



*Antonio D'Alessio, Andrea D'Anna
Dipartimento di Ingegneria Chimica
Università di Napoli "Federico II"
Anna Ciajolo
Istituto di Ricerche sulla Combustione
CNR - Napoli
Tiziano Faravelli, Eliseo Ranzi
Dipartimento di Chimica, Materiali
ed Ingegneria Chimica
Politecnico di Milano
eliseo.ranzi@polimi.it*

FINE PARTICOLATO E ULTRAFINE

Emissioni da processi di combustione

L'impatto ambientale del particolato carbonioso di origine antropica introdotto nell'atmosfera da sistemi di combustione è strettamente correlato alle dimensioni del particolato.

La misurazione del particolato estesa in campi dimensionali che includano il particolato ultrafine, mediante tecniche avanzate di rilevazione, è necessaria per una corretta valutazione dell'impatto ambientale anche per sistemi tecnologicamente avanzati e che utilizzano combustibili gassosi.

I processi di combustione sono alla base della maggior parte dei sistemi per la generazione dell'energia e dei sistemi di trasporto. La crescita demografica e l'aumento dei consumi energetici richiede un'attenzione sempre più acuta e puntuale sugli effetti ambientali che sono connessi a queste tecnologie attraverso il costruttivo confronto fra lo sviluppo delle conoscenze scientifiche in campo ambientale e il progredire delle tecnologie che vengono progressivamente elaborate da chi ha il compito e la responsabilità di realizzarle ed offrirle agli utenti. Questa interazione dialettica non è solo una potente molla per lo sviluppo tecnologico ed economico, ma è anche un indispensabile strumento di democrazia politica, in quanto l'esperienza

mostra che, in assenza di una chiara ed onesta informazione scientifica, si lesiona il rapporto fra progresso scientifico e tecnologico e la pubblica opinione.

L'impatto ambientale dei processi di combustione è principalmente connesso "all'emissione di inquinanti che modificano la normale composizione o stato fisico dell'aria tale da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria, costituire pericolo per la salute dell'uomo, compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente, alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati" (DPR 203/88).

Ossidi di carbonio, azoto e zolfo, composti organici volatili, particolato sono prodotti dei processi di combustione immessi diret-

tamente nell'atmosfera e classificati come inquinanti primari. Tali composti reagiscono nell'atmosfera per interazioni con gas, gas/vapori, gas/vapori/solidi attraverso processi chimici e fisici producendo i cosiddetti inquinanti secondari. Tipici esempi di inquinanti secondari sono l'ozono (O_3), il biossido di azoto (NO_2), le aldeidi e i chetoni, i perossiacetilnitrati (PAN) che in presenza della luce del sole ed insieme al monossido di carbonio ed agli idrocarburi, sono i componenti del cosiddetto "smog fotochimico".

Il controllo e la limitazione delle emissioni inquinanti ha, come scopo a breve termine, il controllo della qualità dell'aria, ma come scopo a lungo termine la protezione dell'ambiente nel suo complesso. In questo

senso sono indicatori i cosiddetti gas serra (anidride carbonica, metano, N_2O e composti fluorurati), i gas acidi (SO_x , NO_x e NH_3) nonché i gas lesivi per l'ozono stratosferico ed i precursori dell'ozono troposferico (NO_x e combustibili organici volatili non metanici). Tali indicatori permettono di valutare l'andamento delle emissioni e i contributi di ogni singolo settore di attività alla qualità dell'aria.

