

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica del Sistema Terra

**PARTICELLE DI CELLULOSA COME
NUCLEI DI GHIACCIAMENTO IN
NUBE**

Relatore:
Prof. Vincenzo Levizzani

Presentata da:
Matteo Piazza

Correlatore:
Dott. Franco Belosi

Sessione I
Anno Accademico 2015/2016

Par vardar

*Par vardar dentro i çieli sereni,
là sù sconti da nuvoli neri,
gò lassà le me vali e i me orti,
par andar su le çime dei monti.*

*Son rivà su le çime dei monti,
gò vardà dentro i çieli sereni,
vedarò le me vali e i me orti,
là zò sconti da nuvoli neri?*

Giacomo Noventa

Sommario

La formazione del ghiaccio nelle nubi avviene prevalentemente per nucleazione eterogenea, grazie alla presenza di nuclei di ghiacciamento (*Ice Nucleating Particles*, INP), ovvero particelle di aerosol (prevalentemente polveri minerali) in grado di favorire la solidificazione di una gocciolina o il passaggio diretto dalla fase vapore alla fase ghiaccio. Recentemente, l'interesse si è esteso anche all'aerosol di tipo biologico (funghi, spore, etc.), in grado di agire come INP a temperature più elevate rispetto all'aerosol minerale.

Il lavoro sperimentale di questa tesi, svolto presso il laboratorio del gruppo Nubi e Precipitazioni dell'ISAC-CNR di Bologna, ha avuto come obiettivo lo studio della capacità della cellulosa di agire come INP. Esso si inserisce in un'attività di ricerca internazionale dedicata allo studio degli INP (progetto *Ice NUclei research unIT*, INUIT, Germania).

Il lavoro sperimentale ha riguardato la messa a punto di due diversi sistemi di generazione dell'aerosol di cellulosa, la caratterizzazione dimensionale delle particelle, la loro osservazione al microscopio elettronico e la preparazione dei filtri per le misure di INP. I risultati ottenuti hanno evidenziato che le proprietà nucleanti della cellulosa sono inferiori rispetto alle polveri minerali ma paragonabili ad altri materiali, come la cenere vulcanica e l'aerosol marino. Quindi, in aree ricche di vegetazione o dove le polveri minerali non sono abbondanti, la cellulosa potrebbe costituire un importante materiale per la formazione del ghiaccio nelle nubi miste. Misure preliminari hanno evidenziato come le particelle di cellulosa con dimensioni inferiori a $0.5 \mu m$ risultano meno attive nella nucleazione del ghiaccio rispetto a quelle di dimensioni maggiori. I risultati ottenuti sono stati presentati al Congresso PM2016 (Roma, 17-19 maggio 2016) e saranno presentati in un poster alla prossima *European Aerosol Conference* (Tours, Francia, 4-6 settembre 2016).

Indice

Introduzione	1
1 Nucleazione della fase ghiaccio in atmosfera	3
1.1 Nucleazione omogenea. Aspetti teorici	5
1.2 Cenni sulla teoria della nucleazione eterogenea	6
1.3 Meccanismi di nucleazione del ghiaccio in atmosfera	9
1.4 Classificazione delle nubi	10
1.5 Impatto dei nuclei di ghiacciamento sul clima	12
1.6 Cristalli di ghiaccio e nuclei di ghiacciamento in nube	14
2 Aerosol atmosferico	17
2.1 Caratteristiche e distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico	17
2.2 Sorgenti di aerosol atmosferico	21
2.3 Nuclei di ghiacciamento: caratteristiche e concentrazioni in atmosfera	24
2.4 Meccanismi di rimozione dell'aerosol atmosferico	26
3 Apparecchiature e metodi per la determinazione dei nuclei di ghiacciamento	31
3.1 Apparatı di misura non in tempo reale (<i>off-line</i>)	31
3.2 Apparatı di misura in tempo reale (<i>on-line</i>)	34
3.3 Armonizzazione delle varie tecniche di misura	39
4 Parte sperimentale: materiali e metodi	43
4.1 La cellulosa	43
4.2 Apparecchiature sperimentali utilizzate	44

4.3	Procedura sperimentale	53
5	Elaborazione dei dati e calcolo degli errori	63
5.1	Concetto di diametro equivalente	63
5.2	Definizione della frazione nucleante	68
5.3	Ice Nucleation Active Surface site density	70
5.4	Stima degli errori strumentali	71
6	Risultati ottenuti: aerosol totale	75
6.1	Aerosol di cellulosa generato con nebulizzazione e a secco	76
6.2	Commenti ai risultati ottenuti	82
7	Influenza delle dimensioni delle particelle sulle loro proprietà nucleanti	87
7.1	Cellulosa microcristallina ottenuta con nebulizzazione e con generazione a secco	88
7.2	Commenti ai risultati ottenuti	90
8	Implicazioni atmosferiche	93
8.1	Aerosol di cellulosa in atmosfera	94
	Conclusioni	102
	Appendice A Equazione di Clausius-Clapeyron	103
	Glossario	105

Introduzione

Le particelle di aerosol atmosferico che favoriscono la formazione dei cristalli di ghiaccio all'interno delle nubi, per nucleazione eterogenea, vengono denominate nuclei di ghiacciamento (*Ice Nucleating Particles*, INP). Generalmente gli INP più efficienti sono costituiti da particelle insolubili; prevalentemente polveri minerali provenienti dalle zone desertiche del pianeta, da eruzioni vulcaniche o da emissioni antropiche. La concentrazione degli INP in atmosfera è molto variabile (anche due o tre ordini di grandezza) e il loro rapporto, rispetto al numero di particelle totali di aerosol, è dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-6} . Pur essendo numericamente molto inferiori anche rispetto ai CCN (*Cloud Condensation Nuclei*) gli INP hanno un ruolo critico nella formazione delle nubi miste e nei cirri; pertanto risultano importanti nella formazione della precipitazione e negli scambi radiativi fra l'atmosfera e la Terra. Perciò in questi ultimi anni l'interesse della comunità scientifica nei confronti degli INP è notevolmente cresciuto con l'obiettivo di comprendere meglio i processi di nucleazione eterogenea, di migliorare le parametrizzazioni nei modelli climatici a scala globale e infine di identificare altre tipologie di aerosol, rispetto a quelle fino ad ora note, che possono agire come INP.

Uno dei maggiori problemi che si riscontra nella fisica delle nubi è che il numero di cristalli di ghiaccio presenti in media nelle nubi, e sperimentalmente stimato con misure da aereo all'interno delle nubi stesse, è superiore anche di alcuni ordini di grandezza rispetto al numero degli INP. Fino ad ora questa discrepanza è stata affrontata considerando, da un lato, il meccanismo di moltiplicazione dei cristalli di ghiaccio di Hallet e Mossop e, dall'altro lato, dalla frattura dei cristalli di ghiaccio durante il loro campionamento. Il primo processo riguarda un meccanismo che porta alla rottura del cristallo di ghiaccio in frammenti più piccoli, a temperature comprese fra -8 °C e -10 °C e pertanto non può essere preso in considerazione nei cirri o nelle nubi miste dove le temperature

possono essere inferiori. Anche la rottura del cristallo di ghiaccio per impatto sui bordi delle sonde di campionamento può spiegare solo parzialmente il loro numero in eccesso rispetto alla disponibilità degli INP.

In questi anni si sono cercate quindi altre tipologie di particelle di aerosol che potrebbero essere efficienti come INP. Una di queste è rappresentata dall'aerosol biologico (spore, funghi, batteri, etc.) in grado di nucleare efficacemente anche a temperature relativamente elevate (circa $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$), e che è oggetto di ricerche anche per la sua presenza in ambiente marino. Un'altra classe di particelle di aerosol che ha recentemente destato interesse è rappresentata dalla cellulosa che è presente in atmosfera in quanto prodotta dalla vegetazione (Hiranuma *et al.*, 2015). A livello internazionale si è costituito un gruppo di ricerca con lo scopo di indagare le proprietà nucleanti di particelle di cellulosa generate in laboratorio e considerate rappresentative di quelle presenti in atmosfera. La tesi sperimentale svolta si è inserita in questa linea di ricerca ed ha investigato sperimentalmente le proprietà nucleanti di due diverse forme di cellulosa (entrambe considerate dal gruppo di studio internazionale) e con diverse modalità di generazione delle particelle di aerosol.

L'attività sperimentale è stata svolta presso il laboratorio del gruppo Nubi e Precipitazioni dell'*Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima* (ISAC) del CNR di Bologna, dove è presente un dispositivo per lo studio degli INP a temperature fino a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DFPC, *Dynamic Filter Processing Chamber*). L'attività sperimentale ha riguardato la messa a punto di due diversi sistemi di generazione dell'aerosol, la verifica delle loro caratteristiche mediante sistemi di campionamento in tempo reale e osservazioni al microscopio elettronico (*Scanning Electron Microscope*, SEM), la preparazione dei campioni per lo sviluppo degli INP all'interno della camera DFPC e l'elaborazione dei risultati ottenuti.

La tesi presenta una prima parte introduttiva: descrizione dei meccanismi di formazione dei cristalli di ghiaccio (cap. 1), caratteristiche dell'aerosol atmosferico (cap. 2), dispositivi sperimentali e metodologie per la misura degli INP (cap. 3). La seconda parte della tesi riporta l'attività sperimentale svolta e i risultati ottenuti: descrizione della strumentazione impiegata e metodologia sperimentale (cap. 4 e 5), risultati ottenuti (cap. 6 e 7) e loro discussione critica (cap. 8).

Capitolo 1

Nucleazione della fase ghiaccio in atmosfera

La formazione delle nubi rappresenta uno dei fenomeni meteorologici maggiormente visibile e affascinante per l'uomo.

A livello scientifico, il ruolo delle nubi è decisivo sia dal punto di vista della quantità di precipitazione che cade al suolo sia per il bilancio radiativo del pianeta Terra. Risulta pertanto importante conoscere i processi che portano alla formazione delle nubi e studiarne le loro caratteristiche.

Sinteticamente, il processo fisico che sta alla base della formazione delle nubi è il passaggio dell'acqua dalla fase vapore allo stato liquido (*condensazione*) e/o allo stato solido (*ghiacciamento*). Infatti, molti tipi di nube si estendono a quote superiori al livello dello zero termico, come evidenzia la figura 1.1, permettendo la formazione di cristalli di ghiaccio.

La formazione del ghiaccio avviene attraverso un passaggio di stato, che può essere il *ghiacciamento* di una gocciolina d'acqua o il passaggio diretto da vapore alla fase solida. Entrambi questi processi, necessari affinché si formi il ghiaccio, si dicono di nucleazione. La nucleazione avviene per mezzo di embrioni della fase finale che si generano all'interno della fase iniziale. Questi embrioni sono piccoli aggregati della nuova fase che, a causa della continua fluttuazione nelle loro dimensioni e della aggregazione di altre molecole, possono raggiungere dimensioni tali da essere stabili e agire come catalizzatori. La dimensione alla quale l'embrione diventa stabile è detta *dimensione critica*. Al di

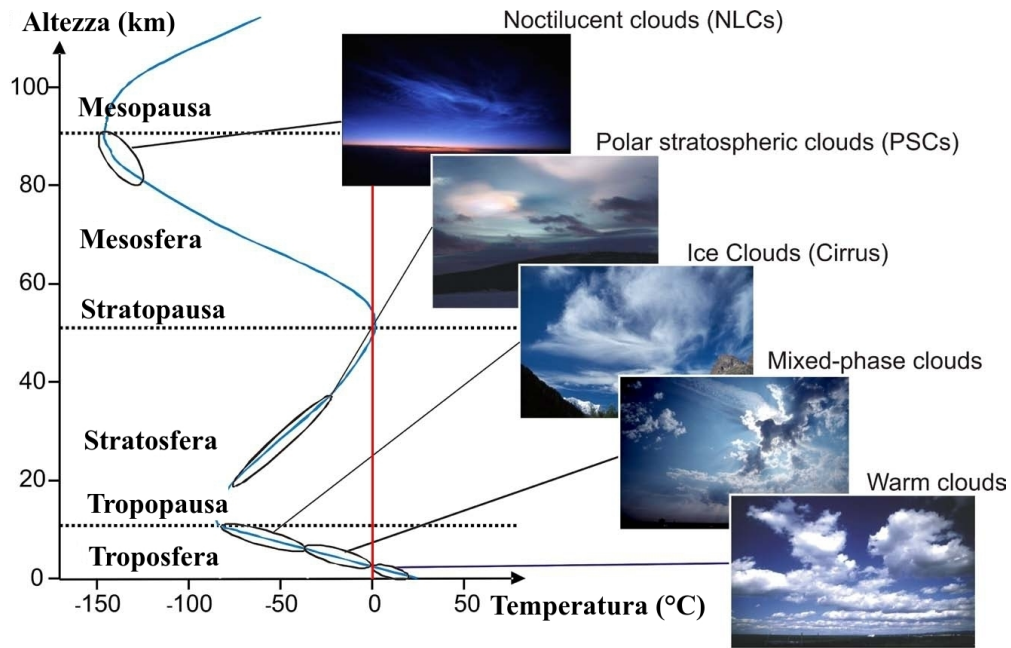


Figura 1.1: Classificazione di diversi tipi di nube in funzione della temperatura; la linea rossa evidenzia la temperatura degli 0 °C.

sotto di tale soglia, la crescita dell'embrione è energeticamente sfavorita, mentre prosegue spontaneamente per dimensioni maggiori a quella critica. L'embrione può crescere all'interno di una gocciolina soprassatura, che si trova cioè allo stato liquido pur essendo a temperatura inferiore a 0 °C, o di vapore sovrassaturo, quando cioè la pressione di vapore è maggiore della pressione di saturazione rispetto alla temperatura del ghiaccio. È importante chiarire infatti che, anche in condizioni in cui la temperatura si trovi al di sotto di 0 °C, la fase liquida può continuare ad esistere all'interno della nube così come il vapore, in condizioni dette metastabili. Quanto visto sulla formazione degli embrioni a partire dalla sola fase iniziale di acqua o di vapore deve essere tuttavia esteso anche al caso in cui questi si formino su qualche struttura pre-esistente, tipicamente di natura solida, cosicché la probabilità degli embrioni di raggiungere la stabilità viene aumentata. Questo caso è detto di *nucleazione eterogenea*, mentre nel caso precedente si parla di *nucleazione omogenea*.

Numerose osservazioni, svolte direttamente in nube, consentono di fare alcune importanti considerazioni sulla presenza di cristalli di ghiaccio. La probabilità di formazione di ghiaccio aumenta col diminuire della temperatura. A parità di temperatura alla sommità

delle nubi, il ghiaccio è più comune in nubi stratiformi che in quelle cumuliformi. In queste ultime poi, la presenza di ghiaccio è maggiore nella fase di decadimento rispetto alla fase di sviluppo del cumulo stesso.

Per quel che riguarda la concentrazione di cristalli di ghiaccio in nube, si passa circa da 0.01 per litro fino a 100 per litro. I cirri, presenti nell'alta troposfera, sono formati quasi esclusivamente da cristalli di ghiaccio.

1.1 Nucleazione omogenea. Aspetti teorici

La nucleazione omogenea che porta alla formazione della fase ghiaccio può riguardare goccioline sopraffuse, oppure il passaggio diretto dalla fase vapore alla fase ghiaccio.

La nucleazione omogenea in una gocciolina di acqua pura avviene quando fluttuazioni statistiche dell'organizzazione molecolare dell'acqua producono una struttura stabile simile al ghiaccio che può servire come nucleo di ghiacciamento. Due sono i fattori determinanti nella descrizione di questo processo: le dimensioni del nucleo stabile e la probabilità di creazione di nuclei di ghiaccio embrionali per organizzazione casuale di molecole d'acqua. Queste quantità dipendono entrambe dall'energia libera superficiale all'interfaccia cristallo-liquido.

Nel seguito, per la trattazione della nucleazione omogenea, si farà riferimento alla teoria proposta da Fletcher (1962). La variazione di energia libera associata alla formazione dell'embrione della fase ghiaccio in acqua sopraffusa si esprime con la relazione:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \alpha \cdot n_i \cdot KT \ln\left(\frac{e_w}{e_i}\right) + 4\pi r^2 \beta \sigma_{wi} \quad (1.1)$$

dove n_i è il numero di molecole per unità di volume del solido, e_w ed e_i sono rispettivamente la pressione di vapore di saturazione rispetto all'acqua e rispetto al ghiaccio, σ_{wi} è l'energia libera per unità di area dell'interfaccia liquido-solido, α e β sono due coefficienti maggiori di uno che tengono conto del fatto che l'embrione di ghiaccio non è una sfera ma ha la forma poliedrica con volume $V = \frac{4}{3}\pi r^3 \alpha$ e superficie $A = 4\pi r^2 \beta$, essendo r il raggio della sfera inscritta. Minimizzando questa relazione è possibile ricavare il *raggio critico* r_{omog}^* a partire dal quale le dimensioni dell'embrione sono sufficienti per essere stabile. Si trova quindi, ponendo $\partial\Delta G/\partial r = 0$,

$$r_{omog}^* = \frac{2\beta\sigma_{wi}}{\alpha \cdot n_i \cdot KT \ln\left(\frac{e_w}{e_i}\right)} \quad (1.2)$$

Si ricava pertanto che l'energia minima di attivazione per il processo di ghiacciamento omogeneo (*barriera di nucleazione*) vale

$$\Delta G_{omog}^* = \frac{16\pi\sigma_{wi}^3\xi}{3[n_iKT\ln(\frac{e_w}{e_i})]^2} \quad (1.3)$$

dove $\xi = \frac{\beta^2}{\alpha^2} \geq 1$. Questa relazione può essere riscritta, tramite l'equazione di Clausius-Clapeyron, nel seguente modo:

$$\Delta G_{omog}^* = \frac{16\pi\sigma_{wi}^3\xi}{3[\Delta S_v\Delta T]^2} \quad (1.4)$$

dove $\Delta T = T_0 - T$ è il grado di soprassaturazione con T_0 temperatura di fusione del ghiaccio e ΔS_v è l'entropia di formazione del ghiaccio per unità di volume mediata su ΔT . Dalla 1.4 si nota che elevati gradi di soprassaturazione abbassano la barriera di nucleazione favorendo la formazione del ghiaccio. Si ricava che per una popolazione di goccioline con dimensioni tipiche all'interno di una nube ($10 \mu m - 20 \mu m$), la temperatura di ghiacciamento omogeneo si situa all'intervallo $-37 \text{ }^\circ\text{C} \div -39 \text{ }^\circ\text{C}$ per il 99.99% dei casi (Pruppacher and Klett, 1997).

Si considera ora la nucleazione omogenea del ghiaccio direttamente dalla fase di vapore. L'energia libera di attivazione si esprime con una relazione analoga alla 1.3:

$$\Delta G_{omog}^{*'} = \frac{16\pi\sigma_{vi}^3\xi}{3[n_iKT\ln(\frac{e}{e_i})]^2} \quad (1.5)$$

dove σ_{vi} è l'energia libera per unità di area dell'interfaccia vapore-ghiaccio. In questo caso il processo di nucleazione è favorito da elevati valori di sovrassaturazione ($e \gg e_i$). Risultati sperimentali evidenziano che il rapporto di saturazione necessario per la nucleazione omogenea del ghiaccio vale $e/e_i \simeq 15$, valore molto elevato se confrontato con i tipici rapporti di saturazione che si misurano all'interno di una nube.

1.2 Cenni sulla teoria della nucleazione eterogenea

La nucleazione eterogenea in atmosfera avviene quando l'embrione della fase ghiaccio si forma in presenza di una struttura pre-esistente. Se si ha una struttura cristallina, eventuali difetti presenti (vacanze, dislocazioni, stacking-faults, bordi di grano) favoriscono il processo di nucleazione. Il motivo è da associare al fatto che la creazione del nucleo

distrugge parte del difetto, rilasciando così la sua energia e abbassando di conseguenza la barriera di attivazione.

Le particelle di aerosol che favoriscono la formazione di ghiaccio dalla fase liquida (goccioline di acqua) oppure direttamente dalla fase vapore a temperature $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ si dicono *nuclei di ghiacciamento* (INP). Si chiamano invece nuclei di condensazione (CCN) le particelle che favoriscono la formazione delle goccioline dalla fase vapore.

Da quanto esposto nel paragrafo precedente, la formazione dei cristalli di ghiaccio in atmosfera avviene prevalentemente per via eterogenea su particelle presenti in aria, con transizione liquido-ghiaccio oppure vapore-ghiaccio.

Il concetto di bagnabilità in relazione all'angolo di contatto è utile a fornire una semplice descrizione del fenomeno di nucleazione eterogenea (Vali, 1999). Si consideri un substrato insolubile (S) su cui l'embrione della nuova fase (G) si assume abbia una forma a calotta sferica con angolo di contatto legato alle tre energie di interfaccia presenti. La figura 1.2A illustra la situazione descritta.

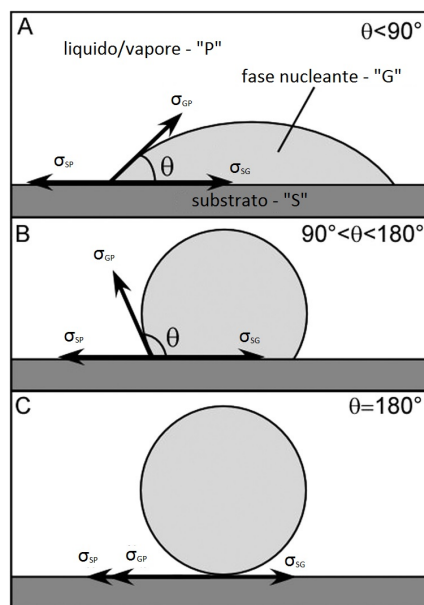


Figura 1.2: Diversi gradi di bagnabilità: da “buona” (A) a nulla (C) con un caso intermedio (B).

La relazione che lega l'angolo di contatto con le energie di interfaccia, nota come *equazione di Young*, si scrive

$$m \equiv \cos \theta = \frac{\sigma_{SP} - \sigma_{SG}}{\sigma_{GP}} \quad (1.6)$$

Questa espressione deriva dalla condizione di equilibrio sul bordo dove la fase liquida entra in contatto con quella solida. Il concetto di bagnabilità è legato al valore dell'angolo di contatto: nel limite di angoli piccoli ($m \simeq 1$) si ha il massimo di bagnabilità mentre per $m = -1$ il liquido si deposita sulla superficie come una sfera. Nelle figure 1.2A, B e C sono illustrati diversi gradi di bagnabilità. In particolare si passa da un caso di "buona" bagnabilità (figura 1.2A) al caso ideale di non-bagnabilità (figura 1.2C).

É possibile ricavare una relazione quantitativa che lega il valore della barriera di attivazione nel caso di nucleazione omogenea con quello del caso eterogeneo:

$$\Delta G_{eter}^* = f(m) \cdot \Delta G_{omog}^* \quad (1.7)$$

dove ΔG_{eter}^* è il valore della barriera di attivazione nel caso eterogeneo, ΔG_{omog}^* quello nel caso omogeneo e

$$f(m) = (2 + m)(1 - m)^2/4 \quad (1.8)$$

è un fattore di forma. Quest'ultimo è una funzione monotona che varia tra 0 e 1. Per angoli di contatto θ minori di 90° , il fattore di forma $f(m)$ diminuisce drasticamente il valore della barriera energetica di attivazione nel processo di nucleazione. La figura 1.3 evidenzia qualitativamente la differenza tra il livello energetico della barriera nei due casi e il fatto che il raggio critico di nucleazione rimane invariato ($r_{omog}^* = r_{eter}^* = r^*$).

Riassumendo i concetti esposti sopra, è possibile affermare che la formazione del ghiaccio in atmosfera avviene prevalentemente per nucleazione eterogenea con la possibilità di nucleazione omogenea nei cirri.

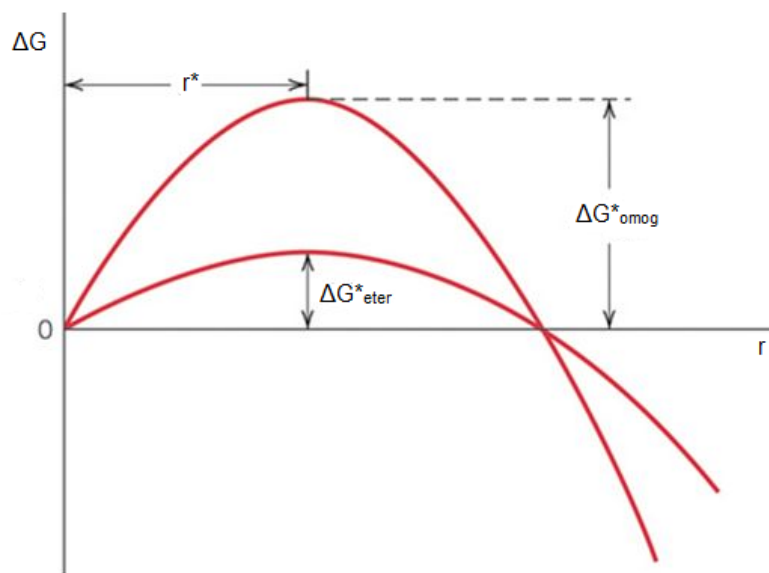


Figura 1.3: Differenza qualitativa tra i livelli della barriera di nucleazione relativi al caso eterogeneo e omogeneo.

1.3 Meccanismi di nucleazione del ghiaccio in atmosfera

Nel precedente paragrafo si è evidenziato come la nucleazione eterogenea permette la presenza del ghiaccio in nube a temperature più alte di quelle richieste per una nucleazione omogenea.

La figura 1.4 sintetizza i diversi processi attraverso i quali si ha la formazione dei cristalli di ghiaccio in atmosfera. Considerando la nucleazione eterogenea, oltre al passaggio diretto dalla fase vapore alla fase ghiaccio (*deposition*), esistono tre processi di ghiacciamento; il *condensation freezing*, il *contact freezing* e l'*immersion freezing*.

Come esposto da Vali *et al.* (2015), l'*immersion freezing* è il meccanismo per cui il processo di nucleazione del ghiaccio, da acqua sopraffusa, è iniziato da una particella che si trova all'interno della gocciolina. Il *contact freezing* invece è il processo di nucleazione del ghiaccio dovuto ad una particella che viene a contatto con la gocciolina sopraffusa. Nel caso del *condensation freezing* la particella agisce oltre che da nucleo di ghiacciamento (INP) anche da nucleo di condensazione (CCN). Pertanto la particella favorisce prima la formazione della gocciolina d'acqua e in seguito la nucleazione del ghiaccio.

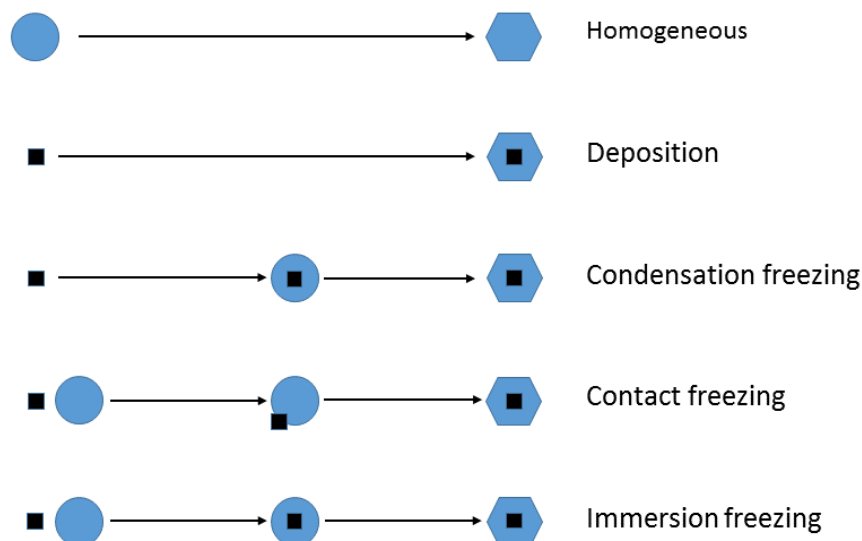


Figura 1.4: Schema dei diversi meccanismi di nucleazione del ghiaccio in atmosfera; il quadratino nero indica una particella di aerosol solubile/insolubile, il cerchio azzurro indica una gocciolina sopraffusa e l'esagono azzurro indica un cristallo di ghiaccio.

1.4 Classificazione delle nubi

Sono possibili diverse tipologie di classificazione delle nubi in termini, per esempio, della quota alla quale si sviluppano, dei processi che ne causano la formazione o della temperatura che le caratterizza. Una classificazione possibile è basata sullo stato fisico dell'acqua in nube, per cui si distinguono:

- nubi calde;
- nubi fredde.

Nubi calde. Sono nubi che si sviluppano in aria a temperatura maggiore di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e nelle quali quindi sono presenti solo goccioline di acqua e non cristalli di ghiaccio. Utili ad una descrizione di questo tipo di nubi sono tre importanti parametri tra di loro dipendenti: la quantità di acqua liquida per unità di volume di aria (*LWC*, *liquid water content*), il numero totale di goccioline per unità di volume di aria (*cloud droplet concentration*) e la distribuzione dimensionale delle goccioline in nube (*droplet size spectrum*).

In queste nubi l'accrescimento delle goccioline, formatesi per condensazione sui CCN, può avvenire per *collisione e coalescenza*. La *collisione* è il fenomeno per il quale le goc-

cioline nel loro moto caotico all'interno della nube possono collidere con altre goccioline. Se le due goccioline si uniscono formando una goccia di dimensioni maggiori si parla di *coalescenza*. Questo meccanismo è efficace quando la goccioline hanno velocità relative elevate. Si possono pertanto formare gocce sufficientemente grandi da precipitare. È il processo dominante di formazione della precipitazione ai tropici ma interviene anche nei cumuli alle medie latitudini, mentre ha un ruolo secondario nelle nubi non cumuliformi alle medie latitudini.

Nubi fredde. Sono nubi che si estendono al di sopra della quota dello zero termico all'interno delle quali si trovano cristalli di ghiaccio. Sono dette *nubi ghiacciate* se è presente solo la fase ghiaccio e *nubi miste* nel caso in cui ci siano anche goccioline d'acqua. Come detto in precedenza infatti, anche a temperature inferiori a 0 °C l'acqua in nube può mantenersi allo stato liquido (a causa della *sopraffusione*). La teoria che descrive la prima fase di accrescimento dei cristalli di ghiaccio in nubi miste è nota come *processo di Wegener-Bergeron-Findeisen (WBF)*. In figura 1.5 viene mostrato il diagramma di fase dell'acqua ricavato dall'equazione di Clausius-Clapeyron (Appendice A).

La curva tratteggiata, estensione della curva di equilibrio vapore-liquido per $T < 0$ °C, si trova sopra la curva continua (curva di equilibrio ghiaccio-vapore). Questo significa che la pressione di vapor saturo rispetto all'acqua sopraffusa (o sovra-raffreddata) è maggiore di quella rispetto al ghiaccio. Non è quindi possibile la presenza contemporanea di goccioline sopraffuse e di cristalli di ghiaccio; questi ultimi crescono per effetto del vapore fornito dalle goccioline che evaporano.

Condizioni di sotto-saturazione rispetto all'acqua sopraffusa e sovrassaturazione rispetto al ghiaccio sono comuni all'interno di nubi in alta troposfera. Spesso queste nubi contengono all'inizio solo goccioline sopraffuse, in cui si innesca un processo di nucleazione. Essendo la pressione di vapore delle goccioline maggiore di quelle del ghiaccio, le goccioline tendono ad evaporare e il vapore si deposita sui cristalli presenti nel sistema accrescendone le dimensioni. Al netto quindi si osserva l'accrescimento dei cristalli di ghiaccio e l'evaporazione delle goccioline sopraffuse. I cristalli di ghiaccio crescono fino a raggiungere dimensioni tali per cui possono intervenire altri fenomeni di accrescimento, per certi versi analoghi a quelli presenti nelle nubi calde per le gocce d'acqua. In parti-

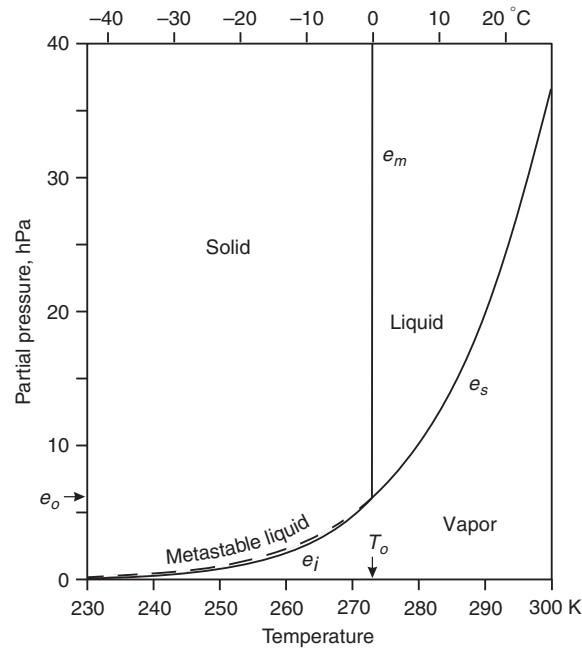


Figura 1.5: Diagramma di fase dell'acqua (da Lamb and Verlinde (2011))

colare possono avvenire due processi: la collisione tra il cristallo e una goccia sopraffusa (*riming*) e la collisione con altri cristalli di ghiaccio (*aggregation*). A seconda poi del profilo di temperatura presente tra la nube e il suolo, l'idrometeora ghiacciata potrà mantenersi tale o fondere e precipitare come goccia d'acqua.

