

CORSO CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2021-22

2 - 4c

Chimica Atmosferica - Combustioni e Particolato

Il particolato atmosferico (o aerosol)

- E' formato da **particelle solide o liquide di diametro minore a 100 μm** ;
- L'intervallo dimensionale va da **10 nm (particolato ultrafine)** a **100 μm di diametro (particelle giganti)**;

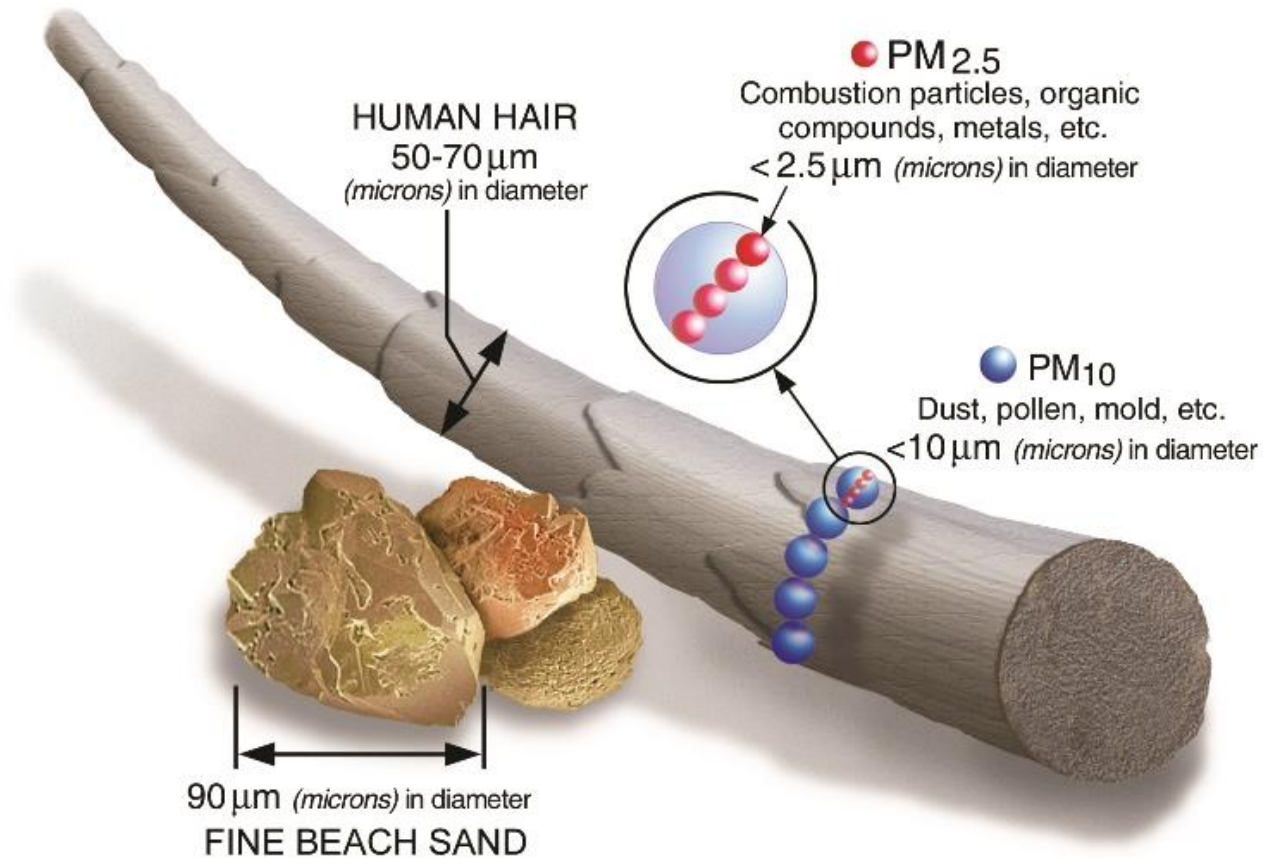
Per fornire un'idea comparativa con la vita quotidiana l'intervallo dimensionale equivale a quello tra una formica e una mongolfiera



- E' caratterizzato da una **bassa velocità di deposizione** tale da rimanere sospeso in atmosfera per un certo tempo;
- E' originato da diversi tipi di sorgenti sia naturali che antropiche;
- Può presentare **proprietà chimiche, fisiche, termodinamiche e morfologiche** molto **differenti** sia nel tempo che nello spazio;
- Nel caso di origine antropica la variabilità composizionale e dimensionale è assai più elevata;
- Le concentrazioni di particolato atmosferico variano da alcune decine ad alcune centinaia di $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Particelle con dimensioni $> 100 \mu\text{m}$ sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo.

Dimensioni del particolato (1)



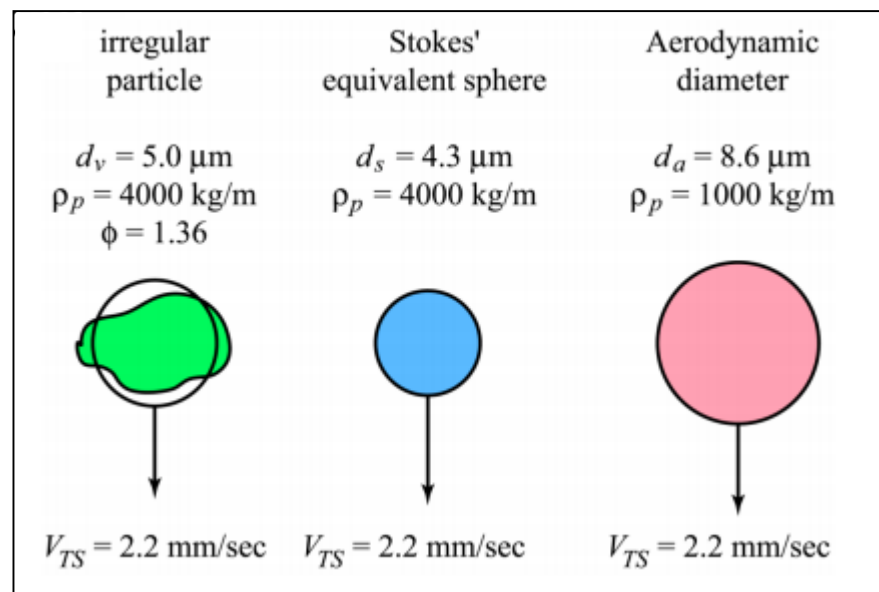
Diametro equivalente aerodinamico

- Le particelle che costituiscono il particolato atmosferico sono di varia natura e caratterizzate da diversa densità;
- è necessario utilizzare una grandezza che renda **confrontabile** il diametro equivalente di **particelle con densità diversa**;
- il **diametro aerodinamico equivalente** è il diametro di una particella sferica di densità 1 g/cm^3 caratterizzata dalla stessa velocità di sedimentazione della particella in esame;
- particelle con forma e dimensioni uguali ma con diversa composizione sono caratterizzate da uno stesso diametro di Stokes ma da un valore diverso del diametro aerodinamico;
- il comportamento delle particelle sospese in aria può essere descritto unicamente in funzione del diametro aerodinamico (D_a), che per questo motivo rappresenta la grandezza comunemente utilizzata per caratterizzare il particolato.

