

# Valutazione del rischio chimico

CdL Magistrale Interateneo in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio  
Università di Udine e Università di Trieste

CdL Magistrale in Chimica  
Università di Trieste

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

# *Valutazione del rischio chimico*

Processo chimico



(Dispersione  
Trasferimenti di fase  
trasformazioni ambientali)

**Esposizione** / PEC

**Valutazione  
del rischio**

Valutazione degli **effetti** dell'esposizione  
a sostanze singole e a miscele /  
NOAEC /tossicologia

***Emissione*** = nel contesto del RA, risultato di attività umana che genera il *rilascio di sostanze* dalla tecnosfera all'ambiente; *correlata a come risorse vengono gestite*

Concorre a determinare *Scenari di esposizione e PEC*

Necessità di conoscere il processo che genera il rilascio della sostanza chimica nell'ambiente o nel luogo di lavoro

Una volta che le sostanze chimiche sono prodotte, utilizzate ed emesse, l'esposizione può essere valutata effettuando ***misure delle concentrazioni di esposizione***.

Con i nuovi prodotti chimici, le valutazioni dell'esposizione possono essere solo previsioni. Ciò comporta la ***stima delle emissioni***, delle vie e dei tassi di movimento di una sostanza e la sua trasformazione o degradazione al fine di ottenere concentrazioni o dosi a cui sono o possono essere esposte popolazioni umane o compartimenti ambientali. La valutazione può riguardare esposizioni passate o attuali o esposizioni future previste (scenari che cosa ... se ... / what... if...).

La valutazione dell'esposizione è una parte incerta della valutazione del rischio a causa della mancanza di informazioni sui fattori di emissione durante la produzione di sostanze chimiche (inquinamento puntuale) e sull'uso di sostanze chimiche in vari prodotti e delle loro emissioni (fonti diffuse di inquinamento). -...

L'esposizione varia nel tempo e dipende dalla tecnologia di processo e dalle misure di sicurezza adottate.

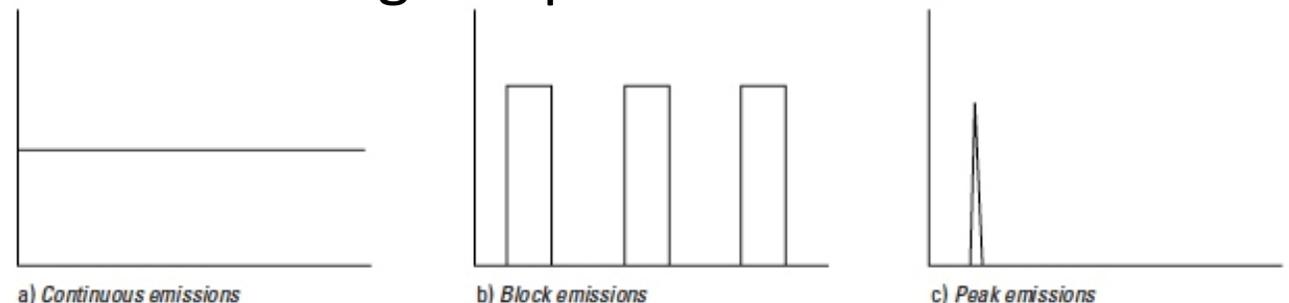


Figure 2.5. Types of emission.

## «I fattori di emissione

Il fattore di emissione rappresenta l'emissione riferita all'unità di attività della sorgente, espressa ad esempio come quantità di inquinante emesso per unità di prodotto processato, o come quantità di inquinante emesso per unità di combustibile consumato, ecc.

La scelta dei fattori di emissione costituisce un aspetto particolarmente critico e presenta non pochi problemi di affidabilità.

I fattori di emissione devono essere scelti in base alle caratteristiche (ndr. della sorgente emissiva) dell'impianto, ricavando i dati dalla letteratura tecnico - scientifica del settore, e adattando i dati bibliografici alla particolare situazione applicativa.

I dati sono generalmente disponibili in funzione del tipo di processo, del tipo di combustione e/o delle tecnologie di depurazione dei fumi; derivano di norma da campagne di misure su fonti rappresentative: se non specificato si intendono a monte di ogni sistema di depurazione. Se specificato, i fattori di emissione possono essere riferiti all'emissione in uscita al camino, cioè già comprensivi degli effetti di eventuali sistemi di depurazione.

<http://www.inemar.eu/xwiki/bin/view/InemarDatiWeb/I+fattori+di+emissione>

Nella valutazione dell'emissione di una categoria di sorgenti (ad esempio un intero settore produttivo industriale) il fattore di emissione può essere ricavato come media dei fattori relativi a diversi tipi di tecnologia, pesando le diverse tecnologie tramite coefficienti che rappresentano la "penetrazione" di quella tecnologia nel settore. In altre parole l'emissione può essere stimata con una formula del tipo:

$$Q = A * \sum_i (FE_i * P_i)$$

dove:

**Q** = portata d'inquinante emessa (ad esempio g/ora);

**A** = indicatore di attività (ad esempio kg prodotto/ora);

**FE<sub>i</sub>** = fattore di emissione per la tecnologia i (ad esempio g/ kg prodotto);

**P<sub>i</sub>** = penetrazione della tecnologia i nel settore (-).

In questo modo è possibile distinguere la componente economica (A) che deriva dallo sviluppo generale del settore, dal termine tecnico (FE) e dal termine "comportamentale" (P), che deriva dalla tipologia impiantistica del settore.

Questa formula si presta anche ad essere utilizzata per effettuare proiezioni dell'andamento delle emissioni in un settore di attività in seguito all'adozione di diverse tecnologie.

# Disponibilità e produzione di dati

## Misure

Per ottenere informazioni sulle emissioni il modo più diretto è effettuare **misure negli effluenti liquidi e nei flussi di gas** emessi.

Una **misura però si riferisce soltanto ad un campione** preso in un particolare momento da un flusso che può variare nel tempo anche per quel che riguarda le concentrazioni dei composti d'interesse.

Il risultato deve quindi essere trasformato in **dati di emissione più generalmente applicabili**, sulla base delle conoscenze del processo o attività durante il campionamento ed in generale nel tempo (specie per emissioni a blocchi o di picco).

**Informazioni sulle condizioni di processo**, spesso più difficili da ottenere di uno o più campioni. Posson esser utili informazioni su qualità e quantità di materie prime e prodotti e sulle emissioni in impianti pilota o su piccola scala.

Per molte sostanze non ci sono dati di emissione misurati.

Un esempio:

Determinazione di fattori emissivi per la valutazione dell'esposizione a polveri aerodisperse (PM) e BaP

**Table ES.1 Percentage of the urban population in the EU-28 exposed to air pollutant concentrations above certain EU and WHO reference concentrations (minimum and maximum observed between 2015 and 2017)**

Pollutant	EU reference value <sup>(a)</sup>	Urban population exposure (%)	WHO AQG <sup>(a)</sup>	Exposure estimate (%)
PM <sub>10</sub>	Day (50)	13-19	Year (20)	42-52
PM <sub>2.5</sub>	Year (25)	6-8	Year (10)	74-81
O <sub>3</sub>	8-hour (120)	12-29	8-hour (100)	95-98
NO <sub>2</sub>	Year (40)	7-8	Year (40)	7-8
BaP	Year (1)	17-20	Year (0.12) RL	83-90
SO <sub>2</sub>	Day (125)	< 1	Day (20)	21-31

Key	< 5 %	5-50 %	50-75 %	> 75 %
-----	-------	--------	---------	--------

**Notes:** The reference concentrations include EU limit or target values, WHO AQGs and an estimated reference level (RL).

For some pollutants, EU legislation allows a limited number of exceedances. This aspect is considered in the compilation of exposure in relation to EU air quality limit and target values.

The comparison is made for the most stringent EU limit value set for the protection of human health. For PM<sub>10</sub>, the most stringent limit value is for the 24-hour mean concentration, and for NO<sub>2</sub> it is the annual mean limit value.

The estimated exposure range refers to the maximum and minimum values observed in a recent 3-year period (2015-2017) and includes variations attributable to meteorology (as dispersion and atmospheric conditions differ from year to year) and to the number of available data series (monitoring stations and/or selected cities) that will influence the total number of the monitored population. The estimate for 2017 is presented in the main text of this report.

As WHO has not set AQGs for BaP, the RL in the table was estimated, assuming WHO unit risk for lung cancer for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures and an acceptable risk of additional lifetime cancer risk of approximately 1 in 100 000.

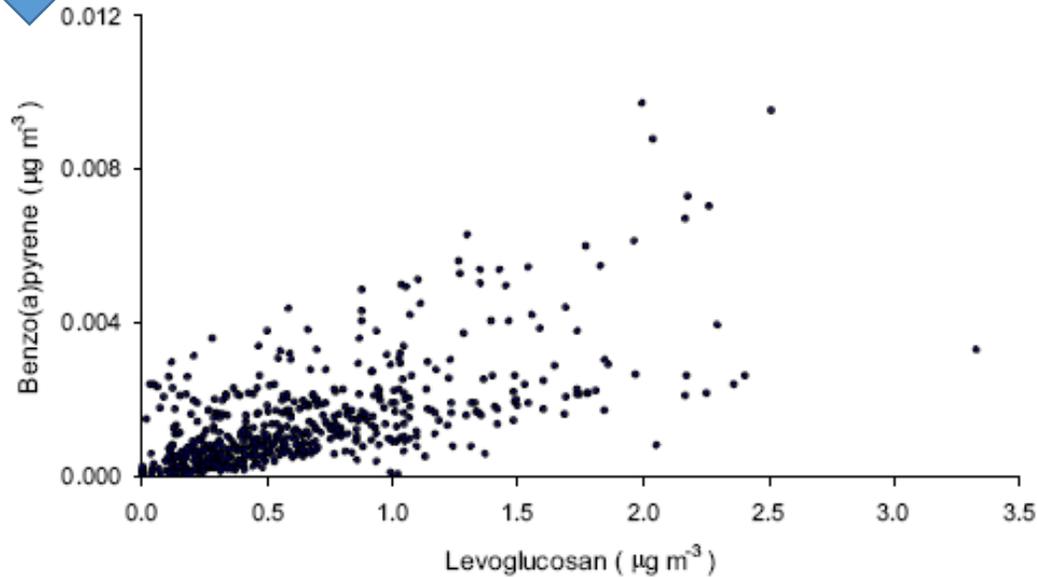
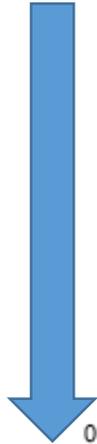
<sup>(a)</sup> In µg/m<sup>3</sup>, except BaP, which is in ng/m<sup>3</sup>.

**Source:** EEA, 2019a.

<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019>

# Identificazione dei macrosettori responsabili di emissioni di inquinanti tramite composti marcatori presenti nelle immissioni

Es. combustione della legna e qualità dell'aria  
 Inquinante: Bap  
 Marcatore: levoglucosano



	Site	PM <sub>wb</sub> (%)	OC <sub>wb</sub> (%)	EC <sub>wb</sub> (%)
2004–2005	Sondrio	16.0 (2.9)	39.1 (3.9)	16.1 (1.2)
	Cantù	11.1 (2.2)	28.6 (4.6)	26.6 (4.0)
	Milano	6.0 (1.4)	21.2 (5.5)	14.9 (5.5)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	5.9 (0.7)	22.2 (1.9)	18.0 (4.7)
2005–2006	Bosco Fontana	4.6 (0.6)	19.4 (4.7)	27.3 (4.5)
	Sondrio	23.1 (5.1)	47.4 (4.4)	30.6 (7.6)
	Cantù	n.a.	n.a.	n.a.
	Milano	16.5 (8.2)	35.8 (10.4)	19.8 (7.4)
	Lodi	15.5 (4.5)	46.4 (7.5)	35.6 (14.4)
2006–2007	Mantova	n.a.	n.a.	n.a.
	Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.
	Sondrio	23.1 (3.8)	46.6 (6.8)	38.2 (12.2)
	Cantù	23.7 (8.5)	49.8 (8.5)	28.6 (7.5)
	Milano	8.0 (5.2)	24.3 (6.3)	15.2 (5.2)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	12.1 (1.0)	44.5 (6.8)	28.1 (7.4)
	Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.

