

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base  
Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”



*Laurea triennale in Fisica*

## Sensori a stato solido per il monitoraggio ambientale

**Relatori:**

Chiar.mo Prof. Pasqualino Maddalena  
Dott. Marcella Salvatore

**Candidato:**

Claudia Verde  
N85000837

# Indice

---

<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
BIBLIOGRAFIA.....	3
<b>CAPITOLO 1: SEMICONDUTTORI, MOX E SENSORI.....</b>	<b>4</b>
1.1 LA TEORIA DELLE BANDE ENERGETICHE.....	4
1.2 I SEMICONDUTTORI.....	5
1.3 GLI OSSIDI METALLICI.....	6
1.4 I SENSORI.....	6
1.5 UNITA' DI MONITORAGGIO.....	7
BIBLIOGRAFIA.....	10
<b>CAPITOLO 2: PREPARAZIONE DEI SENSORI.....</b>	<b>11</b>
2.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI FUNZIONALI.....	11
2.1.1 SINTESI DELLE NANOPOLVERI.....	11
2.2 PROCESSO DI SCREEN-PRINTING.....	13
2.3 CARATTERIZZAZIONI ELETTRICHE.....	14
2.4 RILEVAZIONE DI CO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , BTX.....	15
2.5 CURVE DI TARATURA.....	16
BIBLIOGRAFIA.....	17
<b>CAPITOLO 3: MONITORAGGIO.....</b>	<b>18</b>
3.1 INQUINAMENTO.....	18
3.2 GAS INQUINANTI.....	20
3.3 TEST IN CAMPO.....	22
3.3.1 ANDAMENTI MENSILI.....	23
3.3.2 CONFRONTI DIRETTI.....	24
BIBLIOGRAFIA.....	29
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>30</b>

# Introduzione

---

Il termine  **sensore**  si riferisce a un dispositivo che opera da interfaccia tra un fenomeno fisico e l'uomo. I nostri sensi ci permettono di percepire l'ambiente circostante tramutando, per esempio, una vibrazione in un suono o una radiazione in un colore, e quindi trasformando un evento fisico in un segnale a noi comprensibile. I sensori si basano esattamente sullo stesso principio: rilevano e convertono un input fornendo dati quantitativi in risposta; le informazioni che può ricevere e restituire un sensore possono essere di varia natura (meccanica, chimica, elettrica, etc.). I sensori utilizzati in questo lavoro di tesi forniscono una tensione variabile in base alla presenza di uno specifico gas nell'ambiente circostante.

I sensori, grazie alla loro versatilità e alla varia natura degli input che possono ricevere, vengono applicati in diversi campi di ricerca o industriali, rendendoli utili in applicazioni scientifiche e nella vita di tutti i giorni [1]. Il  *gas sensing*  è un ambito di ricerca in continua crescita, sia per problematiche legate all'inquinamento ambientale sia in altri ambiti quali il controllo della qualità del cibo, la ricerca biomedica, etc.

Era già nota la sensibilità dei semiconduttori alla concentrazione di gas presente nell'ambiente circostante, quando Brattain, Bardeen e Morrison iniziarono i loro studi sulla fisica dello stato solido [2]. Taguchi fu il primo a realizzare un dispositivo a stato solido commerciale che sfruttasse la capacità dei semiconduttori di assorbire gas [3].

I sensori utilizzati nel presente lavoro di tesi sono dei dispositivi a stato solido il cui elemento sensibile è un film spesso di un ossido metallico semiconduttore (**MOX**). La tecnologia MOX a stato solido consente la realizzazione di dispositivi che soddisfano requisiti minimi in termini di: dimensione, costo di produzione, alimentazione e manutenzione [4]. Sono questi numerosi vantaggi che rendono i sensori utilizzati interessanti dal punto di vista della ricerca e del trasferimento tecnologico.

I semiconduttori sono materiali in cui il gap energetico tra banda di valenza e di conduzione è di circa 1 eV, questo consente la conducibilità elettrica seppur moderatamente [5]. Un modo per aumentare la conducibilità è il drogaggio, e infatti i MOX utilizzati come elemento sensibile sono dei semiconduttori drogati. Un modo per aumentarne la capacità di sensing è quello di utilizzare il semiconduttore sotto forma di **nanopolvere**: una maggiore superficie disponibile al gas da monitorare, dovuta a grani con diametro nanometrico, consente di avere una migliore risposta da parte del sensore.

I MOX semiconduttori utilizzati in questo lavoro come l'elemento sensibile del sensore, sono di tipo chemio-resistivo: interagiscono con il gas da monitorare tramite reazioni di ossidoriduzione, che comportano un cambiamento della resistenza e quindi della conduttanza del sensore [4]. Infatti, la conduttanza di un generico semiconduttore è direttamente proporzionale al numero di portatori di carica liberi dello stesso, che possono essere elettroni o lacune in base al tipo di drogaggio del dispositivo [5]; le reazioni di ossidoriduzione che avvengono tra il MOX e il gas comportano uno scambio (una cessione o un'acquisizione) di uno o più elettroni, per cui un cambiamento nel numero di portatori di carica, e quindi nella conduttanza. Il cambiamento di conduttanza viene poi convertito in concentrazioni di gas grazie ad apposite curve di taratura.

In questo lavoro di tesi, i sensori preparati vengono inseriti in un'unità di monitoraggio che, oltre al sensore stesso, comprende: l'elettronica relativa al mantenimento della temperatura di lavoro dei sensori (tra 300 e 500°C) e alla rilevazione del cambiamento di conduttanza dello stesso; un'unità di controllo principale; sensori di temperatura e umidità; un modem GSM per la trasmissione wireless dei dati. Un software sviluppato in ambiente Labview permette di scaricare i dati da remoto.

Come già accennato, il materiale funzionale è prodotto sotto forma di film spesso: la possibilità di produzione in massa e a basso costo combinata con la capacità di operare anche in condizione estreme, rendono la tecnologia planare a film spesso particolarmente utile per questo tipo di sensori. I sensori in esame sono stati prodotti dal **Laboratorio di Sensori e Nanomateriali** dell'istituto **IMAMOTER "Istituto per le Macchine Agricole e Movimento Terra"** del Consiglio Nazionale delle Ricerche (**CNR**) di Ferrara [6]. Il processo di produzione comprende la sintesi delle nanopolveri utilizzate come materiale funzionale tramite un processo di *wet chemistry*, e successivamente la formazione del film spesso tramite una tecnica di *screen-printing*. Dopo la fase di produzione, sono necessarie alcune caratterizzazioni in laboratorio per determinarne le proprietà elettriche finali, nonché per stabilire quali sensori sono più adatti a rilevare i diversi tipi di gas[7,8]. Una volta scelto il sensore giusto per il rilevamento dello specifico gas, vi è una fase di taratura per stabilire la relazione tra conduttanza e concentrazione di gas. Dopodiché i sensori sono pronti per essere posti nel sito di monitoraggio.

Il *gas sensing* è di grande interesse scientifico per molti aspetti, uno di questi è il monitoraggio ambientale. L'inquinamento atmosferico è un grave problema mondiale: la tossicità di alcuni gas inquinanti causa problemi all'uomo e all'ambiente [9]. I dispositivi tradizionali utilizzati per il monitoraggio dell'aria sono costosi e ingombranti, inoltre spesso richiedono personale qualificato per la manutenzione e la raccolta dati. Da qui l'idea di sfruttare le capacità di *gas sensing* della tecnologia appena descritta per il monitoraggio della qualità dell'aria, che consente di realizzare dispositivi compatti, mobili e con un basso costo di produzione, che non richiedono eccessiva manutenzione o personale qualificato e i cui dati possono essere scaricati da remoto.

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati i dati registrati, nell'arco temporale di nove mesi (precisamente da Gennaio a Settembre 2018), da due unità di monitoraggio poste in due siti diversi della città di Napoli: una nel centro storico e l'altra al porto. Lo scopo è stato quello di:

- Verificare che i sensori rispettassero le condizioni di affidabilità e ripetibilità per cui sono stati progettati e che quindi una rete di monitoraggio, costituita dagli stessi, fosse in grado di fornire dati utili a studi di tipo ambientale;
- Evidenziare eventuali similitudini o differenze tra i dati registrati dalle due centraline, tenendo conto della loro ubicazione e dei dati sulle condizioni ambientali, oltre che sul traffico portuale e cittadino, e facendone considerazioni di massima.

Nel **Capitolo 1** verrà spiegata la teoria delle bande energetiche e il suo utilizzo nella caratterizzazione dei materiali; si parlerà dei semiconduttori, in particolare i MOX e del loro implemento nei sensori nonché più in generale dell'unità di monitoraggio.

Nel **Capitolo 2** saranno affrontate le tecniche di preparazione dei sensori, comprese le caratterizzazioni di laboratorio e le curve di taratura; inoltre verrà spiegato brevemente il funzionamento dei vari sensori utilizzati nel presente lavoro di tesi.

Nel **Capitolo 3** verrà discusso il problema dell'inquinamento atmosferico e alcune caratteristiche dei gas in esame; sarà inoltre affrontata l'analisi dati con le relative considerazioni.

#### **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] Jon s. Wilson (Ed.), *Sensor technology Handbook*, Elsevier Inc., 2005.
- [2] W.H.Brattain, J. Bardeen, *Surface Properties of Germanium*, *Bell System Tech. J* 32 (1953) 1.
- [3] N. Taguchi, 1970 Patent specification 1280809.
- [4] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, New York, Academic Press, Inc., 1989.
- [5] J. Millman, A. Grabel, *Microelectronics*, Second Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., 1987.
- [6] M.C. Carotta, M. Benetti, E. Ferrari, A.Giberti, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemiati and G. Martinelli, *Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application*, *Sens. Actuators B*, 126 (2007) 672-677.
- [7] M.C. Carotta, M. Ferroni, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M. Sacerdoti, M.L. Di Vona, S. Licoccia, E. Traversa, *Thick film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powder prepared by innovative sol-gel synthesis*, *Journal of the European Ceramics Society*, 24 (2004) 1409-1413.
- [8] M.C. Carotta, A. Fioravanti, S. Gherardi, G. Ghiotti, C. Malagù, S. Morandi, and M. Sacerdoti, *(Ti, Sn) binary oxides as functional materials for gas sensing*, *Sensors and Actuators B* 194 (2014) 195-205.
- [9] *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease*, @World Health Organization 2016, S. Wilson (Ed.), *Sensor technology Handbook*, *Elsevier Inc.*, 2005.

# Capitolo 1: SEMICONDUTTORI, MOX E SENSORI

La teoria delle bande energetiche consente di caratterizzare il comportamento di un materiale e stabilire se si tratta di un metallo, un semiconduttore o un isolante, in base all'analisi delle rispettive bande energetiche e alla posizione dell'energia di Fermi. I semiconduttori sono notoriamente utilizzati per il gas sensing ma, in particolare, gli ossidi metallici semiconduttori (**MOX**) sono una scelta conveniente per rilevare un'ampia gamma di gas, grazie al fatto che soddisfano i requisiti minimi in termini di costo di produzione, di manutenzione e di alimentazione [5].

I sensori utilizzati in questo lavoro di tesi, sono stati fabbricati utilizzando diversi MOX come materiale funzionale sensibile ai gas, e posti in un dispositivo (unità di monitoraggio) contenente oltre ai sensori stessi, l'elettronica per l'acquisizione, l'elaborazione, la trasmissione dei dati e il monitoraggio delle condizioni ambientali esterne e interne al dispositivo.

## 1.1 LA TEORIA DELLE BANDE ENERGETICHE

La meccanica quantistica dimostra che gli elettroni appartenenti ad atomi di un reticolo cristallino possono occupare solo intervalli di energie "permessi" mentre altri intervalli di energie sono "proibiti". I primi sono noti come *bande energetiche* mentre i secondi vengono detti *gap* di energia. Per spiegare ciò possiamo immaginare il reticolo come una catena costituita da  $N$  ioni che attirano ogni singolo elettrone. Il potenziale visto dall'elettrone del reticolo è formato da  $N$  buche di potenziale identiche regolarmente spaziate. Per un valore di  $N$  grande le energie formano un quasi-continuo, definibile come banda energetica (Fig. 1.1) [1].

La larghezza di una banda è tanto più grande quanto più l'elettrone può passare facilmente da una buca di potenziale a quella successiva. Per cui ci aspettiamo che le bande di bassa energia siano le meno larghe poiché sappiamo dalla meccanica quantistica che l'effetto tunnel è meno probabile, al contrario le bande di alta energia sono più larghe [2].

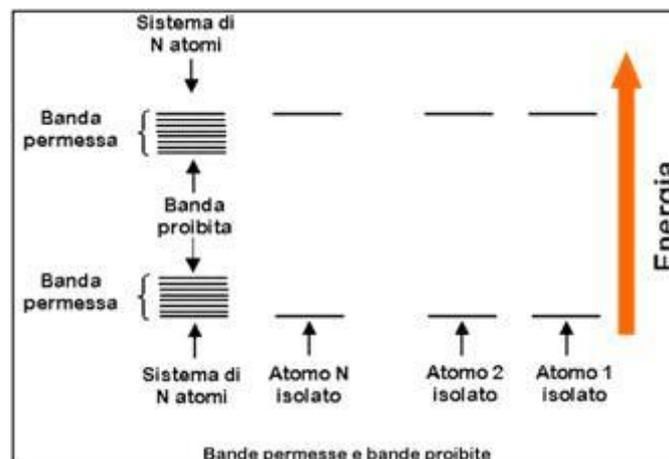


Fig. 1.1 Sovrapposizione dei livelli energetici per un sistema di  $N$  atomi in bande di energia

Gli elettroni sono fermioni, e in quanto tali seguono la statistica di Fermi-Dirac. Nel limite in cui la temperatura corrisponde allo zero assoluto (0 K), la distribuzione di Fermi coincide con una funzione a gradino. Possiamo riempire tutti i livelli energetici fino all'ultimo che corrisponde a un'energia detta *energia di Fermi*, che nel caso in cui il sistema si trovi alla temperatura dello zero assoluto, coincide con il potenziale chimico. Per temperature maggiori di zero, la funzione di Fermi si discosta dalla funzione a

gradino, e aumenta la probabilità di trovare elettroni in livelli di energia maggiore di quella di Fermi, che non coincide più con il potenziale chimico.

Nella teoria delle bande energetiche per un solido, nonostante le bande possono essere considerate come un continuo, in realtà il numero di livelli energetici è discreto, così come gli elettroni allocabili nella banda. Nota la struttura delle bande e il numero degli stati per banda, lo stato fondamentale elettronico di un solido si ottiene “riempiendo” successivamente gli stati di singola particella nelle varie bande permesse a cominciare da quelle più basse [3]. Si possono creare due casistiche: se il numero di elettroni è più piccolo del numero di livelli allocabili, abbiamo un’energia di Fermi minore dell’energia massima della banda, quindi i livelli con energia maggiore di quella di Fermi, essendo gli elettroni terminati, rimarranno vuoti; viceversa, se il numero di elettroni è maggiore del numero di elettroni allocabili, l’energia di Fermi è maggiore dell’energia massima della banda, che risulta piena, ed è necessario passare ad una banda eccitata per poter allocare nuovi elettroni.

