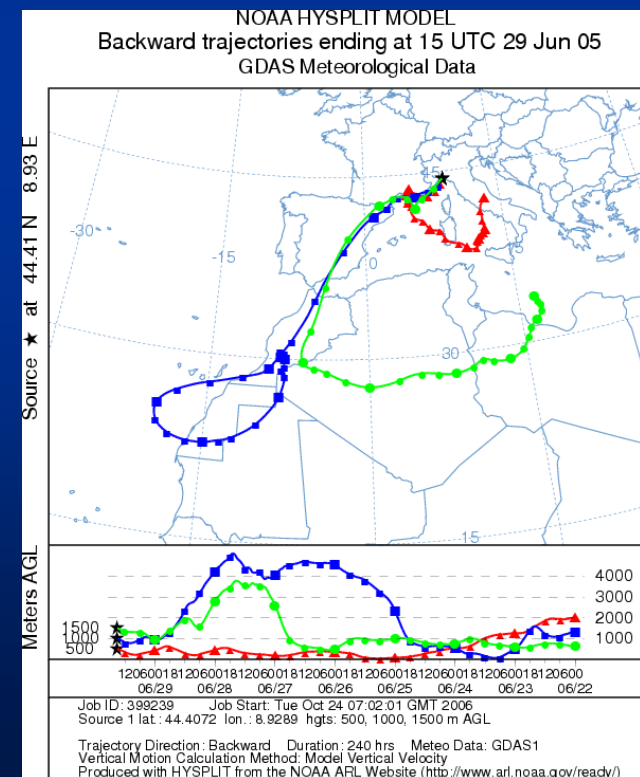
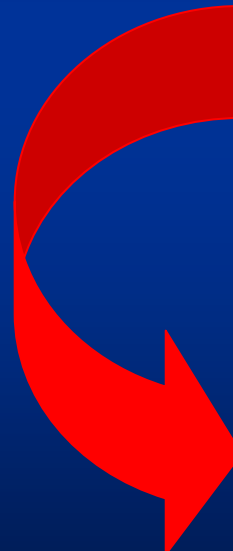
Corso Gastaldi 2006



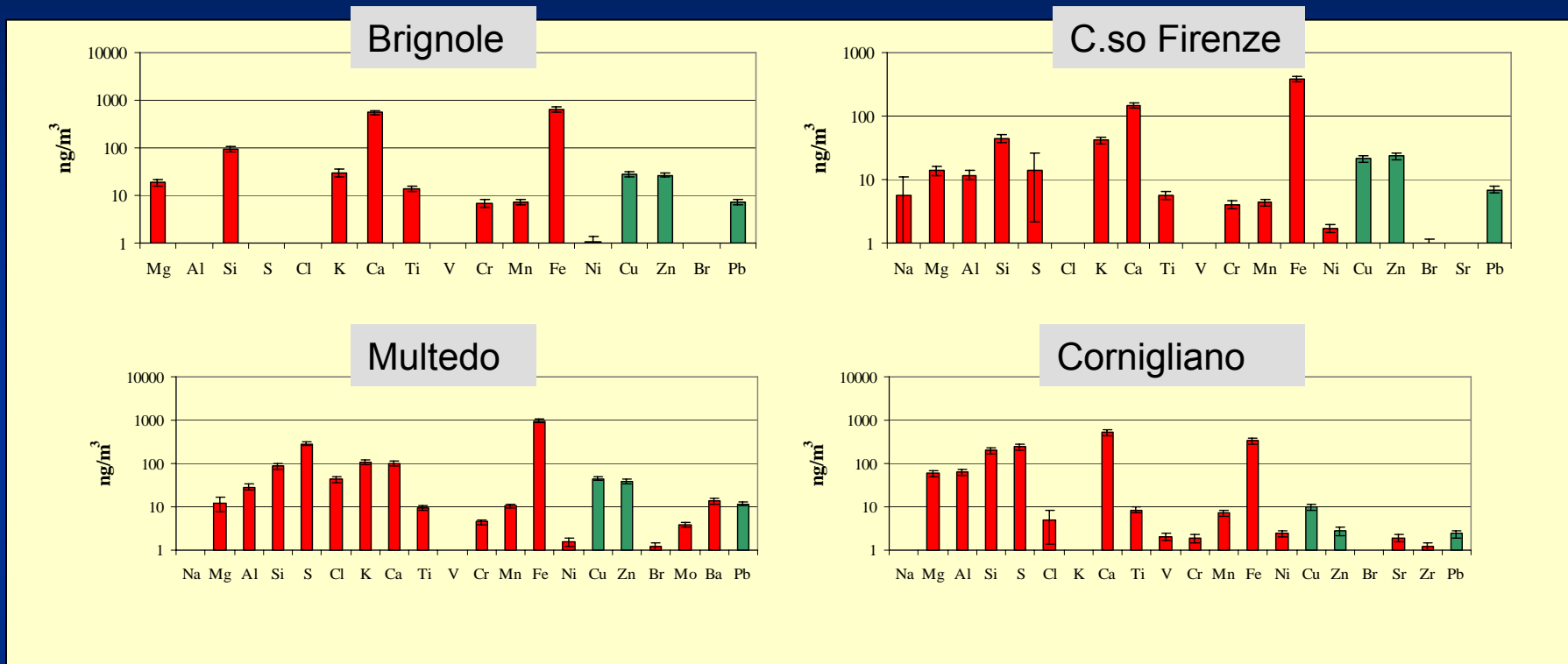
Una settimana particolare...

Alta T e P \rightarrow formazione e ristagno particolato secondario (S)

Trasporto di sabbia dal Sahara (~ 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a fine giugno contro una media di ~ 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ subito prima e dopo)



Genova: "profilo" del traffico

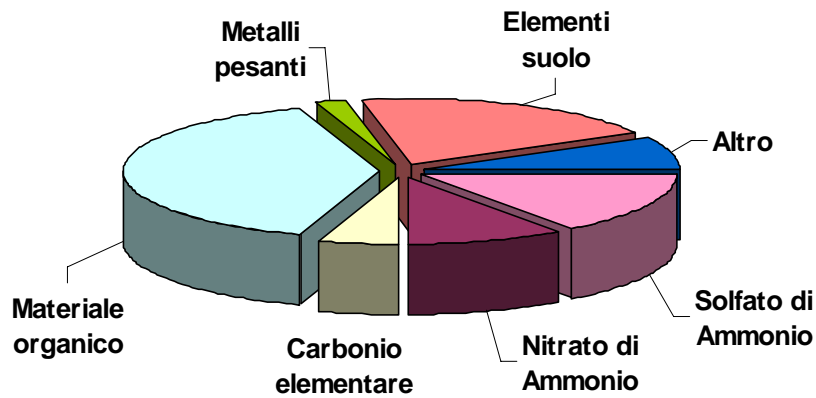


	Brignole		C.so Firenze		Cornigliano		Multedo	
	Av	err	Av	err	Av	err	Av	err
Cu/Pb	3.8	0.6	3.1	0.5	4.1	1.0	3.8	0.6
Cu/Zn	1.0	0.2	0.9	0.1	3.5	1.0	1.2	0.2

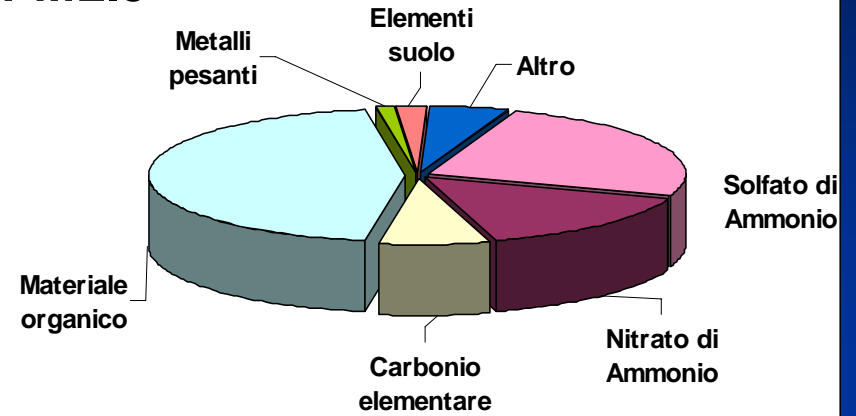
La composizione chimica

(composizione media "tipo" in area urbana)

PM10

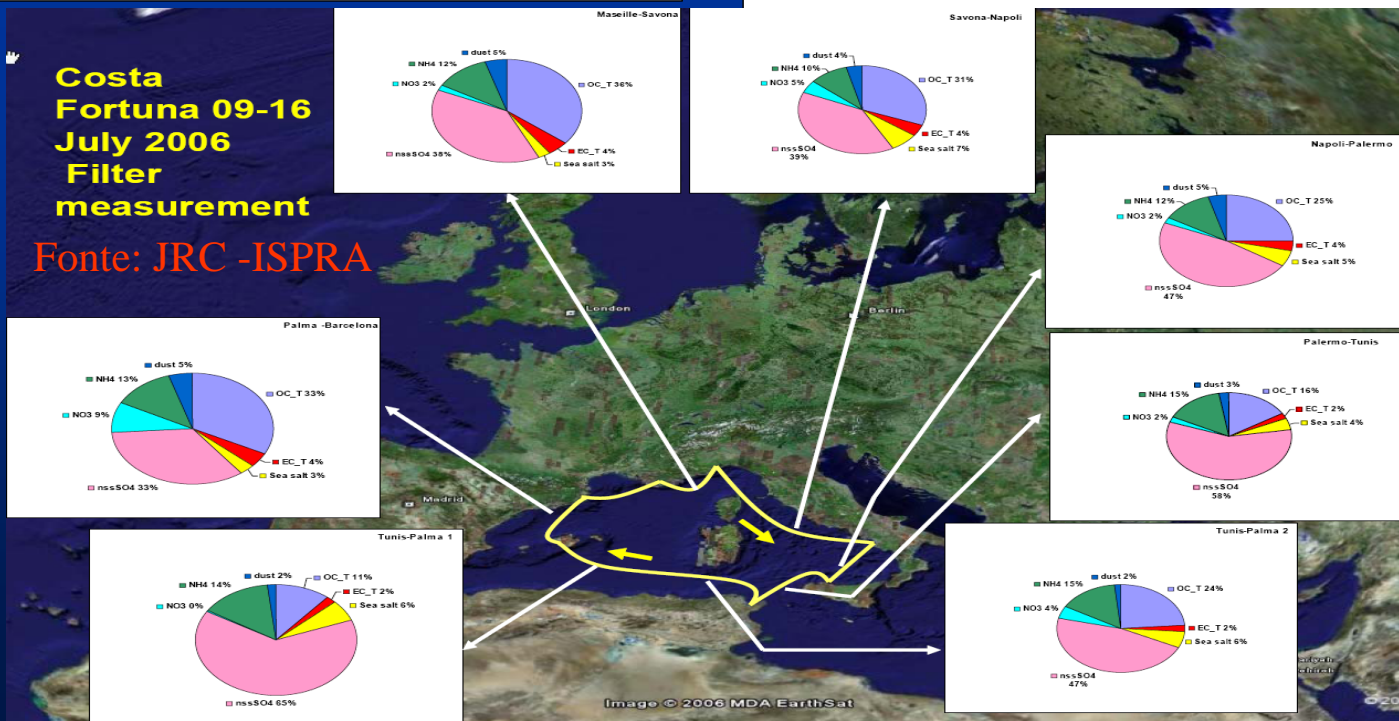


PM2.5

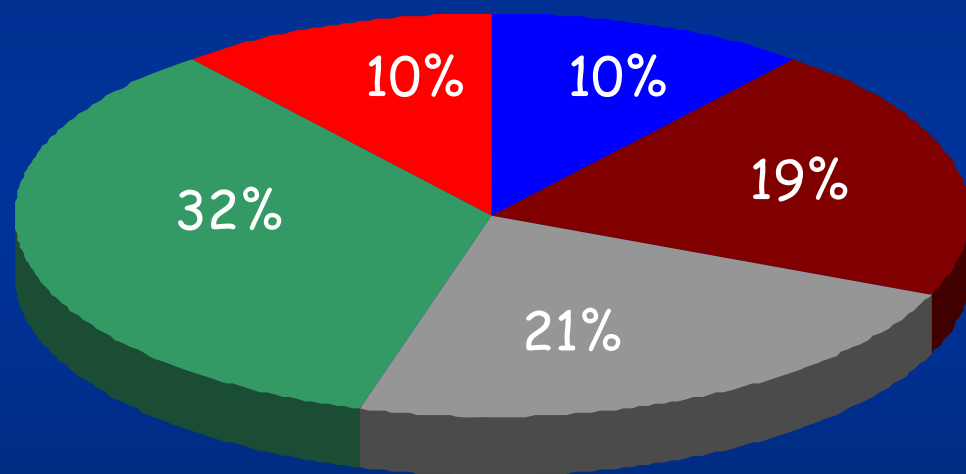


Costa Fortuna 09-16 July 2006 Filter measurement

Fonte: JRC - ISPRA



Il PM10 a Genova



- Sale marino
- Combustione di oli
- Polvere del suolo
- Traffico
- Aerosol secondario

Nota: composizione media misurata dal 2003 al 2009

I Livelli a Genova

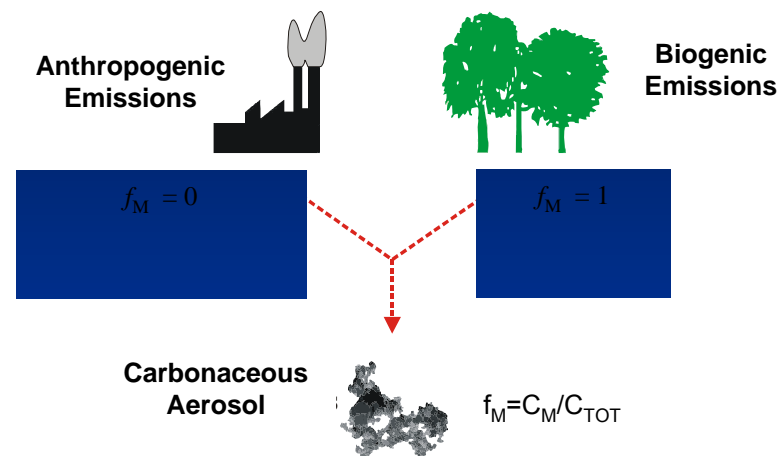
Il PM10 presenta "sforamenti" dei limiti in alcune zone e/o con condizioni climatiche particolari ma il PM2.5...

SITO	PERIODO	PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Brignole	01/06/02 → 11/06/04	22 ± 10
Multedo	11/06/05 → 04/07/05	21 ± 7
Cornigliano	21/05/05 → 02/07/05	19 ± 10
Lanterna	16/09/05 → 23/01/06	19 ± 12
C.so Europa	07/06/06 → 14/11/06	37 ± 17
Dip. di Fisica	05/05/04 → 16/06/04	12 ± 3
Via Buozzi	16/05/07 → 03/10/07	23 ± 7
C.So Firenze	15/03/09 → 31/08/09	15 ± 5

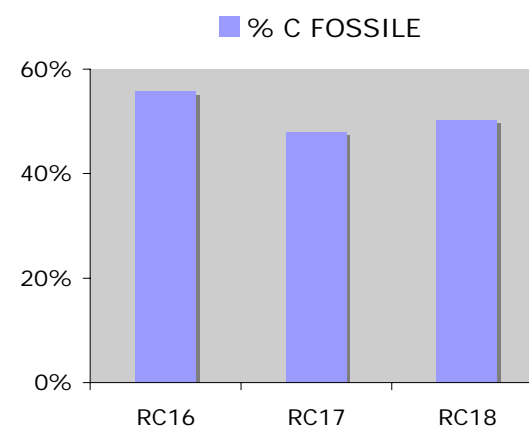
A fronte del "limite" UE di 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

^{14}C -AMS

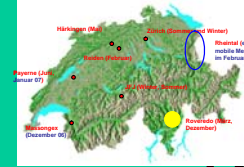
- Negli studi dell'aerosol è di grande interesse determinare la frazione di C prodotto da combustibili fossili ed è importante ottenere questa informazione separatamente per il Carbonio Organico (OC) e per il Carbonio Elementale (EC)



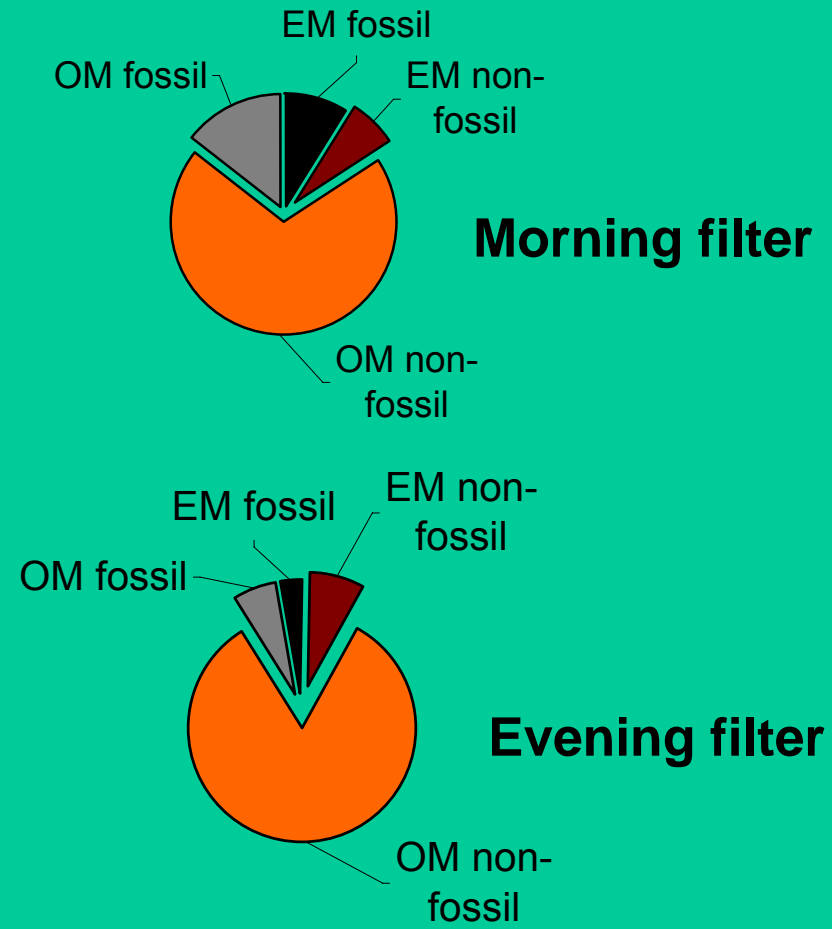
- Misure AMS del ^{14}C possono dare questa informazione ma, a causa della piccolissima quantità di materia raccolta dai campionatori di aerosol standard ($\sim 1\text{mg}$), deve essere sviluppata una procedura specifica
- Test preliminari alla facility AMS del LABEC mostrano che misure affidabili di ^{14}C su campioni di aerosol abbastanza abbondanti ($\sim 5\text{ mg}$) è possibile
- Ulteriori sviluppi sono necessari per misurare separatamente il ^{14}C su EC e OC



