



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

CORSO di CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2022-23

2-4b – Combustioni e Particolato

Docente:

Enrico Greco, PhD

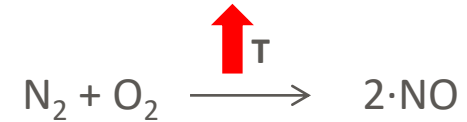
(enrico.greco@units.it)

Assistant Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences

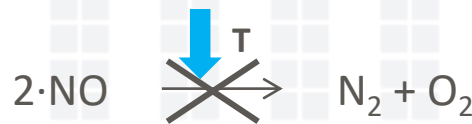
Combustione e produzione di NO_x

La quasi totalità di NO_x di origine antropogenica viene prodotta dalla combustione di combustibili fossili. Una consistente parte viene prodotta nei motori a scoppio.

A temperature molto alte avviene la seguente reazione:

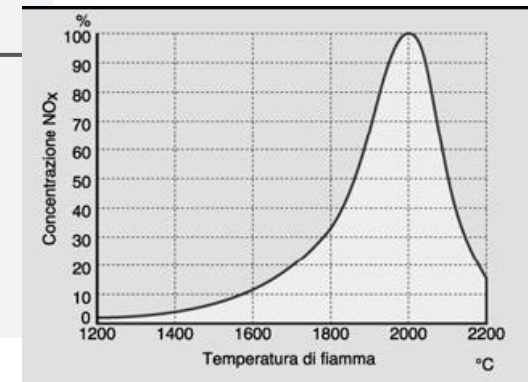


Ad alte temperature la reazione è all'equilibrio, ma a basse temperature, cioè dopo l'emissione dei gas di scarico, NO non si decompone più:



Questa sorgente di NO_x viene definita "termica"

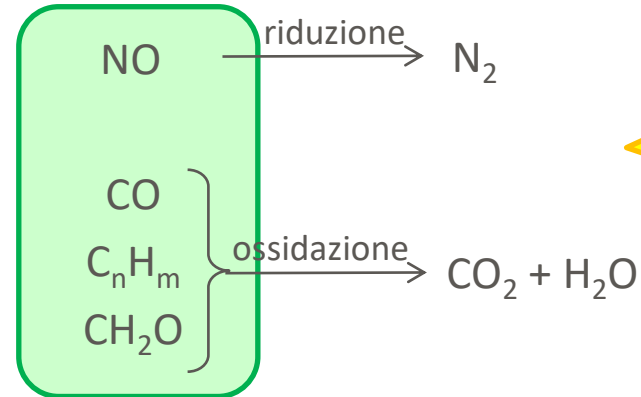
La quantità prodotta è tanto più **elevata** quanto **maggiore** è la **temperatura** di combustione e quanto **più veloce** è il **successivo raffreddamento** dei gas prodotti, che impedisce la decomposizione in azoto ed ossigeno.



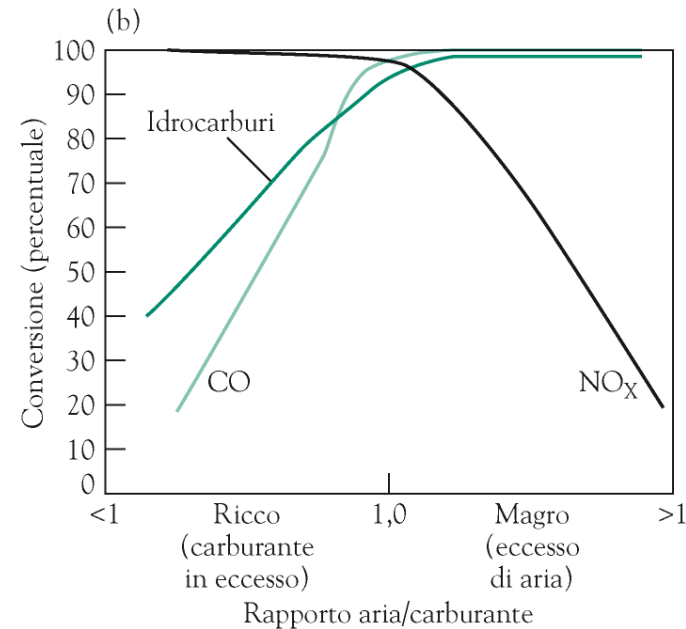
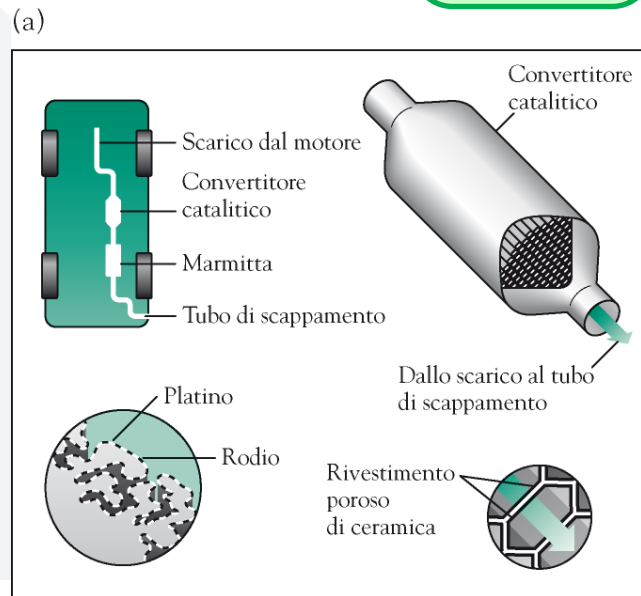
Convertitori catalitici

I convertitori catalitici vengono utilizzati per abbattere le emissioni di NO_x e VOC.

Processi che avvengono nel convertitore catalitico:



La presenza di **zolfo** nel combustibile porta alla formazione di SO_2 che può essere ridotta a H_2S dal catalizzatore e può aderire ai suoi siti attivi con conseguente disattivazione.



Abbattimento di emissioni di NO_x da impianti per la produzione di energia da combustibili fossili

Ci sono diverse opzioni che possono essere anche utilizzate in modo combinato:

❑ **Diminuzione della temperatura fiamma** o ricircolo di una frazione di gas di scarico;

❑ **Combustione in più fasi :**

- 1) alta T, concentrazione sub-stechiometrica di O₂;
- 2) diminuzione T, aggiunta O₂ per combustione completa del combustibile

Si dimezzano le emissioni di NO.

❑ **Riduzione catalitica selettiva (SCR)**



Si ottiene un abbattimento dell'80%.

❑ **Assorbimento umido dei gas di scarico (scrubber)**

La formazione di NO è limitata dalla bassa concentrazione di ossigeno

La bassa temperatura previene la formazione di NO.



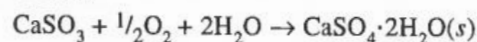
Abbattimento di emissioni di SO₂ da impianti per la produzione di energia da combustibili fossili

Table 11.1. Major Stack Gas Scrubbing Systems¹

Process	Reaction	Significant advantages or disadvantages
Lime slurry scrubbing ²	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Up to 200 kg of lime are needed per metric ton of coal, producing huge quantities of wastes
Limestone slurry scrubbing ²	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2(g)$	Lower pH than lime slurry, not so efficient
Magnesium oxide scrubbing	$\text{Mg(OH)}_2(\text{slurry}) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	The sorbent can be regenerated, which can be done off site, if desired.
Sodium-base scrubbing	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{NaHSO}_3 + \text{heat} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (regeneration)	No major technological limitations. Relatively high annual costs.
Double alkali ²	$2\text{NaOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_3(s) + 2\text{NaOH}$ (regeneration of NaOH)	Allows for regeneration of expensive sodium alkali solution with inexpensive lime.

¹ For details regarding these and more advanced processes see (1) Satriana, M., *New Developments in Flue Gas Desulfurization Technology*, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1982, and (2) Takeshita, Mitsuru, and Herminé Soud, *FGD Performance and Experience on Coal-Fired Plants*, Gemini House, London, 1993.

² These processes have also been adapted to produce a gypsum product by oxidation of CaSO₃ in the spent scrubber medium:



Gypsum has some commercial value, such as in the manufacture of plasterboard, and makes a relatively settleable waste product.

Scrubber

Il particolato atmosferico (o aerosol)

- E' formato da **particelle solide o liquide** di diametro minore a $100\text{ }\mu\text{m}$;
- L'intervallo dimensionale va da **10 nm (particolato ultrafine)** a **$100\text{ }\mu\text{m}$ 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;

Il particolato atmosferico (o aerosol)

- E' formato da **particelle solide o liquide** di diametro minore a $100\text{ }\mu\text{m}$;
- L'intervallo dimensionale va da **10 nm (particolato ultrafine)** a **$100\text{ }\mu\text{m}$ 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;

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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il particolato atmosferico (o aerosol)

- E' formato da **particelle solide o liquide** di diametro minore a $100\text{ }\mu\text{m}$;
- L'intervallo dimensionale va da **10 nm (particolato ultrafine)** a **$100\text{ }\mu\text{m}$ di diametro (particelle giganti)**;

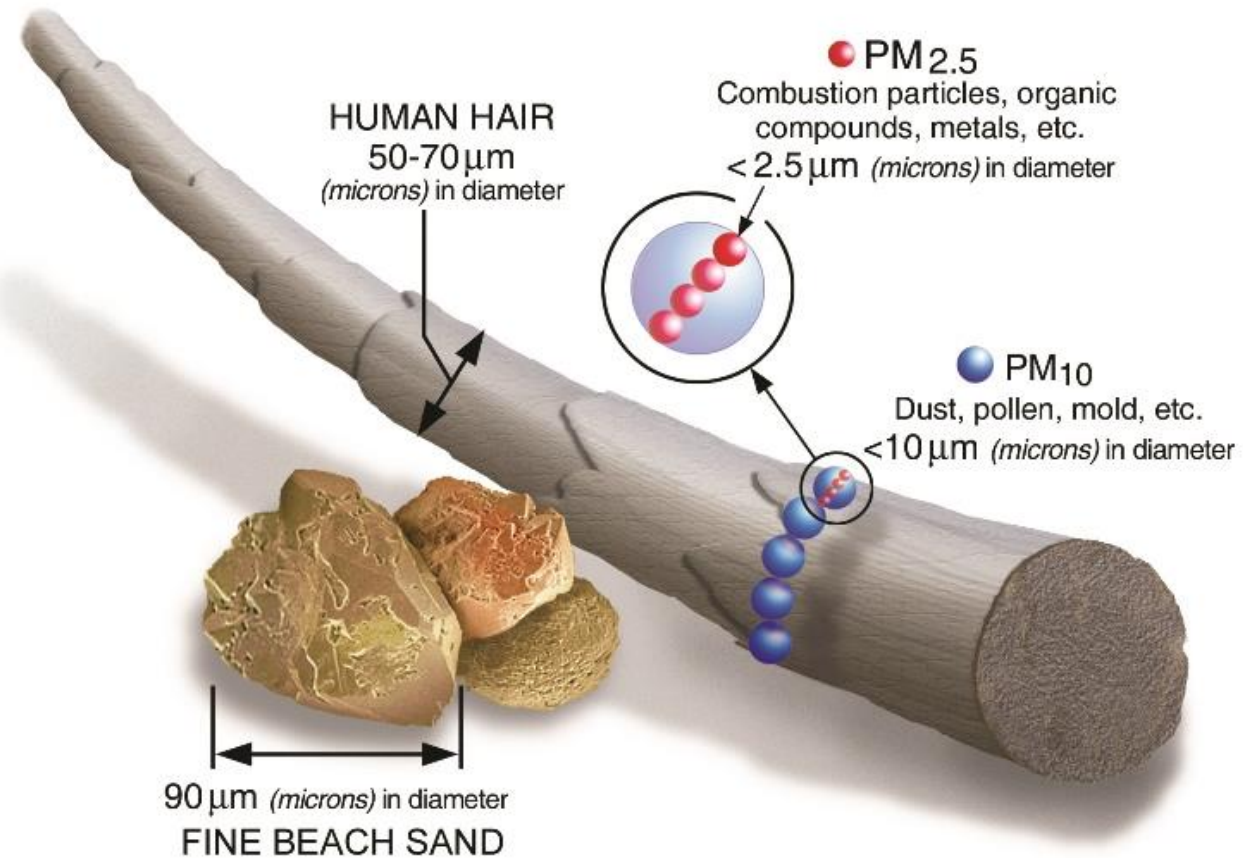
Per fornire un'idea comparativa con la vita quotidiana l'intervallo dimensionale equivale a quello tra una formica e una mongolfiera