## 1.2 I SEMICONDUCTORI

La posizione dell’energia di Fermi rispetto alle bande permesse diventa essenziale per caratterizzare il comportamento di un solido. Se l’energia di Fermi cade in mezzo ad una banda permessa abbiamo a che fare con un conduttore, mentre se l’energia di Fermi cade in una banda proibita il cristallo è un isolante.

L’ultima banda in cui si trovano elettroni è detta *banda di valenza* e gli elettroni che si trovano al suo interno vengono detti elettroni di valenza; gli elettroni possono eventualmente “liberarsi” dagli atomi del reticolo passando in quella che viene chiamata *banda di conduzione*, successiva a quella di valenza.

Con la teoria delle bande energetiche possiamo facilmente comprendere la distinzione tra gli isolanti, i conduttori e i semiconduttori, che sta nel valore del gap energetico tra banda di valenza e la banda di conduzione, come si può vedere in Fig. 1.2. Generalmente si indicano come isolanti quei materiali la cui banda di conduzione risulta vuota e il cui gap energetico tra banda di valenza e di conduzione ha un valore di circa 5 eV. Nei semiconduttori la banda di conduzione è sempre vuota, ma il gap è di circa 1 eV. Mentre sono conduttori quei materiali le cui bande di valenza e conduzione risultano sovrapposte, e gli elettroni fanno parte di quest’unica banda, per cui sono sempre presenti nella banda di conduzione[3].

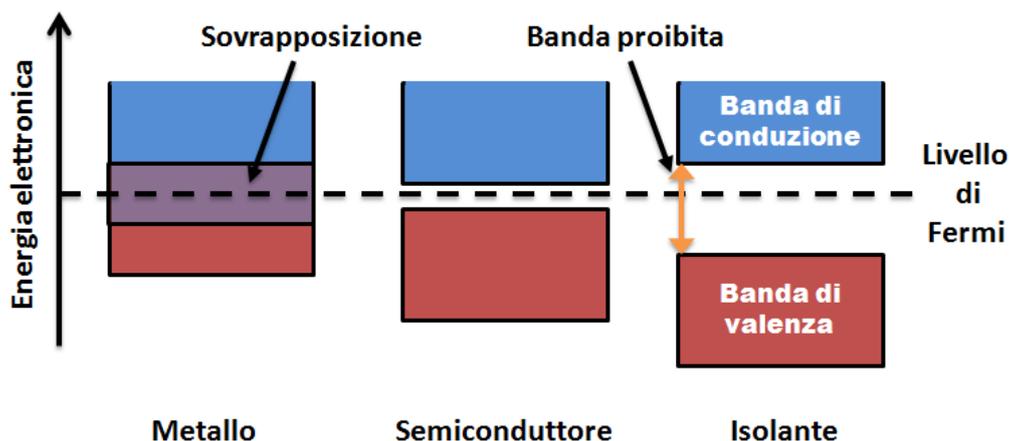


Fig. 1.2 Schema semplificato della struttura elettronica a bande per metalli, semiconduttori e isolanti

Nei semiconduttori il gap energetico è tale da permettere, tramite agitazione termica, la promozione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione; ovviamente ad ogni elettrone promosso (e quindi ad ogni carica negativa libera) corrisponde una lacuna nella banda di conduzione (e quindi una carica positiva libera). Mediamente il numero di lacune ed elettroni di un semiconduttore intrinseco è lo stesso ed è pari al numero di portatori liberi di carica[1]. Questo numero di portatori liberi è tanto più alto quanto è alta la temperatura, proprio perché la promozione avviene grazie all’agitazione termica, ed

è generalmente basso per i semiconduttori rispetto ai conduttori. Inoltre, il numero di portatori di carica è direttamente proporzionale alla conduttanza del materiale, ovvero l'inverso della resistenza, che di conseguenza risulta bassa per i semiconduttori. Un modo per aumentare la conduttanza dei semiconduttori è attraverso il drogaggio[4].

La tecnica di drogaggio consiste nell'aggiungere impurità alla struttura cristallina del semiconduttore. Esistono due tipi diversi di drogaggio, quello di tipo p e di tipo n. Nel drogaggio di tipo p le impurità aggiunte hanno minore valenza degli atomi che compongono il reticolo. In questo modo queste impurità formano legami con gli atomi del reticolo, ma avendo una minor valenza di questi, per formare tutti i legami le impurità hanno bisogno di prendere in prestito un elettrone libero, che passa dalla banda di conduzione a quella di valenza. In questo senso l'accettore aggiunge lacune all'interno del nostro reticolo cristallino, infatti in un semiconduttore drogato di tipo p i portatori di carica maggioritari, che determinano le correnti, sono le lacune. Nel drogaggio di tipo n le impurità aggiunte hanno una valenza maggiore di quella degli atomi che compongono il reticolo. Nel formare i legami con gli atomi del reticolo perciò rimane un elettrone spaiato, che essendo non vincolato passa facilmente nella banda di conduzione. Il drogaggio n perciò aggiunge elettroni al semiconduttore, che saranno i portatori di carica maggioritari in questo caso. In entrambi i casi, comunque, aumenta il numero di portatori di carica e, per quanto detto precedentemente, diminuisce la resistività e aumenta la conduttanza del semiconduttore.

### 1.3 GLI OSSIDI METALLICI SEMICONDUTTORI

Gli ossidi sono composti chimici che contengono almeno un atomo di ossigeno e uno di un altro elemento, e si ottengono infatti dalla reazione chimica tra i due. Gli ossidi metallici di conseguenza sono ottenuti dalla reazione tra ossigeno e uno o più metalli. Il numero di atomi di ossigeno che si legano al metallo dipende dalla valenza di quest'ultimo (l'ossigeno è bivalente).

Questi composti possono essere basici o acidi: in genere sono ossidi basici gli ossidi metallici in cui il metallo ha numero di ossidazione compreso tra zero e tre, mentre sono ossidi acidi quelli in cui il metallo ha numero di ossidazione maggiore di tre. Gli ossidi metallici sono un'ampia classe di composti, possono essere isolanti, semiconduttori o conduttori. Ciò dipende dagli elementi che formano il composto, i cui elettroni possono avere diversi livelli energetici e quindi formare diverse bande energetiche da caso a caso. Gli ossidi metallici semiconduttori (MOX) sono utilizzati come materiale funzionale per la maggior parte dei sensori di gas ed in particolare in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati: **LaFeO<sub>3</sub>**, denominato **LF**, come materiale funzionale per la rilevazione del biossido di azoto; **WO<sub>3</sub>**, denominato **W**, utilizzato per la rilevazione di ozono; una soluzione solida **(Ti, Sn)O<sub>2</sub>**, denominato **ST25**, come materiale funzionale per la rilevazione di monossido di carbonio; soluzione solida di titanio, tantalio e vanadio, denominato **TTV**, per la rilevazione di **BTX**, una miscela degli idrocarburi aromatici benzene, toluene e xilene.

Questi semiconduttori sono drogati per avere una maggiore conducibilità elettrica, nello specifico LF è drogato di tipo p, gli altri di tipo n.

### 1.4 I SENSORI

I sensori del presente lavoro di tesi sono stati pensati per essere dei dispositivi a basso costo, a basso consumo e di facile utilizzo e manutenzione, con caratteristiche di elevata sensibilità, selettività e riproducibilità. Il primo decennio del 21esimo secolo è noto come "il decennio dei sensori"[6]. Per quanto riguarda il gas sensing, già nel 1953, grazie a un lavoro di Brattain e Bardeen, era nota la dipendenza della conduttanza elettrica dalla concentrazione di gas presente nell'atmosfera [7]. Successivamente sono stati fatti grandi passi in avanti grazie all'avanzamento della nanotecnologia che

ha portato all'utilizzo dei MOX semiconduttori sotto forma di polveri nanostrutturate per la rilevazione di gas. Si utilizzano polveri nanostrutturate poiché quando le dimensioni delle particelle si riducono al di sotto di un valore critico, si verifica il fenomeno di pinning del livello di Fermi, e la risposta del sensore migliora [8]. Per quanto detto nei paragrafi precedenti infatti, tra banda di valenza e banda di conduzione del semiconduttore c'è un gap di 1 eV; tuttavia il fenomeno di pinning dice che ciò non avviene sulla superficie del semiconduttore, sulla quale abbiamo piuttosto un continuum di stati energetici localizzati nella banda proibita, che possono anche essere occupati dagli elettroni. Per cui diminuendo la dimensione dei grani del materiale funzionale, aumenta la superficie esposta al gas con conseguente aumento della capacità di sensing del sensore. Taguchi realizzò la prima generazione di dispositivi commerciali basati su polvere compressa di SnO<sub>2</sub> [9]. Questi dispositivi a stato solido in generale consistono in un semiconduttore MOX posto tra due elettrodi metallici. Il principio di funzionamento per tutti i MOX semiconduttori a stato solido nella rilevazione di gas è quello di interagire con il gas presente all'interno dell'atmosfera tramite reazioni di ossidoriduzione, portando a un cambiamento di conduttività, che verrà rilevato da un circuito apposito. Questo comportamento è noto come effetto chemio-resistivo [10]. Questi sensori sono stati oggetto di grande interesse proprio grazie al fatto che sono compatti, a basso costo e a basso consumo. I sensori MOX possono essere utilizzati sotto forma di film spesso o sottile e nel presente lavoro di tesi sono stati utilizzati film spessi, che sono stati depositati con la tecnica di *screen-printing*. Infatti i dispositivi a film spesso possono essere prodotti in grande numero mantenendo un costo basso rispetto ad altre tecnologie, inoltre hanno il vantaggio di poter funzionare anche sotto condizioni operative difficili. I film spessi sono depositati su substrati di allumina dotati di elettrodi a pettine ed elementi riscaldanti, poiché la temperatura di lavoro dei sensori a semiconduttore adatta a rilevare i gas, generalmente è compresa tra 300 e 500°C. I materiali funzionali nanostrutturati vengono sintetizzati attraverso processi di *wet chemistry*. Il processo di produzione dei sensori verrà approfondito nel Capitolo 2.

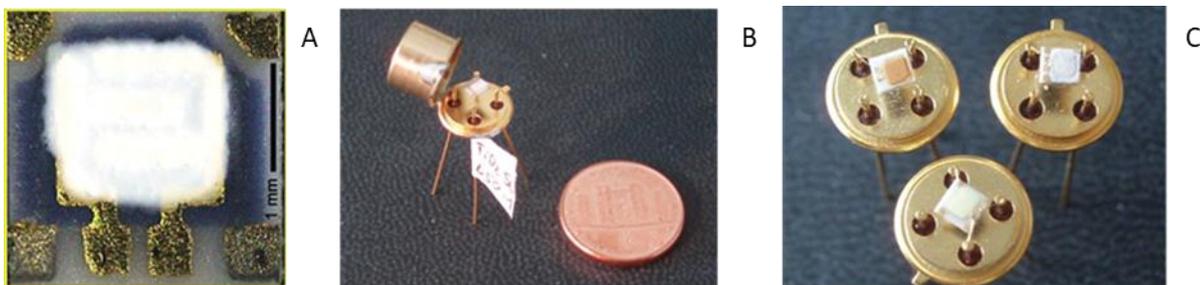


Fig. 1.3 Pasta funzionale sensibile (A), sensore completo (B), tre sensori con diverso materiale funzionale (C)

## 1.5 UNITA' DI MONITORAGGIO

Come accennato nel paragrafo 1.3, per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati quattro sensori. I sensori sono inseriti nell'*unità di monitoraggio* che consiste in un box di alluminio contenente: i quattro sensori, uno per ogni gas inquinante da rilevare; l'elettronica relativa ad ogni sensore (*modulo sensore*); un'unità elettronica di controllo principale; un modem GSM per la trasmissione wireless dei dati; i sensori di umidità e temperatura che tengono traccia delle condizioni ambientali per la calibrazione dei sensori di gas. L'elettronica dei vari sensori consiste in una parte analogica contenente sia un circuito che rileva il segnale del sensore, sia un sistema che controlla la temperatura di lavoro del sensore, e infine contiene un convertitore analogico/digitale.

L'unità elettronica principale invece ha un microprocessore che, tramite un opportuno firmware, si occupa di varie operazioni: acquisisce i valori misurati dal sistema analogico; registra i dati convertendoli in concentrazioni di gas tramite algoritmi opportuni; trasferisce i dati al modulo GSM tramite una connessione seriale, che si occupa di trasmetterli. I due circuiti della sezione analogica sono i seguenti mostrati in Fig. 1.4.

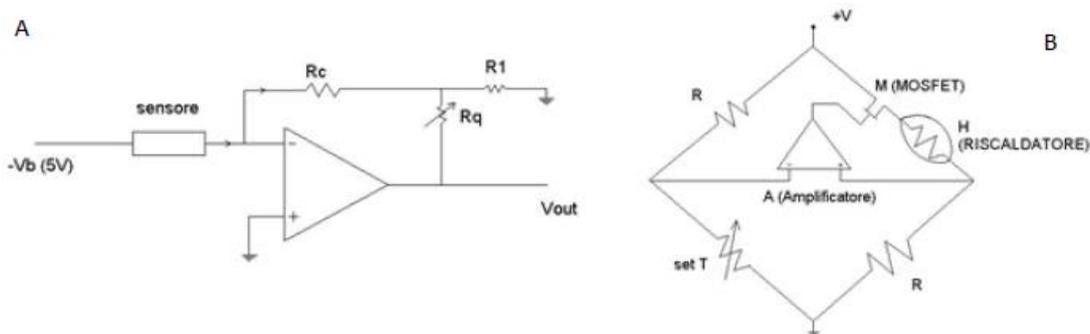


Fig. 1.4 Circuito che misura la resistenza del film sensibile (A); circuito di controllo della temperatura di esercizio (B).

La Fig. 1.4 A mostra il circuito che misura la resistenza del sensore, che comprende: un generatore di tensione (compensato in temperatura) che da una tensione di polarizzazione di 5V; un amplificatore operazionale elettrometrico che converte la corrente in tensione, con un tasso di conversione che può variare da 1 a 100 volte il valore di base e può essere cambiato da un potenziometro digitale. Il circuito restituisce una  $V_{out}$  dipendente dalla resistenza del sensore. In Fig. 1.4 B è mostrato il circuito che mantiene la temperatura stabile al variare delle condizioni esterne, che consiste in un ponte di Wheatstone, in cui il riscaldatore è un ramo del ponte. Il ramo opposto contiene un potenziometro digitale che ci permette di selezionare la temperatura desiderata, mentre gli altri due rami contengono delle resistenze fisse. L'amplificatore al centro rileva eventuali squilibri di temperatura, leggendo una tensione di squilibrio ai nodi del ponte, e il MOSFET cambia la corrente di alimentazione del sensore per riportare in equilibrio la corrente del ponte. In Fig. 1.5 è mostrata l'immagine di una delle due unità di monitoraggio utilizzate per questo lavoro di tesi, mentre in Fig. 1.6 sono mostrati i quattro moduli dei sensori.