1.5 Impatto dei nuclei di ghiacciamento sul clima

Diverse misure sperimentali, per determinare e quantificare la presenza di nuclei di ghiacciamento in atmosfera, hanno mostrato che generalmente gli INP rappresentano solo 1 in 10^5 particelle totali (Rogers *et al.*, 1998). Tuttavia, anche se la loro concentrazione appare bassa, esercitano un ruolo decisivo nella microfisica delle nubi fredde, ruolo però di difficile quantificazione a causa di una serie di fattori importanti. La descrizione precisa del modo in cui gli INP agiscono non è infatti completamente chiara. Un altro aspetto complesso da descrivere è come queste particelle modificano la loro capacità nucleante nel tempo a causa di processi di ricoprimento (*coating*) con vari possibili substrati. Si possono avere anche processi di formazione secondaria di nuclei di ghiacciamento che

avvengono durante il processo di *riming*, cioè quando goccioline sopraffuse collidono con un cristallo (Hallett and Mossop, 1974). Questo può avvenire in un range di temperature $-3\text{ }^{\circ}\text{C} \div -8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La complessità del ruolo degli INP, che come detto sono decisivi nella formazione della precipitazione nelle nubi fredde, riguarda anche il bilancio radiativo terrestre. Il processo fisico è quello dell'interazione della radiazione solare con le particelle di aerosol e con goccioline e cristalli di ghiaccio in nube.

In particolare la fase alla quale si trova l'acqua (liquida o solida) all'interno della nube assume un ruolo importante nel bilancio radiativo, date le diverse dimensioni dei due tipi di idrometeore con proprietà di diffusione e assorbimento della radiazione che risultano diverse. Di conseguenza il numero di INP e, più in generale anche dei CCN, presenti all'interno di una nube ne cambia le proprietà radiative, influenzando il numero totale di idrometeore che si creano e la loro dimensione.

Si comprende quindi che l'immissione in atmosfera di grandi quantità di particelle di origine antropica che possono agire come nuclei di ghiacciamento/condensazione o che possono formare un substrato per altre particelle di aerosol aumentandone o diminuendone la capacità nucleante, potrebbe avere un impatto sul clima.

Si analizza ora nel dettaglio questo effetto, noto come *ice indirect effect*, ripercorrendo la descrizione proposta da DeMott *et al.* (2010). Con il termine *ice indirect effect* si intende l'impatto dell'emissione o dell'alterazione nella produzione di particelle di aerosol nucleanti derivate da processi di combustione, processi meccanici o biologici dovuti alle attività antropiche o a seguito della variazione della temperatura in relazione al riscaldamento atmosferico. Si consideri la figura 1.6. Un aumento di INP nelle nubi di media altezza (*midlevel clouds*, $-30\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -5\text{ }^{\circ}\text{C}$) porta ad un incremento della concentrazione dei cristalli di ghiaccio, che crescono a spese delle goccioline d'acqua (*processo WBF*). A questo potrebbe corrispondere un aumento nella quantità di precipitazione e quindi una vita media della nube inferiore. Pertanto, l'aumento degli INP causerebbe un minor contributo in termini di raffreddamento terrestre ad opera di questo tipo di nubi (forzante positiva). Tuttavia, tale conclusione risulta al momento attuale ancora incerta in quanto non confermata dai risultati di simulazioni modellistiche. Anche per le nubi ad alta quota (cirri) vi è incertezza sull'effetto dell'aumento degli INP, ma è verosimile che l'impatto sia quello di diminuire il contributo al riscaldamento planetario di queste

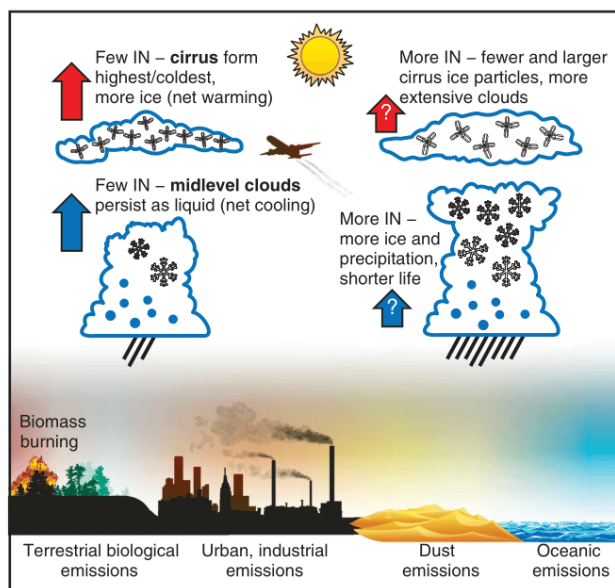


Figura 1.6: Schema degli effetti radiativi dei nuclei di ghiacciamento sulle nubi di medio livello e sui cirri (da DeMott *et al.* (2010)). Le frecce rosse indicano un riscaldamento mentre quelle azzurre un raffreddamento.

nubi (forzante negativa). Anche se risulta controintuitivo, un aumento degli INP nei cirri può significare una diminuzione nella concentrazione di cristalli di ghiaccio a causa del fatto che la nucleazione eterogenea del ghiaccio su queste particelle entrerebbe in competizione (e potrebbe anche prevalere) con quella omogenea. Questo porterebbe il cirro a formarsi più rapidamente, con una popolazione di cristalli di ghiaccio di dimensioni maggiori e con concentrazione minore. Di conseguenza questa situazione favorirebbe la sedimentazione e quindi un tempo di vita della nube inferiore.

1.6 Cristalli di ghiaccio e nuclei di ghiacciamento in nube

Misure sperimentali effettuate all'interno delle nubi hanno messo in evidenza una discrepanza tra la concentrazione di cristalli di ghiaccio e il numero di nuclei di ghiacciamento. Sono infatti stati documentati numerosi casi nei quali la concentrazione dei cristalli è superiore a quanto previsto dalla nucleazione omogenea ed eterogenea (Hobbs and Rangno (1985), Hobbs and Rangno (1990), Rangno and Hobbs (1991)) e quindi, più in generale, superiore al numero di INP disponibili. Questa discrepanza potrebbe talvolta deriva-

re da processi secondari (per esempio il *processo di Hallett-Mossop*), ma in altri casi la causa è sconosciuta. Un'altra possibilità è che la differenza sia causata da un artefatto dovuto al campionamento dei cristalli di ghiaccio in nube. Infatti, vi sarebbe una frammentazione del cristallo nel momento in cui entra in contatto con i bordi della sonda di campionamento e di conseguenza una sovrastima sistematica. La prima spiegazione non vale all'interno delle nubi miste dove spesso si raggiungono temperature inferiori rispetto a quelle a cui il processo di Hallett-Mossop è attivo (tra i -3 °C e i -8 °C). La seconda ipotesi può spiegare solo in parte questa discrepanza, dal momento che si riscontrano differenze, come detto, anche di alcuni ordini di grandezza.

Rimane pertanto non del tutto compresa la causa del disaccordo tra la concentrazione di cristalli e il numero di INP.

Capitolo 2

Aerosol atmosferico

L'aerosol atmosferico è l'insieme di tutte le particelle in sospensione di natura solida o liquida con dimensioni che vanno da pochi nanometri a decine di micrometri in diametro (Raes *et al.*, 2000). Si tratta di particelle che, immesse in atmosfera da sorgenti naturali o antropiche, sono soggette a continui processi di crescita, evaporazione o reazioni chimiche e a vari meccanismi di rimozione.

2.1 Caratteristiche e distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico

La complessità dei processi di generazione e di accrescimento fa in modo che le particelle di aerosol presentino una grande varietà di caratteristiche fisiche e chimiche.

In termini di processi di generazione, l'aerosol si suddivide tra *aerosol primario*, ovvero quelle particelle che sono direttamente immesse in atmosfera, e *aerosol secondario*, particelle che si formano in seguito a reazioni chimico-fisiche in atmosfera come per esempio processi di conversione gas-particella. Le due diverse modalità di formazione dell'aerosol influenzano poi le loro proprietà chimiche e fisiche.

La figura 2.1 mostra lo spettro dimensionale dell'aerosol proposto da Whitby (1978). Sono riportati i principali processi che generano aerosol e la tipica distribuzione dimensionale di particelle in atmosfera espressa in termini di superficie. Si nota come sia possibile individuare, nella distribuzione, tre mode che permettono di caratterizzare dimensionalmente le particelle. Si parla di *Nucleation mode particles* per particelle

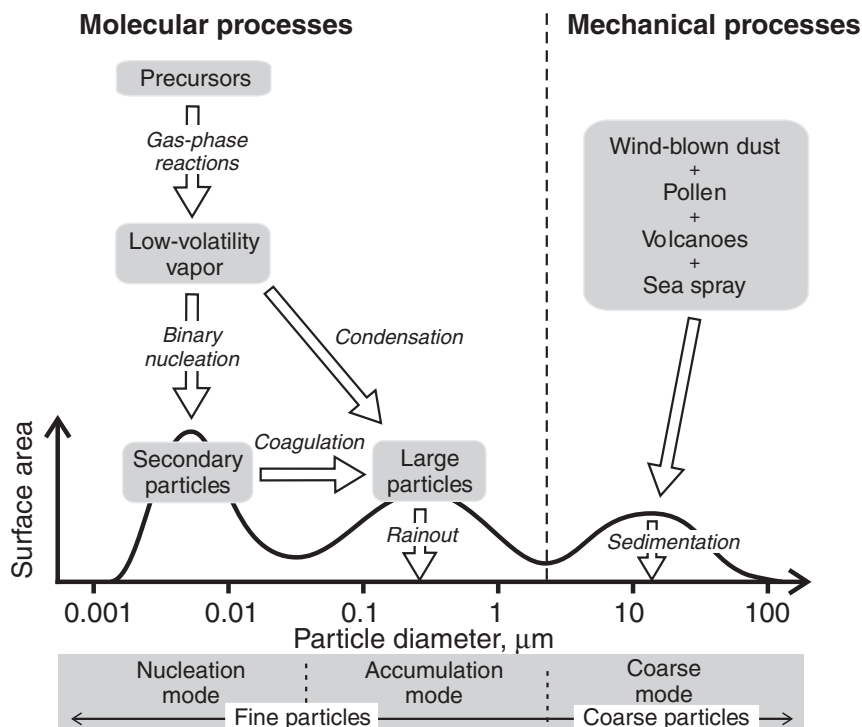


Figura 2.1: Processi che influiscono sulla distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico (da Lamb and Verlinde (2011)).

di diametro inferiore a $0.1 \mu\text{m}$, *Accumulation mode particles* per quelle di diametro tra $0.1 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$ e *Coarse mode particles* per quelle di diametro maggiore di $2 \mu\text{m}$. La presenza di tre massimi nella distribuzione si spiega proprio tenendo conto delle diverse sorgenti delle particelle sospese. Processi a livello molecolare come quelli di conversione gas-particella (come per esempio la nucleazione) generano principalmente particelle piccole che vanno a formare il *Nucleation mode*. Meccanismi poi di interazione tra queste piccole particelle, come la condensazione e la coagulazione, ne aumentano le dimensioni (*Accumulation mode*). Infine, processi meccanici relativi tipicamente all'azione degli agenti atmosferici sul suolo o sul mare, generano particelle grossolane di dimensioni maggiori che determinano il *Coarse mode*. Nella figura sono inoltre evidenziati alcuni processi di rimozione dell'aerosol dall'atmosfera, di cui si parlerà in seguito.

Dal punto di vista chimico, si osserva una distinzione tra *fine particles* (somma tra *Accumulation mode particles* e *Nucleation mode particles*) e *coarse particles*, questa volta

in termini di composizione (fig.2.2).

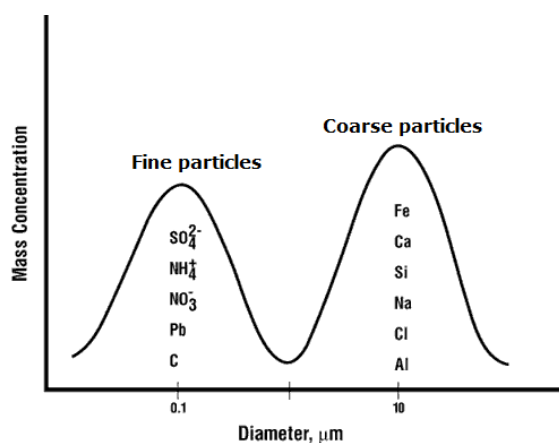


Figura 2.2: Composizione chimica delle *fine particles* e delle *coarse particles* (da Seinfeld (1986)).

Le *fine particles* sono prevalentemente composte da solfati, nitrati e particelle carboniose. Le particelle più grandi (*coarse*) sono invece in prevalenza composte da materiali provenienti dalla crosta terrestre, con presenza di ferro, calcio, silicio e alluminio (Seinfeld, 1986).

Junge (1963) ha evidenziato che la distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico può essere descritta da una distribuzione log-normale caratterizzata da tre mode. La prima è formata dalle *particelle di Aitken* con raggi $r < 0.1 \mu\text{m}$, la seconda dalle *particelle Grandi* con raggi $0.1 \mu\text{m} < r < 1.0 \mu\text{m}$ e la terza dalle *particelle Giganti* con raggio $r > 1.0 \mu\text{m}$.

La figura 2.3 riporta le distribuzioni dimensionali in numero delle particelle di aerosol atmosferico ricavate da numerose misure sperimentali in tre ambienti: continentale (linea rossa), marino (linea blu) e urbano (linea nera). La linea nera tratteggiata rappresenta l'approssimazione log-normale, nota come *distribuzione di Junge*, che approssima l'andamento della distribuzione dell'aerosol atmosferico. Tale espressione si esprime analiticamente:

$$\frac{dN}{d(\log D)} = CD^{-3} \quad (2.1)$$

dove N esprime il numero di particelle, C è una costante legata alla loro concentrazione e D ne rappresenta il diametro. Con riferimento alla distribuzione relativa all'ambiente

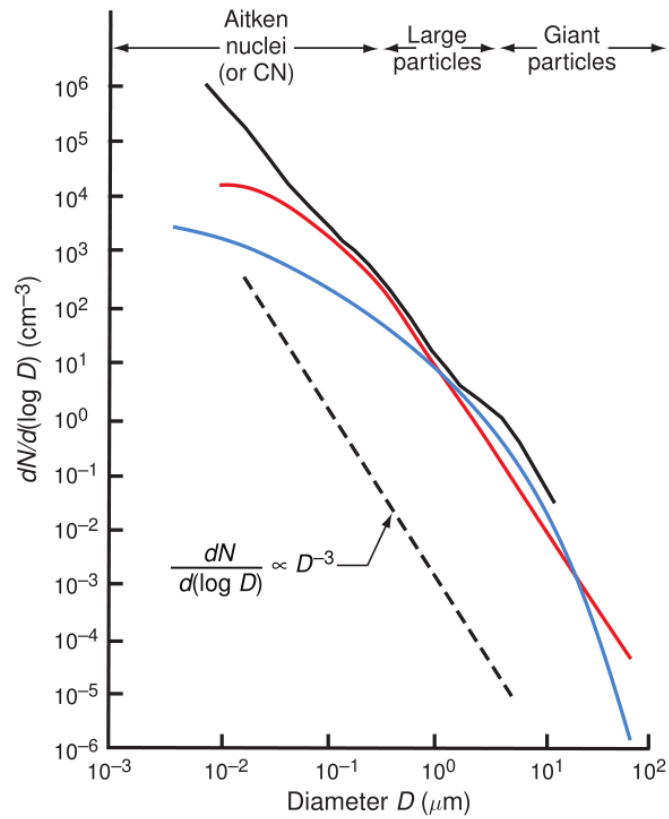


Figura 2.3: Distribuzioni dimensionali in termini di numero di particelle in troposfera, ottenute come media di diverse misure in ambiente continentale (rosso), marino (blu) e urbano (nero); la linea tratteggiata rappresenta la *distribuzione di Junge* (da Wallace and Hobbs (2006)).

urbano si osservano tre mode in corrispondenza dei tre tipi di particelle appena descritti (Aitken, Grandi e Giganti).

La concentrazione di particelle di aerosol è espressa in termini di concentrazione in numero per unità di volume o in massa per unità di volume. Varia significativamente vicino alla superficie terrestre, da poche centinaia per cm^3 di aria in ambienti remoti fino a 10^6 per cm^3 in ambiente urbano altamente inquinato (Wang, 2013). In piccole città e centri abitati la concentrazione si porta su valori tipicamente tra 10^3 e 10^4 particelle per cm^3 . Inoltre la concentrazione di particelle tende a diminuire con la quota, come suggerisce l'esperienza comune (l'aria in montagna risulta più "pulita").

In termini di concentrazione in massa, in ambienti remoti si hanno tipicamente valori di alcuni microgrammi per metro-cubo. Valori di alcune decine di microgrammi per

metro-cubo sono invece tipici di un ambiente urbano mentre nei casi di tempeste di sabbia la concentrazione può arrivare a diverse centinaia di microgrammi per metro-cubo.

Si osserva come i valori di concentrazione in numero rientrano in un intervallo che spazia 4 ordini di grandezza ($10^2 - 10^6$), mentre per quelli in massa l'intervallo è di 2 ordini ($10^0 - 10^2$). Questo in quanto le particelle piccole sono molto numerose ma danno un contributo trascurabile alla massa totale, mentre quelle più grandi sono poche ma il loro contributo in massa è significativo.

2.2 Sorgenti di aerosol atmosferico

L'aerosol può essere originato da processi naturali (spray marino, polveri minerali, eruzioni vulcaniche) o antropici (emissioni industriali, traffico veicolare, combustione di biomasse, lavorazioni agricole). Nella tabella 2.1 (Raes *et al.*, 2000) sono riassunte le stime della quantità di particolato immesso in atmosfera in un anno da varie sorgenti, dedotte da ricerche pubblicate.

Dalla tabella si osserva che il contributo delle sorgenti antropiche è inferiore a quello delle sorgenti naturali. Occorre tuttavia considerare che le attività umane sono spesso localizzate (ambienti urbani, zone ad alta densità industriale, etc.) e pertanto danno luogo a concentrazioni localmente elevate.

Si considerano ora le principali tipologie di aerosol atmosferico.

Aerosol crostale. È un tipo di aerosol formato da particelle grossolane generate dall'azione del vento e degli altri agenti atmosferici sul terreno o in seguito a eruzioni vulcaniche. Nel primo caso, i meccanismi legati agli agenti atmosferici sono di primaria importanza data l'estensione dell'area sulla quale agiscono, pari a circa un terzo della superficie terrestre. La composizione chimica delle particelle di aerosol di tipo crostale riflette la composizione della superficie solida dalla quale derivano. Un importante esempio dell'azione del vento sul suolo è data dalle tempeste di sabbia che si verificano in vaste aree desertiche come nel deserto del Sahara nel Nord Africa e nel deserto dei Gobi che occupa la parte nord della Cina e il sud della Mongolia. Durante questi eventi sono immesse in atmosfera grandi quantità di particelle che possono essere trasportate per centinaia di chilometri.

Estimated global emission rates of particles into the atmosphere (Tg yr ⁻¹)		
	Source strength (Tg yr ⁻¹)	Reference
<i>Sea salt</i>		
Total	5900	Tegen et al. (1997)
0–2 μm	82.1	Gong et al. (1997)
2–20 μm	2460	
<i>Soil dust</i>		
< 1 μm	250	Tegen and Fung (1995)
1–10 μm	1000	
0.2–2 μm	250	Penner, personal comm.
2–20 μm	4875	
<i>Organic carbon</i>		
Total	69	Lioussé et al. (1996)
Biomass burning	54.3	Penner, personal comm.
Fossil fuel	28.8	
Terpene oxidation	18.5	Griffin et al. (1999)
<i>Black carbon</i>		
Total	12	Lioussé et al. (1996)
Biomass burning	5.6	
Fossil fuel	6.6	
<i>Sulfate (as H₂SO₄)</i>		
Total	150	Chin and Jacob (1996)
Natural	32	Koch et al. (1999)
Anthropogenic	111	
<i>Nitrate</i>	11.3*	Adams et al. (1999)
<i>Ammonium</i>	33.6	Adams et al. (1999)

*Nitrate source strength is based on a computed burden of 0.13 Tg and an assumed lifetime of 4.2 d (same as ammonium).

Tabella 2.1: Stima dei tassi di emissione di particelle in atmosfera (da Raes *et al.* (2000)).

I vulcani immettono in atmosfera gas e particelle durante le eruzioni. Le particelle hanno tempi di residenza che dipendono dalla loro dimensione e dalla quota alla quale vengono spinte durante l'eruzione. Quelle più grandi infatti tendono a essere rimosse per sedimentazione mentre quelle più piccole possono rimanere sospese a lungo ed essere trasportate anche nella stratosfera.

Aerosol da combustione di biomasse. Periodicamente si verificano, per cause naturali o per mano dell'uomo, grandi incendi che colpiscono vaste aree ricoperte da foreste o altra vegetazione. Si parla in questo caso di combustione di biomasse. L'aerosol generato da questi incendi è dominato dall'*Accumulation Mode* e con un contributo inferiore per i modi *Coarse* e *Nucleation* (Janhäll *et al.*, 2010). Le particelle più grandi (*Coarse mode particles*) sono prevalentemente composte da aggregati carboniosi, polveri e ceneri mentre quelle nell'*Accumulation mode* consistono in materiale organico di cui il particolato carbonioso rappresenta il 10% (Reid *et al.*, 2005).

Aerosol biologico. Le piante e gli animali rilasciano in atmosfera particelle solide e liquide come per esempio pollini, spore, semi o frammenti di piante e animali stessi. Questa tipologia di particelle presenta tipicamente dimensioni tra $1\ \mu\text{m}$ e $250\ \mu\text{m}$ in diametro, si tratta pertanto di dimensioni grandi per le quali agisce con efficienza la rimozione per sedimentazione. Mentre particelle come batteri, alghe, protozoi, funghi e virus hanno dimensioni tipicamente inferiori a $1\ \mu\text{m}$.

Aerosol marino. La formazione di aerosol dagli oceani (SSA, *Sea Salt Aerosol*) avviene prevalentemente attraverso le onde marine ed è composto sia da sali marini inorganici che da materiale organico. La modalità di generazione di SSA in atmosfera è legata all'evaporazione di goccioline d'acqua, createsi o sulla cresta di un'onda o in seguito alla rottura di un film liquido quando bolle d'aria salgono da sotto la superficie marina (*spray marino*). Quest'ultima situazione è rappresentata in figura 2.4.

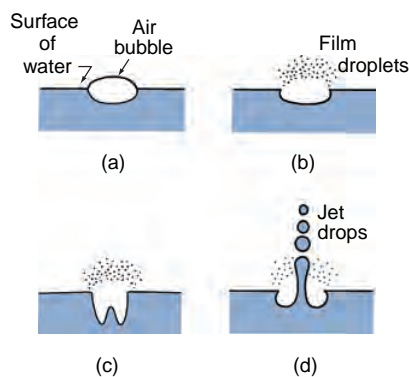


Figura 2.4: Schema che illustra la generazione dell'aerosol marino (da Wallace and Hobbs (2006)).

Per quanto riguarda la quantità di aerosol marino immesso in atmosfera, Tegen *et al.* (1997) hanno stimato che la massa totale di particelle prodotte è pari a circa $5900\ \text{Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$, come mostrato in tabella 2.1. Gli oceani rappresentano pertanto una delle principali sorgenti di aerosol atmosferico.

Aerosol antropico. L'immissione in atmosfera di particelle derivanti da attività antropiche è pari a circa il 20% in massa di quelle di origine naturale. Le principali sorgenti

antropiche di aerosol sono la combustione di carburanti, i processi industriali, le polveri generate sulle strade dagli automezzi e, come già evidenziato in precedenza, gli incendi.

2.3 Nuclei di ghiacciamento: caratteristiche e concentrazioni in atmosfera

Pruppacher and Klett (1997) hanno elencato una serie di requisiti che una particella di aerosol deve avere per attivarsi come INP. Questi riguardano:

- l'insolubilità;
- la dimensione: l'efficienza di nucleazione diminuisce al decrescere della superficie della particella INP;
- il legame chimico: l'acqua deve formare un legame chimico con la superficie della particella;
- la cristallografia: l'efficienza di nucleazione aumenta se la struttura cristallina è simile a quella del ghiaccio.

Inoltre, come evidenziato in precedenza, la capacità di agire come INP è determinata anche dai *siti attivi*, ovvero particolari strutture cristallografiche come piccole irregolarità o impurezze chimiche presenti sulla sua superficie. Tuttavia, non è possibile predire a priori la capacità nucleante di un particolare materiale a partire dalle sue proprietà chimiche o fisiche.

Si presentano ora alcuni materiali le cui proprietà nucleanti sono state studiate, ovvero la polvere minerale, il soot, il bioaerosol (batteri, spore e pollini), il solfato di ammonio, gli acidi organici e le sostanze umiche, ripercorrendo la descrizione proposta da Hoose and Möhler (2012).

Polvere minerale. Fanno parte di questa categoria la polvere desertica e alcune comuni argille minerali come la kaolinite, la montmorillonite e la illite. In generale, si osserva che le particelle più grandi tendono a nucleare ghiaccio a sovrassaturazioni minori e temperature più alte rispetto alle particelle sub-microniche. Le argille minerali risultano più efficaci rispetto alla polvere desertica nel meccanismo di nucleazione per *deposition*. In questa classe di particelle rientrano anche le polveri vulcaniche.

Soot. Il termine soot si riferisce a tutti i prodotti carboniosi derivanti da processi di combustione incompleti, di origine naturale o antropica (Gorbunov *et al.*, 2001). Le misure sperimentali effettuate per valutare la capacità di queste particelle di agire come INP hanno fornito risultati molto diversi tra loro. Nonostante questa incertezza, si conferma che le particelle di soot hanno capacità nucleante inferiore rispetto alle polveri minerali e richiedono sovrassaturazioni rispetto al ghiaccio più alte nel caso della *deposition* e temperature più basse per l'*immersion freezing*.

Aerosol biologico primario. L'interesse per le particelle di aerosol biologico deriva dal fatto che sono le uniche ad attivarsi come INP a temperature > -10 °C (Morris *et al.*, 2013). Il bioaerosol presente nelle nubi potrebbe cioè iniziare il processo di formazione della precipitazione a temperature per le quali le polveri minerali non sono efficaci (Möhler *et al.*, 2007). Tuttavia, la capacità nucleante delle particelle di bioaerosol di attivarsi a tali temperature è ristretta solo a un piccolo numero di ceppi batterici e funghi.

Solfato di ammonio. I criteri elencati precedentemente per le particelle che agiscono come INP sono troppo restrittivi. Per esempio anche particelle solubili, come il solfato di ammonio, possono agire come INP. Questo può avvenire nei cirri, a temperature molto basse, dove il solfato di ammonio può agire in modalità *deposition*.

Acidi organici e sostanze umiche. Anche per alcuni acidi organici e sostanze umiche (prodotte dalla degradazione di materiale organico, sia animale che vegetale) è stata osservata capacità nucleante in condizioni tipiche dei cirri.

In atmosfera si osserva un'ampia variabilità nella concentrazione di INP, dovuta ai cambiamenti spaziali e temporali delle sorgenti di nuclei di ghiacciamento e ai diversi metodi di misura. La figura 2.5 riporta le concentrazioni di INP misurate con aereo in nubi miste in Artico e in Amazzonia, ad umidità relativa rispetto all'acqua maggiore del 100% e temperature tra i -9 °C e -35 °C. Pertanto tutte le modalità di attivazione degli INP sono possibili (DeMott *et al.*, 2010).

Si nota come, a parità di temperatura, la concentrazione di INP possa variare di due o più ordini di grandezza.

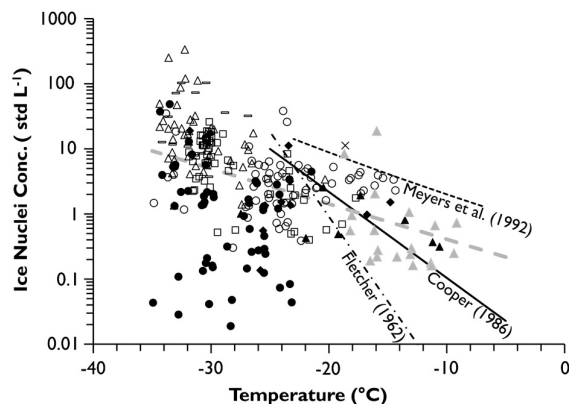


Figura 2.5: Concentrazione di nuclei di ghiacciamento in funzione della temperatura di attivazione (da DeMott *et al.* (2010)).

La correlazione tra la concentrazione degli INP e quella delle particelle di aerosol è un problema tuttora non risolto. Attualmente vengono proposte diverse parametrizzazioni, fra le quali quella di DeMott *et al.* (2010) che correla la concentrazione degli INP a quella delle particelle di aerosol con diametro $> 0.5 \mu\text{m}$. Una seconda parametrizzazione tiene conto anche del materiale di cui è composta la particella di aerosol (Phillips *et al.*, 2008). Un'altra parametrizzazione considera invece la teoria classica della nucleazione tenendo conto quindi della superficie delle particelle di aerosol (Marcolli *et al.*, 2007).

2.4 Meccanismi di rimozione dell'aerosol atmosferico

Le modalità con le quali le particelle di aerosol sospese in atmosfera vengono rimosse possono essere divise in due categorie: rimozione a secco (*dry deposition*) e rimozione a umido (*wet deposition*). La rimozione a umido include processi che prevedono la presenza di nubi o di precipitazioni. Entrambi i meccanismi dipendono dalle dimensioni della particella e il tasso di rimozione varia di diversi ordini di grandezza. Inoltre, la rimozione a umido si suddivide ulteriormente in *in-cloud* e *below-cloud*, intendendo quindi processi che avvengono all'interno della nube nel primo caso e tra la nube e il suolo nel secondo.

Nel seguito vengono presentati i principali meccanismi di rimozione dell'aerosol, in accordo con la descrizione di Prodi and Battaglia (2004).

Sedimentazione. La sedimentazione è dovuta all'azione della forza di gravità sulle particelle di aerosol sospese. Queste possono rimanere in atmosfera, quindi, solo se sostenute da correnti ascensionali in grado di vincere l'attrazione gravitazionale. La sedimentazione risulta un processo molto efficace per la rimozione delle particelle nel *Coarse mode*.

Cattura aerodinamica. Si ha cattura aerodinamica quando una particella sospesa in un fluido (ad esempio aria), a causa dell'inerzia, abbandona la sua linea di flusso e tocca la superficie di un ostacolo (una foglia, un ramo, un'idrometeora, un velivolo). La cattura aerodinamica dipende principalmente dalle caratteristiche del moto del fluido, dal diametro delle particelle e dalla geometria dell'ostacolo (forma e dimensione).

Forze foretiche. Si tratta di forze dovute all'effetto di gradienti di temperatura o di concentrazione. In particolare, in presenza di un gradiente di temperatura, le particelle di aerosol si muovono verso le regioni a temperatura inferiore (*termoforesi*). In condizioni di gas isoterma e non omogeneo l'aerosol si muove a causa dei gradienti di concentrazione presenti nel gas (*diffusioforesi*).

Le forze foretiche intervengono all'interno delle nubi quando si ha crescita o evaporazione di goccioline liquide oppure di cristalli o durante la caduta di idrometeore. Se si considera ad esempio il caso di una nube mista, la crescita dei cristallini per apporto di vapore da goccioline sopraffuse determina un gradiente di temperatura all'interfaccia cristallo-aria, in quanto il cambiamento di fase del vapore libera calore latente che porta ad un aumento di temperatura superficiale del cristallo. Si è quindi in presenza una forza termoforetica che tende ad allontanare particelle di aerosol dal cristallo, mentre la forza diffusioforetica agisce in verso opposto (Santachiara *et al.*, 2012).

Forze elettrostatiche. La cattura di particelle di aerosol da parte delle idrometeore o di altri ostacoli è influenzata anche dalle forze elettrostatiche, determinate sia dalle cariche elettrostatiche presenti sull'ostacolo che dall'eventuale presenza di un campo elettrostatico esterno.