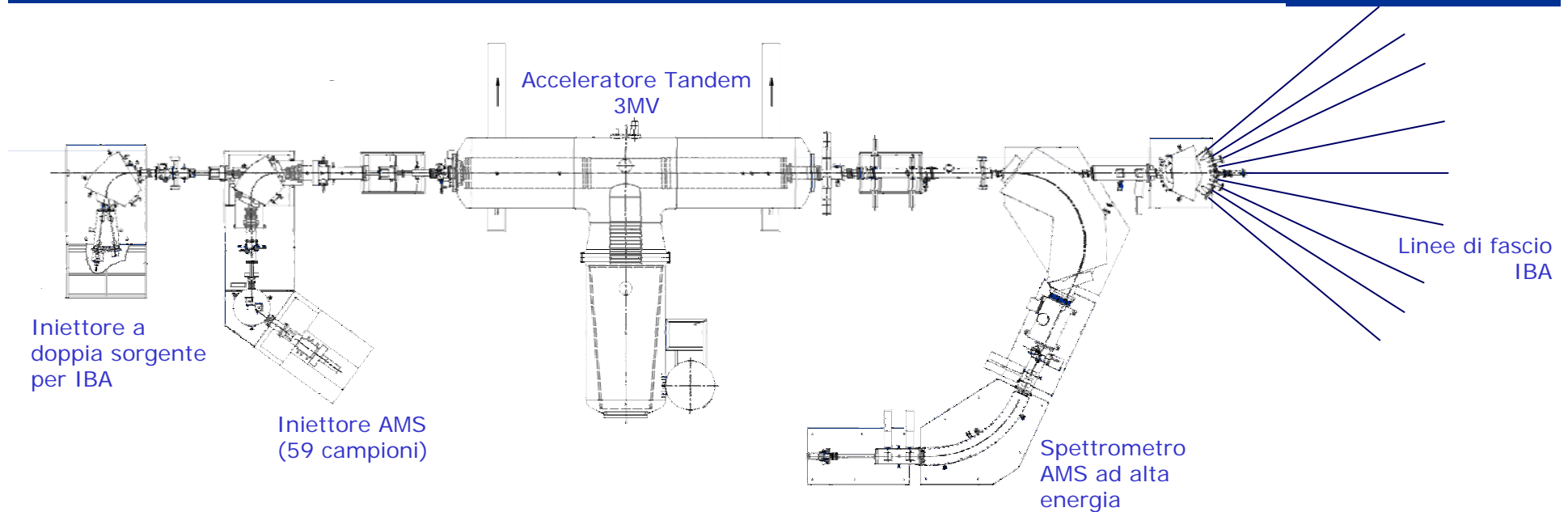
PSI - Zurigo



Fossil and non-fossil carbon in the particulate matter in Roveredo winter

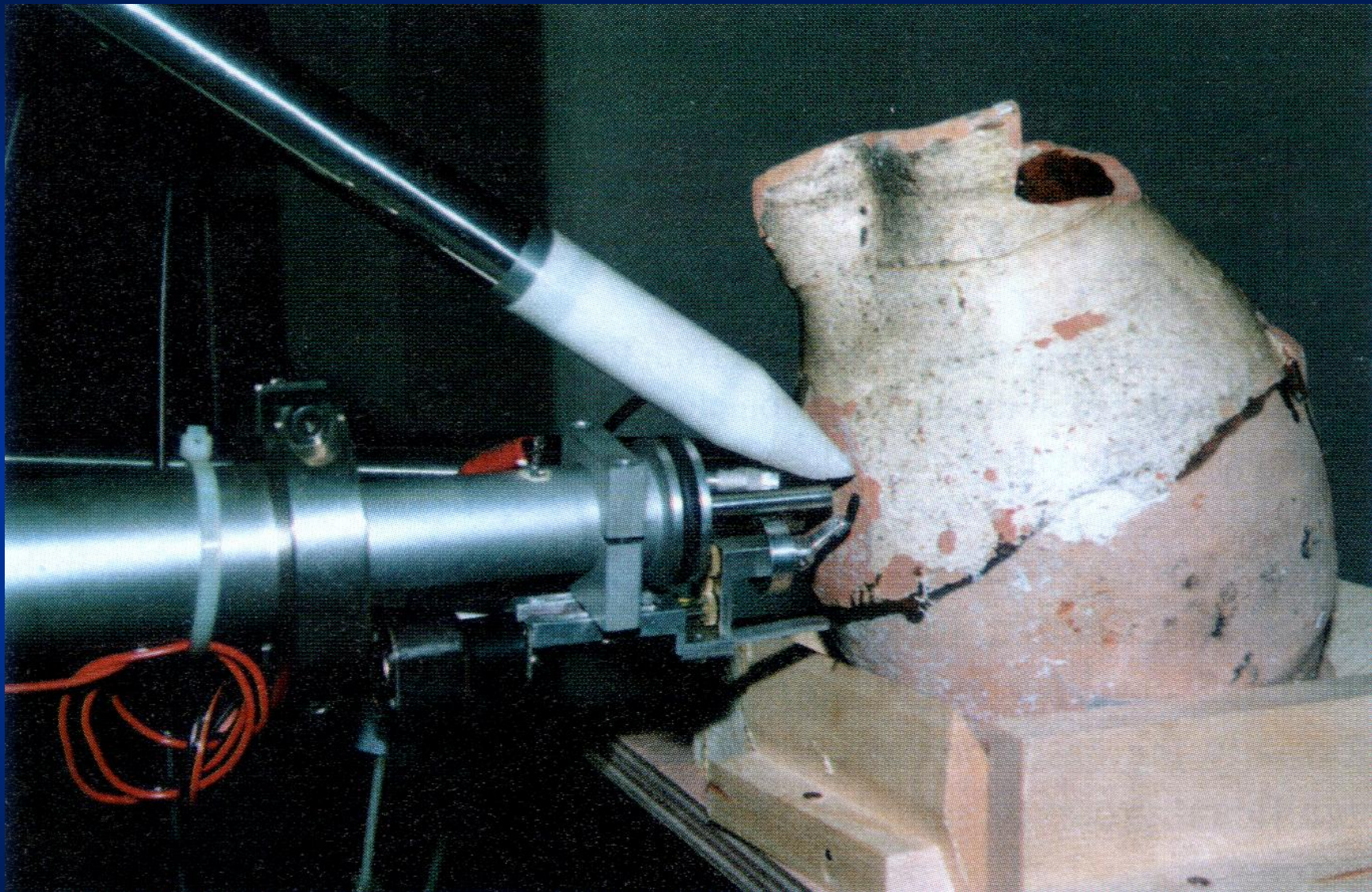


Misura della concentrazione di ^{14}C con AMS



Sensibilità fino a 10^{-15} , Campioni di massa $\approx 1\text{mg}$

Studio di provenienza di ceramiche liguri



Analisi PIXE all'acceleratore INFN a Firenze



Savona: produzione ceramiche: XII-XIX secolo

Albissola: dal XV secolo, ancora attivo

Varazze: ritrovamento del relitto del Leudo del Mercante

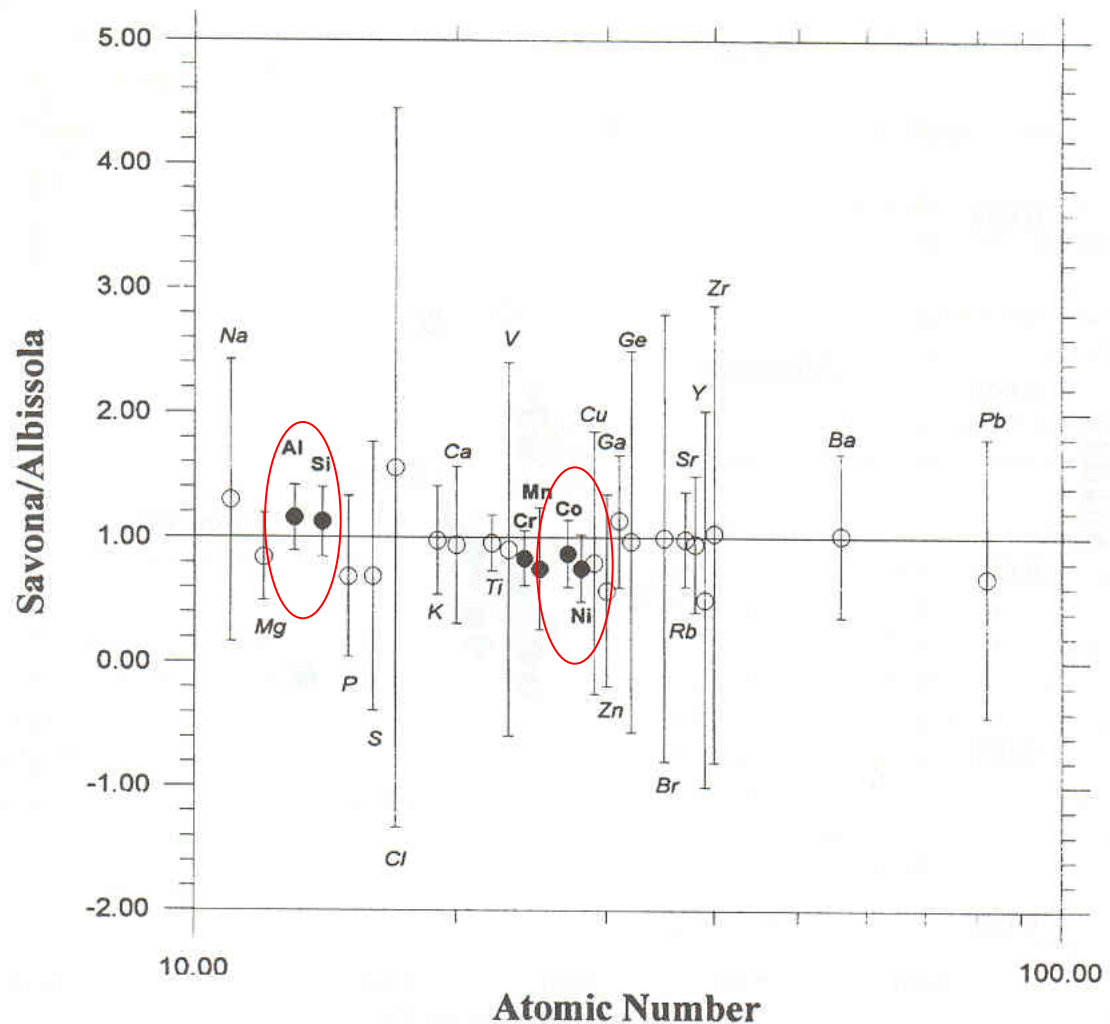
Il carico del Leudo proviene da Savona o da Albissola?
Si può distinguere la produzione dei due centri?

Analisi PIXE: si nota qualche differenza nella composizione ?

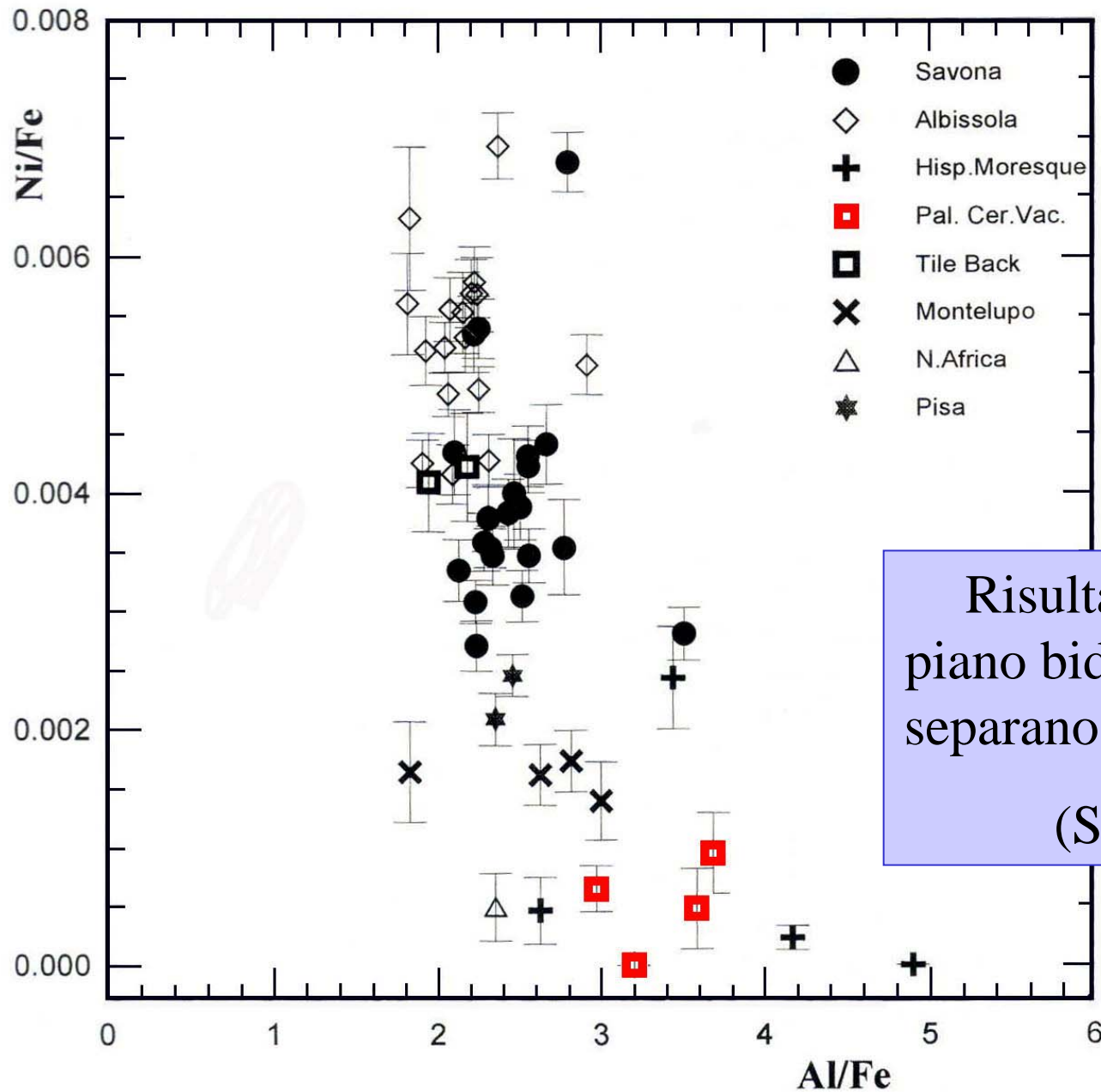
38 scarti di fornace di origine certa

Si cerca di individuare una sorta di "impronta digitale" caratteristica senza curarsi della reale composizione

S. Pio et al. / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109 / 110 (1996) 681-685



$$A_{V_{Savona}} / A_{V_{Albissola}}$$



Risultati presentati in un piano bidimensionale in cui si separano meglio i vari gruppi (SV, ALB, altri)

Le ceramiche dei Della Robbia: coppie di angeli genuflessi con portacandele: Museo del Louvre Collezione Campana



RF33-RF34

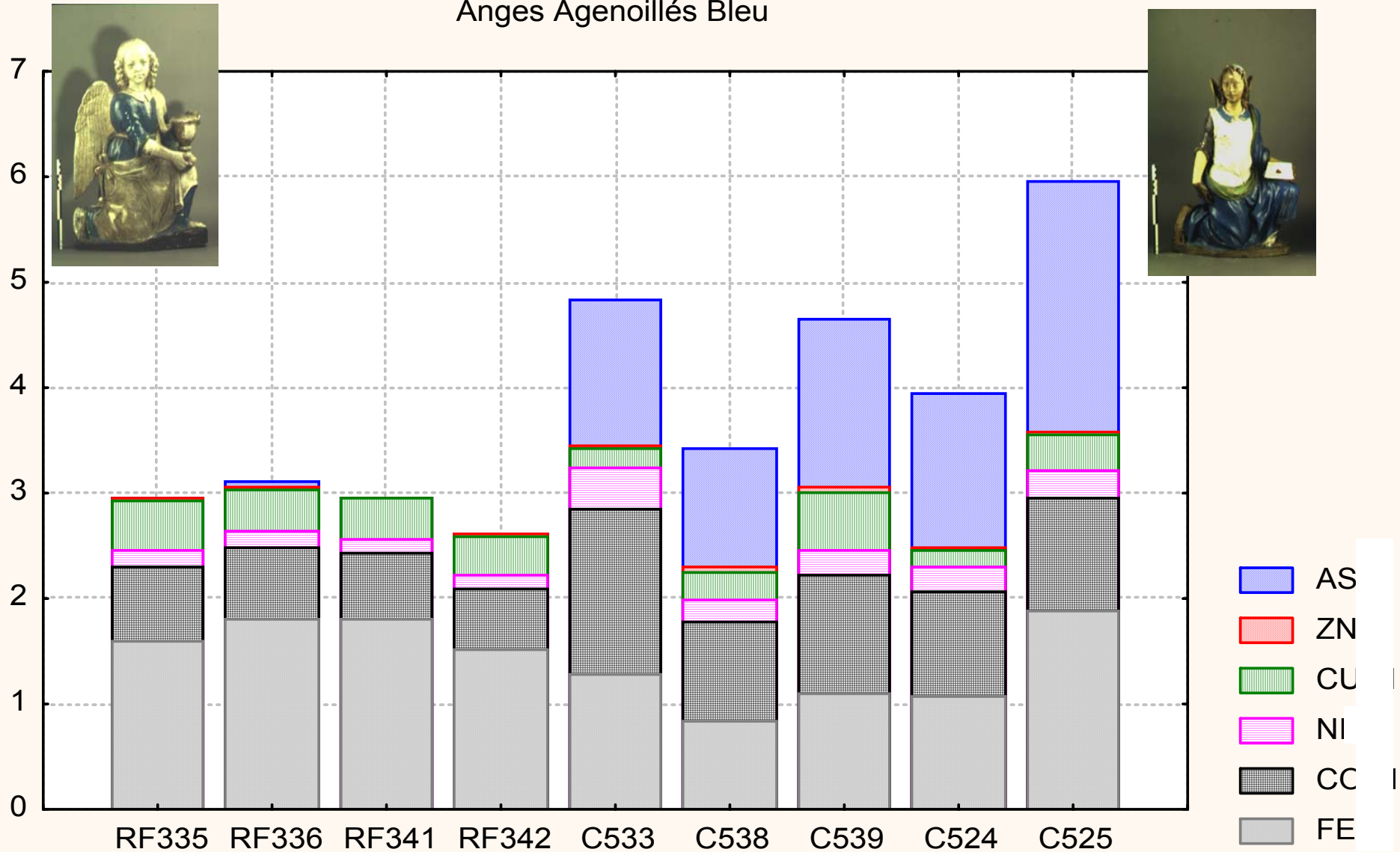


C52-C53

- L'analisi conferma l'identità di stile nelle due coppie?
- L'analisi distingue le due coppie?