Fig. 1.5 Unità di monitoraggio

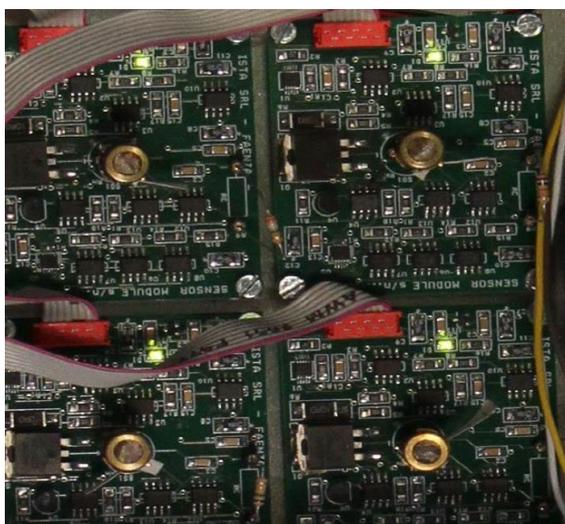


Fig. 1.6 Moduli dei sensori

Un software sviluppato in ambiente Labview permette di scaricare i dati da remoto attraverso la connessione GSM, utilizzando una tradizionale scheda telefonica (SIM), e di gestire l'unità di monitoraggio modificando i potenziometri. Consente inoltre l'applicazione e la modifica degli algoritmi per la conversione del segnale da V in concentrazione di gas. In Fig. 1.7 e 1.8 sono riportate le immagini della finestra di dialogo al momento della chiamata telefonica e dello scarico dati rispettivamente.

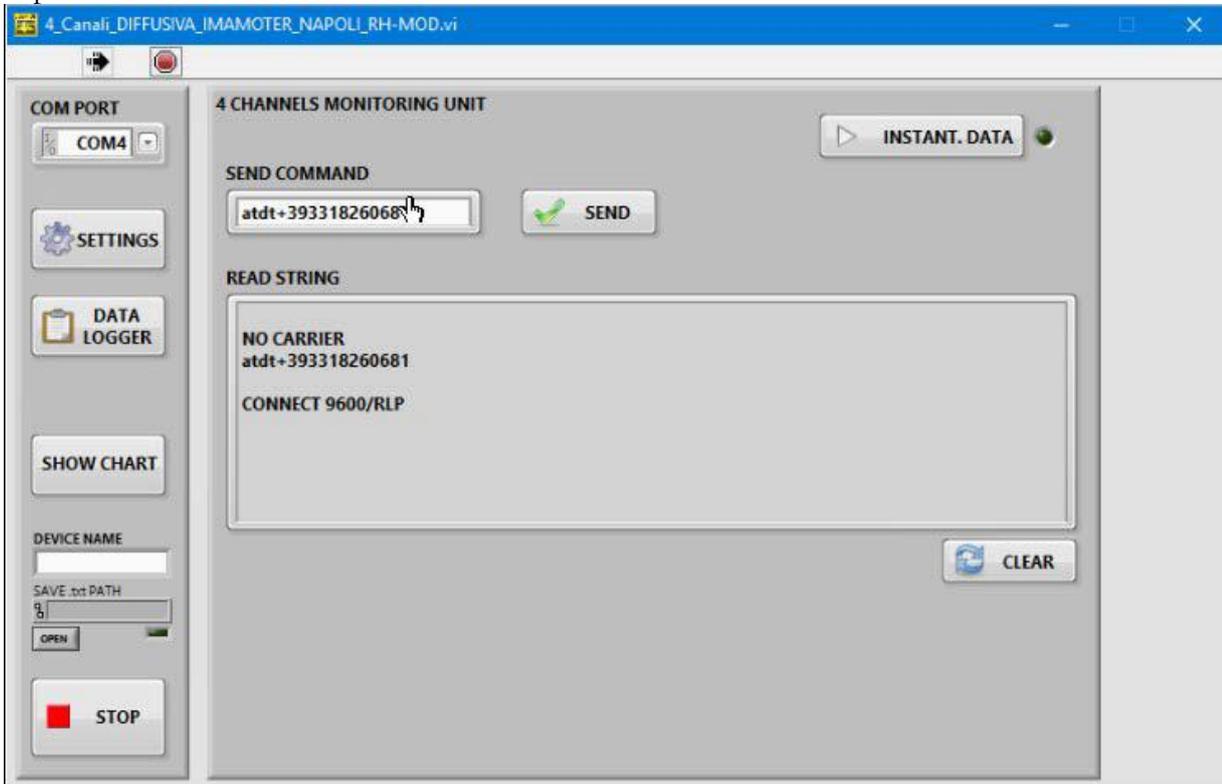


Fig. 1.7 Finestra di dialogo al momento della chiamata

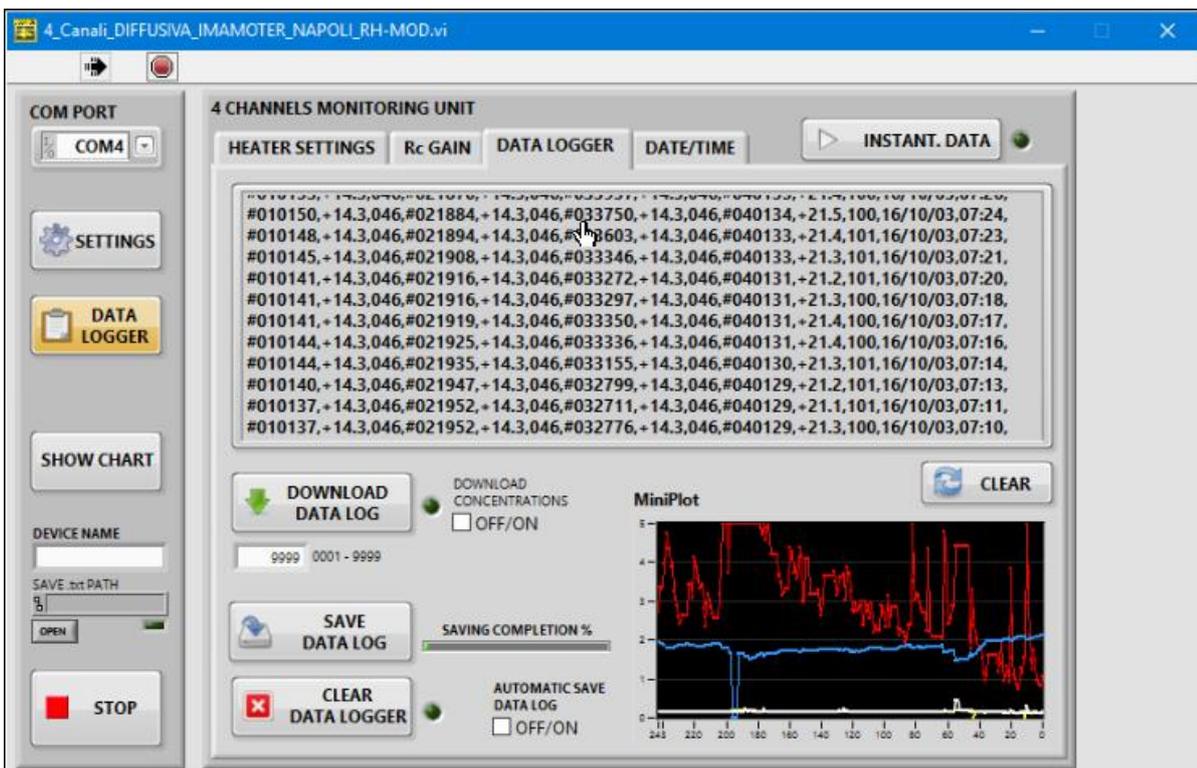


Fig. 1.8 Finestra di dialogo al momento dello scarico dati

## **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] Bransden B.H. and C.J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Longman, Essex, England, 1983.
- [2] D. Bohm, Quantum Theory, New York, Prentice Hall, 1989.
- [3] Ashcroft Neil W., Mermin David N., Solid State Physics, Saunders, Philadelphia, 1976.
- [4] J. Millman, A. Grabel, Microelectronics, Second Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., 1987.
- [5] R. Moss, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Bârsan, U. Weimar "Solid State Gas Sensor Research in Germany- a Status Report", Sensors, 9, pp. 4323-4365, 2009.
- [6] Jon s. Wilson (Ed.), Sensor technology Handbook, Elsevier Inc., 2005.
- [7] W.H.Brattain, J. Bardeen, Surface Properties of Germanium, Bell System Tech. J 32 (1953) 1.
- [8] C. Malagù, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, Unpinning of Fermi level in nanocrystalline semiconductors, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4158–416.
- [9] N. Taguchi, 1970 Patent specification 1280809.
- [10] M. J. Madou, S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, New York, Academic Press, Inc., 1989.

## Capitolo 2: PREPARAZIONE DEI SENSORI

---

La preparazione del film spesso è fatta tramite la tecnica di *screen-printing*, o tecnica serigrafica, che è una delle più antiche forme di riproduzione dell'arte grafica. Infatti, è una tecnica di produzione semplice e automatizzata, i cui vantaggi sono la produzione di sensori con una buona riproducibilità, a basso costo e robusti.

Solitamente la tecnologia a film spesso viene utilizzata per la produzione di circuiti ibridi e le sue applicazioni sono varie. Oggi è utilizzata anche nel campo dei sensori, sia per alcuni componenti elettrici passivi, sia per i sensori stessi, che possono essere di vario tipo (chimici, termici, etc.) [1,2]. Con la tecnologia planare a film spesso possono essere prodotti fino a centinaia di sensori alla volta, a basso costo rispetto ad altre tecnologie, e con una buona affidabilità dei dispositivi anche in condizioni operative difficili. Inoltre, un vantaggio dello *screen-printing* è che la preparazione del materiale e la deposizione del film possono essere ottimizzati in maniera separata. Di seguito verranno analizzati i metodi di preparazione dei materiali funzionali, la sintesi delle polveri nanostrutturate e la tecnica di *screen-printing*. Verranno inoltre mostrate alcune caratterizzazioni di laboratorio che hanno portato alla scelta di specifici materiali funzionali nei diversi sensori di gas, e le curve di taratura effettuate sempre in laboratorio prima di porre i sensori nei siti di monitoraggio.

### 2.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI FUNZIONALI

Nel preparare gli ossidi metallici semiconduttori come dispositivi di rilevamento di gas a film spesso, bisogna tener conto dei parametri che influenzano le proprietà elettriche [3], e in particolar modo vanno controllate stabilità elettrica, sensibilità, selettività e sensibilità incrociata (o interferenza). Come abbiamo già accennato infatti, alcune volte la risposta è influenzata dalla presenza di altri gas oltre al gas target. Durante gli anni sono stati condotti molti studi a tal fine, mentre si è data poca importanza alla ripetibilità. I sensori di gas a film spesso, tra i vari tipi di sensori MOX, sono i più affidabili purché siano preparati adeguatamente.

Il punto chiave nella preparazione dei film spessi è la sintesi delle nanopolveri che costituiscono i materiali funzionali. La chimica è fondamentale in tal senso: permette di ottenere strati di rilevamento con morfologia riproducibile, che sono importanti per la risposta del gas.

#### 2.1.1 SINTESI DELLE NANOPOLVERI

La sintesi delle nanopolveri, utilizzate come materiale funzionale dei sensori in questo lavoro di tesi, è stata effettuata dal **Laboratorio di Sensori e Nanomateriali** dell'istituto **IMAMOTER "Istituto per le Macchine Agricole e Movimento Terra"** del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Ferrara[4]. Tra i processi di chimica *wet*, di particolare interesse perché permettono trasformazioni liquido-solido in ambiente non aggressivo, è stata selezionata la metodologia sol-gel. Il metodo sol-gel è utilizzato solitamente nello sviluppo dei materiali ceramici; è stato scelto per la sua versatilità nell'aggiungere droganti al reticolo principale dell'ossido, e con una buona omogeneità chimica, ottenuta miscelando componenti colloidali a bassa temperatura di reazione ( $T = 25-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Esistono due tipi di metodo sol-gel: il primo riguarda sali metallici inorganici (cloruri e nitrati); il secondo composti metallorganici, con formula generale  $M(\text{OR})_x$  (R=gruppo alchilico).

In questo lavoro di tesi, la preparazione delle polveri di  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{WO}_3$  è del primo tipo, mentre  $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) o soluzione solida di  $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{V}) \text{O}_2$  sono del secondo tipo. In Fig. 2.2, è riportato lo schema generale di un processo di chimica analitica adatto a sintetizzare ossidi di semiconduttori nanostrutturati da utilizzare come materiali funzionali per il rilevamento di gas.

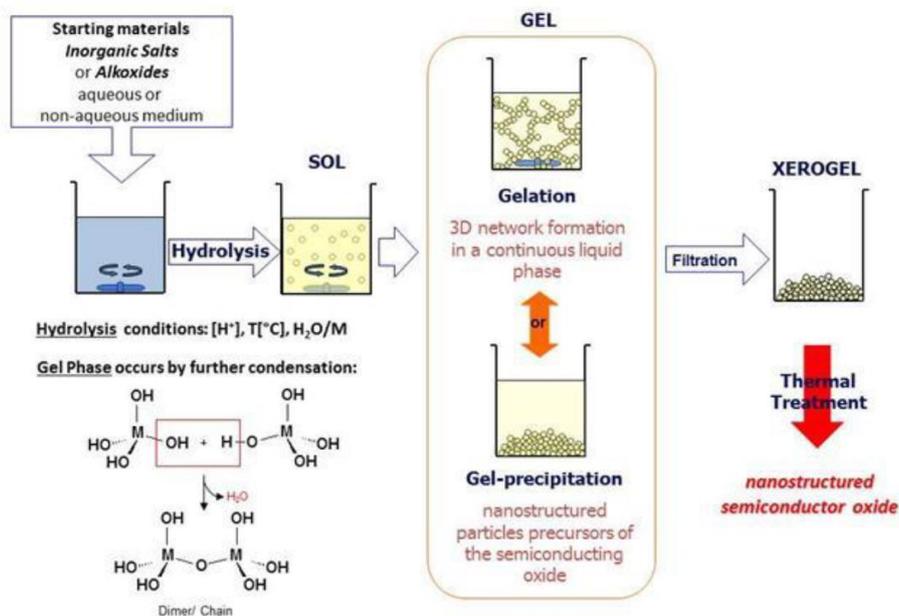


Fig. 2.2 Schema generale di un processo di "wet chemistry" per la sintesi di ossidi semiconduttori.

I passaggi fondamentali del processo di sintesi sono: idrolisi dei materiali di partenza; condensazione (che può procedere per olazione o ossolazione a seconda della densità di carica delle specie coinvolte); precipitazione; filtrazione e trattamento termico finale che comporta l'ossidazione termica irreversibile. Per ogni composto sintetizzato il processo è stato ottimizzato scegliendo opportunamente le temperature del trattamento termico finale o, in alcuni casi, leggermente modificato per ottenere strutture omogenee composte da particelle nanometriche. Alcuni esempi sono riportati in figura 2.3. Un ruolo importante nello sviluppo delle nanopolveri è affidato alle indagini sulla caratterizzazione morfologica, compositiva e strutturale dei prodotti raggiunti, che aiutano fornendo informazioni di feedback fondamentali per la realizzazione di materiale con caratteristiche ottimali.

