

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico di COVs e agenti patogeni per una società verde

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:

FISICA

Responsabile scientifico: Stefano Lupi

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso School of Computer Science and Technology, HANGZHOU DIANZI UNIVERSITY (CHINA)

Azienda: XTeam Software Solutions srl, via Roma 833 45020 Giacciano con Baruchella (RO) e Corso Vittoria Colonna 56 00047 Marino,

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 10000

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI FISICA con delibera del 20/9/2021

Progetto di ricerca:

Le sfide ambientali, che ci attendono, sono globali e sistemiche. Per rispondere a queste sfide e agli obiettivi di sostenibilità a lungo termine, le nostre società ed i sistemi connessi ad esse dovranno cambiare radicalmente. Ciò è particolarmente vero per i sistemi legati al cibo, alla mobilità e all'edilizia e all'energia. La mancanza di azioni ecologiche/economiche ha determinato danni alla salute e allo stile di vita. Pertanto, la politica dovrebbe adottare decisioni che influenzino il cambiamento climatico, la qualità dell'aria e l'economia, per aprire la strada verso un futuro verde e sostenibile. Per esempio, l'implementazione di trasporti e l'efficienza occupazionale hanno promosso una mobilità frenetica degli individui che hanno contribuito allo sviluppo di malattie croniche e, nella crisi pandemica del 2020, il diffondersi di questa [1]. Invece, il cambiamento climatico e le emissioni di inquinamento atmosferico, riconosciute come una delle principali cause del riscaldamento globale, hanno avuto un impatto sulla salute respiratoria e sulla mortalità [1,2].

In tutta Europa, infatti, ci sono punti caldi di inquinamento nelle aree urbane. Durante il lockdown, la riduzione delle emissioni industriali e dei trasporti ha portato ad un miglioramento dell'aria in queste aree, ma non ad una loro bonifica. Pertanto, la promozione della transizione alle fonti energetiche rinnovabili dovrebbe ridurre direttamente i livelli di inquinamento atmosferico ambientale di origine antropica [3,4].

Queste azioni richiedono di essere affiancate da un costante monitoraggio dell'inquinamento atmosferico, con approcci metodologici innovativi che consentano di investigare con una alta sensibilità il livello di inquinanti chimici e biologici.

Lo scopo della nostra proposta è il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico con tecniche spettroscopiche ultra sensibili per il riconoscimento di composti organici volatili (VOCs) e agenti patogeni quali, per esempio, il virus associato al Covid-19.

Attualmente si dispone di una vasta gamma di tecniche per agenti chimici e biologici per il loro campionamento e quantificazione. Queste tecniche di rilevamento dipendono principalmente dall'elaborazione del campione dopo la raccolta. La prima fase prevede la raccolta degli inquinanti in modo passivo o attivo. Il campionamento passivo espone piastre e/o filtri: sotto opportuno flussaggio la sedimentazione/intrappolamento raccoglie gli inquinanti. Il campionamento attivo si basa su diversi principi di funzionamento: per impatto, per filtraggio e per gorgogliamento. Durante l'operazione di campionamento dovrebbero essere considerati vari fattori, come la sicurezza dei collettori, le

condizioni ambientali e i protocolli di calibrazione. A seguire, l'arricchimento/concentrazione del campione è il prerequisito per migliorare l'efficienza di rilevamento e ridurre il tempo di rilevamento, per rilevare una bassa concentrazione di inquinanti atmosferici.

Per i patogeni, l'aspetto cruciale riguarda la capacità di campionarli e concentrarli. Infatti le tecniche si basano sulla loro tendenza a concentrarsi nei terreni di coltura, con tempi di conseguenza molto lunghi per processarli.

Per i VOCs, gli attuali metodi convalidati per misurare l'esposizione agli agenti chimici aerodispersi utilizzano campionatori statici e tecniche analitiche che forniscono una risposta off-line e mediata nel tempo; l'utilizzo di questi metodi per catturare l'eterogeneità spazio-temporale e identificare i picchi di inquinamento sarebbe proibitivo. Gli attuali strumenti di lettura diretta difficilmente soddisfano i requisiti necessari per la valutazione sensibile dell'esposizione a inquinanti chimici pericolosi.

Infine, la lettura del campione si può avvalere di metodi tra loro differenti: metodi di coltura, filtri, coltivazione e colorazione, microscopia elettronica, spettroscopia Raman, spettroscopia di massa, risonanza magnetica nucleare, spettroscopia di fluorescenza a raggi X, microscopia a epifluorescenza, fluorescenza indotta da laser e analisi biochimiche (ad es. sequenziamento di DNA o RNA).