Es.:

PM_{10} = particolato con $D_a < 10 \text{ } \mu\text{m}$

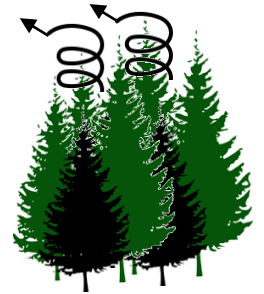
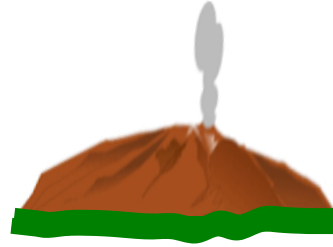
$\text{PM}_{2.5}$ = particolato con $D_a < 2.5 \text{ } \mu\text{m}$



Fonti di particolato atmosferico

Le principali emissioni naturali sono dovute a:

- eruzioni dei vulcani;
- spray marino;
- incendi delle foreste;
- risollevarimento di polveri cristalline;
- particolato generato dalle piante.

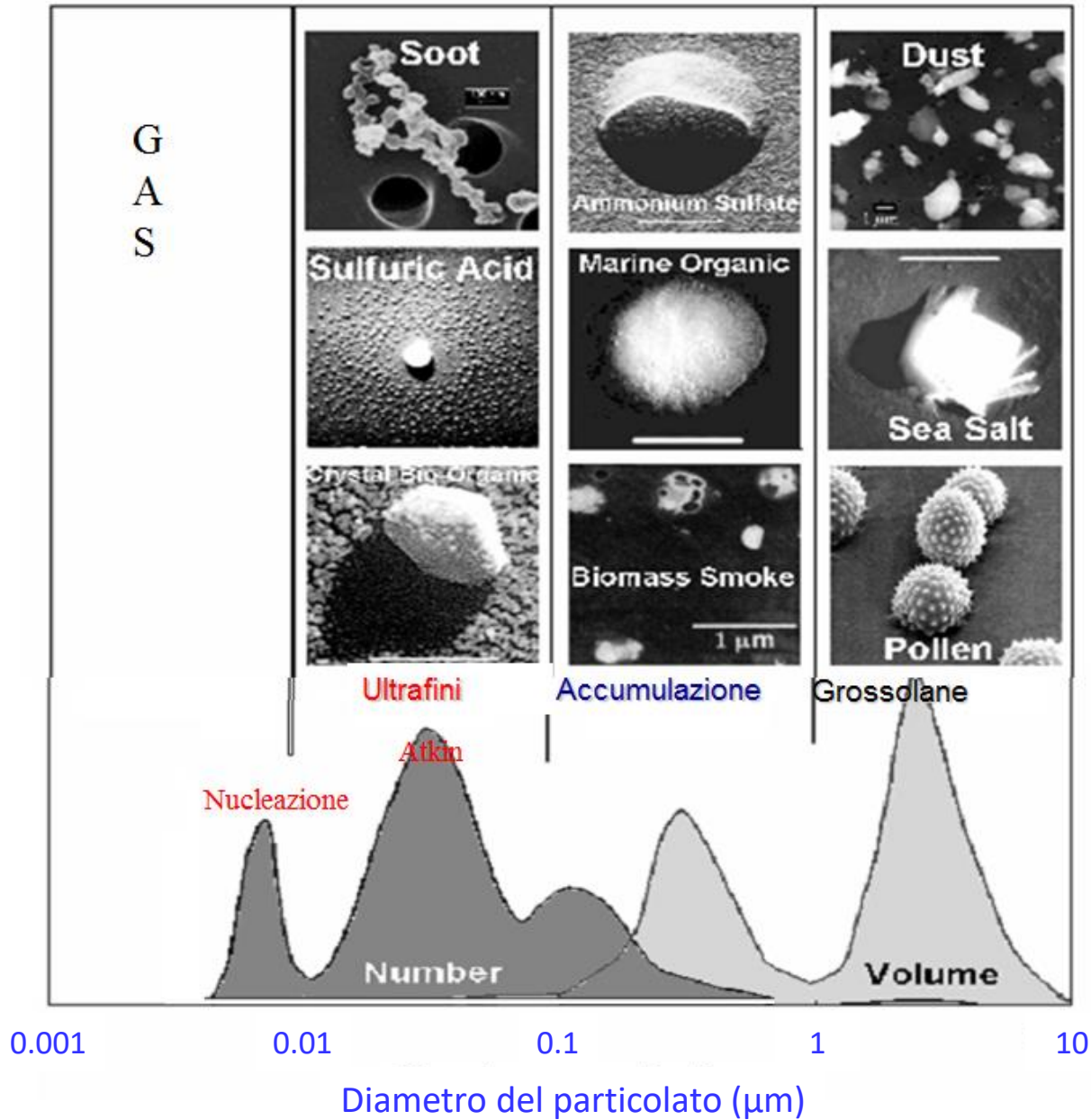


Le principali fonti antropogeniche sono:

- combustione di combustibili fossili;
- combustione di biomasse;
- agricoltura e allevamento;
- attività cantieristiche;
- emissioni industriali