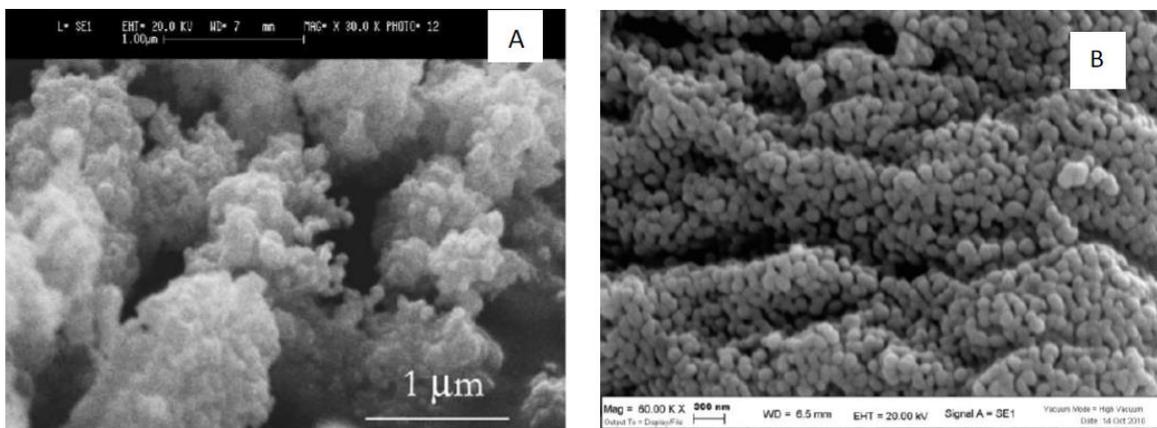


Fig. 2.3. (A) Micrografia SEM di un composto  $\text{WO}_3$  e (B) di un composto  $\text{LaFeO}_3$ .

## 2.2 PROCESSO DI SCREEN-PRINTING

Con la tecnica di *screen-printing* (serigrafia), su uno stesso substrato (una membrana di allumina o nitruro/ossido sul silicio) vengono depositati il film spesso, il contatto interdigitato e l'elemento riscaldante. Per fabbricare gli strati sensibili del film, si prepara una pasta viscosa: al materiale funzionale, sotto forma di polvere, viene aggiunta una miscela di agenti reologici in solventi volatili. Questa miscela organica aggiuntiva è un elemento sacrificale in quanto, durante i processi termici eseguiti sul film per formarne la microstruttura, essa scompare completamente. Ma l'aggiunta di questo mezzo organico è essenziale in quanto rende la pasta stampabile e conferisce al film cotto alcune proprietà elettriche oltre che una superficie senza crepe. La pasta contiene un terzo costituente, una piccola quantità di un agente legante, una fritta di vetro o un ossido, il cui compito è quello di favorire l'adesione del film al substrato. Nella Tabella 2.1 sono riportate le formulazioni più comuni per la pasta serigrafica.

Tabella I Componenti tipici per la pasta serigrafica.

	FUNZIONE	COMPONENTI
Veicolo organico 	Materiale funzionale (nanopolveri)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metallo</li> <li>• Ossido di metallo (puro, caricato)</li> <li>• Soluzione solida o ossido misto</li> </ul>
	Assistente per la sintesi della polvere	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fritta di vetro</li> </ul>
	Agente organico con bassa volatilità	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Terpeneolo</li> <li>• Butil Carbitolo o altri glicoleteri</li> </ul>
	Legante ad alto peso molecolare (resina)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etilcellulosa</li> <li>• Resine acriliche</li> <li>• Polivinilpirrolidone</li> </ul>
	Tensioattivo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acido laurico o altri acidi grassi saturi</li> </ul>
	Catalizzatore	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metalli nobili</li> </ul>

Reologia della pasta

PARAMETRO	RANGE
Tasso di condivisione ( $s^{-1}$ )	100-1000
Viscosità (mPa)	70000-15000

Uno dei passaggi principali nel processo di fabbricazione è la stampa sui substrati ceramici, in cui uno schermo a maglie definisce il motivo da stampare. La stampa è effettuata da un compressore, una lama polimerica la cui rigidità dipende dal processo da eseguire. Lo schermo è composto da celle regolarmente distanziate da cavi su un telaio rigido, sotto condizioni di tensione calibrata. In base al

dettaglio richiesto per il modello, alla reologia della pasta, alla forma e dalla rugosità del substrato e allo spessore dello strato finale, vengono scelti cavi con uno specifico diametro. La pasta deve scorrere attraverso le aree vuote dello schermo e ogni blocco stampato si fonderà in un film compatto. In Fig. 2.5, viene mostrato un disegno schematico della macchina serigrafica.

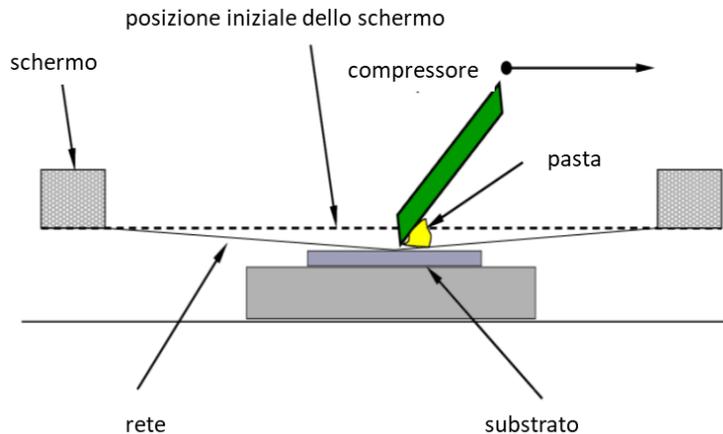


Fig. 2.5. Disegno schematico del funzionamento della macchina serigrafica.

Lo strato depositato varia da poche unità fino a qualche decina di  $\mu\text{m}$ , ciò dipende da alcuni parametri: la dimensione delle particelle del materiale funzionale, la viscosità della pasta, il numero di maglie dello schermo, la tensione dei fili che costituiscono lo schermo, la durezza e la velocità della lama polimerica, la distanza tra lo schermo e il substrato. Dopo la stampa, con l'essiccazione vengono rimossi gli elementi volatili: quando il liquido tra le particelle solide viene rimosso e la separazione tra particelle diminuisce, si verifica un restringimento che è massimizzato se la distribuzione delle polveri è il più omogenea possibile. Dopo l'essiccazione avviene la cottura, con la quale la forma dello strato stampato è consolidata e vengono conferite le desiderate proprietà elettriche e microstrutturali [5]. La cottura viene eseguita in forni in atmosfera ambientale tra 600 e 900 ° C. La cottura procede in tre fasi: eliminazione dei prodotti organici e dei sottoprodotti gassosi; sinterizzazione; raffreddamento [6]. La frittatura di vetro, è essenziale per l'adesione al substrato, come abbiamo già detto. Solitamente è necessario circa l'1% di frittatura di vetro, rispetto al peso della polvere, per rivestire interamente i grani. La frittatura deve essere distribuita omogeneamente, o causerebbe una microstruttura disomogenea e una bassa densità media del film risultante.

### 2.3 CARATTERIZZAZIONI ELETTRICHE

Una volta realizzati i film spessi, le loro proprietà elettriche e sensibili dipendono dalla composizione del materiale funzionale e le dimensioni a livello nanometrico. Questi sensori infatti devono mostrare sensibilità e selettività paragonabili a quelle dei dispositivi già utilizzati, ma devono anche essere stabili, ripetitivi e affidabili [7]. La scelta dei materiali funzionali utilizzati, che abbiamo menzionato sopra, per ogni tipo di gas è stata effettuata sulla base di molte caratterizzazioni di laboratorio e grazie anche a precedenti esperimenti di monitoraggio. Tra le caratterizzazioni elettriche in laboratorio (effettuate in una camera di prova a tenuta equipaggiata con sensori di temperature e umidità ambientali) ci sono:

- a) Misure per identificare il materiale maggiormente sensibile a uno specifico gas;
- b) Misure per determinare le risposte a gas differenti;

- c) Misure per determinare la miglior temperatura di lavoro per ciascun gas di interesse;
- d) Misure per determinare l'influenza dell'umidità sull'ampiezza delle risposte;
- e) Misure per determinare la curva di taratura per ciascun gas di interesse;
- f) Misure per determinare la *cross-sensitivity* (cioè misure in presenza del gas di interesse e di possibili gas interferenti);
- g) Misure per selezionare sensori con le stesse prestazioni verso il gas di interesse.

Sulla base di ciò possiamo giustificare la scelta dei materiali funzionali per la rilevazione di CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e BTX.

## **2.4 RILEVAZIONE DI CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> E BTX.**

Come già anticipato, i gas di interesse in questo lavoro di tesi sono monossido di carbonio, biossido di azoto, ozono e BTX e il motivo di questa scelta sarà approfondito nel Capitolo 3. Di seguito sono mostrate alcune caratterizzazioni di laboratorio rilevanti, fatte per selezionare i materiali funzionali di ogni sensore, e per individuarne le eventuali problematiche; verrà inoltre spiegato il meccanismo di rilevamento di ogni gas.

### **Rilevazione di monossido di carbonio (CO)**

Il materiale funzionale maggiormente adatto per la rilevazione di monossido di carbonio è una soluzione solida di biossido di titanio o biossido di stagno (Ti, Sn)O<sub>2</sub>, denominato ST25. Effettuando una misura del tipo d) (vedi par. 2.3), si può osservare che i sensori ST25 non sono particolarmente influenzati dall'umidità; riescono a rilevare concentrazioni molto basse di monossido di carbonio anche in presenza di forte umidità. Tuttavia, quando l'umidità è particolarmente elevata, questa potrebbe causare una sovrastima di CO, poiché il gas interferente principale è il vapore acqueo. Per tenere conto di ciò, si può ricavare un fit sperimentale iniettando differenti concentrazioni di CO a diverse pressioni parziali del vapore acqueo e determinare la calibrazione[8]. Il sensore ST25 è riducente ed ha un drogaggio di tipo n: i portatori di carica maggioritari sono elettroni e tende a cederli al monossido di carbonio; la diminuzione del numero di portatori di carica determina un abbassamento della conduttanza.

### **Rilevazione di biossido di azoto (NO<sub>2</sub>)**

Il materiale funzionale più adatto per la rilevazione di biossido di azoto è LaFeO<sub>3</sub> ossido di ferro e lantanio, denominato LF. Oltre ad avere una buona sensibilità al biossido di azoto, questo materiale ha una bassa sensibilità al monossido di carbonio, anche se non trascurabile. Un test di interferenza (del tipo f) (vedi par. 2.3), mostra che a concentrazioni inferiori a 1 ppm di NO<sub>2</sub>, 100 ppm di CO possono invalidare la misura. Tuttavia, questa situazione non può presentarsi in ambiente atmosferico, per cui nonostante ciò il sensore LF è preferibile rispetto ad altri. Per esempio il sensore WO<sub>3</sub> è più sensibile all'NO<sub>2</sub> ma è anche molto sensibile all'ozono, per cui durante l'estate in cui l'inquinamento fotochimico è prevalente, rileva solo ozono. Il sensore LF è drogato di tipo p, ed è riducente: le lacune sono portatori di carica maggioritari, e tende a cedere elettroni al biossido di azoto che di contro è ossidante, il che determina un innalzamento della conduttanza (la conduzione è dovuta alle lacune).

### **Rilevazione di ozono (O<sub>3</sub>)**

Come abbiamo detto, per la rilevazione dell'ozono viene utilizzato WO<sub>3</sub>, triossido di tungsteno. Questo tipo di materiale funzionale risulta molto sensibile ai gas ossidanti come O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>. Da un test si può

vedere che i sensori con minore temperatura di alimentazione sono più sensibili all'ozono. Il sensore W è ossidante e drogato di tipo n: i suoi portatori di carica maggioritari sono elettroni, e tende ad acquisire elettroni dall'ozono; ciò causa un aumento della sua conduttanza in presenza di O<sub>3</sub>.

### **Rilevazione BTX**

Il BTX è una miscela di tre idrocarburi aromatici: benzene, toluene e xilene. Il materiale funzionale utilizzato per rilevare BTX è una soluzione solida di titanio, tantalio e vanadio, denominato TTV, come detto precedentemente. Le sue caratteristiche sono una bassa risposta al monossido di carbonio e un'elevata risposta agli idrocarburi aromatici[7, 9]. Il sensore TTV è drogato di tipo n ed è riducente: gli elettroni, che sono le cariche maggiorie, tendono ad essere ceduti al gas ossidante, proprio come avviene per il sensore ST25, e ciò causa una diminuzione della conduttanza del film spesso.

## **2.5 CURVE DI TARATURA**

Il circuito mostrato nel Capitolo 1 restituisce una tensione in uscita variabile a seconda della presenza di gas nell'ambiente circostante il sensore, che causa un cambiamento di conduttanza del sensore attraverso i meccanismi spiegati nel paragrafo precedente. Successivamente, questi segnali devono essere convertiti in concentrazioni, e ciò viene fatto attraverso delle curve di taratura, che sono ottenute da tarature effettuate in laboratorio simulando le condizioni ambientali di misura e confrontandole con le concentrazioni di gas, misurate da analizzatori convenzionali. In questo modo si può conoscere la relazione che lega la concentrazione di gas al segnale del sensore, che è una relazione del tipo:

$$y = a + bx$$

Una volta nota questa relazione, i sensori possono essere posti nel sito di monitoraggio e i segnali ottenuti da questi vengono convertiti facilmente attraverso di essa.

## **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] M. Prudenziati, Handbook of Sensors and Actuators: Thick Film Sensors Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [2] V. Guidi, C. Malagu, B. Vendemiati and M. C. Carotta, Printed semiconducting gas sensors in Printed films: Materials science and applications in sensors, electronics and photonics, M. Prudenziati, J. Hormadaly (Eds.), Woodhead publishing Limited, Cambridge, UK, 2012.
- [3] D. Lutic, M. Sanati and A. Lloyd Spetz, Gas Sensors, in J. A. Rodríguez and M. Fernandez García, Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials, New York, Wiley, 2007, 411-450.
- [4] M.C. Carotta, M. Benetti, E. Ferrari, A. Giberti, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemiati and G. Martinelli, Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application, Sens. Actuators B, 126 (2007) 672-677.
- [5] J. S. Reed, Principles of ceramic processing, II Ed., New York, Wiley and Sons Inc., 1995, ch. 27.
- [6] J. S. Reed, Principles of ceramic processing, II Ed., New York, Wiley and Sons Inc., 1995, ch. 29.
- [7] M.C. Carotta, M. Ferroni, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M. Sacerdoti, M.L. Di Vona, S. Licoccia, E. Traversa, Thick film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powder prepared by innovative sol-gel synthesis, Journal of the European Ceramics Society, 24 (2004) 1409-1413.
- [8] M.C. Carotta, A. Fioravanti, S. Gherardi, G. Ghiotti, C. Malagù, S. Morandi, and M. Sacerdoti, (Ti, Sn) binary oxides as functional materials for gas sensing, Sensors and Actuators B 194 (2014) 195-205.
- [9] M.C. Carotta, S. Galliera, V. Guidi, C. Malagù, B. Vendemiati, A. Zanni, G. Martinelli, M. Sacerdoti, S. Licoccia, M.L. Di Vona, E. Traversa, Vanadium and Tantalum doped Titanium oxide (TiTaV): a novel material for gas sensing, Sensors and Actuators B 108 (2005) 89-96.