Cattura browniana. Si tratta in questo caso di un meccanismo legato al moto browniano, moto cioè irregolare delle particelle immerse in gas che sono soggette al bombar-

damento termico da parte delle molecole del gas stesso. Una caratteristica importante del moto browniano è che si tratta di un processo di Markov (ovvero un processo stocastico nel quale la particella non ha memoria e per la quale spostamenti successivi sono scorrelati). Le particelle di aerosol, se sufficientemente piccole da risentire dell'agitazione termica delle molecole dell'aria, possono quindi essere catturate durante questo loro moto casuale da idrometeorie o altri ostacoli.

Coagulazione. La diffusione browniana è particolarmente efficace nel caso di particelle mutuamente diffondenti che hanno dunque una probabilità finita di collidere e di unirsi. Si tratta di un importante processo di rimozione perché modifica la distribuzione dimensionale della popolazione di particelle. Di fatto, la coagulazione determina un aumento della dimensione media delle particelle e questo accresce l'efficienza di molti dei meccanismi di cattura. Inoltre, trattandosi di un processo dipendente dal tempo, può avere effetti importanti sulla popolazione di particelle durante il periodo di trasporto prima che si verifichi la rimozione.

Rimozione per nucleazione. Le particelle che agiscono come nuclei di condensazione o di ghiacciamento possono essere rimosse dalla precipitazione. Il primo passo di questo processo è la nucleazione eterogenea che può svilupparsi in svariate condizioni di sovrassaturazione, a seconda della composizione chimica delle particelle. Inoltre, questo tipo di processi influenza la rimozione di particelle atmosferiche anche nel caso di nubi non precipitanti. Infatti, quando le gocce in nube evaporano lasciano una particella aggregata costituita dal nucleo iniziale e dalle altre particelle raccolte dalla goccia durante la sua vita. In tal modo si ha una particella di dimensioni maggiori rispetto a quella iniziale, che può essere rimossa per sedimentazione.

Sovrapposizione di effetti. La figura 2.6 presenta l'efficienza di rimozione risultante dalla sovrapposizione degli effetti descritti precedentemente. Ciascuno dei meccanismi prevale in un determinato intervallo dimensionale. Per esempio, il processo di diffusione browniana ha un ruolo prevalente per particelle di raggio $< 0.1 \mu m$, mentre la cattura aerodinamica prevale per dimensioni maggiori di $1.0 \mu m$.

Nel range $0.1 \mu m < r < 1.0 \mu m$ si osserva un minimo nell'efficienza di rimozione noto come *Greenfield gap*, dal nome di colui che per primo studiò l'effetto dei vari meccanismi

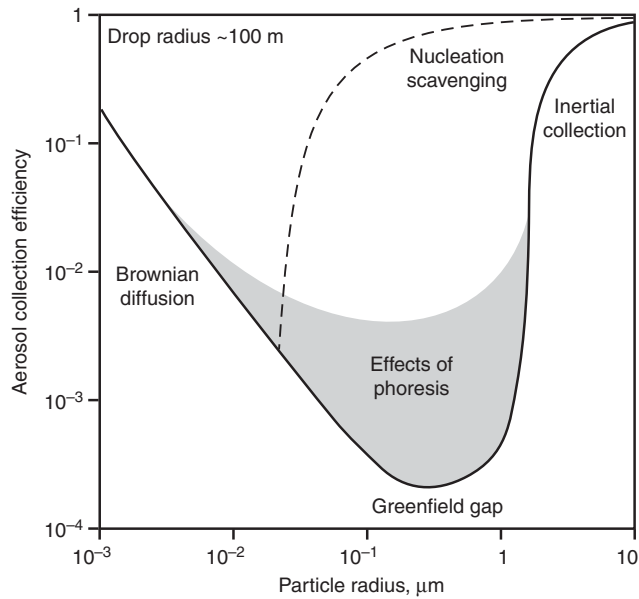


Figura 2.6: Efficienza dei vari meccanismi di rimozione dell'aerosol atmosferico (da Lamb and Verlinde (2011)).

di rimozione combinati (Greenfield, 1957). All'interno di tale intervallo dimensionale svolgono un ruolo importante le forze foretiche, come evidenziato da Santachiara *et al.* (2012).

Il risultato dei meccanismi di emissione e rimozione di aerosol in atmosfera spiega qualitativamente la presenza del modo di accumulazione nelle distribuzioni dell'aerosol atmosferico di Whitby (1978) e Junge (1963).

Capitolo 3

Apparecchiature e metodi per la determinazione dei nuclei di ghiacciamento

Le particelle che agiscono da catalizzatore per la formazione del ghiaccio all'interno della nube sono chiamate, come visto in precedenza, nuclei di ghiacciamento. Negli anni sono stati sviluppati e migliorati diversi apparati sperimentali e metodi per ricavare la capacità di queste particelle di agire come INP.

Di seguito si presentano i principali apparati strumentali che hanno segnato l'evoluzione di questo tipo di misure.

3.1 Apparati di misura non in tempo reale (*off-line*)

In questa tipologia di misure viene raccolto un campione di aerosol atmosferico (su un filtro, su un apposito substrato o in un liquido per impatto). Successivamente in laboratorio vengono svolte le analisi per determinare la frazione nucleante dell'aerosol campionato.

Un primo strumento di misura di INP di tipo *off-line* è la *camera statica* presentata per la prima volta da Bigg *et al.* (1961). Un filtro, sul quale è stato precedentemente campionato dell'aerosol, viene inserito all'interno di una camera raffreddata e mantenuto ad una temperatura costante. La camera si trova ad una temperatura superiore rispetto

al filtro, realizzando così condizioni di sovrassaturazione rispetto al ghiaccio ed eventualmente anche rispetto all'acqua. La crescita dei cristalli di ghiaccio viene osservata visivamente o con apparati ottici.

L'utilizzo della *camera statica* è stato ripreso e perfezionato negli anni successivi (Stevenson, 1968; Gagin and Aroyo, 1969) ma presenta alcuni fattori critici molto importanti, quali la dipendenza della concentrazione dei nuclei attivati dall'altezza della camera e dal volume di aria campionata sul filtro. Il primo effetto si spiega con il fatto che l'altezza della camera influisce sulla pressione di vapore effettiva a contatto con il filtro. Aumentando l'altezza della camera diminuisce, a parità di altre condizioni, la pressione di vapore sulla superficie del filtro e quindi il rapporto di sovrassaturazione. Il secondo dipende dal fatto che esiste una competizione tra i nuclei durante la crescita con conseguente diminuzione della pressione di vapore effettiva sul filtro (*vapor depletion*), specialmente in presenza di elevate concentrazioni di particelle.

Successivamente si è passati all'utilizzo di camere raffreddate di tipo dinamico nelle quali si ha un apporto continuo di vapor acqueo. Inizialmente la *camera dinamica* venne proposta da Langer and Rodgers (1975). Anche in questo caso la tecnica consiste prima di tutto nel campionare l'aerosol su filtro e inserirlo successivamente in una camera. In questo caso un flusso d'aria con tasso di umidità e temperatura controllate scorre sopra il filtro, che si trova a una temperatura inferiore. L'utilizzo di questo tipo di camera dinamica ha il vantaggio di favorire il mantenimento delle condizioni di sovrassaturazione costanti nel tempo riducendo così fenomeni di competizione presenti invece nel caso della camera statica. Un simile apparato è stato sviluppato da Santachiara *et al.* (2010) presso il laboratorio del gruppo di Nubi e Precipitazioni dell'ISAC-CNR di Bologna. La descrizione dettagliata di questo apparato, utilizzato per il lavoro sperimentale di tesi, verrà riportata nel capitolo successivo.

Recentemente è stata sviluppata una nuova camera, la *FRIDGE (FRankfurt Ice Deposition freezinG Experiment) Chamber*. Si tratta anche in questo caso di una camera statica ma per molti aspetti innovativa rispetto ai modelli precedenti. Proposta da Bundke *et al.* (2008), all'interno della camera FRIDGE si creano condizioni di pressione inferiore rispetto a quella atmosferica. Un serbatoio esterno di vapor acqueo viene collegato alla camera in modo da realizzare all'interno di quest'ultima una pressione di vapore nota. Nella camera viene posizionato un piattello sul quale è stato raccolto

l'aerosol atmosferico, mediante cattura elettrostatica. Il grado di sovrassaturazione è ricavato dalla misura della pressione parziale del vapore nella camera e dalla temperatura del filtro. L'osservazione dei cristalli di ghiaccio che si sono formati è ottenuta con una camera CCD (*Charge Coupled Device*) e il conteggio avviene automaticamente con apposito software. Proprio il conteggio automatico dei cristalli di ghiaccio rappresenta un punto critico di questo tipo di tecnica. Recentemente infatti Schrod *et al.* (2016) riportano delle criticità relativamente a tale conteggio al punto da dover rivedere alcuni risultati precedentemente ottenuti e pubblicati.

Misure di *immersion freezing*. Un'altra tipologia di misure di nuclei di ghiacciamento è rappresentata dalle tecniche legate all'*immersion freezing*, utilizzate per studiare la nucleazione sia omogenea che eterogenea. Tipicamente un campione di neve fusa, pioggia o acqua in nube, oppure di acqua con aerosol catturato con metodo impinger o trasferito da un filtro che ha campionato aria, viene suddiviso in numerose goccioline poste su un array, come mostrato in figura 3.1.

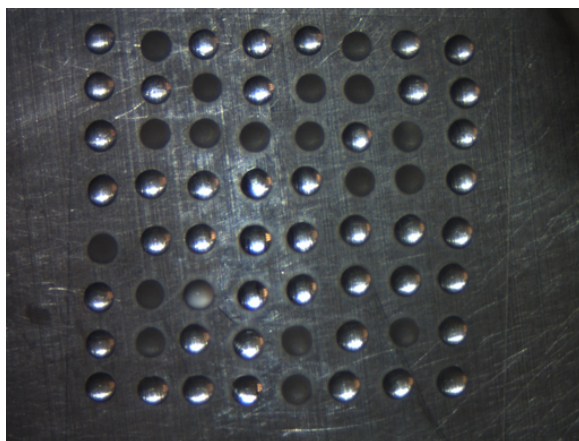


Figura 3.1: Array di goccioline per misure di *immersion freezing*.

Il sistema viene quindi inserito in una camera raffreddata, dove la temperatura diminuisce nel tempo. La temperatura alla quale avviene il ghiacciamento di ogni singola gocciolina è registrata osservando direttamente il campione. Nel caso di campioni di neve, pioggia o acqua in nube, il numero cumulativo K_θ di INP attivi ad una temperatura θ può essere calcolato con la seguente relazione (Vali, 1971):

$$K_\theta = \frac{[\ln N_T - \ln N_\theta]}{V} \quad (3.1)$$

dove N_T è il numero totale di goccioline, N_θ il numero di quelle non ghiacciate e V il volume di una gocciolina.

I principali punti critici di questa tecnica sono dovuti all'evaporazione di acqua durante la fase di raffreddamento, alla contaminazione con particelle disperse in aria ambiente e ad effetti legati al ghiacciamento delle goccioline vicine (Stopelli *et al.*, 2014). Inoltre, questa tecnica non permette di ricavare che tipo di INP abbia favorito il ghiacciamento dal momento che una singola gocciolina può inglobare diversi INP.

La diminuzione costante della temperatura col tempo simula il raffreddamento che si ha in nube durante l'ascesa dell'aria.

3.2 Apparat di misura in tempo reale (*on-line*)

Il primo strumento per la misura in tempo reale degli INP, sviluppato da Langer *et al.* (1967), è il *National Center for Atmospheric Research (NCAR) ice nucleus counter* (fig. 3.2), un dispositivo che opera in modo continuo e la cui gestione risulta piuttosto complessa. Schematicamente, il dispositivo è costituito da:

- una *sezione di umidificazione*, in cui l'aria da esaminare viene introdotta e umidificata (circa 80% di umidità relativa);
- un *generatore di nuclei di condensazione (CCN)* con concentrazione variabile.

L'aria umidificata e quella contenete i CCN vengono fatte entrare nella parte superiore non raffreddata della camera, dove si mischiano con aria fredda proveniente dalla parte inferiore della camera. La camera è raffreddata con il freon ed è dotata di un rivestimento attraverso il quale viene fatto scorrere un anticongelante (glicole) per evitare la formazione del ghiaccio lungo le pareti. In questo modo l'aria si raffredda gradualmente e i nuclei vengono attivati formando cristalli che raggiungono dimensioni tali da essere rilevati da un sensore acustico all'uscita della camera.

Successivamente Rogers (1988) ha sviluppato un sistema di misura degli INP con una camera a diffusione a gradiente termico (CFDC, *Continuous Flow Diffusion Chamber*). Essa è composta dai seguenti elementi:

- una *camera* in cui l'aerosol si trova in un ambiente con temperatura T e sovrasaturazione rispetto al ghiaccio S_i definite;

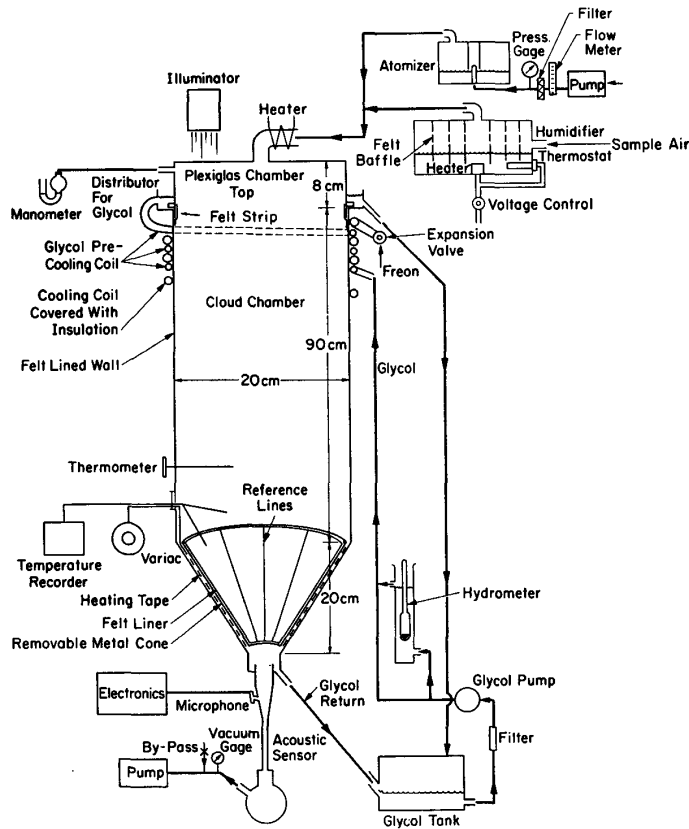


Figura 3.2: Schema di un contatore NCAR (da Langer (1973b)).

- una *sezione di evaporazione*;
- un *rilevatore di cristalli*.

In figura 3.3 è riportato uno schema della camera CFDC di Rogers. Aria filtrata fluisce in direzione verticale verso il basso nello spazio tra due superfici cilindriche ricoperte di ghiaccio a diversa temperatura. L'aerosol, di cui si vuole valutare le proprietà nucleanti, viene introdotto nella camera in modo da disporsi nel sottile strato centrale compreso tra i due strati cilindrici di aria filtrata, fredda e secca. Si formano goccioline e cristalli di ghiaccio per una lunghezza pari a due terzi della lunghezza totale della colonna cilindrica. L'ultimo tratto della colonna, non presentando ghiaccio sulla superficie, favorisce l'evaporazione delle goccioline.

Il contatore ottico posto all'uscita della colonna rileva così solamente i cristalli di ghiaccio con diametro maggiore di $3\ \mu\text{m}$. Per evitare il conteggio di eventuali particelle

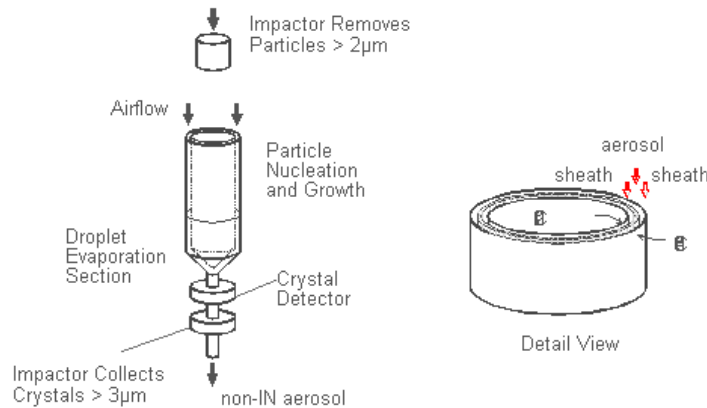


Figura 3.3: Schema semplificato della camera CFDC e dei componenti (da Rogers *et al.* (1997)).

presenti nell'aria e con $d > 3 \mu m$, all'ingresso dello strumento viene posto un impattore inerziale in modo da rimuovere particelle con $d > 2 \mu m$.

La figura 3.4 mostra il principio fisico sul quale si basa questa classe di strumenti. La parte superiore della figura mostra i profili di temperatura, pressione di vapore e sovrassaturazione che si sviluppano tra le due pareti ricoperte di ghiaccio, una posta a $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ e l'altra a $-16 \text{ }^\circ\text{C}$. Si osserva come i profili di temperatura e di pressione di vapore siano lineari. La pressione di vapore di saturazione dell'acqua e del ghiaccio è invece una funzione esponenziale e di conseguenza si ottengono condizioni di sovrassaturazione rispetto al ghiaccio in tutto lo spazio tra le due pareti. Condizioni di sovrassaturazione rispetto all'acqua possono essere raggiunte nel caso in cui ci sia sufficiente differenza di temperatura tra le due pareti, come nel caso mostrato in figura. Nella parte inferiore della figura sono invece mostrati i profili di velocità del flusso in tre casi distinti: nessuna differenza di temperatura tra le due pareti nel primo, differenza di temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e portata del flusso di $6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $12 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ rispettivamente nel secondo e terzo caso. Si osserva come l'introduzione di una differenza di temperatura tra le due pareti comporta che il flusso assuma un profilo di velocità schiacciato verso la parete fredda e non più quindi simmetrico come nel primo caso in figura. Di questo occorre tenere conto nella progettazione del sistema di immissione dell'aerosol nella camera.

L'apparato CFDC consente di effettuare misure su campioni di aria direttamente in campo. Le caratteristiche di questo strumento permettono di controllare accuratamente i valori di temperatura e di sovrassaturazione rispetto all'acqua S_w , consentendo pertanto

152

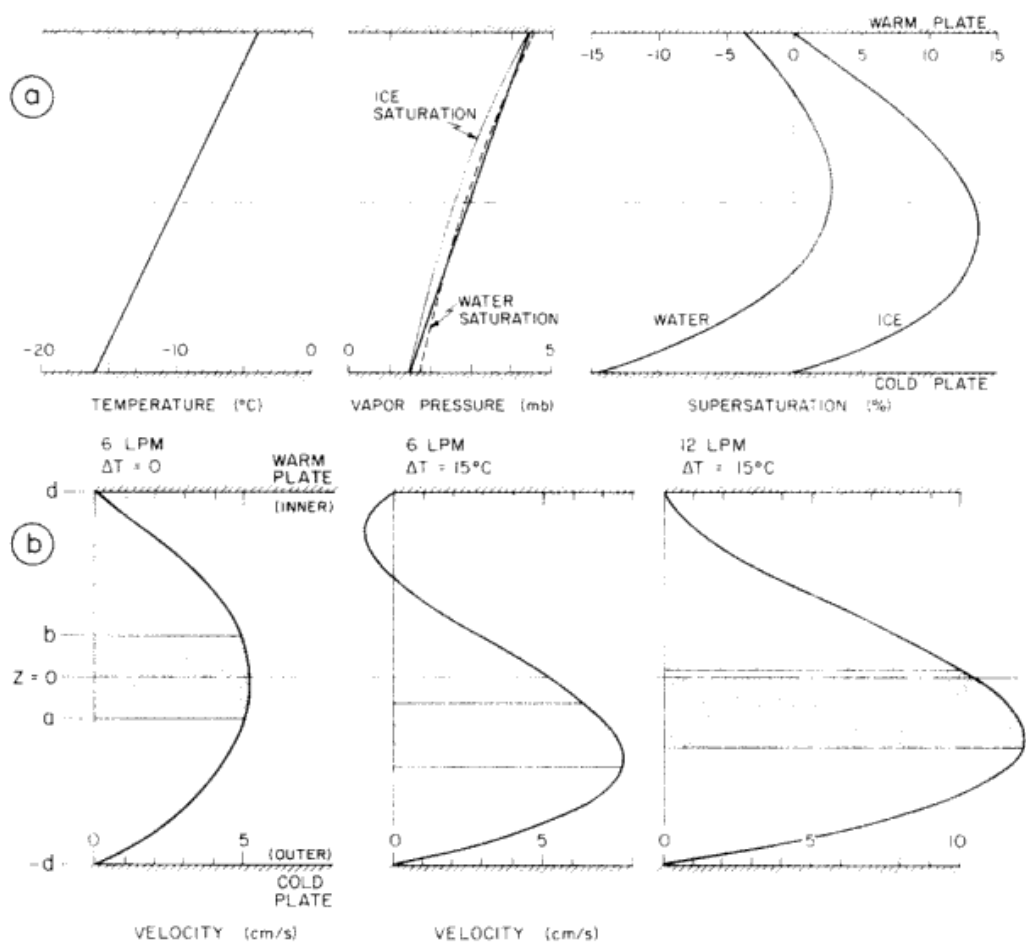


Figura 3.4: Principio di funzionamento della CFDC; (a) profili di temperatura, pressione di vapore e sovrassaturazione; (b) profili di velocità del flusso in tre casi diversi (da Rogers (1988)).

misure sia in condizioni di $S_w < 0$ (*deposition*) che con $S_w > 0$ (*deposition e condensation freezing*).

Un limite che caratterizza questa tecnica è dato dal fatto che rimangono non realizzabili osservazioni di *contact freezing* e *immersion freezing* poiché l'aerosol transita all'interno della camera in un tempo troppo breve (circa 10 s). Inoltre, come si è osservato in precedenza, è impossibile avere informazioni sulle proprietà nucleanti di eventuali particelle con $d > 2 \mu\text{m}$ essendo state queste ultime rimosse all'ingresso dall'impattore.

In seguito sono state apportate alcune modifiche allo schema iniziale della CFDC.

Ne è un esempio la *Zurich Ice Nucleation Chamber - ZINC* (Stetzer *et al.* (2008)). Il principio di funzionamento è analogo a quello della camera di Rogers (1988). La differenza principale riguarda la sostituzione della camera cilindrica con due superfici piane parallele. Questa scelta porta ad alcuni vantaggi: agevola il sistema di raffreddamento e consente di utilizzare, nella costruzione della camera, l'alluminio al posto del rame. Questo semplifica la copertura con ghiaccio delle superfici. Un'altra modifica costruttiva è stata apportata da Kanji and Abbatt (2009). Il principale cambiamento consiste nel fatto che la camera, costituita da superfici piane parallele, è disposta orizzontalmente al fine di eliminare eventuali moti convettivi.

Nel 2008 è stato sviluppato da Bundke *et al.* (2008) uno strumento che prende il nome di FINCH (*Fast Ice Nuclei Counter*) il cui schema è riportato in figura 3.5.

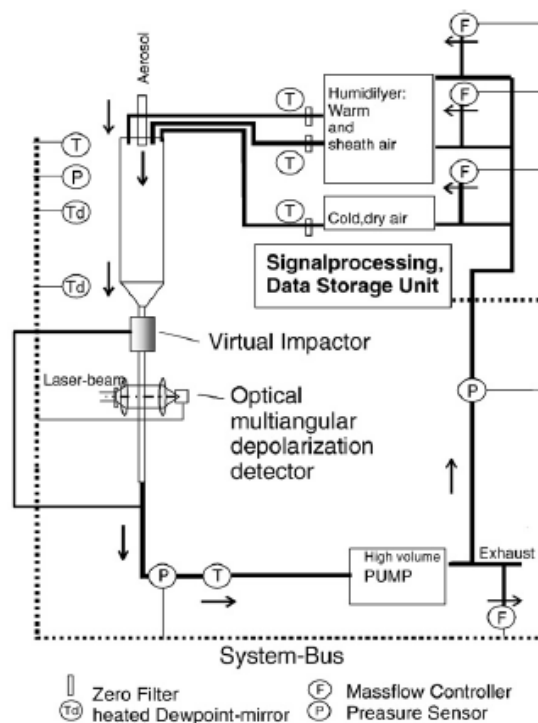


Figura 3.5: Schema del contatore FINCH (da Bundke *et al.* (2008)).

In questo strumento le particelle con $d > 2 \mu\text{m}$ sono rimosse con un impattore e la sovrassaturazione rispetto all'acqua o al ghiaccio è prodotta miscelando aria calda umidificata e priva di particelle con aria secca e fredda. Gli INP e i CCN vengono attivati e crescono lungo il passaggio attraverso la camera. Il sistema ottico adottato è

in grado di distinguere le goccioline sopraffuse dai cristalli di ghiaccio e permette quindi di ottenere le concentrazioni di CCN e INP. I vantaggi di questo apparato rispetto alla CFDC, sono i seguenti:

- la temperatura e la sovrassaturazione possono essere variate cambiando la portata, in tempi cioè molto più brevi rispetto alla CFDC in cui è necessario cambiare le temperature delle pareti;
- la temperatura e la sovrassaturazione possono essere monitorate direttamente;
- non ci sono gradienti di temperatura T e di sovrassaturazione perpendicolari alla direzione del moto che per termoforesi portano le particelle di aerosol verso la parete più fredda e quindi in una zona dove il rapporto di saturazione non è quello voluto. Ciò consente di operare con portate più elevate.

3.3 Armonizzazione delle varie tecniche di misura

Esaminando i dati riportati in letteratura si può osservare che vi è talvolta discordanza fra i risultati ottenuti con strumentazione diversa. Come esempio, la figura 3.6 mostra la frazione di particelle che si sono attivate come INP (AF, *activated fraction*) sul totale delle particelle, in funzione del grado di sovrassaturazione rispetto all'acqua, per due camere CFDC diverse (MINC e CSU-CFDC). Si nota come i risultati presentino un'ampia variabilità (fino quasi un fattore 100) a parità di sovrassaturazione (Jones *et al.*, 2011).

Le misure di INP presentano quindi una notevole complessità sperimentale. Ecco come Vali (1976) riassume tale problematica:

Historically, the measurement of ice nucleating activity has been found to be stubbornly difficult. Ice nucleation is sensitive to a large number of complex variables, so that the requirement that measurements reflect the reaction of the nuclei to the state of those variables in natural clouds is indeed a demanding one.

Per cercare di ridurre le variabilità ed armonizzare fra loro le diverse metodiche di misura, nel corso degli anni si sono effettuati dei workshop internazionali di interconfronto. In queste occasioni i diversi laboratori partecipanti svolgono misure di INP in parallelo su aerosol le cui caratteristiche nucleanti sono note.

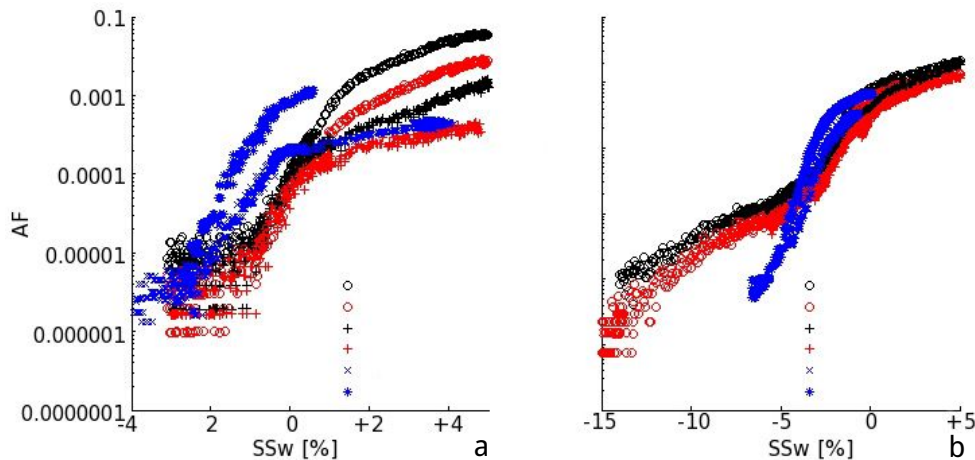


Figura 3.6: *Activated fraction* in funzione del grado di sovrassaturazione SSw rispetto all'acqua; in a) le prove sono state effettuate a $T = -25$ °C; in b) a $T = -31$ °C (da Jones *et al.* (2011)).

Il primo workshop si è tenuto a Lannemezan (Francia) nel 1967 seguito, nell'anno successivo, da un secondo workshop (*The Second International Workshop on Condensation and Ice Nuclei*) presso la *Colorado State University*. Una prima revisione dei dati ottenuti mostrò notevoli discrepanze tra i vari strumenti utilizzati (Bigg, 1971). Successivamente, in un lavoro di Langer (1973a), si analizzò in dettaglio i dati forniti dai dieci strumenti utilizzati identificando la causa di tali discrepanze, dovuta alle incertezze sul rapporto di sovrassaturazione durante le prove. In sintesi, furono identificati importanti fattori relativi all'attivazione degli INP, alla competizione di vapore nelle tecniche che utilizzavano il filtro, all'aumento della capacità nucleante con le dimensioni della particella, e riconosciuta inoltre la necessità di identificare i diversi meccanismi di nucleazione eterogenea.

Durante il *Third International Workshop on Ice Nucleus Measurements*, tenutosi a Laramie (Wyoming) nel 1975, fu identificato chiaramente il problema della *vapor depletion* nelle camere statiche.

In seguito sono state introdotte camere con un flusso di aria con tasso di umidità controllata sopra al filtro (Langer and Rodgers (1975), Shih and Ohtake (1985), Saunders and Al-Juboory (1988)). Come già visto, un importante progresso nelle misure degli INP è stato lo sviluppo della camera a diffusione continua (CFDC) emerso dal workshop citato, e dalla necessità di strumenti portatili in grado di effettuare misure durante il

volo di un aereo. L'introduzione di questi apparati ha messo in luce una sottostima nelle concentrazioni di INP ricavate con la camera statica.

Tuttavia, Hussain and Saunders (1984) hanno effettuato un importante confronto tra misure realizzate con una camera CFDC e una camera dinamica *processing-filter*, mostrando che i risultati sono comparabili.

Il *Fourth International Workshop on Comparing Ice Nucleation Measuring Systems* (ICIS-2007) si è tenuto a Karlsruhe in Germania presso l'*Institute for Meteorology and Climate Research* nel 2007. Durante ICIS-2007 sono stati presentati i seguenti strumenti: camere a diffusione continua (CFDC), camera a espansione (AIDA, *Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere*), una camera FINCH, una FRIDGE-chamber e una bilancia elettrodinamica. La maggior parte degli strumenti era rappresentata da camere a diffusione continua, non presenti nel precedente workshop. La figura 3.7 riporta gli strumenti utilizzati per la misura di INP durante questo workshop.

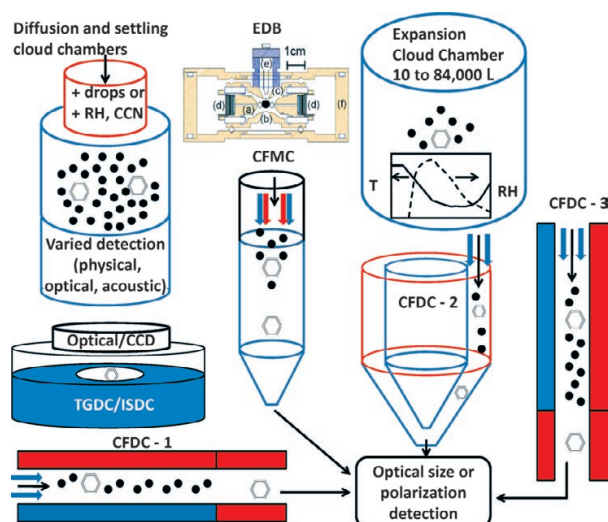


Figura 3.7: Principali strumenti di misura di INP (da DeMott *et al.* (2011)); gocce liquide (punti neri) e cristalli di ghiaccio (esagoni), flusso di aerosol (frecce nere), superfici calde (rosso) e fredde (blu) e medesimi colori per le frecce indicanti il flusso di aria.

I risultati emersi da ICIS-2007 sono riportati in numerosi articoli: Möhler *et al.* (2008), Targino *et al.* (2008), DeMott *et al.* (2008), DeMott *et al.* (2011), Jones *et al.* (2011), Kanji *et al.* (2011). Uno dei tipi di aerosol utilizzati in questo workshop per il confronto tra gli strumenti di misura è stato l'*Arizona Test Dust* (ATD). Relativamente

a questo aerosol i risultati hanno mostrato un generale accordo su un ampio intervallo di temperatura e umidità relativa.