Distribuzione dimensionale modale



Composizione chimica del particolato

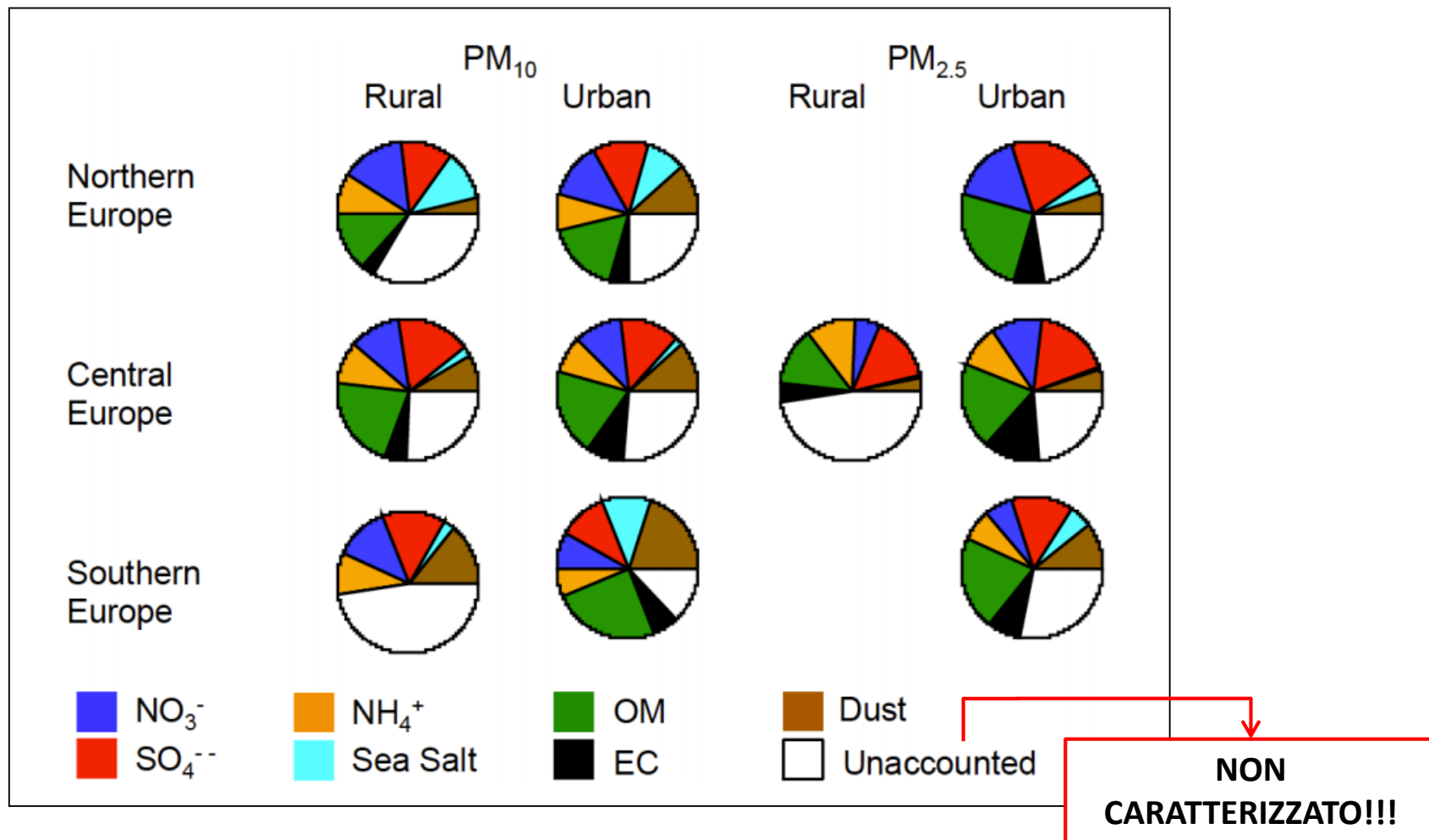


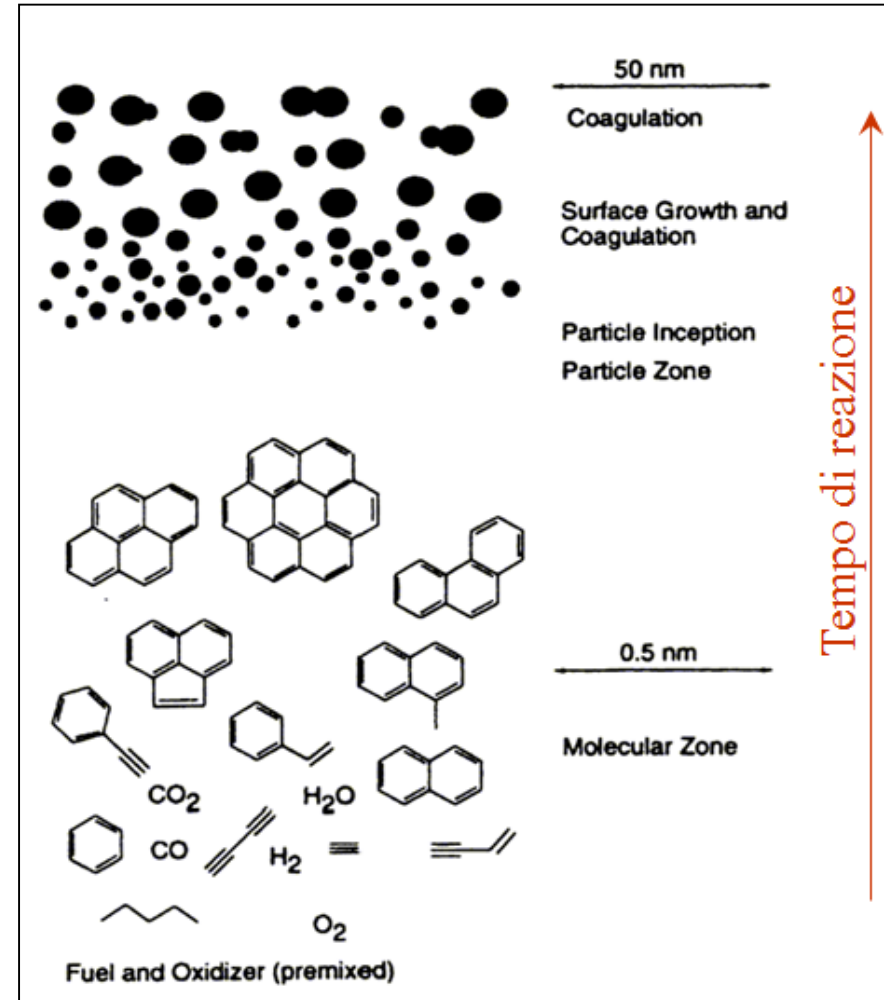
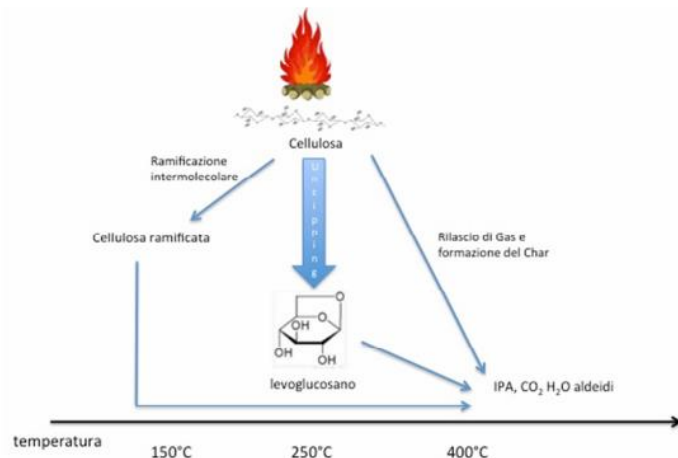
Figure 10. Average composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at urban and rural sites across Europe. OM is calculated as $OC \cdot 1.4$; this is why OM contribution to PM is probably underestimated, and this explains part of the unaccounted mass (adapted from Putaud et al., 2010).

OM = Organic Matter
 EC = Elemental Carbon
 (OM + EC = OC + EC = TC = Total Carbon)

Particolato organico da combustione

La combustione di **combustibili fossili** e **biomasse**, dà luogo alla formazione di sottoprodotti quali gli IPA, fuliggini (soot, fly ash), ecc.