## Capitolo 3: MONITORAGGIO

L'inquinamento atmosferico è un problema di grande rilevanza ed interesse mondiale. La ricerca continua di soluzioni che utilizzano nuove tecniche all'avanguardia è sempre più intensa, e in questo contesto si inseriscono i sensori a stato solido con MOX semiconduttori come materiale funzionale. In Europa e in Italia la maggiore causa di inquinamento atmosferico deriva dai centri urbanizzati e, in particolare, buona parte è legata direttamente al traffico veicolare. Per questo motivo i gas di interesse del presente lavoro di tesi consistono in tre inquinanti primari che sono emessi direttamente in atmosfera dallo scarico dei motori, ed un inquinante secondario la cui formazione dipende dalla emissione dei gas primari. Di seguito verranno forniti dei dati sul problema dell'inquinamento, saranno analizzati i gas di interesse del presente lavoro di tesi e verranno illustrati i test in campo condotti in due siti di monitoraggio: uno al centro storico e l'altro al porto di Napoli. Lo scopo è quello di confermare l'affidabilità e la ripetibilità dei dati forniti dai sensori; inoltre si vogliono evidenziare eventuali similitudini o differenze tra i dati forniti dalle due centraline poste in due ambienti con caratteristiche diverse (centro città e *waterfront*).

### 3.1 INQUINAMENTO

Oltre il 90% della popolazione mondiale vive in aree urbane dove la concentrazione di inquinanti supera i limiti. L'Organizzazione Mondiale della Sanità [1] ha condotto uno studio (nel 2016) che stima oltre 150 mila morti l'anno in Russia, negli Stati Uniti d'America e in Brasile, mentre in Italia le morti sono comprese tra le 50 mila e le 149 mila l'anno, come si può osservare dalla Fig.3.1.

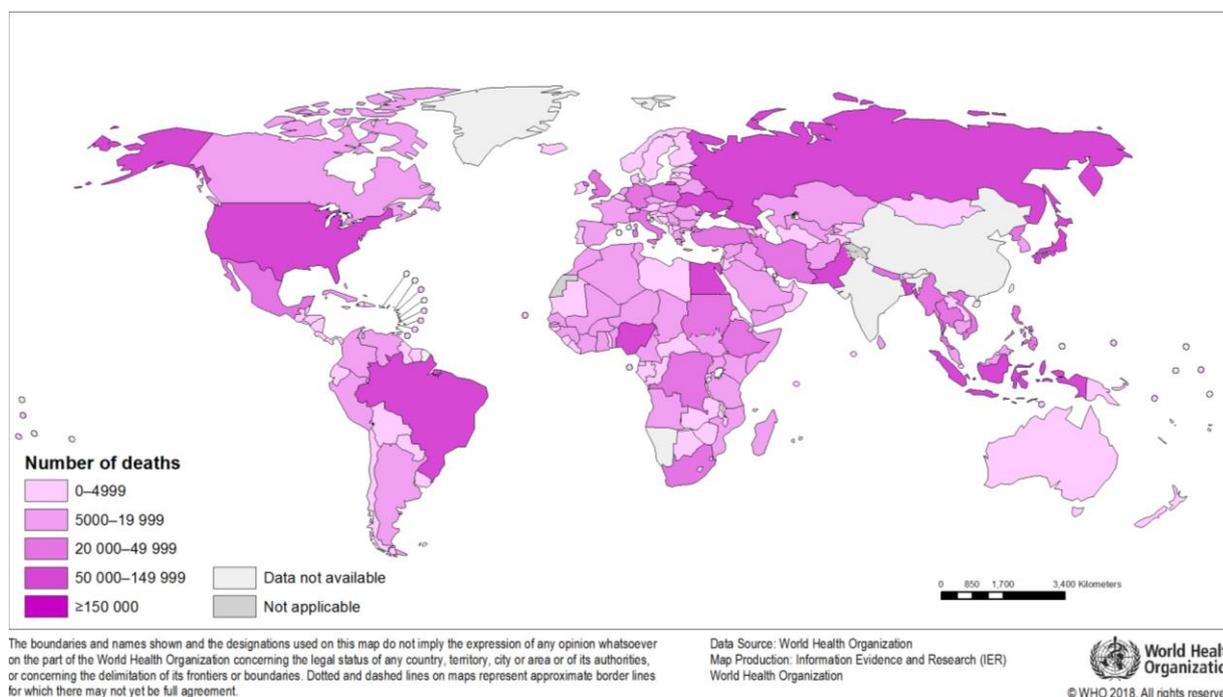


Fig.3.1 Numero di morti attribuibili all'inquinamento atmosferico nel 2016.

In Europa, l'Italia è uno dei paesi più inquinati insieme a Germania, Inghilterra e Polonia; inoltre la situazione dell'Italia è peggiorata rispetto all'anno 2012. Tra i fattori di inquinamento in Europa, il

traffico veicolare è risultato il più rilevante, soprattutto a causa dei veicoli diesel invecchiati. Si può osservare in Fig.3.2 il DALY (*Disability-Adjusted Life Years*) per ogni paese.

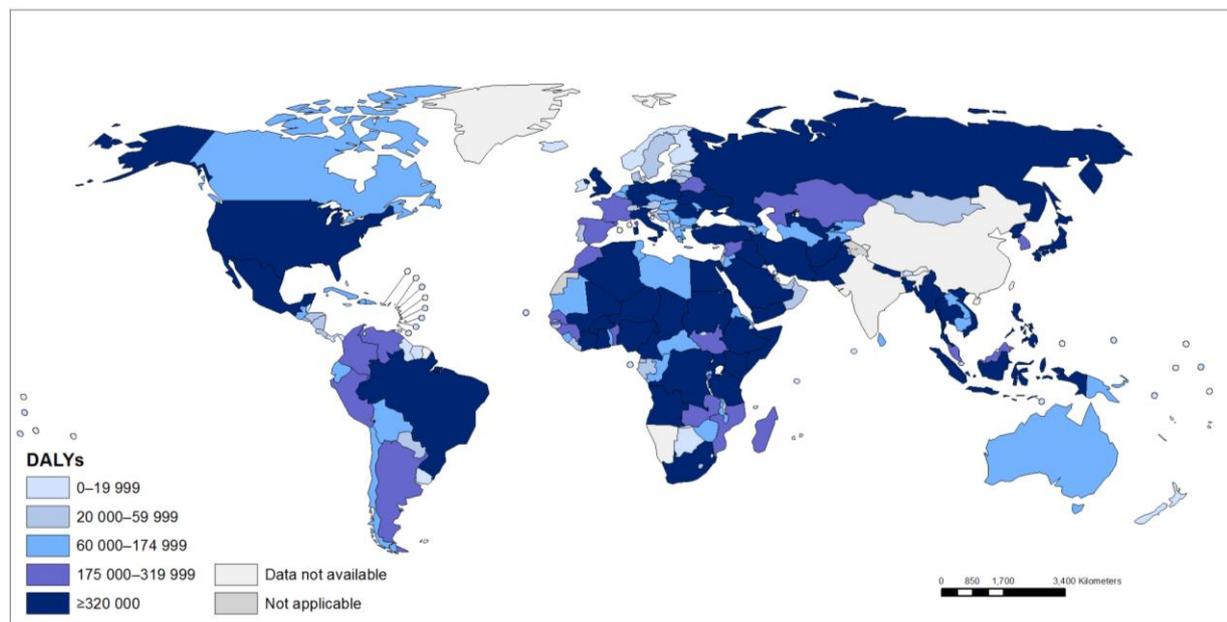


Fig.3.2 DALYs attribuibili all'inquinamento atmosferico nel 2016.

Il traffico stradale e i combustibili influenzano la qualità dell'aria maggiormente nei centri urbani. I gas di scarico rilasciati da i veicoli a motore e i camini domestici e industriali sono la causa degli inquinanti atmosferici oggetto di studio di questo lavoro di tesi: monossido di carbonio (CO); diossido di azoto(NO<sub>2</sub>); ozono (O<sub>3</sub>); una miscela di toluene, benzene e xilene (BTX). Questi gas sono molto dannosi per la salute umana e per monumenti ed edifici storici. In Tabella II sono riportati i limiti massimi di concentrazione di gas inquinante previsti dal Decreto Lgs 155 del 2010.

Tabella II. Limiti di riferimento (D.Lgs.155/2010)

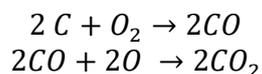
Inquinante	Limite	Periodo di mediazione	Limite	Superamenti in un anno
CO (mg/m <sup>3</sup> )	Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima giornaliera	10 mg/m <sup>3</sup>	
O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Soglia d'allarme	Media massima oraria	240 µg/m <sup>3</sup>	
NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima oraria	200 µg/m <sup>3</sup>	massimo 18
Benzene	Valori limite su base annua	Anno civile	1.6 ppb	

Nelle aree urbane, la qualità dell'aria è risultante dalla sovrapposizione di tre tipi diversi di inquinamento: background regionale, background urbano e eventi hot spot. Questi ultimi consistono in picchi di concentrazione dei gas inquinanti molto elevati, che sono raggiunti rapidamente ma diminuiscono altrettanto rapidamente. Tra le tre componenti, quella regionale e urbana influenzano maggiormente la salute umana e la conservazione degli ecosistemi, essendo responsabili dei meccanismi di tossicità connessi all'esposizione cronica. Pertanto, il monitoraggio continuo di queste componenti è di fondamentale importanza e altrettanto importante è la capacità di distinguere le tre componenti, per poter risalire alle fonti correlate ad ognuno e definire le azioni di riduzione. Il monitoraggio viene di solito effettuato in poche stazioni fisse e solo occasionalmente attraverso stazioni mobili (per campagne di misurazione temporanee o stime di impatto ambientale) dove le apparecchiature sono installate su veicoli. Queste apparecchiature sono spesso complesse, costose e difficili da installare, richiedono inoltre condizioni ambientali controllate e frequenti manutenzioni e calibrazioni effettuate da personale esperto e qualificato. In questo contesto si inserisce il nostro studio che risulta essere ottimale in quanto i sensori sviluppati sono inseriti in un'apparecchiatura portatile, a basso costo, di piccole dimensioni e che non necessita di personale specializzato per il suo controllo. Questa tecnica di monitoraggio è vantaggiosa nelle strade affollate dei centri cittadini o in centri storici dove non è possibile usare le stazioni fisse a causa delle loro dimensioni. Lo strumento sviluppato per questo lavoro è un sistema basato su sensori di gas MOX preparati tramite le tecniche viste nel Capitolo 2. È stato pensato per soddisfare requisiti minimi in termini di alimentazione, materiali, costi di utilizzo, manutenzione e installazione.

### 3.2 I GAS INQUINANTI

Come detto nel precedente paragrafo, in Europa le principali sorgenti di inquinamento atmosferico in ambienti urbanizzati sono i motori a combustione interna, il traffico stradale e il riscaldamento domestico: questo ha portato a scegliere come soggetto di analisi quattro tipi di gas che sono strettamente legati alla combustione dei carburanti che alimentano i motori. Come vedremo, abbiamo tre inquinanti primari (CO, NO<sub>2</sub> e BTX) i cui andamenti delle concentrazioni dovranno essere simili poiché sono tutti e tre provenienti dalle stesse sorgenti; invece l'inquinante secondario O<sub>3</sub>, prodotto da inquinanti primari per reazione catalizzata dal sole, avrà un andamento opposto a quello di NO<sub>2</sub> (e quindi a tutti gli altri) poiché la sua produzione è legata al consumo di quest'ultimo e inoltre sarà maggiormente presente nei mesi estivi piuttosto che in quelli invernali.

Monossido di carbonio CO – Gli ossidi di carbonio sono tipicamente prodotti dalle reazioni di combustione:



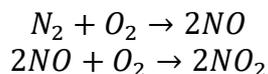
Dalla reazione si può osservare che il monossido di carbonio, sostanza altamente tossica per l'uomo, è un prodotto intermedio di reazione che tuttavia, in presenza di ossigeno, viene tramutato in anidride carbonica, un costituente naturale dell'aria.

Quando ci si trova in carenza di ossigeno, però, la seconda reazione non avviene e il CO tende ad accumularsi; si dice che il monossido di carbonio è un prodotto della combustione in "difetto di aria", cioè quando il quantitativo di O<sub>2</sub> non è sufficiente per produrre anidride carbonica ed è ciò che usualmente avviene all'interno dei motori a scoppio.

Il monossido di carbonio è un composto stabile: dopo essere uscito dal motore a scoppio si trasformerà per reazione fotochimica in anidride carbonica solo dopo aver raggiunto la troposfera e in presenza di ossigeno. È un gas tossico altamente nocivo specialmente se inalato in ambienti chiusi: una

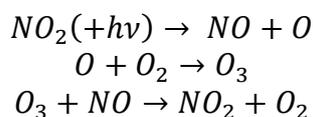
concentrazione di CO nell'aria pari a 2000-4000 ppm (0,2%-0,4%) provoca la morte in circa 15 minuti; in presenza di 1000 ppm si sopravvive circa 90 minuti. [8].

Biossido di azoto NO<sub>2</sub> – Nei processi di combustione ad alta temperatura, l'azoto ambientale viene ossidato a NO ed NO<sub>2</sub> :

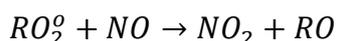


Il monossido di azoto è il primo prodotto della combustione, successivamente esso reagisce con l'ossigeno durante il processo di raffreddamento dei fumi trasformandosi parzialmente in biossido di azoto, portando alla formazione di un miscuglio dei due (NO<sub>x</sub>). In generale si può dire che la produzione di NO<sub>2</sub>, che è l'inquinante primario, è circa il 10% dell'NO generato.

Successivamente NO<sub>2</sub> assorbe energia, si dissocia in NO e O altamente reattivi che, reagendo con l'ossigeno dell'aria, danno ozono (contaminante secondario); l'ozono reagisce con NO per dare NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.



Il ciclo avrebbe un effetto nullo in assenza di reazioni competitive che sono però presenti e dovute agli idrocarburi rilasciati dalle stesse sorgenti degli NO<sub>x</sub> che sbilanciano il ciclo:



NO si converte in NO<sub>2</sub> più rapidamente della dissociazione di questo in NO e O perché gli idrocarburi reagiscono con O e O<sub>3</sub> per dare radicali liberi che sono i precursori degli ossidanti fotochimici. Questo comporta, inoltre, l'accumulo in troposfera dell'ozono.

I principali produttori di NO<sub>2</sub> e quindi di NO sono i veicoli, in particolare quelli con motori a diesel. In ogni caso, nel giro di tre o quattro giorni, gli ossidi di azoto prodotti da tutte queste reazioni scompaiono completamente.

L'NO<sub>2</sub> è stato dimostrato essere 4 volte più pericoloso dell'NO per l'uomo. È un forte irritante delle vie polmonari e alla sua pericolosità intrinseca si aggiunge la capacità di formare composti (da reazioni con idrocarburi) altrettanto tossici, che ne amplificano la pericolosità[9].

Ozono O<sub>3</sub> – L'ozono è il principale precursore dello **smog fotochimico**: prodotti ottenuti dalle svariate reazioni possibili tra ozono, ossidi di azoto e VOC (composti organici volatili, tra cui gli idrocarburi provenienti dalle benzine) innescate dalla radiazione solare di cui l'ozono rappresenta anche il principale tracciante.

Come si può notare dalle reazioni riportate, una crescita della concentrazione di O<sub>3</sub> è accompagnata da una decrescita di NO<sub>2</sub> che si sta consumando per produrlo; allo stesso modo, la decrescita di concentrazione di O<sub>3</sub> significa una produzione di NO<sub>2</sub>.