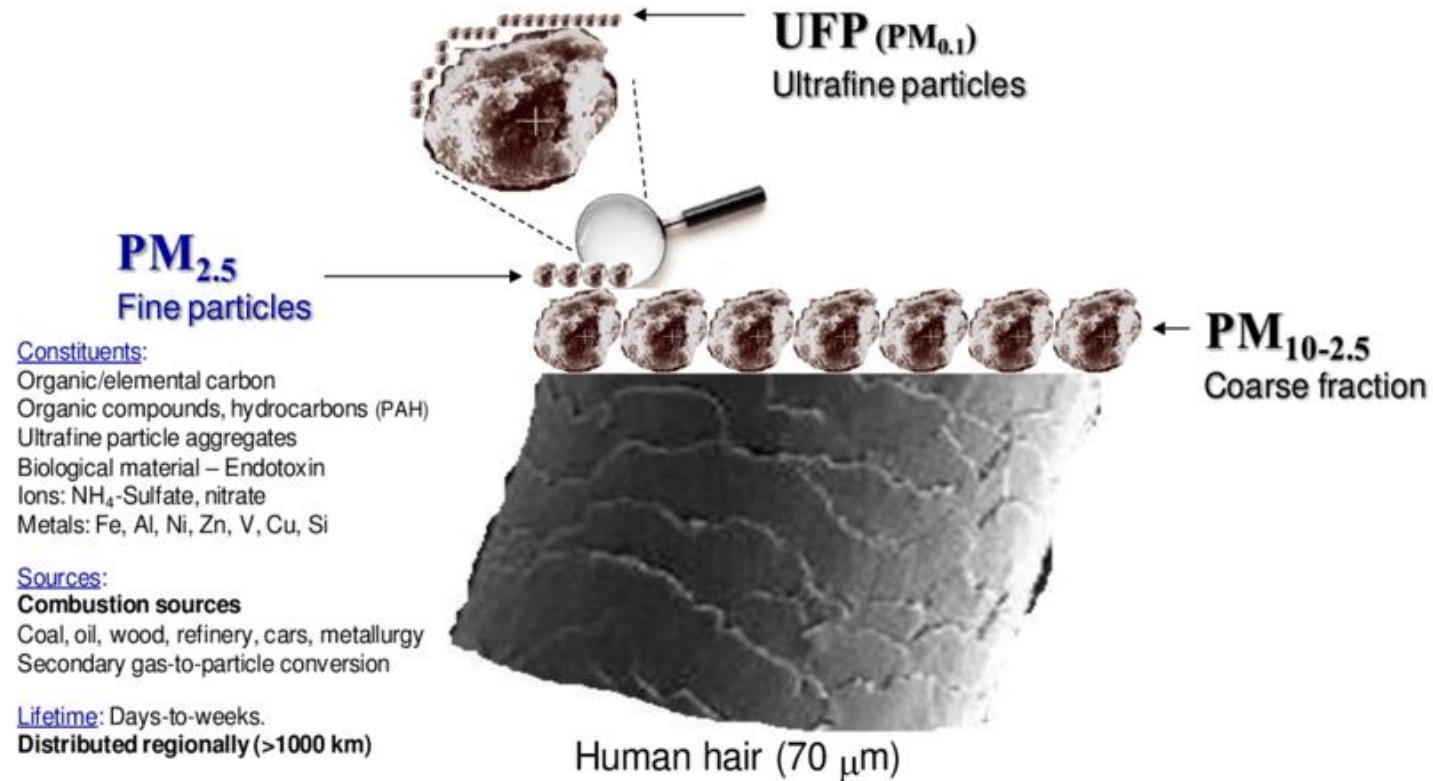
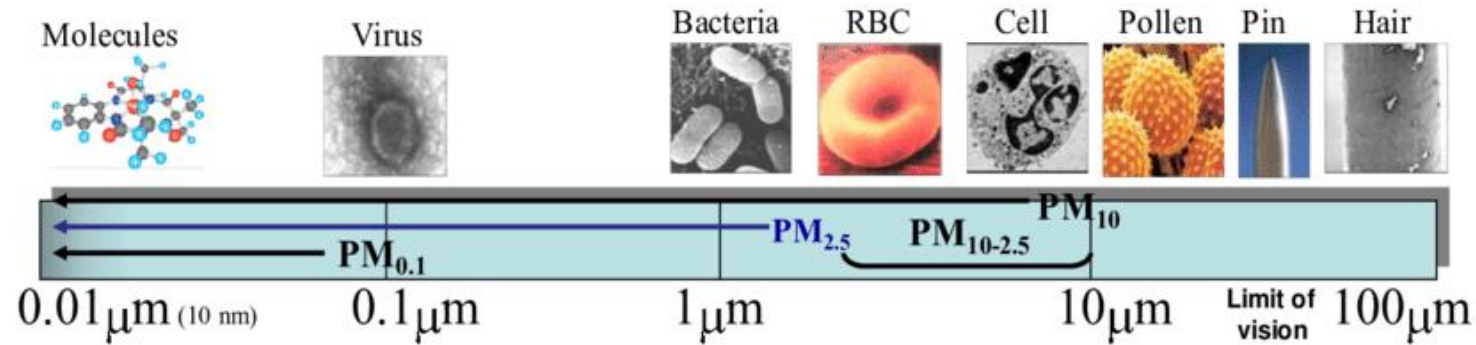
- E' caratterizzato da una **bassa velocità di deposizione** tale da rimanere sospeso in atmosfera per un certo tempo;
- E' originato da diversi tipi di sorgenti sia naturali che antropiche;
- Può presentare **proprietà chimiche, fisiche, termodinamiche e morfologiche** molto **differenti** sia nel tempo 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 $> 100\text{ }\mu\text{m}$ sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo.

Dimensioni del particolato (1)



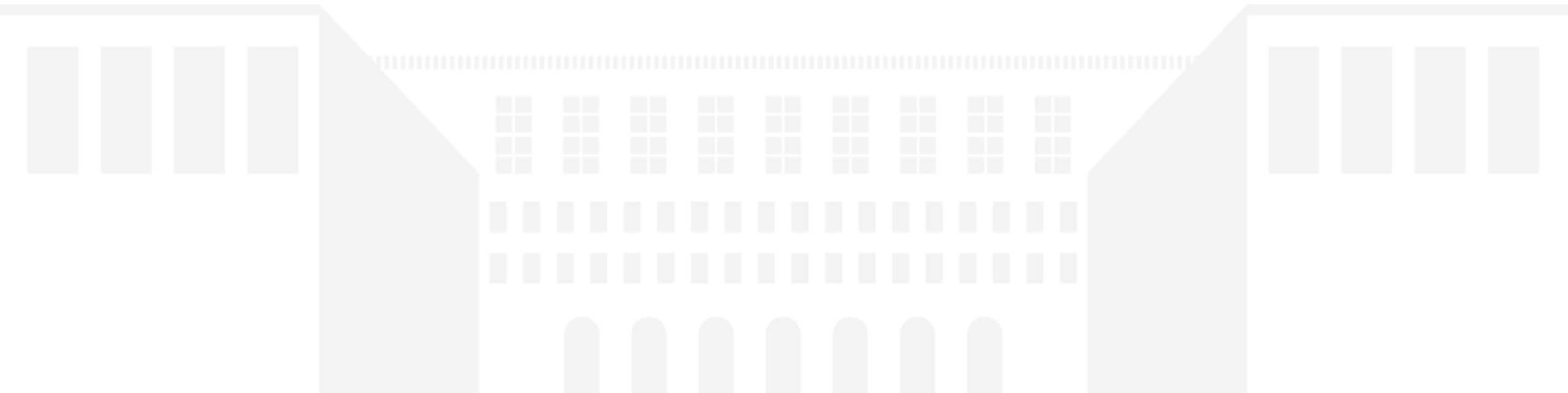
Dimensioni del particolato (2)



Velocità di deposizione del particolato

Le proprietà, il destino e tutto quanto determina il **tempo di residenza** in atmosfera e il tasso di **deposizione al suolo** del particolato atmosferico sono **funzione delle dimensioni** delle particelle che lo costituiscono.

La **velocità di deposizione** dipende dalle **dimensioni e dalla densità** delle particelle.



Velocità di deposizione del particolato

Le proprietà, il destino e tutto quanto determina il **tempo di residenza** in atmosfera e il tasso di **deposizione al suolo** del particolato atmosferico sono **funzione delle dimensioni** delle particelle che lo costituiscono.

La **velocità di deposizione** dipende dalle **dimensioni e dalla densità** delle particelle.

Per particelle sferiche, maggiori approssimativamente di 1 µm di diametro, si definisce la velocità di deposizione (legge di Stokes) come segue :

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{\eta}$$

v = velocità di deposizione (cm/s)

g = accelerazione di gravità (cm/s²)

r = raggio della sfera (cm)

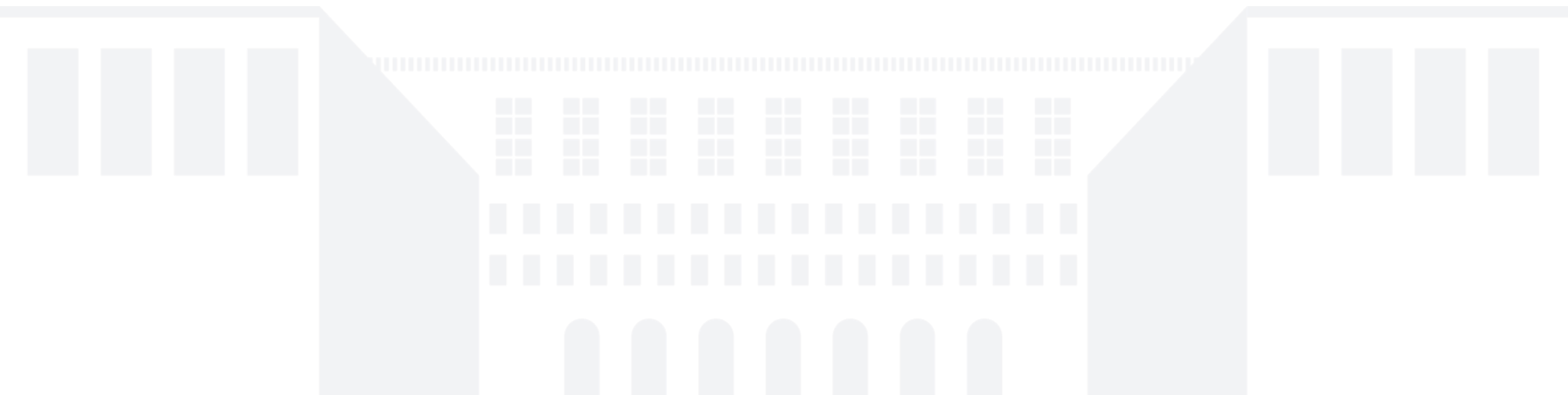
ρ_1 = densità della particella (g/cm³)

ρ_2 = densità dell'aria (g/cm³)

η = viscosità dell'aria (g·cm/s)