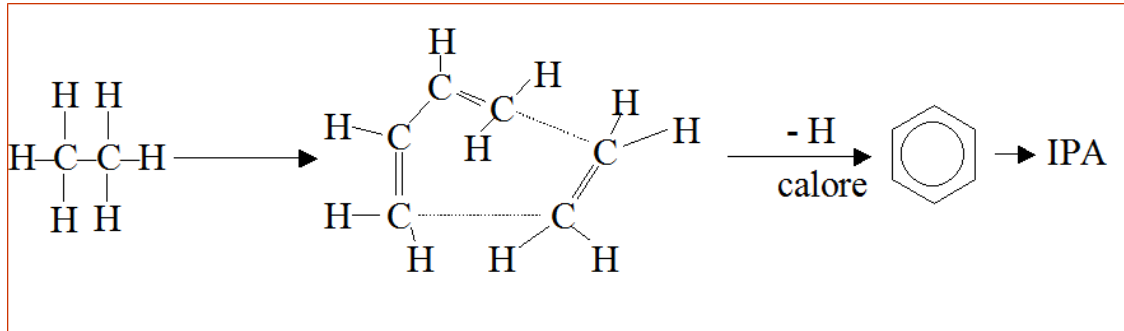
- Le caratteristiche chimiche del combustibile determinano la speciazione chimica successiva;
- Per esempio per i motori a combustione interna sono stati misurati più di 100 composti presenti nel particolato emesso, tra cui: n-alcani, acidi n-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, IPA;
- Nella combustione di biomasse, si forma anche il **levoglucosano** (1,6-anidro- β -D-glucopiranosio), uno zucchero anidro prodotto dal riscaldamento ad alta temperatura della cellulosa in assenza di aria.



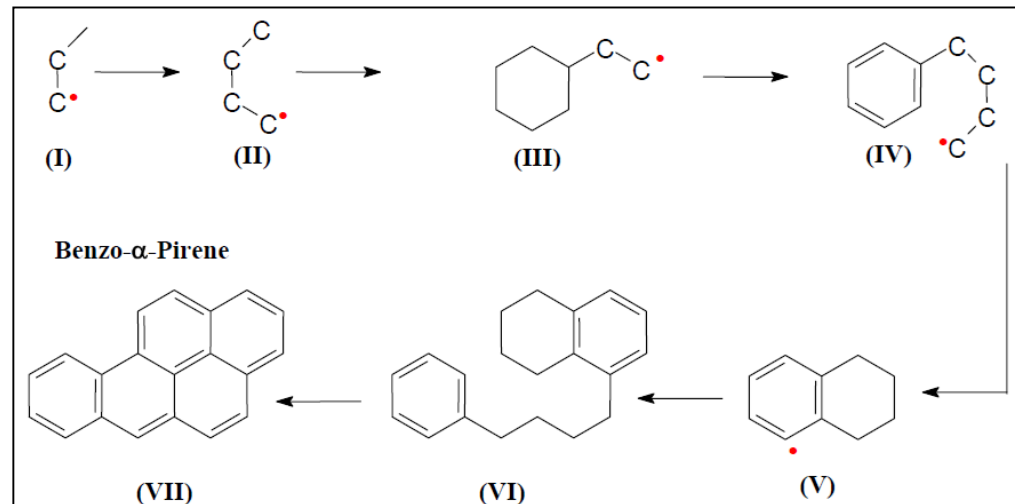
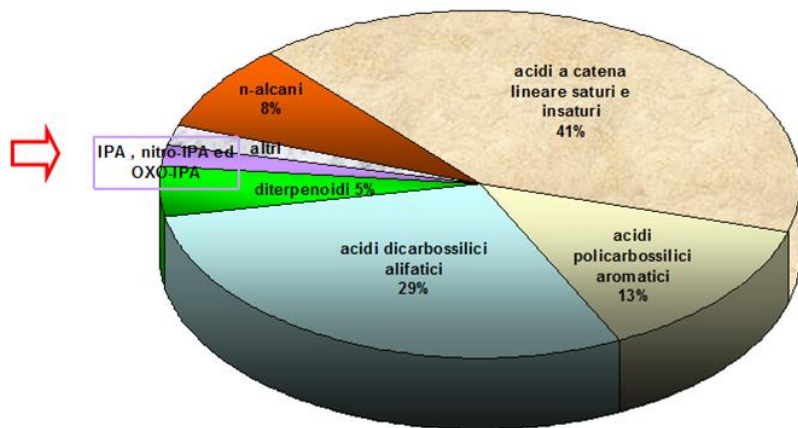
Formazione degli IPA

Gli IPA si formano in condizioni di **carenza di ossigeno**, per **pirosintesi**, a $T > 500^{\circ}\text{C}$ (rottura legami C–C e C–H e deidrogenazione).

La tendenza a formare IPA per pirosintesi dipende dalle caratteristiche del combustibile: aromatici > cicloalcheni > alcheni > alcani.




Gli IPA sono una frazione minima della massa totale del PM_{10} ($< 0.01\%$), ed anche una piccola frazione di OC, ma sono molto importanti a livello tossicologico perché possono essere cancerogeni (come il BaP) e/o mutageni.





Inventario emissioni - EMEP/EEA







(European Monitoring and Evaluation Programme - European Environment Agency)

European Environment Agency  Topics Countries Data and maps Indicators Publications Media About us

Publications > EMEP/EEA air pollutant emission ... > Part B: sectoral guidance ...


Part B: sectoral guidance chapters

 PDF  Change language


-  **1. Energy**
— 17 Oct 2019
-  **2. Industrial processes and product use**
— 17 Oct 2019
-  **3. Agriculture**
— 17 Oct 2019
-  **5. Waste**
— 17 Oct 2019
-  **6. Other sources**
— 17 Oct 2019
-  **11. Natural sources**
— 17 Oct 2019

Inventario emissioni - EMEP/EEA (2)

(European Monitoring and Evaluation Programme - European Environment Agency)



[Topics](#)
[Countries](#)
[Data and maps](#)
[Indicators](#)
[Publications](#)
[Media](#)
[About us](#)



EFDB

EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019

This viewer presents selected emission factors and abatement efficiencies included in the EMEP/EEA Guidebook 2019. Information is ordered by the respective Nomenclature For Reporting (NFR) source category code. Not all emission factors included in the Guidebook are included in this viewer, users should always therefore consult the relevant chapter. In case of discrepancies between values appearing in this viewer and the published chapter, the values provided in the chapter are considered the official data.

> Current filters applied: 1 [Reset filters](#)

Order Relevance

NFR	Sector	Table	Type	Technology	Fuel	Abatement	Region	Pollutant	Value	Unit	Confidence interval - L	Confidence interval - U	Reference
2.C.1	Iron and steel production	Table_3.24	Tier 2 abatement efficiency		NA	Conventional plant (Installation with average age: conventional steel-making 2013-2014)		10 µm > particulate > 2.5 µm	0.905		0.910	0.904	Vasshedijk et al. (2004)
2.C.5	Lead production	Table_3.5	Tier 2 abatement efficiency		NA	Modern Venturi scrubber		10 µm > particulate > 2.5 µm	0.999				European Commission (2013)
2.C.5	Lead production	Table_3.5	Tier 2 abatement efficiency		NA	Modern fabric filter		10 µm > particulate > 2.5 µm	0.999		0.999		European Commission (2013)