L'ozono è naturalmente presente nell'alta troposfera, e può essere presente nell'atmosfera in concentrazioni di fondo che variano da 40 a 160 µg/m<sup>3</sup>, anche in assenza di inquinanti. Nelle arie urbane inquinate invece, la presenza di ozono è di origine fotochimica. Il tempo di permanenza dell'ozono nell'atmosfera è di qualche giornata, abbastanza da consentirne la propagazione a distanza [10].

Benzene, toluene e xilene BTX – Il BTX è una miscela di benzene, toluene e i tre isomeri dello xilene che sono idrocarburi aromatici volatili che si trovano nei prodotti del petrolio, come la benzina.

Toluene e xilene hanno un alto potenziale fotochimico nella creazione di ozono: prendono parte a reazioni fotochimiche e sono le principali fonti di radicali che possono ossidare a NO e NO<sub>2</sub>, ovvero i precursori dell'ozono [4].

L'esposizione a ciascuna delle singole sostanze chimiche componenti può produrre alterazioni neurologiche tramite modifiche genetiche indotte alle membrane neuronali. Il benzene può anche causare problemi ematologici, che alla fine possono portare ad anemia aplastica e acuta leucemia mieloide. La prolungata esposizione ai BTX, inoltre, aumenta il rischio di contrarre un tumore [4].

### 3.3 TEST IN CAMPO

Le rilevazioni dei quattro gas inquinanti sono state eseguite in due diversi siti di monitoraggio: uno nel centro urbano della città di Napoli nei dintorni del Museo Archeologico Nazionale, nominato Napoli 2 (NA\_2 per abbreviazione); l'altro al porto di Napoli in Via Nuova Marina, presso l'Istituto **ISMAR** del **CNR** di Napoli, detto Napoli 5 (NA\_5 per abbreviazione). I due siti si trovano ad una distanza di 1250 m. La centralina NA\_2 è allocata in una strada stretta, per cui c'è poco ricircolo di aria e i gas tendono a concentrarsi in modo significativo; invece la NA\_5 è situata in un luogo più areato, che inoltre è vicino ad un punto di carico e scarico dei container, fatto di cui verrà tenuto conto nell'analisi dei dati.

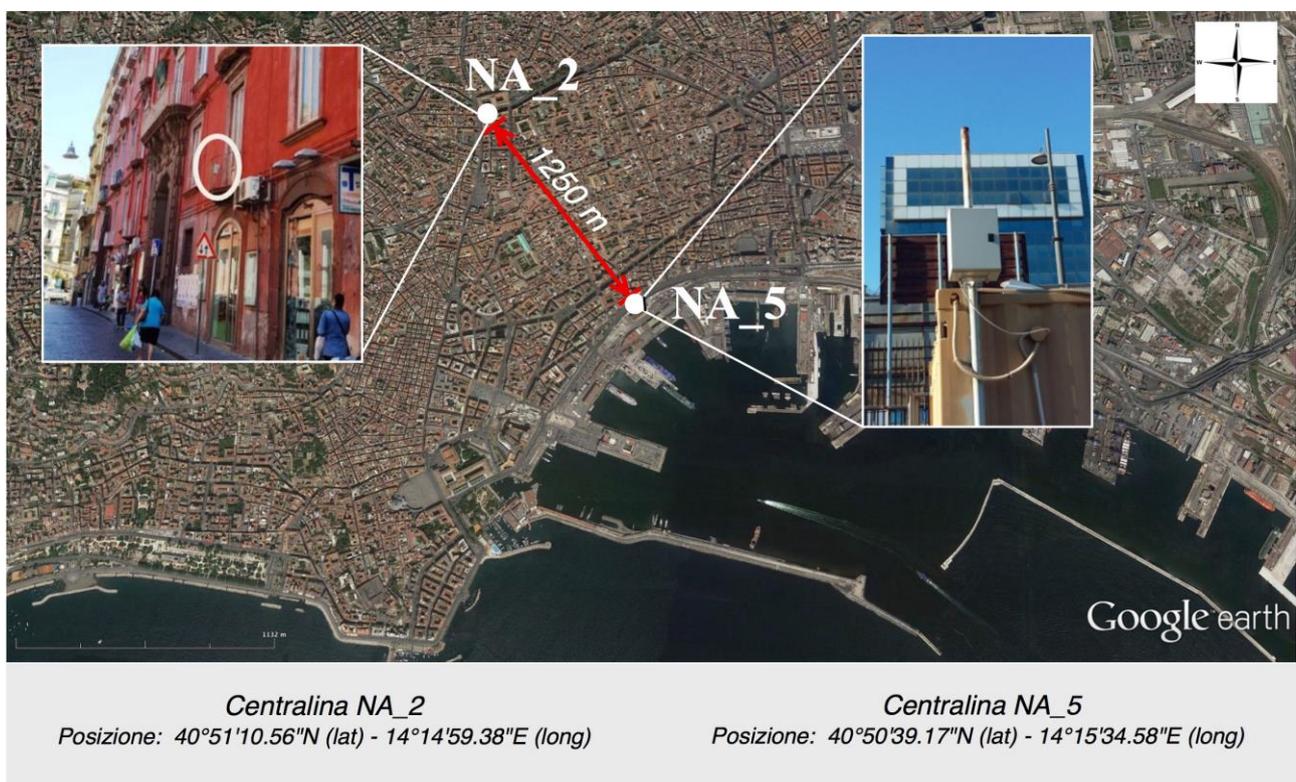


Fig.3.3 Posizione dei due siti di monitoraggio nella città di Napoli.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di evidenziare eventuali differenze o similitudini negli andamenti delle concentrazioni di gas inquinanti tra fronte mare e centro storico urbanizzato. Sono stati monitorati nove mesi per entrambe le centraline, da Gennaio a Settembre 2018, per evidenziare le differenze nelle concentrazioni di gas tra i mesi invernali e quelli estivi: per esempio, come abbiamo già anticipato, la produzione di ozono avviene grazie alla radiazione solare, per cui ci si aspetta una maggiore presenza di ozono nei mesi estivi piuttosto che in quelli invernali.

I dati ottenuti sono stati analizzati e verranno mostrati in media oraria. Si ricordi inoltre che, come spiegato nel Capitolo 2, i dati ottenuti dalle centraline sono segnali in tensione che poi sono stati convertiti (successivamente alla media oraria) in concentrazioni di gas, e i grafici si riferiscono a queste ultime; oltre a ciò ogni gas ha una sua unità di misura e una sua scala. Di seguito verranno mostrati gli andamenti delle concentrazioni dei gas monitorati, e ne verrà analizzato il comportamento.

### 3.3.1 ANDAMENTI MENSILI

Sono stati analizzati mese per mese gli andamenti dei quattro inquinanti rilevati dalle due centraline. I grafici, elaborati separatamente per NA\_2 e NA\_5, mostrano sull'asse delle ascisse le concentrazioni dei quattro gas in esame (ognuno con una propria scala) e su quello delle ordinate il tempo (un punto per ogni ora) che ricopre l'arco temporale di un mese. In questo modo si può verificare che: gli andamenti nel tempo degli inquinanti primari siano compatibili tra loro; l'andamento dell'inquinante secondario è opposto a quello dei primari e gli eventi di hot spot sono ripetibili. Questa prima analisi permette di assicurarsi che entrambe le centraline riportino dati affidabili e da utilizzare nel successivo confronto, e inoltre consente di fare alcune considerazioni preliminari sulle differenze tra i dati registrati dalle due centraline.

Di seguito sono riportati dei grafici relativi ad alcuni giorni del mese di Agosto, durante cui il centro urbano è probabilmente meno congestionato dal traffico cittadino ordinario, per cui si possono osservare al meglio le differenze tra i dati acquisiti dalle due centraline (NA\_2 e NA5).

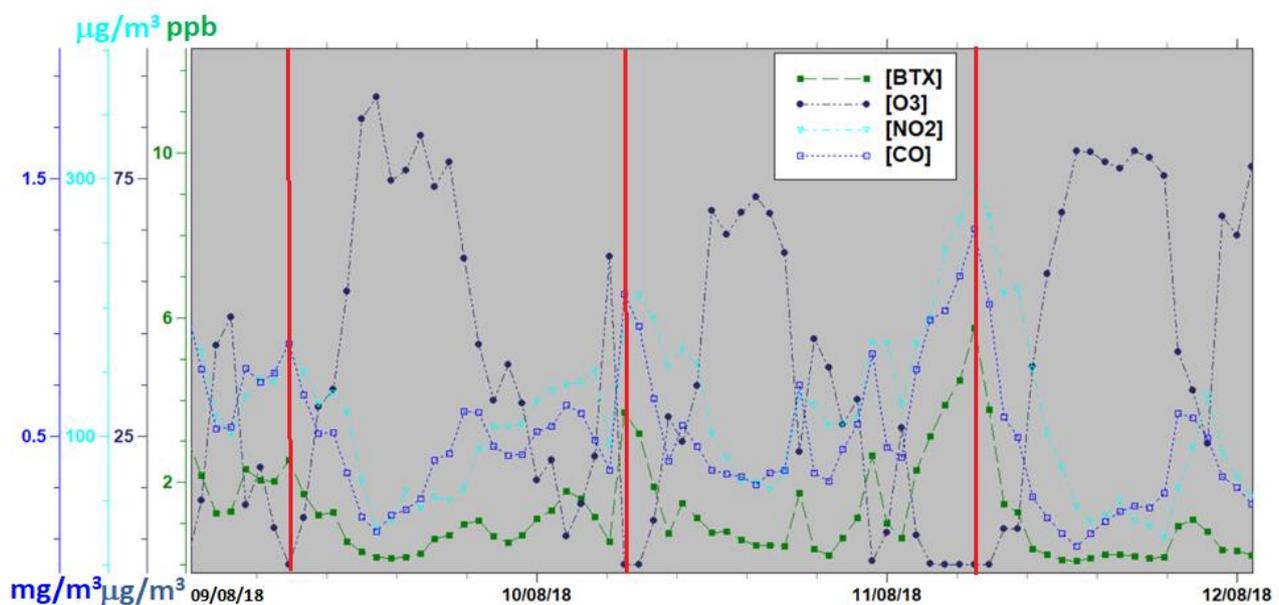


Fig.3.4 Concentrazioni di gas ottenute dai segnali della NA\_5 dal 09/08/18 al 12/08/18.

In Fig.3.4 sono riportate le concentrazioni ottenute dai segnali della centralina NA\_5. Come si può osservare dalla legenda, ogni gas è di un colore diverso e ha una sua scala di concentrazione con le proprie unità di misura. Le concentrazioni di CO variano da 0.4 a 2.0 mg/m<sup>3</sup>, quelle di NO<sub>2</sub> da 32 a 262 µg/m<sup>3</sup>, quelle di O<sub>3</sub> da 0.3 a 96.2 µg/m<sup>3</sup>, e infine quelle di BTX da 0.4 a 6.0 ppb (parti per miliardo). Le concentrazioni di inquinanti primari si mantengono per lo più basse con pochi picchi più pronunciati segnati in rosso che corrispondono alle 07.00 del mattino: probabilmente quella fascia oraria è segnata prevalentemente dall'arrivo delle navi passeggeri e da crociera, e anche dal traffico di mezzi pesanti dei vicini terminal per la movimentazione di container.

Infatti, il mese di Agosto 2018 è stato il più significativo sia per quanto riguarda il traffico di container (507,934 tonnellate), che per il traffico RO-RO (nave-traghetto) (471,248 tonnellate); il numero di crociere registrate invece è 141,406 [5]. Nella finestra temporale analizzata, è interessante notare che l'evento più rilevante si è presentato alle ore 06.00 del giorno 11 agosto.

Nelle ore diurne invece, gli inquinanti primari sono bassi, mentre l'ozono è molto presente: come avevamo anticipato, la produzione di ozono è strettamente legata alla presenza di radiazione solare; ci aspettavamo, infatti, una significativa presenza di questo inquinante secondario nei mesi estivi.

In Fig.3.5, invece, sono riportate le concentrazioni degli stessi gas rilevate dalla centralina NA\_2 nello stesso periodo. È evidente che il traffico in città è stato più intenso di quello portuale, poiché abbiamo una maggiore presenza di inquinanti primari, nonché diversi picchi di concentrazione. È importante

ricordare dove sono situate entrambe le centraline per poter analizzare i dati. Guardando la Fig.3.3 possiamo notare che la NA\_2 si trova tra due palazzi alti, mentre la NA\_5 si trova in uno spazio più aperto: questo fa intuire che gli inquinanti primari tendono ad accumularsi in maniera più significativa attorno alla NA\_2 piuttosto che attorno alla NA\_5; a questo si aggiunge che la velocità media del vento registrato al porto è sempre maggiore di quella registrata al centro, nello specifico ad Agosto mediamente è di 8 nodi al porto di Napoli e di 5 nodi al centro[6, 7]. In Fig.3.5 le concentrazioni di CO variano da 0.7 a 1.3 mg/m<sup>3</sup>, quelle di NO<sub>2</sub> da 20 a 301 µg/m<sup>3</sup>, quelle di O<sub>3</sub> da 0.2 a 91.0 µg/m<sup>3</sup>, mentre quelle di BTX da 0.1 a 5.7 ppb. Gli hot spot più evidenti si verificano in due momenti diversi della giornata: sono stati evidenziati con linee verticali gialle gli hot spot verificatisi in mattinata intorno alle 09.00 mentre in rosso quelli in serata intorno alle 22.00. In generale la presenza di ozono è minore rispetto a quella registrata dalla NA\_5, questo lo si può spiegare dalla maggiore presenza invece di inquinanti primari, e dalla minore presenza di radiazione solare dovuta all'ubicazione della centralina.

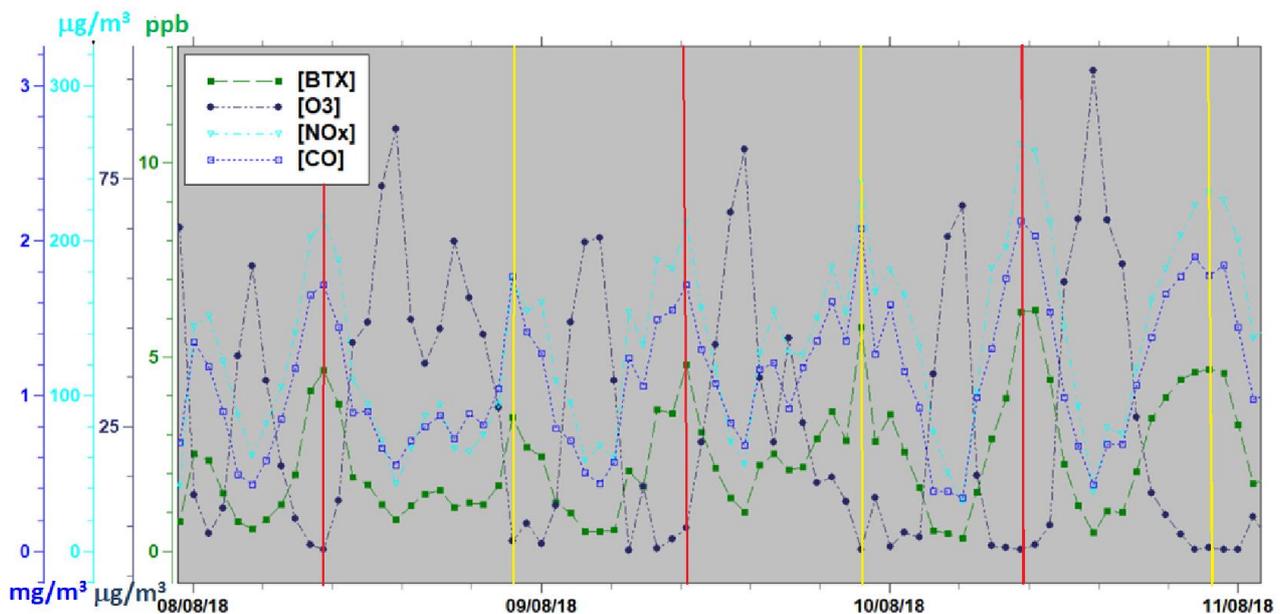


Fig.3.5 Concentrazioni di gas ottenute dai segnali della NA\_2 dal 09/08/18 al 12/08/18

Possiamo concludere che: gli hot spot sono ripetibili sia al centro che al porto; per ogni centralina gli andamenti dei gas primari sono simili, mentre quelli del gas secondario è opposto ad essi. Quindi i sensori all'interno delle centraline sono affidabili e ripetibili, e pertanto la rete di monitoraggio è in grado di fornire dati utili per studi di tipo ambientale. Inoltre, i dati mostrano che gli hot spot delle due centraline avvengono in orari totalmente differenti.