L'ultimo workshop in ordine temporale, *Fifth Ice Nucleation Workshop* (FIN-02), si è tenuto presso il *Karlsruhe Institute of Technology* nel 2015. Durante questo workshop sono state utilizzate cinque diverse tipologie di aerosol per il confronto tra gli strumenti, rappresentative sia di INP con proprietà nucleanti note che di potenziali INP. Le misure di concentrazione di INP sono state effettuate con circa ventisei apparati strumentali fra CFDC, camere dinamiche e metodi di *immersion freezing*. Per quel che riguarda i metodi che campionano aerosol su filtro, due gruppi hanno partecipato al workshop: l'*Institute for Atmospheric and Environmental Sciences* (University Frankfurt am Main) e l'ISAC (CNR, Bologna).

Capitolo 4

Parte sperimentale: materiali e metodi

In questo capitolo viene descritto il tipo di aerosol generato, l'apparato sperimentale e gli strumenti utilizzati. Viene inoltre descritta la procedura seguita nel corso dei vari esperimenti effettuati per le misure delle proprietà nucleanti della cellulosa.

4.1 La cellulosa

Le misure effettuate in laboratorio hanno riguardato le proprietà nucleanti della cellulosa. In particolare sono stati utilizzati due diversi tipi di cellulosa: microcristallina (*Cellulose microcrystalline powder*, MCC 435236 Aldrich) e fibrosa (*Cellulose fibers*, FC C6288 Sigma), estratte da legno naturale, come modello delle particelle di cellulosa in atmosfera.

A livello chimico la cellulosa è un polisaccaride, costituita da una catena lineare composta da un elevato numero di molecole di glucosio (da circa 300 fino a 3000 unità) unite tra loro da un legame $\beta(1 \rightarrow 4)$ glicosidico. La formula di struttura è riportata in figura 4.1.

Un'interessante proprietà della MCC è rappresentata dalla sua alta densità molecolare (il grado di polimerizzazione, ovvero il numero di unità di glucosio $(C_6H_{10}O_5)_n$ nella catena, si trova nel range 200 - 300) ostacolando la penetrazione di enzimi e di acqua e aumentando la sua resistenza alla degradazione causata dall'idrolisi.

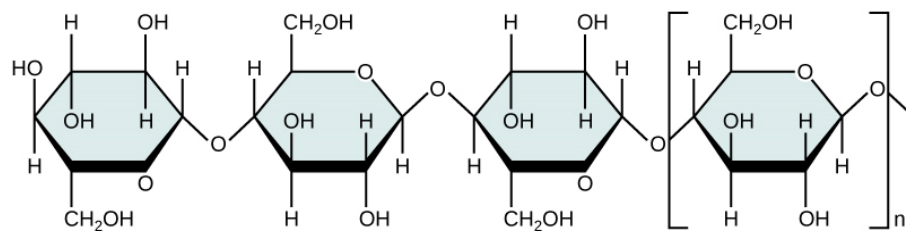


Figura 4.1: Formula di struttura della cellulosa.

4.2 Apparecchiature sperimentali utilizzate

Si descrivono prima di tutto gli strumenti che compongono l'apparato sperimentale di laboratorio, utilizzati per

- la generazione dell'aerosol di cellulosa;
- la caratterizzazione della distribuzione dimensionale delle particelle;
- il campionamento dell'aerosol e la crescita dei cristalli di ghiaccio.

Apparati sperimentali per la generazione dell'aerosol di cellulosa. In questo paragrafo vengono presentati gli apparati utilizzati per la generazione della cellulosa, effettuata con due diverse modalità: *generazione a secco* e *generazione mediante nebulizzazione*.

Per realizzare la *generazione a secco* è stato messo a punto un sistema sperimentale che è una replica di quello proposto da Tobo *et al.* (2014) e di cui si riporta lo schema in figura 4.2. La cellulosa viene posta all'interno di un contenitore che viene immerso per circa un terzo della sua altezza all'interno di un bagno ad ultrasuoni (sonicatore Sonica Ultrasonic Cleaner 1200M). Il sonicatore genera onde sonore e quindi vibrazioni meccaniche che vengono trasferite all'acqua contenuta in una vaschetta all'interno della quale viene posto il contenitore con la cellulosa. In questo modo viene favorita la sospensione delle particelle all'interno del contenitore. Aria filtrata viene poi fatta entrare nel contenitore per mezzo di un tubo, inclinato in modo da indirizzare il flusso verso la cellulosa sul fondo e favorire così ulteriormente la sospensione delle particelle. Successivamente l'aria, con l'aerosol appena generato, esce attraverso il tubo posto sulla sommità del contenitore e attraversa un ciclone inerziale avente lo scopo di impedire che particelle di

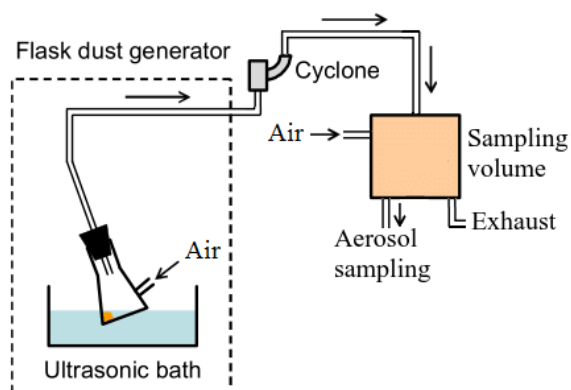


Figura 4.2: Schema del sistema di generazione a secco (adattato da Tobo *et al.* (2014)).

cellulosa di grandi dimensioni raggiungano il volume di campionamento. La portata del flusso d'aria è di $120 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$.

La generazione mediante nebulizzazione è stata effettuata utilizzando il nebulizzatore Palas GmbH AGK2000, il cui principio di funzionamento è mostrato in figura 4.3.

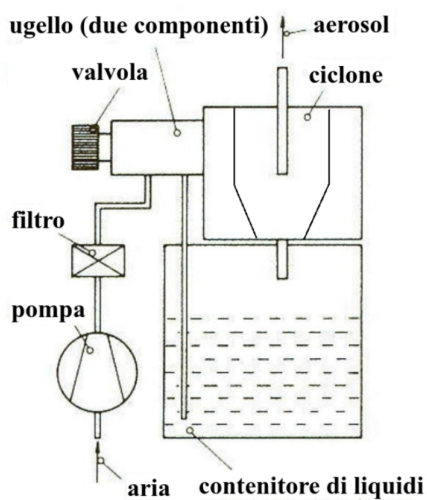


Figura 4.3: Schema del nebulizzatore per la generazione di aerosol.

Aria filtrata entra nel nebulizzatore ad una pressione regolabile mediante un'apposita valvola. Successivamente l'aria compressa si suddivide in due distinti percorsi. Il primo porta al tubo che aspira la sospensione, sfruttando l'effetto Venturi, e la nebulizza. Le

goccioline attraversano poi un ciclone inerziale che rimuove quelle di diametro maggiore.

Il secondo percorso porta aria compressa filtrata a valle del ciclone favorendo la diluizione delle goccioline generate e la loro evaporazione in modo da lasciare, all'uscita del generatore, il solo residuo secco o goccioline di piccolo diametro.

Il contatore ottico di particelle. Al fine di caratterizzare la distribuzione dimensionale delle particelle di cellulosa generate sia con nebulizzazione che a secco, è stato utilizzato un contatore ottico di particelle (*Optical Particle Counter*, OPC) prodotto dall'azienda Grimm Aerosol Technik GmbH ed utilizzato per applicazioni di monitoraggio della qualità dell'aria (Grimm and Eatough, 2009). Il modello impiegato è l'*Aerosol spectrometer 11A*. Si descrive ora il principio di funzionamento facendo riferimento alla figura 4.4.

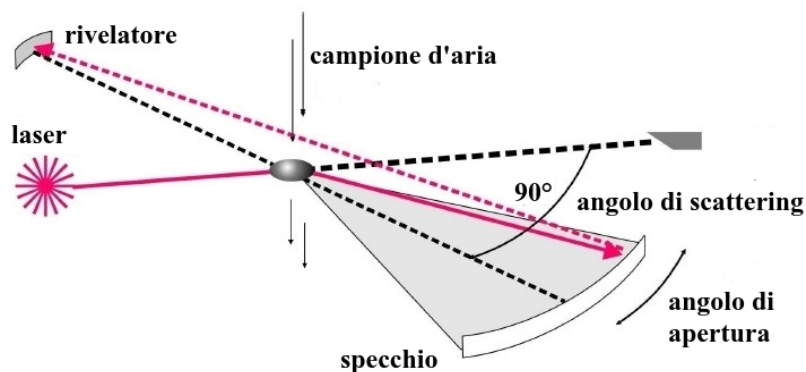
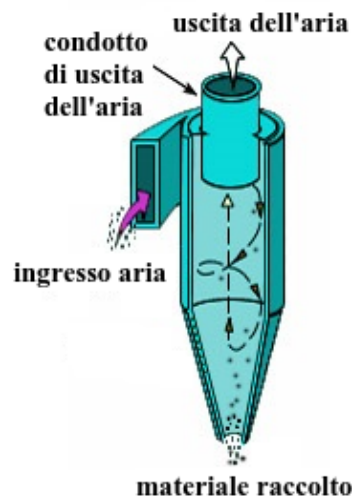


Figura 4.4: Principio di funzionamento dell'OPC.

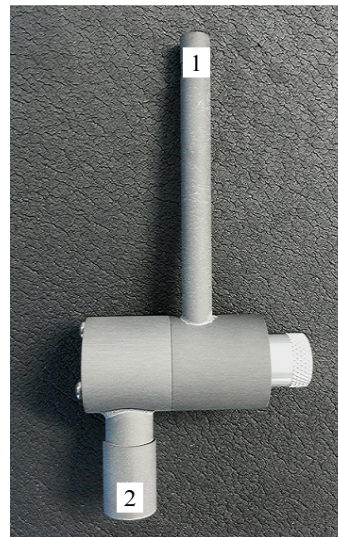
L'aria entra all'interno del contatore grazie ad una pompa che garantisce una portata del flusso pari a $(1.20 \pm 0.06) \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Il campione di aria passa quindi attraverso una *cella di misura* illuminata da una sorgente laser ($\lambda_1 = 780 \text{ nm}$). La luce diffusa, a causa della presenza di una particella all'interno del volume d'aria, viene raccolta da due specchi e quindi riflessa verso il rivelatore (diodo). L'angolo tra la direzione della luce laser e gli specchi è tale da ottimizzare la quantità di luce che raggiunge il rivelatore e il rapporto segnale-rumore, riducendo le ondulazioni di Mie causate dallo scattering fra particella e sorgente monocromatica. Il segnale, generato dal rivelatore a seguito di un impulso luminoso dovuto al passaggio di una singola particella di aerosol, viene amplificato e quindi classificato all'interno di canali dimensionali in quanto la sua

ampiezza è proporzionale al diametro ottico della particella. L'intervallo dimensionale che questo strumento è in grado di coprire va da $0.25 \mu m$ a $32 \mu m$, suddiviso in 31 canali dimensionali. Va precisato che la classificazione dimensionale della particella fa riferimento al suo diametro ottico. Lo strumento è infatti tarato utilizzando particelle PSL (*Polystyrene Latex*) che sono sfere di diametro e indice di rifrazione noti.

Il ciclone inerziale. Al fine di campionare le particelle di cellulosa separandole in due frazioni dimensionali, si è utilizzato un ciclone inerziale. Quest'ultimo è un dispositivo con il quale è possibile rimuovere le particelle sospese con diametro aerodinamico maggiore di un certo valore noto. Con riferimento alla figura 4.5(a), l'aria, aspirata da una pompa, entra nel ciclone dalla bocca di ingresso ed è forzata ad assumere un moto rotatorio che si somma a quello rettilineo posseduto all'ingresso. La forza centrifuga spinge quindi le particelle verso la superficie laterale interna del ciclone e, se è abbastanza intensa, ne causa l'impatto. Di conseguenza alcune particelle vengono bloccate mentre altre riescono ad uscire e proseguono seguendo il flusso che esce dal ciclone.



(a) Principio di funzionamento del ciclone inerziale.



(b) Il ciclone SCC 0.732 impiegato nelle prove sperimentali; (1)-(2): la bocca di ingresso e di uscita rispettivamente.

Figura 4.5: Il ciclone inerziale

Si definisce *diametro di taglio* quello per il quale, a portata di flusso di aria costante, il 50% delle particelle viene rimosso. Particelle di diametro maggiore vengono bloccate con un'efficienza maggiore e viceversa per quelle di diametro inferiore. La dipendenza dell'efficienza di cattura dal diametro definisce la *curva di efficienza* del ciclone ad una data portata. Variando poi la portata è possibile modificare il diametro di taglio.

Nel nostro lavoro sono stati utilizzati due cicloni inerziali (modello SCC 0.732 e modello SCC 1.828) prodotti dall'azienda BGI Incorporated. Il modello SCC 1.828 è stato utilizzato nella generazione a secco della cellulosa, come detto in precedenza, per ottenere un diametro di taglio di $7 \mu m$. Il modello SCC 0.732 (fig. 4.5(b)) è stato invece utilizzato a due diverse portate, pari a $2.0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. In base alla tabella 4.1 i diametri di taglio ottenuti sono di $1.0 \mu m$ e $0.5 \mu m$ per le due portate rispettivamente. Si fa notare che l'aerosol è assunto di forma sferica.

Portata Q ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)	Diametro aerodinamico di taglio D_t (μm)
1.0	2.2
1.5	1.4
2.0	1.0
2.5	0.8
3.0	0.6
3.5	0.5
4.0	0.4

Tabella 4.1: Diametri aerodinamici di taglio in funzione della portata per il ciclone SCC 0.732.

Filtri e porta-filtro. Il campionamento delle particelle di cellulosa generate con nebulizzazione o a secco prevede la raccolta dell'aerosol su filtri assoluti di diverso materiale, in base alle analisi che si intendono effettuare. In particolare sono state utilizzate due tipologie di filtri: filtri Nuclepore Track-Etched Membranes con porosità $0.22 \mu m$ (Whatman), al fine di effettuare l'osservazione delle particelle con un SEM, e filtri Nitrocellulose Membrane Black Gridded con porosità $0.45 \mu m$ (Merck Millipore Corporation) per misure di nuclei di ghiacciamento. Per entrambe le tipologie il diametro del filtro

è di 47 mm . In entrambi i casi il filtro è inserito all'interno di un porta-filtro conico (fig.4.6(a)).



(a) *Il porta-filtro chiuso*; (1)-(2): la bocca superiore e inferiore rispettivamente.

(b) *Il porta-filtro aperto*; (1)-(2): le due parti di forma conica; (3): la ghiera sulla quale si appoggia il filtro.

Figura 4.6: Il porta-filtro

Questo è composto da due parti in acciaio di forma conica che possono essere agganciate tra di loro, entro le quali si posiziona una ghiera che supporta il filtro per il campionamento (fig.4.6(b)). In questo modo, aspirando l'aria per mezzo di una pompa, si fa in modo che il flusso entri dall'esterno attraverso la bocca superiore del cono, passi attraverso il filtro ed infine esca dalla bocca inferiore. Poiché l'efficienza di cattura del filtro è prossima al 100%, il numero finale di particelle che si depositano sul filtro dipende dalla concentrazione di aerosol disperso, dalla durata del campionamento e dalla portata del flusso di aria aspirato.

Si nota inoltre che il diametro del filtro, pari a 47 mm , è maggiore rispetto al diametro effettivo attraverso cui fluisce l'aria, pari quest'ultimo a 36 mm . Infatti la parte esterna del filtro è a contatto con la superficie interna del porta-filtro con la conseguenza che esiste una corona circolare del filtro sulla quale le particelle non possono depositarsi.

La camera a diffusione dinamica (DFPC). Presso il laboratorio di Fisica degli aerosol dell'ISAC-CNR è stata sviluppata una camera a diffusione dinamica (DFPC) del tipo di Langer and Rodgers (1975).

La camera si trova inserita all'interno di un circuito pneumatico per la movimentazione dell'aria, di cui si riporta uno schema (fig. 4.7).

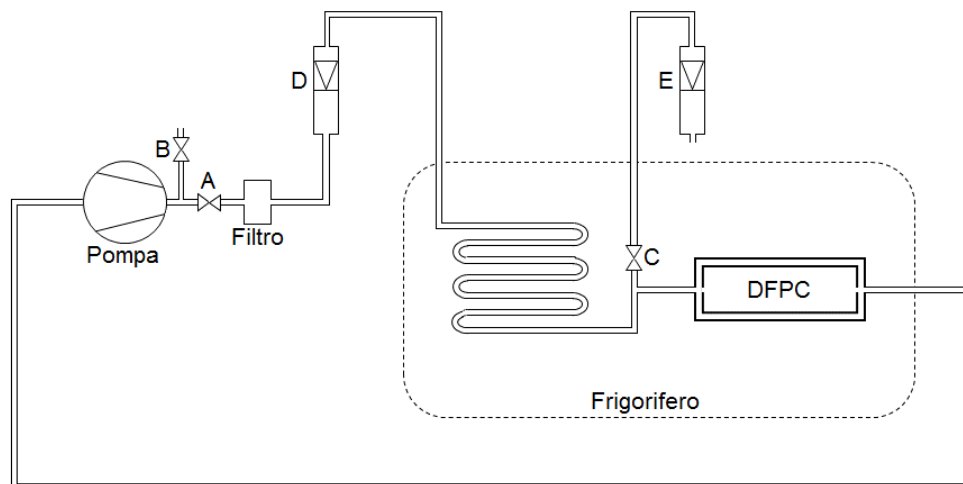


Figura 4.7: Il circuito pneumatico in cui è inserita la camera DFPC.

Il circuito è composto da una pompa che lavora con una portata di $200 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, tre valvole A, B e C, due flussimetri D ed E, il filtro, il frigorifero e la camera DFPC. L'operazione preliminare alle misure di nuclei di ghiacciamento all'interno della camera, consiste nel verificare che tutto il circuito sia a tenuta, ovvero che non ci sia ingresso di aria ambiente. Si procede pertanto come segue:

- si aprono le valvole C e B;
- si chiude la valvola A;

In questo modo l'aria, aspirata dalla pompa, è costretta ad entrare nel circuito attraverso il flussimetro E. Se la portata misurata dal flussimetro E è pari a quella della pompa ($200 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) il circuito è a tenuta.

Durante le misure di INP le valvole B e C rimangono chiuse e viene aperta la valvola A. Il flussimetro D permette di misurare la portata a cui sta lavorando la pompa. L'aria

passa prima di tutto attraverso il filtro in modo tale che le particelle sospese siano rimosse. Successivamente, prima di entrare nella camera DFPC, l'aria viene raffreddata attraverso il passaggio in una serpentina inserita all'interno del frigorifero. La figura 4.8 mostra in dettaglio la struttura della camera.

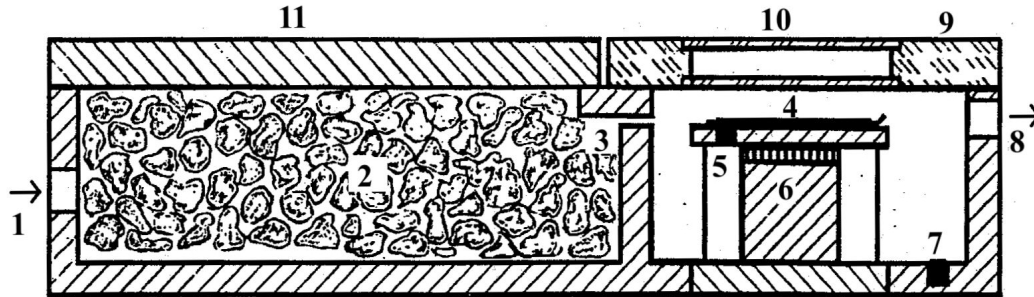


Figura 4.8: Schema della camera a diffusione dinamica per lo sviluppo dei filtri (DFPC).

1 = ingresso aria; 2 = ghiaccio tritato; 3 = fenditura; 4 = filtro; 5 = sonda per la rilevazione della temperatura del filtro; 6 = dispositivo di raffreddamento ad effetto Peltier; 7 = sonda per la rilevazione della temperatura della camera; 8 = uscita aria; 9 = coperchio in plexiglass; 10 = finestra di osservazione; 11 = coperchio in acciaio.

L'aria filtrata e raffreddata entra nella camera (1) e attraversa del ghiaccio finemente tritato, raggiungendo condizioni di saturazione rispetto alla temperatura alla quale si trova il ghiaccio. Successivamente, l'aria satura passa attraverso una fenditura (3) e entra nell'ambiente in cui è posizionato il filtro (4). Questo viene mantenuto ad una temperatura inferiore rispetto all'aria sovrastante per mezzo di un modulo termoelettrico Peltier (6). Successivamente l'aria viene aspirata fuori dalla camera attraverso l'uscita (8). Controllando quindi la temperatura del filtro e dell'aria (che è in equilibrio termico col ghiaccio) è possibile raggiungere le sovrassaturazioni volute rispetto al ghiaccio e rispetto all'acqua. In condizioni di sovrassaturazione rispetto al ghiaccio ma non rispetto all'acqua si osservano cristalli cresciuti prevalentemente per *deposition*, mentre nel caso di sovrassaturazione anche rispetto all'acqua si osservano cristalli cresciuti per *condensation freezing*.

Ci sono due aspetti critici preliminari che occorre verificare per un corretto funzionamento della camera. Il primo è la temperatura effettiva alla quale si trova il filtro (4) rispetto a quella impostata nel Peltier (6). Ciò in quanto tra la superficie del filtro e l'elemento raffreddante si trovano un piattello di alluminio e uno strato di vaselina.

Quindi vi è un gradiente termico fra la zona in cui è inserita la sonda di temperatura e la superficie del filtro. Il secondo aspetto riguarda la verifica che l'aria all'uscita della camera contenente il ghiaccio si trovi effettivamente in condizioni di vapore saturo rispetto alla temperatura del ghiaccio stesso.

Per la verifica del primo aspetto, una sonda piatta a termocoppia è stata inserita tra il filtro e il piattello e la temperatura ricavata viene confrontata con quella impostata per il modulo termoelettrico Peltier. Si è osservata una differenza sistematica tra le due temperature che ha permesso di ricavare dei valori di off-set dei quali è necessario tenere conto durante le misure. In particolare si riportano in tabella 4.2 i valori di offset ricavati per alcune temperature di lavoro. T_s indica la temperatura del dispositivo a Peltier impostata col software mentre T_r indica la temperatura reale alla quale si trova il filtro. La terza colonna riporta invece l'off-set che si ricava.

T_s (°C)	T_r (°C)	Off-set (°C)
-23	-22	1
-21	-20	1
-18.5	-18	0.5

Tabella 4.2: Valori di off-set ricavati per alcune temperature di lavoro.

In base ai valori riportati in tabella, se si vuole portare il filtro ad una temperatura, per esempio, di -22 °C è necessario impostare un valore di -23 °C per il dispositivo a Peltier, e similmente per le altre temperature.

Per verificare il secondo aspetto, si è posizionata una sonda all'uscita della camera (a valle cioè del filtro) in grado di fornire l'umidità relativa e la temperatura dell'aria. Questi due parametri permettono di ricavare il valore assoluto della pressione di vapore che deve quindi essere confrontata con la pressione di vapore saturo teorica alla temperatura del ghiaccio. Quest'ultima viene ricavata facendo l'ipotesi che l'aria sia in condizioni di saturazione rispetto al ghiaccio stesso, la cui temperatura viene misurata da una sonda. Sono state effettuate misure a diverse portate del flusso d'aria attraverso la camera. I risultati hanno permesso di verificare che la pressione di vapore che raggiunge il filtro è in buon accordo con quella di vapore saturo all'interno della camera con il ghiaccio, con una portata di aria di $200 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.3 Procedura sperimentale

La procedura sperimentale può essere così suddivisa:

- messa a punto dell'apparato strumentale per una corretta generazione delle particelle di cellulosa;
- campionamento delle particelle di cellulosa sul filtro e determinazione della loro concentrazione;
- preparazione dei filtri per la determinazione degli INP all'interno della camera a diffusione e per l'osservazione al SEM;
- osservazione del filtro al SEM, determinazione degli INP all'interno della camera a diffusione e conteggio dei cristalli di ghiaccio.

Messa a punto dell'apparato strumentale per la generazione delle particelle di cellulosa. La generazione delle particelle di cellulosa è stata effettuata con due diverse modalità: *generazione mediante nebulizzazione* e *generazione a secco*.

Generazione mediante nebulizzazione. Questa modalità di generazione prevede l'utilizzo del nebulizzatore descritto in precedenza. Simultaneamente alla generazione, si effettua il campionamento delle particelle per mezzo del contatore ottico, e l'apparato strumentale si presenta come in figura 4.9. All'uscita del nebulizzatore, l'aria contenente l'aerosol attraversa una colonna al cui interno si trova del gel di silice. Quest'ultimo ha proprietà fortemente adsorbenti rispetto al vapore acqueo e favorisce quindi un'ulteriore essiccazione dell'aria in uscita dal generatore favorendo l'evaporazione delle goccioline residue. Successivamente l'aerosol viene convogliato in un cilindro, da cui si effettuano i campionamenti (volume di campionamento). I percorsi dell'aerosol avvengono mediante tubi in gomma conduttrice al fine di ridurre le perdite dovute alla presenza di eventuali cariche elettrostatiche presenti sulle particelle. Le misure sperimentali vengono eseguite con una pressione dell'aria in entrata nel nebulizzatore pari a 2 bar.

Una prima fase delle prove sperimentali è stata dedicata alla messa a punto di questa parte dell'apparato strumentale, verificando che i risultati della generazione e caratterizzazione delle particelle di cellulosa siano riproducibili e coerenti tra di loro. Le misure

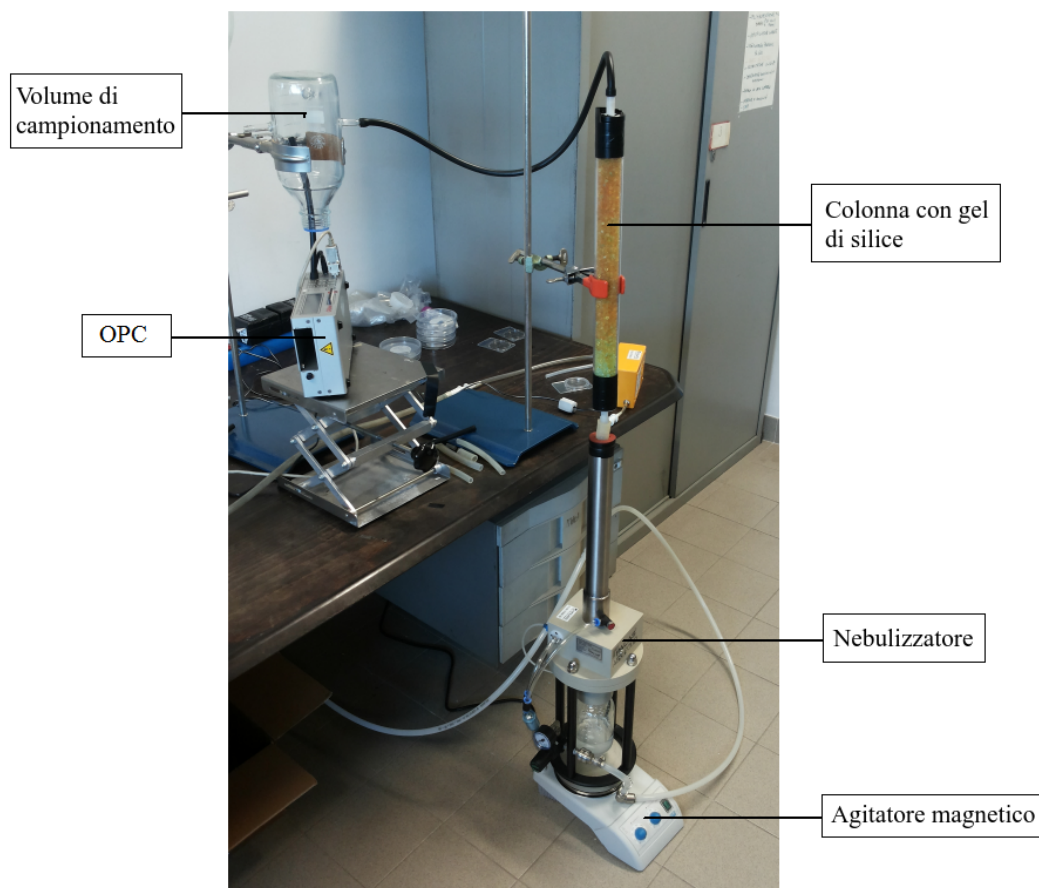


Figura 4.9: Apparato strumentale utilizzato per la nebulizzazione della cellulosa.

sono effettuate utilizzando l'OPC che, oltre a fornire la concentrazione di particelle, permette anche di ricavare la distribuzione dimensionale dell'aerosol.

Preliminarmente alla generazione delle particelle di cellulosa, si è verificata l'assenza di particelle rilasciate dal circuito stesso facendo funzionare il nebulizzatore in assenza della sospensione liquida.

Una seconda verifica viene fatta inserendo nel nebulizzatore dell'acqua Milli-Q. Anche in questo caso quindi non si ha generazione di particelle ma solo di goccioline che poi evaporano. Non ci si attendono quindi particelle all'interno del cilindro, a parte le impurezze comunque presenti anche nell'acqua Milli-Q. Tuttavia questi residui presentano dimensioni inferiori a 100 nm (Park *et al.*, 2012) e non sono quindi rilevabili dall'OPC. In entrambi i casi si procede alla nebulizzazione per tempi lunghi (circa 60 min) verificando che le condizioni rimangano stabili e non vi siano contaminazioni di qualunque natura

lungo il tragitto che percorre l'aria.

Successivamente si procede col preparare una sospensione di cellulosa di tipo microcristallino (MCC) o fibroso (FC) in acqua Milli-Q. La sospensione viene preparata in modo da ottenere una concentrazione finale di $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, utilizzando una bilancia analitica a quattro cifre decimali (SCALTEC SBC 32) per pesare la cellulosa. La sospensione viene quindi posta all'interno del contenitore del nebulizzatore.

Poiché la cellulosa (sia MCC che FC) è insolubile in acqua, per mantenerla in sospensione si è utilizzato un agitatore magnetico (Aluminum Hot Plate Stirrer - ARE dell'azienda VELP Scientifica). Questo, generando un campo magnetico, mette in rotazione una piccola ancoretta magnetica che, inserita all'interno del contenitore, favorisce un continuo mescolamento impedendo alla cellulosa di depositarsi sul fondo.

Una volta verificata la stabilità, in termini di numero totale di particelle e distribuzione dimensionale, si procede al campionamento dell'aerosol su filtro.

Generazione a secco. Per la generazione a secco si è realizzato il sistema mostrato in figura 4.10, il cui principio di funzionamento è stato descritto in precedenza.

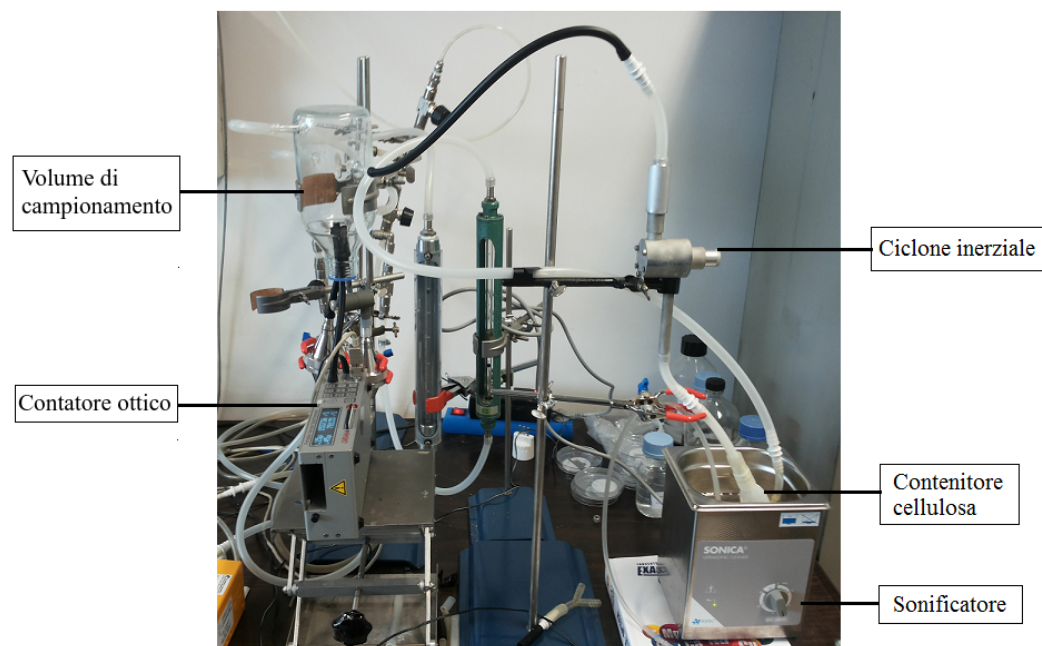


Figura 4.10: Apparato strumentale utilizzato per la generazione a secco della cellulosa.