Filter by

NFR - Sector ▼

Count	Value [§]	Visual
2	2.A.1 Cement production	<input type="radio"/>
4	2.A.3 Glass production	<input type="radio"/>
9	2.C.1 Iron and steel production	<input type="radio"/>
12	2.C.3 Aluminium production	<input type="radio"/>
12	2.C.5 Lead production	<input type="radio"/>
12	2.C.6 Zinc production	<input type="radio"/>
12	2.C.7a Copper production	<input type="radio"/>
9	5.C.1a.1 Industrial waste incineration	<input type="radio"/>

Fuel >

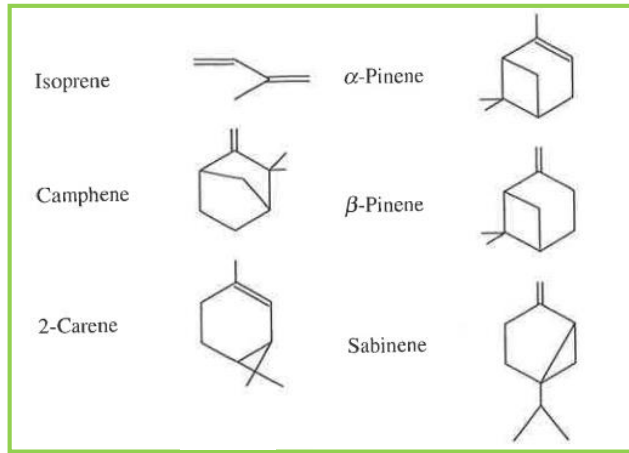
Pollutant ▼

Count	Value [§]	Visual
77	10 µm > particulate > 2.5 µm	<input type="radio"/>

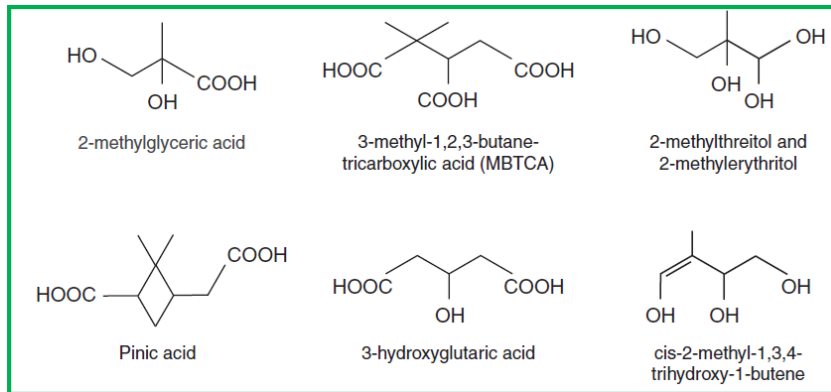
Esempio di particolato secondario di origine biogenica

L'ossidazione in fase gassosa di BVOCs (VOC di origine biogenica) porta alla formazione di un gran numero di composti semivolatili.