Piazzalunga et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 6642 – 6649)

C.A. Belis et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 7266 – 7275)

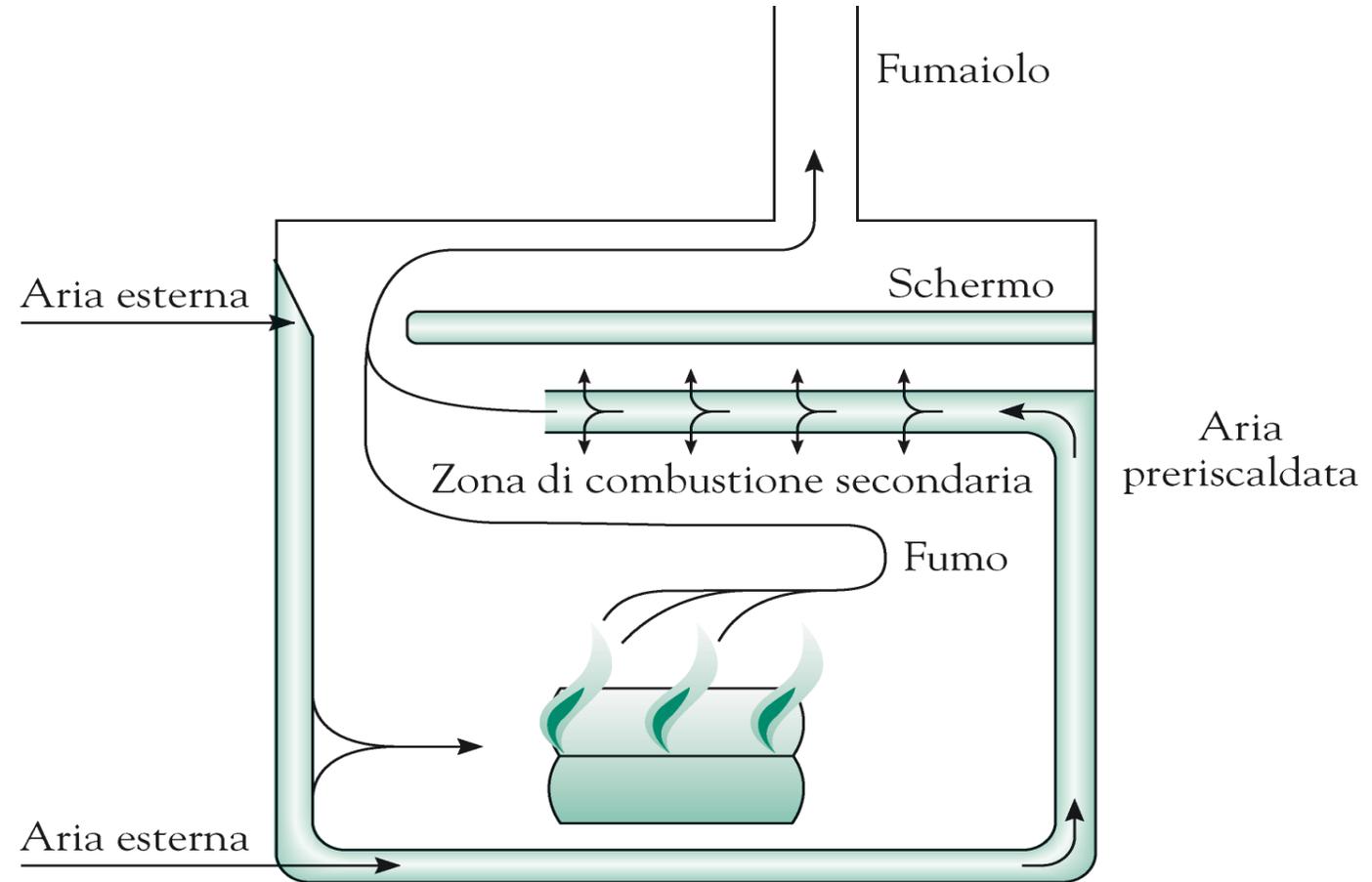
**Affrontando il problema del *particolato atmosferico* è stato oramai da più parti assodato come non si possa prescindere da una corretta valutazione del contributo associato alla combustione domestica della legna.**

Il numero di abitazioni presenti sul territorio regionale rispetto al passato è aumentato. Si stima infatti che dal 2005 al 2010, in Friuli Venezia Giulia siano stati venduti dai 10000 ai 12000 apparecchi di riscaldamento a legna, dei quali circa il 60% con combustibile a pellet.

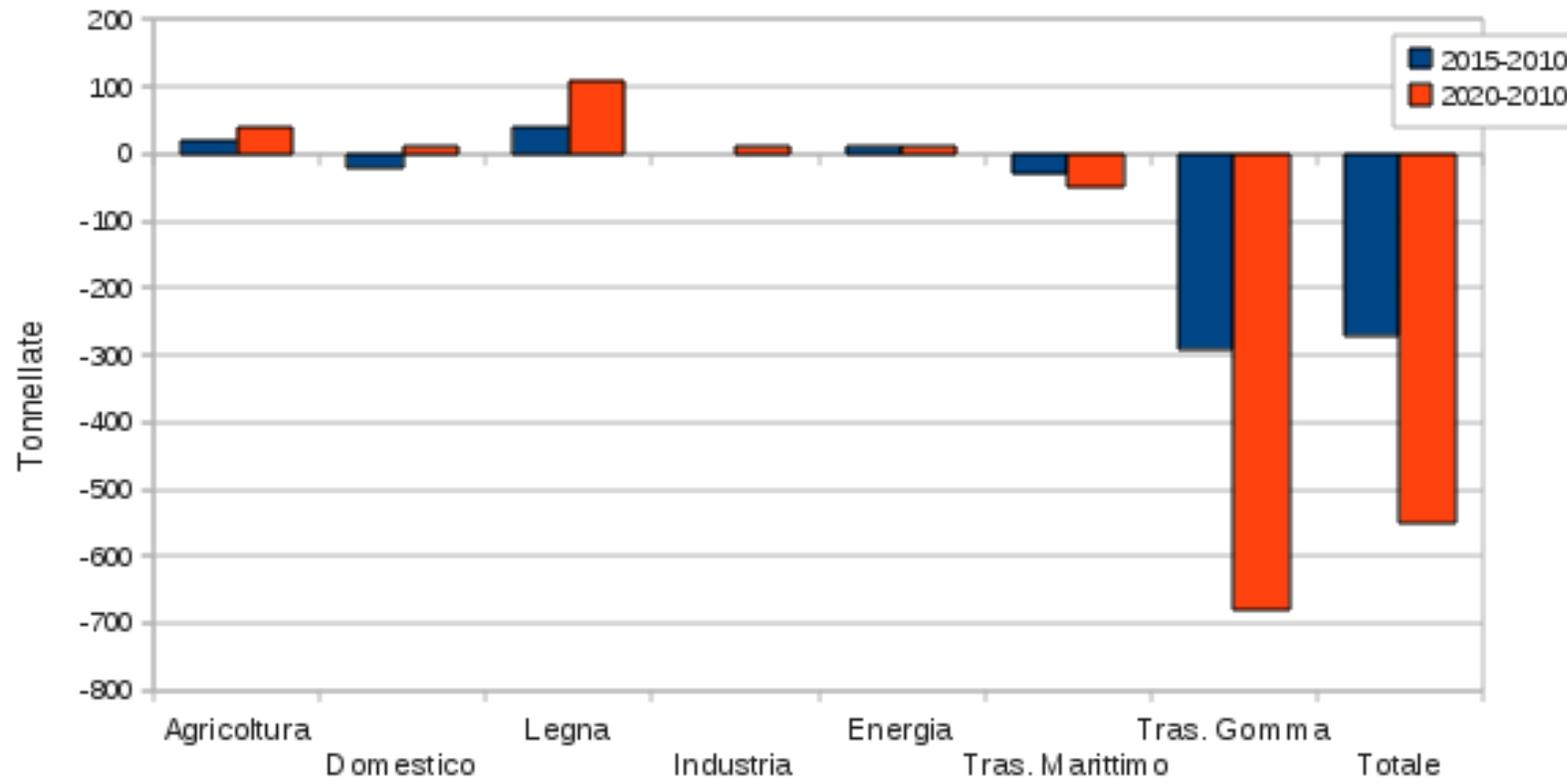
[http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni biomasse/combustione legna.html#](http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni_biomasse/combustione_legna.html#)

# Il fumo delle stufe a legna

Baird 3.26



Variazione tendenziale delle emissioni di materiale particolato in Friuli Venezia Giulia



[http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni\\_biomasse/combustione\\_legna.html#](http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni_biomasse/combustione_legna.html#)

Seminario 3 Marzo 2016 STA srl – Quarto d'Altino (VE)  
Misure alle emissioni di polveri e gas: sistemi di misura e campionamento

# *Emissioni da combustione domestica di biomasse*



*PIERLUIGI BARBIERI*

*Università degli Studi di Trieste*

*Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche*

*ARCo SolutionS S.r.l. – Spin Off DSCF*

*Ordine provinciale*

*dei Chimici di Trieste*



## **Università degli Studi di Trieste**

**Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche – DSCF**

*«La casa delle scienze chimiche in FVG»*

**Gruppo di ricerca in chimica ambientale**

Particolato aerodisperso – composti organici volatili

## **Ambiente Ricerca Consulenze e Soluzioni Sostenibili srl**

Spin off del DSCF: ARCo SolutionS srl

Unità Operativa Sviluppo e Ricerca Techno AREA, Gorizia

Iscritta alla Sezione speciale del Registro delle Imprese per le **START-UP INNOVATIVE**

Gruppo LEGNO Agripolis (Legnaro – PD)

## **Ordine Professionale dei Chimici di Trieste**

Progetti su caratterizzazione PM riferibili a combustione da biomasse	Immissioni (recettori)	Emissioni (sorgenti)	Modellistica dispersionale
PRIN SITECOS 2004 (2005)	X		
Comune di Trieste 2005/6	X		
Monitoraggi a Trieste 2007/08	X		
<b>Palazzetti Lelio spa</b> “Valutazione di emissioni di inquinanti da stufe a legna: studi analitici su idrocarburi policiclici aromatici e valutazioni tossicologiche su polveri sottili”, 2007–2008		X	
Monitoraggi a Manzano (2010/11)	X		X
MADBAG Regione FVG			X
<b>PRIN LENS</b> “Valutazione delle emissioni dalla combustione domestica di biomasse legnose: sviluppo di sistemi di campionamento e studi sperimentali su sistemi tradizionali e tecnologie di mitigazione delle emissioni” nell’ ambito del PRIN 2008 “ <i>La combustione della legna come fonte di energia primaria: sviluppo di metodologie integrate per la valutazione di rischi e benefici. (LENS: Legna, ENergia, Salute; coordinatore Prof. Demetrio Pitea);</i> (2011/12)		X	
<b>POR FESR FVG</b> –Palazzetti Lelio Spa “Confronto tra apparecchi a legna o a pellet, con diversa camera di combustione, delle emissioni di inquinanti: studi analitici su particolato e idrocarburi policiclici aromatici” 2010/2011		X	
<b>POR FESR FVG</b> –Palazzetti Lelio Spa “Confronto delle prestazioni tra apparecchi a legna e a pellet, con diversa camera di combustione” 2011/2012		X	
Sito rurale vs Hot spot 2012–....	X		
<b>FESR–SHARM</b> (Supporting Human Assets in Research and Mobility) –ARCo SolutionS” –“Combustione domestica sostenibile di biomasse di provenienza regionale (Friuli Venezia Giulia)” 2013		X	



Mostra internazionale di impianti ed attrezzature  
per la produzione di calore ed energia dalla combustione di legna

24-28 febbraio 2016 |



SPECIALE EMISSIONI

## Evoluzione del consumo di legna e pellet e delle emissioni di PM10 dalla combustione residenziale in Italia

Proposte al Governo e alle Regioni per dimezzare il PM10

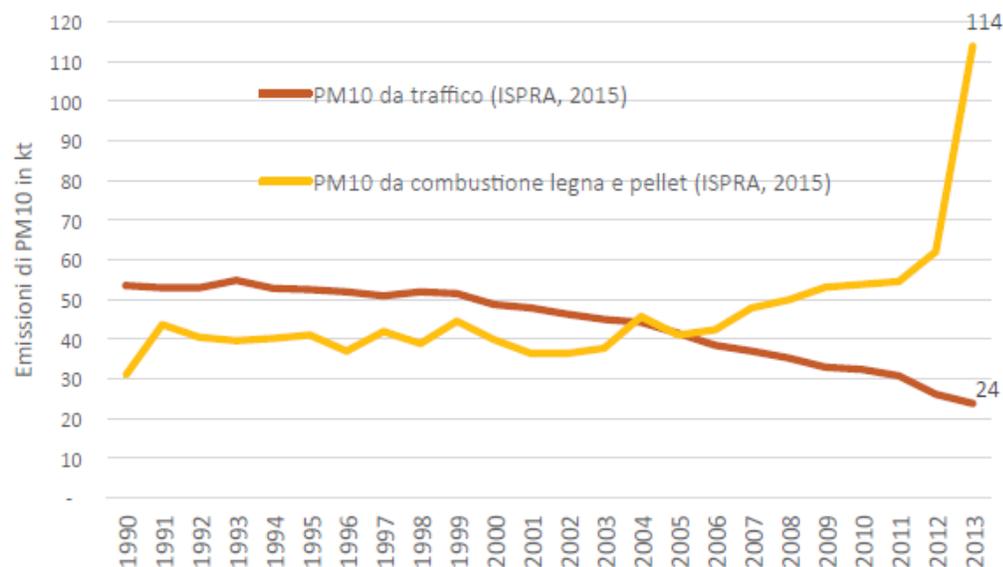
Valter Francescato, AIEL

26 AGRIFORENERGY 1|2016

[http://www.progettofuoco.com/system/media/Art.Emissioni\\_PF.pdf](http://www.progettofuoco.com/system/media/Art.Emissioni_PF.pdf)

<http://aiel.cia.it/emissioni.html>

**Grafico 2 – Confronto tra le emissioni di PM10 del traffico stradale e la combustione residenziale dei biocombustibili legnosi (legna e pellet) nel periodo 1990-2013** (Elaborazione AIEL su dati Ispra, 2015)



**Tabella 2 – Ripartizione del consumo di energia per tipo di generatore e di biocombustibile in Veneto nel 2006** (Elaborazione AIEL su dati Apat-Arpal 2006 e Arpav 2013)

	Intervallo di potenza (kW)	Potenza media (kW)	Numero generatori (.000)	Ore esercizio Pn	Consumo medio/generatore (t)	Consumo finale energia		Numero generatori		Variazione generatori (% 2006-2013)
						TJ	%	% 2006	% 2013	
Camini aperti legna	<15	8	110,1	869	1,8	2.758	9,3%	16,5%	14,0%	-15%
Stufe tradizionale a legna (incl. cucine)	<15	8	370,8	1691	3,5	18.054	60,8%	55,5%	39,0%	-29%
Camini chiusi/inserti a legna	<15	8	125,7	1691	3,5	6.119	20,6%	18,8%	14,0%	-25%
stufa a legna moderna	<15	8	44,4	1676	3,47	2.145	7,2%	6,6%	19,0%	+6%
Stufe a pellet	<15	7,5	17,3	1344	2,1	626	2,1%	2,6%	14,0%	+44%
<b>Totale</b>			<b>668,3</b>			<b>29.701</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	