L'aerosol generato entra, come nel caso della nebulizzazione, nel cilindro di cam-

pionamento dove si effettuano i conteggi con l'OPC. È importante che lungo il percorso dell'aerosol non ci sia ingresso di aria ambiente. Una prova preliminare consiste quindi nell'utilizzare il sistema di generazione senza porre la cellulosa nel contenitore, verificando, con l'OPC, che nel cilindro di campionamento non ci siano particelle sospese.

Inoltre, a differenza della generazione con nebulizzazione, è ora necessario diminuire la concentrazione in numero delle particelle all'interno del cilindro di campionamento per evitare un eccesso di particelle in ingresso nell'OPC. Dopo diverse prove si è trovata la portata ottimale di $500 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ all'interno del cilindro per favorire la diluizione dell'aerosol.

La figura 4.11 riporta un esempio delle distribuzioni dimensionali ottenute con cellulosa MCC generata mediante nebulizzazione e a secco e con sola acqua Milli-Q. Le

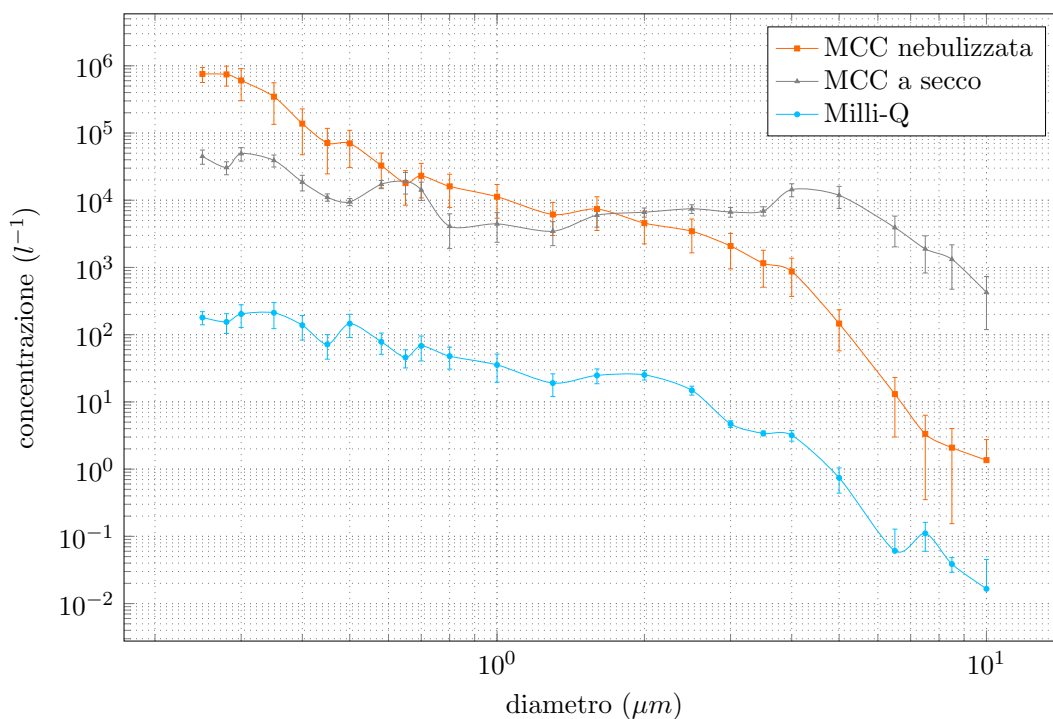


Figura 4.11: Distribuzioni dimensionali di particelle di MCC per generazione mediante nebulizzazione e a secco e per acqua Milli-Q.

concentrazioni mostrate nel grafico sono la media di tre prove ripetute.

Si nota come, nell'intervallo dimensionale di campionamento del contatore ottico, la concentrazione vari significativamente per la generazione con nebulizzazione, mentre presenti una variabilità minore nel caso di generazione a secco. Pertanto, per particelle

con diametri maggiori di $3\ \mu m$, si ha una concentrazione di particelle di cellulosa superiore con la generazione a secco rispetto a quella mediante nebulizzazione. La curva con sola acqua Milli-Q, che si può considerare come un rumore di fondo rispetto all'aerosol di cellulosa generato (che rappresenta il segnale da analizzare) presenta concentrazioni di almeno due ordini di grandezza inferiori.

Il campionamento delle particelle di cellulosa sul filtro e la determinazione della loro concentrazione. Per la raccolta delle particelle sul filtro si è inserito all'interno del volume di campionamento un tubo in plastica conduttrice collegato al porta-filtro. L'aria viene aspirata grazie a una pompa a valle del porta-filtro e fatta passare attraverso il filtro in modo che le particelle di cellulosa vi si depositino. I filtri utilizzati, come visto in precedenza, possono essere di due tipologie diverse a seconda delle misure che si intendono poi eseguire. La pompa utilizzata per l'aspirazione dell'aria è il modello Life XP della Mega System s.r.l. e permette di regolare la portata da $2 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ fino a $8 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Il volume di aria che attraversa il filtro è funzione della portata a cui si regola la pompa e del tempo di campionamento. Per regolare la portata della pompa si utilizza un flussimetro a bolle (mini-BUCK Calibrator M-5 della A.P. Buck, Inc).

Riassumendo, il campionamento dell'aerosol avviene seguendo questa procedura:

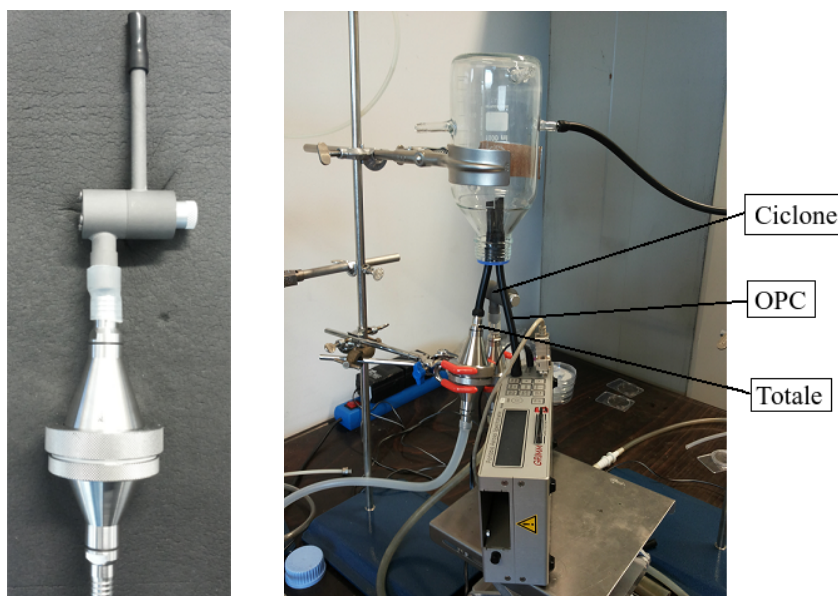
- messa in funzione del sistema di generazione della cellulosa, con nebulizzazione o a secco.
- accensione dell'OPC e suo interfacciamento con il pc. Si attende che la generazione si stabilizzi prima di iniziare la deposizione sul filtro;
- accensione della pompa per l'aspirazione dell'aria attraverso il filtro;
- spegnimento della pompa, trascorso il tempo di campionamento desiderato. Spegnimento dell'OPC e del sistema di generazione.

Al termine del campionamento il filtro viene rimosso dal porta-filtro, avendo cura di non contaminarlo. La figura 4.12 illustra la modalità con cui avviene il prelievo simultaneo all'interno del volume di campionamento da parte dell'OPC e della pompa a valle del porta-filtro.



Figura 4.12: Campionamento simultaneo con porta-filtro e OPC.

Al fine di campionare solo particelle aventi un diametro inferiore, si inserisce a monte del porta-filtro il ciclone inerziale. Di conseguenza, sul filtro non si depositeranno tutte le particelle generate dal nebulizzatore ma solo quelle in uscita dal ciclone inerziale. La fig.4.13(a) illustra la modalità con cui il ciclone inerziale viene collegato al porta-filtro. Nelle misure effettuate in laboratorio, il campionamento su filtro utilizzando il ciclone inerziale avviene in parallelo con il campionamento di un secondo filtro, senza il ciclone, in modo da potere effettuare un confronto fra le due frazioni dimensionali (aerosol totale e aerosol con diametro inferiore a quello di taglio del ciclone inerziale). La figura 4.13(b) illustra il campionamento in parallelo, oltre che dell'OPC, dei due porta-filtro con e senza l'utilizzo del ciclone inerziale.



(a) Il ciclone inerziale collegato al porta-filtro.

(b) Il campionamento parallelo dell'OPC e dei due porta-filtro con e senza ciclone inerziale.

Figura 4.13: Impiego del ciclone inerziale per la separazione dimensionale dell'aerosol.

La preparazione dei filtri. In base al tipo di analisi che si intende effettuare, il campionamento delle particelle di cellulosa si effettua su un filtro di tipo Nitrocellulose Membrane o di tipo Nuclepore.

Filtro Nitrocellulose Membrane. Nel caso di filtro per misure di nuclei di ghiacciamento (Nitrocellulose Membrane), il trattamento presentato di seguito, messo a punto da Santachiara *et al.* (2010), è necessario per una corretta formazione e crescita dei cristalli di ghiaccio dopo l'inserimento nella DFPC. Su un piattello di alluminio, accuratamente pulito con alcol, viene posto un sottile strato di vaselina in modo da creare un'area circolare dello stesso diametro del filtro campionato. Quest'ultimo viene successivamente posizionato sopra lo strato di vaselina. A questo punto il piattello viene appoggiato su di una piastra riscaldata a temperatura di circa 80 °C in modo da portare la vaselina a fusione. Per capillarità, quest'ultima tende a risalire lo spessore di filtro in membrana soprastante fino a raggiungerne la superficie. La rimozione immediata del piattello dalla piastra e il suo collocamento su una superficie metallica molto fredda garantisce che la vaselina non ricopra le particelle campionate sul filtro. Lo scopo principale di questa

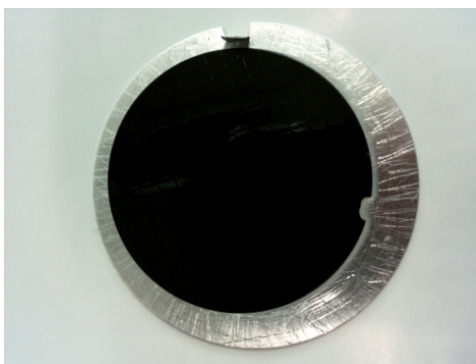


Figura 4.14: Filtro in membrana trattato con vaselina appoggiato su un piattello.

procedura è di ottenere un buon contatto termico fra il filtro e il piattello. In secondo luogo, come si vede in figura 4.14, questo trattamento comporta che la superficie del filtro divenga di colore nero, facilitando così la distinzione dei cristallini di ghiaccio che si verranno a formare all'interno della camera a diffusione.

Filtro Nuclepore. Per l'osservazione al SEM è necessaria una preparazione preliminare del campione per garantire un'osservazione corretta e accurata. In particolare il campione deve essere reso conduttivo e la procedura che si segue a tal fine è quella dello *sputter coating*: la ricopertura del filtro con un sottile strato di oro. Questo accorgimento impedisce il caricamento elettrostatico del campione, che altrimenti si verificherebbe a causa dell'accumulo di cariche elettrostatiche dovute al fascio di elettroni generato dal microscopio elettronico.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato è un HITACHI TM3000 Tabletop Scanning Electron Microscope e permette di risolvere oggetti fino alle dimensioni di circa 100 nm .

Determinazione degli INP e conteggio dei cristalli di ghiaccio. Il filtro a membrana, una volta trattato nella modalità descritta in precedenza, può essere inserito nella camera a diffusione DFPC. Questa si trova, come visto in precedenza, all'interno di un frigorifero la cui temperatura può essere letta e impostata da computer per mezzo di software. La figura 4.15 mostra il posizionamento della camera DFPC.

La procedura consiste quindi, una volta impostata la temperatura del filtro, nel regolare la temperatura del frigorifero e di conseguenza quella del ghiaccio. I valori

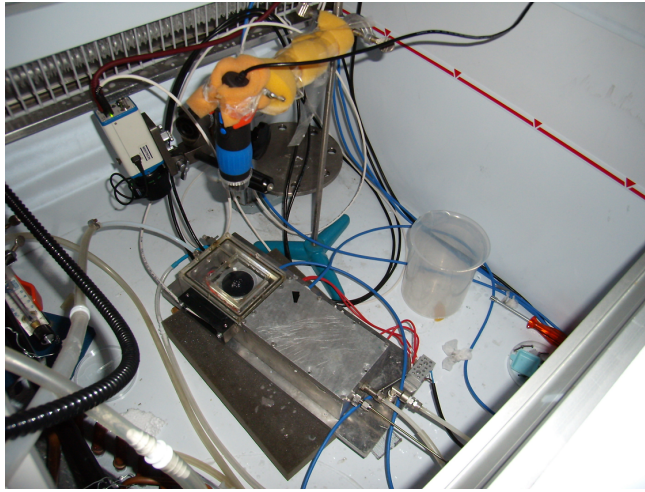


Figura 4.15: Camera DFPC all'interno del frigorifero.

di sovrassaturazione, rispetto all'acqua o al ghiaccio, vengono calcolati a partire dalle temperature del filtro e del ghiaccio attraverso le approssimazioni dell'equazione di Clausius-Clapeyron riportate in appendice A.

Il filtro viene mantenuto all'interno della camera per circa venti minuti a temperatura e sovrassaturazione costanti, tempo sufficiente per far crescere i cristalli di ghiaccio così da renderli visibili ad occhio nudo. Prima della rimozione dalla camera, viene scattata e archiviata una foto del filtro nel suo stadio finale grazie ad un microscopio con fotocamera interfacciato con il computer.

La figura 4.16 riporta un tipico esempio del filtro con i cristalli di ghiaccio formatisi all'interno della camera a diffusione.

Dalla figura si osserva che la maggior parte dei cristalli si forma all'interno della sezione circolare interessata dal passaggio dell'aria, lasciando libera la corona esterna di appoggio della ghiera del porta-filtro. La presenza di alcuni cristalli di ghiaccio sul bordo esterno del filtro è dovuta a rugosità del piattello o a materiale presente nella ghiera depositatosi sul filtro.

Successivamente si procede al conteggio dei cristalli utilizzando il software di elaborazione immagini ImageJ, rilasciato con licenza libera. Alcune attenzioni sono necessarie per evitare sovrastime o sottostime nel conteggio. In particolare è necessario considerare solo i cristalli cresciuti sulla parte interna del filtro e non quelli che si osservano sulla corona circolare che è stata a contatto con il porta-filtro. L'immagine iniziale viene

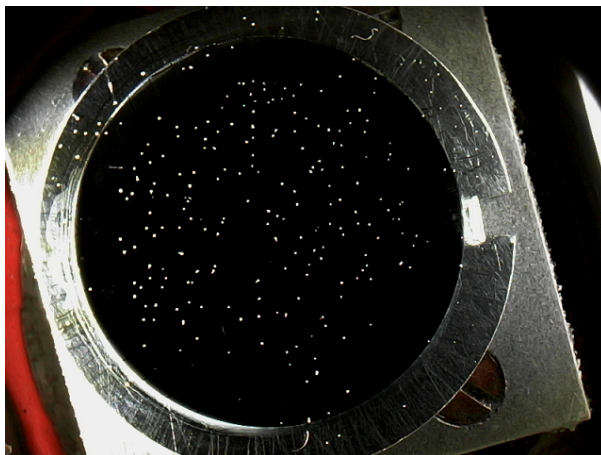


Figura 4.16: Cristalli di ghiaccio sul filtro.

quindi ritagliata con ImageJ ed elaborata in modo tale da evidenziare al meglio i cristalli di ghiaccio rispetto allo sfondo nero del filtro. Attraverso una particolare funzione del software si procede poi al conteggio automatico dei cristalli di ghiaccio.

Capitolo 5

Elaborazione dei dati e calcolo degli errori

In questo capitolo vengono inizialmente presentate le definizioni di alcuni parametri utilizzati per la descrizione della capacità nucleante della cellulosa. Nella seconda parte si calcolano gli errori associati a tali parametri.

5.1 Concetto di diametro equivalente

Poiché molto spesso le particelle di aerosol presentano forme che si discostano da quella sferica, si introducono dei diametri equivalenti per caratterizzarne le dimensioni. Si parla in particolare di

- *diametro geometrico*. Diametro di una sfera con la stessa superficie della particella di aerosol;
- *diametro volumetrico equivalente*. Diametro di una sfera che ha lo stesso volume della particella di aerosol;
- *diametro ottico*. Diametro di una sfera con lo stesso indice di rifrazione della particella di aerosol;
- *diametro aerodinamico*. Diametro di una sfera di densità unitaria che ha la stessa velocità di deposizione della particella di aerosol.

Le particelle immerse in un fluido subiscono una forza opposta alla direzione del loro moto. La *legge di Stokes* esprime analiticamente tale forza, basandosi su alcune importanti assunzioni: che la particella sia sferica, che la particella non si trovi vicino a pareti o ad altre particelle, che il moto sia costante, che la velocità del fluido sulla superficie della particella sia nulla e che il fluido sia incomprimibile. Questa legge è una soluzione delle equazioni generali di Navier-Stokes, semplificata con opportune assunzioni. Oltre a quelle appena presentate infatti, la soluzione di Stokes trascura il termine inerziale rispetto a quello viscoso nelle equazioni di Navier-Stokes, ovvero considera moti con bassi numeri di Reynolds (Re). La *legge di Stokes* si scrive

$$F_D = 3\pi\eta Vd \quad (5.1)$$

dove η è la viscosità del fluido, V e d rispettivamente la velocità relativa rispetto all'aria e il diametro della particella. Si ricorda che il numero di Reynolds è definito

$$\text{Re} = \frac{\rho V d_c}{\eta} \quad (5.2)$$

dove ρ è la densità dell'aria, V è la velocità relativa della particella rispetto all'aria, d_c una dimensione caratteristica della particella e η la viscosità cinematica.

Un'importante applicazione di questa legge è la determinazione della velocità di sedimentazione di una particella di aerosol. Eguagliando infatti la forza F_D e la forza di gravità si ricava che una particella con $d > 1 \mu\text{m}$ ha una velocità di sedimentazione V_{st} che si scrive (*legge di Stokes*)

$$V_{st} = \frac{\rho_p d^2 g}{18\eta}, \quad \text{per } d > 1 \mu\text{m} \text{ e } \text{Re} < 1.0 \quad (5.3)$$

dove ρ_p è la densità della particella e g l'accelerazione di gravità. Per particelle con diametro $d < 1 \mu\text{m}$ non si può assumere, come per la *legge di Stokes*, che la velocità del fluido sulla superficie della particella sia nulla. Queste particelle presentano una forza di resistenza minore rispetto a quanto previsto dalla legge di Stokes, per un effetto di scivolamento (*slip*) del fluido sulla superficie. È necessario applicare quindi una correzione alla legge di Stokes introducendo un fattore adimensionale, detto *fattore di correzione di Cunningham* che estende la validità della legge fino a particelle di diametro $d = 0.1 \mu\text{m}$. Questo limite può essere ulteriormente abbassato grazie a una relazione di tipo empirico basata su risultati sperimentali. Il fattore di correzione, detto di *slip correction*, risulta

quindi

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d} \left[\alpha + \beta \exp \left(-\gamma \frac{d}{\lambda} \right) \right] \quad (5.4)$$

dove λ rappresenta il libero cammino medio (distanza percorsa in media da una particella tra due urti successivi), misurato in metri. I parametri α , β e γ sono da determinare sperimentalmente. Allen and Raabe (1985) hanno ricavato per particelle solide i valori $\alpha = 1.142$, $\beta = 0.558$ e $\gamma = 0.999$ mentre Hinds (1999) riporta $\alpha = 2.34$, $\beta = 1.05$ e $\gamma = 0.39$. Questi ultimi parametri sono quelli considerati in questo lavoro. La velocità di sedimentazione corretta con il fattore appena introdotto è quindi

$$V_{st} = \frac{\rho_p d^2 g C_c}{18\eta}, \quad \text{per } Re < 1.0 \quad (5.5)$$

Inoltre, se le particelle non possono essere considerate perfettamente sferiche si introduce un ulteriore fattore di correzione, il *dynamic shape factor* χ

$$\chi = \frac{F_D}{3\pi\eta V d_{ve}} \quad (5.6)$$

dove d_{ve} è il diametro volumetrico equivalente. Il *dynamic shape factor* è quindi definito come il rapporto tra la resistenza F_D della particella di forma non sferica e quella di una particella sferica con lo stesso volume e la stessa velocità. In tabella 5.1 sono presentati i valori di *dynamic shape factor* per alcune forme geometriche.

Forma geometrica	<i>dynamic shape factor</i>
Sfera	1.00
Cilindro (rapporto assi 1:2)	1.10
Cubo	1.08

Tabella 5.1: *Dynamic shape factor* per alcune forme geometriche (da Hinds (1999)).

La velocità di sedimentazione, prendendo in considerazione il fattore di correzione di forma e trascurando per il momento la *slip correction*, diventa

$$V_{st} = \frac{\rho_p d_{ve}^2 g}{18\eta\chi} = \frac{\rho_0 d_a^2 g}{18\eta} \quad (5.7)$$

dove ρ_0 è la densità di riferimento, $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e d_a è il diametro aerodinamico. L'ultimo passaggio mostra l'equivalente scrittura della velocità di sedimentazione in funzione del

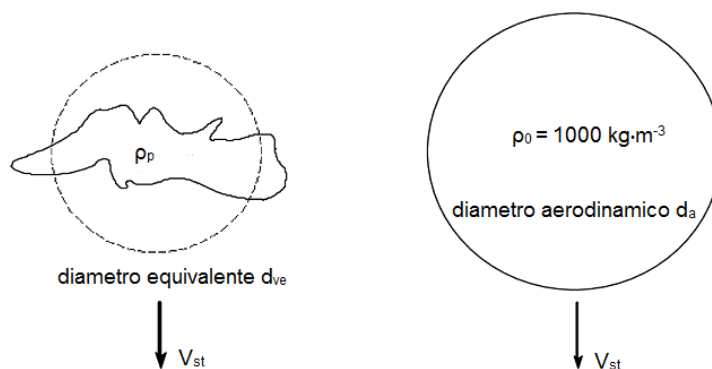


Figura 5.1: Schema qualitativo della relazione tra diametro volumetrico equivalente e diametro aerodinamico.

di diametro aerodinamico. La figura 5.1 illustra qualitativamente la relazione tra diametro equivalente per una particella di forma irregolare e rispettivo diametro aerodinamico.

Dall'equazione 5.7 si ricava

$$d_a = d_{ve} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \chi} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

Per particelle piccole si deve tener conto anche del fattore di *slip correction* e la relazione che lega i due diametri diventa

$$d_a = d_{ve} \left(\frac{C_c(d_{ve})}{C_c(d_a)} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \chi} \right)^{1/2} \quad (5.9)$$

Le due equazioni 5.8 e 5.9 esprimono la relazione tra diametro volumetrico equivalente e diametro aerodinamico.

Diametro di taglio del ciclone inerziale. Durante i campionamenti dell'aerosol di cellulosa su filtro, è stato impiegato anche un ciclone inerziale. Sono state svolte prove preliminari per verificare che il diametro di taglio dichiarato dall'azienda costruttrice dello strumento corrispondesse a quanto riscontrato in laboratorio. Si ricorda che il diametro di taglio D_t è definito come il diametro delle particelle che vengono rimosse per il 50%. In particolare sono state effettuate misure con aerosol di cloruro di sodio (NaCl) e di cellulosa microcristallina, ad una portata di $2 l \cdot min^{-1}$. La scelta del cloruro di sodio è dovuta al fatto che la sua forma cristallografica è ben approssimata da un cubo, per cui è noto il valore di *dynamic shape factor*. Pertanto, anche se i valori riportati in

tabella 4.1 (capitolo 4) si riferiscono ad aerosol sferico, è possibile confrontarli con quelli misurati dall'OPC.

Infatti, si ricorda che le misure di diametro delle particelle vengono effettuate con un contatore ottico. Pertanto, per verificare il diametro effettivo di taglio del ciclone inerziale, è necessario passare dal diametro aerodinamico al diametro equivalente misurato dall'OPC. A tal fine si utilizza la relazione 5.8 esplicitando il diametro equivalente d_{ve} misurato dall'OPC. In altre parole, il diametro di taglio misurato dall'OPC viene confrontato con il diametro volumetrico equivalente, ricavato a partire dal diametro aerodinamico dichiarato dall'azienda costruttrice del ciclone inerziale.

Nel caso del cloruro di sodio, con struttura approssimabile ad un cubo, il *dynamic shape factor* χ è pari a 1.08 e la densità è di $2.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Il grafico in figura 5.2 riporta l'efficienza di cattura η_c del ciclone inerziale per il cloruro di sodio ad una portata di $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, e per la cellulosa MCC alle portate di $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, in funzione del diametro aerodinamico. L'efficienza di cattura è definita come

$$\eta_c = 1 - \frac{C_v}{C_t} \quad (5.10)$$

dove C_v è la concentrazione misurata a valle del ciclone e C_t è quella misurata direttamente dal cilindro di campionamento. Questa relazione è valida per ogni canale dell'OPC. Sperimentalmente è stata determinata effettuando dei campionamenti con l'OPC, sia direttamente dal cilindro di campionamento che a valle del ciclone inerziale, durante la stessa generazione.

Osservando il grafico è possibile stimare il D_t per entrambi i materiali. Per il cloruro di sodio $D_t \approx 0.85 \mu\text{m}$, in buon accordo con il diametro di taglio previsto pari a $0.71 \mu\text{m}$. Nel caso della cellulosa MCC è possibile stimare $D_{t1} \approx 0.70 \mu\text{m}$ ad una portata di $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $D_{t2} \approx 0.3 \mu\text{m}$ ad una portata di $3.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Il fatto che il valore D_{t1} sia inferiore rispetto al caso del cloruro di sodio è giustificabile tenendo conto del fatto che le particelle di cellulosa presentano forma altamente irregolare.

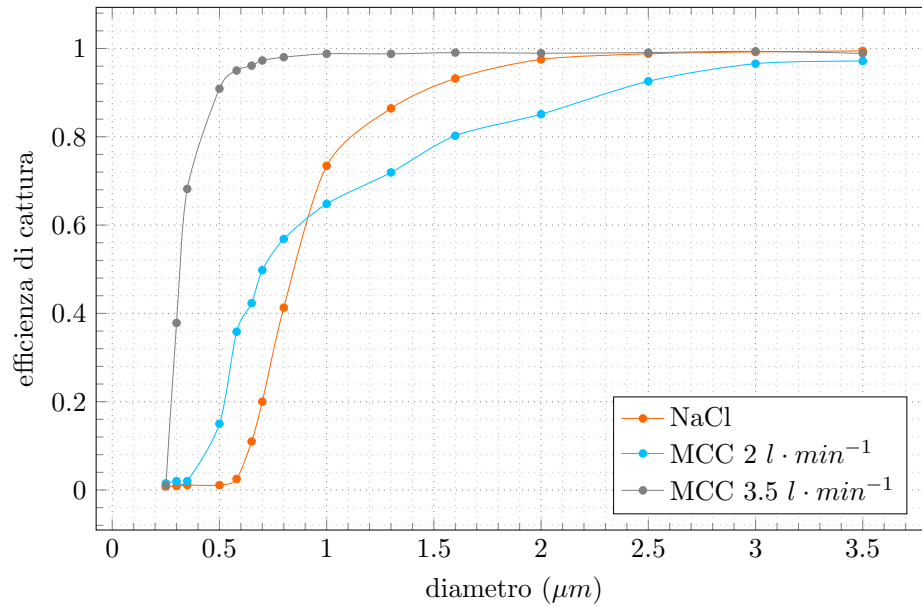


Figura 5.2: Efficienza di cattura η_c del ciclone inerziale in funzione del diametro aerodinamico. Curva arancione per particelle di NaCl con ciclone inerziale ad una portata di $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, curve azzurra e grigia per MCC con ciclone inerziale a portata $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ rispettivamente.

5.2 Definizione della frazione nucleante

La frazione nucleante f_{IN} è un parametro adimensionale definito come:

$$f_{IN} = \frac{N_i}{N_t} \quad (5.11)$$

dove N_i è il numero di nuclei di ghiacciamento e N_t il numero totale di particelle di aerosol. Esprime quindi il rapporto tra le particelle che si sono attivate per la nucleazione del ghiaccio (INP) e il totale delle particelle depositate sul filtro. La quantità N_i al numeratore viene ricavata dal conteggio dei cristalli di ghiaccio che si sono formati sul filtro all'interno della camera DFPC. Si consideri ora la quantità N_t al denominatore. Il grafico in figura 5.3 riporta un esempio di andamento della concentrazione di particelle di cellulosa in funzione del tempo, ricavato con l'OPC, durante una generazione mediante nebulizzazione. Nei 30 min di campionamento, si osserva una variazione relativa di concentrazione circa del 10% tra l'inizio e la fine del campionamento. Per ridurre l'incertezza nella determinazione del numero totale di particelle che si avrebbe prendendo il valor medio della concentrazione, si utilizzano i singoli valori di concentrazione forniti dall'OPC ogni 6 s . Si moltiplica quindi la concentrazione C_j di particelle misurata dal

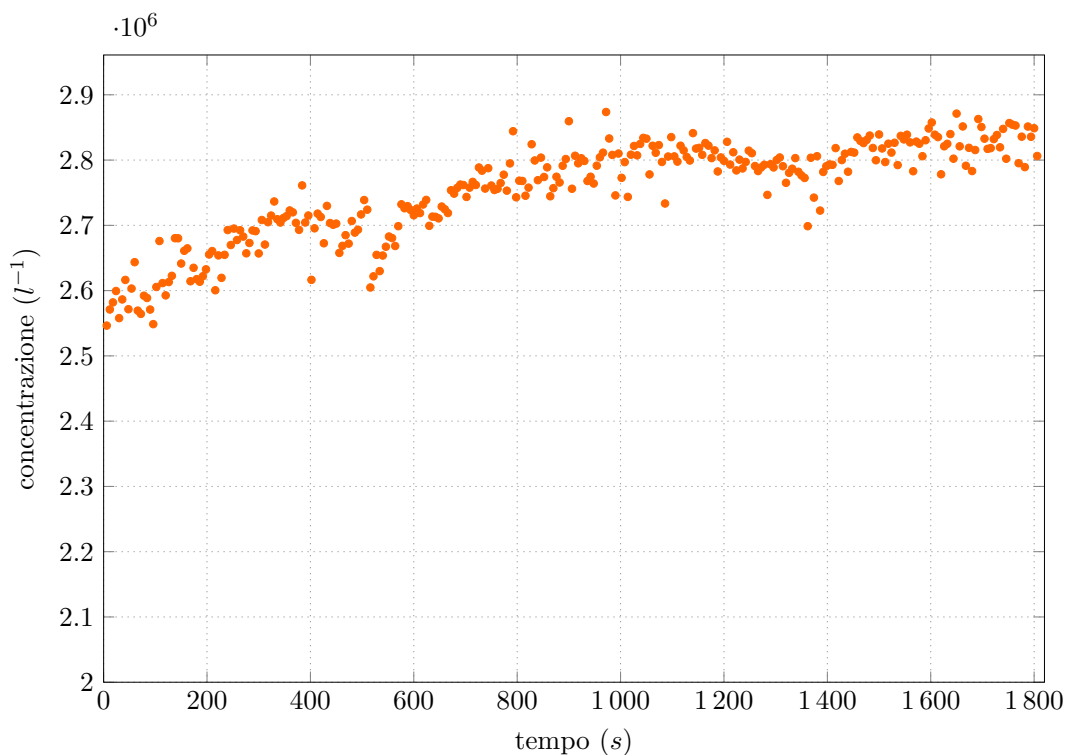


Figura 5.3: Andamento della concentrazione delle particelle di cellulosa nel tempo.

contatore ottico nell'intervallo $t = 6$ s per il volume di aria campionato sul filtro durante lo stesso intervallo temporale. Ovvero:

$$N_j = Q t C_j \quad (5.12)$$

dove Q è la portata del flusso di aria che attraversa il filtro. Si ripete questa procedura per tutta la durata del campionamento ottenendo quindi il numero totale N_t di particelle depositate sul filtro. Ovvero

$$N_t = \sum_{j=1}^n N_j \quad (5.13)$$

La sommatoria è estesa al numero n di misure che il contatore ottico effettua nel tempo totale di campionamento.

Anche nel caso della generazione a secco è stato seguito questo metodo per il calcolo della frazione nucleante.