Diametro equivalente di Stokes

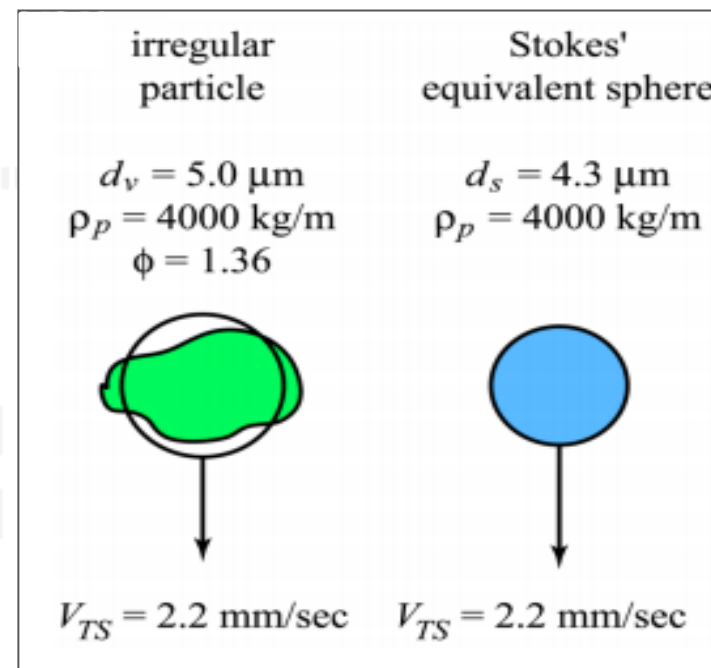
- La dimensione di una particella sferica è rappresentata dal diametro geometrico;
- nel caso invece di particelle di forma irregolare, come quelle di cui è composto il particolato atmosferico, è necessario definire un **diametro equivalente**;
- il **diametro equivalente** è il diametro di una sfera che abbia lo **stesso comportamento aerodinamico** della particella in esame;



Diametro equivalente di Stokes

- La dimensione di una particella sferica è rappresentata dal diametro geometrico;
- nel caso invece di particelle di forma irregolare, come quelle di cui è composto il particolato atmosferico, è necessario definire un **diametro equivalente**;
- il **diametro equivalente** è il diametro di una sfera che abbia lo **stesso comportamento aerodinamico** della particella in esame;

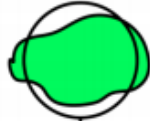
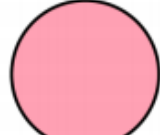
- si definisce **diametro equivalente di Stokes** il diametro di una particella sferica caratterizzata dalla stessa densità e dalla stessa velocità di sedimentazione della particella in esame.



v_{TS} = terminal settling velocity

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;

irregular particle	Stokes' equivalent sphere	Aerodynamic diameter
$d_v = 5.0 \text{ }\mu\text{m}$ $\rho_p = 4000 \text{ kg/m}^3$ $\phi = 1.36$	$d_s = 4.3 \text{ }\mu\text{m}$ $\rho_p = 4000 \text{ kg/m}^3$	$d_a = 8.6 \text{ }\mu\text{m}$ $\rho_p = 1000 \text{ kg/m}^3$
		
$V_{TS} = 2.2 \text{ mm/sec}$	$V_{TS} = 2.2 \text{ mm/sec}$	$V_{TS} = 2.2 \text{ mm/sec}$

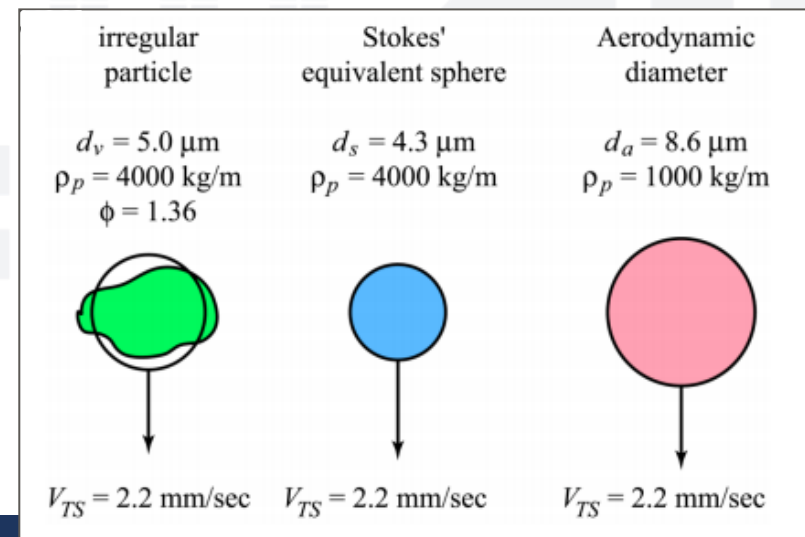
Diametro equivalente aerodinamico

- 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 $D_a < 2.5 \text{ }\mu\text{m}$



Terminologia riguardante il particolato atmosferico

Dust (polvere)	Sospensione di particelle solide prodotte dalla disgregazione meccanica di materiali come frantumazione, macinazione, detonazioni ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Mist (nebbiolina)	Particelle liquide, di solito formate da acqua, sospese in atmosfera in prossimità della superficie terrestre. Piccole <i>droplet</i> di acqua galleggianti o precipitanti, prossime alla forma di pioggia, spesso distinte dalla nebbia (<i>fog</i>) perché sono più trasparenti o percettibilmente in movimento verso il basso ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Fume (vapori)	Particelle solide generate dalla condensazione dallo stato vapore, generalmente dopo volatilizzazione di sostanze fuse, spesso accompagnata da reazioni chimiche come l'ossidazione. Spesso il materiale prodotto è nocivo ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Haze (foschia)	Un aerosol che impedisce la visibilità e può consistere in una combinazione di <i>droplet</i> di acqua, inquinanti e polveri ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Soot	Agglomerati di particelle carboniose impregnate di "tar" (catrame), formato da combustione incompleta di materiali carboniosi. ($D_a < 0.1 \mu\text{m}$)
Smoke (fumo)	Piccole particelle generatesi da gas che risultano da combustione incompleta, consistenti prevalentemente in carbone e altro materiale combustibile e sono presenti in quantità sufficiente da essere osservabili indipendentemente dalla presenza di altri solidi ($D_a > 0.01 \mu\text{m}$)
Fog (nebbia)	Termine generico applicato ad aerosol visibile in cui la fase dispersa è liquida. Di solito una dispersione di acqua o ghiaccio vicina al suolo.
Smog	= <i>smoke+fog</i> , termine applicato per rappresentare una contaminazione estensiva. Spesso utilizzato in generale per indicare l'inquinamento atmosferico.

Terminologia riguardante il particolato atmosferico

Dust (polvere)	Sospensione di particelle solide prodotte dalla disgregazione meccanica di materiali come frantumazione, macinazione, detonazioni ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Mist (nebbiolina)	Particelle liquide, di solito formate da acqua, sospese in atmosfera in prossimità della superficie terrestre. Piccole <i>droplet</i> di acqua galleggianti o precipitanti, prossime alla forma di pioggia, spesso distinte dalla nebbia (<i>fog</i>) perché sono più trasparenti o percettibilmente in movimento verso il basso ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Fume (vapori)	Particelle solide generate dalla condensazione dallo stato vapore, generalmente dopo volatilizzazione di sostanze fuse, spesso accompagnata da reazioni chimiche come l'ossidazione. Spesso il materiale prodotto è nocivo ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Haze (foschia)	Un aerosol che impedisce la visibilità e può consistere in una combinazione di <i>droplet</i> di acqua, inquinanti e polveri ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Soot	Agglomerati di particelle carboniose impregnate di "tar" (catrame), formato da combustione incompleta di materiali carboniosi. ($D_a < 0.1 \mu\text{m}$)
Smoke (fumo)	Piccole particelle generatesi da gas che risultano da combustione incompleta, consistenti prevalentemente in carbone e altro materiale combustibile e sono presenti in quantità sufficiente da essere osservabili indipendentemente dalla presenza di altri solidi ($D_a > 0.01 \mu\text{m}$)
Fog (nebbia)	Termine generico applicato ad aerosol visibile in cui la fase dispersa è liquida. Di solito una dispersione di acqua o ghiaccio vicina al suolo.
Smog	= <i>smoke+fog</i> , termine applicato per rappresentare una contaminazione estensiva. Spesso utilizzato in generale per indicare l'inquinamento atmosferico.

Terminologia riguardante il particolato atmosferico

Dust (polvere)	Sospensione di particelle solide prodotte dalla disgregazione meccanica di materiali come frantumazione, macinazione, detonazioni ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Mist (nebbiolina)	Particelle liquide, di solito formate da acqua, sospese in atmosfera in prossimità della superficie terrestre. Piccole <i>droplet</i> di acqua galleggianti o precipitanti, prossime alla forma di pioggia, spesso distinte dalla nebbia (<i>fog</i>) perché sono più trasparenti o percettibilmente in movimento verso il basso ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Fume (vapori)	Particelle solide generate dalla condensazione dallo stato vapore, generalmente dopo volatilizzazione di sostanze fuse, spesso accompagnata da reazioni chimiche come l'ossidazione. Spesso il materiale prodotto è nocivo ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Haze (foschia)	Un aerosol che impedisce la visibilità e può consistere in una combinazione di <i>droplet</i> di acqua, inquinanti e polveri ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Soot	Agglomerati di particelle carboniose impregnate di "tar" (catrame), formato da combustione incompleta di materiali carboniosi. ($D_a < 0.1 \mu\text{m}$)
Smoke (fumo)	Piccole particelle generatesi da gas che risultano da combustione incompleta, consistenti prevalentemente in carbone e altro materiale combustibile e sono presenti in quantità sufficiente da essere osservabili indipendentemente dalla presenza di altri solidi ($D_a > 0.01 \mu\text{m}$)
Fog (nebbia)	Termine generico applicato ad aerosol visibile in cui la fase dispersa è liquida. Di solito una dispersione di acqua o ghiaccio vicina al suolo.
Smog	= <i>smoke+fog</i> , termine applicato per rappresentare una contaminazione estensiva. Spesso utilizzato in generale per indicare l'inquinamento atmosferico.

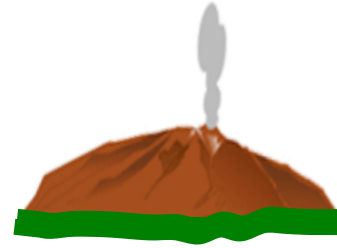
Terminologia riguardante il particolato atmosferico

Dust (polvere)	Sospensione di particelle solide prodotte dalla disgregazione meccanica di materiali come frantumazione, macinazione, detonazioni ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Mist (nebbiolina)	Particelle liquide, di solito formate da acqua, sospese in atmosfera in prossimità della superficie terrestre. Piccole <i>droplet</i> di acqua galleggianti o precipitanti, prossime alla forma di pioggia, spesso distinte dalla nebbia (<i>fog</i>) perché sono più trasparenti o percettibilmente in movimento verso il basso ($D_a > 1 \mu\text{m}$)
Fume (vapori)	Particelle solide generate dalla condensazione dallo stato vapore, generalmente dopo volatilizzazione di sostanze fuse, spesso accompagnata da reazioni chimiche come l'ossidazione. Spesso il materiale prodotto è nocivo ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Haze (foschia)	Un aerosol che impedisce la visibilità e può consistere in una combinazione di <i>droplet</i> di acqua, inquinanti e polveri ($D_a < 1 \mu\text{m}$).
Soot	Agglomerati di particelle carboniose impregnate di "tar" (catrame), formato da combustione incompleta di materiali carboniosi. ($D_a < 0.1 \mu\text{m}$)
Smoke (fumo)	Piccole particelle generatesi da gas che risultano da combustione incompleta, consistenti prevalentemente in carbone e altro materiale combustibile e sono presenti in quantità sufficiente da essere osservabili indipendentemente dalla presenza di altri solidi ($D_a > 0.01 \mu\text{m}$)
Fog (nebbia)	Termine generico applicato ad aerosol visibile in cui la fase dispersa è liquida. Di solito una dispersione di acqua o ghiaccio vicina al suolo.
Smog	= <i>smoke+fog</i> , termine applicato per rappresentare una contaminazione estensiva. Spesso utilizzato in generale per indicare l'inquinamento atmosferico.