E= emissioni (kg a<sup>-1</sup>)F= fattore di emissione medio per la combustione residenziale della biomassa (mg GJ<sup>-1</sup>)A= biomassa consumata nel settore domestico (GJ a<sup>-1</sup>)

**Tabella 3 – FE utilizzati per il calcolo delle serie storiche 1999-2015 delle emissioni di PM10 dalla combustione residenziale di legna e pellet in Italia.**

PM10 g/GJ	Germania	INEMAR	INEMAR	AA.VV.	PoliMi-SSC	BeReal
Anno	2000	2007-2008	7-2011	2012	2013	2014-2015
Camini aperti legna	158	500	860		504	
Stufe a legna	113	200	480	157	175	119
Camini chiusi legna	158	200	380		169	
Cucine a legna	76	200	480		175	
Stufe a pellet	71	70	76	65	107	39
Caldaie a legna	162	150	380	75	136	
Caldaie a pellet	22	29	29	14	53	

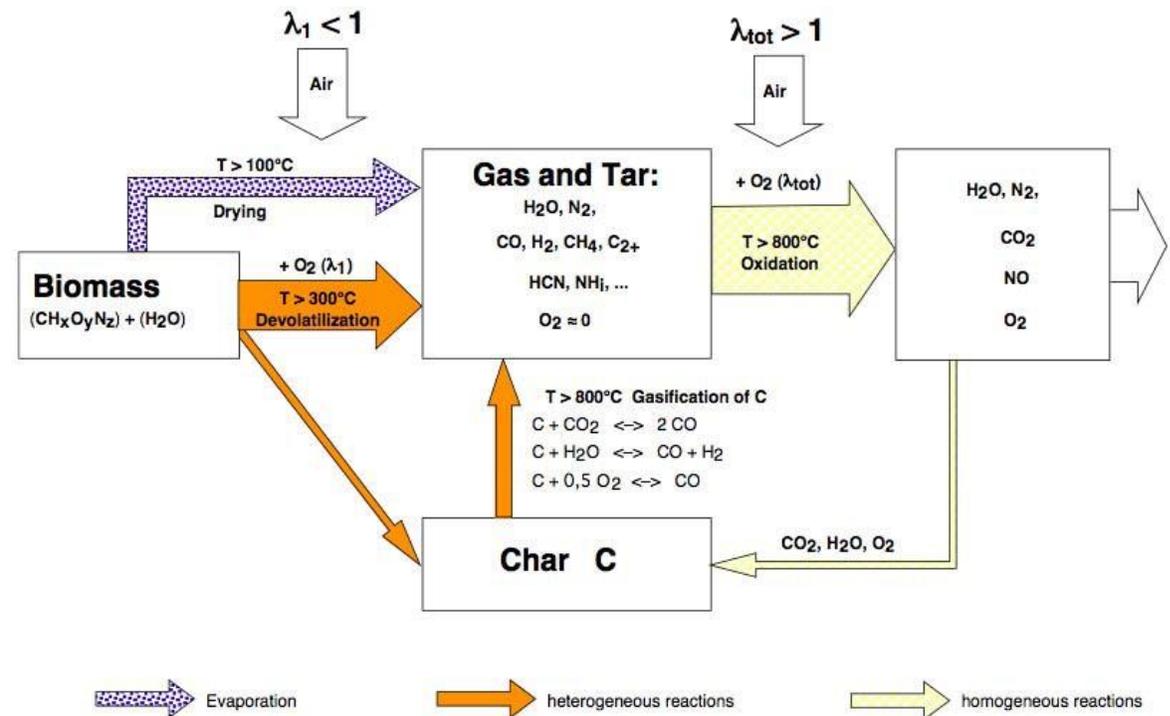
**Tabella 4 – Serie storica dei FE calcolati in funzione dell'età dell'installato a partire dal 2009, sulla base di FE ottenuti da tre fonti bibliografiche. Nel periodo 1999-2009, e laddove non disponibili FE per i tipi di generatori considerati, si è fatto riferimento ai FE medi recentemente pubblicati dal Politecnico di Milano e la Stazione Sperimentale dei Combustibili (PoliMi-SSC, 2013; tabella 3)**

PM10 g/GJ	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Camini aperti legna	504	504	504	504	504	504	504
Stufe a legna	165	165	164	162	161	160	159
Camini chiusi legna	159	159	158	157	156	156	155
Cucine a legna	165	165	164	162	161	160	159
Stufe a pellet	61	61	58	56	53	52	50
Caldaie a legna	157	157	156	156	155	154	153
Caldaie a pellet	26	26	24	22	20	19	18

# La combustione di biomasse

Processo complesso reazioni consecutive eterogenee ed omogenee:  
Essiccazione, devolatilizzazione, gassificazione, combustione del char ed  
ossidazioni in fase gassosa

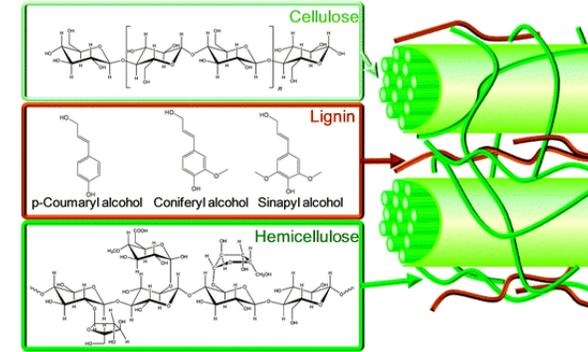
Tempo di ciascuna reazione  
dipende da dimensioni e  
proprietà del combustibile,  
temperatura e condizioni  
di combustione



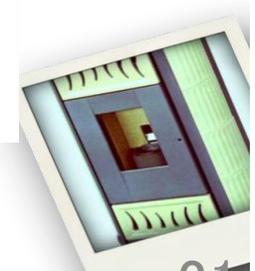
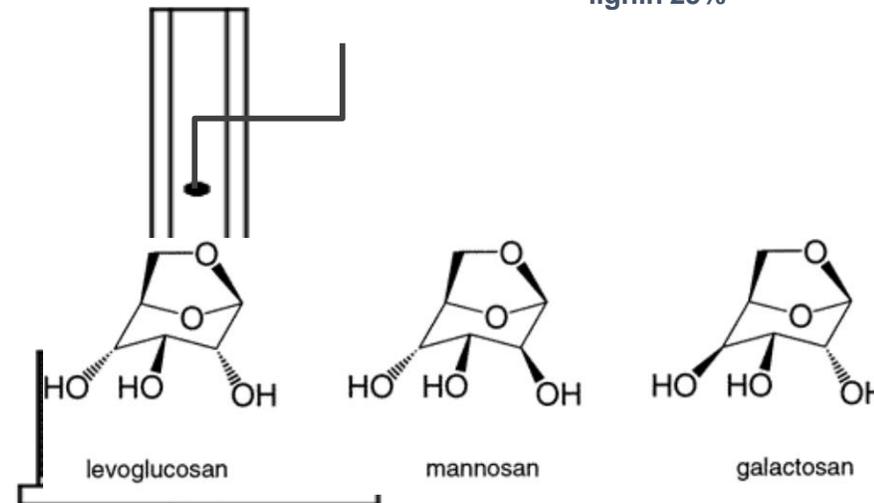
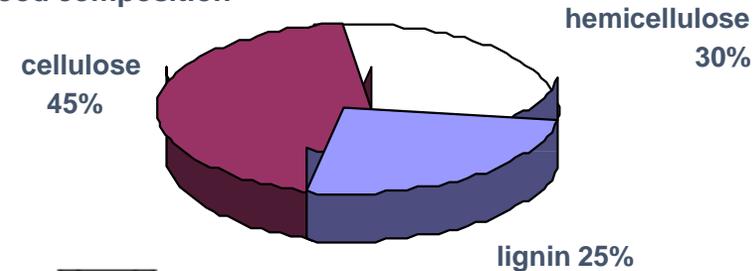
# Tra gli incombusti emessi:

## Candidate markers

- K<sup>+</sup>
- Common inorganic biomass burning tracer
- Levoglucosan
  - Cellulose thermal decomposition product
  - Major component of wood smoke
- Mannosan and Galactosan
  - Stereoisomers of levoglucosan
  - Formed from hemicellulose decomposition
  - Much less abundant than levoglucosan

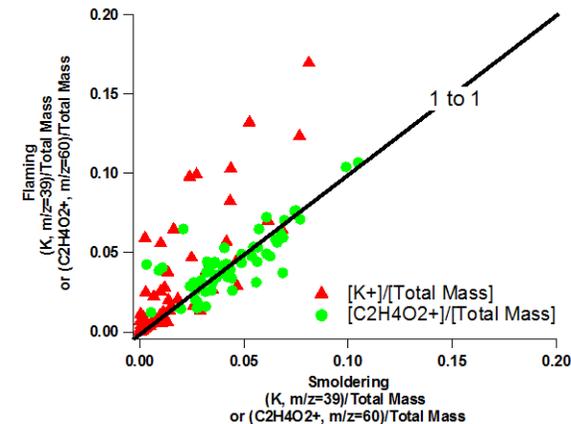
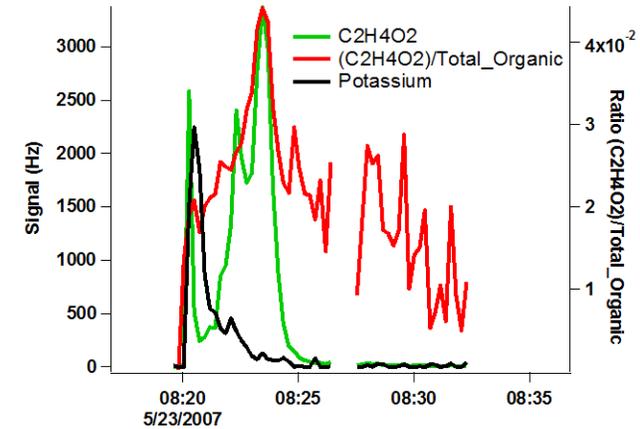
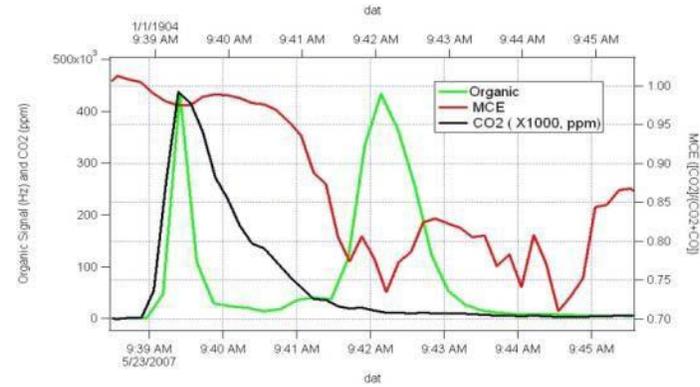


Typical wood composition



# Smoke marker evolution

- Emissions change between flaming and smoldering phases of burn
- $K^+$  emitted mostly in flaming phase
- Levoglucosan and related compounds emitted in both flaming and smoldering phases
- Levoglucosan should be a more universal smoke marker

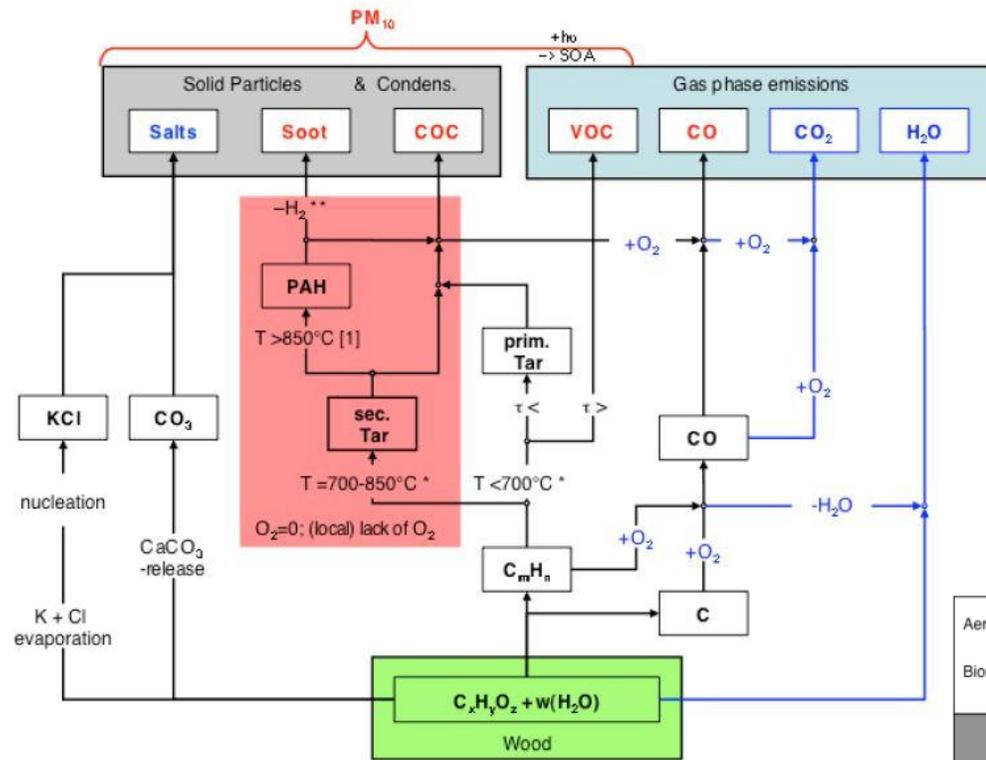


# Formazione di inquinanti dalla combustione di biomasse

Formazione di inquinanti:

1. *Combustione incompleta*: -> inquinanti contenenti C (incombusti CO, fuliggine, condensabili organici (“tar”), IPA...)
2. NO<sub>x</sub> e particolato formati come prodotto naturale di reazione dei *costituenti del combustibile* (N, K, Cl, Ca, Na, Mg, P, S)
3. I biocombustibili possono esser portatori di *altri contaminanti* come metalli pesanti, che vengono emessi e catalizzano la formazione di composti anche clorurati

# Inquinanti e Formazione del PM



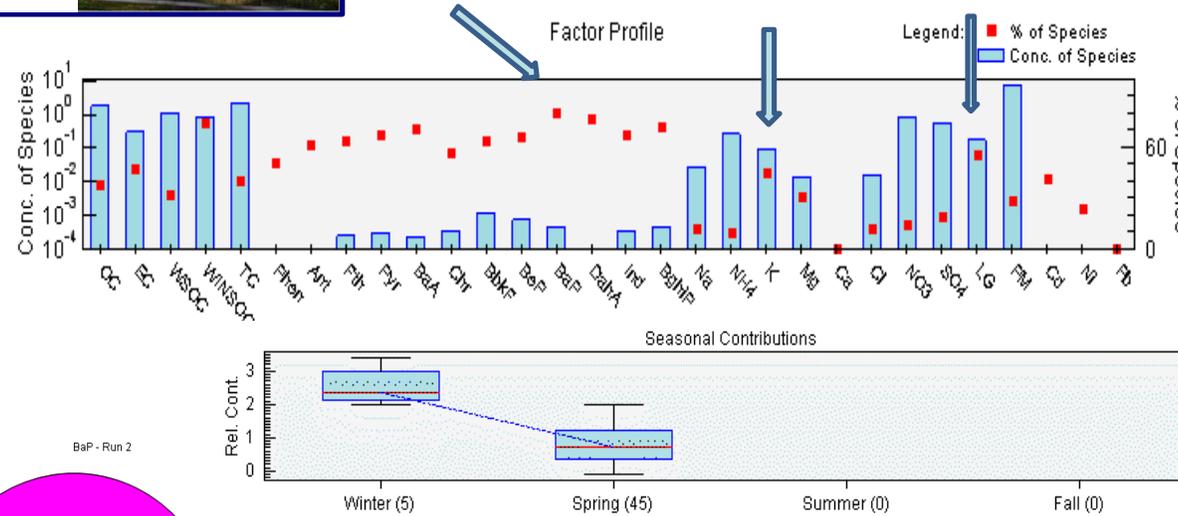
Aerosols from	Flaming Combustion			Pyrolysis
	high temperature and lack of O <sub>2</sub> in the flame	- Mix -	T and O <sub>2</sub> good	low temperature due to pyrolysis conditions or very high excess air
View				
PM	<b>Soot</b>	Salts + Soot	<b>Salts</b>	<b>COC</b>
Composition	EC / BC chemical / optical C/H > 6...8	↔	CC + Minerals carbonate C + inorg. M	OC = TC-EC-CC C/H < 2
Colour	black	grey	white	brown   none
Health effect	toxicity carcinogenity inflammatory	↔	low toxicity low carcinogenity inflammatory	high toxicity high carcinogenity inflammatory
Climate: Direct	↑ absorbs light and heats atmp here	↔	↓ scatters light and cools earth surface	→ weakly absorbs and scatters
Climate: Indirect	↑ snow albedo ↓	↓	↓	↓
All particles act as CCN and lead to indirect cooling due to cloud albedo and cloud lifetime effect				



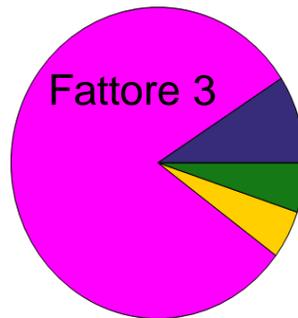
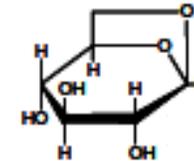
Piazza Chiodi

# PMF Manzano (UD) FATTORE 3

Combustione di biomasse



Levoglucosano  
derivante dalla  
pirolisi della  
cellulosa



Contributi dagli  
altri fattori

Valori media a  
confronto ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):

LG PC	LG BG
0.35	0.25

14

M.Maneo "Studio su sorgenti di particolato atmosferico di due siti della pianura friulana: indagini chimiche e statistiche" Tesi STAN UniTS 2011-12

«Ancora nel novembre 2012 non esiste uno standard europeo comune per la misura delle polveri da impianti di combustione alimentati a combustibili solidi. La norma tecnica specifica europea, ratificata anche in Italia (UNI CEN/TS 15833) riporta diverse metodologie di misura desunte da norme nazionali.

In sostanza, ci sono due principali approcci al campionamento delle polveri: campionamento a caldo e campionamento a diluizione a freddo.

Il **metodo di campionamento a caldo** mediante filtri preriscaldati non misura le particelle organiche condensabili, che non hanno natura solida alla temperatura di combustione ma condensano in fase di raffreddamento dei fumi in atmosfera. Il metodo di campionamento utilizzato in alternativa è il **campionamento a freddo su filtro dal flusso diluito mediante tunnel di diluizione**, e comprende nella misura le particelle derivanti dal materiale organico condensabile.

I dati sperimentali disponibili in letteratura (Nussbaumer et al., 2008) mostrano come la **differenza tra i diversi metodi risulti assai rilevante per i piccoli impianti di combustione**, che spesso funzionano in condizioni non ottimali, con elevate emissioni della frazione condensabile. **Solo in condizioni di funzionamento ottimale i valori rilevati mediante il campionamento a caldo risultano comparabili con quelli ottenuti tramite la diluizione a freddo** (inferiori a questi del 10 %), mentre nelle condizioni reali, con un'elevata quantità di prodotti semivolatili incombusti, le emissioni misurate a freddo possono salire da 2,5 fino a quasi 10 volte. In altre parole, i fattori di emissioni dei piccoli apparecchi a legna sono influenzati, più di altre tipologie di fonti stazionarie, dalle modalità di campionamento e misura del particolato. La frazione condensata dipende anche dal valore del rapporto di diluizione, raggiungendo un massimo intorno a 10 e poi riducendosi a causa dell'evaporazione e del deadsorbimento»

# Fattori emissivi per caratterizzare sorgenti

Tier 1:

$$E = F \cdot A \cdot 10^{-6}$$

(11.5)

E= emissioni di B(a)P (kg a<sup>-1</sup>)

F= fattore di emissione medio di B(a)P per la combustione residenziale della biomassa (mg GJ<sup>-1</sup>)

A= biomassa consumata nel settore domestico (GJ a<sup>-1</sup>)

	PM10 g GJ <sup>-1</sup>	NO <sub>x</sub> g GJ <sup>-1</sup>	NMVOC g GJ <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> g GJ <sup>-1</sup>	CO g GJ <sup>-1</sup>	PAH mg GJ <sup>-1</sup>
Open fireplace	500	70	5,650	13	5,650	280
Traditional oven, closed fireplace or insert	250	70	1,130	13	5,650	280
Innovative and boiler			Consumo di legna (kt/anno)	<b>F.E. PM10 (Guidebook EEA) g/GJ</b>	<b>F.E. PM10 (inventario 2008) g/GJ</b>	
Pellets plant burning wood						
Natural gas	Tier 1	Media	1570	<b>695</b>	<b>284</b>	
Gas oil		Camino aperto	309	<b>860</b>	<b>500</b>	
Fuel oil		Stufa tradizionale	382	<b>810</b>	<b>250</b>	
	Tier 2 – Media	Camino chiuso	687	<b>450</b>	<b>250</b>	
		Stufa innovativa	47	<b>240</b>	<b>150</b>	
		Stufa a pellet	122	<b>76</b>	<b>70</b>	



POLITECNICO DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE ED AMBIENTALE  
DOTTORATO IN INGEGNERIA AMBIENTALE E DELLE  
INFRASTRUTTURE

**LA COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN  
PICCOLI IMPIANTI RESIDENZIALI:  
EMISSIONI, INCERTEZZE, SCENARI DI  
RIDUZIONE**

Tesi di dottorato di:  
**Silvia Galante**

Relatore:  
**Ing. Stefano Caserini**

Tutor:  
**Prof. Stefano Cernuschi**

	AEIG			Proposta del presente studio		
	Valore medio	Intervallo di confidenza		Valore medio	Intervallo di variazione	
		min	max		min	max
Caminetto aperto	900	540	1,256	900	540	1,256
Caminetto chiuso				400	200	700
Caminetto	900	540	1,256			
Caminetto chiuso avanzato	250	70	260			
Stufa tradizionale	848	509	1,183	500	300	900
Stufa innovativa	251	69	262	400	200	700
Stufa a pellet	80	69	251	80	70	150

		AEIG			Proposta del presente studio		
		Valore medio	Intervallo di confidenza		Valore medio	Intervallo di variazione	
			min	max		min	max
B(a)P (mg GJ <sup>-1</sup> )	Caminetto aperto	180	130	300	130	20	300
	Caminetto chiuso				100	12	150
	Caminetto	180	130	300			
	Caminetto chiuso avanzato	100	12	150			
	Stufa tradizionale	250	150	300	150	12	300
	Stufa innovativa	100	12	150	150	12	150
	Stufa a pellet	50	12	100	25	2	50

Dall'analisi svolte nel corso della tesi è emerso come lo stato delle conoscenze sia, per alcuni aspetti del problema della combustione domestico delle biomasse, ancora incompleto. ***La principale esigenza è quella di maggiori approfondimenti sulle emissioni specifiche dei diversi apparecchi, che risultano dipendenti da numerosissimi fattori***

Marzo, 2013

# Come campionare il particolato su piccoli impianti/sorgenti per determinare gli EF

A caldo

A freddo (Dil. o impinger)

A caldo + xOGC

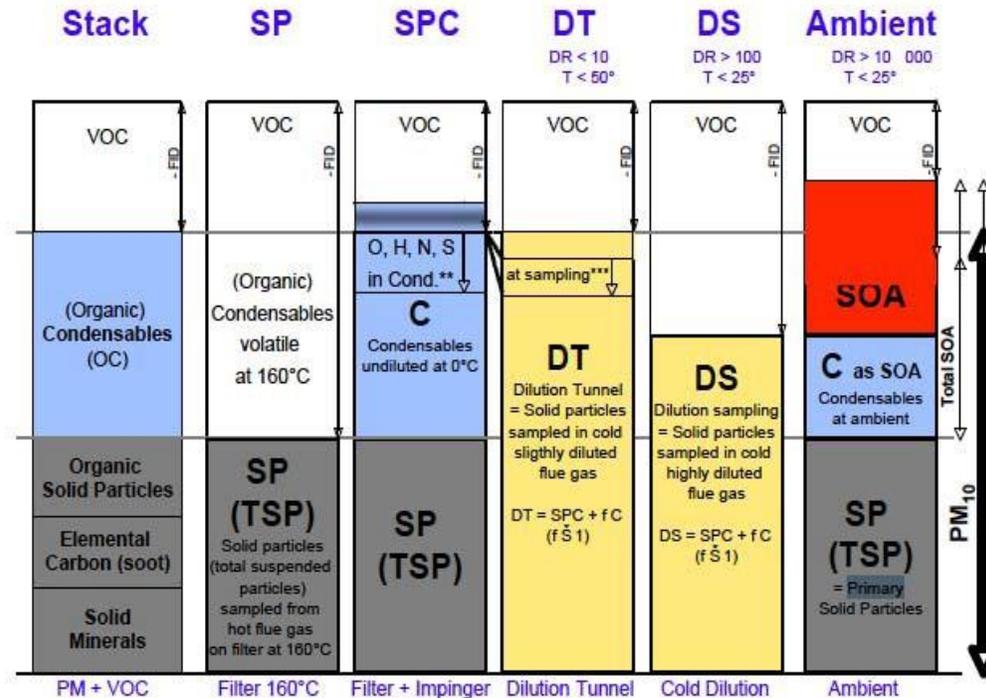


Figure 4.6 Comparison of PM sampling with PM in the ambient.  
**SP:** Filter (Method a) resulting in solid particles SP (total suspended particles TSP).  
**SPC:** Filter + Impinger (Method b) resulting in solid particles and condensables SPC.  
**DT:** Dilution Tunnel (Method c) with typical dilution ratio (DR) in the order of 10 resulting in a PM measurement including SPC and most or all C. DT is identical or slightly smaller than SPC + C due to potentially incomplete condensation, depending on dilution ratio and sampling temperature (since dilution reduces not only the temperature but also the partial pressure of contaminants).  
**DS:** Dilution Sampling with high dilution ratio (DR > 100).  
**PM<sub>10</sub>:** Total Particulate Matter < 10 microns in the ambient including SP and SOA  
**SOA:** Secondary organic aerosols, consisting of condensables C at ambient and SOA formed by secondary reactions such as photochemical oxidation.