In generale, in riferimento alla tabella II, le concentrazioni dei gas inquinanti rientrano nei limiti previsti dal D. Lgs 155/2010, fatta eccezione per il biossido di azoto per il quale si registrano frequenti eventi di hot spot che superano le soglie riportate in tabella.

### 3.3.2 CONFRONTI DIRETTI

Oltre ai grafici che mostrano gli andamenti mensili di ogni centralina separatamente, sono stati realizzati dei grafici che mostrano un confronto diretto tra un inquinante di una centralina e lo stesso dell'altra. Questo è stato fatto per tutti e quattro i gas di interesse e per tutto il periodo in esame, di seguito si riportano solo alcuni dei periodi più significativi.

Confronto del CO – Nel paragrafo 2.4 sono state mostrate alcune caratterizzazioni elettriche rilevanti per i quattro sensori utilizzati nel presente lavoro di tesi; il materiale funzionale ST25 è sensibile all'umidità, la cui presenza causa una sovrastima del gas inquinante. Ciò è stato osservato anche nei dati registrati. Infatti, i sensori di umidità all'interno delle due centraline hanno registrato mediamente una maggiore

umidità al centro rispetto al porto, in tutti i mesi analizzati, e le concentrazioni di CO della NA\_2 sono mediamente più elevate di quelle della NA\_5 (salvo per hot spot verificatisi in centro e non in porto).

La Fig.3.6 riporta un grafico relativo ad alcuni giorni di Settembre.

La NA\_5 mostra dei picchi sistematici alle ore 07.00, che sono stati evidenziati con linee verticali rosse, oltre che ad altri picchi in orari diversi, che corrispondono ad aumenti di concentrazione registrati anche dalla NA\_2 fatta eccezione per il giorno 16 Settembre che corrisponde, da calendario, a Domenica. La NA\_2 inoltre mostra dei picchi serali sistematici, evidenziati con linee verticali gialle. È rilevante notare che non solo la NA\_2 presenta più eventi di hot spot della NA\_5, come avviene anche per gli altri inquinanti, ma anche nei momenti in cui questi picchi coincidono, le concentrazioni rilevate dalla NA\_2 sono più alte di quelle della NA\_5. Questo può probabilmente essere spiegato con la diversa percentuale di umidità che può interferire con la sensibilità del sensore, come spiegato nel precedente paragrafo.

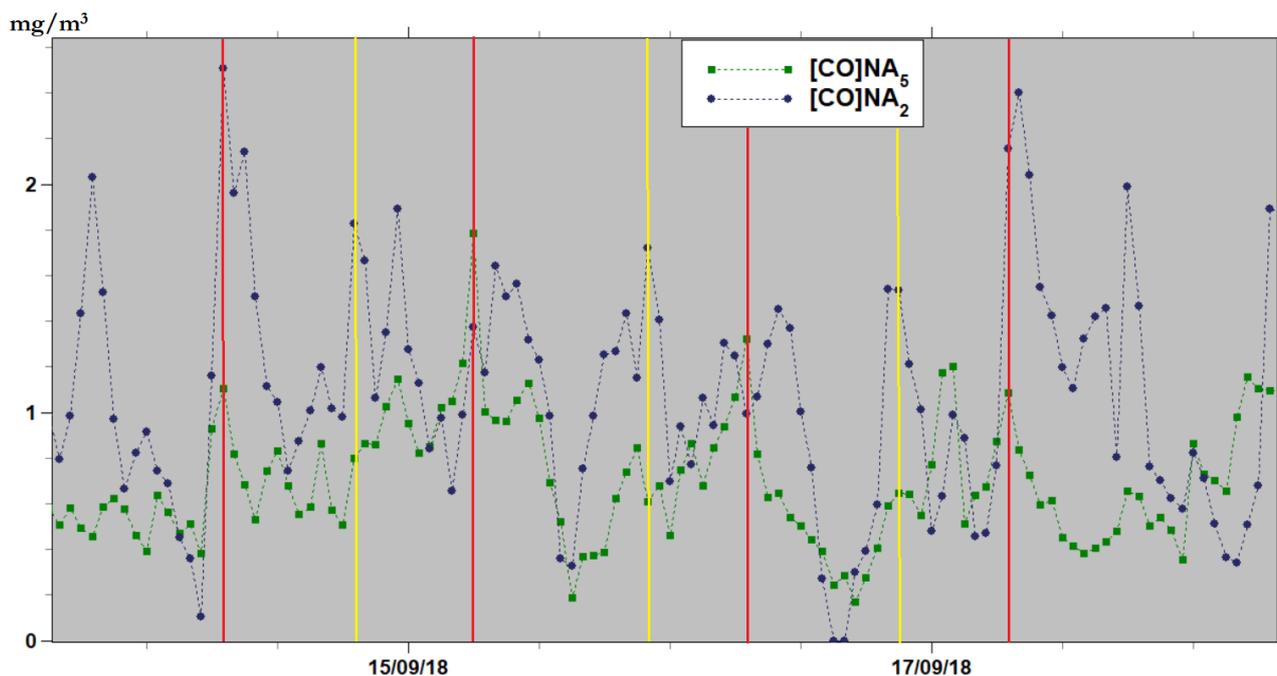


Fig.3.6. Concentrazioni di monossido di carbonio ottenute dalla NA\_5 (in verde) e dalla NA\_2 (in blu).

Confronto dell' NO<sub>2</sub> – Per quanto riguarda l'inquinante NO<sub>2</sub> verrà di seguito mostrata una settimana intera del mese di Settembre.

In Fig.3.7 sono state segnate con linee verticali rosse le ore 07.00 di mattina. In questo orario sono presenti gli hot spot più significativi per entrambe le centraline nei giorni 3, 4, 5, 6, 7 e 10 Settembre in cui quindi abbiamo una sovrapposizione di eventi tra la NA\_2 e la NA\_5.

Tuttavia, oltre a questi hot spot alle 7 del mattino, ci sono altri picchi nel corso della giornata sia per la NA\_2 che per la NA\_5, ma in orari differenti tra loro: in particolare la NA\_2 registra sempre eventi rilevanti di sera, verso le 18.00, mentre gli eventi della NA\_5 sono meno significativi e in orari diversi; è importante notare che nei giorni 3 e 4 si verificano degli hot spot per la NA\_2 ai quali corrispondono concentrazioni particolarmente basse per la NA\_5.

In secondo luogo, è rilevante notare che nei giorni 8 e 9, che da calendario risultano essere Sabato e Domenica, questa sovrapposizione di eventi alle 07.00 non c'è: la NA\_5 ha rilevato un picco di concentrazione il giorno 8, ma non si può dire lo stesso per la NA\_2; il giorno 9 rilevano entrambi concentrazioni di gas meno elevate che negli altri giorni. Possiamo supporre che questo sia dovuto alla diversità della tipologia di sorgente di inquinanti nei due siti di monitoraggio, oppure a condizioni meteo locali variabili.

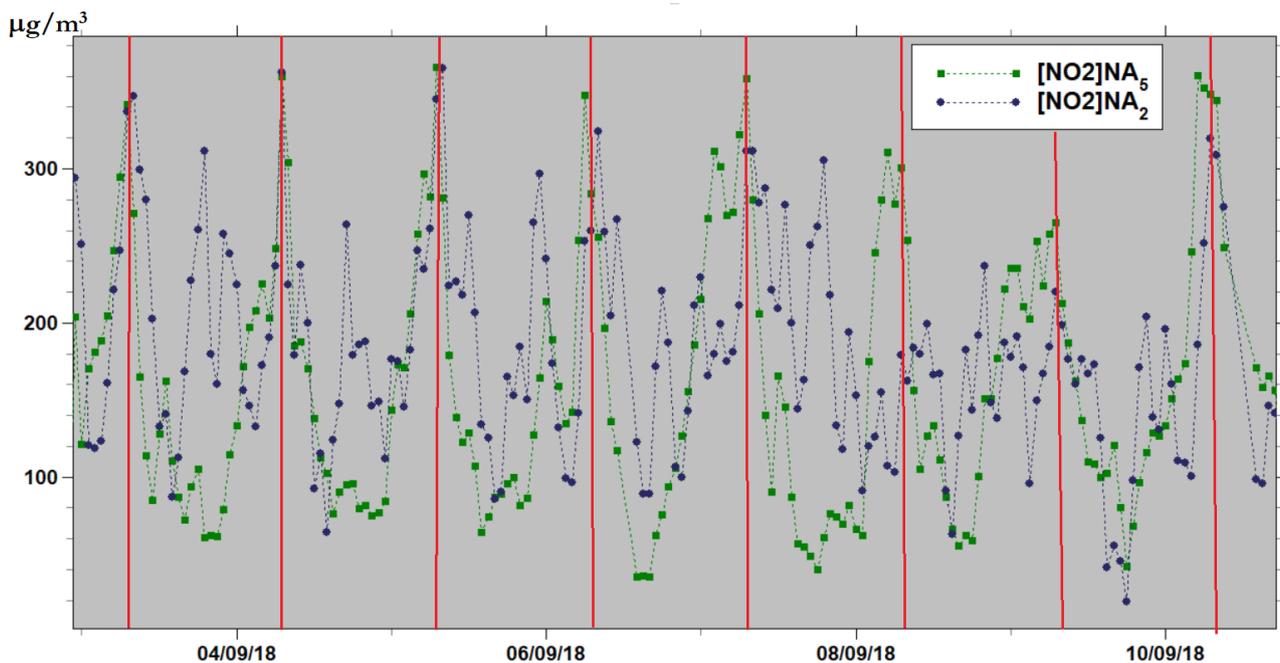


Fig.3.7 Concentrazioni di biossido di azoto ottenute dalla NA\_5 (in verde) e dalla NA\_2 (in blu).

Di conseguenza risulta evidente che gli orari in cui si sovrappongono gli hot spot sono orari in cui coincidono sia un traffico di utenza particolarmente elevato al centro di Napoli, sia eventi significativi al porto, che possono essere movimentazione di container o traffico intenso in Via Marina.

Confronto dell'  $O_3$  – Per Pozzono è stato scelto nuovamente un mese estivo poiché la presenza di radiazione solare favorisce la produzione di questo inquinante secondario. In Figura 3.8 possiamo vedere l'andamento dell'ozono registrata dalla NA\_2 e dalla NA\_5 in alcuni giorni di Luglio.

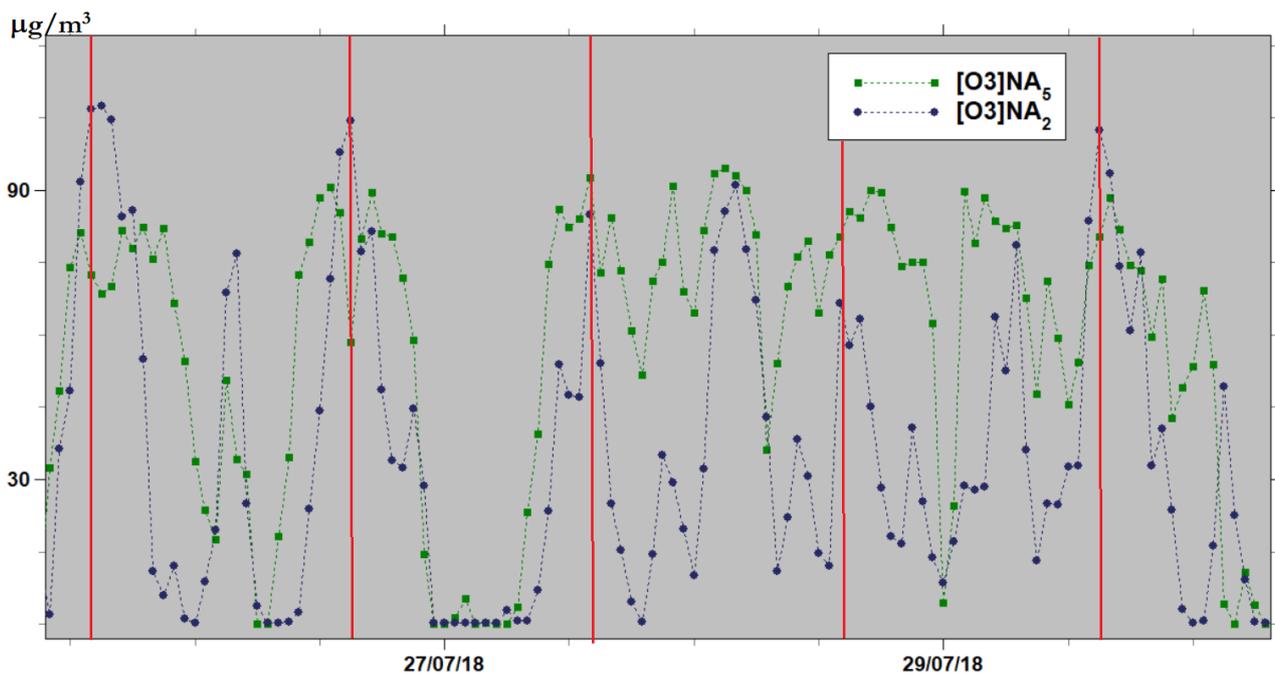


Fig.3.8. Concentrazioni di ozono ottenute dalla NA\_5 (in verde) e dalla NA\_2 (in blu).

Sono state segnate in Fig.3.8 con linee verticali rosse le ore 14.00 in cui si verificano gli eventi più significativi per la centralina NA\_2: come potevamo aspettarci, è un'ora diurna. Il fatto che la NA\_2 rilevi maggiormente l'ozono sempre a quell'ora potrebbe essere legato, oltre a condizioni di traffico precedenti le ore 14.00, a un fattore di maggiore esposizione alla luce solare. Ricordiamo infatti, che la posizione della centralina NA\_2, come si può notare dalla Fig.3.3, è in una strada in cui gli inquinanti primari tendono a concentrarsi maggiormente, ma la presenza dei palazzi alti è causa di una minore esposizione alla luce. Infatti, al contrario si osserva dalla Fig.3.8 che la centralina NA\_5 registra dati di maggiore intensità intorno alle linee rosse, quindi sempre in ore diurne.