Sono disponibili poche opzioni per test diagnostici rapidi per facilitare la quantificazione degli inquinanti presenti nell'aria.

Per questo motivo è considerato prioritario lo sviluppo di sensori specifici, robusti e affidabili in grado di fornire identificazione e misurazioni in tempo reale consentendo, oltre alle informazioni sulla distribuzione spazio-temporale dell'inquinamento chimico, un rapido processo decisionale in caso di elevate emissioni.

Nuove tecnologie basate su sensori ottici possono fornire approcci complementari ai metodi analitici convenzionali per il rilevamento e il riconoscimento di VOCs e patogeni. La spettroscopia vibrazionale Terahertz (THz) e infrarossa (IR), è di crescente interesse come tecnologia emergente nel campo della chimica analitica, adatta al monitoraggio dell'inquinamento atmosferico [5,6,7,8].

Essa fornisce l'identificazione selettiva non invasiva degli inquinanti attraverso l'interrogazione dei modi collettivi (THz), dei modi localizzati (mid-IR) e dei loro ipertoni (vicino-IR). Il suo vantaggio è legato alle numerose bande molecolari di assorbimento ed emissione atte a riconoscere VOCs in fase gassosa e patogeni, garantendo elevata selettività e sensibilità. Tuttavia, gli inquinanti atmosferici sono caratterizzati da spettri THz/IR complessi che ne rendono difficile l'interpretazione.

Per superare questo problema, proponiamo un approccio sinergico: 1) Adsorbire e concentrare gli inquinanti atmosferici in uno specifico sensore funzionalizzato e riciclabile e trasparente alla radiazione THz/IR; 2) Acquisizione di uno spettro completo dal THz al vicino-IR (1 meV-1 eV) contenente informazioni sugli inquinanti chimici e biologici; 3) Sviluppo di un sofisticato algoritmo Machine Learning (ML) per la loro identificazione; 4) Costruzione di un sistema spettroscopico portatile;

Gli obiettivi scientifici del progetto sono i seguenti:

Obiettivo 1: Determinazione dell'efficienza nell'intrappolamento di VOCs e patogeni del sensore.

Qui proponiamo l'uso di una piattaforma di sensori nanostrutturati per la concentrazione del campione da misurare. Le proprietà uniche dei sensori nanostrutturati, dovute alla facile funzionalizzazione e/o all'elevata capacità di adsorbimento, e la loro trasparenza alla radiazione THz/IR, li rendono validi candidati per l'intrappolamento di inquinanti atmosferici. I candidati sono alcuni ossidi metallici (NiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>), materiali semiconduttori (SiO<sub>2</sub>, Grafene), promettenti per la loro non tossicità, eccellente resistenza alla corrosione, proprietà fisico-chimiche uniche. I loro processi produttivi si basano sulle tecniche di anodizzazione elettrochimica e/o sintesi verde [9], che garantiscono più volte la riutilizzabilità (attraverso cicli termici) e riducono l'impatto ecologico dovuto alle elevate quantità di reagenti chimici.

Un punto cruciale è la determinazione dell'efficienza di intrappolamento. Criterio importante non solo per l'acquisizione dei dati ma anche in termini di garanzia della loro qualità. Questo può variare notevolmente a seconda delle condizioni implementate: effetti sull'intrappolamento (come stress meccanico, tipo di agenti patogeni, essiccamento subito dal patogeno, intervalli di tempo di lavoro e tipo di dispositivo) e relative variabili ambientali (ad esempio temperatura, pressione, umidità, portata e densità).

Valuteremo quindi i seguenti aspetti:

1. Materiali idonei per la piattaforma sensoriale dell'aria per il monitoraggio di agenti chimici e biologici.
2. I parametri geometrici e di densità dei sensori e l'opportuna funzionalizzazione chimica.
3. Valutazione delle proprietà di intrappolamento del sensore: stress meccanico, monitoraggio della portata, variabili fisiche ambientali, contributo del tempo di intrappolamento alle prestazioni, condizioni in situ per mantenere la loro uniformità, vitalità e stato fisiologico.

Obiettivo 2: Sviluppo di una spettroscopia THz/IR ad alta sensibilità per l'interrogazione dei sensori nanostrutturati. Qui, ci aspettiamo di misurare molti spettri vibrazionali di diversi inquinanti atmosferici, dal THz al vicino-IR acquisendo informazioni su modi collettivi (THz), modi localizzati (mid-IR) e loro ipertoni (vicino-IR) in diverse condizioni (pH, temperatura, umidità, ecc.), per individuarne le caratteristiche spettrali.

Obiettivo 3: Intelligenza Artificiale per un rapido riconoscimento dei VOCs e patogeni.