(Nussbaumer, 2010)

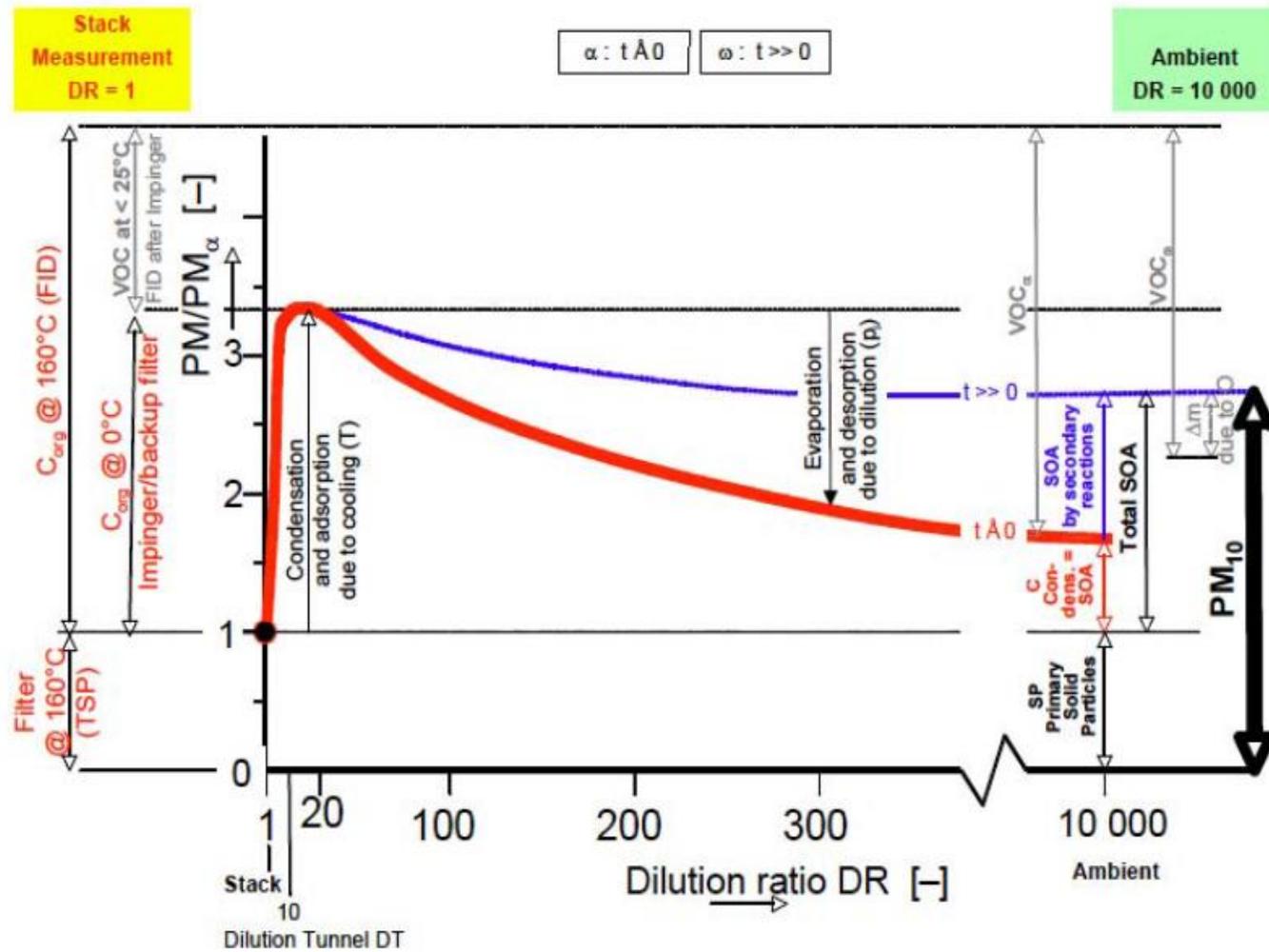


Figure 4.2 Conversion of stack emissions to  $PM_{10}$  in the ambient. The graph shows a virtual example with total SOA = 1.8 TSP as measured in the stack and consequently  $PM_{10} = 2.8$  TSP.

(Nussbaumer, 2010)

**Table 3. Advantages and disadvantages of certain dilution methods. (DR = Dilution Ratio)**

Dilution method	Advantages	Disadvantages	Pay attention to
Ejector diluter (ED)	Stable Good mixing Can be used in the field	Losses (mainly of coarse particles) occur; they can be decreased with larger nozzle (stability decreases). DR cannot be adjusted.	Dilution ratio depends on temperature Small nozzles may clog up Losses have to be determined
Porous tube diluter (PRD)	Losses in diluter are minimized Wide range of DR can be applied Small size; can be used in the field	Sensitive to changes in sample flow	For proper mixing, after diluter there has to be some tubing before sampling equipment Losses have to be determined
PRD+ED	Stable Good mixing Losses have been minimized Wide range of DR can be applied Small size, can be used in the field	Tuning of the flows needs to be done carefully	Losses have to be determined
Dilution tunnel (whole/partial flow)	Stable	Dilution is usually high (except for whole flow tunnels) Large size; not suitable for field measurement	Losses have to be determined.
Mini-dilution tunnel	Simple and flexible	Not "standardized" Needs dedicated evaluation	Mixing has to be assured Losses have to be determined
Hood (total flow dilution tunnel)	Low DR can be achieved. "Natural draught" can be simulated	For number measurements, secondary dilution may be needed Large size	Mixing has to be assured The effect of background air on results has to be considered Losses have to be determined
CEN/TS 295 WG 5 "improved hood"	Suitable DR (10-20) for mass measurement. "Natural draught" can be simulated	Designed for TSP measurement, but losses are not defined For number measurements, secondary dilution may be needed Large size	Little experience of the method

Jokiniemi J., Hytönen K., Tissari J., Salonen R. O., Hirvonen M.-R., Jalava P., Pennanen A., Happonen M., Vallius M., Markkanen P., Hillamo R., Saarnio K., Frey A., Saarikoski S., Timonen H., Teinilä K., Aurela M., Sillanpää M., Obernberger I., Brunner Th., Bärnthaler G., Friesenbichler J., Hartmann H., Turowski P., Roßmann P., Ellner-Schubert F., Bellmann B., Boman Ch., Pettersson E., Wiinikka H., Sandström Th., Sehlstedt M., Forsberg B. **"Clean biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling, and physicochemical and toxicological characterisation"** Biomass-PM Project, 2008 ISSN 0786- 4728

## ERA-NET “BIOMASS-PM” Best practice recommendations

- A **dilution** of flue gas with clean air is recommended (condesables)
- Filtered air** should be used
- Dilution ratio should be monitored by continuous parallel CO<sub>2</sub> or NO<sub>x</sub> in the diluted and undiluted gases. **Dilution ratio** should be high enough to ensure TD < 52°C, in the range **around 20** for the full potential of particle formation by condensation of organic vapours
- TSP** should be monitored also **in undiluted gas** (a) for comparison with sources where measurements are performed without dilution, (b) to estimate eventual losses of coarse particles
- A **stepwise chemical analysis** is recommended i) soot, organic and inorganic; ii) EC/OC; iii) fractionation and speciation of inorganic and organic matter for scientific studies, exp. genotoxic PAHs. Dilution ratio should be reported together with results of analyses
- Concerning batch combustion systems, also the **wood ignition** should be included in the test (samplig should start as soon as CO<sub>2</sub> exceeds 1% in volume, should end when CO<sub>2</sub> decrease below 4%)
- The most important size fraction to be investigated for toxicological studies is PM<sub>1</sub>

Jokiniemi J., Hytönen K., Tissari J., Salonen R. O., Hirvonen M.-R., Jalava P., Pennanen A., Happonen M., Vallius M., Markkanen P., Hillamo R., Saarnio K., Frey A., Saarikoski S., Timonen H., Teinilä K., Aurela M., Sillanpää M., Obernberger I., Brunner Th., Bärnthaler G., Friesenbichler J., Hartmann H., Turowski P., Roßmann P., Ellner-Schubert F., Bellmann B., Boman Ch., Pettersson E., Wiinikka H., Sandström Th., Sehlstedt M., Forsberg B. “**Clean biomass combustion in residential heating: particulate measurements, sampling, and physicochemical and toxicological characterisation**” Biomass-PM Project, August 2008 ISSN 0786-4728



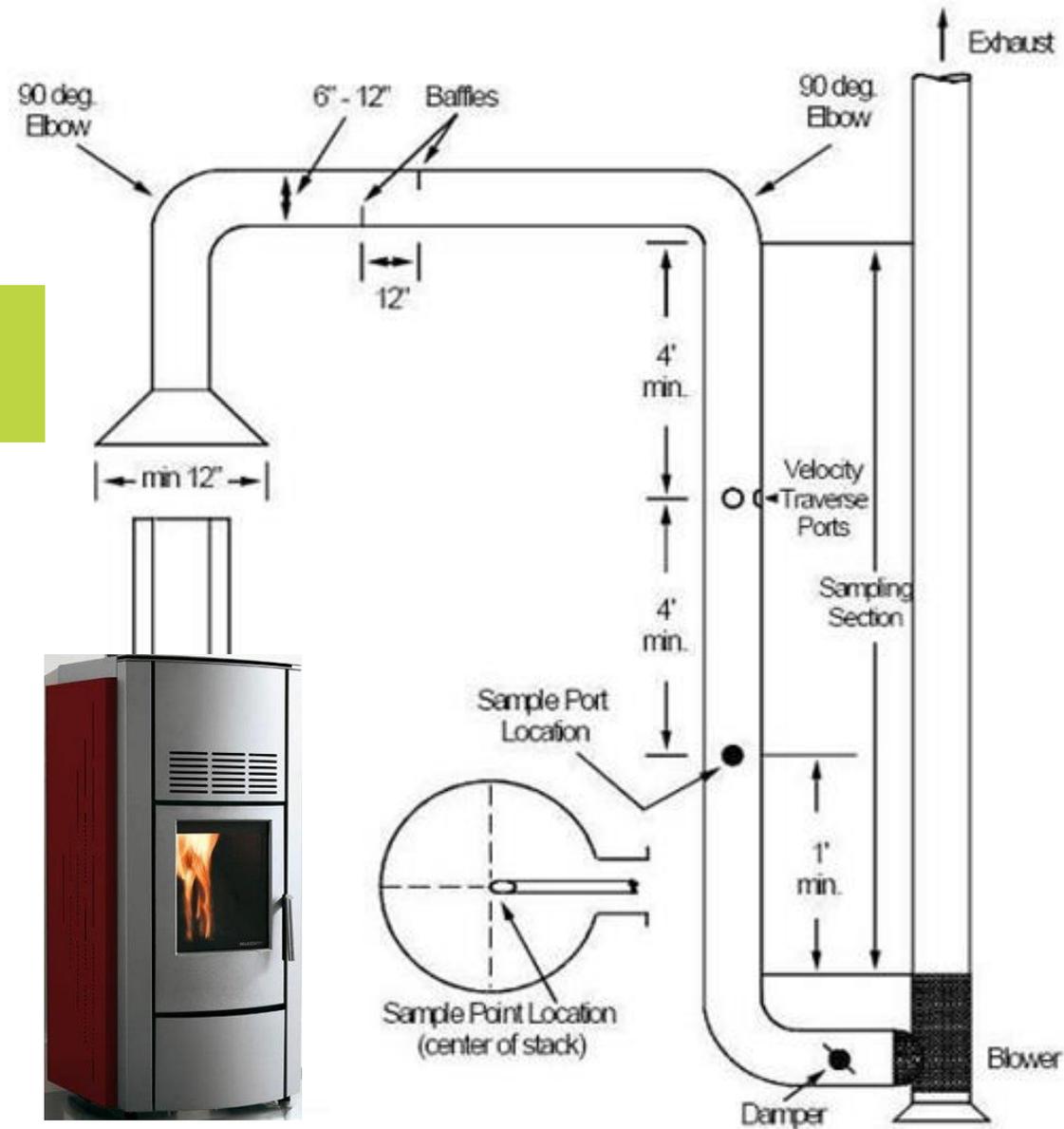
2007



2011

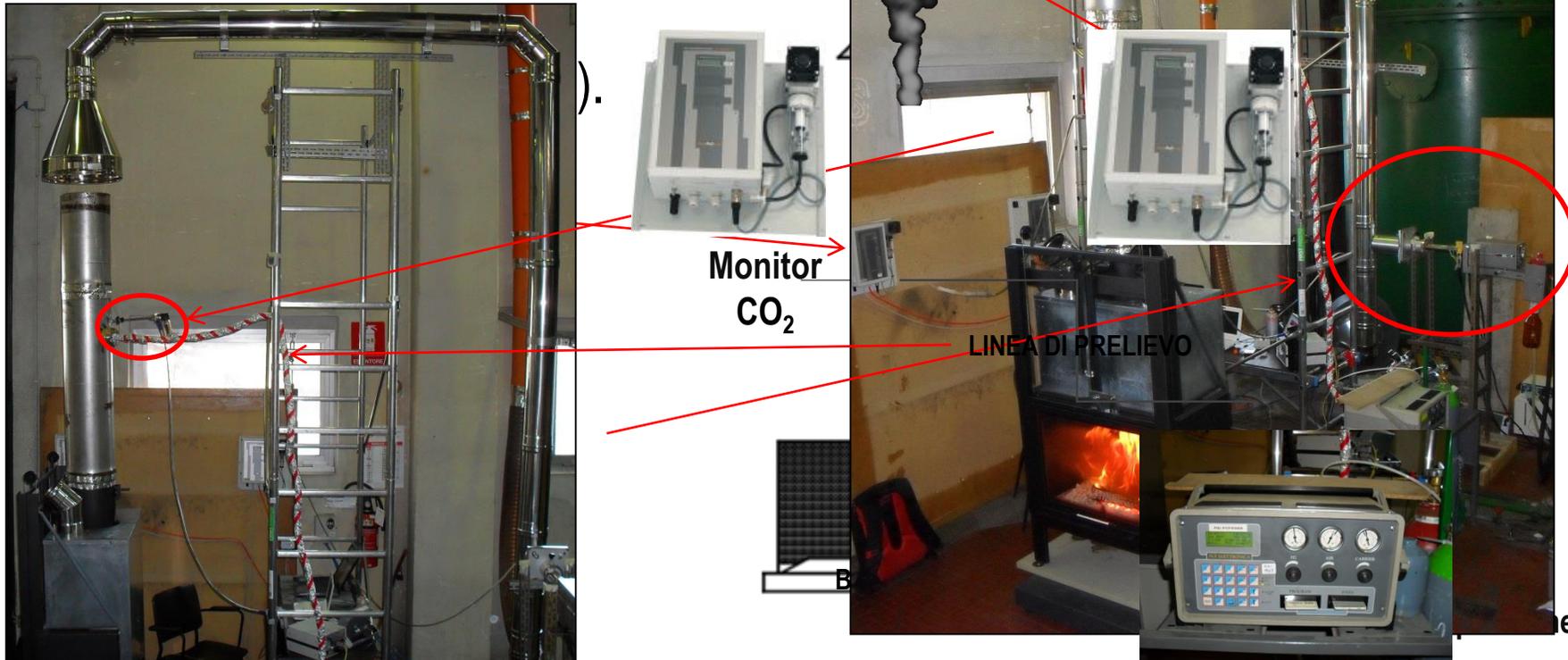
DT secondo US-EPA  
Method 5G  
(UNITS – Arco Sol.)