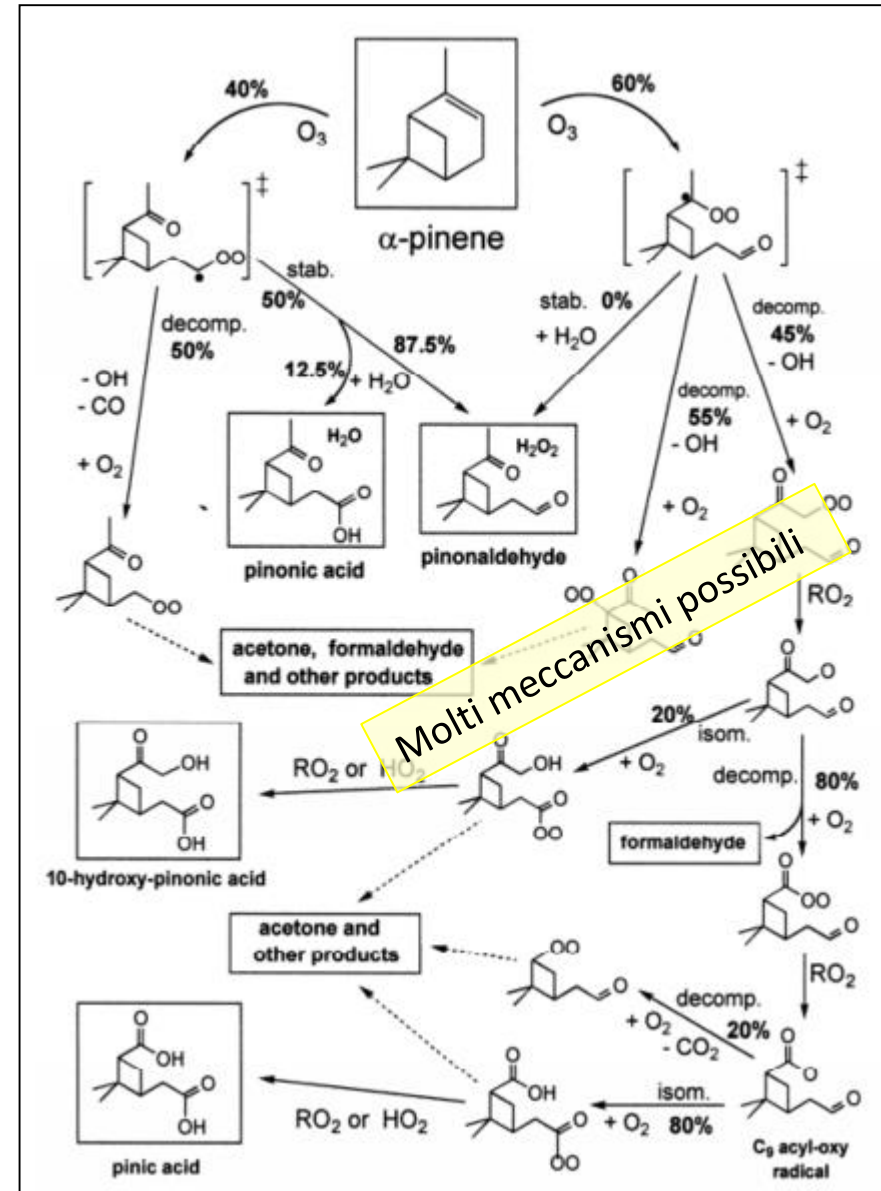
BVOC



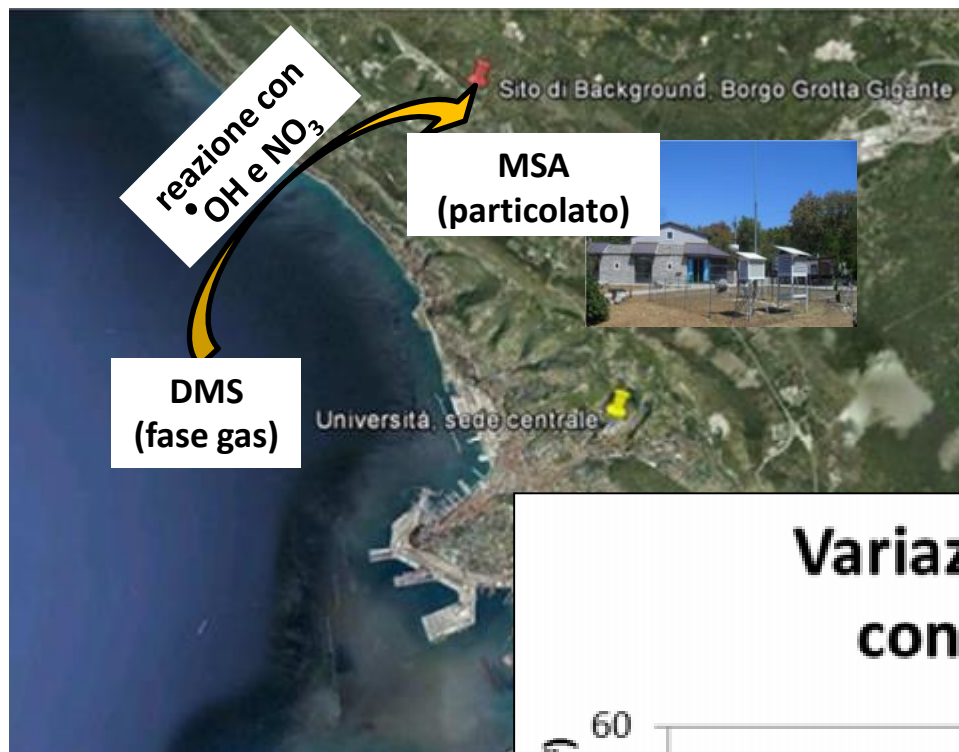
ossidanti in
atmosfera



BSOA = biogenic secondary organic aerosol

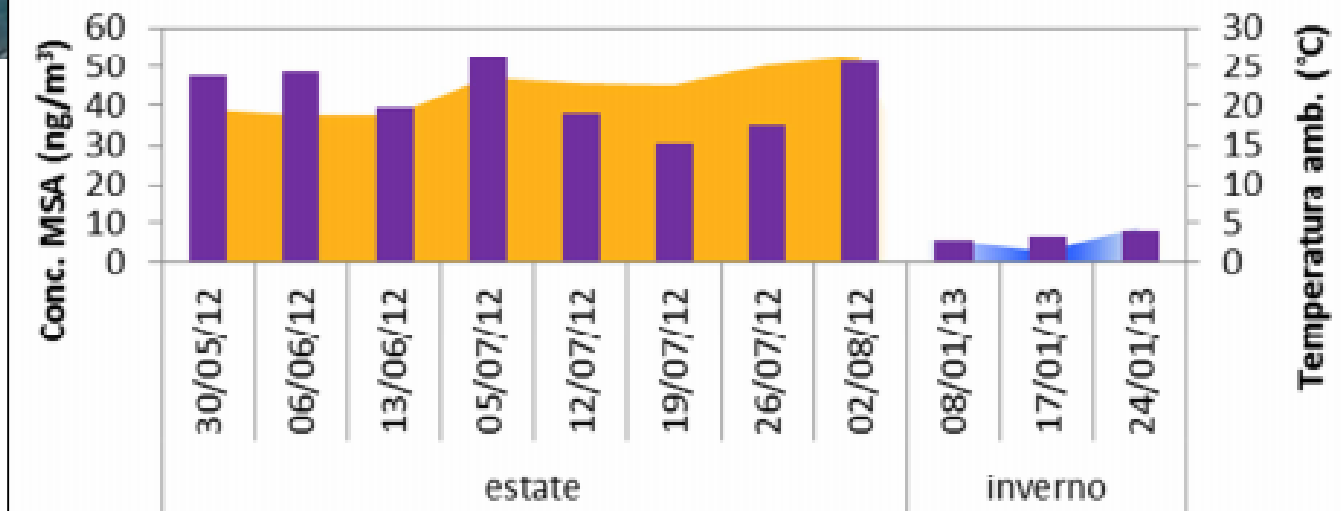


Esempio di particolato secondario di origine biogenica (2)