L'Arsenico fa la differenza!

Anges Agenoillés Bleu



Gli angeli di S. Frediano conservati al Louvre

17 sculture montate
in 12 pannelli



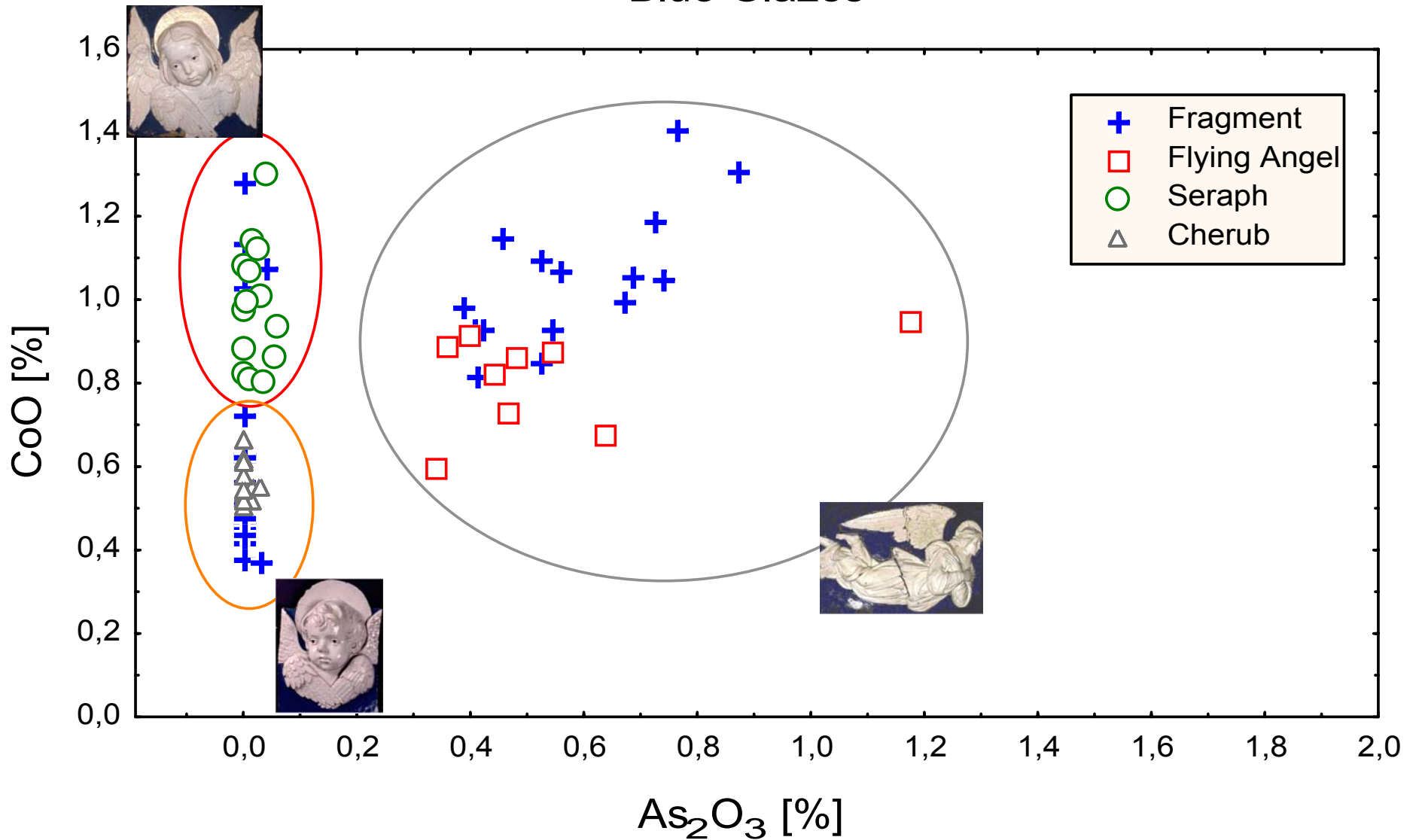
ricevuti

ri-
composti

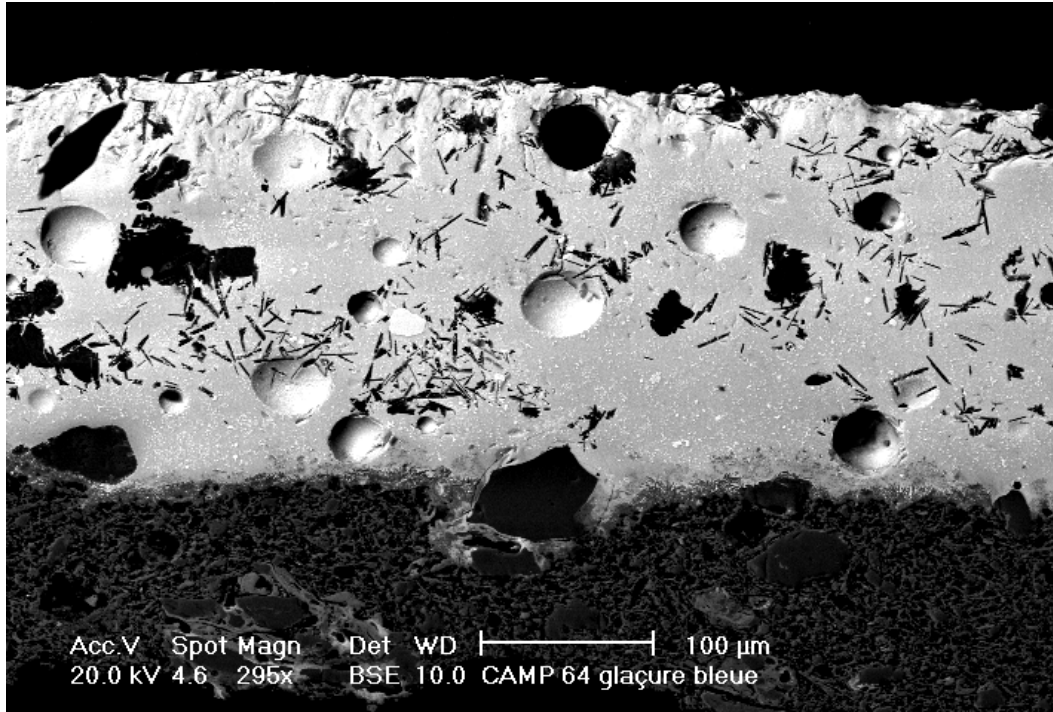


Pigmenti : Co vs As

Blue Glazes



Analisi SEM



Vetrina
200 μm
disomogenea



Interfaccia 10 μm

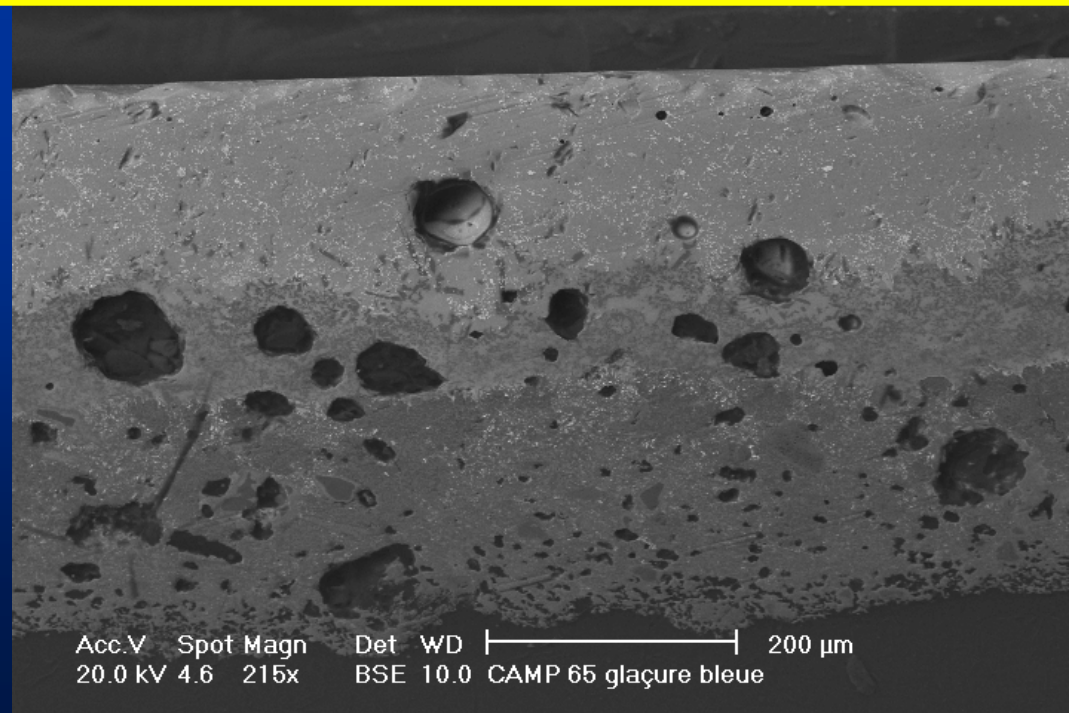
C'è As !!

Vetrina 150 μm
omogenea

Interfaccia 60 μm



No As !!



Analisi PIXE di altre vetrine blu

61 campioni dalla
fortezza del
*Priamar di
Savona*
Per un totale di 70
Analisi PIXE

N. Di campioni	Tipo di ceramica	Secolo
1	Raqqa, Siriana	VIII
4	Tunisine	XII-XIII
2	Protomaioliche	XIII
15	Ispano Moresche	XIV-XV
1	Zaffera a rilievo	XIV-XV
1	Maiolica arcaica	XIV-XV
3	Laggioni monocromi	XV
3	Laggioni policromi	XVI
11	Montelupo	XV-XVI
14	Liguria	XVI-XVII
5	Liguria	XVII
2	Liguria	XVII-XVIII