Le caratteristiche e l'origine della maggior parte degli inquinanti gassosi sono ben conosciute. Pertanto, laddove è possibile, si può effettuare il controllo sia della qualità del combustibile che delle condizioni di combustione ottimali per ridurre l'emissione e sono già disponibili in normativa le metodiche diagnostiche, più o meno commerciali, da applicare per l'analisi delle emissioni. Viceversa, sia i meccanismi di formazione, che le caratteristiche chimiche e fisiche del particolato carbonioso prodotto nel processo di combustione, non sono ben noti. L'attuale interesse sulle caratteristiche chimiche e fisiche di questo tipo di particolato nonché sui meccanismi di formazione è determinato dai potenziali effet-

ti di tipo cronico e acuto che esso può avere sulla salute e sulla mortalità quando emesso nell'atmosfera sotto forma di aerosol, intendendo per aerosol una sospensione stabile di particelle solide in un gas. Studi epidemiologici condotti negli ultimi anni hanno infatti dimostrato che esiste una correlazione tra la presenza di particolato nell'atmosfera ed un aumentato livello di mortalità e di degenza ospedaliera ed è stato dimostrato che non esiste un livello di soglia sotto il quale non ci siano effetti osservabili sulla salute [1].

Lo stato delle conoscenze sulla cinetica di formazione di aerosol con dimensioni caratteristiche nel campo nanometrico in sistemi di combustione è qui riportato con particolare enfasi alla combustione di combustibili gassosi, metano e gas naturale in particolare. Le caratteristiche chimico-fisiche dell'aerosol atmosferico, gli aspetti epidemiologici e tossicologici dovuti alla presenza nell'atmosfera urbana di aerosol e l'impatto degli aerosol sui fenomeni climatici sono preliminarmente descritti. I meccanismi di ossidazione e pirolisi degli idrocarburi e la formazione di

inquinanti gassosi, composti aromatici e particolato carbonioso, sono poi esaminati valutando l'influenza della miscelazione nelle condizioni di combustione pratica. In un successivo contributo saranno descritte le caratteristiche chimico-fisiche del particolato carbonioso in combustione e le metodiche di analisi più avanzate disponibili per una sua caratterizzazione.

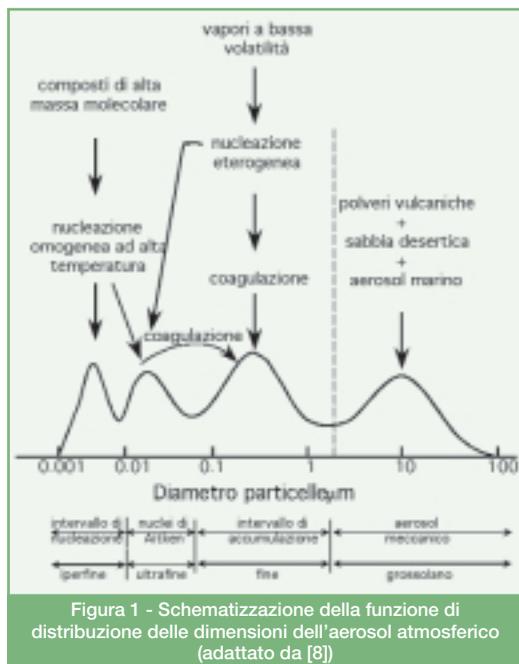
Aerosol atmosferico

L'atmosfera terrestre contiene, sia in zone remote che in aree urbane, una significativa concentrazione di particelle, circa 10^8 cm^{-3} . Esse costituiscono l'aerosol atmosferico [2, 3]. Le dimensioni dell'aerosol atmosferico variano da pochi nanometri fino a qualche decina di micron. Il limite inferiore di tale distribuzione non è definito nettamente in quanto il criterio generale per distinguere un cosiddetto "cluster" di molecole da una particella è essenzialmente legato alla capacità di misura delle particelle in campi dimensionali così piccoli. Attualmente le apparecchiature commerciali più avanzate riescono a rilevare particelle con un diametro minimo di 10 nm. L'utilizzo di nuovi e più sofisticati sistemi di misura ha portato negli ultimi anni alla rilevazione di particelle con dimensioni inferiori a 10 nm.

Il limite superiore della funzione di distribuzione corrisponde a particelle di dimensioni così grosse che velocemente si depositano e quindi non rimangono sospese nell'atmosfera per un periodo di tempo significativo. Quest'ultima classe di particelle viene comunemente indicata come particolato totale sospeso (PTS).