Inoltre, i risultati delle indagini spettroscopiche sono influenzati dalla complessità degli spettri. Al fine di fornire una rapida identificazione quantitativa dei livelli di inquinamento atmosferico, correleremo attraverso un approccio di analisi multivariata e tecniche di apprendimento automatico.

In questo ambito l'eventuale dottorando svolgerà un periodo di 6 mesi presso l'azienda XTeam Software Solutions srl, dove si occuperà dello sviluppo di tecniche machine learning per l'analisi ed il riconoscimento dei VOCs e patogeni dai loro spettri vibrazionali.

Obiettivo 4: Sviluppo di strumentazione portatile per monitoring in situ.

Quest'ultimo obiettivo concerne la costruzione di un sistema spettroscopico portatile (THz-IR) per individuazione in situ di VOCs e patogeni. Questo compito sarà svolto in collaborazione con Hangzhou University in Cina, Computer Application Tech. Research Institute

(Prof. DAI Guojun), dove il responsabile di tesi ha già una collaborazione in atto.

## References

1. Pereira et al 2021 Environ Res Lett 16 020202
2. Cohen et al 2017 Lancet 389 1907
3. Rowe 2011 Environ Pollution 159(8) 2100
4. Curtis et al 2014 Atmospheric Environ 95 634
5. D'Arco et al 2020 BOE 11(1) 1
6. Galstyan et al 2021 Rev Anal Chem 40 33
7. Di Fabrizio et al 2021 J Phys Photonics 3 032001
8. Piccirilli et al 2021 Nanomaterials 11(5) 1103
- 9 Galstyan et al 2020 J Mater Chem A 8 20373

Titolo del progetto (inglese): Air-pollution tracking of VOCs and pathogens for a green society

Progetto di ricerca (inglese):

The environmental challenges awaiting us are global and systemic. To respond intelligently to challenges and long-term sustainability goals, our societies and the systems connected to them should change fundamentally. That is especially true for the systems related to food, mobility, construction and energy. Here, the lack of appropriate ecological/economic actions had a greater impact on health, style life and society detriments. Therefore, policy should make decisions that affect climate change, air quality and economy, to pave the way towards a green and sustainable future. The implementation of transport and occupational efficiency have promoted a frenetic mobility of individuals and lifestyle changes that have contributed to the development of chronic diseases, and to the pandemic crisis of 2020 [1]. Instead, the climate change and the air pollution emissions, recognized as a major cause of global warming, impacted respiratory health and mortality [1,2].cAcross Europe, in fact, there are pollution hotspots in urban areas.

During the lockdown, the reduction of industrial and transport emissions led to an improvement in the air in these areas, but not to reclamation. Therefore, promoting the transition to renewable energy sources should directly reduce the levels of anthropogenic environmental air pollution [3,4].

These actions require to be accompanied by a constant air-pollution monitoring, with innovative methodological approaches that make possible to investigate the level of chemical and biological pollutants with high-sensitivity. The purpose of our proposal is the air-pollution monitoring through a high-sensitive spectroscopic techniques for the recognition of volatile organic compounds (VOCs) and pathogens such as the virus associated to Covid-19. Currently, a wide range of techniques for chemical and biological agents are available for their sampling and quantification. These detection techniques mainly depend on the processing of the sample after collection. The first phase involves the collection of pollutants or pathogens. Air sampling is done passively or actively. Passive sampling exposes plates or filters: under appropriate flushing the sedimentation/trapping collects pollutants. Active sampling is based on several operating principles: by impact, by filtering and by bubbling. Various factors should be considered during the sampling operation, such as collector safety, environmental conditions and calibration protocols. Next, sample enrichment/concentration is the prerequisite to improve detection efficiency and shorten detection time, to detect low concentration of air pollutants.

For pathogens, the crucial aspect concerns the ability to sample and concentrate them. In fact, the techniques are based on their tendency to concentrate them in the culture media with very long processing time.

For VOCs, current validated methods for measuring exposure to airborne chemical agents use static samplers and analytical techniques that provide an off-line and time-averaged response; using these methods to capture space-time heterogeneity and identify pollution peaks would be prohibitively expensive. Current direct reading tools hardly meet the necessary requirements for the sensitive evaluation of exposure to dangerous chemical pollutants.

Finally, the reading of the sample make use of different methods: culture methods, filters, impactors, cultivation and staining, electron microscopy, Raman spectroscopy, mass spectroscopy, chromatography, nuclear magnetic resonance, fluorescence spectroscopy X-ray, epifluorescence microscopy, laser-induced fluorescence, and biochemical analyzes (e.g. DNA or RNA sequencing). Few options are available for rapid diagnostic tests to facilitate the quantification of airborne pollutants.