5.3 Ice Nucleation Active Surface site density

La capacità nucleante delle particelle di aerosol è stimata attraverso il calcolo del parametro *ice nucleation active surface site density* (n_s). L' n_s descrive il numero di siti di attivazione per la nucleazione del ghiaccio a una certa temperatura e sovrassaturazione, rispetto all'area superficiale dell'aerosol. È un parametro utile per valutare l'efficienza di nucleazione di un materiale ed effettuare il confronto tra materiali diversi. Per il calcolo di n_s si fa riferimento a quanto proposto da Hoose and Möhler (2012):

$$n_s(T, S_i) = -\frac{1}{A_{aer}} \ln(1 - f_{IN}(T, S_i)) \quad (5.14)$$

dove f_{IN} è la frazione nucleante attiva alle condizioni considerate. A_{aer} è l'area superficiale totale dell'aerosol divisa per il numero totale di particelle, ovvero

$$A_{aer} = \frac{4\pi}{N_t} \sum_{j=1}^n M_j \quad (5.15)$$

dove

$$M_j = \sum_{k=r_{min}}^{r_{max}} N_k r_k^2 \quad (5.16)$$

N_k rappresenta il numero di particelle in un singolo intervallo dimensionale e r_k rappresenta il raggio medio dello stesso intervallo dimensionale. La sommatoria su k va quindi da r_{min} , raggio medio del primo intervallo dimensionale pari a $0.13 \mu m$, fino a r_{max} , raggio medio dell'ultimo intervallo dimensionale pari a $15.50 \mu m$. Nel calcolo del parametro A_{aer} si assume che la particella sia sferica. Si tratta di un'approssimazione in quanto in generale le particelle di cellulosa avranno forma irregolare.

Si noti inoltre che, per come è definito A_{aer} , si sta assumendo che n_s sia indipendente dalle dimensioni della particella. Questa condizione è necessaria in quanto nel nostro lavoro si considera aerosol polidisperso.

I valori di frazione nucleante tipicamente misurati in laboratorio sono $f_{IN} < 1 \cdot 10^{-4}$, per cui la 5.14 si approssima:

$$n_s \approx \frac{f_{IN}(T, S_i)}{A_{aer}} \quad (5.17)$$

5.4 Stima degli errori strumentali

La stima degli errori viene calcolata sui due parametri appena introdotti, utilizzati per la descrizione delle proprietà nucleanti della cellulosa, ovvero f_{IN} e n_s .

Errore relativo su f_{IN} . In base alla definizione 5.11, l'errore relativo associato al parametro f_{IN} sarà dato, per la regola di propagazione degli errori, da:

$$\frac{\delta f_{IN}}{f_{IN}} = \sqrt{\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta N_t}{N_t}\right)^2} \quad (5.18)$$

si tratta pertanto di valutare δN_i e δN_t , incertezze associate rispettivamente al numero di nuclei di ghiacciamento e al totale delle particelle.

Si consideri dapprima l'incertezza sulla quantità N_i . Dal momento che la formazione dei cristalli di ghiaccio può essere considerata un *evento raro* nel senso della statistica di Poisson, l'incertezza su N_i è stimata come la radice quadrata del numero stesso, ovvero $\delta N_i = \sqrt{N_i}$. Per la valutazione dell'incertezza δN_t , si considerino innanzi tutto le due relazioni 5.12 e 5.13. Ora, esprimendo la 5.13 esplicitamente come:

$$N_t = Q t \sum_{j=1}^n C_j \quad (5.19)$$

per la propagazione degli errori su N_t si potrà scrivere:

$$\frac{\delta N_t}{N_t} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\sum_{j=1}^n \delta C_j}{\sum_{j=1}^n C_j}\right)^2} \quad (5.20)$$

dove $\delta C_j = 3\%$ sulla concentrazione C_j , così come riportato nel datasheet dell'OPC. Per cui si ha che $\delta C_j = 0.03 \cdot C_j$. L'incertezza δQ sulla portata del flusso di aria attraverso il filtro viene ricavata da una serie di misure ripetute effettuate con il flussimetro a bolle. La stima di questa incertezza è $\delta Q \approx 3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, valida per le due portate di campionamento considerate pari a $120 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ e $210 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. L'incertezza δt è legata all'elettronica interna del contatore ottico e risulta trascurabile rispetto agli altri addendi dell'equazione 5.20. Quindi la 5.20 diventa:

$$\frac{\delta N_t}{N_t} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + 0.03^2} \quad (5.21)$$

Errore relativo su n_s . Per il calcolo dell'incertezza associata alla quantità n_s , si consideri l'equazione 5.17. Esplicitando sia il termine al numeratore che quello al

denominatore si ottiene:

$$n_s \approx \frac{f_{IN}(T, S_i)}{A_{aer}} = \frac{N_i N_t}{N_t 4\pi} \left(\sum_{j=1}^n M_j \right)^{-1} = \frac{N_i}{4\pi} \left(\sum_{j=1}^n M_j \right)^{-1} \quad (5.22)$$

Sarà quindi:

$$\frac{\delta n_s}{n_s} = \sqrt{\left(\frac{\delta N_i}{N_i} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{j=1}^n \delta M_j}{\sum_{j=1}^n M_j} \right)^2} \quad (5.23)$$

dove l'errore relativo sul numero di cristalli di ghiaccio è stato stimato in precedenza. δM_j , ricordando la definizione 5.16, sarà dato dalla somma di quattro incertezze: sulla portata Q , sul tempo t , sulla concentrazione C_k che il contatore ottico misura in un dato canale nei 6 s e sui valori del raggio r_k . Le incertezze sulla portata e sul tempo sono già state stimate in precedenza. L'incertezza sulla concentrazione δC_k va inoltre sommata su tutti i canali e su tutte le misure effettuate dall'OPC. Come visto in precedenza però essa è sempre pari al 3% della misura. Si ottiene quindi:

$$\frac{\delta n_s}{n_s} \approx \sqrt{\left(\frac{\delta N_i}{N_i} \right)^2 + \left(\frac{\delta Q}{Q} \right)^2 + 0.03^2 + \left(\frac{\sum_{k=1}^n \delta r_k}{\sum_{k=1}^n r_k} \right)^2} \quad (5.24)$$

Per quanto riguarda l'incertezza δr_k , si fa riferimento all'ultima cifra con cui il raggio viene riportato nel datasheet. Per cui per $r < 1 \mu m$ l'incertezza è sulla seconda cifra decimale ($\delta r = 0.01 \mu m$) mentre per $r > 1 \mu m$ è sulla prima cifra decimale ($\delta r = 0.1 \mu m$).

Misure di bianco. Come esposto al capitolo 4, le operazioni che intercorrono tra il momento del campionamento del filtro durante la generazione e l'inserimento del filtro stesso nella camera DFPC, possono verificarsi delle contaminazioni dovute all'esposizione diretta all'aria ambiente. Per quantificare quanto questo tipo di contaminazione si rifletta sul numero di cristalli di ghiaccio che si formano sul filtro, andando pertanto ad alterare le misure di INP della cellulosa, sono stati raccolti dei filtri di bianco. Per filtro di bianco si intende un filtro sottoposto alla medesima procedura di preparazione degli altri filtri, senza tuttavia essere esposto all'aerosol di cellulosa. In particolare il filtro viene inserito all'interno del porta-filtro per un tempo paragonabile ai tempi di campionamento con cellulosa, quindi viene rimosso e trattato con vaselina similmente ai filtri campionati con cellulosa. A questo punto il filtro viene inserito all'interno della camera DFPC con le stesse condizioni di sviluppo dei filtri campionati con cellulosa. Alla fine si procede al conteggio dei cristalli. Sono state realizzate tre prove con filtri di bianco,

Numero di cristalli	
Prova 1	9
Prova 2	5
Prova 3	6

Tabella 5.2: Numero di cristalli ottenuti per i tre filtri di bianco.

ottenendo i risultati in termini di numero di cristalli riportati in tabella 5.2. Pertanto si considera come valore di bianco per il numero di cristalli la media dei valori ottenuti, ovvero 7 cristalli. Tale quantità verrà sottratta al numero dei cristalli ottenuto nei filtri campionati con cellulosa, in quanto porta ad una sovrastima sistematica.

Capitolo 6

Risultati ottenuti: aerosol totale

In questo capitolo si presentano i risultati relativi alle particelle di cellulosa campionate su filtro totale, senza separazione dimensionale dell'aerosol.

Sono state svolte prove preliminari di sviluppo dei filtri a temperatura di $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in condizioni di sovrassaturazione rispetto all'acqua. I risultati non hanno evidenziato crescite di cristalli in entrambi i casi.

Alla temperatura di $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ si sono osservati eventi di nucleazione e quindi nel seguito si farà riferimento a questa temperatura di sviluppo dei filtri. Inoltre, anche alla temperatura di $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ non si sono osservati eventi di nucleazione per rapporti di saturazione inferiori a 1 e pertanto fra le modalità di nucleazione eterogenea *deposition* e *condensation freezing* solo quest'ultima è risultata osservabile.

Sono quindi presentati i risultati ottenuti dalle misure di nuclei di ghiacciamento per entrambi i tipi di generazione realizzati, nebulizzazione della sospensione e generazione a secco. La prima parte del capitolo si riferisce alle prove con cellulosa microcristallina (MCC) mentre la seconda alle prove con cellulosa fibrosa (FC). Le condizioni sperimentali dell'apparato per la misura dei nuclei di ghiacciamento (DFPC) sono così riassunte:

- temperatura di sviluppo dei filtri $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- tempo di sviluppo del filtro nella camera pari a 20 min ;
- sovrassaturazione rispetto all'acqua all'interno della camera del 2%.

Si precisa che, detta e la pressione di vapore acqueo in un volume d'aria, la sovrassaturazione S_w (percentuale) rispetto all'acqua liquida è definita

$$S_w = \left(\frac{e}{e_s} - 1 \right) \cdot 100 \quad (6.1)$$

dove e_s è la pressione di vapore saturo su una superficie piana di acqua liquida alla temperatura dell'aria. La sovrassaturazione S_i rispetto al ghiaccio è definita in modo analogo. Per temperature inferiori a 0 °C, la pressione di vapore saturo rispetto al ghiaccio è minore della pressione di vapore saturo rispetto all'acqua, a parità di temperatura.

6.1 Aerosol di cellulosa generato con nebulizzazione e a secco

MCC, generazione con nebulizzazione. La nebulizzazione è stata effettuata con una sospensione di cellulosa MCC in acqua Milli-Q con concentrazione pari a $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. La figura 6.1 mostra una fotografia al SEM di cellulosa microcristallina generata con nebulizzazione.

Si notano numerose particelle di dimensioni maggiori a $1 \mu\text{m}$ con forma allungata, quasi cilindrica, assieme a un elevato numero di particelle di forma prevalentemente sferica con dimensioni molto minori (diametro geometrico $< 0.5 \mu\text{m}$). Queste ultime si ipotizza siano generate al momento della nebulizzazione, a seguito di fratture di particelle più grandi. Misure di rivelazione di elettroni secondari e di backscattering con tecniche di ETD (*Everhart-Thornley Detector*) e BSED (*Back Scattered Electron Detector*) svolte presso il *Karlsruhe Institute of Technology* (Karlsruhe, Germania) hanno confermato questa ipotesi (comunicazione personale del dott. Hiranuma Naruki). Come verrà esposto nel prossimo capitolo, tuttavia, queste particelle contribuiscono in modo trascurabile all'attività nucleante della cellulosa. I punti neri rappresentano i pori del filtro Nuclepore utilizzato per il campionamento nel caso di osservazioni al SEM, come descritto nel capitolo 4 (diametro dei pori pari a $0.22 \mu\text{m}$).

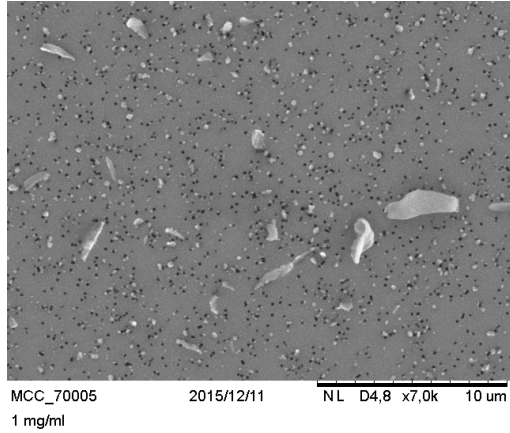


Figura 6.1: Immagine al SEM di MCC nebulizzata.

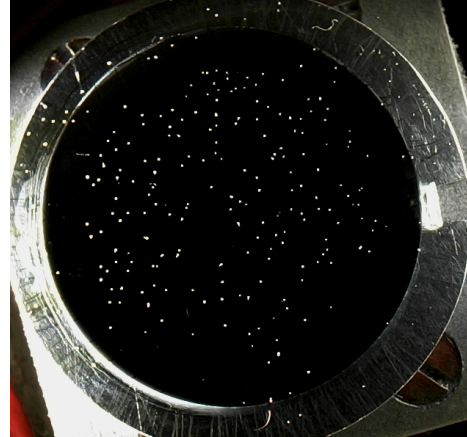


Figura 6.2: Caso MCC generata nebulizzata. Filtro *U3-MCC*.

Tabella 6.1: MCC nebulizzata.

Filtro	Tempo campionamento (<i>min</i>)	Portata flusso ($l \cdot \text{min}^{-1}$)
<i>U1-MCC</i>	30	2
<i>U2-MCC</i>	30	2
<i>U3-MCC</i>	15	3.5

(a). Durata e portata del flusso di aria per i tre campionamenti.

Filtro	N_t	$A_{aer} (m^2)$	N_i	f_{IN}	$n_s (m^{-2})$
<i>U1-MCC</i>	$7.86 \cdot 10^7$	$4.92 \cdot 10^{-13}$	206	$(1.18 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	$(2.29 \pm 0.19) \cdot 10^6$
<i>U2-MCC</i>	$16.9 \cdot 10^7$	$5.15 \cdot 10^{-13}$	143	$(0.71 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	$(1.33 \pm 0.13) \cdot 10^6$
<i>U3-MCC</i>	$19.3 \cdot 10^7$	$5.31 \cdot 10^{-13}$	194	$(0.86 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	$(1.42 \pm 0.12) \cdot 10^6$

(b). Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

Sono state effettuate tre prove di nebulizzazione, associate al campionamento di altrettanti filtri in membrana, da inserire nella camera DFPC per misure di nuclei di ghiacciamento. La tabella 6.1(a) riporta il tempo di campionamento e la portata del flusso di aria attraverso il filtro per ciascuno dei tre campionamenti, che denotiamo con *U1-MCC*, *U2-MCC* e *U3-MCC*. I filtri sono poi stati inseriti nella camera DFPC. In

figura 6.2, a titolo di esempio, viene riportata la fotografia scattata al filtro *U3-MCC* con i cristalli di ghiaccio formatisi. La tabella 6.1(b) riporta il numero totale N_t di particelle depositate sul filtro, il parametro A_{aer} introdotto nel capitolo 5, il numero di cristalli formatisi sul filtro e i valori di f_{IN} e di n_s . L'errore associato a f_{in} e n_s è stato ottenuto secondo la procedura dettagliata nel capitolo precedente ed è relativo alle sensibilità degli strumenti impiegati e dei metodi utilizzati (propagazione degli errori).

MCC generata a secco La figura 6.3 mostra una fotografia ottenuta al SEM di un filtro Nuclepore campionato con generazione a secco. Rispetto a quanto osservato per la nebulizzazione, si nota una netta diminuzione del numero di particelle depositate. Si consideri che l'aerea osservata è circa quattro volte maggiore rispetto a quella in figura 6.1. Le due particelle, che appaiono allungate, hanno dimensioni $> 5 \mu m$. Durante le tre generazioni sono stati campionati altrettanti filtri (*S1-MCC*, *S2-MCC* e *S3-MCC*) per misure di INP. La tabella 6.2(a) riporta le caratteristiche del campionamento in termini di tempo totale e portata del flusso di aria attraverso il filtro. Anche in questo caso si riassumono i risultati ottenuti dopo l'inserimento dei filtri nella camera DFPC, in termini di numero totale di particelle sul filtro, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, f_{IN} e n_s (tabella 6.2(b)). La figura 6.4 mostra i cristalli che si sono formati sul filtro *S2-MCC*.

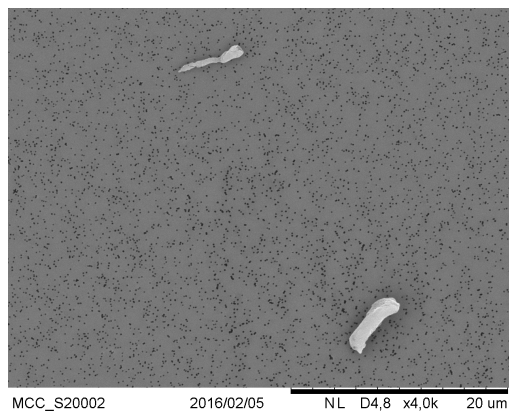


Figura 6.3: Immagine al SEM di MCC generata a secco.

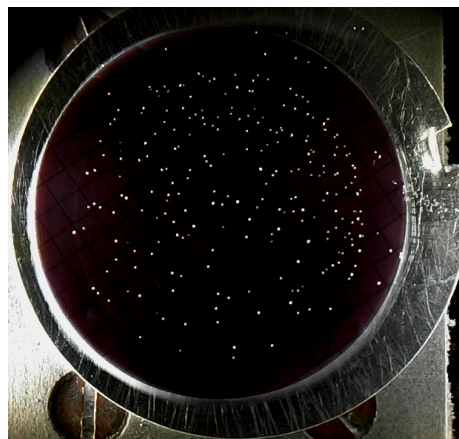


Figura 6.4: Caso MCC generata a secco. Filtro *S2-MCC*.

Tabella 6.2: MCC generata a secco.

Filtro	Tempo campionamento (<i>min</i>)	Portata flusso ($l \cdot min^{-1}$)
<i>S1-MCC</i>	15	3.5
<i>S2-MCC</i>	15	3.5
<i>S3-MCC</i>	15	2

(a). Durata e portata del flusso di aria per i tre campionamenti.

Filtro	N_t	A_{aer} (m^2)	N_i	f_{IN}	n_s (m^{-2})
<i>S1-MCC</i>	$1.91 \cdot 10^7$	$1.44 \cdot 10^{-11}$	105	$(5.14 \pm 0.53) \cdot 10^{-6}$	$(0.36 \pm 0.04) \cdot 10^6$
<i>S2-MCC</i>	$1.97 \cdot 10^7$	$1.61 \cdot 10^{-11}$	255	$(12.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(0.78 \pm 0.06) \cdot 10^6$
<i>S3-MCC</i>	$0.80 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^{-11}$	214	$(25.8 \pm 2.0) \cdot 10^{-6}$	$(2.20 \pm 0.17) \cdot 10^6$

(b). Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

FC, generazione per nebulizzazione. La nebulizzazione è stata effettuata con una sospensione di cellulosa FC in acqua Milli-Q con concentrazione pari a $1 mg \cdot ml^{-1}$. La figura 6.5 riporta una fotografia al SEM di cellulosa fibrosa generata con nebulizzazione. Si osserva come, rispetto al caso della cellulosa MCC nebulizzata, sia presente in generale un numero di particelle inferiori, pur con un tempo di campionamento superiore. La tabella 6.3(a) riporta le caratteristiche dei campionamenti effettuati sui tre filtri *U1-FC*, *U2-FC* e *U3-FC*, mentre la 6.3(b) mostra i risultati ottenuti con le misure di nuclei di ghiacciamento. In figura 6.6 si vedono i cristalli che si sono formati sul filtro *U1-FC*

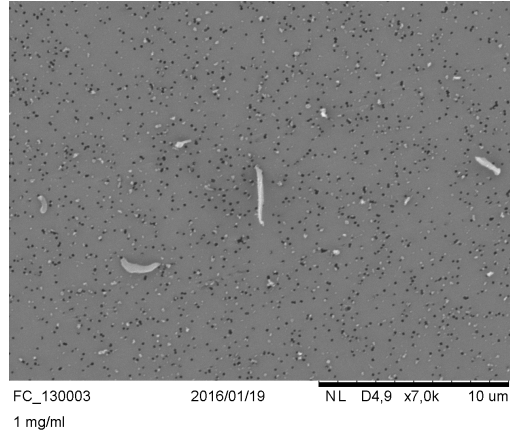


Figura 6.5: Immagine al SEM di FC nebulizzata.

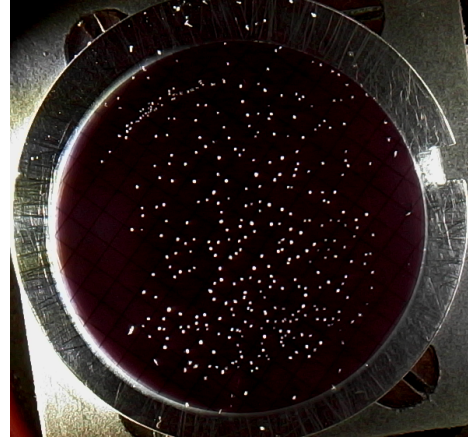


Figura 6.6: Caso FC nebulizzata. Filtro U1-FC.

Tabella 6.3: FC nebulizzata.

Filtro	Tempo campionamento (<i>min</i>)	Portata flusso ($l \cdot \text{min}^{-1}$)
U1-FC	60	3.5
U2-FC	30	3.5
U3-FC	60	3.5

(a). Durata e portata del flusso di aria per i tre campionamenti.

Filtro	N_t	$A_{aer} (m^2)$	N_i	f_{IN}	$n_s (m^{-2})$
U1-FC	$3.29 \cdot 10^7$	$6.06 \cdot 10^{-13}$	276	$(8.18 \pm 0.56) \cdot 10^{-6}$	$(13.5 \pm 1.0) \cdot 10^6$
U2-FC	$0.21 \cdot 10^7$	$7.38 \cdot 10^{-13}$	48	$(19.9 \pm 3.0) \cdot 10^{-6}$	$(27.0 \pm 4.1) \cdot 10^6$
U3-FC	$0.92 \cdot 10^7$	$6.78 \cdot 10^{-13}$	183	$(19.1 \pm 1.6) \cdot 10^{-6}$	$(28.1 \pm 2.3) \cdot 10^6$

(b). Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

FC generata a secco. Sono stati campionati tre filtri generando cellulosa FC a secco, denotati con *S1-FC*, *S2-FC* e *S3-FC*.

La tabella 6.4(a) riassume le caratteristiche dei campionamenti mentre la 6.4(b) riporta i risultati ottenuti con l'inserimento dei filtri nella camera DFPC. La figura 6.7 mostra i cristalli di ghiaccio formatisi sul filtro *S2-FC*.

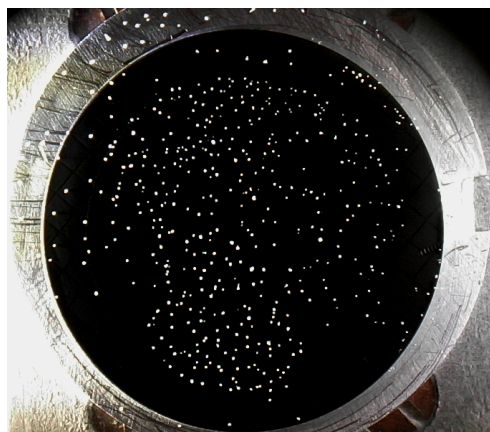
Figura 6.7: Caso FC generata a secco. Filtro *S2-FC*.

Tabella 6.4: FC generata a secco.

Filtro	Tempo campionamento (<i>min</i>)	Portata flusso ($l \cdot \text{min}^{-1}$)
<i>S1-FC</i>	15	2
<i>S2-FC</i>	10	3.5
<i>S3-FC</i>	15	3.5

(a). Durata e portata del flusso di aria per i tre campionamenti.

Filtro	N_t	$A_{aer} (m^2)$	N_i	f_{IN}	$n_s (m^{-2})$
<i>S1-FC</i>	$0.10 \cdot 10^7$	$1.09 \cdot 10^{-11}$	171	$(16.4 \pm 1.4) \cdot 10^{-5}$	$(15.1 \pm 1.4) \cdot 10^6$
<i>S2-FC</i>	$1.03 \cdot 10^7$	$0.97 \cdot 10^{-11}$	412	$(3.94 \pm 0.23) \cdot 10^{-5}$	$(4.05 \pm 0.24) \cdot 10^6$
<i>S3-FC</i>	$0.30 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^{-11}$	216	$(7.00 \pm 0.53) \cdot 10^{-5}$	$(5.53 \pm 0.42) \cdot 10^6$

(b). Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

6.2 Commenti ai risultati ottenuti

I grafici in figura 6.8 e 6.9 mostrano la media e la deviazione standard della distribuzione dimensionale in numero delle particelle di cellulosa, rispettivamente per la cellulosa MCC e FC. In particolare viene graficata la quantità $dN/d\log(d)$ *normalizzata*, ricavata nel modo seguente: per i due tipi di generazione viene calcolata la concentrazione media in ogni canale di misura fornita dall'OPC, su tutto il tempo di campionamento. Questa quantità viene poi divisa per la concentrazione media totale delle particelle, in modo da ottenere dei valori normalizzati. Si divide poi ulteriormente per il logaritmo dell'ampiezza di ogni canale.

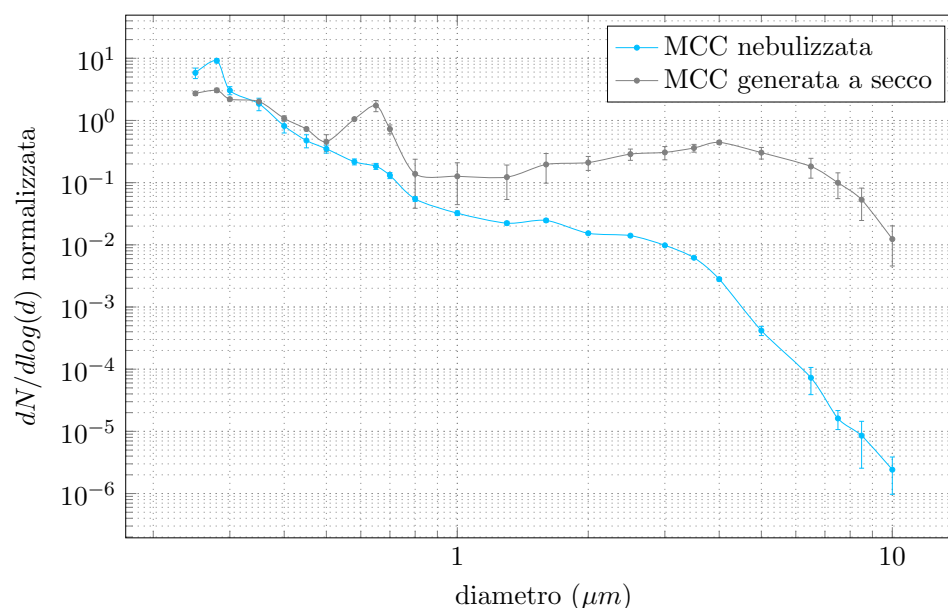


Figura 6.8: Distribuzione dimensionale in numero di particelle di MCC per generazione con nebulizzazione e a secco.

Innanzitutto si nota come le distribuzioni di MCC e FC abbiano andamenti simili sia nel caso di generazione con nebulizzazione che a secco.

Inoltre si osserva come, per la generazione a secco, la concentrazione delle particelle assunta, nell'intervallo $0.8 \mu m \div 10 \mu m$, valori maggiori anche di tre ordini di grandezza rispetto a quelli nel caso di nebulizzazione. Questo evidenzia come, con la generazione a secco, siano disperse più particelle con diametri maggiori rispetto alla generazione con nebulizzazione.

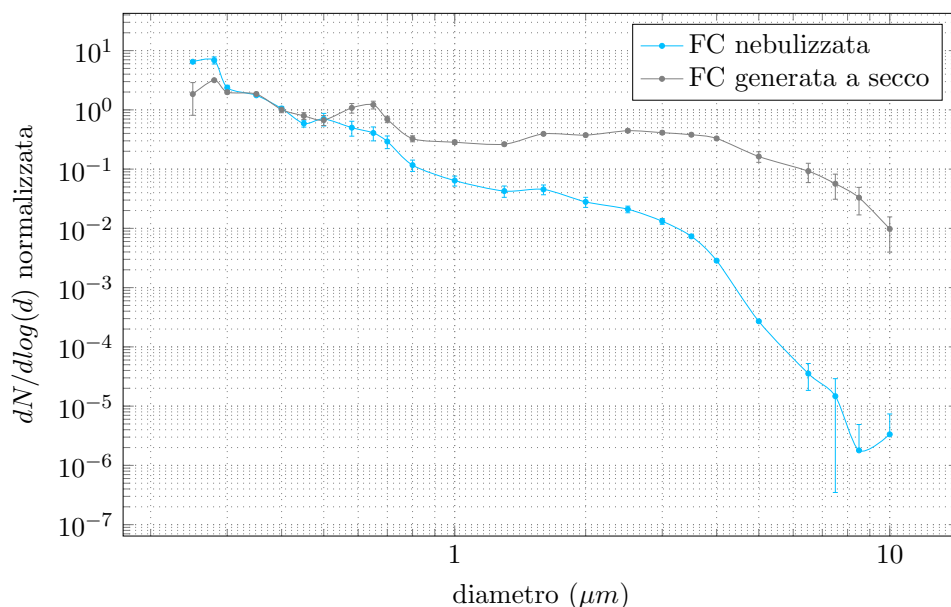


Figura 6.9: Distribuzione dimensionale in numero di particelle di FC per generazione con nebulizzazione e a secco.

I grafici 6.10 e 6.11 mostrano la distribuzione dimensionale media in termini di superficie. Il calcolo è analogo al caso della distribuzione dimensionale in numero. In particolare in questo caso viene graficata la quantità $dS/d\log(d)$ *normalizzata*. Si tratta di una quantità importante in quanto l'attivazione di una particella come INP dipende anche dalla superficie disponibile. Dai grafici si nota come l'andamento sia simile, per MCC e FC, sia per generazione a secco che per nebulizzazione. In particolare si osserva come nel caso di generazione a secco la superficie dell'aerosol sia inferiore rispetto al caso della nebulizzazione fino a diametri di circa $2.5 \mu m$. Oltre tale valore la concentrazione per generazione a secco risulta maggiore, anche fino a tre ordini di grandezza, rispetto al caso di nebulizzazione.

I grafici in figura 6.12 e 6.13 riportano i valori medi di f_{IN} e n_s ottenuti nei quattro casi considerati, per MCC e FC con generazione a secco e nebulizzazione. Ogni valore dell'istogramma è la media dei valori riportati nella corrispondente tabella presentata in precedenza. La barra di errore è calcolata come la deviazione standard dei valori riportati in tabella. Si nota come la deviazione standard associata alla generazione a secco sia maggiore rispetto alla deviazione standard per la nebulizzazione, sia per i valori di f_{IN}

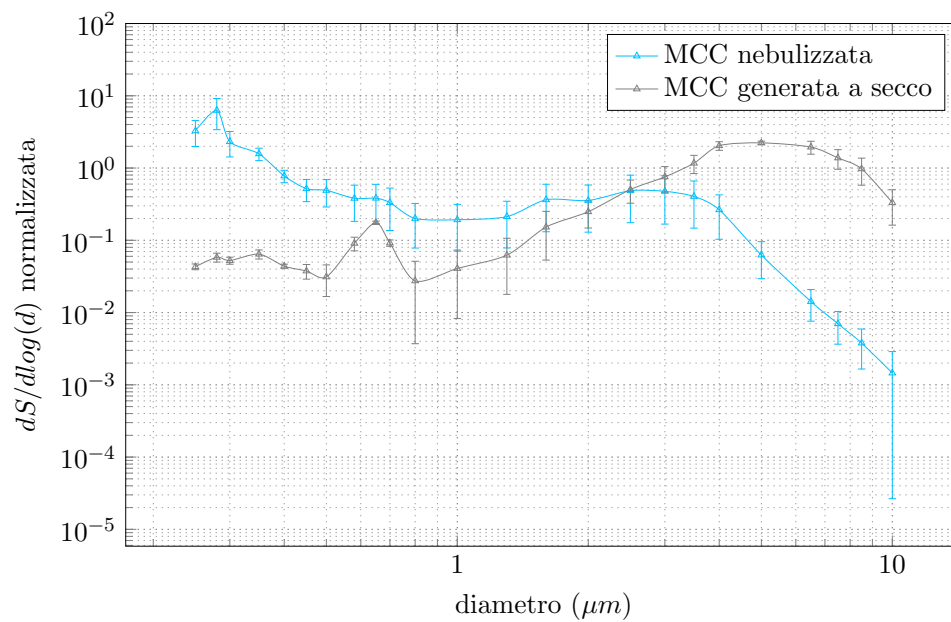


Figura 6.10: Distribuzione dimensionale superficiale di particelle di MCC per generazione con nebulizzazione e a secco.