Tunisina



Ispano-Moresca



Zaffera a rilievo



Laggione monocromo



Laggione policromo



Montelupo



Ligure XVI

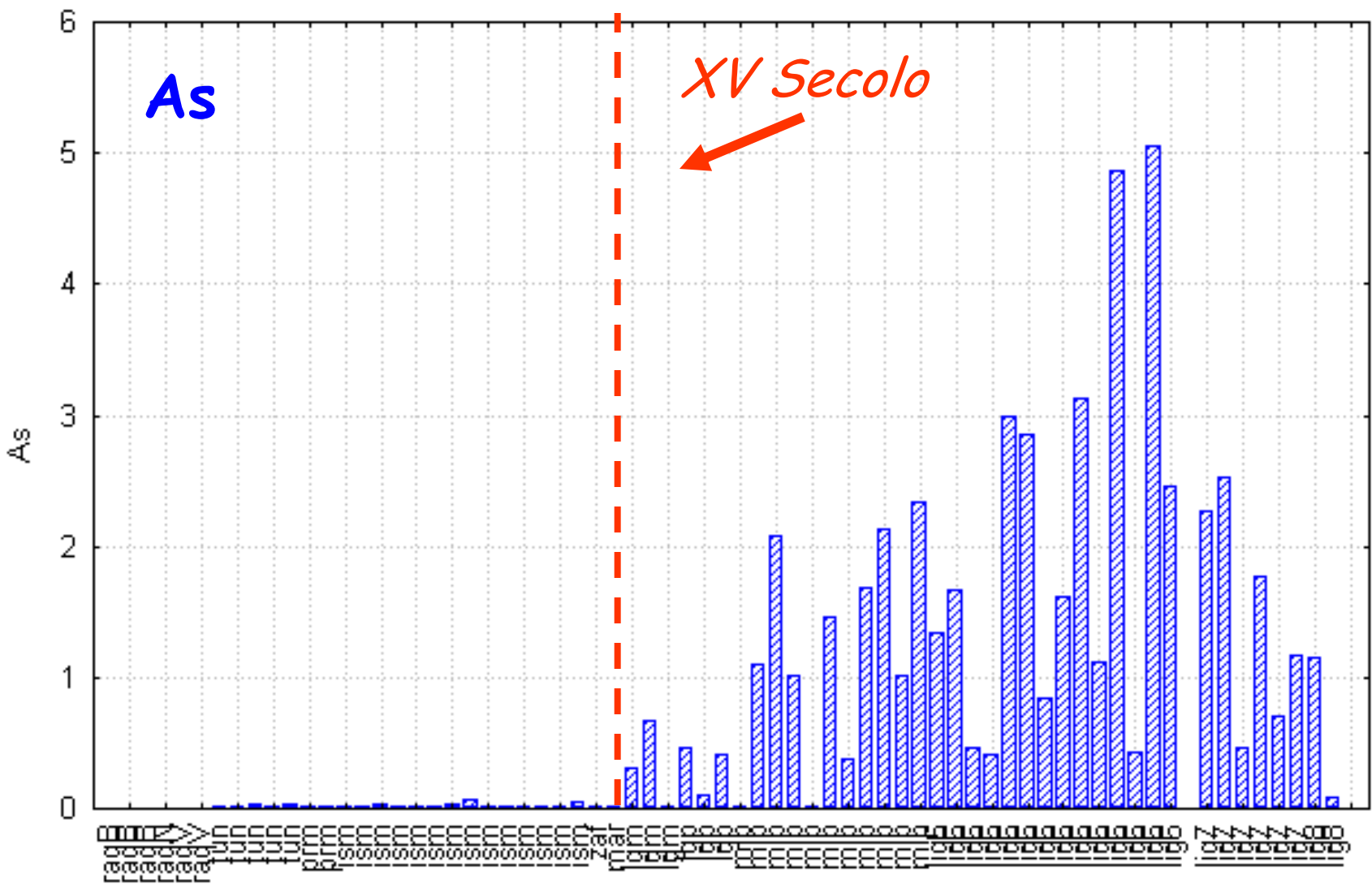


Ligure XVII



Ligure XVIII

L'As è presente solo in campioni prodotti dopo il XV secolo



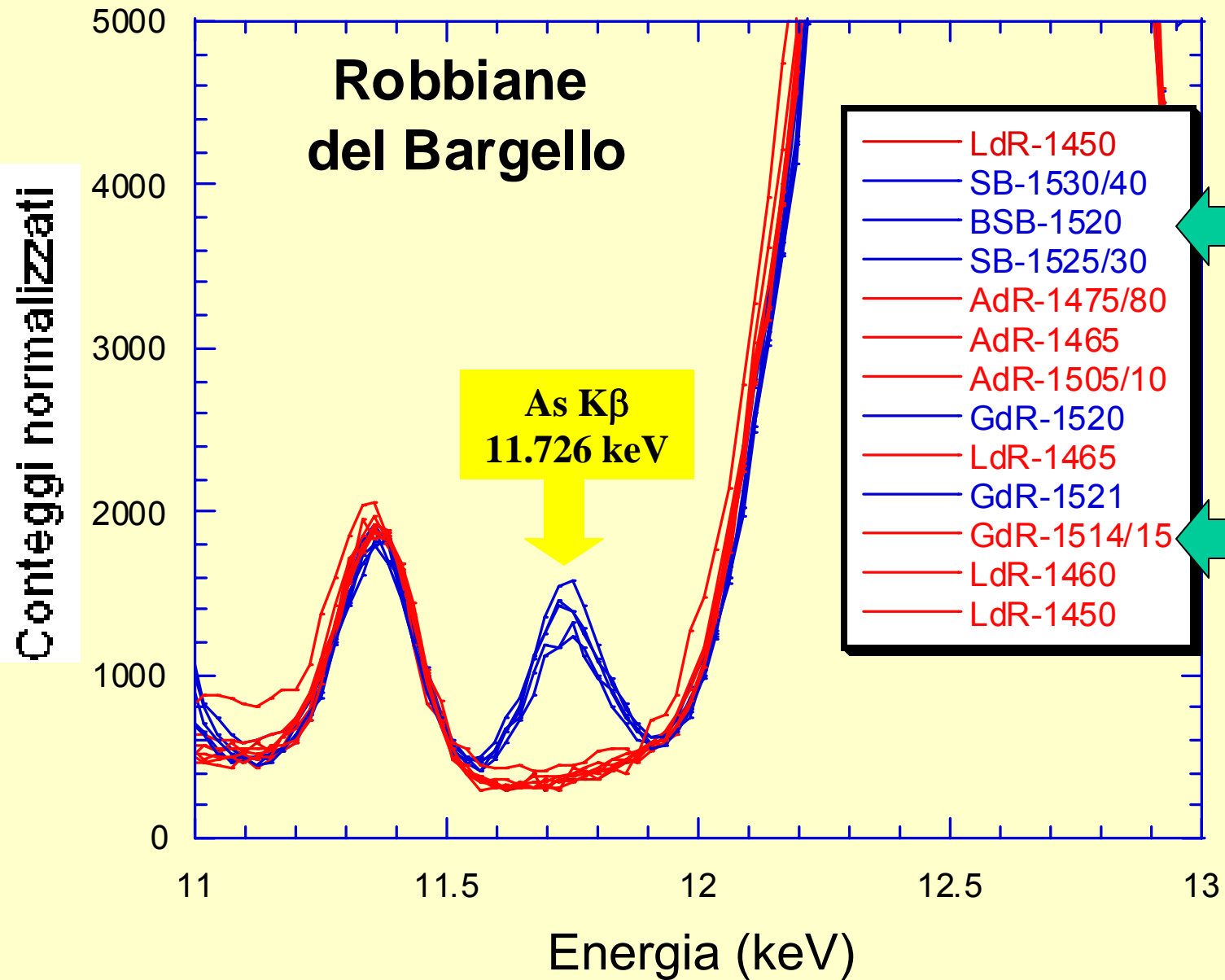


**Luca della Robbia
Madonna della
mela
1450 INV. 28**

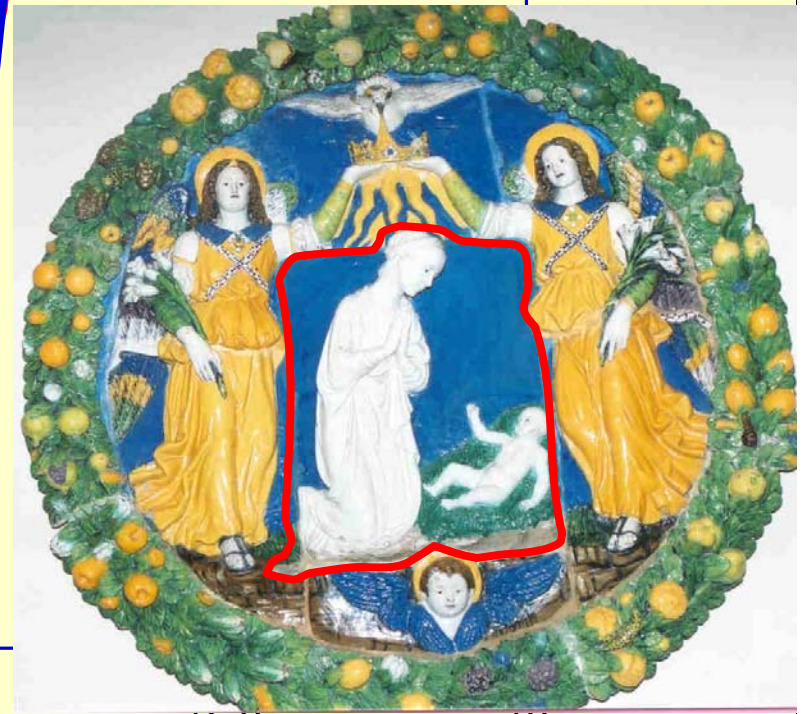
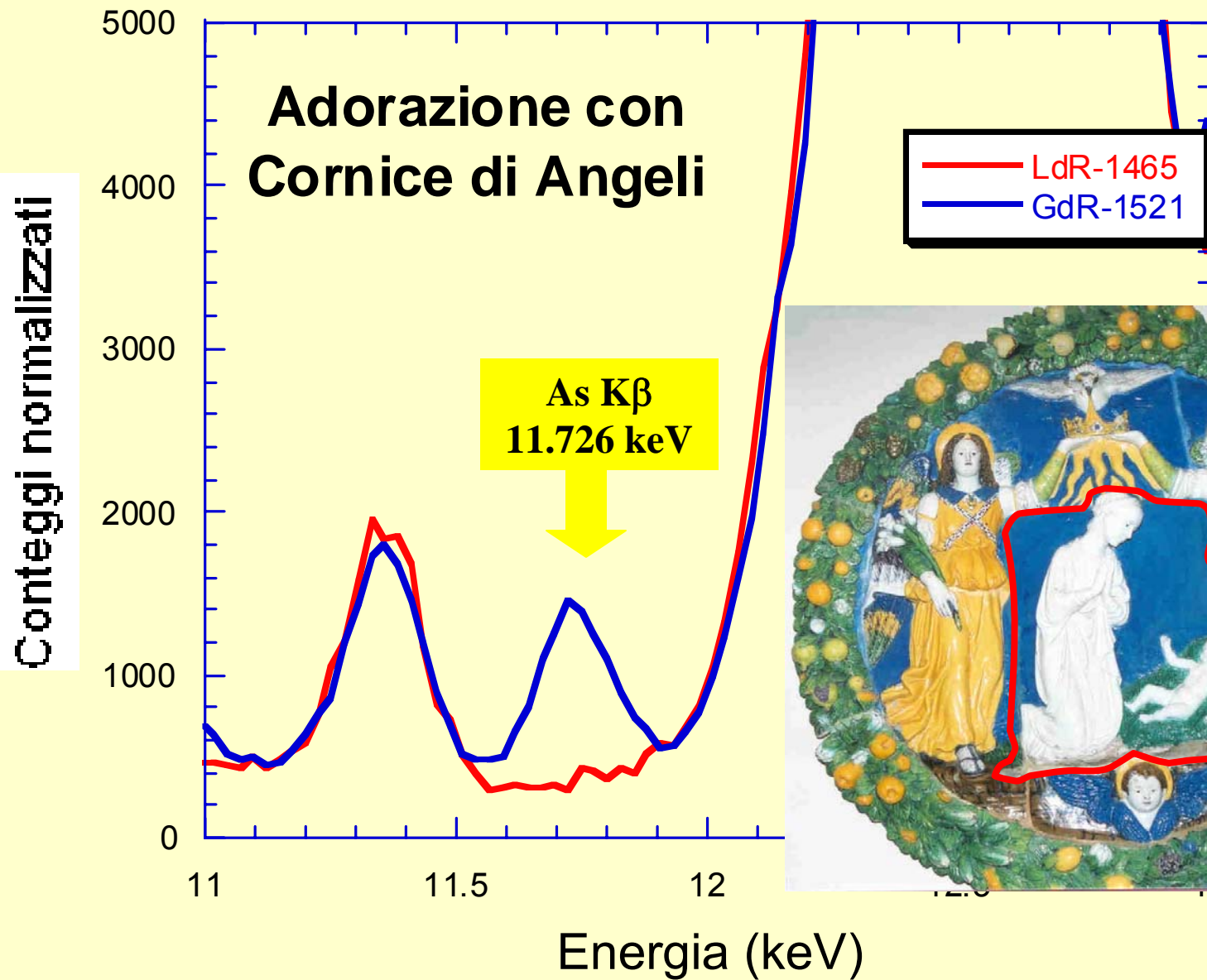


**Luca +
Giovanni
della
Robbia
Adorazione
con cornice
di angeli
1465+1520
INV.48**

Esame comparativo e qualitativo dell'As



L'Adorazione con cornice di angeli

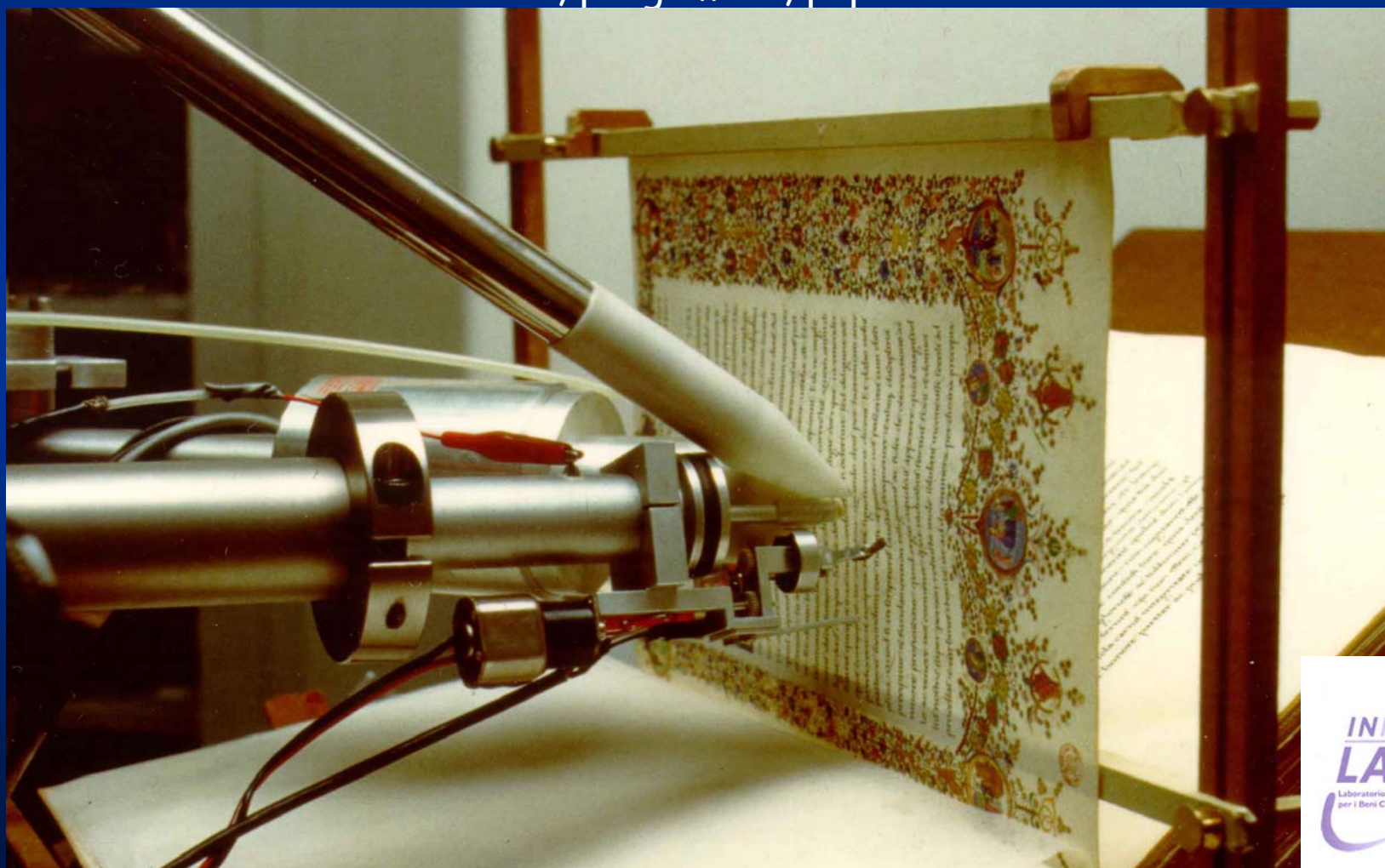


Esempi di applicazione

Tempere e Inchiostri

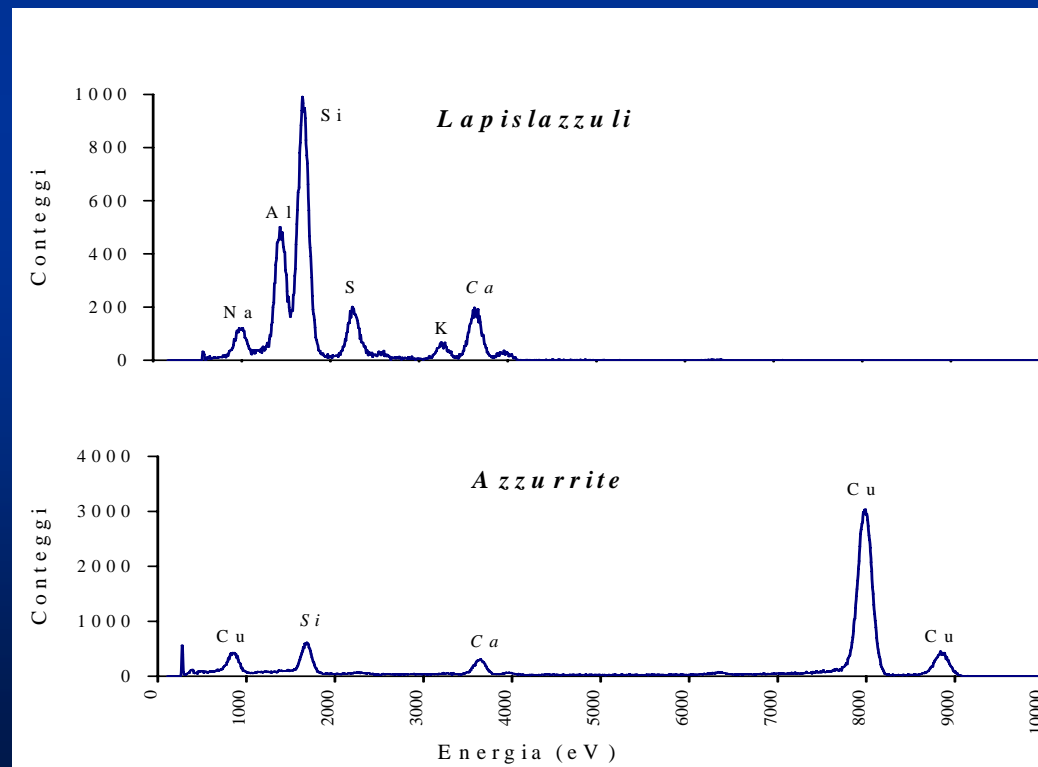
Misure PIXE su manoscritti

tempere nelle miniature
Inchiostri
carta, pergamena, papiro



La PIXE e le tempere nelle miniature: Tempere blu

- uso esteso del lapislazzuli fin dal secolo XI
- probabilmente il carattere "sacro" del contenuto dei testi implicava l'uso di un materiale prezioso, indipendentemente dal valore artistico della decorazione
- il carattere quantitativo delle misure consente una differenziazione fra i differenti tipi di lapislazzuli



Inchiostri nei manoscritti

- Gli inchiostri possono essere considerati bersagli sottili
- La maggior parte degli strati di colore nelle miniature appartengono alla categoria dei bersagli semispessi
- La pergamena o la carta scoperta sono infinitamente spessi

Contributo di pergamena o carta sottostante

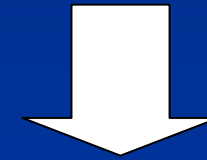
OBIETTIVI

- confronto della composizione con ricette antiche
(scarsa documentazione storica - terminologia ambigua e qualitativa)
- indagine sugli effetti del restauro delle carte
- discriminazione fra inchiostri diversi per attribuzioni o datazioni indirette

Inchiostri antichi: due categorie

- **inchiostri di nerofumo**
(non analizzabili con PIXE) → Vedi analisi riflettografiche Prof. Galassi

“rigonfiamento di cellule tumorali vegetali di forma sferica che si forma come reazione della pianta ad una puntura di insetto”

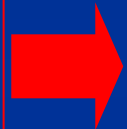


- **inchiostri metallo-gallici**
miscele di *vetrioli* (solfati di ferro e altri metalli, che spesso ne contengono diversi in quantità rivelabili) con *tannini* (essenze vegetali estratte dalle noci di galla)



PIXE per l'analisi degli inchiostri metallo -gallici

- alta sensibilità → correnti molto basse (<100 pA) → nessun rischio di danno
- analisi molto veloce → "campionamento" esteso

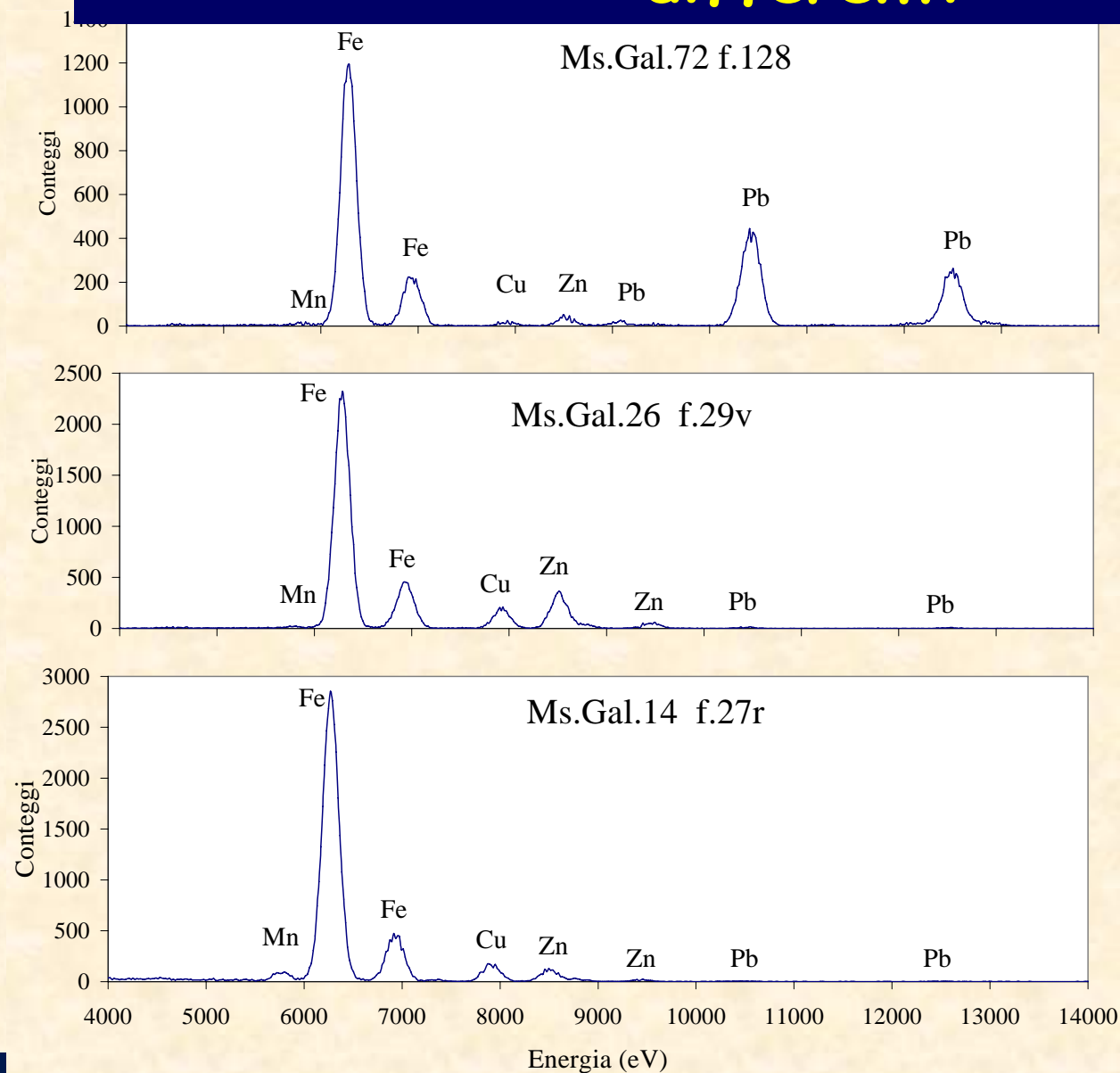


non esistono tecniche competitive (non distruttive)

i parametri caratterizzanti più utili sono i rapporti fra le quantità dei diversi metalli

le quantità relative di Fe, Ni, Cu, Zn, Pb possono variare di molto fra inchiostro e inchiostro