Generalmente durante la notte si assiste ad una progressiva diminuzione della concentrazione di ozono dovuta al fatto che: non essendoci luce solare viene a mancare la fonte energetica della reazione fotochimica; l'immissione in atmosfera di NO può ancora avvenire, anche se in quantità molto ridotte, per cui si è nella fase del ciclo in cui la presenza di NO reagisce con l'ozono, consumandolo e producendo NO<sub>2</sub>.

È interessante notare però che durante la notte del 28 e quella del 29 la NA\_5 ha rilevato presenza di ozono. Questa è una situazione che può effettivamente presentarsi, ed è il cosiddetto fenomeno dell'ozono notturno. Questo fenomeno è in realtà piuttosto frequente, ma le ragioni non sono ancora del tutto chiare: si ipotizza, e i dati sperimentali raccolti lo confermano, che vi siano accumuli di questo inquinante in strati più alti dell'atmosfera così che nelle ore notturne con il variare delle condizioni meteorologiche si assiste a fenomeni di "fumigazione" al suolo, e quindi viene rilevata la presenza di questo inquinante.

Confronto del BTX - Per quanto riguarda il BTX, sono alternati momenti in cui la centralina NA\_2 registra concentrazioni più elevate di quelle della NA\_5 a momenti in cui avviene il contrario. Più frequentemente è la NA\_5 a rilevare picchi elevati di BTX e, a differenza degli altri inquinanti, questi sono confrontabili con i valori della NA\_2 non solo verso le 7 del mattino, ma anche verso le 20. Di seguito saranno mostrati alcuni giorni del mese di Marzo.

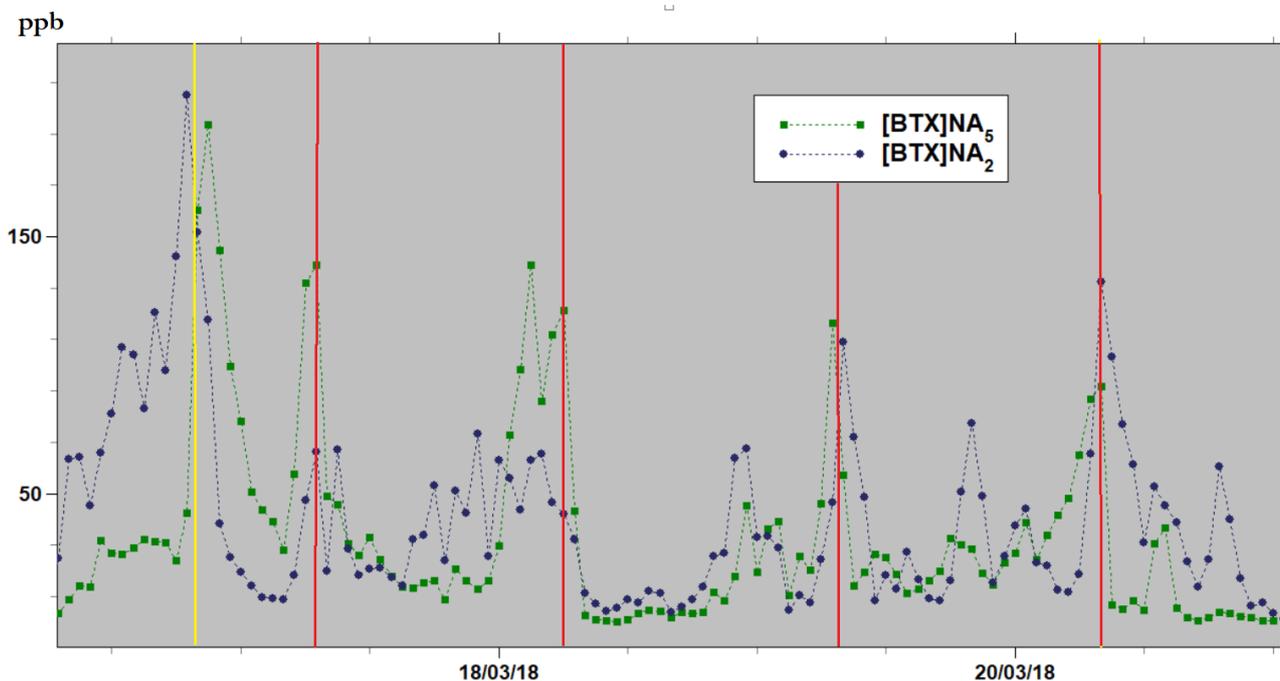


Fig.3.9. Concentrazioni di BTX ottenute dalla NA\_5 (in verde) e dalla NA\_2 (in blu).

Come si può vedere in Fig.3.9, le ore 07.00 sono state evidenziate in rosso. A quell'orario, nei giorni 17 e 18 che corrispondono rispettivamente a Sabato e Domenica, La NA\_5 ha registrato un evento significativo, ma lo stesso non si può dire per la NA\_2. Invece nei due giorni successivi le

concentrazioni raggiungono picchi confrontabili. Il fatto che lo stesso sia avvenuto nel grafico mostrato per il biossido di azoto è importante, conferma l'affidabilità e la ripetibilità dei sensori utilizzati.

Invece, con una linea verticale gialla, è stato rilevato uno degli occasionali eventi che sono stati osservati nell'arco dei 9 mesi per il BTX, ovvero una quasi esatta corrispondenza tra i dati acquisiti dalle due centraline alle ore 20.00 del giorno 17/03/2018. Probabilmente essendo il sito di monitoraggio della NA\_5 molto vicino oltre che un ad un'arteria di viabilità ordinaria (via marina) anche ad una zona di transito camion all'interno dell'area portuale, è in grado di registrare picchi di BTX occasionali, che sono tipicamente gas associati ai carburanti delle auto. Questo lascia, di fatti, ipotizzare che i picchi rilevati siano prevalentemente motivati dall'ubicazione della centralina.

In conclusione, lo scopo di questa tesi è stato quello di:

- Verificare l'affidabilità e ripetibilità dei sensori utilizzati:

Tre dei quattro gas analizzati, i cosiddetti inquinanti primari, vengono prodotti direttamente dai gas di scarico dei motori e gli andamenti delle loro concentrazioni devono essere simili. Mentre l'ozono, che è un gas secondario, deve avere andamento circa opposto a questi, poiché la sua produzione è legata a reazioni fotocatalizzate degli ossidi di azoto. Tutto ciò è stato verificato per tutto il periodo in esame e per entrambe le centraline.

Gli eventi di hot spot rilevati, per entrambe le centraline, si presentano sempre agli stessi orari nel corso di un mese. Abbiamo visto, ad esempio, che nel mese di Agosto 2018 la centralina NA\_2 segnava sempre un picco verso le 09.00 e uno verso le 22.00 mentre gli hot spot della NA\_5 si ripetevano alle ore 07.00. Ovviamente questi orari variano in base al giorno settimanale o in base al mese in esame, infatti nei mesi non estivi la NA\_2 segna dei picchi in orari di apertura e chiusura degli uffici e delle scuole, mentre nel mese di Agosto, e nei mesi estivi in generale, gli orari dei picchi di concentrazione sono diversi ma pur sempre ripetibili.

Per cui i sensori utilizzati possono essere considerati affidabili e ripetibili, rispettivamente.

- Evidenziare eventuali similitudini o differenze tra i dati registrati dalle due centraline:

Per un confronto incrociato tra i dati delle due centraline bisogna tener conto di numerosi fattori. Per prima cosa è necessario ricordarsi l'ubicazione delle due centraline: attorno alla NA\_2 tenderanno a raggrupparsi gli inquinanti primari con poca possibilità di dispersione e ci sarà poca luce solare (indispensabile per la produzione di ozono), mentre ciò non accade alla NA\_5 che invece si trova in uno spazio aperto. In secondo luogo vanno fatte alcune considerazioni sulle condizioni ambientali: la velocità media del vento registrata al porto è sempre maggiore di quella registrata al centro, mentre l'umidità al porto è minore di quella al centro. Quest'ultima considerazione è rilevante se si tiene conto anche delle caratterizzazioni di laboratorio.

Per il **CO** è stato osservato che le concentrazioni della NA\_2 sono sempre maggiori di quelle della NA\_5 e questo può essere dovuto alla maggiore presenza di umidità al centro che può interferire con la sensibilità del sensore ST25 alla concentrazione di gas.

Nell'analisi dei grafici dell'**NO<sub>2</sub>**, invece, si nota come verso le 07.00 gli hot spot delle due centraline raggiungano livelli confrontabili e, in alcuni casi, del tutto sovrapponibili. Il Sabato e la Domenica, generalmente la NA\_2 non rileva hot spot in quell'orario, mentre la NA\_5 sì. Questo potrebbe essere dovuto al traffico portuale rilevato dalla NA\_5.

La produzione di  $O_3$  troposferico avviene in presenza di radiazione solare. E' stato osservata, infatti, una più elevata concentrazione di ozono nei mesi estivi rispetto ai mesi invernali; inoltre concentrazioni maggiori sono state rilevate dalla centralina NA\_5, probabilmente a causa della maggiore esposizione di quest'ultima alla radiazione solare.

Il **BTX** è una miscela di benzene, toluene e xilene e in quanto tale è strettamente legato ai carburanti. Anche per questo tipo di inquinante sono stati rilevati hot spot in cui le concentrazioni delle due centraline raggiungono valori confrontabili se non sovrapponibili, alternati invece a picchi di concentrazione in orari differenti per l'una o per l'altra.

## **BIBLIOGRAFIA:**

[1] Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease, @World Health Organization 2016, S. Wilson (Ed.), Sensor technology Handbook, *Elsevier Inc.*, 2005.

[2] DIRECTIVE 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe.

[3] M. C. Carotta, M. Benetti, E. Ferrari, A. Giberti, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemiati, G. Martinelli, Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) 672–677.

[4] Valérie Simon, Mathilde Baer, Liberto Torres, Sandrine Olivier, Maryam Meybeck, et al.. The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels. *Science of the Total Environment*, Elsevier, 2004, vol. 334-335, pp. 177-183.

[5] Autorità di Sistema Portuale del Mar Tirreno Centrale, Bollettino Statistico, dati aggiornati al mese di Ottobre, Porto di Napoli, 2018.

[6] Web page <https://it.windfinder.com/windstatistics/porto-di-napoli> .

[7] Web page [https://it.windfinder.com/windstatistics/napoli\\_centro](https://it.windfinder.com/windstatistics/napoli_centro) .

[8] A. Ernst, J.D. Zibrak, Carbon monoxide poisoning, *New England journal of medicine*, Mass Medical Soc, 1998.

[9] Robert H. Kooiker MD, Leonard M. Schuman MD & Yick-Kwong Chan MS, Nitrogen Dioxide Poisoning, *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 1963.

[10] Frank J. Kelly MD & Wallace E. Gill MS, Ozone Poisoning, *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 1965.

# Conclusioni

---

Gli ossidi metallici semiconduttori (MOX) sono ampiamente utilizzati nel gas sensing: non solo la loro conduttanza dipende dalla concentrazione di gas presente nell'ambiente, ma sono dei dispositivi economici, di dimensioni ridotte e che non necessitano di manutenzione. A questo si aggiungono proprietà di ripetibilità e affidabilità che rendono questi dispositivi particolarmente adatti per questo campo. Questi materiali funzionali, come tutti i semiconduttori, hanno una scarsa conduttanza, motivo per cui vengono drogati. Inoltre, il loro utilizzo sotto forma di nanopolveri assicura una maggiore sensibilità, e quindi una migliore risposta del sensore. Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati gli andamenti dei principali gas atmosferici inquinanti registrati nell'arco di 9 mesi, da due unità di monitoraggio poste in due siti diversi della città di Napoli. Le due unità comprendono quattro sensori di gas, l'elettronica di controllo e il sistema di acquisizione dei dati. I sensori utilizzati sono dispositivi chemio-resistivi a stato solido che utilizzano come materiale sensibile un ossido metallico semiconduttore nanostrutturato sotto forma di film spesso. Ogni sensore di gas utilizza un differente materiale funzionale che, in base alle caratterizzazioni effettuate in laboratorio, mostra una sensibilità spiccata verso uno specifico gas. Si predilige l'utilizzo di un film spesso, piuttosto che uno sottile, per le sue capacità di operare in condizioni estreme oltre alla possibilità di produzione di massa e a basso costo. Una volta prodotti, i sensori sono stati caratterizzati in laboratorio per analizzarne le proprietà elettriche e le curve di taratura, con le quali si stabilisce la relazione tra la conduttanza del sensore e la concentrazione di gas presente nell'ambiente circostante. Infatti, il principio di funzionamento dei sensori di gas utilizzati, è quello di reagire alla presenza del gas inquinante con reazioni di ossidoriduzione che ne determinano un cambiamento nel numero di portatori di carica liberi, e quindi di conduttanza. L'Italia è uno dei paesi più inquinati dell'Europa. La maggiore causa di questo inquinamento è il traffico veicolare che produce numerosi gas nocivi tra cui i gas rilevati dai quattro sensori che sono stati utilizzati nel presente lavoro di tesi: monossido di carbonio CO, biossido di azoto NO<sub>2</sub>, BTX e ozono O<sub>3</sub>. Le due centraline sono situate una al centro di Napoli, nei dintorni del Museo Archeologico Nazionale, denominata NA\_2 e l'altra al porto, in Via Marina, denominata NA\_5 ad una distanza di 1250 m l'una dall'altra. La centralina NA\_2 si trova tra due palazzi alti, in una strada secondaria e stretta, mentre la NA\_5 si trova su una strada principale e aperta, vicino ad un punto di carico e scarico di container.

Dai dati analizzati possiamo concludere che i sensori utilizzati per entrambe le centraline mostrano proprietà di sensibilità e affidabilità e monitorano in modo ripetibile gli hot spot e che quindi, una rete di monitoraggio costituita dagli stessi, può essere in grado di fornire dati utili ai fini di studi di tipo ambientale. Inoltre le concentrazioni di gas prodotte al centro di Napoli e quelle prodotte al porto hanno andamenti conformi anche se gli eventi di hot spot si verificano, in alcuni casi, in orari differenti; gli orari in cui gli eventi coincidono sono orari in cui il traffico veicolare è particolarmente intenso per entrambi i siti di monitoraggio.

Alcuni possibili sviluppi futuri sia riguardo i sensori utilizzati sia riguardo la rete di monitoraggio possono essere:

- Implementare, all'interno delle unità di monitoraggio, un sistema di acquisizione dati da remoto più moderno rispetto alla trasmissione GSM.

- Sviluppare i sensori in modo tale da portare la temperatura di funzionamento a quella ambiente; in questo modo si eviterebbe la problematica del mantenimento della temperatura di lavoro, che attualmente è compresa tra 300 e 500°C.
- Allestire una rete di monitoraggio efficiente: aumentare il numero di siti di monitoraggio e disporli secondo uno schema reticolare ben ordinato, per poi effettuarne studi e analisi.
- Implementare batterie all'interno delle centraline che attualmente necessitano di una presa di corrente per il loro funzionamento; in questo modo l'ubicazione dei dispositivi nei siti di monitoraggio risulta facilitata.