[barbierp@units.it](mailto:barbierp@units.it)



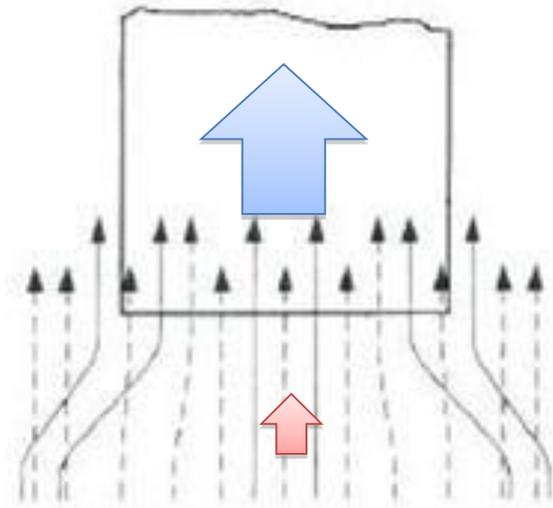
# Banco sperimentale per lo studio delle emissioni

- Analizzatori per la misura della concentrazione dei gas di combustione all'interno della canna fumaria.



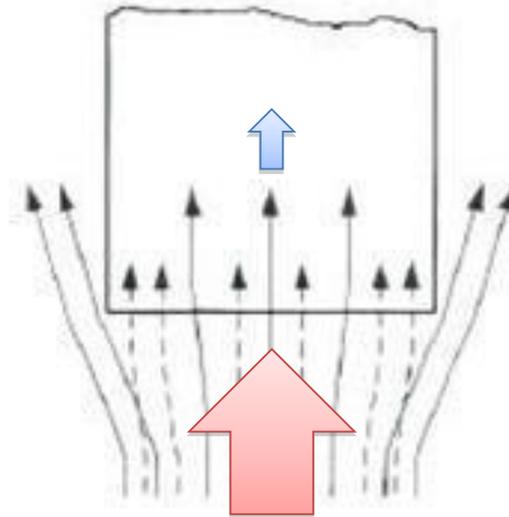


### IPERCINETISMO



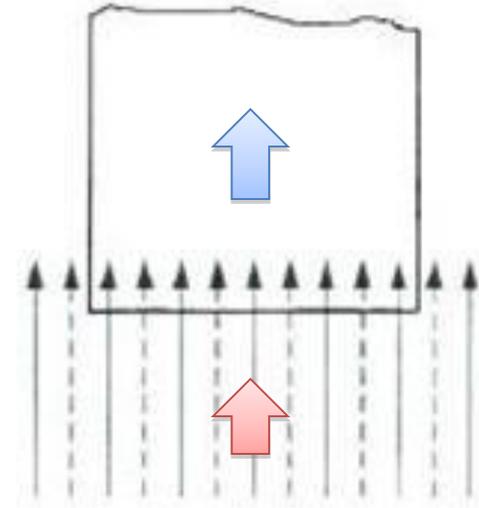
**V aspirazione**  
**> V fumi**  
**SOVRASTIMA!**

### IPOCINETISMO



**V aspirazione**  
**< V fumi**  
**SOTTOSTIMA!**

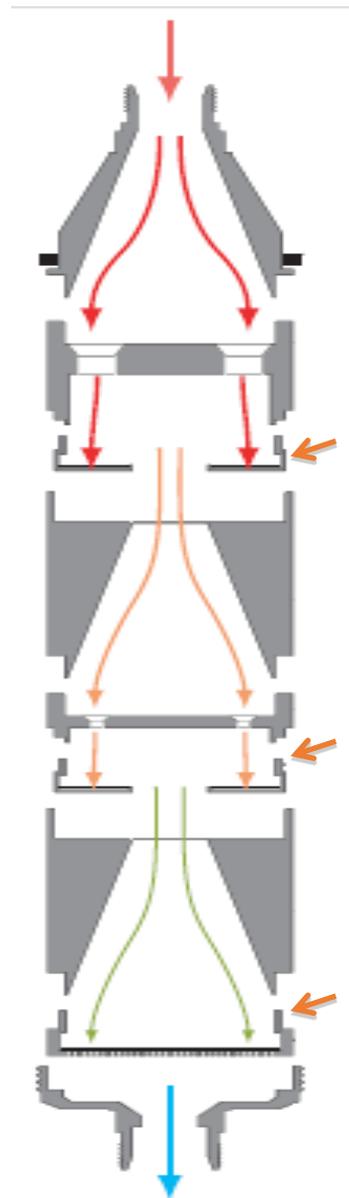
### ISOCINETISMO



**V aspirazione**  
**= V fumi**  
**CAMPIONE**  
**RAPPRESENTATIVO!**

# L'impattore multistadio

- Il sistema TCR TECORA impattore a multistadio (MSSI) costituisce il cuore della linea di campionamento e l'elemento innovativo alla sperimentazione.



Primo stadio  
PM>10

Secondo stadio  
10>PM>2,5

Terzo stadio  
PM2,5

# Strumenti per la caratterizzazione di Composti Organici Volatili

Rilevante per la **speciazione dei COV**

Solo alcuni (pochi) hanno significato tossicologico, altri sono precursori di SOA, altri né l'uno né l'altro. Quanto dell'uno e degli altri?

- FID ECO-CONTROL ER600

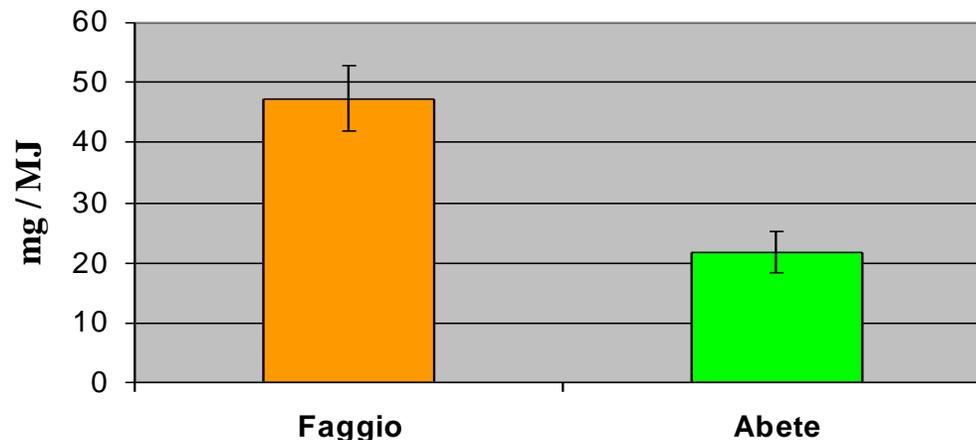
•Campionatore GasCheck/Analitica Strumenti  
cartucce TENAX – TD Markes Unity/GC-MS Agilent  
6890/5973

•Rilevatore a fotoionizzazione –  
PhoCheck Tiger Portable PID VOC Detector



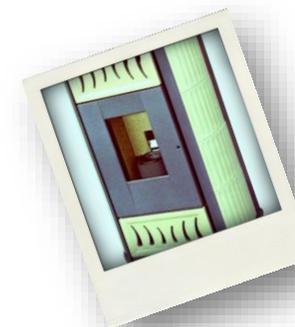
# 16 test di combustione con stufa commerciale a pellet (9kW)

**Fattori emissivi medi con intervallo di confidenza per pellet di faggio ed abete**



PM>10 [%]	2.5<PM<10 [%]	PM<2.5 [%]
6,59	3,78	89,63
3,75	6,17	90,08
2,69	3,26	94,06
2,47	4,56	92,97
8,28	9,87	81,86
4,59	4,27	91,14
2,77	3,72	93,52
2,98	3,25	93,77
2,53	3,14	94,33
1,43	3,27	95,30
<b>3,81</b>	<b>4,53</b>	<b>91,67</b>

PM>10 [%]	2.5<PM<10 [%]	PM<2.5 [%]
9,59	12,63	77,79
12,57	12,76	74,67
12,77	14,40	72,84
13,24	13,64	73,12
11,87	16,45	71,68
9,68	13,31	77,01
8,56	8,59	82,85
<b>11,18</b>	<b>13,11</b>	<b>75,71</b>



**Ben comparabile con**

S. Caserini, S. Livio,  
M. Giugliano, M. Grosso, L. Rigamonti

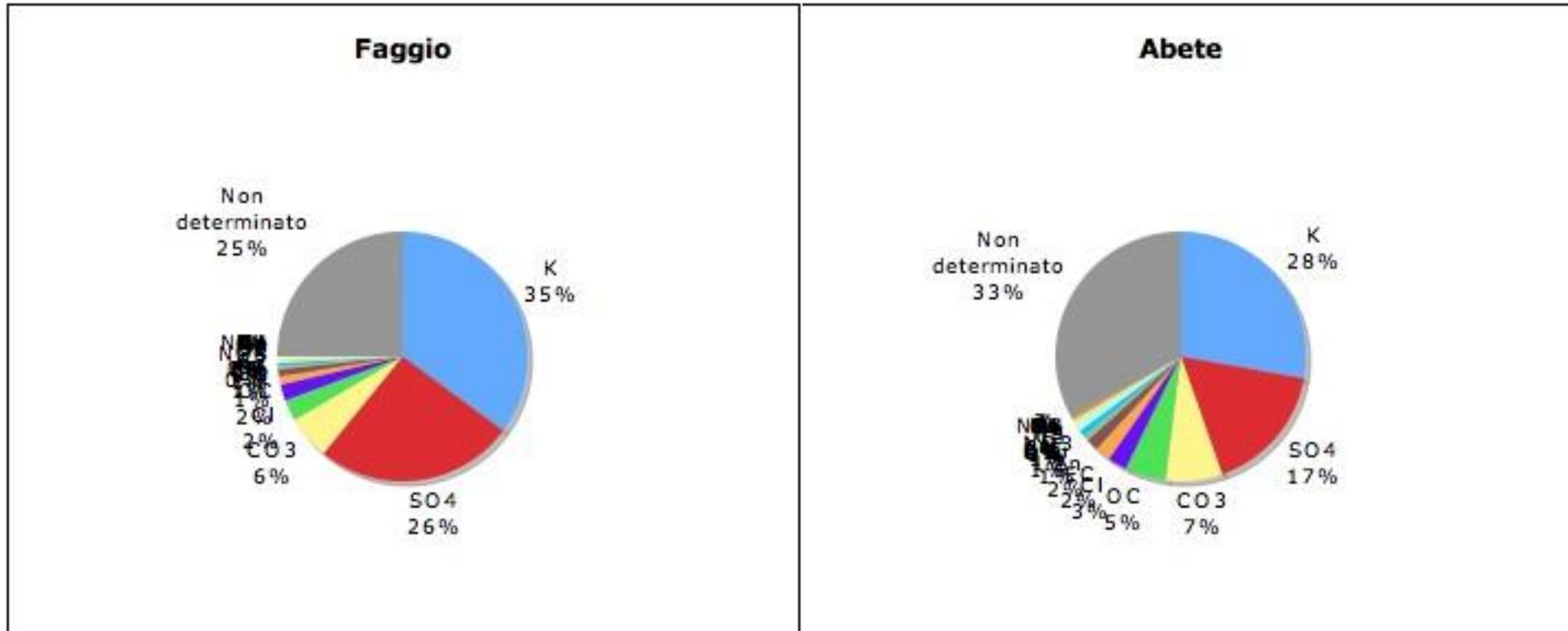
“LCA of domestic and centralized biomass combustion:

The case of Lombardy (Italy)”