Esempi di spettri PIXE di inchiostri differenti

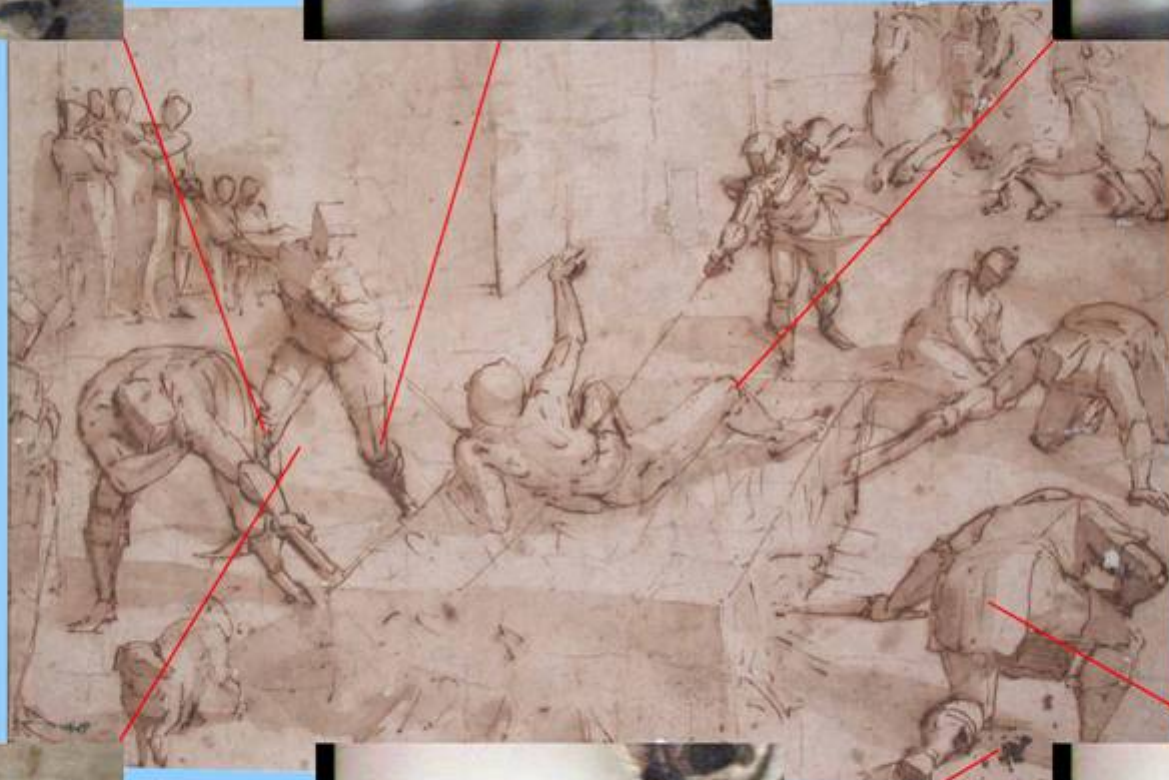
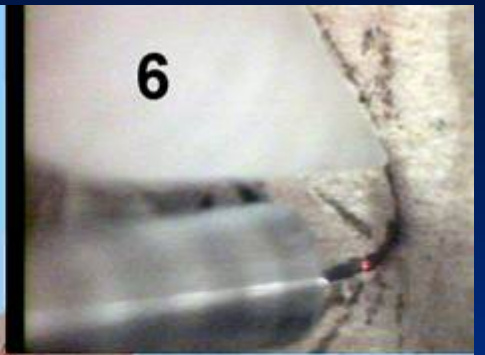
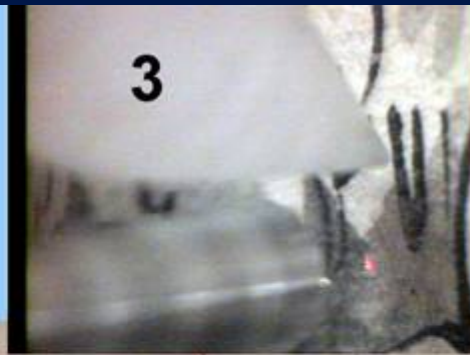
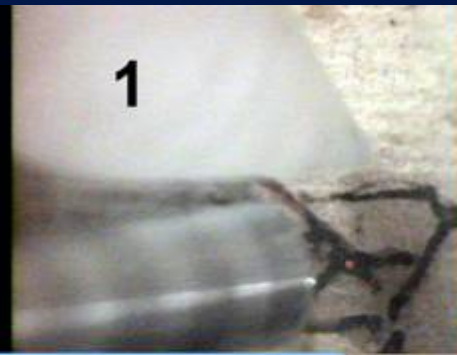


Luca Cambiaso: Moneglia 1527 Madrid 1585



Cambiaso



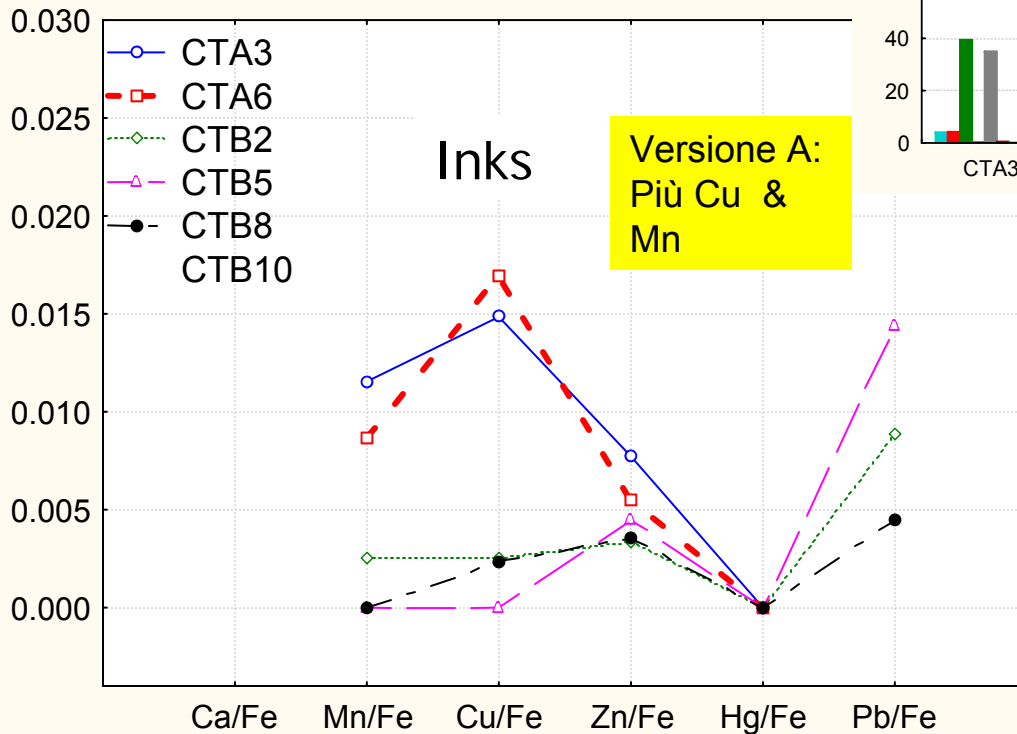
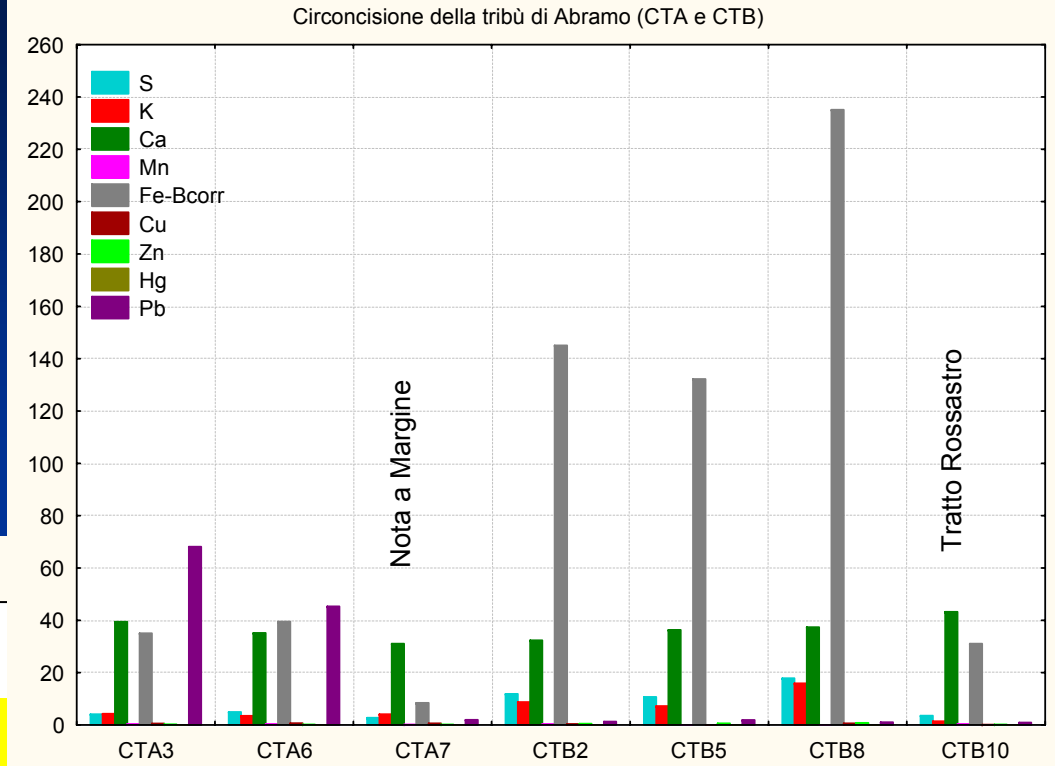


Confronto di disegni "identici"

A

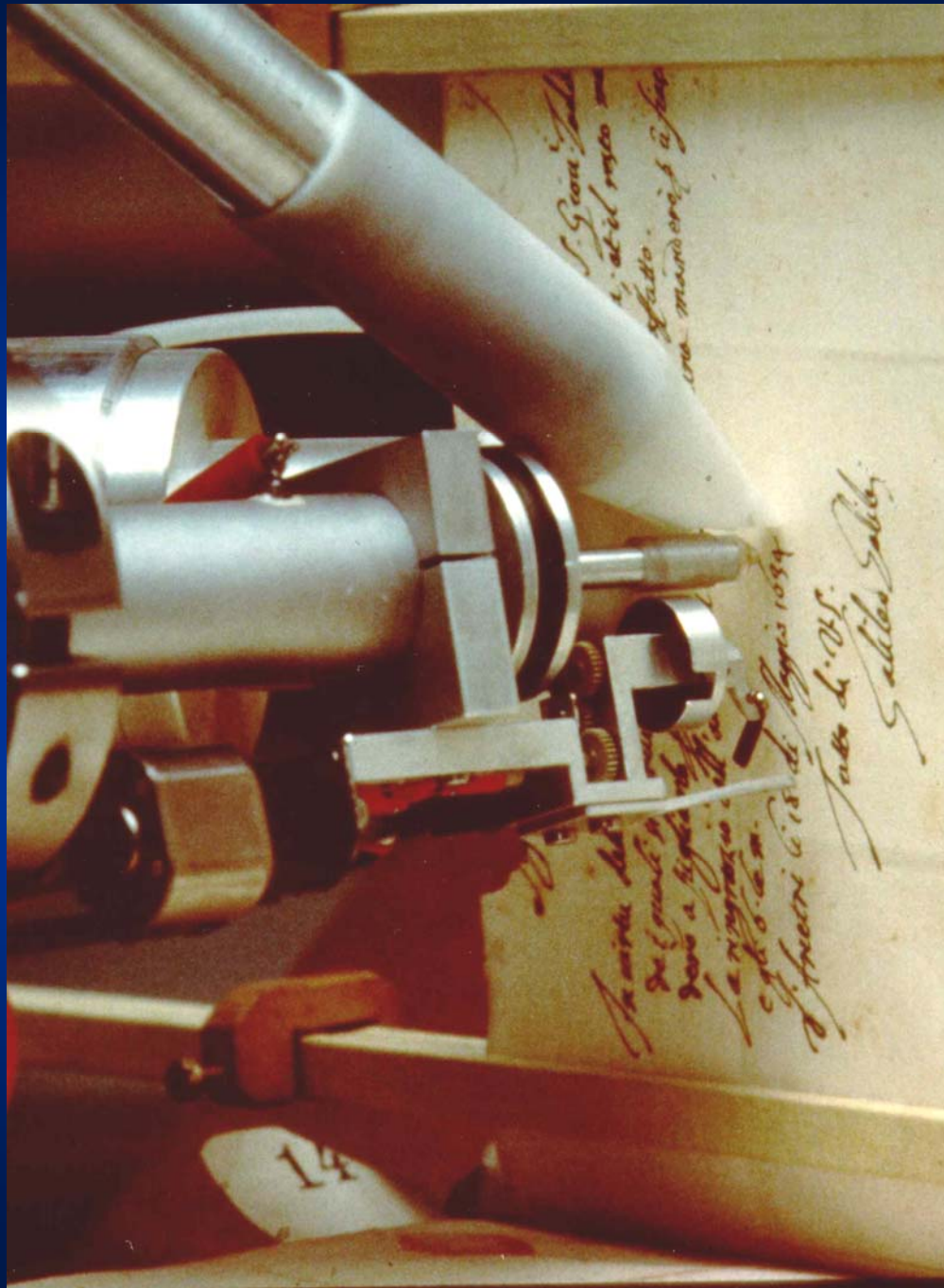


Circoncisione della tribù di Abramo (CTA e CTB)



B





Misure PIXE su manoscritti di Galileo Galilei

Il riordino cronologico delle note manoscritte sul moto è della massima importanza per la Storia della Scienza

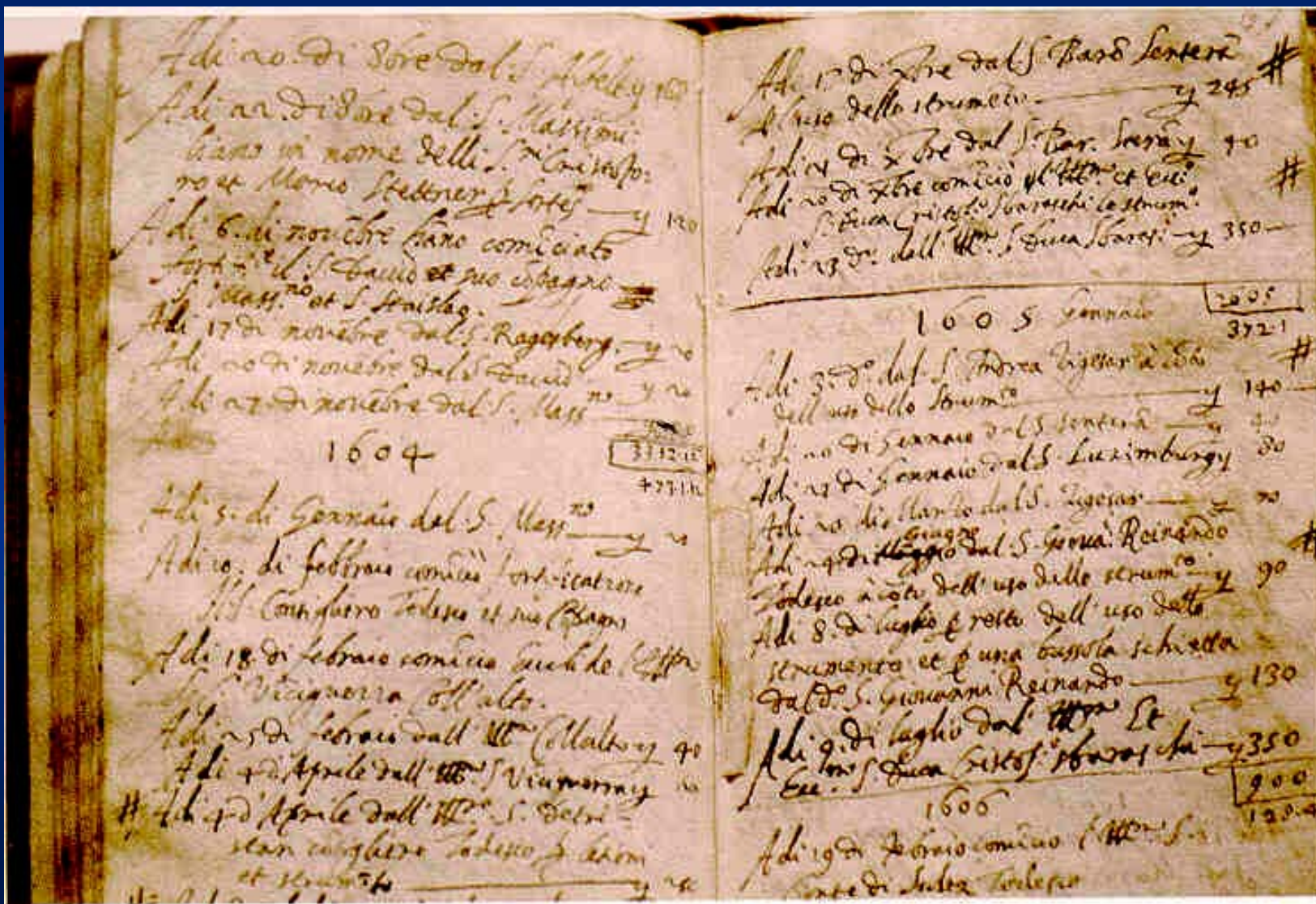
- per ricostruire l'evoluzione del pensiero di Galileo
- per correlarlo agli eventi della sua vita e allo sviluppo parallelo del pensiero scientifico nel mondo della cultura europea del suo tempo

È plausibile una "datazione" delle note sulla base della composizione degli inchiostri?

- l'inchiostro ai tempi di Galileo era sicuramente "fatto in casa"
- di conseguenza, è ragionevole aspettarsi che almeno i rapporti quantitativi fra gli ingredienti variassero da una partita a un'altra
- la "vita media" di una partita di inchiostro non deve però essere né troppo lunga né troppo breve

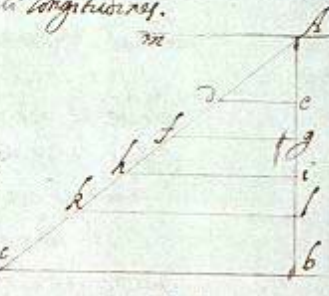
"L'orologio"

Appunti di spese e guadagni nel Ms.Gal.26



119
 Si in perpendiculari et in plano inclinato fuerit
 quor. eadē ut altitudo fuerit idē mobile
 tempora latiorū erit inter se ut plani
 inclinati et perpendiculari longitudines.