For this reason, the development of specific, robust and reliable sensors capable of providing identification and measurements in real time is considered a priority, allowing, in addition to information on the spatial-temporal distribution of chemical pollution, a rapid decision-making process in the event of high emissions.

Novel technologies based on optical sensors may provide complementary approaches to conventional analytical methods for the detection and recognition of VOCs and pathogens. Terahertz (THz) and Infrared (IR) vibrational spectroscopy, is of increasing interest as a rapidly emerging technology in the field of analytical chemistry, suitable for air-pollution tracking [5,6,7,8].

It provides selective non-intrusive identification of pollutants by interrogating collective modes (THz), localized modes (mid-IR) and their overtones (near-IR). Its advantage is related to numerous absorption and emission molecular bands of interest suitable to recognize VOCs in the gas-phase and pathogens, ensuring high selectivity and sensitivity. However, air pollutants are characterized by complex THz/IR spectra which make interpretation difficult. To overcome this problem, we propose a synergistic approach: 1) Adsorb and concentrate atmospheric pollutants in a specific functionalized and recyclable sensor transparent to THz/IR radiation; 2) Acquisition of a complete spectrum from THz to near-IR (1 meV-1 eV) containing information on chemical and biological pollutants; 3) Development of a sophisticated Machine Learning (ML) algorithm for their identification; 4) Construction of a portable spectroscopic system;

The scientific objectives of the project are the following:

Objective 1: Determination of the efficiency of sensors for air sampling.

We propose a different approach, using a well established nanostructured sensor platform for sample enrichment/concentration.

The unique properties, due to the easy functionalization and/or the high adsorption capacity, of nanostructured sensors transparent to THz/IR radiation, make them valid candidates for the trapping of atmospheric pollutants.

Potential candidates are some metal oxides (NiO<sub>2</sub>), semiconductor materials (SiO<sub>2</sub>), promising for their non-toxicity, excellent corrosion resistance, unique physicochemical properties. Their production processes are based on the electrochemical anodizing and/or green synthesis techniques [9], which guarantee reusability (through thermal cycles) several times and reduce the ecological impact due to the high quantities of chemical reagents.

A crucial point is the determination of the sampling efficiency. Which should be considered an important criterion not only for data acquisition but also in terms of quality assurance. It can vary greatly depending on the conditions implemented: sampling effects (such as mechanical stress, type of pathogens, drying undergone by the pathogen, sampling time intervals and type of sampling device) and related environmental variables (for example, temperature, pressure, humidity, flow rate and density).

Thus, we will evaluate the following aspects:

1. Appropriate materials for the air sensory platform for monitoring chemical and biological agents.
2. The geometric and density parameters of the sensors and the appropriate chemical functionalization.
3. Evaluation of sensor sampling properties: mechanical stress, flow rate monitoring, environmental physical variables, contribution of sampling time to performance, in situ conditions to maintain their uniformity, vitality and physiological state.

Objective 2: Development of a high sensitivity THz/IR spectroscopy for nanostructured sensor interrogation.

Here, we expect to measure many vibrational spectra of different air pollutants, from THz to near-IR by acquiring information on collective modes (THz), localized modes (mid-IR) and their overtones (near-IR) under different conditions (pH, temperature, humidity, etc.), to identify their spectral characteristics.

Objective 3: Artificial Intelligence for rapid recognition of VOCs and pathogens

Furthermore, the results of the spectroscopic investigations are influenced by the complexity of the spectra. In order to provide a quick quantitative identification of air pollution levels, we will correlate through a multivariate analysis approach and machine learning techniques.

In this context, the possible doctoral student will spend a period of 6 months at the company XTeam Software Solutions srl, where he will deal with the development of machine learning techniques for the analysis and recognition of VOCs and pathogens from their vibrational spectra.

Objective 4: Development of portable instrumentation for in-situ monitoring

The latter objective concerns the construction of a portable spectroscopic system for the in situ detection of VOCs and pathogens. This task will be carried out in collaboration with the Hangzhou University in China, Computer Application Tech. Research Institute

(Prof. DAI Guojun), where the thesis supervisor already has already a well established collaboration.

## References

1. Pereira et al 2021 Environ Res Lett 16 020202
2. Cohen et al 2017 Lancet 389 1907
3. Rowe 2011 Environ Pollution 159(8) 2100
4. Curtis et al 2014 Atmospheric Environ 95 634
5. D'Arco et al 2020 BOE 11(1) 1
6. Galstyan et al 2021 Rev Anal Chem 40 33
7. Di Fabrizio et al 2021 J Phys Photonics 3 032001
8. Piccirilli et al 2021 Nanomaterials 11(5) 1103
- 9 Galstyan et al 2020 J Mater Chem A 8 20373