Biomass and bioenergy 34 (2010) 474–482

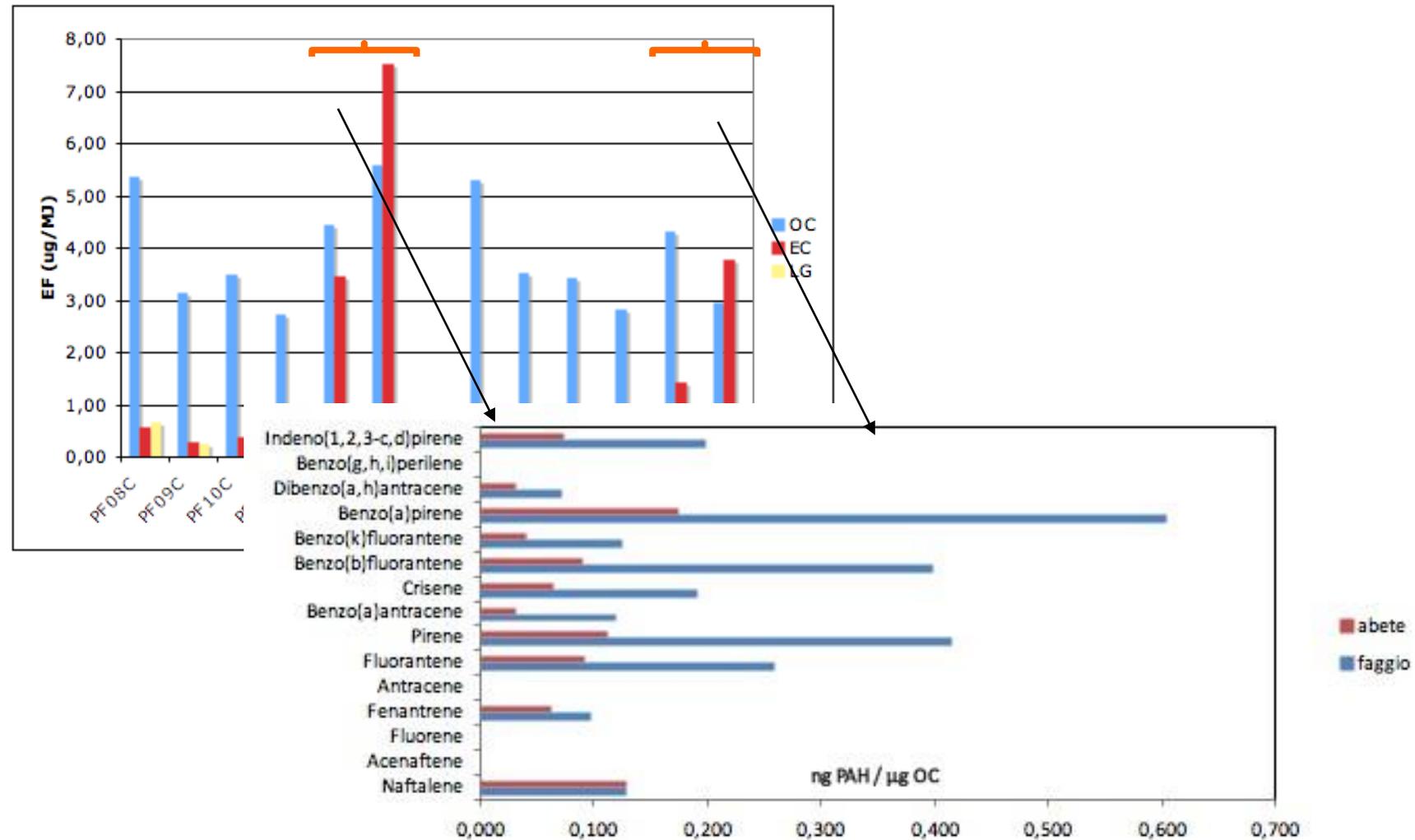
Condizionamento filtri 48h camera T=25° C, umidità 50%;  
pesata con bilancia 10<sup>-6</sup> g

# Composizione filtri test emissioni post tunnel di diluizione



Andrea Piazzalunga

# Fattori emissivi



# Risultati speciazione Composti Organici Volatili

Aspirazione e adsorbimento di COV non diluiti su cartuccia TENAX  
 Analisi per desorbimento termico (Markes Unity) e GC/MS (Agilent 6890/5973)



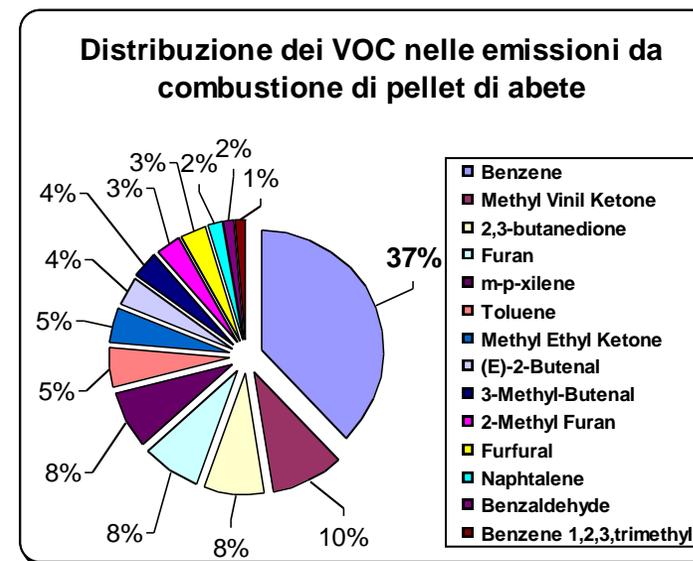
Dati di letteratura riportano **emissioni basse** di COV  
 con relativa abbondanza di benzene

## US EPA Emission Factors

### AP-42, Vol. I, CH1.10: Residential Wood Stoves

Compounds	Wood Stove Type Emission Factor (lb/ton)	
	Conventional (SCC 21-04-008-051)	Catalytic (SCC 21-04-008-030)
Ethane	1.470	1.376
Ethylene	4.490	3.482
Acetylene	1.124	0.564
Propane	0.358	0.158
Propene	1.244	0.734
i-Butane	0.028	0.010
n-Butane	0.056	0.014
Butenes <sup>c</sup>	1.192	0.714
Pentenes <sup>d</sup>	0.616	0.150
Benzene	1.938	1.464
Toluene	0.730	0.520
Furan	0.342	0.124
Methyl Ethyl Ketone	0.290	0.062
2-Methyl Furan	0.656	0.084
2,5-Dimethyl Furan	0.162	0.002
Furfural	0.486	0.146
o-Xylene	0.202	0.186

## Dati LENS su pellet



Stufe con catalizzatori specifici  
 possono abbattere benzene  
 e COV



FSE (Fondo Sociale Europeo)

PROGETTO S.H.A.R.M. (Supporting Human Assets in Research and Mobility)

– “ASSEGNI DI RICERCA IN COLLABORAZIONE CON IMPRESE” –

***“Combustione domestica sostenibile di biomasse di provenienza regionale (Friuli Venezia Giulia)”***

Dr. Sabina Licen

1 marzo 2013 – 28 febbraio 2014



## Test su tre tipi biomassa ritraibile rappresentativi per la regione FVG



**latifoglie**  
(prevalentemente  
*Robinia pseudoacacia* – acacia)



Q = 17.7 MJ/kg  
Generi = 2.4 %



**sarmenti di vite**



Q = 17.6 MJ/kg  
Generi = 3.4 %



**conifere**  
(prevalentemente  
*Picea abies* – abete rosso)



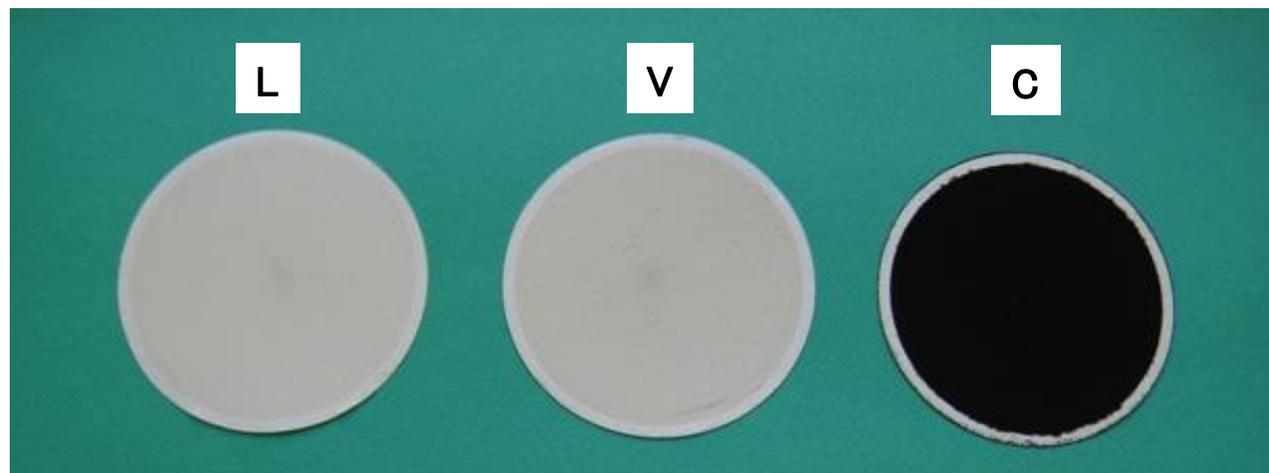
Q = 18.3 MJ/kg  
Generi = 1.3 %

## MISURE a CAMINO

Risultati di 4 test di combustione da 1h in stufa domestica da 9 kW, con un consumo medio di pellet di 2.2 kg/h.

<b>Specie legnosa</b>		<b>Tfumi (°C)</b>	<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>CO (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>NOx (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>OGC (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Benzene (ug/Nm<sup>3</sup>)</b>
<b>Latifoglie</b>	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>171.3</b> (3.4)	<b>12.2</b> (0.2)	<b>8.3</b> (0.2)	<b>270.1</b> (73.5)	<b>315.0</b> (19.2)	<b>4.45</b> (0.5)	<b>2.1</b> (0.03)
<b>Vite</b>	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>157.2</b> (4.8)	<b>10.4</b> (0.2)	<b>10.0</b> (0.2)	<b>2764.9</b> (683.6)	<b>290.3</b> (14.6)	<b>59.4</b> (10.2)	<b>58.1</b> (35.4)
<b>Conifere</b>	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>181.4</b> (1.7)	<b>11.1</b> (0.1)	<b>9.3</b> (0.1)	<b>1919.0</b> (106.7)	<b>115.8</b> (4.9)	<b>470.3</b> (111.6)	<b>626.1</b> (60.8)

## PARTICOLATO



		L	V	C
<b>Particolato totale</b> (mg/Nm <sup>3</sup> )	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>8.7</b> (1.0)	<b>32.8</b> (2.1)	<b>9.6</b> (0.4)
<b>IPA totali</b> (ng/Nm <sup>3</sup> )	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>88.4</b> (26.4)	<b>639.9</b> (236.4)	<b>16451.8</b> (1223.5)
<b>Benzo[a]pirene</b> (ng/Nm <sup>3</sup> )	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>2.3</b> (1.8)	<b>41.3</b> (16.6)	<b>820.8</b> (62.9)
<b>Levoglucozano</b> (ug/Nm <sup>3</sup> )	<b>Media</b> (Dev.st.)	<b>41.6</b> (15.4)	<b>26.6</b> (8.6)	<b>22.7</b> (7.9)

# Evoluzione tecnologica

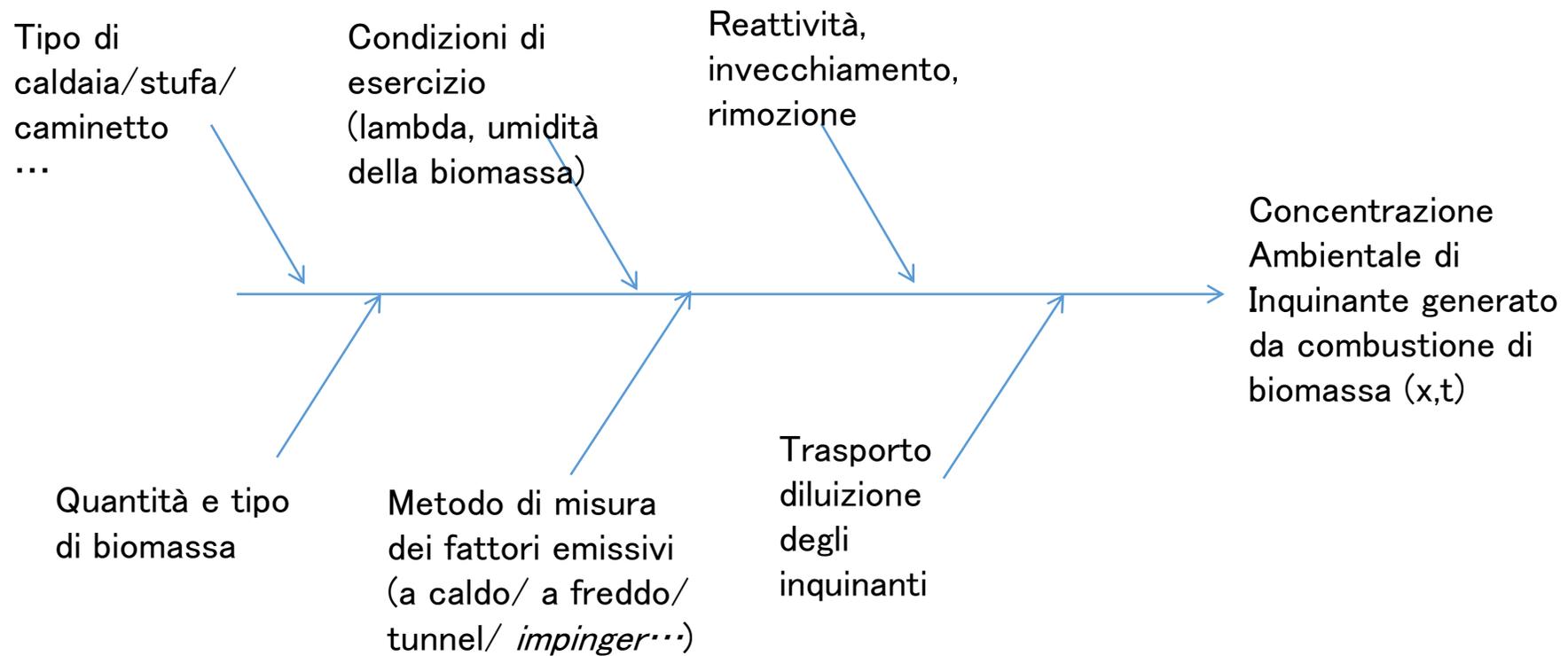
Table 1 Typical PM emission factors for various appliance types for wood combustion indicated as solid particles sampled on hot filters (not including condensable organic compounds) in real-life operation today (left), and achievable best-practice PM emission levels under ideal conditions (right).