Sint ad planū orizontis ob. perpendicularis
 Ab. et planū inclinatum ac. quor.
 eadem sit altitudo, nempe ista per-
 pendicularis ab. et per ista descendat idē
 motū. Erit tempus latioris p. ab. ad
 tempus latioris p. ac. eē ut longitu-



do ab. ad longit. ac. Cum n. assūmā ut in natū deinceps velo-
 citatis momenta. Erunt augeri secūdu rationē elongationis p-
 ter ab. orizonte di-
 stantia sup. let.
 circularis distan-
 tias

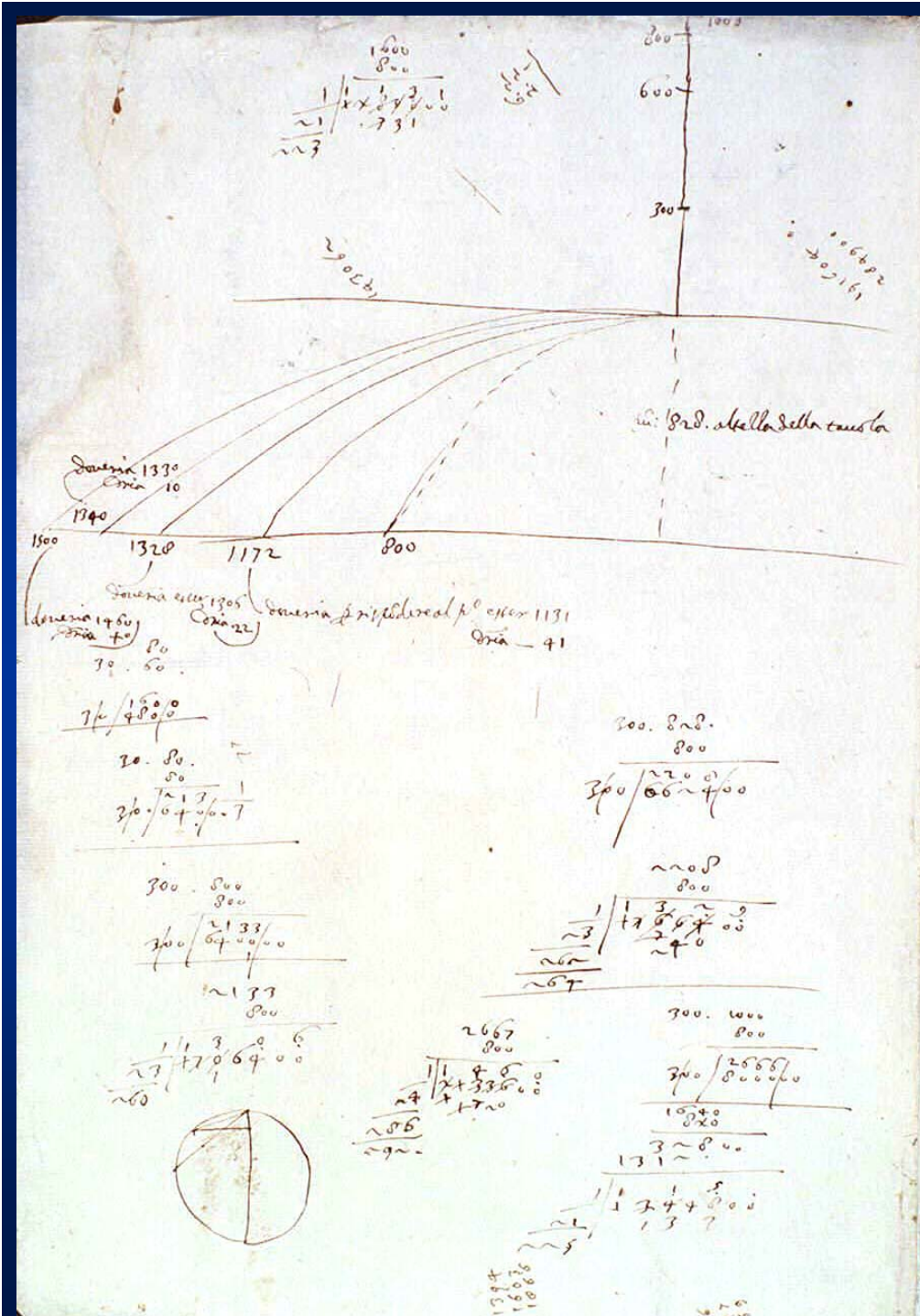
erit quod, producta linea orizontali am. quā isti ob. erit pa-
 rallela, h. k. g. in perpendiculari Ab. quotiāq. punctis egil. et p. ista
 punctis parallelis oriz. ad. g. in. h. erit motus p. ab. motū
 tu seu gradus velocitatis in puncto c. itē cū gradu velocitatis
 lat. p. ac. in puncto d. cū puncto, e. d. eadē ut distantia perpendicu-
 laris ab. orizonte Am. et similiter adductur in punctis g. h. i. dē
 esse velocitatis momentū, et rursus in punctis k. l. et k. l. et cō.

Et quia velocitas temp. intendit. pro rōe elongationis a termino A.
 Erat in latiore p. est esse velocitatis gradus, seu manēla, quot
 sunt in eadē linea Ab. puncta magis ac. magis a termino A. distan-
 tia, quib. totide in linea Ac. respondet, et p. parallelas lineas deter-
 minat. Equos ydi. sūt gradus velocitatis. Sūt igit. in linea Ab.
 quoti innumera quāda. puncta, quib. multor. quide. equalia, et in
 eadē rōe respondentia alia signat. in Ac. p. lineas innumeras pa-
 rallelas ex punctis linee Ab. ad lineam Ac. extensas, sicut. in singulis omni-
 bus respondentibus istis velocitatis gradus, p. ex precedēt. tempora.
 Erō simul sumpta. tempus sūm. p. Ab. ad tempora nra. sūto. accepta. abo-
 rā sūm. p. Ac. eadē habebit rōem p. puncta sūa. linee Ab. ad puncta sūa
 linee Ac. hoc aut. idē ē ac. tempus sūm. p. Ab. ad tempus sūm. p. Ac. eē ut. linea
 Ab. h. l. p. erat. demonstratō.

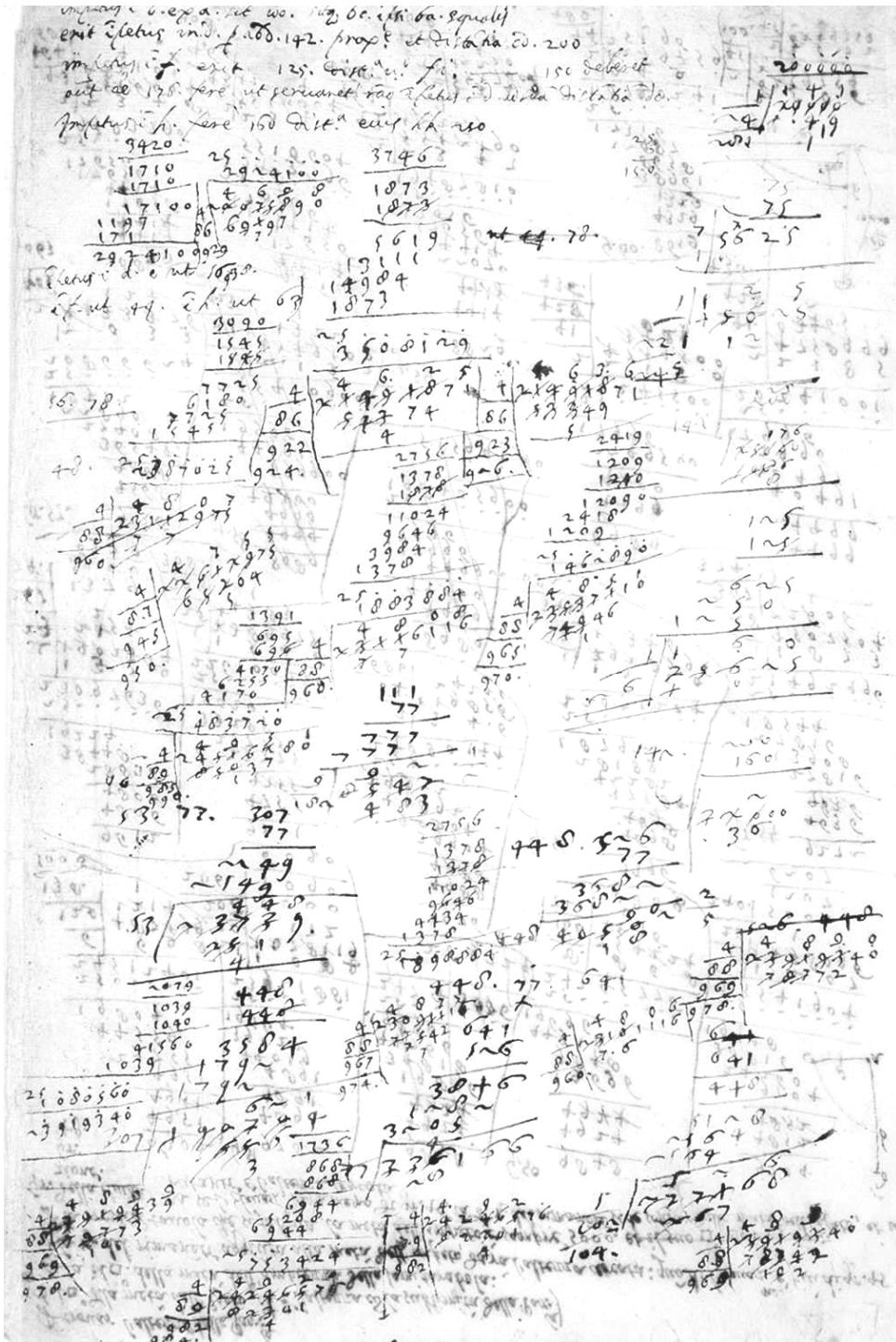
Galileo:
 Vari teoremi in
 bell'ordine

Glosse, sottolineature





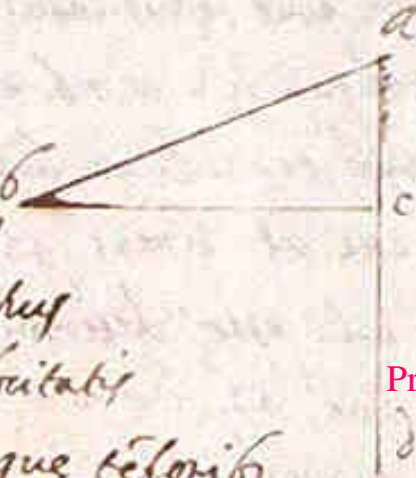
Galileo: Note di esperimenti e calcoli



Galileo: Sequenze di numeri e calcoli apparentemente senza nesso

$v(s), v(t), s(t)$
f.164v - il "risultato finale"

Mirandum. nūq̄d motus p̄ p̄pendiculū ad. velocior
sit q̄ p̄ inclinacionē ab. videt' eē nā equalia
spaciū citius cōtinent' p̄ ad. q̄ ab. attamen videt'
et nō eē nā ducta orizontali bc. tēpus p̄ ab. ad tēpus
p̄ ac. est ut ab. ad. ac. q̄ eadem momenta velocitatis
p̄ ab. et p̄ ac. est. n. una cadēz velocitas illa quē tēporibz
inequalibz spaciū transit inaequalia eandē q̄ tēpora rōem tertia.

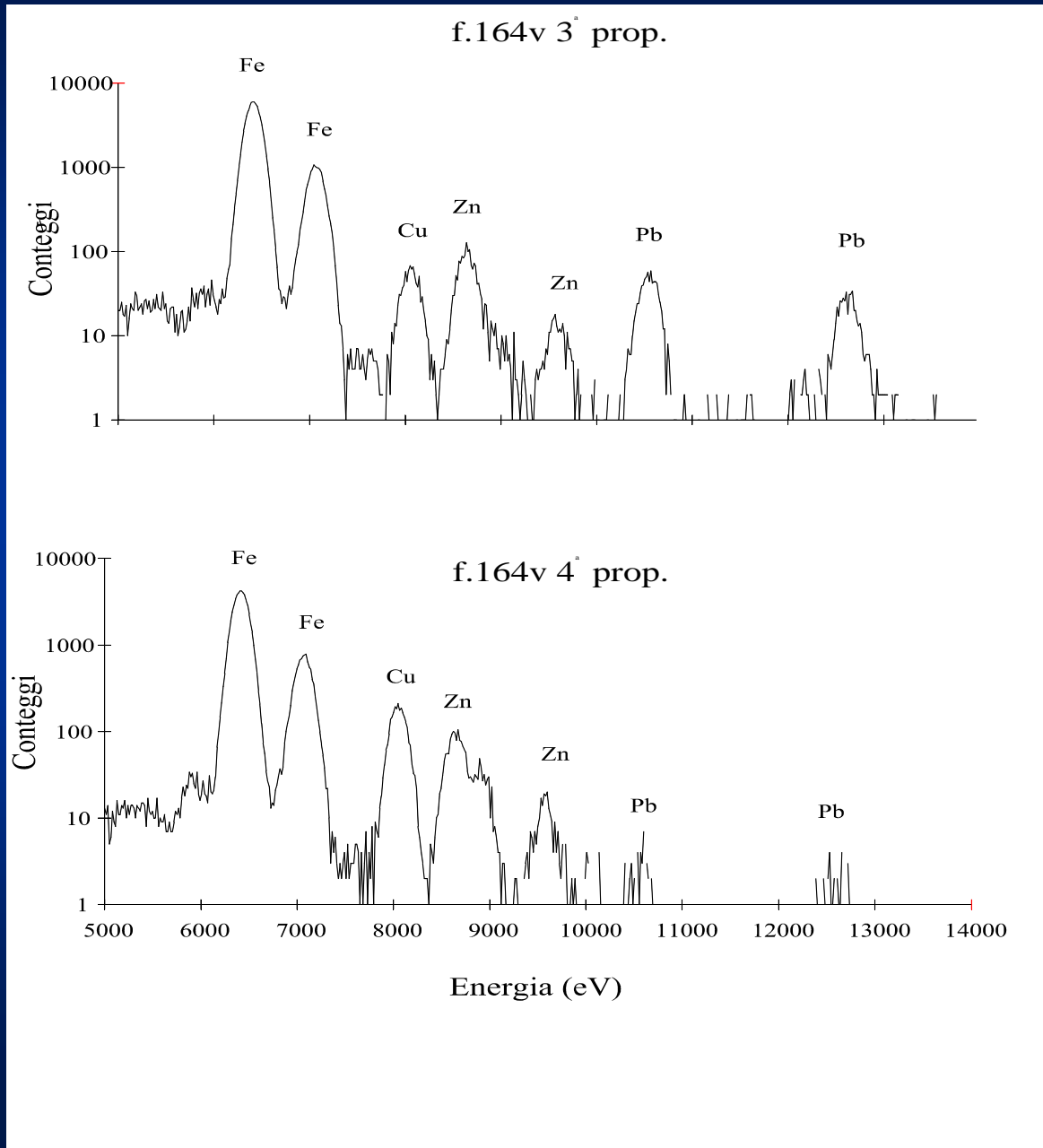


Proposizione
3

Momenta velocitātū cadentis ex sublimi sūt inter se ut radices distantiarū
peractarū; nēq̄ e p̄ductiōnē nō illarū.