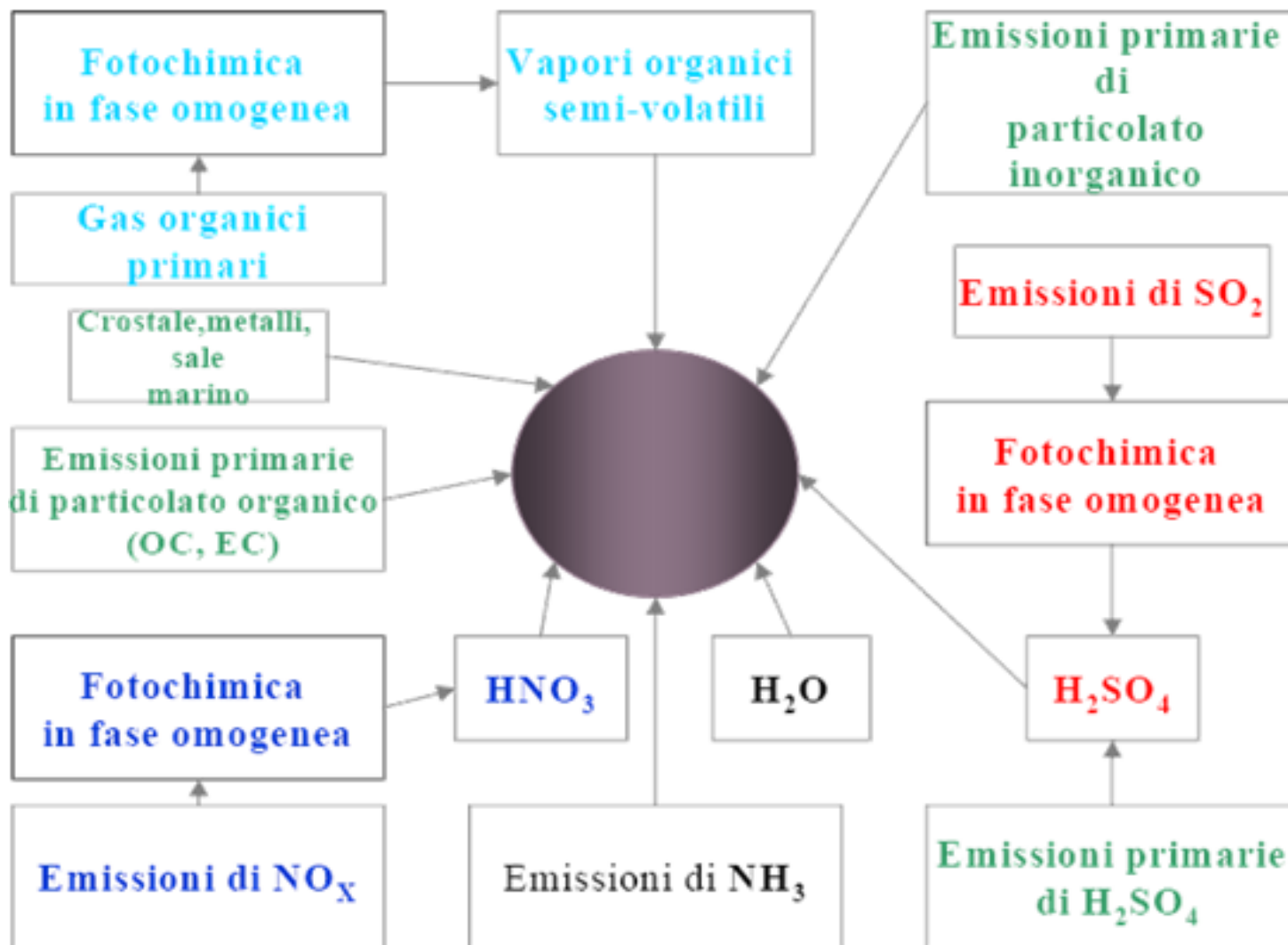


DMS = dimetilsolfuro
MSA = acido metansolfonico

Variazione stagionale delle concentrazioni di MSA



Composizione Chimica - riassunto



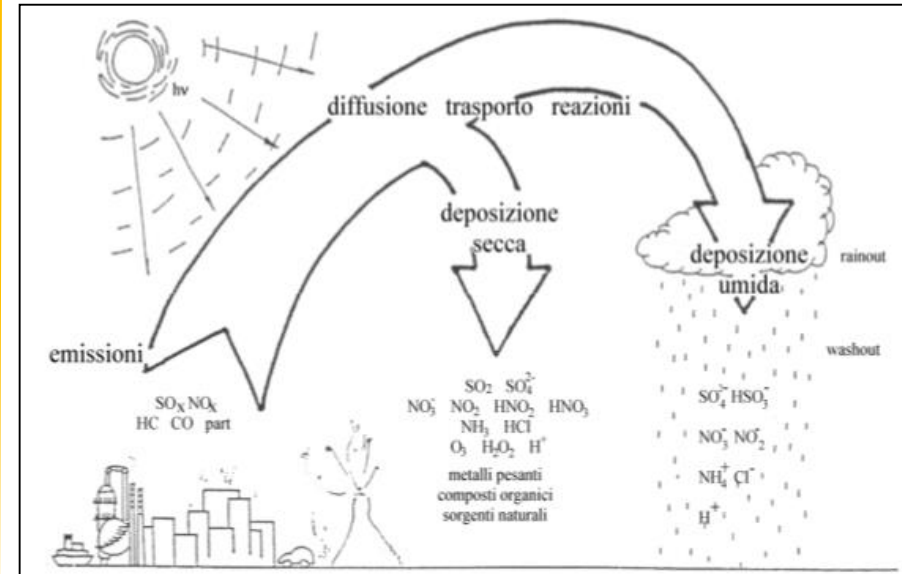
Deposizioni di particolato (e gas)

Le **deposizioni secche** consistono nel trasporto di gas e particolato dall'atmosfera al suolo in assenza di precipitazioni. Dipendono da:

- Livello di turbolenza atmosferica;
- Caratteristiche fisiche della specie (gas, particolato e sue dimensioni, forma e densità);
- Caratteristiche chimiche (es. reattività e solubilità);
- Caratteristiche della superficie su cui si depositano (es. acqua, suolo, piante, manufatti);

Superfici non reattive possono impedire l'assorbimento o adsorbimento dei gas. Superfici molto lisce non inglobano particolato.

In genere la superficie coperta da vegetazione promuove la deposizione.



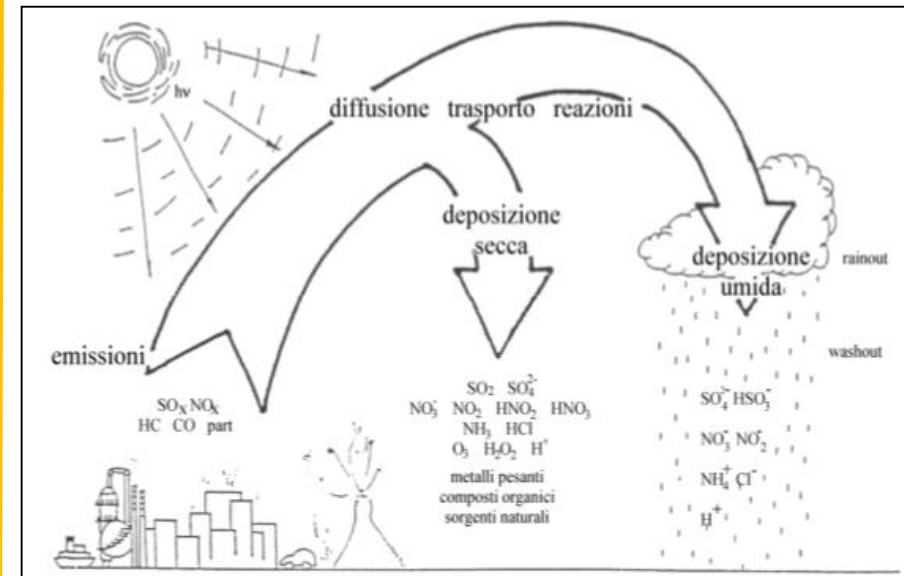
Deposizioni di particolato (e gas)

Le **deposizioni secche** consistono nel trasporto di gas e particolato dall'atmosfera al suolo in assenza di precipitazioni. Dipendono da:

- Livello di turbolenza atmosferica;
- Caratteristiche fisiche della specie (gas, particolato e sue dimensioni, forma e densità);
- Caratteristiche chimiche (es. reattività e solubilità);
- Caratteristiche della superficie su cui si depositano (es. acqua, suolo, piante, manufatti);

Superfici non reattive possono impedire l'assorbimento o adsorbimento dei gas. Superfici molto lisce non inglobano particolato.

In genere la superficie coperta da vegetazione promuove la deposizione.



Le **deposizioni umide** consistono nella rimozione (*scavenging*) per mezzo di umidità, tramite nuvole, nebbia, pioggia e neve. Oltre a processi di aggregazione fisica a livello di condensazione di *droplets*, avvengono spesso anche trasformazioni chimiche delle specie coinvolte. Si distinguono in:

- *rainout* = rimozione a livello della nuvola attraverso nucleazione;
- *washout* = abbattimento al di sotto della nuvola per impatto della precipitazione con le sostanze presenti in troposfera.

Interazione del particolato con l'uomo

La valutazione del rischio, indotto dall'**inalazione** di aria contenente materiale particolato in sospensione, viene condotta utilizzando, come criterio principale, la possibilità di ogni singola particella di raggiungere e depositarsi nelle diverse regioni dell'**apparato respiratorio**.