Fonti di particolato atmosferico

Le principali emissioni naturali sono dovute a:

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



Fonti di particolato atmosferico

Le principali emissioni naturali sono dovute a:

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



Le principali fonti antropogeniche sono:

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



Processi di formazione delle particelle

Possono avere origine da processi fisici e processi chimici.

Processi fisici

- Da fonti naturali, come spray marino, polvere sollevata dal vento, polvere vulcanica;
- Da fonti antropiche, come frantumazione di carbone o minerali, attività cantieristiche, formazione di spray nelle torri di raffreddamento, sollevamento di polvere da suolo dovuta ad attività agricole.

Processi chimici

- Da fonti naturali, come incendi di foreste, attività vulcaniche;
- Da fonti antropiche, la maggior parte è costituita da processi di combustione: centrali elettriche (a combustibile fossile), inceneritori, forni, camini e stufe, motori a combustione interna, combustione di biomasse.

Origine delle particelle

Origine primaria

Emesso direttamente tal quale.

Origine secondaria

Formato attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera.

Particolato primario

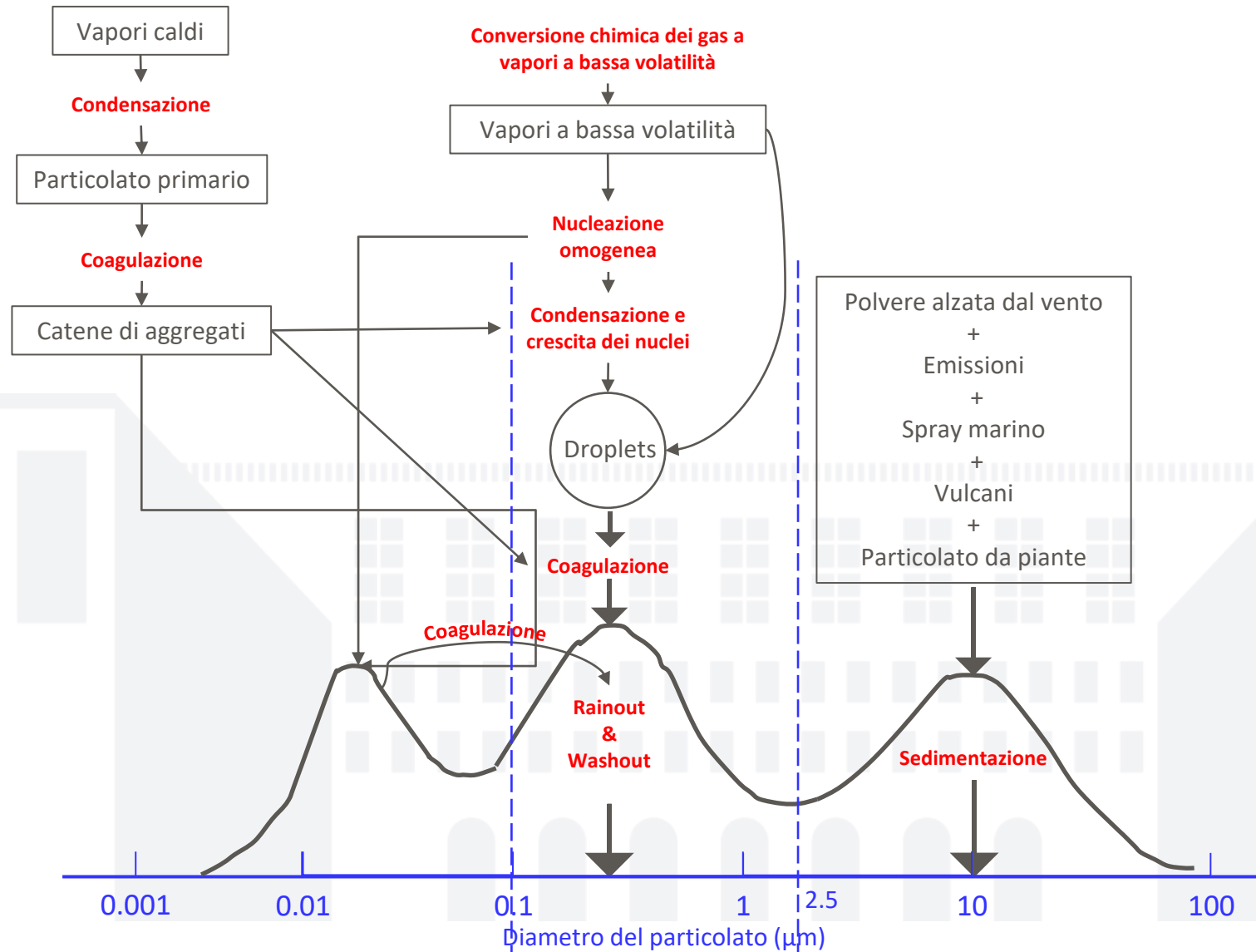
Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino e polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra su qualsiasi superficie (rocce, terreno, strade, foglie ecc), ceneri prodotte da processi di combustione, ecc.

La concentrazione delle particelle primarie dipende dal loro tasso di emissione, trasporto, dispersione e dal tasso di rimozione dall'atmosfera.

Particolato secondario

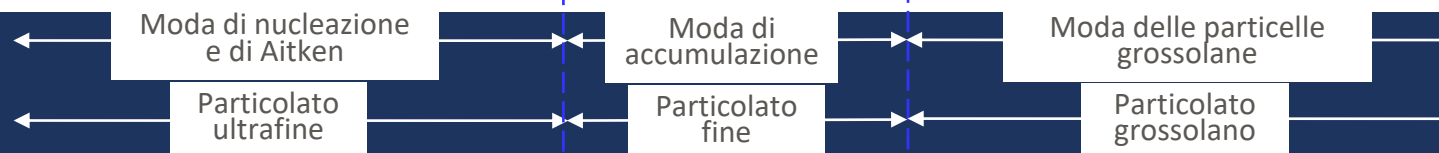
I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'addizione di materiale particolato su particelle preesistenti.

Formazione del particolato

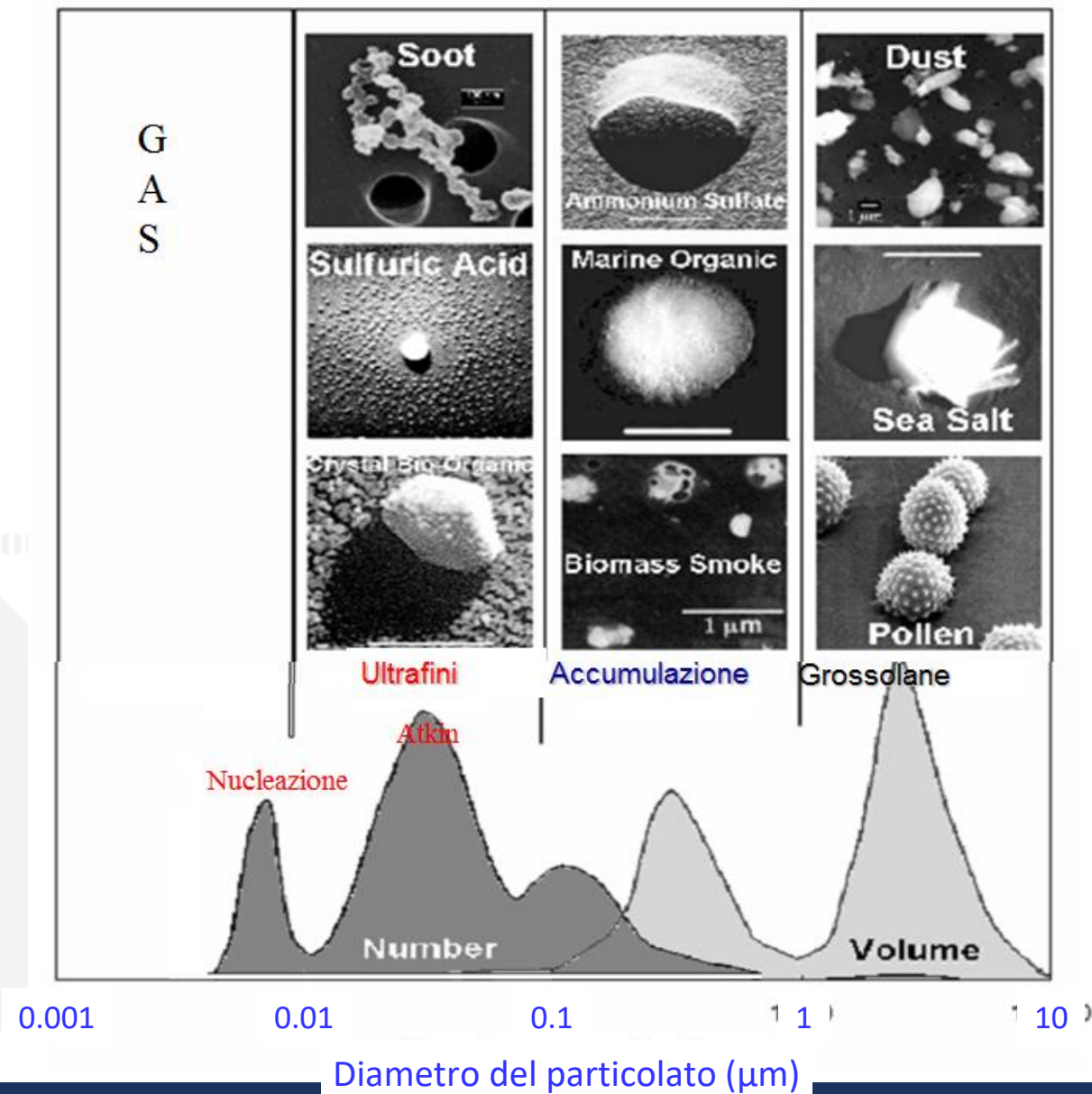


Rainout is an "incloud" process in which very small pollutant particles become nuclei for the formation of rain droplets that grow and eventually fall as precipitation;
Washout is a "below-cloud" process in which rain falls through the pollutant particles and molecules, which are entrained by the impinging rain droplets or which actually dissolve in the rainwater