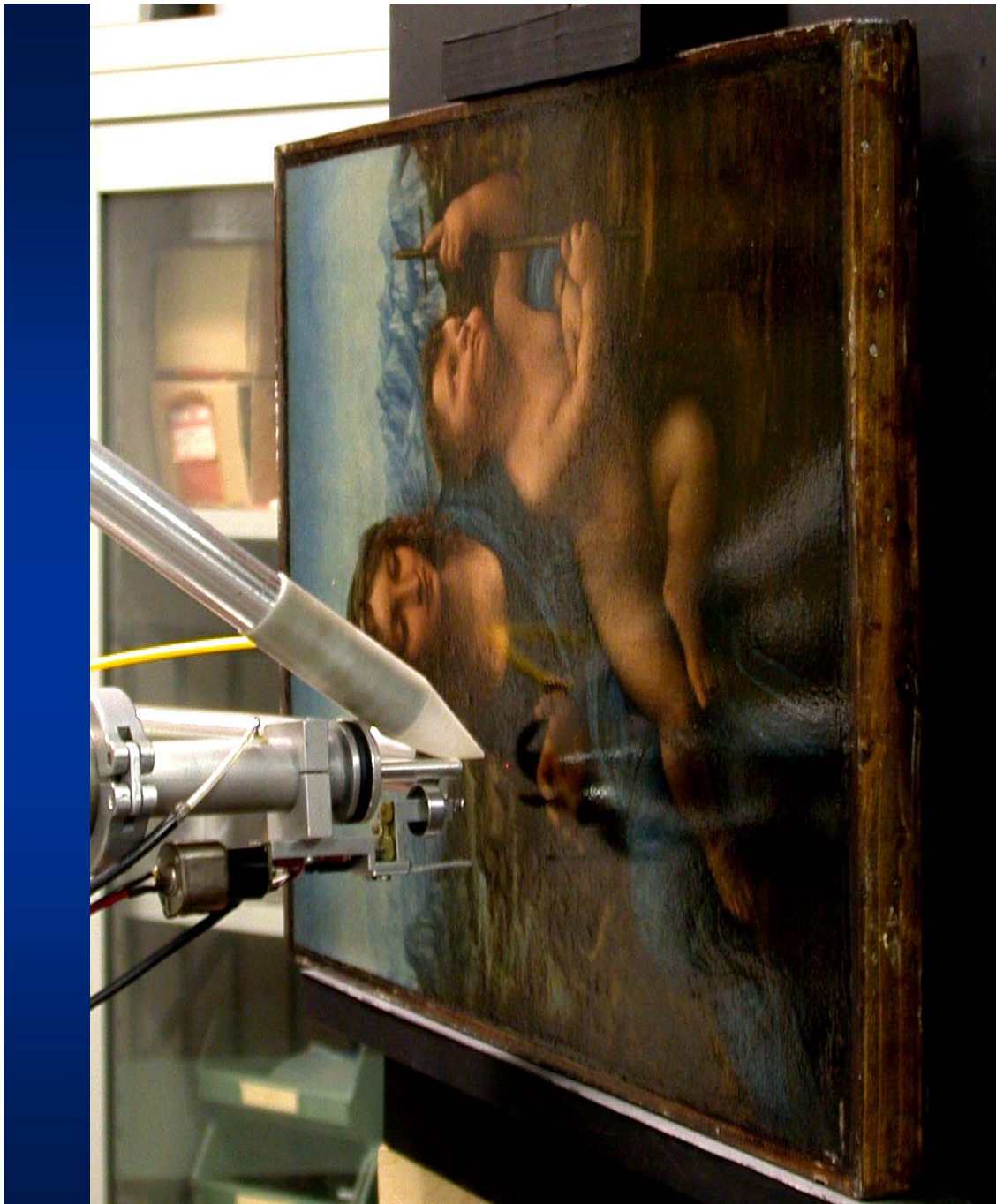
Proposizione
4

F. 164v - confronto fra le due proposizioni



Esempi di applicazione

Dipinti su tavola o tela



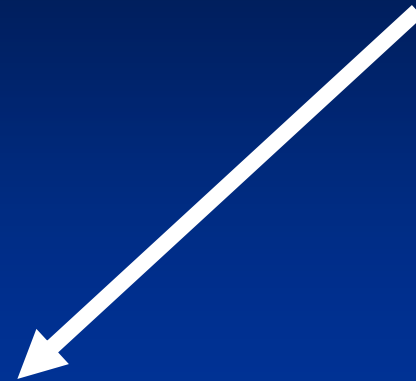
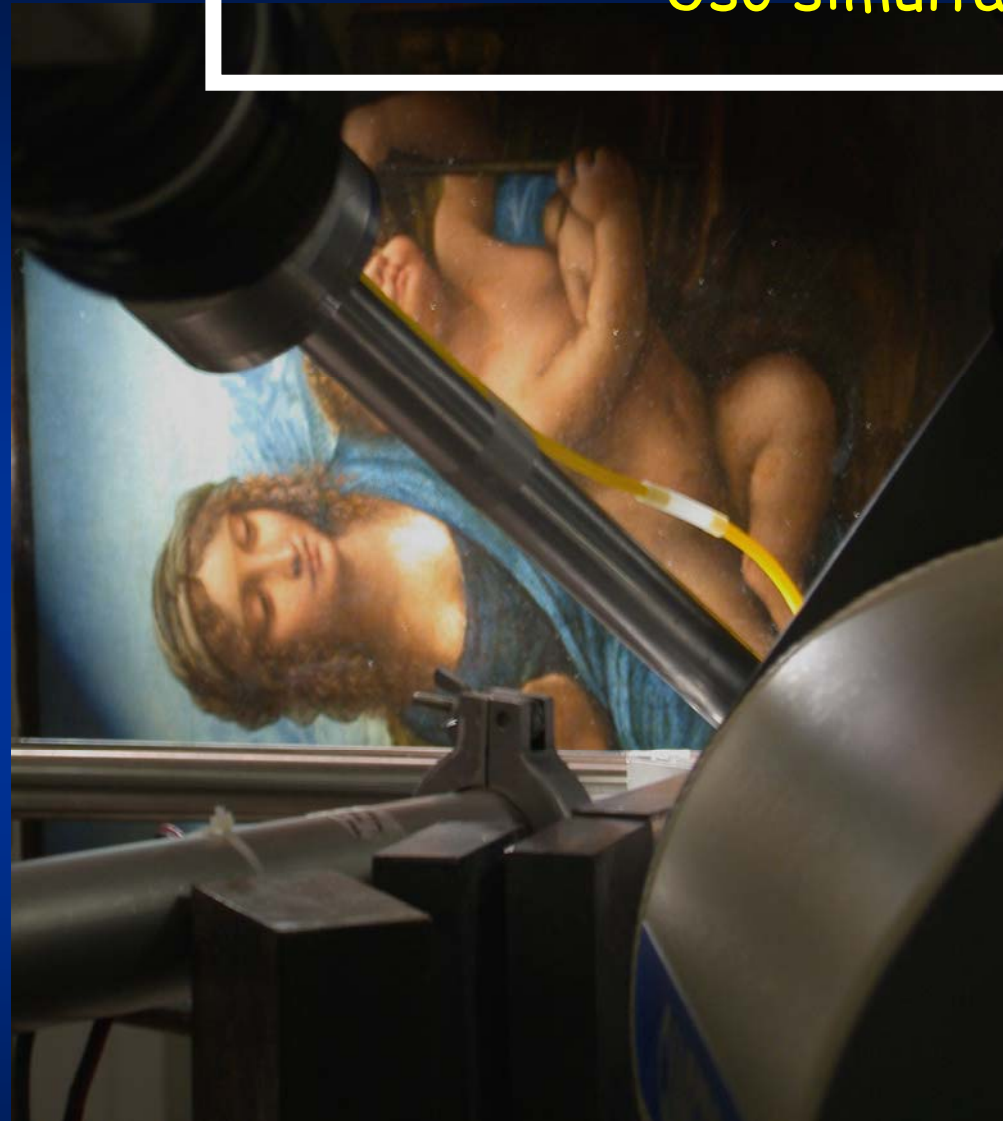
Leonardo da Vinci Madonna dei Fusi



Lo strato di vernice sui dipinti:

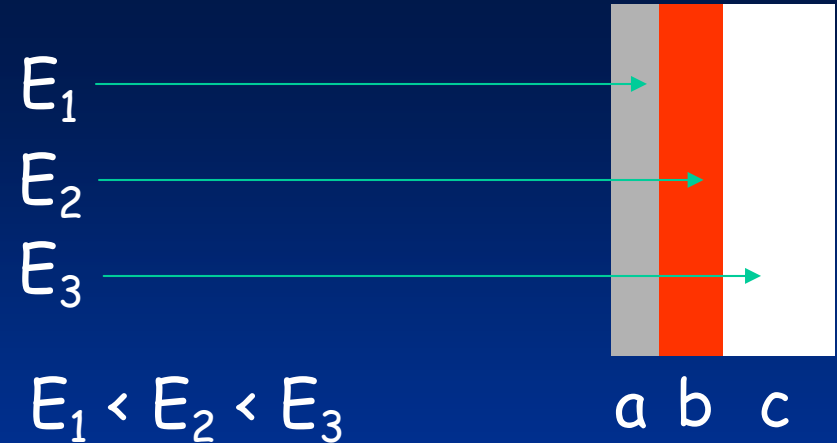
un doppio problema, in
particolare per la
rivelazione degli
elementi leggeri tramite
PIXE

Uso simultaneo di PIGE...



... + PIXE differenziale

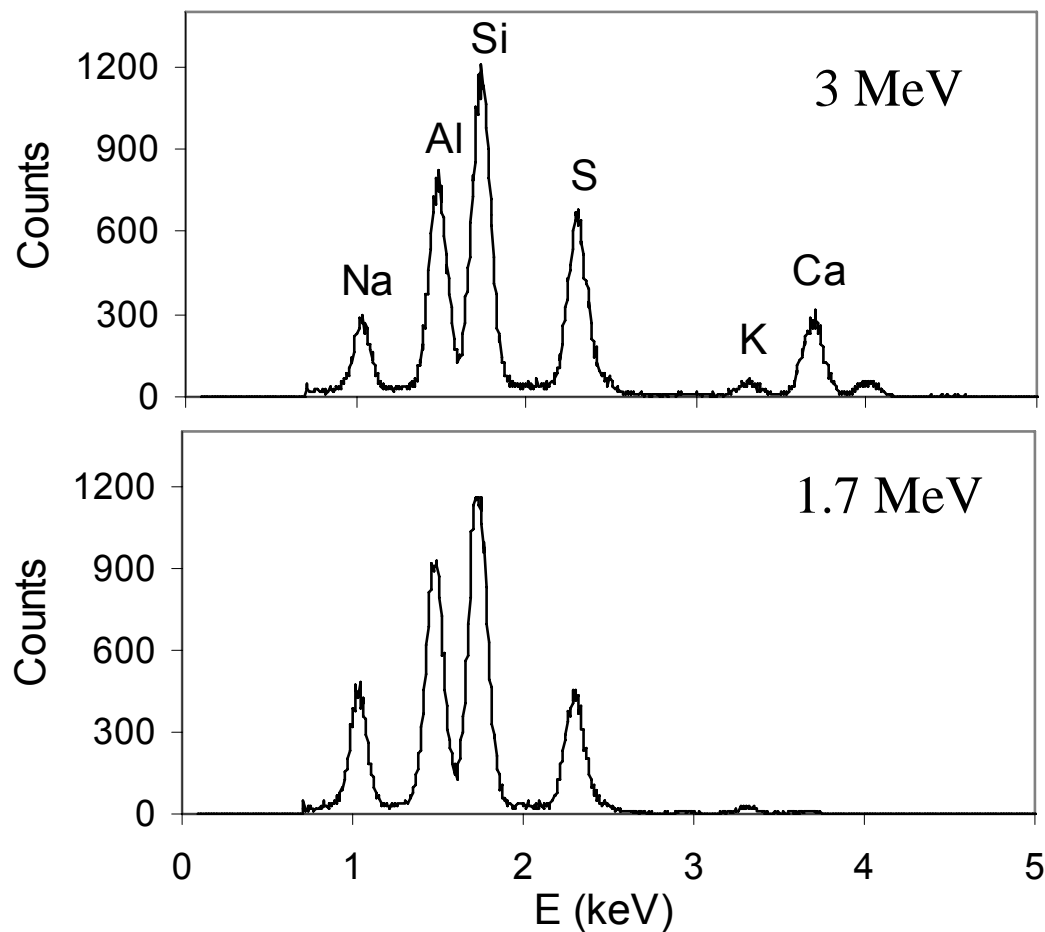
PIXE differenziale: principio di funzionamento



Dal confronto degli spettri ottenuti alle tre energie si può dedurre la sequenza degli strati. In pratica, la situazione non è però semplice perché:

- il numero di strati e il loro spessore è *a priori* ignoto, perciò la scelta delle più opportune energie di fascio a cui lavorare per meglio separare i contributi dei differenti strati non è ovvia
- lo stesso elemento può essere presente in più strati, con differenti concentrazioni, *a priori* incognite

Spettri PIXE a energie differenti



Strato pittorico
di azzurro
(lapislazzuli) steso
su preparazione di
solfato di calcio



"Punti" analizzati

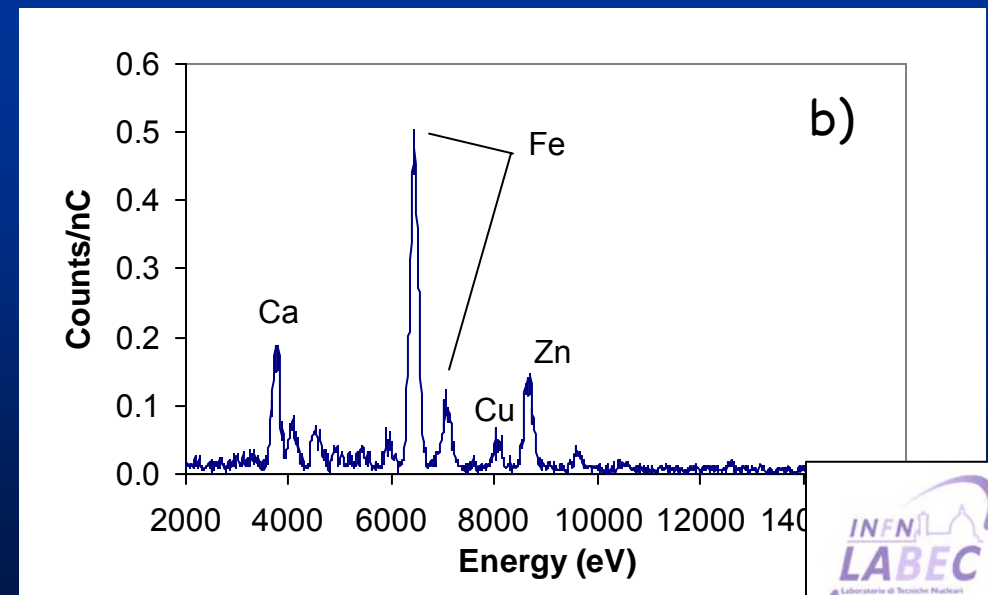
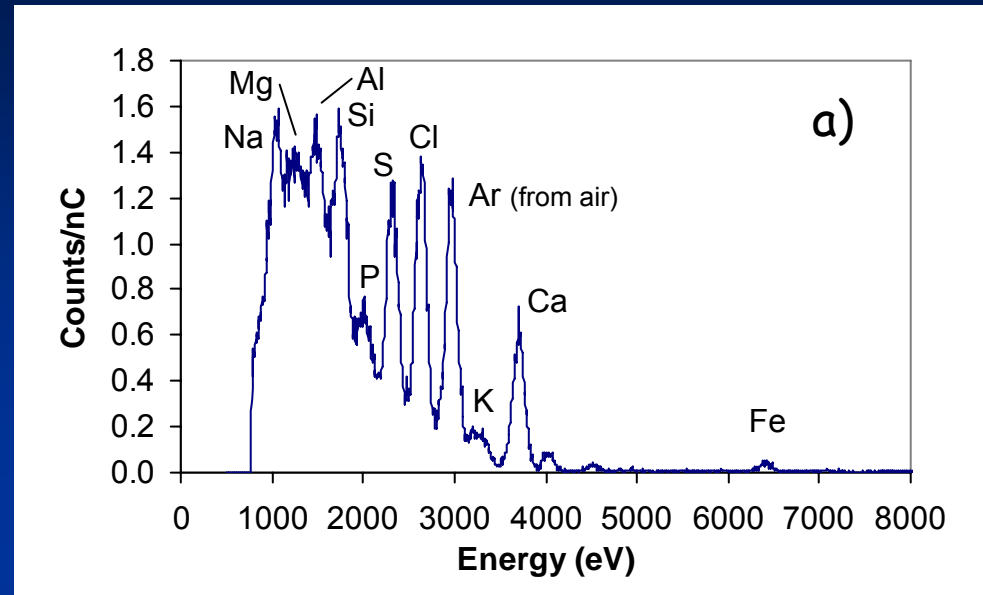
- 22/11/2002
PIXE
- 07/03/2003
PIXE e PIGE
- 14/03/2003
PIXE differenziale
- 07/05/2003
PIXE differenziale
- 27/05/2003
PIGE e PIXE differenziale

Composizione della vernice

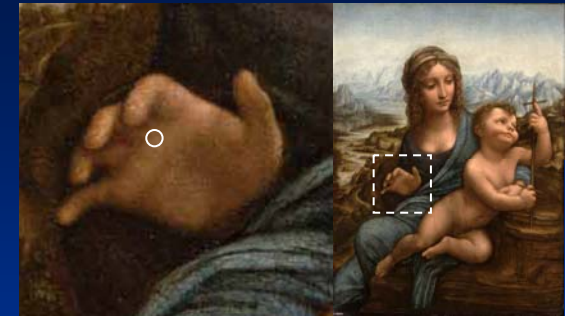
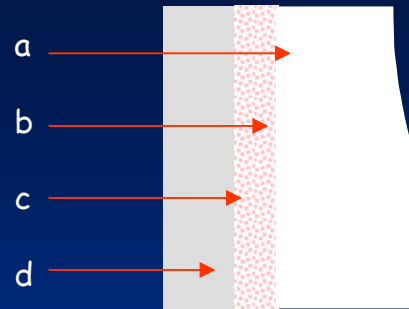
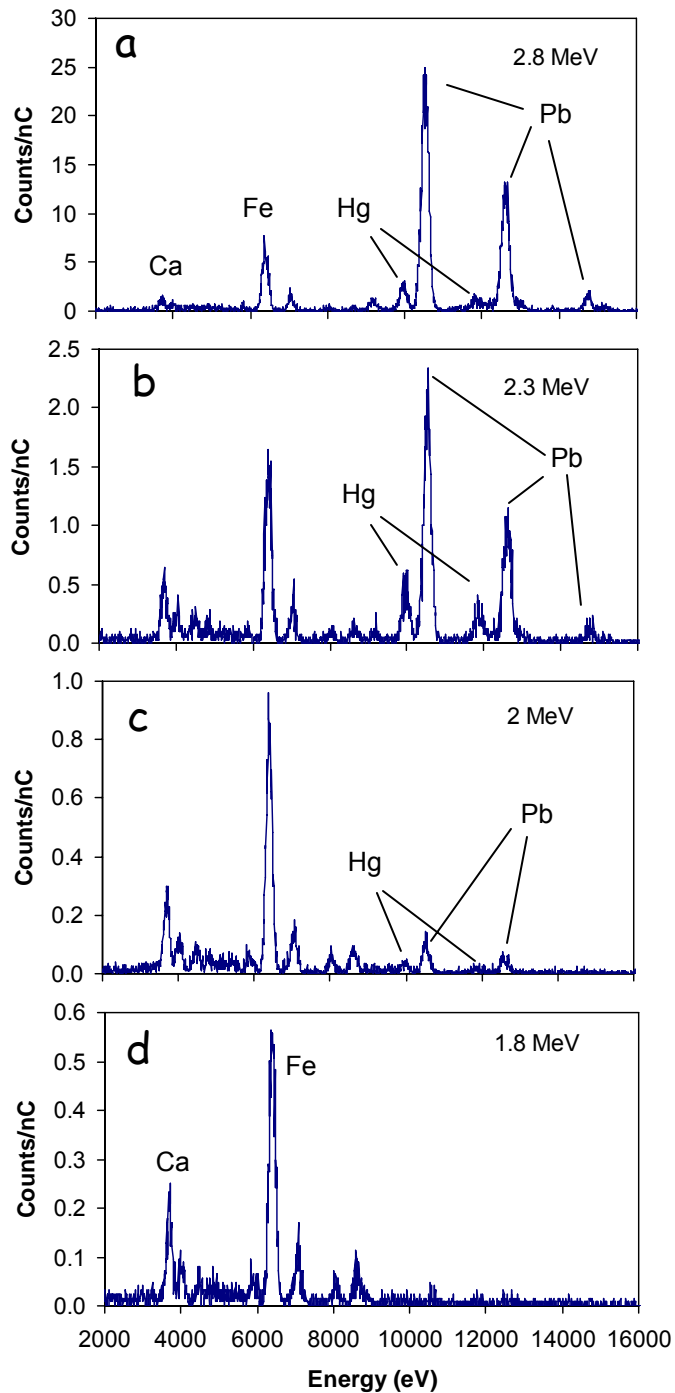
Tracce di elementi più pesanti sono state messe in evidenza con misure PIXE a bassa energia

Element	Concentration
Na, Cl, Ca	~ 1‰
Fe	~ 0.5‰
Al, Si, S	0.5-1‰
Mg, P, K	0.2-0.5‰
Ti, Cu, Ba	~ 0.1‰
Zn	0.1-1‰

Lo spessore dello strato di vernice risulta tra i 30 e i 50 micron



Incarnato



La presenza di Hg è chiaramente dovuta all'uso di cinabro come pigmento rosso. Si vede che il Pb è presente sia nello strato pittorico che nella preparazione sottostante. Ciò si deduce dal rapporto fra le aree dei picchi di Hg e Pb nei diversi spettri:

Hg/Pb

a) 0.10

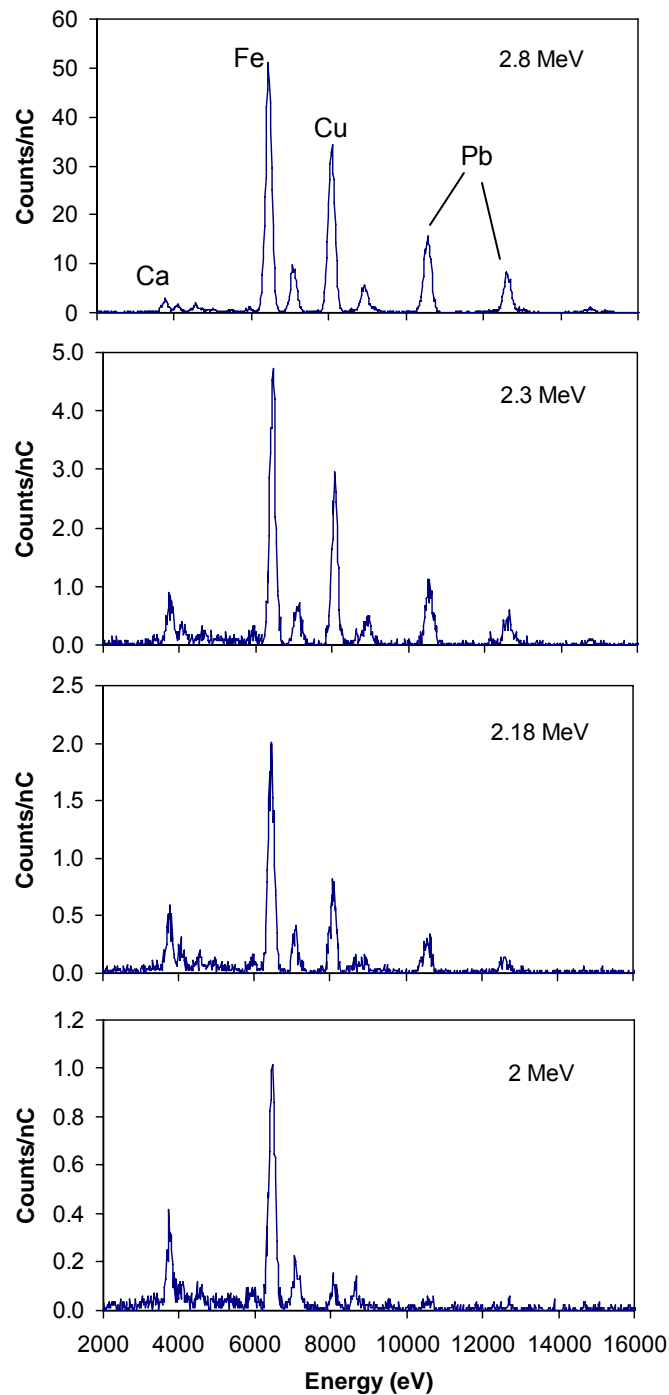
b) 0.25

c) 0.25

d) →

Non più Hg e Pb: i protoni si fermano nella vernice

Rocce



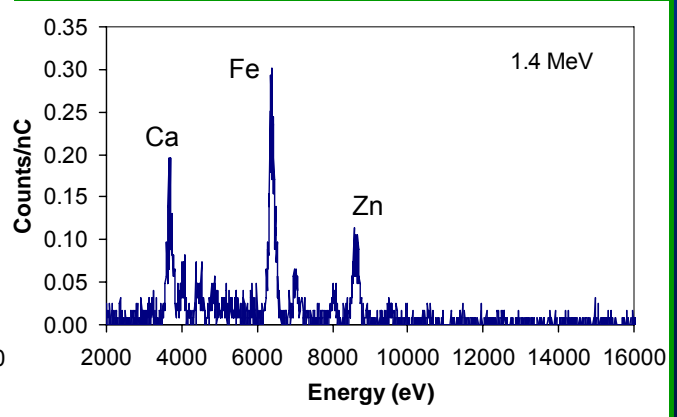
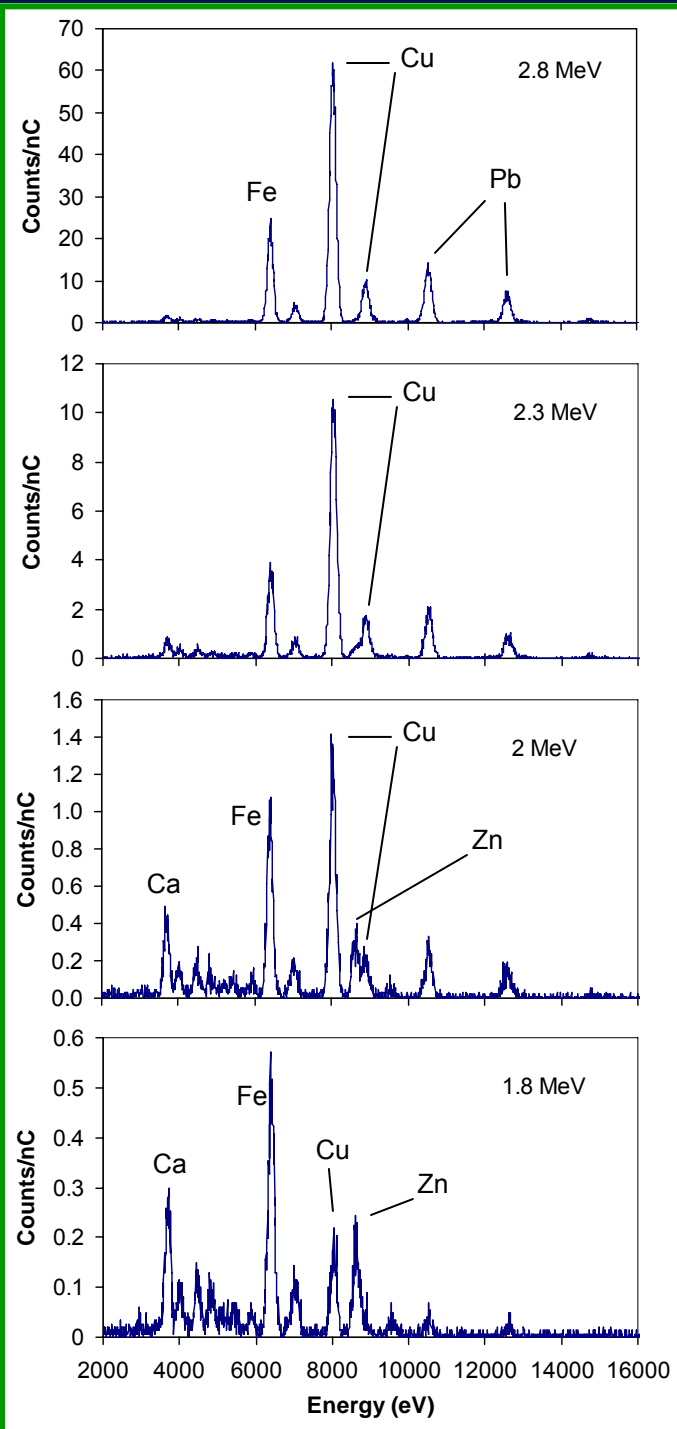
aree caratterizzate da pigmenti contenenti grosse quantità di Fe (probabilmente terre). Presenza di Cu o Hg, a seconda della particolare sfumatura cromatica. Nelle zone più chiare si rileva Pb anche nello strato pittorico (→ bianco di piombo per schiarire).

Nel primo spettro in alto Fe e Cu derivano principalmente dallo strato pittorico

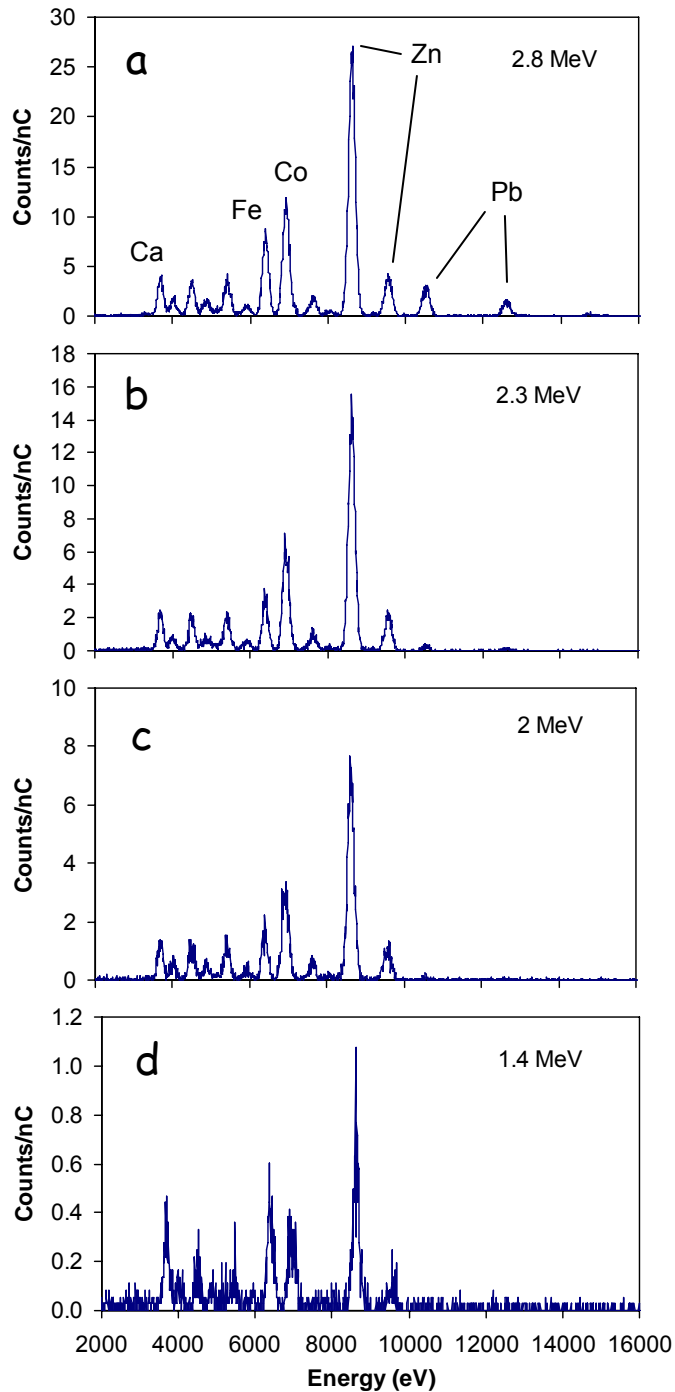
Zone verdi



Il rame è l'elemento caratterizzante lo strato pittorico in tutte le aree verdi analizzate. il primo spettro mostra grandi quantità di Cu. A energie di fascio minori, il picco del Cu diminuisce e quello dello Zn, dovuto alla vernice, diviene rivelabile. Anche il Fe è presente nello strato pittorico, probabilmente dovuto a terre mescolate al verde.

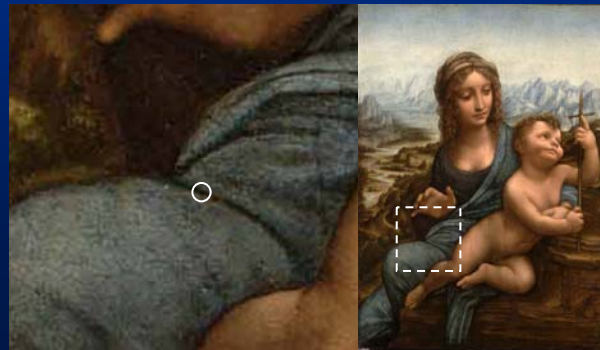


Zone blu restaurate



Quantità rilevanti di Co (spesso insieme a Zn), che riteniamo di attribuire alla presenza di blu di cobalto e bianco di zinco. Questi pigmenti sono stati usati solo a partire dall'inizio del secolo XIX, perciò queste zone sono certamente interventi di restauro.

Lo spettro a) mostra ancora il contributo di piombo dello strato di preparazione.



Un ultimo problema...le tecniche IBA sono realmente non distruttive ?



E' una questione fondamentale quando si analizzano opere intere di grande o enorme pregio!

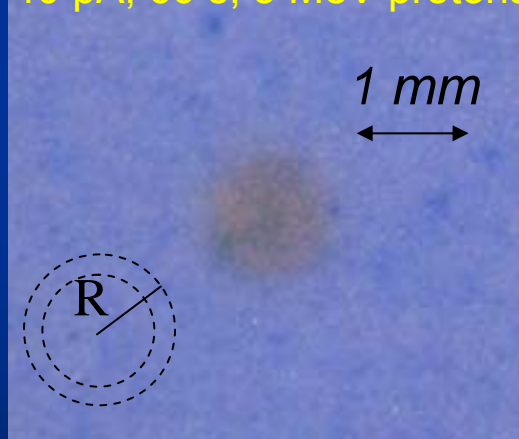
Le particelle del fascio depositano la loro energia cinetica nel campione e quindi possono provocare un danno!

Generalmente il Danno è proporzionale alla Dose = Energia depositata/massa

Il danno indotto dal fascio è temporaneo e controllabile



40 pA, 60 s, 3 MeV protons



Formazione di macchie marroni nei punti colpiti dal fascio



Sono necessarie relazioni quantitative tra danno e parametri del fascio: corrente, densità di corrente, carica totale

Misura delle 3 coordinate colorimetriche *cieLab* in anelli concentrici attorno alla macchia.

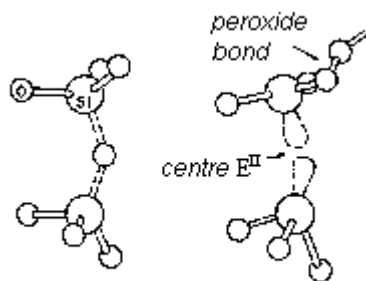
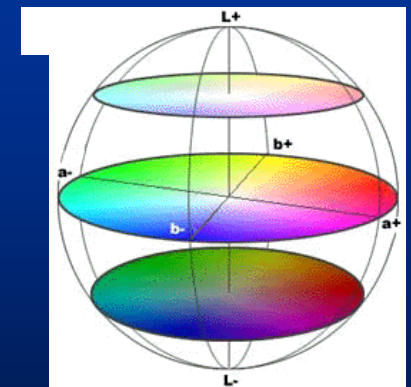
variazione cromatica:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

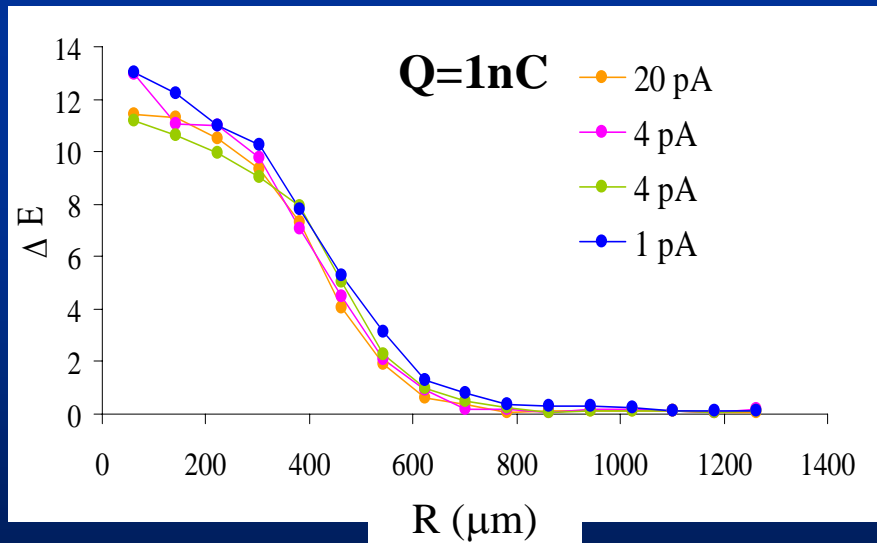
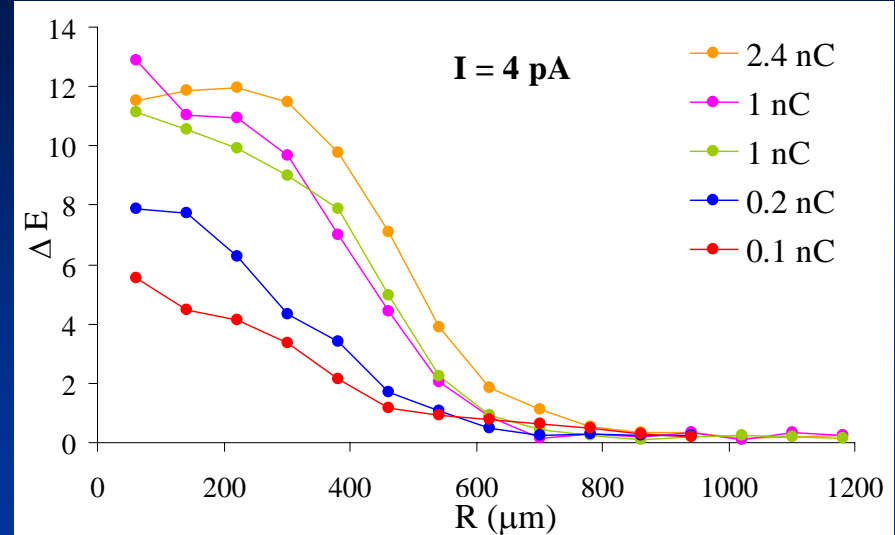
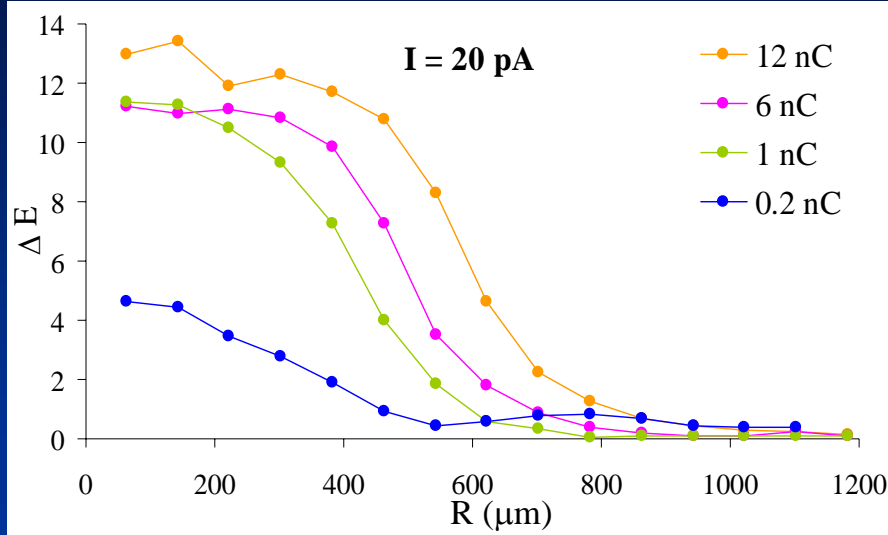
L luminosità da 0 a 100

a bilancio rosso-verde

b bilancio giallo-blu



Il danno dipende dalla carica totale e dal colore del campione



La massima variazione cromatica ΔE_{max} aumenta con la Dose fino a 1 nC, quindi satura

L'ampiezza della zona danneggiata aumenta con la Dose a causa degli aloni del fascio

Il danno dipende solo dalla dose e non dalla corrente del fascio

Vetrina ceramica bianca