Il danno può essere:

DIRETTO

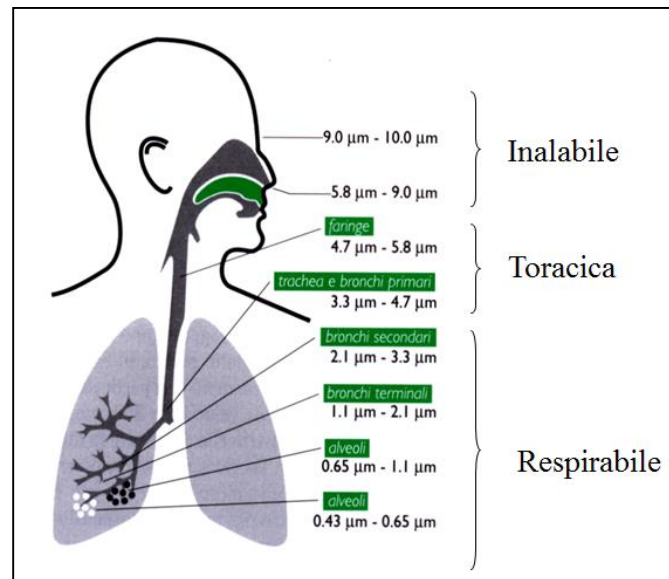
dovuto all'inalazione del
particolato

INDIRETTO

dovuto alla composizione chimica
del particolato (presenza di
sostanze nocive)

Il rischio per la salute è legato ad episodi di inquinamento

- **ACUTI** (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo)
- **CRONICI** (esposizione su lungo periodo)



Effetti del particolato

Interazione con gli organismi viventi (piante, animali, Uomo)



This moth spends the day motionless on birch trunks, invisible to predatory birds (A, white typica shape). The black form, carbonaria (B), became the majority in polluted areas after the industrial revolution in the 19th century. [Source: Photos © Olaf Leillinger; License CC-BY-SA-2.5 & GNU FDL]

Effetti del particolato

Interazione con gli organismi viventi (piante, animali, Uomo)



This moth spends the day motionless on birch trunks, invisible to predatory birds (A, white typica shape). The black form, carbonaria (B), became the majority in polluted areas after the industrial revolution in the 19th century. [Source: Photos © Olaf Leillinger; License CC-BY-SA-2.5 & GNU FDL]

Interazione con i beni architettonici (annerimento e degradazione)



Per approfondimenti:

<https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/resolveuid/d4053452f1a44dafa62a18e9bbd73ef2>

Effetti del particolato

Interazione con gli organismi viventi (piante, animali, Uomo)



This moth spends the day motionless on birch trunks, invisible to predatory birds (A, white typica shape). The black form, carbonaria (B), became the majority in polluted areas after the industrial revolution in the 19th century. [Source: Photos © Olaf Leillinger; License CC-BY-SA-2.5 & GNU FDL]

Interazione con i beni architettonici (annerimento e degradazione)



Per approfondimenti:

<https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/resolveuid/d4053452f1a44dafa62a18e9bbd73ef2>

Interazione con la luce solare (cambiamenti climatici)



Normativa europea comparto atmosferico

La normativa di riferimento in ambito comunitario per la tutela della qualità dell'aria è costituita dalla Direttiva **2008/50/CE**

E' anche in vigore la Direttiva 2004/107/CE che concerne l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.

Direttiva 2016/2284/UE (così detta Direttiva NEC: *National Emission Ceilings*) che stabilisce gli impegni di riduzione delle emissioni per le emissioni atmosferiche antropogeniche degli Stati membri di biossido di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili non metanici, ammoniaca e particolato fine (PM_{2.5}).

Direttiva 2010/75/UE relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento).

D.Lgs. 155/2010

"Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa"

- 1 - Principi e finalità
- 2 - Definizioni
- 3 - Zonizzazione del territorio
- 4 - Classificazione di zone e agglomerati ai fini della valutazione della qualità dell'aria ambiente
- 5 - Valutazione della qualità dell'aria ambiente
- 6 - Casi speciali di valutazione della qualità dell'aria ambiente
- 7 - Stazioni di misurazione in siti fissi di campionamento
- 8 - Valutazione della qualità dell'aria ambiente e stazioni di misurazione in siti fissi di campionamento in relazione all'ozono
- 9 - Piani e misure per il raggiungimento dei valori limite e dei livelli critici, per il perseguimento dei valori obiettivo e per il mantenimento del relativo rispetto
- 10 - Piani per la riduzione del rischio di superamento dei valori limite, dei valori obiettivo e delle soglie di allarme
- 11 - Modalità e procedure di attuazione dei piani
- 12 - Obbligo di concentrazione dell'esposizione e obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione per il PM2,5
- 13 - Gestione della qualità dell'aria ambiente in relazione all'ozono
- 14 - Misure per il superamento delle soglie di informazione e di allarme
- 15 - Esclusioni
- 16 - Inquinamento transfrontaliero
- 17 - Qualità della valutazione in materia di aria ambiente
- 18 - Informazione del pubblico
- 19 - Relazioni e comunicazioni
- 20 - Coordinamento tra Ministero, regioni ed autorità competenti in materia di aria ambiente
- 21 - Abrogazioni
- 22 - Disposizioni transitorie e finali

+ D.Lgs. 152/2006 su emissioni

Limiti per gli inquinanti in aria ambiente

	Valori limite e valori obiettivo	
	Periodo di mediazione	Valore limite
biossido di zolfo (SO₂) ^[1]	1 ora	350 µg/m ³ da non superare più di 24 volte per anno civile
	1 giorno	125 µg/m ³ da non superare più di 3 volte per anno civile
biossido di azoto (NO₂) ^[1]	1 ora	200 µg/m ³ da non superare più di 18 volte per anno civile
	anno civile	40 µg/m ³
ossidi di azoto (NO_x) ^[2]	anno civile	30 µg/m ³
benzene (C₆H₆) ^[1]	anno civile	5 µg/m ³
monossido di carbonio (CO) ^[1]	media massima giornaliera calcolata sulle 8 ore	10 mg/m ³
particolato PM10 ^[1]	1 giorno	50 µg/m ³ da non superare più di 35 volte per anno civile
	anno civile	40 µg/m ³
particolato PM2,5 ^[1]	anno civile	25 µg/m ³
piombo ^[1]	anno civile	0,5 µg/m ³
arsenico ^[3]	anno civile	6 ng/m ³
cadmio ^[3]	anno civile	5 ng/m ³
nicel ^[3]	anno civile	20 ng/m ³
benzo(a)pirene ^[3]	anno civile	1 ng/m ³

[1] Valore limite

[2] Livello critico per la protezione della vegetazione

[3] Valore obiettivo riferito al tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato

Valori di riferimento per O₃

- soglia di allarme - media oraria di 240 µg/m³
- soglia di informazione - media oraria di 180 µg/m³
- valore obiettivo - media trascinata su 8 ore di 120 µg/m³

Per quanto riguarda il valore obiettivo, esso non dovrebbe essere superato in più di 25 giorni durante un anno solare.

Valori guida definiti da OMS

L'OMS ha indicato i seguenti valori guida (*"Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide"*, WHO, 2006):

PM_{2.5}: **10** µg/m³ come media annuale e **25** µg/m³ come media giornaliera;
PM₁₀: **20** µg/m³ come media annuale e 50 µg/m³ come media giornaliera.

O₃: **100** µg/m³ come media per esposizioni di 8 ore

SO₂:

- 500 µg/m³ come valore medio per 10 minuti
- 20 µg/m³ come valore medio per esposizioni di 24 ore.

NO₂

- 200 µg/m³ come media oraria
- 40 µg/m³ come media annuale