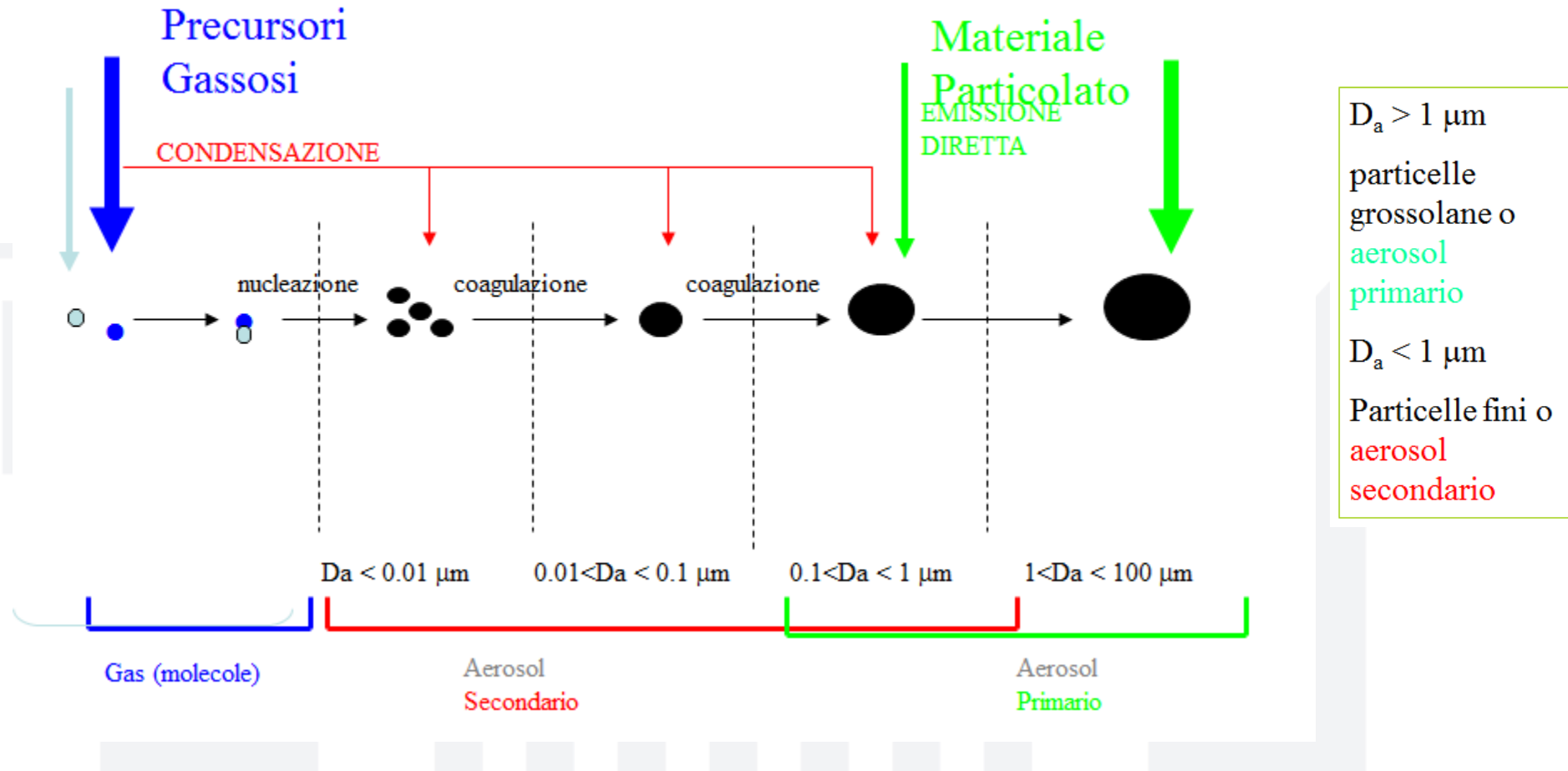
Fonti: Atmospheric chemistry and physics, Seinfeld & Pandis (Wiely, 1998); <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/rainout>



Distribuzione dimensionale modale

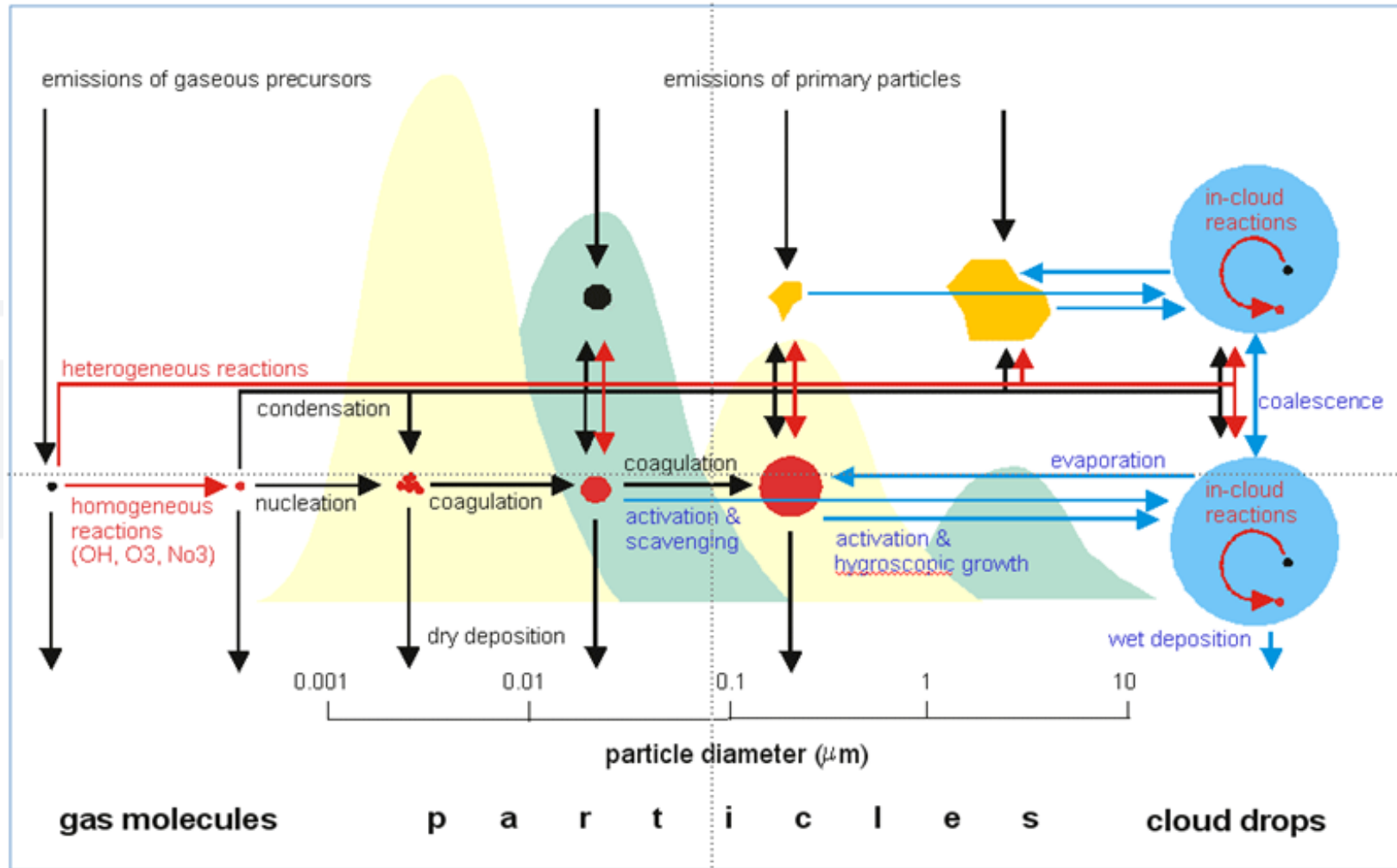


Processi di aggregazione del particolato

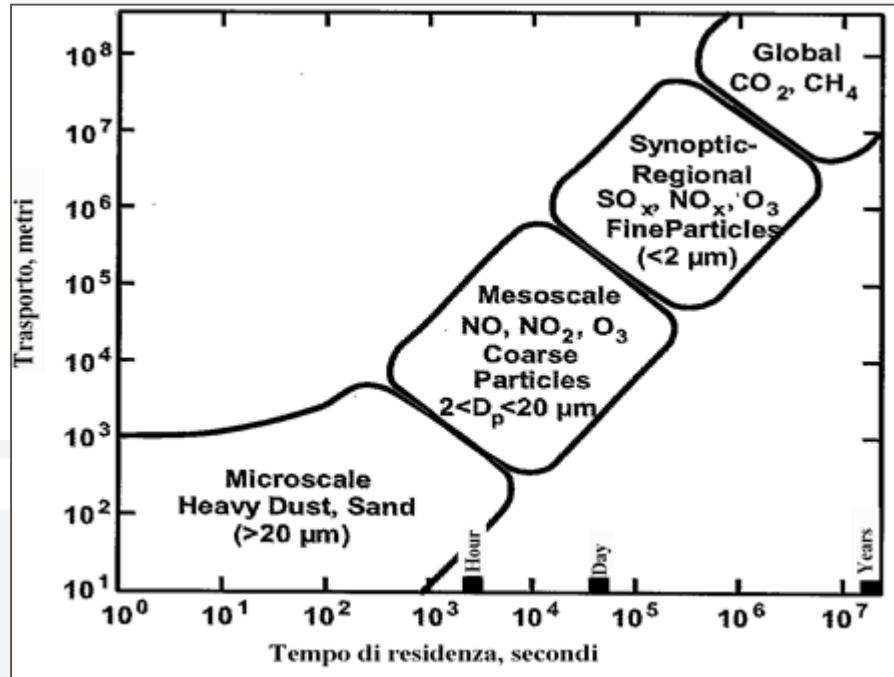


Processi microfisici

I processi microfisici influenzano la distribuzione dimensionale e la composizione chimica dell'aerosol atmosferico



Distribuzione atmosferica della concentrazione di particolato



Covert D.S., Kapustin V.N., Quinn P.K., Bates T.S.,
J. Geophys. Res. [Atmos.], 1992, 97, 20, 581.