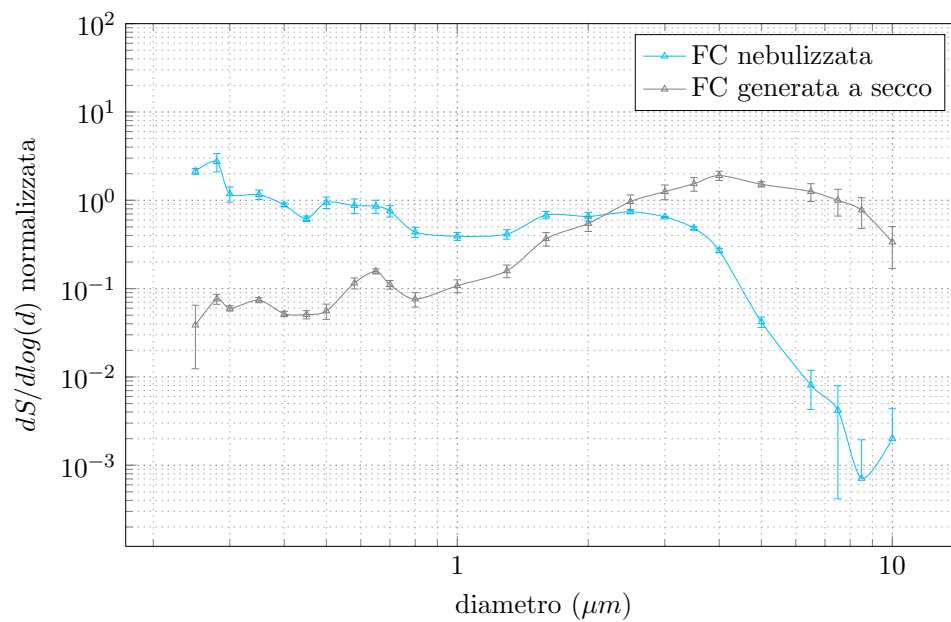


Figura 6.11: Distribuzione dimensionale superficiale di particelle di FC per generazione con nebulizzazione e a secco.

che di n_s . Questo è giustificato dal fatto che, durante la generazione a secco, risulta più complesso il controllo dell'apparato sperimentale.

Osservando il grafico in figura 6.12 si nota come, a parità di modo di generazione, la cellulosa fibrosa (FC) abbia valori di frazione nucleante superiori alla cellulosa microcristallina (MCC). In particolare si nota come il rapporto tra la frazione nucleante per FC e quella per MCC sia di un fattore dieci, sia per nebulizzazione che per generazione a secco. Si osserva inoltre come, sia per MCC che per FC, con la generazione a secco si abbiano valori di f_{IN} maggiori rispetto al caso di nebulizzazione. Questo può essere giustificato tenendo presente le distribuzioni dimensionali riportate nei grafici in figura 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11. Si osserva infatti che per la cellulosa generata a secco, le distribuzioni dimensionali sia in numero che in superficie presentano valori maggiori rispetto al caso di generazione con nebulizzazione per particelle con diametro $> 2.5 \mu m$. Dati di letteratura evidenziano che particelle con diametro maggiore hanno una maggiore efficienza di nucleazione (Kanji and Abbatt, 2006; Koehler *et al.*, 2010; Welti *et al.*, 2009).

Nel grafico in figura 6.13, relativo ai valori di n_s , si conferma il fatto che la cellulosa FC abbia proprietà nucleanti maggiori rispetto alla cellulosa MCC, a parità di modo di generazione. Quello che si nota rispetto al grafico precedente è che, in questo caso, la generazione per nebulizzazione favorisce una maggiore presenza di siti nucleanti sulle superfici delle particelle. Nel parametro n_s infatti viene considerata anche la superficie totale disponibile. Ricordando l'andamento dei grafici 6.10 e 6.11, si vede come l'integrale sotto la curva relativa alla generazione a secco è maggiore di quello sotto la curva nel caso di nebulizzazione. Infatti, sopra a $2.5 \mu m$, le concentrazioni in termini di superficie per la generazione a secco sono fino a tre ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle del caso di nebulizzazione. Queste particelle danno un contributo significativo in termini di superficie. Si giustifica quindi, ricordando la definizione di n_s (equazione 5.17) data al capitolo 5, che tale contributo abbassi il valore finale di n_s rispetto al caso della nebulizzazione dove il contributo in superficie dato da particelle così grandi è molto minore.

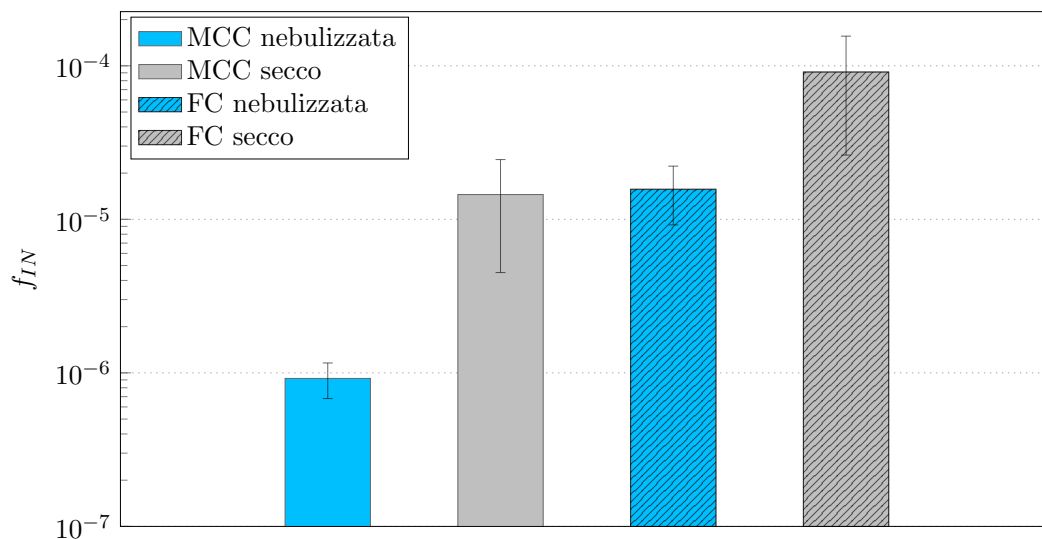


Figura 6.12: Frazione nucleante ottenuta per MCC e FC per i due casi di generazione a secco e nebulizzazione.

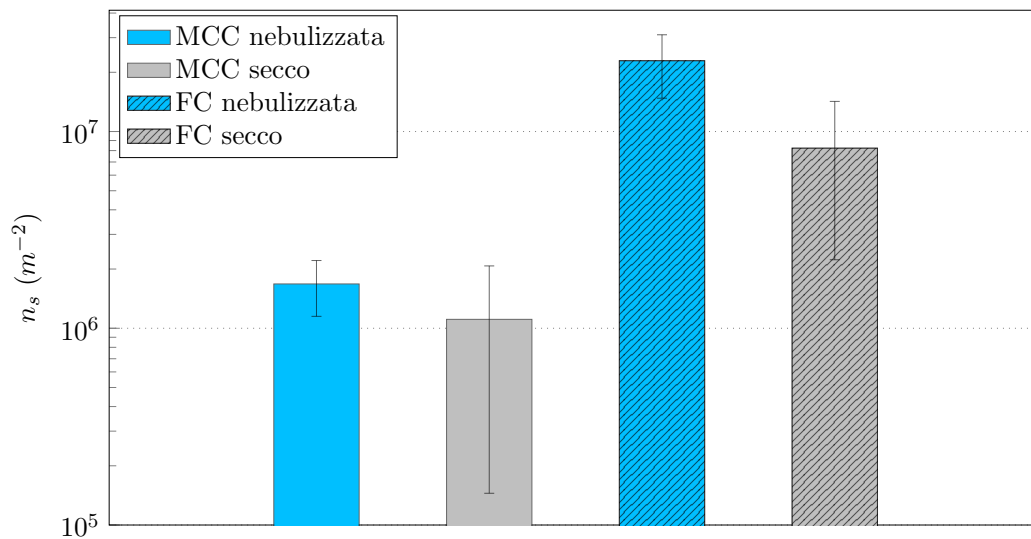


Figura 6.13: n_s ottenuta per MCC e FC per i due casi di generazione a secco e nebulizzazione.

Capitolo 7

Influenza delle dimensioni delle particelle sulle loro proprietà nucleanti

In questo capitolo vengono presentati i risultati preliminari relativi alla proprietà nucleanti delle particelle di cellulosa in base alle loro dimensioni. A tale fine l'aerosol viene separato dimensionalmente con il ciclone inerziale descritto nel capitolo 4. L'obiettivo è quello di ottenere dei filtri in cui siano depositate particelle con diametro inferiore rispetto al diametro di taglio D_t del ciclone. Questi filtri sono campionati in parallelo a quelli senza separazione dimensionale presentati nel capitolo 6, e questo permette di effettuare un confronto tra le capacità nucleanti di particelle piccole (con diametro inferiore a D_t) rispetto a particelle più grandi. Si tratta di misure preliminari svolte allo scopo di valutare qualitativamente se le particelle piccole (diametro $< 0.5 \mu m$) hanno capacità nucleante inferiore rispetto alle particelle di diametro maggiore, come si riscontra in letteratura (Welti *et al.*, 2009). Tali misure sono state svolte utilizzando cellulosa microcristallina MCC.

I risultati presentati nel capitolo precedente relativi alle prove effettuate a temperature più alte di $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-20 \text{ }^\circ\text{C}$) e a sovrassaturazioni minori di 1% sono confermati anche in questo caso. Non sono stati osservati, infatti, eventi di nucleazione. I filtri sono quindi stati sviluppati nelle stesse condizioni dei filtri campionati con aerosol totale, a temperatura cioè di $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ e sovrassaturazione rispetto all'acqua del 2%.

7.1 Cellulosa microcristallina ottenuta con nebulizzazione e con generazione a secco

MCC, generazione con nebulizzazione. In questo paragrafo si fa riferimento ai risultati ottenuti con misure in camera DFPC di tre filtri campionati con l'utilizzo del ciclone inerziale. I campionamenti sono avvenuti in parallelo e alle stesse portate dei campionamenti dei filtri senza l'utilizzo del ciclone. In particolare i tre filtri, che denotiamo con $U1'$ -MCC, $U2'$ -MCC e $U3'$ -MCC, sono stati campionati in parallelo ai filtri $U1$ -MCC, $U2$ -MCC e $U3$ -MCC del caso senza ciclone inerziale.

Il filtro Nuclepore osservato (fig. 7.1) è stato campionato con l'utilizzo del ciclone inerziale, con diametro di taglio D_t pari a $0.7 \mu m$ (corrispondente ad un diametro aerodinamico di taglio di $1 \mu m$, come ricavato al capitolo 5). Si nota come, rispetto alla figura 6.1, siano poche le particelle con diametro aerodinamico $d > 1 \mu m$ mentre rimangono numerose quelle più piccole con $d < 0.5 \mu m$. Questa considerazione qualitativa è coerente con quanto ci si attende utilizzando il ciclone inerziale.

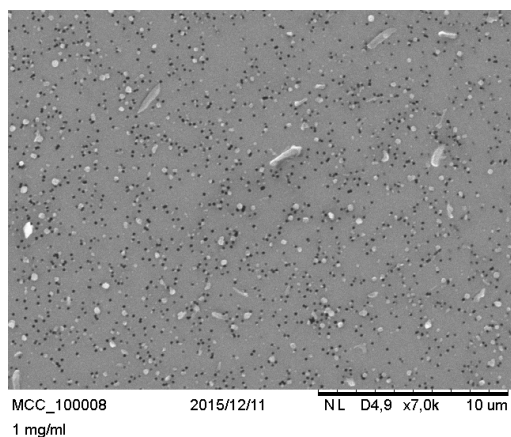


Figura 7.1: Immagine al SEM di MCC nebulizzata. Campionamento con l'utilizzo del ciclone inerziale con $D_t = 0.7 \mu m$.

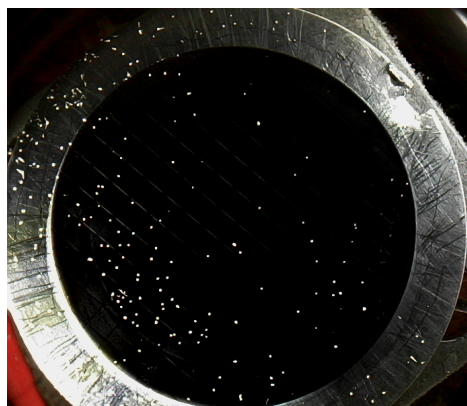


Figura 7.2: MCC nebulizzata, caso con ciclone inerziale. Filtro $U2'$ -MCC.

Anche in questo caso viene riportato il numero totale N_t di particelle depositate sul filtro, il parametro A_{aer} , il numero di cristalli di ghiaccio N_i formatisi, la frazione nucleante f_{IN} e il valore di n_s (tabella 7.1). Le incertezze su queste ultime due quantità sono state calcolate attraverso la propagazione degli errori, come descritto nel capitolo

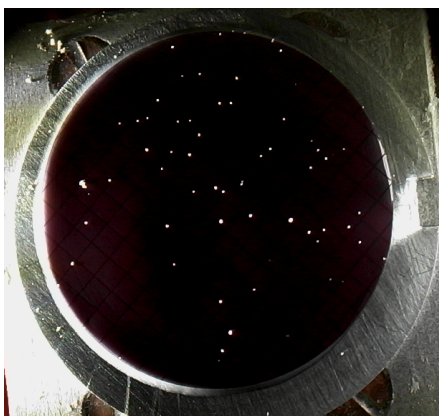
Tabella 7.1: MCC nebulizzata. Caso con ciclone inerziale.

Filtro	N_t	$A_{aer} (m^2)$	N_i	f_{IN}	$n_s (m^{-2})$
<i>U1'-MCC</i>	$1.32 \cdot 10^8$	$3.70 \cdot 10^{-13}$	89	$(0.62 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	$(1.68 \pm 0.19) \cdot 10^6$
<i>U2'-MCC</i>	$1.51 \cdot 10^8$	$3.80 \cdot 10^{-13}$	102	$(0.63 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$	$(1.65 \pm 0.18) \cdot 10^6$
<i>U3'-MCC</i>	$1.43 \cdot 10^8$	$2.94 \cdot 10^{-13}$	19	$(8.39 \pm 1.94) \cdot 10^{-8}$	$(0.29 \pm 0.07) \cdot 10^6$

Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

5. La figura 7.2 mostra i cristalli di ghiaccio che si sono formati sul filtro *U2'-MCC*.

MCC, generazione a secco. Nel caso della generazione a secco sono stati campionati due filtri con l'utilizzo del ciclone inerziale, in parallelo e alla stessa portata del caso senza ciclone. I campionamenti avvenuti in parallelo sono relativi al caso *S2-MCC* e *S3-MCC* e vengono denotati con *S2'-MCC* e *S3'-MCC*. Nel campionamento *S2'-MCC* il diametro di taglio del ciclone inerziale era pari a $D_t = 0.3 \mu m$ (corrispondente ad un diametro aerodinamico di $0.5 \mu m$) mentre nel campionamento *S3'-MCC* $D_t = 0.7 \mu m$. In figura 7.3 sono mostrati i cristalli che si sono formati sul filtro *S2'-MCC*.

Figura 7.3: MCC generata a secco, caso con ciclone inerziale. Filtro *S2'-MCC*.

Nella tabella 7.2 vengono riportati i risultati ottenuti in termini di numero totale di particelle sul filtro N_t , parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio N_i formatisi, f_{IN} e n_s .

Tabella 7.2: MCC generata a secco. Caso con ciclone inerziale.

Filtro	N_t	$A_{aer} (m^2)$	N_i	f_{IN}	$n_s (m^{-2})$
$S2'-MCC$	$8.03 \cdot 10^6$	$3.66 \cdot 10^{-12}$	21	$(1.74 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$	$(0.48 \pm 0.06) \cdot 10^6$
$S3'-MCC$	$4.68 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^{-12}$	43	$(7.70 \pm 1.21) \cdot 10^{-6}$	$(6.81 \pm 1.1) \cdot 10^6$

Numero totale di particelle, parametro A_{aer} , numero di cristalli di ghiaccio, frazione nucleante e n_s .

7.2 Commenti ai risultati ottenuti

Il grafico 7.4 riassume i valori di f_{IN} ottenuti per la cellulosa MCC. Il colore azzurro si riferisce a generazioni mediante nebulizzazione (*wet generation*) mentre il grigio a generazioni a secco (*dry generation*). La prima barra si riferisce alla frazione nucleante ottenuta per l'aerosol totale, la seconda per il caso con diametro di taglio $D_t = 0.7 \mu m$ e la terza per $D_t = 0.3 \mu m$. Sono principalmente due le considerazioni che emergono

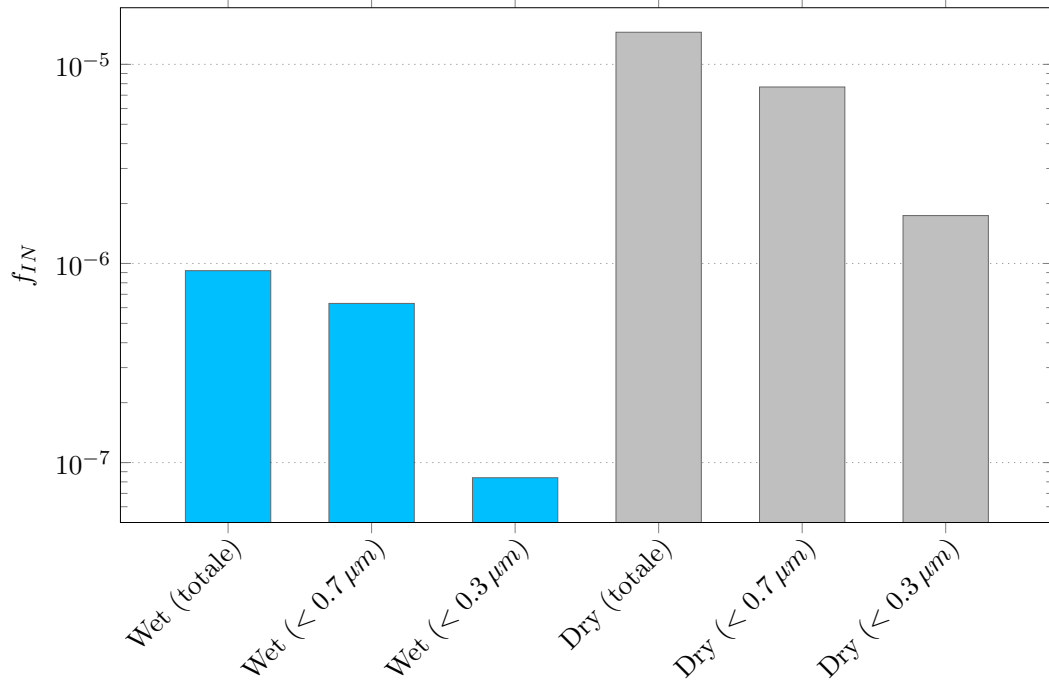


Figura 7.4: Frazione nucleante ottenuta per cellulosa MCC nebulizzata (Wet) e generata a secco (Dry); caso con utilizzo del ciclone inerziale.

osservando il grafico.

La prima riguarda il confronto tra la generazione con nebulizzazione e quella a secco. Si conferma, anche per i risultati di campionamenti con ciclone inerziale, la tendenza per la generazione a secco ad avere valori di f_{IN} maggiori rispetto al caso della nebulizzazione.

La seconda considerazione emerge confrontando il caso di campionamenti senza ciclone con quelli in cui è stato utilizzato il ciclone, per lo stesso tipo di generazione. Si consideri la generazione mediante nebulizzazione (barre azzurre). Si nota come la frazione nucleante diminuisce passando dal caso senza ciclone ai due casi col ciclone. In particolare, nel caso $D_t = 0.3 \mu m$, la frazione nucleante diminuisce significativamente. Anche nel caso di generazione a secco si riscontra un comportamento analogo. Questo conferma che le particelle di cellulosa MCC con diametro inferiore a $0.3 \mu m$ hanno una minore capacità di attivarsi come INP rispetto alle particelle più grandi.

Capitolo 8

Implicazioni atmosferiche

Nei due capitoli precedenti sono stati presentati i risultati sperimentali ottenuti in laboratorio relativi alle proprietà nucleanti delle particelle di cellulosa di comportarsi come nuclei di ghiacciamento.

Nel capitolo 6 si è presentato il confronto tra i due tipi di generazione realizzati, a secco e mediante nebulizzazione, e per due diversi tipi di cellulosa, ovvero cellulosa microcristallina MCC e cellulosa fibrosa FC. La tabella 8.1 riassume i risultati presentati nel capitolo 6, in termini di f_{IN} e di n_s . I valori presentati sono la media di quelli riportati nelle corrispondenti tabelle del capitolo 6. Le incertezze associate sono ricavate come deviazione standard degli stessi valori. Alcune considerazioni devono essere fatte per giustificare la scelta della deviazione standard come stima dell'incertezza associata ai valori. Nelle tabelle riportate nel capitolo 6, le incertezze associate alle misure sono state ricavate attraverso la propagazione degli errori presentata al capitolo 5. Si tratta di un'incertezza intrinseca, legata all'utilizzo della strumentazione in laboratorio e al conteggio dei cristalli. Dalle tabelle si ricava che questa incertezza è dell'ordine del 10% del valore di f_{IN} e di n_s . Esiste tuttavia una variabilità naturale indipendente dagli strumenti utilizzati che conduce ad un'incertezza maggiore rispetto a quella stimata attraverso la propagazione degli errori, come evidenziato da Schrod *et al.* (2016). Per stimare questa variabilità si è utilizzata la deviazione standard delle diverse misure. Si sottolinea il fatto che nelle misure relative ai nuclei di ghiacciamento la variabilità ambientale è molto superiore, allo stato delle conoscenze attuali, a quella ottenuta con la propagazione degli errori strumentali.

Tabella 8.1: Valori medi di f_{IN} e n_s .

Tipo di generazione	f_{IN}	n_s (m^{-2})
Nebulizzazione	$(0.09 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^6$
A secco	$(1.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	$(1.1 \pm 1.0) \cdot 10^6$

(a). f_{IN} e n_s relativi alla cellulosa MCC.

Tipo di generazione	f_{IN}	n_s (m^{-2})
Nebulizzazione	$(1.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(23 \pm 8) \cdot 10^6$
A secco	$(9.1 \pm 6.5) \cdot 10^{-5}$	$(8.2 \pm 6.0) \cdot 10^6$

(b). f_{IN} e n_s relativi alla cellulosa FC.

Nel capitolo 7 sono invece state presentate le prove preliminari effettuate separando dimensionalmente l'aerosol di cellulosa generato. I risultati, come visto, hanno permesso di osservare qualitativamente una minore capacità nucleante per le particelle di MCC di piccole dimensioni. In particolare le particelle con diametro inferiore a $0.3 \mu m$ hanno fornito valori di frazione nucleanti significativamente inferiori rispetto alle particelle con diametro maggiore.

8.1 Aerosol di cellulosa in atmosfera

Nella prima parte di questo paragrafo si considerano delle misure sperimentali di concentrazione di cellulosa in atmosfera. Successivamente viene effettuato un confronto tra la capacità nucleante della cellulosa e quella di altri materiali che costituiscono l'aerosol atmosferico.

Misure per ricavare la distribuzione dimensionale e la variazione di concentrazione stagionale delle particelle di cellulosa in atmosfera sono state svolte a Vienna, presso l'*Institute for Chemical Technology and Analytics* nel 1993 (Puxbaum and Tenze-Kunit, 2003). In questo studio è stato utilizzato un impattore inerziale a cinque stadi che ha campionato nel periodo Ottobre - Novembre 1993. L'impattore ha campionato particelle con diametro aerodinamico compreso tra $0.1 \mu m$ e $25 \mu m$, classificandole all'interno di quattro canali dimensionali. Ricavare la concentrazione di cellulosa in atmosfera risulta

particolarmente importante dal momento che la cellulosa è il biopolimero maggiormente presente in atmosfera. E proprio i biopolimeri sono considerati la principale sorgente di materiale biogenico il quale rappresenta più del 40% del totale di particelle di aerosol con diametro aerodinamico $> 0.2 \mu\text{m}$ (Sánchez-Ochoa *et al.*, 2007).

I risultati hanno permesso di evidenziare come la concentrazione di cellulosa in atmosfera abbia variazioni stagionali significative, con il massimo assoluto durante l'autunno e un massimo relativo in primavera. Il massimo di concentrazione in autunno è associato al rilascio di cellulosa in seguito alla caduta delle foglie dagli alberi, mentre il massimo di concentrazione primaverile è dovuto ad un aumento dell'attività biologica delle piante.

La tabella 8.2 riassume i risultati, ottenuti nel lavoro citato, mediati su tutto il periodo di campionamento.

Averaged aerosol mass and cellulose size distribution from 6 impactor runs (October–November 1993) in Vienna downtown (Institute site)

Size range ($\mu\text{m AD}$)	Aerosol mass (SD) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Cellulose (SD) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Cellulose % of particle mass	Plant debris % of particle mass
0.1–0.4	8.7 (1.23)	0.079 (0.031)	0.91	1.8
0.4–1.6	30.3 (13.1)	0.196 (0.097)	0.65	1.35
1.6–6.5	14.0 (4.78)	0.208 (0.055)	1.49	3.0
6.5–25	11.4 (3.53)	0.154 (0.040)	1.35	2.7
Σ	64.4	0.637	0.99	2.0

Tabella 8.2: Risultati ottenuti da misure svolte a Vienna (da Puxbaum and Tenze-Kunit (2003));

AD = *Aerodynamic Diameter*, SD = *Standard Deviation*.

Si osserva come il contenuto in massa delle particelle di cellulosa rappresenti circa l'1% dell'aerosol atmosferico.

Le distribuzioni dimensionali ottenute in laboratorio con l'OPC sono espresse come concentrazione in numero di particelle. Per confrontarle con quelle ottenute in atmosfera, che sono espresse in termini di concentrazione in massa, occorre eseguire alcuni passaggi. Prima di tutto è necessario raggruppare le misure del contatore ottico in modo da poter paragonare i dati con quelli dei quattro canali corrispondenti agli stadi dell'im-

pattore utilizzato per le misure atmosferiche. Si osserva che i due strumenti utilizzati per le misure della massa della cellulosa fanno riferimento a diverse definizioni di diametro; aerodinamico per l'impattore e volumetrico equivalente per l'OPC. Per ottenere il diametro volumetrico equivalente a partire da quello aerodinamico e riferire così le misure del contatore ottico ai medesimi intervalli dimensionali dell'impattore, si utilizza la correzione discussa in precedenza (eq. 5.9, capitolo 5), esplicitando però d_{ve} . Si ottiene

$$d_{ve} = d_a \left(\frac{C_c(d_a)}{C_c(d_{ve})} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_0 \chi}{\rho_p} \right)^{1/2} \quad (8.1)$$

dove χ è pari a 1.1, considerando in prima approssimazione le particelle di cellulosa di forma cilindrica. I coefficienti di *slip correction* sono noti e tabulati. Per il calcolo dei valori di d_{ve} è stata utilizzata una procedura iterativa, dal momento che d_{ve} compare sia come incognita da ricavare che come valore noto. L'equazione 8.1 permette di esprimere gli intervalli dimensionali dell'impattore in termini di diametro volumetrico equivalente misurato dal contatore ottico. Si deve inoltre tener conto del fatto che nella generazione a secco è stato utilizzato, come descritto, un ciclone inerziale con diametro aerodinamico di taglio pari a $7 \mu m$. Si sono pertanto escluse le misure dell'ultimo intervallo dell'impattore. Inoltre, il primo canale delle misure in atmosfera ha come limite inferiore il diametro di $0.1 \mu m$ mentre l'OPC considera particelle a partire da $0.25 \mu m$. Tuttavia il contributo in massa delle particelle fra $0.1 \mu m$ e $0.25 \mu m$ è trascurabile.

A questo punto si ricava, a partire dalla distribuzione in massa di cellulosa in atmosfera, la distribuzione in termini di superficie per unità di volume, conoscendo la densità della cellulosa ($1.5 g \cdot cm^{-3}$) e il diametro volumetrico equivalente medio \bar{d}_{ve} di ogni stadio. Si assume che le particelle di cellulosa siano sferiche. La tabella 8.1 riporta i valori, stimati dalle misure effettuate in atmosfera, di concentrazione delle particelle e di superficie per unità di volume corrispondenti al diametro volumetrico equivalente medio di ogni stadio.

\bar{d}_{ve} (μm)	concentrazione (m^{-3})	superficie ($\mu m^2 \cdot m^{-3}$)
0.20	$1,26 \cdot 10^7$	$1.58 \cdot 10^6$
0.85	$4,06 \cdot 10^5$	$0.92 \cdot 10^6$
3.50	$6,18 \cdot 10^3$	$0.24 \cdot 10^6$

Tabella 8.3: Valori stimati di concentrazione di particelle e di superficie per unità di volume, corrispondenti al diametro volumetrico equivalente medio per ogni stadio.

Da quanto riportato in tabella 8.1 è possibile ottenere il valore del parametro A_{aer} che, come visto in precedenza, è definito come l'area superficiale totale divisa per il numero totale di particelle. Nel nostro caso quindi si procede calcolando la concentrazione totale C_{tot} e la superficie totale S_{tot} per unità di volume, ottenendo rispettivamente $C_{tot} = 1.30 \cdot 10^7 m^{-3}$ e $S_{tot} = 2.74 \cdot 10^6 \mu m^2 \cdot m^{-3}$. Quindi:

$$A_{aer} = \frac{S_{tot}}{C_{tot}} = 2.11 \cdot 10^{-13} m^2 \quad (8.2)$$

Questo risultato rappresenta una stima del valore del parametro A_{aer} per le particelle di cellulosa in atmosfera, che può essere confrontato con quanto ottenuto in laboratorio. In base ai risultati presentati nel capitolo 6, considerando sia MCC che FC, il parametro A_{aer} assume valori circa compresi tra $5 \cdot 10^{-13} m^2$ e $7 \cdot 10^{-13} m^2$ nel caso di cellulosa nebulizzata e circa compresi tra $1.0 \cdot 10^{-11} m^2$ e $1.6 \cdot 10^{-11} m^2$ nella generazione a secco. Pertanto, nel caso di generazione mediante nebulizzazione, le particelle hanno una superficie disponibile confrontabile con quella ricavata per le particelle in atmosfera rispetto alla generazione a secco. Si sottolinea il fatto che la superficie disponibile è un importante parametro che influenza la capacità nucleante di una particella.

Implicazioni atmosferiche. In questo paragrafo si confronta la capacità nucleante della cellulosa MCC e FC con valori riportati in letteratura per altri tipi di aerosol.

A tale scopo si considerano i valori di n_s , dal momento che tale parametro è utilizzato in letteratura per confrontare la capacità nucleante di materiali diversi (Niemand *et al.*, 2012; Murray *et al.*, 2012). Si considerano poi i soli risultati relativi alla generazione mediante nebulizzazione che, come visto, è più rappresentativa della superficie disponibile dell'aerosol di cellulosa in atmosfera. Si sceglie inoltre di attribuire alla cellulosa non un singolo valore di n_s ma un intervallo di valori, che si estende da circa $1 \cdot 10^6 m^{-2}$ fino a

circa $2 \cdot 10^7 m^{-2}$ (tabella 8.1). Gli estremi dell'intervallo sono rappresentati dai risultati ottenuti rispettivamente per la cellulosa MCC e per la cellulosa FC. Entrambe vengono infatti considerate rappresentative della cellulosa in atmosfera, in assenza di ulteriori dati.

In letteratura sono disponibili diversi studi che esaminano la capacità nucleante di vari tipi di aerosol. La maggior parte di queste ricerche focalizza l'attenzione sulle polveri minerali, largamente presenti in atmosfera e tra i più importanti INP, e solo di recente l'interesse si è diretto anche su aerosol di tipo biologico.