\*only if operated at full load, which cannot be guaranteed for space heating.

Appliance type	Typical PM emission factors today [mg/MJ]	Achievable PM emission levels [mg/MJ]
Open fireplaces	50 to > 1 000	50 – 100
Wood stoves & closed inset appliances	20 to > 1 000	15 – 25
Log wood boilers without heat storage tank	20* to > 1 000	not recommended
Log wood boilers (with heat storage tank)	20 to > 100	10 – 20
Pellet stoves & boilers	10 – 50	10 – 20
Automatic wood combustion plants ... with cyclone	50 – 300	50 – 100
... with simple ESP	25 – 50	15 – 35
... with advanced ESP	5 – 15	5 – 15
... with fabric filter	< 5	< 5

Ns dati (DT) stufe a legna 40-120 mg/MJ; a pellet 15-45 f(pellet); In miglioramento...

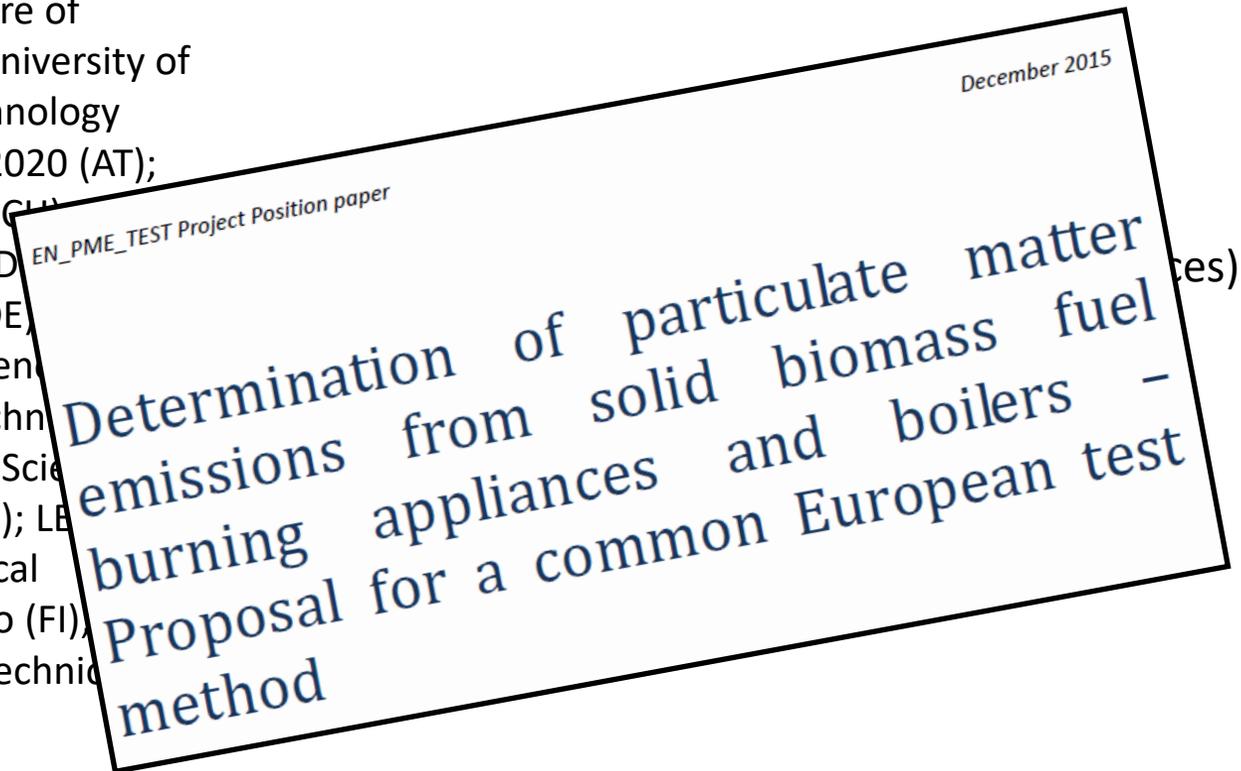
Ricordiamo che le concentrazioni ambientali di inquinanti prodotti dalla combustione di biomasse sono determinate da **molti fattori con variabilità molto ampie**, per cui è rilevante una **valutazione delle** evidenze di presenza di marker di combustione anche nelle **immissioni** (nell' aerosol a cui è esposta la popolazione che la norma vuole tutelare)





## Common European method for the determination of particulate matter emissions of solid fuel burning appliances and boilers (EN-PME-TEST 2012-2015)

Partners: INERIS (FR); Technical Research Institute of Sweden(SE); CATSE, Centre of Appropriate Technology (CH); UEF, University of Eastern Finland (FI); DTI, Danish Technology Institute (DK); BE2020, BIOENERGY 2020 (AT); IAST, University of Applied Sciences (CH); University of Applied Sciences (CH); D German Biomass Research Centre (DE); Technology and Support Centre of Raw Materials, (DE); CTIF, Centre Technologique des Industries de la Fonderie (FR); CSTB, Scientific and Technical Centre for Building (FR); LEA, University of Nancy (FR); VTT Technical Research Centre of Finland (FI); Symo (FI); SINTEF Energy Research (NO); VSB-Technická univerzita Ostrava (CZ); SSI-SSC (I)



# Ciclo di funzionamento degli apparecchi



***BEREAL - ADVANCED TESTING METHODS FOR BETTER REAL LIFE PERFORMANCE OF BIOMASS HEATING APPLIANCES***

*Draft of Report on experimental validation of advanced type testing procedure and viability analysis for other technologies*

Project duration

1 October 2013 - 31 October 2016

Funded by

FP7-SME-2013-2, Research for SME associations

Le attività sono possibili grazie ad

***ARCo SolutionS Srl***

Dr.Chim. Sergio Cozzutto

Dott. Pol. Terr. Gianpiero Barbieri

Dr. Chim. Andrea Piazzalunga (ARCo, ***UniMi, UniMiB***)

Gruppo di ricerca in Chimica Ambientale

***DSCF–Università di Trieste***

Dr.Chim. Sabina Licen

Dott. Arianna Tolloi

...e molti tesisti

RIVISTA TECNICA

ENERGIA RINNOVABILE DALL'AGRICOLTURA E DALLE FORESTE

# agriforenergy

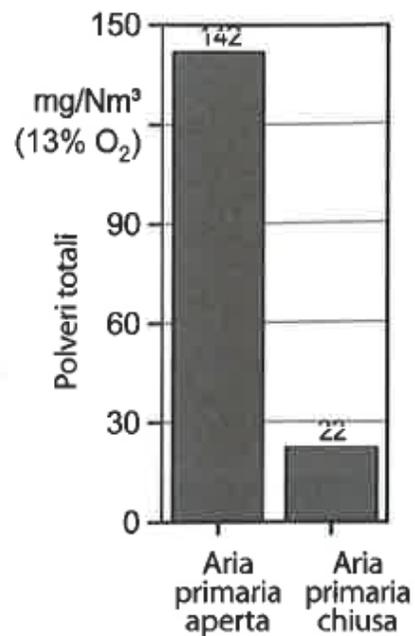
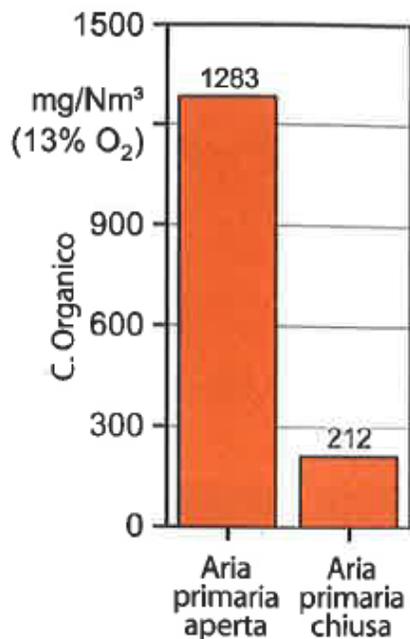
**SPECIALE** Clima ed Energia  
Europa e Italia scrivono  
oggi il loro futuro

Il ruolo delle biomasse  
nella produzione di polveri sottili

Se la gestione è corretta  
le stufe a legna inquinano meno

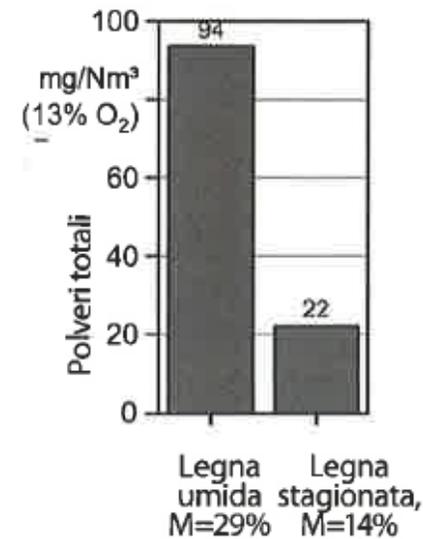
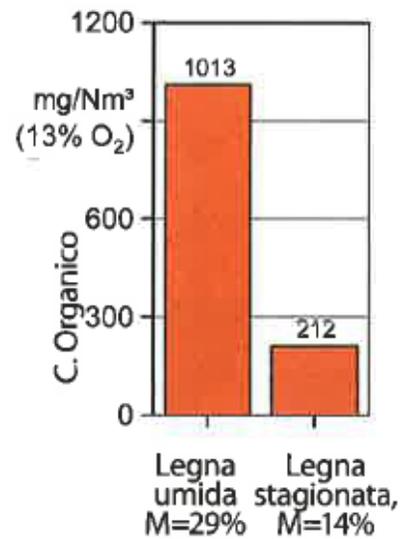
### ERRORE 1

Aria braciere permanentemente aperta.



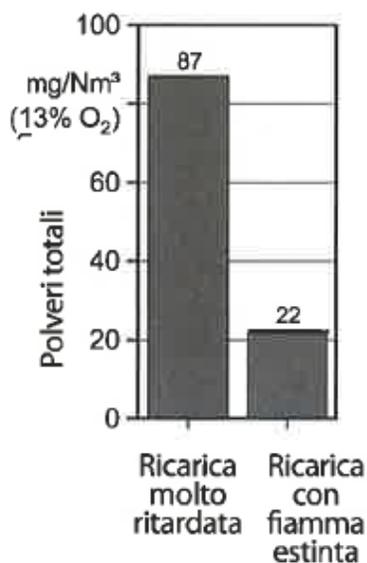
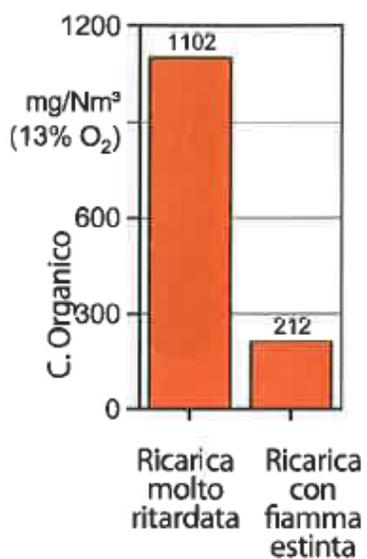
### ERRORE 3

Legna umida



### ERRORE 2

Ricarica ritardata su letto di braci ancora appena attivo.



### ERRORE 4

Camera sovraccaricata (1,7 volte)

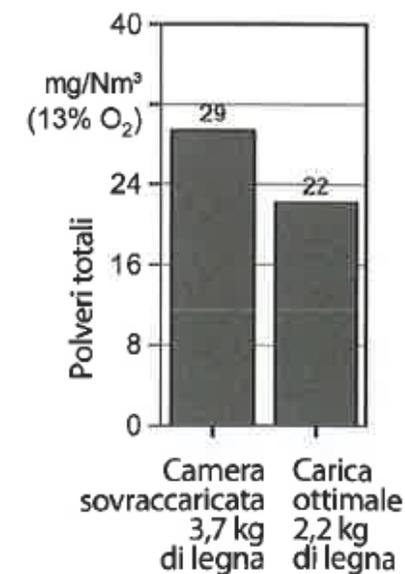
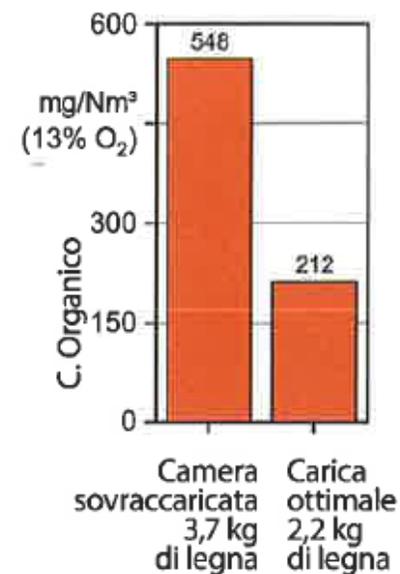


Figura 3. Accensione "diligente" (a sinistra) e "negligente" (a destra) a confronto.

**Variante "diligente"**

Accendifuoco e 4 legnetti  
al di sopra

4 ciocchi accatastati di 500 g cadauno



**Variante "negligente"**

Carta di giornale  
al posto dell'accendifuoco  
al di sopra

3 ciocchi, di cui 1 da 500 g e 2 da 750 g  
e 4 legnetti



Figura 4. Effetti dell'accensione "negligente" (valori medi di 3 misurazioni)