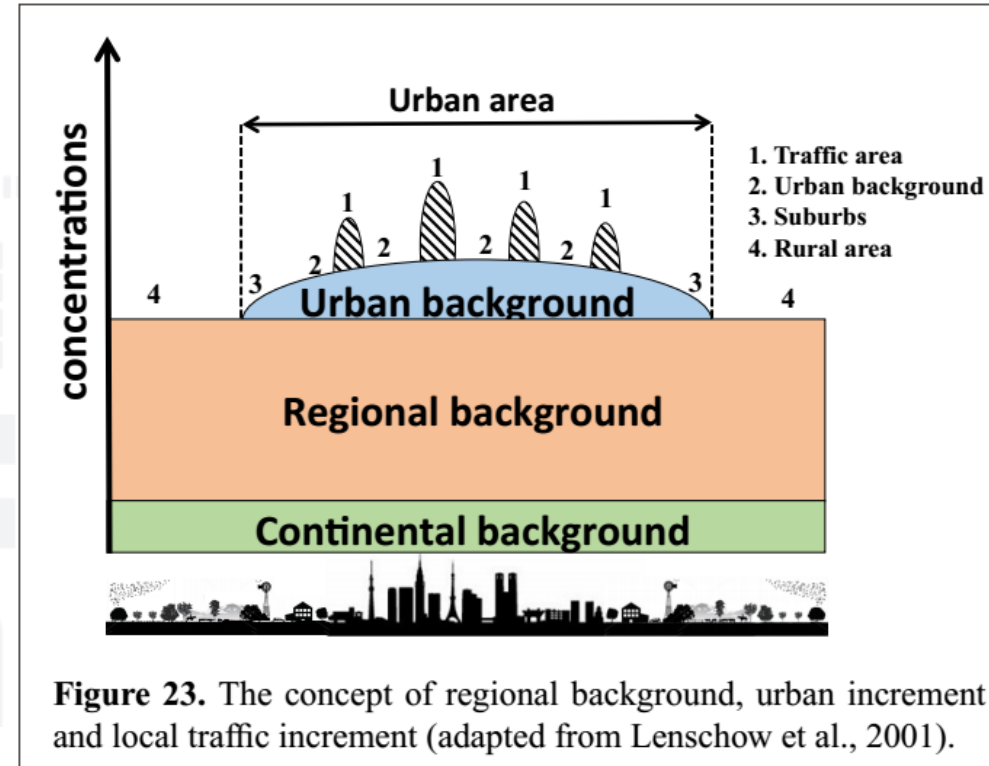


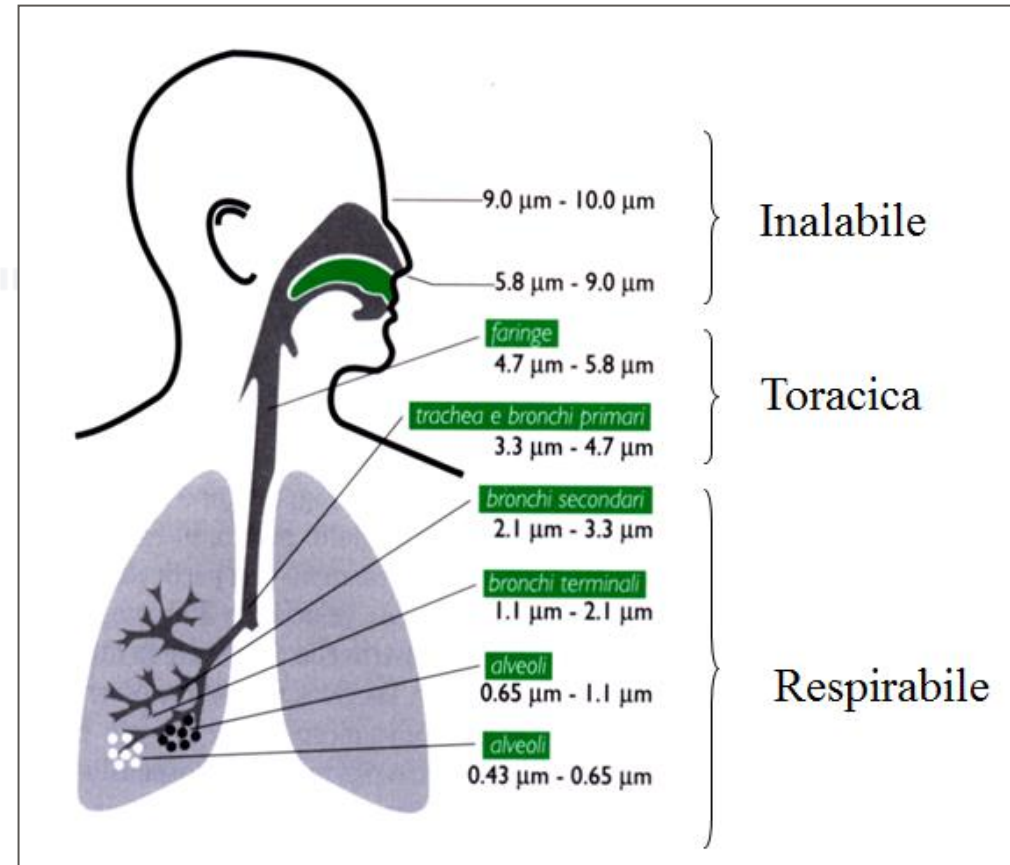
Figure 23. The concept of regional background, urban increment and local traffic increment (adapted from Lenschow et al., 2001).

Classificazione Dosimetrica del particolato

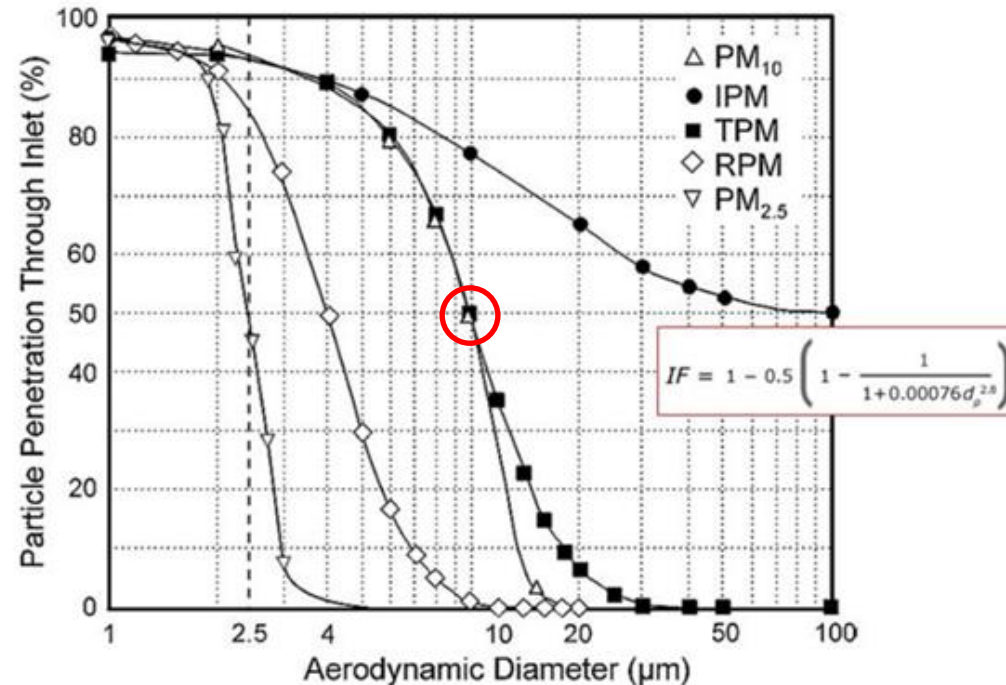
Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini (PM_{10}) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ($PM_{2.5}$, PM_1), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.

L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.



Classificazione Cut Point del particolato



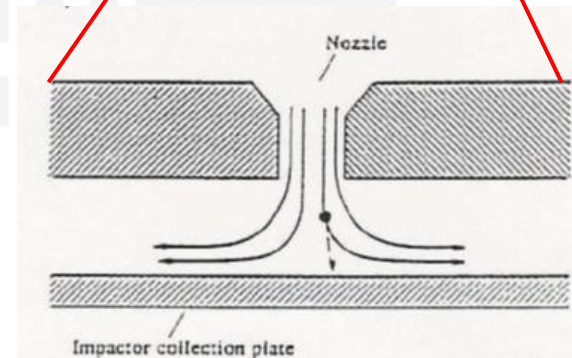
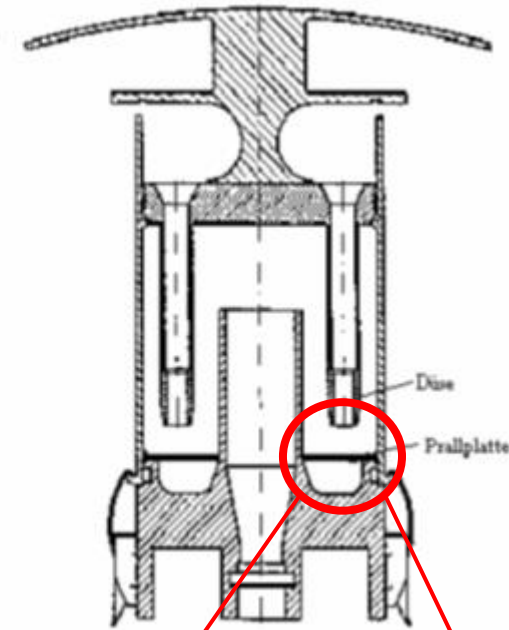
IPM: Inhalable particle fraction (fraction inhaled through nose and mouth)
TPM: Thoracic particle fraction (fraction passing the larynx)
RPM: Respirable particle fraction (fraction reaching the alveoli)

- ✓ Operativamente si intende per PM₁₀ la frazione di materiale particolato prelevata dall'atmosfera mediante un sistema di separazione a impatto inerziale la cui efficienza di campionamento, per una particella con diametro aerodinamico di 10 μm, risulti pari al 50%.
- ✓ Il metodo di riferimento definisce l'insieme delle specifiche costruttive e operative dei sistemi di campionamento della frazione PM₁₀ e i protocolli della fase di misura di massa del materiale particellare. (Norma tecnica EN 12341: 2014)

Campionatore PM₁₀ secondo EN 12341:2014



Testa di prelievo per PM₁₀
(flusso 2.3 m³/h)



- Esistono anche teste di prelievo per PM_{2.5}
- !!! ATTENZIONE!!! Nel PM₁₀ è "contenuto" anche il PM_{2.5}

Particolato di origine naturale



Sensore MODIS del 16 luglio 2003 relativa al trasporto di polvere dal Sahara che dopo aver attraversato il Mediterraneo raggiunge le regioni settentrionali italiane

Polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra

Specie chimiche più abbondanti:

Allumino-Silicati
Carbonati
Solfati
Al, Mg, Ca, Si, Fe

Primario



Spray Marino

Cloro	55%
Sodio	31%
Magnesio	3,8%
Zolfo	2,6%
Potassio	1,1%

Primario



Eruzioni vulcaniche

Specie chimiche più abbondanti:

Al, Si, Fe, S, C

**Primario e
secondario**

Particolato di origine naturale (2)



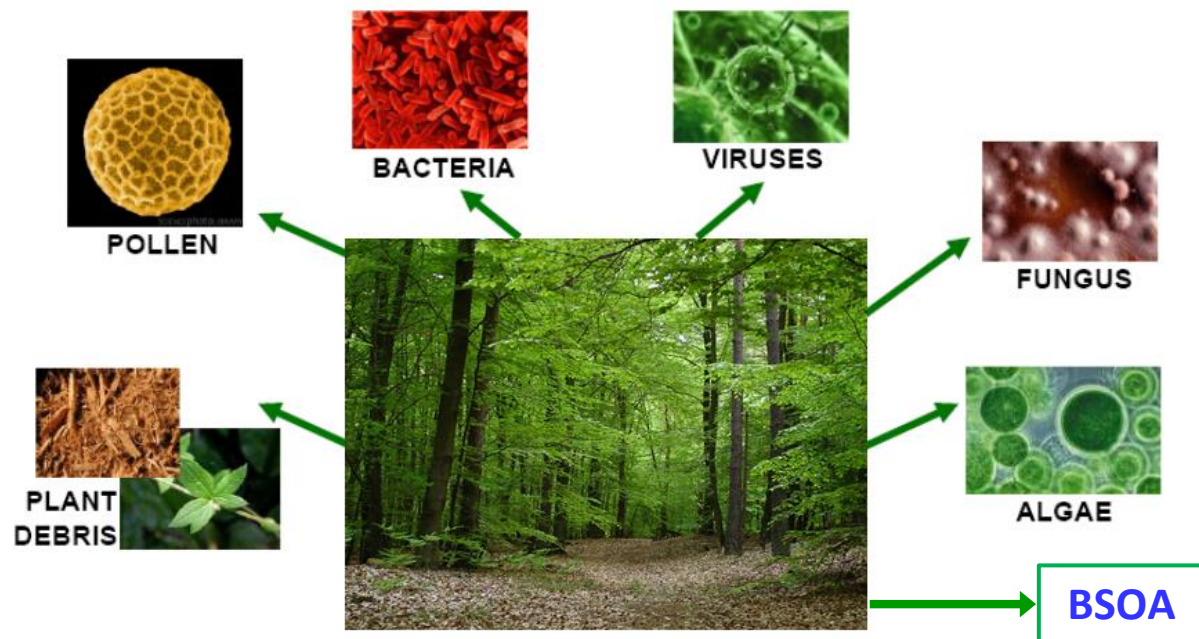
Incendi sull'Italia meridionale MODIS del 25 luglio 2007

Incendi

**Primario e
secondario**

Specie più abbondanti:

Carbonio organico (OC)
Carbonio elementare (EC)
Potassio
Zolfo



**Primario e
secondario**

Particolato biogenico

Particolato di origine antropogenica

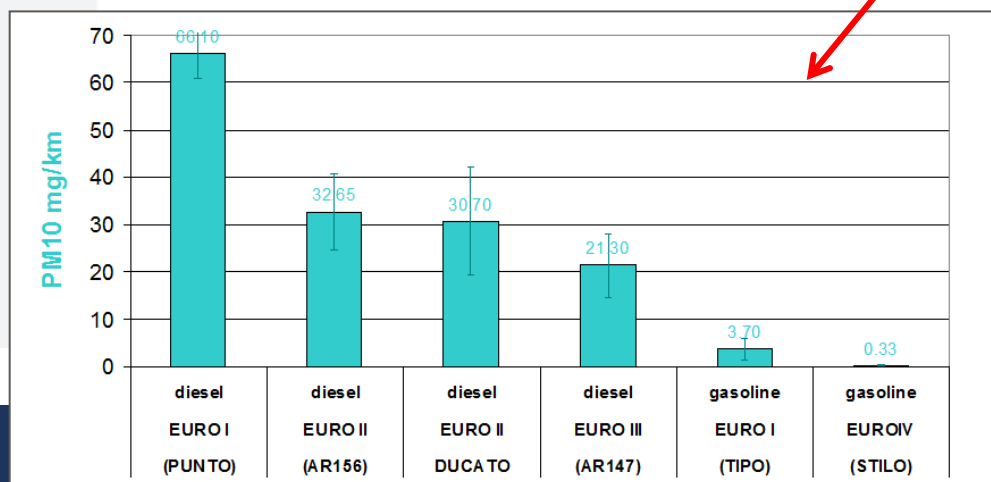
Primario e
secondario

Combustione di combustibili fossili: centrali termoelettriche, traffico, alcuni tipi di industrie.
Utilizzo di combustibili fossili può avere un ruolo importante nel fornire precursori per la
formazione di particolato secondario



Specie più abbondanti:

Carbonio organico (OC)
Carbonio elementare (EC)
Zolfo
Alcune specie metalliche



Veicoli con convertitore catalitico
hanno emissioni PM_{10} < 50% rispetto
a veicoli EURO I

Veicoli diesel hanno emissioni PM_{10}
> da 10 a 100 volte rispetto ai veicoli
a benzina

Particolato di origine antropogenica (2)

Disgregazione meccanica di materiali e risollevaramento di polveri: cantieristica, agricoltura e deterioramento parti di mezzi di trasporti (freni, gomme, etc...)



Primario

Specie più abbondanti:

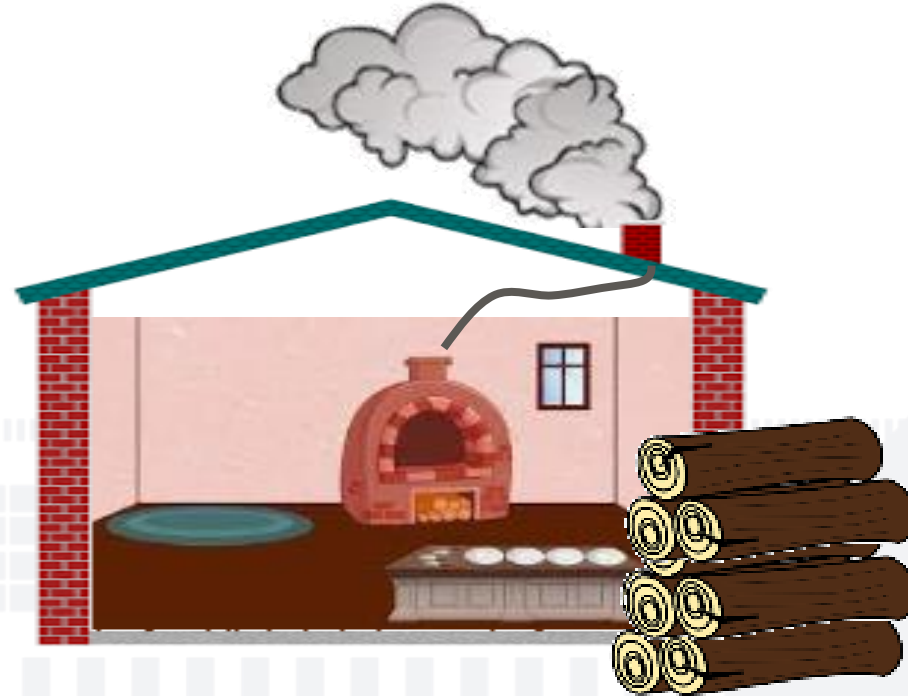
Silicati
Ossidi inorganici
Sali
Carbonio organico (OC)
Metalli



Particolato di origine antropogenica (3)

Combustione di biomasse

Primario e
secondario

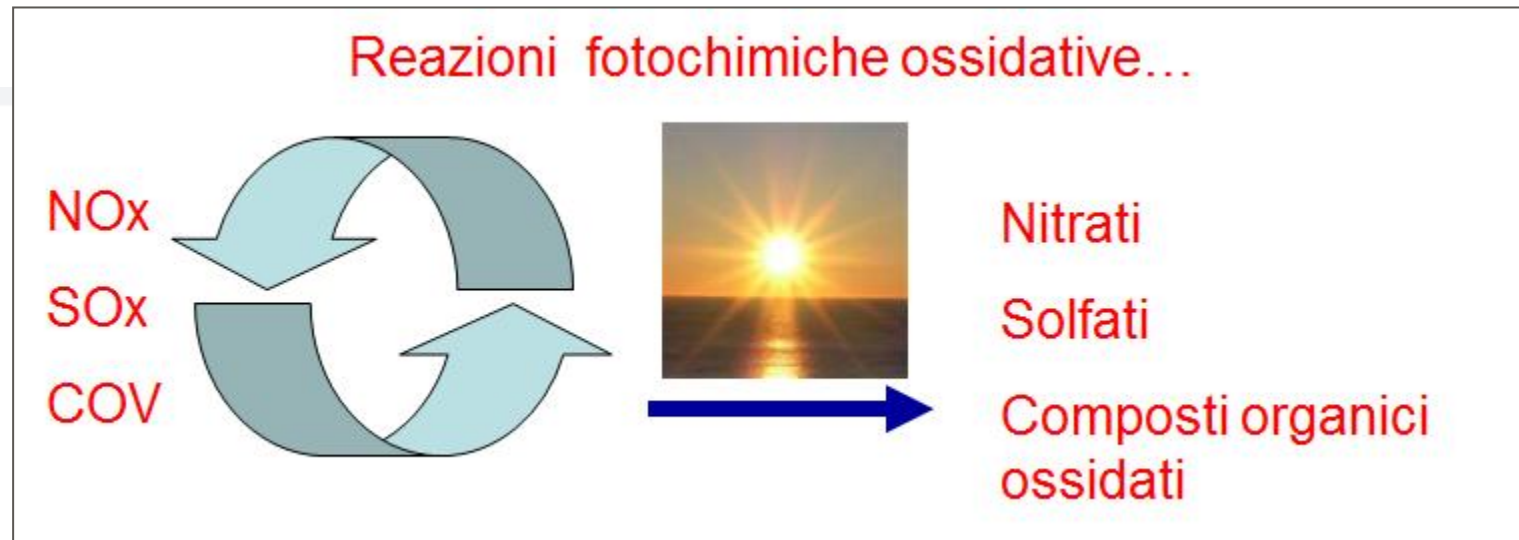


Specie più abbondanti:

Carbonio organico (OC)
Carbonio elementare (EC)
Potassio
Zolfo

Particolato secondario

- I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la **condensazione di vapori** derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le **reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti**;
- I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di **nuove particelle** sia all'**addizione di materiale** particolato su particelle preesistenti.



- A causa della molteplicità di fattori che possono intervenire nella formazione dell'aerosol secondario **l'identificazione delle sorgenti** che emettono i precursori di queste specie **risulta più difficile** rispetto a quella delle particelle primarie.

Composizione chimica del particolato

La composizione media del particolato varia con la **dimensione** delle particelle, la **stagione** e la collocazione **geografica**.

Le **particelle grossolane**

- sono costituite da polveri risospese da suoli, strade ecc., ceneri volanti, ossidi di elementi cristallini, spray marini, frammenti animali e vegetali ecc.;
- derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray;
- NaCl e silicati sono tra i composti più abbondanti.

Il **particolato fine** (PM_{2.5} e inferiore)

- è costituito generalmente da prodotti dei processi di combustione o particolato secondario;
- è costituito principalmente di solfati, nitrati, composti organici, carbonio elementare (*soot*), sali di ammonio e metalli in tracce.

Composizione chimica del particolato

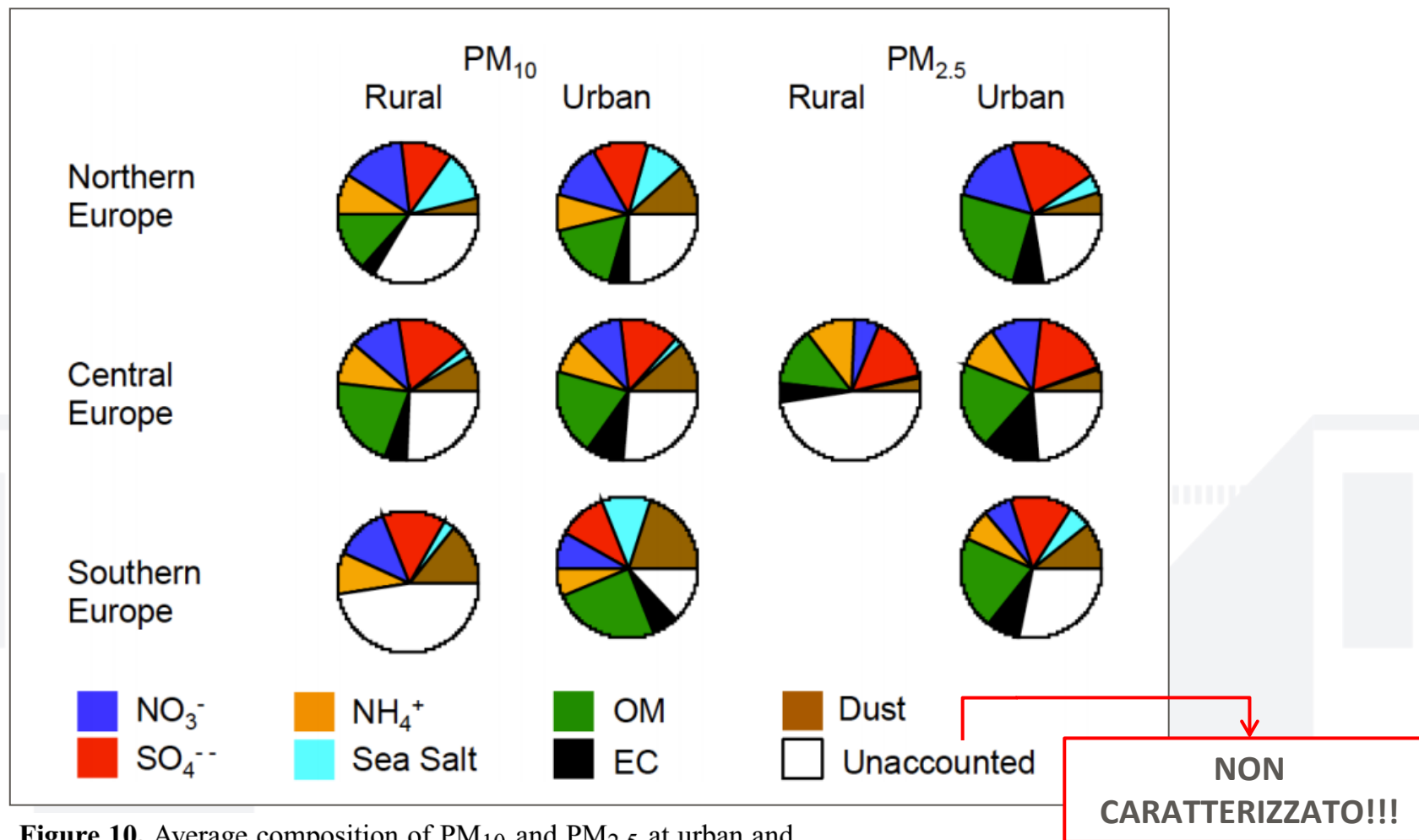


Figure 10. Average composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at urban and rural sites across Europe. OM is calculated as $OC \cdot 1.4$; this is why OM contribution to PM is probably underestimated, and this explains part of the unaccounted mass (adapted from Putaud et al., 2010).