Il grafico in figura 8.1 (Murray *et al.*, 2012), riporta i valori di n_s per diversi tipi di polvere minerale a temperature comprese tra -10 °C e -40 °C circa, ottenuti da numerosi studi. La linea azzurra è stata tracciata in corrispondenza della temperatura di -22 °C,

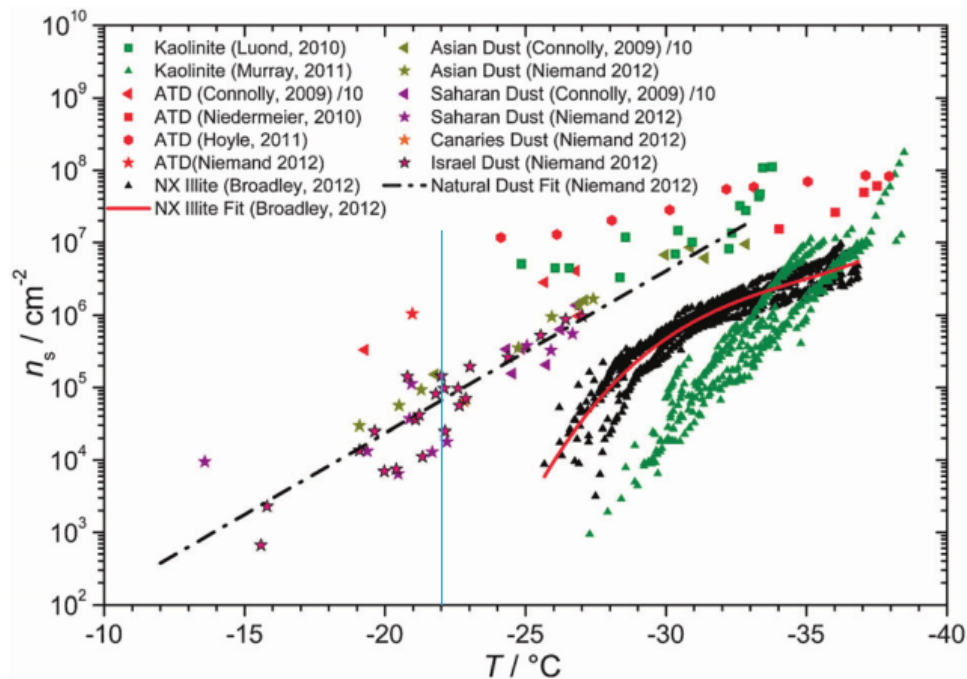


Figura 8.1: n_s (cm^{-2}) per alcune polveri minerali in funzione della temperatura (da Murray *et al.* (2012)).

che rappresenta la temperatura di sviluppo dei filtri di cellulosa all'interno della camera DFPC ed utilizzata nelle prove svolte in laboratorio. Dal grafico si osserva che per l'*Israel Dust* e per l'*ATD* il valore di n_s è compreso circa tra $10^8 m^{-2}$ e $10^9 m^{-2}$, e per l'*Asian*

Dust vale circa $10^9 m^{-2}$. Si fa notare che nel grafico l' n_s è espresso in cm^{-2} . Hoose and Möhler (2012) riportano risultati di misure di INP ottenuti con tecniche di *immersion freezing* per ATD, *desert dust*, *clay minerals* con valori di n_s per temperature di $-22\text{ }^\circ\text{C}$ compresi tra $10^8 m^{-2}$ e $10^{11} m^{-2}$. Per la medesima temperatura, DeMott *et al.* (2016) riportano dei valori di n_s , ricavati in esperimenti di laboratorio con polveri minerali, compresi tra $10^8 m^{-2}$ e $10^9 m^{-2}$.

In sintesi, dai risultati presenti in letteratura, appare evidente che la capacità nucleante della cellulosa ricavata in laboratorio è inferiore a quella delle principali polveri minerali presenti in atmosfera. In particolare, in termini di n_s , la cellulosa mostra dei valori da uno a quattro ordini di grandezza inferiori rispetto alle polveri minerali.

In alcune recenti pubblicazioni si è studiata la capacità nucleante di altri tipi di materiale presente in atmosfera. È il caso del bioaerosol, del *soot*, del SSA e della cenere vulcanica. Il bioaerosol risulta importante nella nucleazione del ghiaccio a temperature più alte rispetto agli altri materiali, circa tra $-5\text{ }^\circ\text{C}$ e $-15\text{ }^\circ\text{C}$ (Hoose and Möhler, 2012). Misure sperimentali relative alla capacità nucleante del *soot* hanno mostrato risultati contrastanti. In ogni caso si ritiene confermato il fatto che il *soot* ha proprietà nucleanti inferiori rispetto alla polvere minerale (Hoose and Möhler, 2012). Per quanto riguarda l'aerosol marino, DeMott *et al.* (2016), hanno ricavato valori di n_s compresi tra $10^5 m^{-2}$ e $10^6 m^{-2}$, alla temperatura di $-22\text{ }^\circ\text{C}$. In base ai risultati di Fornea *et al.* (2009) è possibile stimare per la cenere vulcanica, a $-22\text{ }^\circ\text{C}$, un valore di n_s di circa $10^6 m^{-2}$.

Gli ultimi due materiale presentati, l'aerosol marino e la cenere vulcanica, mostrano delle capacità nucleanti paragonabili a quella ottenuta in questo studio per la cellulosa.

In base ai risultati preliminari ottenuti in questa ricerca, il contributo da parte della cellulosa alla formazione di cristalli di ghiaccio nelle nubi miste potrebbe essere significativo in zone dove la concentrazione di tali particelle risulta elevata e dove l'aerosol composto da particelle minerali è scarso.

Occorre tuttavia approfondire ulteriormente questi risultati anche attraverso misure di profili verticali di concentrazione di particelle di cellulosa per valutarne la loro presenza all'interno delle nubi.

Conclusioni

La formazione dei cristalli di ghiaccio all'interno delle nubi miste, per nucleazione eterogenea, richiede la presenza di particelle di aerosol che agiscano come nuclei di ghiacciamento. Negli ultimi decenni diverse tipologie di aerosol, aventi tale proprietà, sono state identificate e, fra queste, quelle minerali sono risultate le più attive. Ultimamente, anche alcune particelle biologiche sono state proposte come possibili nuclei di ghiacciamento anche se la loro identificazione è ancora oggetto di ricerca. Fra queste è stata da poco considerata la cellulosa prodotta dalla decomposizione delle piante e dei vegetali e presente con una certa abbondanza in atmosfera. Recenti stime riportano che la cellulosa presente in atmosfera è compresa fra lo 0.7% e 3.9% del carbonio organico e che i residui della decomposizione delle piante contribuiscono fra l'1.8% e il 10.4% dell'aerosol organico totale. Le concentrazioni misurate in sei siti di campionamento (CARBOSOL), sono comprese fra $16 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ e $180 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Sánchez-Ochoa *et al.*, 2007).

La tesi sperimentale svolta in laboratorio ha affrontato lo studio delle proprietà delle particelle di cellulosa come nuclei di ghiacciamento nelle nubi miste, utilizzando due tipologie di cellulosa: microcristallina (MCC) e fibrosa (FC). Sono state sviluppate due diverse metodologie sperimentali per la generazione degli aerosol di cellulosa: dispersione delle particelle in flusso di aria (*dry generation*) e nebulizzazione di una sospensione contenente la cellulosa con successiva evaporazione delle goccioline (*wet generation*).

Le particelle di cellulosa così ottenute sono state osservate al SEM e campionate su filtri assoluti. In parallelo un contatore ottico di particelle ha fornito in tempo reale la concentrazione e la distribuzione dimensionale dell'aerosol. I filtri contenenti la cellulosa, opportunamente pre-trattati, sono stati inseriti nella camera fredda DFPC per la determinazione della concentrazione dei nuclei di ghiacciamento. Le prove sono state effettuate alla temperatura di -22 °C e in condizioni di saturazione rispetto all'acqua

pari a 1.02 (entrambi rappresentativi delle condizioni atmosferiche presenti nelle nubi miste). Il lavoro sperimentale svolto ha evidenziato che la cellulosa FC presenta maggiori proprietà nucleanti rispetto a quella MCC. Inoltre, l'aerosol di cellulosa generato mediante nebulizzazione ha mostrato una superficie disponibile (importante parametro che influenza la capacità nucleante di una particella) più simile a quella stimata da misure in atmosfera, rispetto alla generazione a secco.

Le proprietà nucleanti della cellulosa ottenuta con questa modalità di generazione, parametrizzate mediante la densità dei siti superficiali nucleanti (*ice nucleation active surface-site density*), sono state confrontate con quelle di altre particelle di aerosol presenti in atmosfera al fine di valutarne la rilevanza. Tale parametro è risultato per la cellulosa FC dell'ordine di $2 \cdot 10^7 m^{-2}$. I valori riportati in letteratura per le particelle minerali sono maggiori da uno a quattro ordini di grandezza. Tuttavia, in aree ricche di vegetazione o dove le polveri minerali non sono abbondanti la cellulosa potrebbe risultare un importante materiale per la formazione dei cristalli di ghiaccio nelle nubi. I risultati del lavoro sperimentale svolto sono stati presentati al Congresso PM2016 tenutosi a Roma da 17 al 19 maggio e saranno presentati in un poster alla prossima *European Aerosol Conference* che si terrà a Tours dal 4 al 6 settembre 2016.

Appendice A

Equazione di Clausius-Clapeyron

L'equazione di Clausius-Clapeyron descrive le condizioni di equilibrio per sistemi vapore-liquido, vapore-ghiaccio e liquido-ghiaccio di una stessa sostanza. L'equazione è unica e i suoi termini assumono significato diverso a seconda del sistema considerato. Si riportano di seguito le tre forme dell'equazione di Clausius-Clapeyron per i sistemi rispettivamente vapore-liquido, vapore-ghiaccio e liquido-ghiaccio:

$$\frac{de_{sat,w}}{dT} = \frac{L_e}{T(v_v - v_w)} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{de_{sat,i}}{dT} = \frac{L_s}{T(v_v - v_i)} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{dP_{w,i}}{dT} = \frac{L_m}{T(v_w - v_i)} \quad (\text{A.3})$$

Le prime due relazioni A.1 e A.2 mostrano la variazione con la temperatura T della pressione di vapor saturo e_{sat} rispetto all'acqua e al ghiaccio, indicate con i pedici w e i rispettivamente. La terza equazione A.3 esprime la variazione con la temperatura T della pressione $P_{w,i}$ tra l'acqua e il ghiaccio. L_e , L_s e L_m indicano il calore latente di evaporazione, di sublimazione e di fusione per unità di mole e v rappresenta il volume molare (i pedici v , w e i indicano il vapore, l'acqua e il ghiaccio). Si tratta di tre equazioni fondamentali nella microfisica delle nubi per la comprensione di importanti fenomeni di passaggio di stato e nella descrizioni di stati metastabili (per esempio acqua sovraraffreddata), come visto al capitolo 1.4.

In linea di principio le due equazioni A.1 e A.2 potrebbero essere utilizzate per ricavare la pressione di vapore saturo rispetto al ghiaccio e all'acqua, quantità necessarie per conoscere le condizioni interne alla camera DFPC durante le misure. Tuttavia, il calore latente in queste equazioni non è costante ma dipende anch'esso dalla temperatura e non può essere integrato in una forma semplice. Si ricorre quindi a delle relazioni empiriche ricavate da dati sperimentali. Nelle misure effettuate in laboratorio si fa riferimento alle relazioni proposte da Murphy and Koop (2005).

Così, per il calcolo della pressione di vapor saturo rispetto al ghiaccio si utilizza la relazione:

$$e_{sat,i} = \exp\left(9.550426 - \frac{5723.265}{T} + 3.53068 \ln(T) - 0.00728332T\right) \quad (A.4)$$

valida per $T > 110 K$. La relazione utilizzata per ricavare la pressione di vapor saturo rispetto all'acqua è:

$$\begin{aligned} e_{sat,w} \approx \exp & \left[54.842763 - \frac{6763.22}{T} - 4.210 \ln(T) + 0.000367T \right. \\ & \left. + \tanh[0.0415(T - 218.8)] \right. \\ & \left. \times \left(53.878 - \frac{1331.22}{T} - 9.44523 \ln(T) + 0.014025T \right) \right] \end{aligned} \quad (A.5)$$

valida per $123 K < T < 332 K$, anche nel caso, quindi, di acqua liquida al di sotto degli $0^\circ C$ (acqua sovraraffreddata).

Glossario

AF	Activated Fraction
AIDA	Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere
ATD	Arizona Test Dust
CCD	Charge Coupled Device
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CFDC	Continuous Flow Diffusion Chamber
DFPC	Dynamic Filter Processing Chamber
FC	Cellulose Fibers
FIN-02	Fifth Ice Nucleation Workshop
FINCH	Fast Ice Nuclei Counter

FRIDGE	FRankfurt Ice Deposition freezinG Experiment
ICIS-2007	Fourt International Workshop on Comparing Ice Nucleation Measuring Systems
INP	Ice Nucleating Particles
ISAC	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima
LWC	Liquid Water Content
MCC	Cellulose Microcrystalline
NCAR	National Center for Atmospheric Research
OPC	Optical Particle Counter
PSL	Polystyrene Latex
SEM	Scanning Electron Microscope
SSA	Sea Salt Aerosol
WBF	Wegener-Bergeron-Findeisen
ZINC	Zurich Ice Nucleation Chamber

Elenco delle figure

1.1	Classificazione di diversi tipi di nube in funzione della temperatura; la linea rossa evidenzia la temperatura degli 0 °C.	4
1.2	Diversi gradi di bagnabilità: da “buona” (A) a nulla (C) con un caso intermedio (B).	7
1.3	Differenza qualitativa tra i livelli della barriera di nucleazione relativi al caso eterogeneo e omogeneo.	9
1.4	Schema dei diversi meccanismi di nucleazione del ghiaccio in atmosfera; il quadratino nero indica una particella di aerosol solubile/insolubile, il cerchio azzurro indica una gocciolina sopraffusa e l’esagono azzurro indica un cristallo di ghiaccio.	10
1.5	Diagramma di fase dell’acqua (da Lamb and Verlinde (2011))	12
1.6	Schema degli effetti radiativi dei nuclei di ghiacciamento sulle nubi di medio livello e sui cirri (da DeMott <i>et al.</i> (2010)). Le frecce rosse indicano un riscaldamento mentre quelle azzurre un raffreddamento.	14
2.1	Processi che influiscono sulla distribuzione dimensionale dell’aerosol atmosferico (da Lamb and Verlinde (2011)).	18
2.2	Composizione chimica delle <i>fine particles</i> e delle <i>coarse particles</i> (da Seinfeld (1986)).	19
2.3	Distribuzioni dimensionali in termini di numero di particelle in troposfera, ottenute come media di diverse misure in ambiente continentale (rosso), marino (blu) e urbano (nero); la linea tratteggiata rappresenta la <i>distribuzione di Junge</i> (da Wallace and Hobbs (2006)).	20
2.4	Schema che illustra la generazione dell’aerosol marino (da Wallace and Hobbs (2006)).	23

2.5	Concentrazione di nuclei di ghiacciamento in funzione della temperatura di attivazione (da DeMott <i>et al.</i> (2010)).	26
2.6	Efficienza dei vari meccanismi di rimozione dell'aerosol atmosferico (da Lamb and Verlinde (2011)).	29
3.1	Array di goccioline per misure di <i>immersion freezing</i>	33
3.2	Schema di un contatore NCAR (da Langer (1973b)).	35
3.3	Schema semplificato della camera CFDC e dei componenti (da Rogers <i>et al.</i> (1997)).	36
3.4	Principio di funzionamento della CFDC; (a) profili di temperatura, pressione di vapore e sovrassaturazione; (b) profili di velocità del flusso in tre casi diversi (da Rogers (1988)).	37
3.5	Schema del contatore FINCH (da Bundke <i>et al.</i> (2008)).	38
3.6	<i>Activated fraction</i> in funzione del grado di sovrassaturazione SSw rispetto all'acqua; in a) le prove sono state effettuate a $T = -25$ °C; in b) a $T = -31$ °C (da Jones <i>et al.</i> (2011)).	40
3.7	Principali strumenti di misura di INP (da DeMott <i>et al.</i> (2011)); gocce liquide (punti neri) e cristalli di ghiaccio (esagoni), flusso di aerosol (frecche nere), superfici calde (rosso) e fredde (blu) e medesimi colori per le frecche indicanti il flusso di aria.	41
4.1	Formula di struttura della cellulosa.	44
4.2	Schema del sistema di generazione a secco (adattato da Tobo <i>et al.</i> (2014)). . . .	45
4.3	Schema del nebulizzatore per la generazione di aerosol.	45
4.4	Principio di funzionamento dell'OPC.	46
4.5	Il ciclone inerziale	47
4.6	Il porta-filtro	49
4.7	Il circuito pneumatico in cui è inserita la camera DFPC.	50
4.8	Schema della <i>camera a diffusione dinamica</i> per lo sviluppo dei filtri (DFPC). 1 = ingresso aria; 2 = ghiaccio tritato; 3 = fenditura; 4 = filtro; 5 = sonda per la rilevazione della temperatura del filtro; 6 = dispositivo di raffreddamento ad effetto Peltier; 7 = sonda per la rilevazione della temperatura della camera; 8 = uscita aria; 9 = coperchio in plexiglass; 10 = finestra di osservazione; 11 = coperchio in acciaio.	51

4.9	Apparato strumentale utilizzato per la nebulizzazione della cellulosa.	54
4.10	Apparato strumentale utilizzato per la generazione a secco della cellulosa.	55
4.11	Distribuzioni dimensionali di particelle di MCC per generazione mediante nebulizzazione e a secco e per acqua Milli-Q.	56
4.12	Campionamento simultaneo con porta-filtro e OPC.	58
4.13	Impiego del ciclone inerziale per la separazione dimensionale dell'aerosol.	59
4.14	Filtro in membrana trattato con vaselina appoggiato su un piattello.	60
4.15	Camera DFPC all'interno del frigorifero.	61
4.16	Cristalli di ghiaccio sul filtro.	62
5.1	Schema qualitativo della relazione tra diametro volumetrico equivalente e diametro aerodinamico.	66
5.2	Efficienza di cattura η_c del ciclone inerziale in funzione del diametro aerodinamico. Curva arancione per particelle di NaCl con ciclone inerziale ad una portata di $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, curve azzurra e grigia per MCC con ciclone inerziale a portata $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ rispettivamente.	68
5.3	Andamento della concentrazione delle particelle di cellulosa nel tempo.	69
6.1	Immagine al SEM di MCC nebulizzata.	77
6.2	Caso MCC generata nebulizzata. Filtro <i>U3-MCC</i>	77
6.3	Immagine al SEM di MCC generata a secco.	78
6.4	Caso MCC generata a secco. Filtro <i>S2-MCC</i>	78
6.5	Immagine al SEM di FC nebulizzata.	80
6.6	Caso FC nebulizzata. Filtro <i>U1-FC</i>	80
6.7	Caso FC generata a secco. Filtro <i>S2-FC</i>	81
6.8	Distribuzione dimensionale in numero di particelle di MCC per generazione con nebulizzazione e a secco.	82
6.9	Distribuzione dimensionale in numero di particelle di FC per generazione con nebulizzazione e a secco.	83
6.10	Distribuzione dimensionale superficiale di particelle di MCC per generazione con nebulizzazione e a secco.	84
6.11	Distribuzione dimensionale superficiale di particelle di FC per generazione con nebulizzazione e a secco.	84

6.12	Frazione nucleante ottenuta per MCC e FC per i due casi di generazione a secco e nebulizzazione.	86
6.13	n_s ottenuta per MCC e FC per i due casi di generazione a secco e nebulizzazione.	86
7.1	Immagine al SEM di MCC nebulizzata. Campionamento con l'utilizzo del ciclone inerziale con $D_t = 0.7 \mu m$	88
7.2	MCC nebulizzata, caso con ciclone inerziale. Filtro $U2'$ -MCC.	88
7.3	MCC generata a secco, caso con ciclone inerziale. Filtro $S2'$ -MCC.	89
7.4	Frazione nucleante ottenuta per cellulosa MCC nebulizzata (Wet) e generata a secco (Dry); caso con utilizzo del ciclone inerziale.	90
8.1	n_s (cm^{-2}) per alcune polveri minerali in funzione della temperatura (da Murray <i>et al.</i> (2012)).	98

Elenco delle tabelle

2.1	Stima dei tassi di emissione di particelle in atmosfera (da Raes <i>et al.</i> (2000)). . .	22
4.1	Diametri aerodinamici di taglio in funzione della portata per il ciclone SCC 0.732.	48
4.2	Valori di off-set ricavati per alcune temperature di lavoro.	52
5.1	<i>Dynamic shape factor</i> per alcune forme geometriche (da Hinds (1999)).	65
5.2	Numero di cristalli ottenuti per i tre filtri di bianco.	73
6.1	MCC nebulizzata.	77
6.2	MCC generata a secco.	79
6.3	FC nebulizzata.	80
6.4	FC generata a secco.	81
7.1	MCC nebulizzata. Caso con ciclone inerziale.	89
7.2	MCC generata a secco. Caso con ciclone inerziale.	90
8.1	Valori medi di f_{IN} e n_s	94
8.2	Risultati ottenuti da misure svolte a Vienna (da Puxbaum and Tenze-Kunit (2003)); AD = <i>Aerodynamic Diameter</i> , SD = <i>Standard Deviation</i>	95
8.3	Valori stimati di concentrazione di particelle e di superficie per unità di volume, corrispondenti al diametro volumetrico equivalente medio per ogni stadio.	97

Bibliografia

- Allen, M. and Raabe, O. (1985). Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol Science and Technology*, **4**(3), 269–286.
- Bigg, E. (1971). Report on the ice nucleus workshop. *The Second International Workshop on Condensation and Ice Nuclei, Department of Atmospheric Science, Colorado State University, Ft. Collins.*
- Bigg, E., Miles, G., and Hefferman, K. (1961). Stratospheric ice nuclei. *Journal of Meteorology*, **18**(6), 804–806.
- Bundke, U., Nillius, B., Jaenicke, R., Wetter, T., Klein, H., and Bingemer, H. (2008). The fast ice nucleus chamber FINCH. *Atmospheric Research*, **90**(2–4), 180 – 186.
- DeMott, P. *et al.* (2008). The fourth international ice nucleation workshop (ICIS-2007): objectives and preliminary results. *Proceedings of the 15th ICCP.*
- DeMott, P., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S., Petters, M., Twohy, C., Richardson, M., Eidhammer, T., and Rogers, D. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *PNAS*, **107**(25), 11217–11222.
- DeMott, P., Möhler, O., Stetzer, O., Vali, G., *et al.* (2011). Resurgence in Ice Nuclei Measurement Research. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **92**(12), 1623–1635.
- DeMott, P. J. *et al.* (2016). Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **113**(21), 5797–5803.
- Fletcher, N. (1962). *The physics of rainclouds.* Cambridge University Press.

- Fornea, A. P., Brooks, S. D., Dooley, J. B., and Saha, A. (2009). Heterogeneous freezing of ice on atmospheric aerosols containing ash, soot, and soil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **114**(D13).
- Gagin, A. and Aroyo, M. (1969). A thermal diffusion chamber for the measurement of ice nuclei concentrations. *Journal de recherches atmosphériques*, **4**(3), 115–122.
- Gorbunov, B., Baklanov, A., Kakutkina, N., Windsor, H., and Toumi, R. (2001). Ice nucleation on soot particles. *Journal of Aerosol Science*, **32**(2), 199 – 215.
- Greenfield, S. (1957). Rain Scavenging of Radioactive Particulate Matter from the Atmosphere. *Journal of Meteorology*, **14**(2), 115–125.
- Grimm, H. and Eatough, D. (2009). Aerosol Measurement: The Use of Optical Light Scattering for the Determination of Particulate Size Distribution, and Particulate Mass, Including the Semi-Volatile Fraction. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **59**(1), 101–107.
- Hallett, J. and Mossop, S. C. (1974). Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature*, **249**, 26–28.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd Edition*. Wiley-Interscience, 2 edition.
- Hiranuma, N., Möhler, O., Yamashita, K., Tajiri, T., Saito, A., Kiselev, A., Hoffmann, N., Hoose, C., Jantsch, E., Koop, T., and Murakami, M. (2015). Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds. *Nature Geoscience*, **8**, 273–277.
- Hobbs, P. and Rangno, A. (1985). Ice Particle Concentrations in Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **42**(23), 2523–2549.
- Hobbs, P. and Rangno, A. (1990). Rapid Development of High Ice Particle Concentrations in Small Polar Maritime Cumuliform Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **47**(22), 2710–2724.

- Hoose, C. and Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**(20), 9817–9854.
- Hussain, K. and Saunders, C. P. R. (1984). Ice nucleus measurement with a continuous flow chamber. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **110**(463), 75–84.
- Janhäll, S., Andreae, M., and Pöschl, U. (2010). Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**(3), 1427–1439.
- Jones, H. M., Flynn, M. J., DeMott, P. J., and Möhler, O. (2011). Manchester Ice Nucleus Counter (MINC) measurements from the 2007 International workshop on Comparing Ice nucleation Measuring Systems (ICIS-2007). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**(1), 53–65.
- Junge, E. (1963). *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press.
- Kanji, Z. and Abbatt, J. (2006). Laboratory studies of ice formation via deposition mode nucleation onto mineral dust and n-hexane soot samples. *Journal of Geophysical Research*, **111**(D16).
- Kanji, Z. and Abbatt, J. (2009). The University of Toronto Continuous Flow Diffusion Chamber (UT-CFDC): A Simple Design for Ice Nucleation Studies. *Aerosol Science and Technology*, **43**(7), 730–738.
- Kanji, Z. A., DeMott, P. J., Möhler, O., and Abbatt, J. P. D. (2011). Results from the University of Toronto continuous flow diffusion chamber at ICIS 2007: instrument intercomparison and ice onsets for different aerosol types. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**(1), 31–41.
- Koehler, K. A., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., Petters, M. D., Prenni, A. J., and Möhler, O. (2010). Laboratory investigations of the impact of mineral dust aerosol on cold cloud formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**(23), 11955–11968.
- Lamb, D. and Verlinde, J. (2011). *Physics and Chemistry of Clouds*. Cambridge University Press.

- Langer, G. (1973a). Analysis of Results from Second International Ice Nucleus Workshop with Emphasis on Expansion Chambers, NCAR Counters, and Membrane Filters. *Journal of Applied Meteorology*, **12**(6), 991–999.
- Langer, G. (1973b). Evaluation of NCAR ice nucleus counter. Part 1: Basic operation. *Journal of Applied Meteorology*, **12**(6), 1000–1011.
- Langer, G. and Rodgers, J. (1975). An Experimental Study of the Detection of Ice Nuclei on Membrane Filters and Other Substrata. *Journal of Applied Meteorology*, **14**(4), 560–570.
- Langer, G., Steele, R., Edwards, C., others, and Grant, L. (1967). A Calibration of the NCAR Acoustical Ice Nucleus Counter. *Journal of Applied Meteorology*, **6**(6), 1097–1107.
- Marcolli, C., Gedamke, S., Peter, T., and Zobrist, B. (2007). Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**(19), 5081–5091.
- Möhler, O., DeMott, P. J., Vali, G., and Levin, Z. (2007). Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics. *Biogeosciences*, **4**(6), 1059–1071.
- Möhler, O., DeMott, P., Stetzer, O., and the ICIS-2007 team (2008). The fourth international ice nucleation workshop ICIS2007. *Proceedings of the 15th ICCP*.
- Morris, C. E., Sands, D. C., Glaux, C., Samsatly, J., Asaad, S., Moukahel, A. R., Gonçalves, F. L. T., and Bigg, E. K. (2013). Urediospores of rust fungi are ice nucleation active at > -10 °C and harbor ice nucleation active bacteria. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**(8), 4223–4233.
- Murphy, D. M. and Koop, T. (2005). Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **131**(608), 1539–1565.
- Murray, B., O’Sullivan, D., Atkinson, J., and Webb, M. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society Reviews*, **41**(19), 6519–6554.

- Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P., Skrotzki, J., and Leisner, T. (2012). A Particle-Surface-Area-Based Parameterization of Immersion Freezing on Desert Dust Particles. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **69**(10), 3077–3092.
- Park, J., McMurry, P., and Park, K. (2012). Production of Residue-Free Nanoparticles by Atomization of Aqueous Solutions. *Aerosol Science and Technology*, **46**(3), 354–360.
- Phillips, V., DeMott, P., and Andronache, C. (2008). An Empirical Parameterization of Heterogeneous Ice Nucleation for Multiple Chemical Species of Aerosol. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **65**(9), 2757–2783.
- Prodi, F. and Battaglia, A. (2004). *Meteorologia*. Grafiche Pucci.
- Pruppacher, H. and Klett, J. (1997). *Microphysics of clouds and precipitation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Puxbaum, H. and Tenze-Kunit, M. (2003). Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose. *Atmospheric Environment*, **37**(26), 3693 – 3699.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J., Seinfeld, J., and Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, **34**(25), 4215 – 4240.
- Rangno, A. L. and Hobbs, P. V. (1991). Ice particle concentrations and precipitation development in small polar maritime cumuliform clouds. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **117**(497), 207–241.
- Reid, J. S., Eck, T. F., Christopher, S. A., Koppmann, R., Dubovik, O., Eleuterio, D. P., Holben, B. N., Reid, E. A., and Zhang, J. (2005). A review of biomass burning emissions part iii: intensive optical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**(3), 827–849.
- Rogers, D. (1988). Development of a continuous flow thermal gradient diffusion chamber for ice nucleation studies. *Atmospheric Research*, **22**(2), 149 – 181.
- Rogers, D., DeMott, P., Kreidenweis, S., and Chen, Y. (1998). Measurements of ice nucleating aerosols during SUCCESS. *Geophysical Research Letters*, **25**(9), 1383–1386.

- Rogers, D. C., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., and Y., C. (1997). Ice Nucleating Aerosol: Measurement Techniques, Interpretation and Potential for Modeling Applications. *WMO Workshop on Measur. of Cloud Prop. for Forecasts of Weather and Climate*.
- Santachiara, G., Matteo, L. D., Prodi, F., and Belosi, F. (2010). Atmospheric particles acting as ice forming nuclei in different size ranges. *Atmospheric Research*, **96**(2-3), 266 – 272.
- Santachiara, G., Prodi, F., and Belosi, F. (2012). A Review of Termo- and Diffusio-Phoresis in the Atmospheric Aerosol Scavenging Process. Part 1: Drop Scavenging. *Atmospheric and Climate Sciences*, **2**, 148–158.
- Saunders, C. P. R. and Al-Juboory, S. (1988). A Dynamic Processing Chamber for Ice Nuclei Filter Samples. *Wagner and Vali (Editors) 12th Int. Conf. Atmos. Aerosols and Nucleation, Vienna*, pages 697–700.
- Schrod, J., Danielczok, A., Weber, D., Ebert, M., Thomson, E. S., and Bingemer, H. G. (2016). Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation. *Atmospheric Measurement Techniques*, **9**(3), 1313–1324.
- Seinfeld, J. (1986). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons, Inc.
- Shih, C. and Ohtake, T. (1985). An Improved Filter Technique for Ice Nucleus Measurements. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **2**(3), 412–419.
- Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Gelencser, A., Legrand, M., and Pio, C. (2007). Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **112**(D23).
- Stetzer, O., Baschek, B., Lüönd, F., and Lohmann, U. (2008). The Zurich ice nucleation chamber (ZINC) - A new instrument to investigate atmospheric ice formation. *Aerosol Science and Technology*, **42**(1), 64–74.

- Stevenson, C. M. (1968). An improved Millipore filter technique for measuring the concentrations of freezing nuclei in the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **94**(399), 35–43.
- Stopelli, E., Conen, F., Zimmermann, L., Alewell, C., and Morris, C. E. (2014). Freezing nucleation apparatus puts new slant on study of biological ice nucleators in precipitation. *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**(1), 129–134.
- Targino, A., Coe, H., and Möhler, O. (2008). Characterization of ice nucleation ability of mineral dusts in the AIDA chamber. *Proceedings of the 15th ICCP*.
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., and Penner, J. (1997). Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results. *Journal of Geophysical Research*, **102**(D20), 23895–23915.
- Tobo, Y., DeMott, P. J., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., Swoboda-Colberg, N. G., Franc, G. D., and Kreidenweis, S. M. (2014). Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**(16), 8521–8531.
- Vali, G. (1971). Quantitative Evaluation of Experimental Results on the Heterogeneous Freezing Nucleation of Supercooled Liquids. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **28**(3), 402–409.
- Vali, G. (1976). The Third International Workshop on Ice Nucleus Measurements. *Department of Atmospheric Science, University of Wyoming, Laramie*. 187 pp.
- Vali, G. (1999). Ice nucleation - Theory. A tutorial. *NCAR/ASP Summer Colloquium*.
- Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., and Whale, T. F. (2015). Technical note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**(18), 10263–10270.
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric Science: An Introductory Survey*. Academic Press, San Diego, second edition.
- Wang, P. (2013). *Physics and Dynamics of Clouds and Precipitation*. Cambridge University Press.

Welti, A., Lüönd, F., Stetzer, O., and Lohmann, U. (2009). Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**(18), 6705–6715.

Whitby, K. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, **12**(1-3), 135–159.

Ringraziamenti

Innanzitutto desidero ringraziare il prof. Vincenzo Levizzani per il tempo messomi a disposizione e per i preziosi consigli.

Ringrazio il dott. Franco Belosi per la grande disponibilità nei miei confronti durante il lavoro di tesi e per l'interesse per il mio futuro professionale.

Ringrazio Alessia e Gianni, sempre pronti a dare un aiuto prezioso.

Voglio ringraziare i compagni di viaggio (le “Zuppe Chimiche”) di questa avventura a Bologna per tutti i momenti assieme.

Ringrazio Enrico e Mattia per l'amicizia che ci lega.

Infine ringrazio la famiglia: i miei genitori, i miei fratelli e le loro famiglie (compresi i nipoti!) per essere stati e continuare a essere un appoggio su cui poter sempre contare.