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

Componenti Inorganici

- Nelle atmosfere inquinate, sono costituite da sali, ossidi, composti azotati, solforati, metalli vari e radionuclidi;
 - I principali elementi in tracce ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono **Al, Ca, C, Fe, K, Na e Si**.

Probabili fonti degli elementi:

- ✓ **Al, Fe, Ca, Si**: erosione del suolo, polveri di rocce, combustione di carbone;
- ✓ **C**: combustione incompleta di combustibili carboniosi;
- ✓ **Cl**: cloruri provenienti da incenerimento rifiuti contenenti alogenuri polimerici;
- ✓ **S**: combustibili fossili;
- ✓ **Sb, Se**: elementi molto volatili, possono provenire da combustione di petrolio, carbone o rifiuti;
- ✓ **Cu, Mo, Sb**: usura dei freni;
- ✓ **V**: combustibili fossili;
- ✓ **Zn**: solitamente si trova in piccole particelle, combustione, cantieristica, usura di pneumatici;
- ✓ **Pb**: combustione di rifiuti e di alcuni combustibili per autovetture (fino al 2002).

Le particelle carboniose (**EC**), derivanti da processi di combustione, grazie all'elevate proprietà di **adsorbimento**, possono **trasportare** inquinanti gassosi, altro particolato, e **catalizzare** importanti reazioni atmosferiche.

Sali inorganici

Ammonio

Presente in forma di solfato , bisolfato, nitrato, è uno dei componenti secondari più importanti soprattutto nel $\text{PM}_{2.5}$

Cloruri

Presenza tipica di aerosol costieri, ma proveniente anche da materiali antigelo e da emissioni primarie di acido cloridrico.

Solfati

In prevalenza solfato e bisolfato di ammonio.
L'acido solforico deriva dalla SO_2 attraverso diversi meccanismi di ossidazione in fase gassosa e in fase acquosa.

Nitrati

Derivano dalla conversione in acido nitrico degli NO_x atmosferici e successiva neutralizzazione prevalentemente in nitrato di ammonio.
Sono tra i più importanti componenti secondari del $\text{PM}_{2.5}$.

Particolato organico

Carbonio Organico (OC)

Con i nitrati è la componente più abbondante del $PM_{2.5}$ e spesso anche del PM_{10} .

Principalmente è di origine secondaria con 3 diversi tipi di meccanismi:

- Condensazione di prodotti di ossidazione fotochimiche (aldeidi, acidi organici e idrossiperossidi);
- Adsorbimento su particelle solide (SVOC - VOC semivolatili, IPA - idrocarburi policiclici aromatici, PCB - policlorobifenili, PCDF - benzofurani, diossine);
 - Dissoluzione di gas solubili e reazione nelle particelle (SO_2).

Carbonio Elementare (EC)

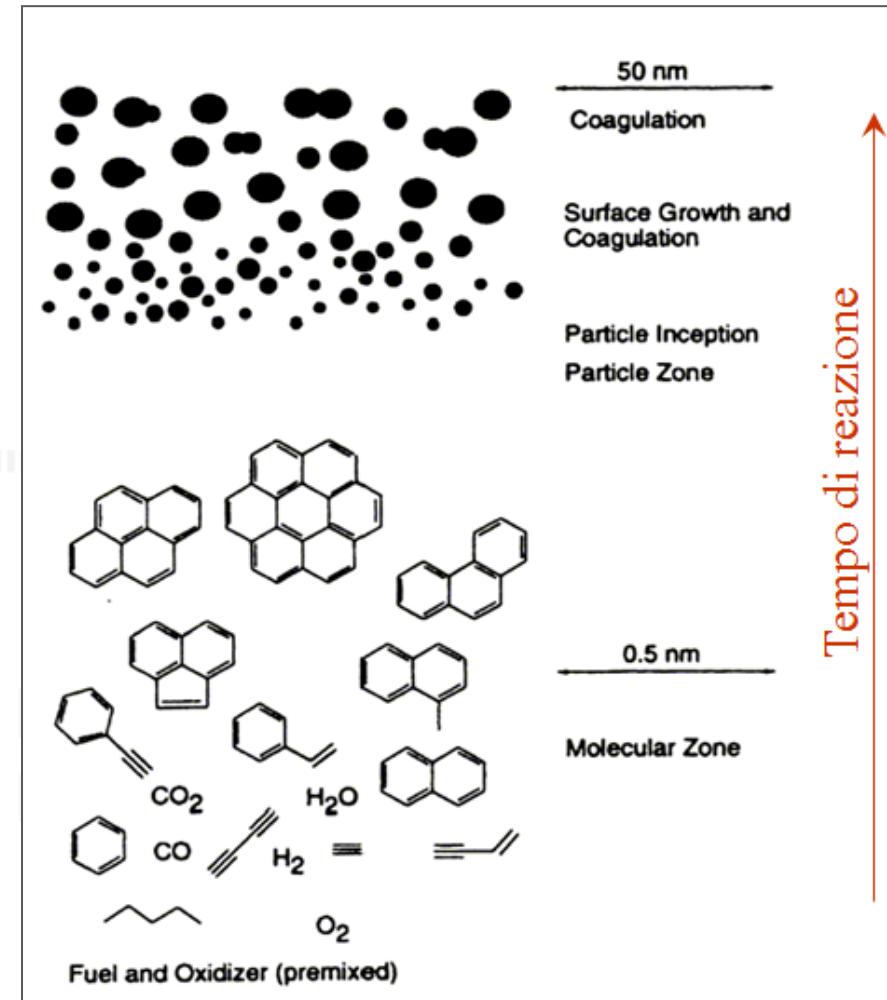
Di origine primaria, in prevalenza dalla combustione.

Oltre al **carbonio elementare** in senso stretto questa frazione comprende **organici non volatili** ad alto peso molecolare e di colore nero tipo **tar** (catrame), sostanze biogeniche e coke.

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.

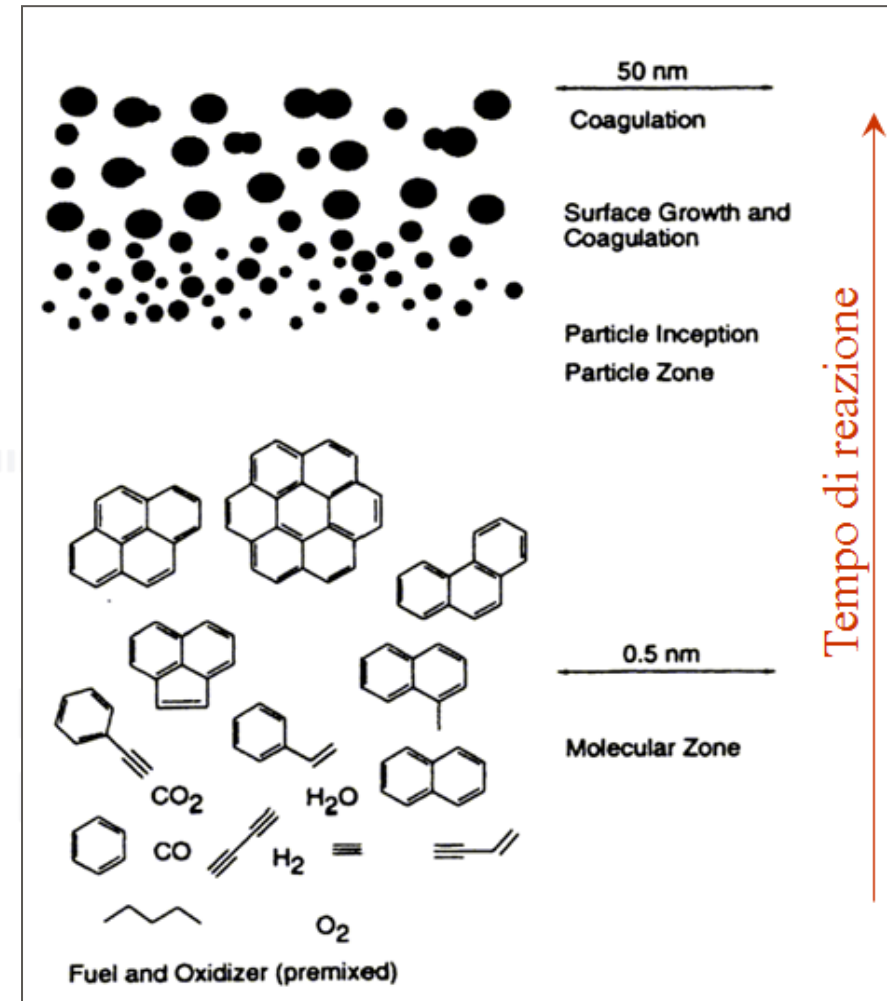
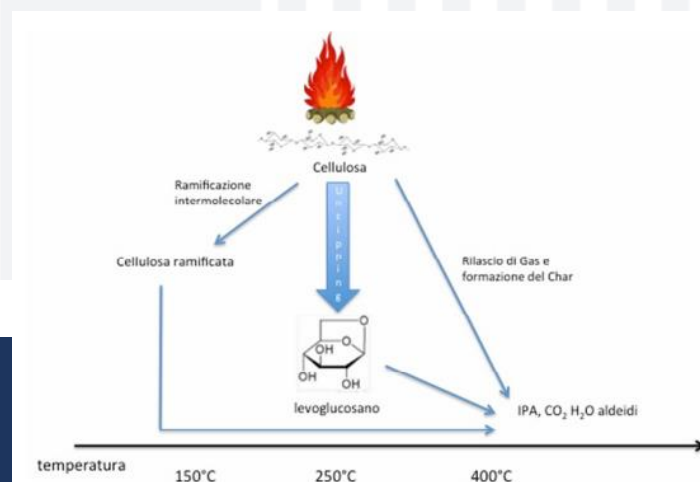
- Le caratteristiche chimiche del combustibile determinano la speciazione chimica successiva;
- Per esempio per i motori a combustione interna sono stati misurati più di 100 composti presenti nel particolato emesso, tra cui: n-alcani, acidi n-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, IPA;



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.

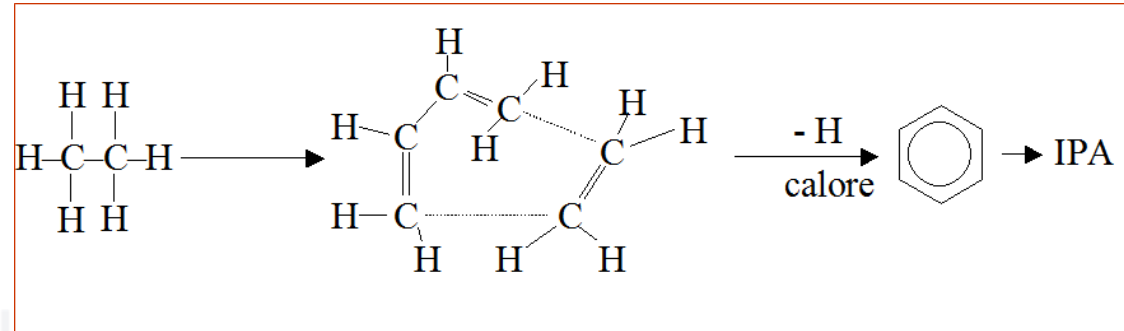
- Le caratteristiche chimiche del combustibile determinano la speciazione chimica successiva;
- Per esempio per i motori a combustione interna sono stati misurati più di 100 composti presenti nel particolato emesso, tra cui: n-alcani, acidi n-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, IPA;
- 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.