Generalmente, la funzione di distribuzione delle dimensioni dell'aerosol atmosferico è suddivisa in quattro intervalli come schematizzato in Figura 1 [3]. Particelle nell'intervallo 2-100 μm costituiscono le particel-





le di dimensione "grossolana" e solitamente provengono da processi di natura meccanica e di erosione o da aerosol marini e desertici. A causa però dell'elevato volume e dell'elevata massa, finiscono in breve tempo col depositarsi, per gravità, sulla superficie terrestre. Il trasporto di queste particelle anche su lunghe distanze può avvenire per processi convettivi. La composizione chimica di questa frazione, essenzialmente di tipo inorganico, è fortemente dipendente dalla posizione geografica (zone costiere, deserti ecc.). A questa frazione appartengono anche le particelle biogeniche come polline, spore ecc. Particelle nell'intervallo di dimensioni tra 0,08 μm e 1-2 μm appartengono all'intervallo cosiddetto di *accumulazione* e si formano per coagulazione di particelle più piccole o per condensazione di composti volatili presenti nell'atmosfera su particelle preesistenti. Le particelle dell'intervallo di *accumulazione* sono quelle che maggiormente permangono in atmosfera in quanto troppo piccole perché si depositino per gravità. Esse costituiscono il particolato

fine e sono rimosse dall'atmosfera quando incorporate dalle gocce di pioggia; influiscono sulla visibilità, sulla formazione delle nuvole e sulla salute. Il lungo tempo di vita associato con questi effetti rendono queste particelle di grande importanza nella chimica dell'atmosfera. Questa classe dimensionale ha una componente organica significativa oltre a contenere composti inorganici solubili come solfati e nitrati.

Particelle con diametri nell'intervallo da 10 a 80 nm sono definiti *nuclei di Aitken*; esse derivano da meccanismi di nucleazione a bassa temperatura a partire da vapori sovrasaturi o sono formate nei sistemi di combustione. Queste particelle agiscono da nuclei di condensazione favorendo così la formazione di particelle nell'intervallo di *accumulazione*. Esse sono costituite essenzialmente da carbonio di tipo elementare ed organico e costituiscono il cosiddetto particolato ultrafine (<0,08 μm).

Lo sviluppo di tecniche di misura di particelle con diametri inferiori a 10 nm, per le quali possiamo coniare il termine di particelle iperfini, ha mostrato la presenza di particelle in un intervallo definito di *nucleazione*. Esse sono costituite essenzialmente di carbonio organico.

La valutazione dell'impatto ambientale di un particolato, non si può basare sulla mera valutazione della concentrazione in massa così come si fa generalmente per gli inquinanti gassosi; questa valutazione, infatti, trascura il contributo delle particelle di dimensioni nanometriche che sono di massa trascurabile, ma per le quali l'impatto ambientale è legato al

numero di particelle ovvero alla concentrazione numerica. Su questa base di valutazione il particolato ultrafine (dimensioni inferiori a 80 nm) costituisce più del 80% del numero totale di particelle presenti nell'aerosol atmosferico mentre il contributo alla massa totale è praticamente trascurabile, come mostrato in Figura 2, dove è riportato il contributo percentuale delle varie classi dimensionali al particolato totale presente in atmosfera. Le particelle ultrafini sono le più pericolose per la salute, come discusso nel successivo paragrafo, in quanto si possono depositare negli alveoli polmonari e, a causa delle loro dimensioni, essere trasportate dal sangue in organi esterni all'apparato respiratorio. Di recente è stato ipotizzato che particelle iperfini si depositino sulle mucose olfattive diffondendo lungo il nervo olfattivo fino al cervello [4].

Misure condotte su siti industriali con analizzatori a mobilità differenziale (DMA) capaci di coprire l'intervallo di dimensioni da 3 nm a 2 μm hanno confermato la presenza di diverse mode della funzione di distribuzione del particolato nell'atmosfera [5]. La maggior parte delle particelle ha un diametro compreso tra 10 e 80 nm. In determinati periodi dell'anno la funzione di distribuzione delle dimensioni mostra

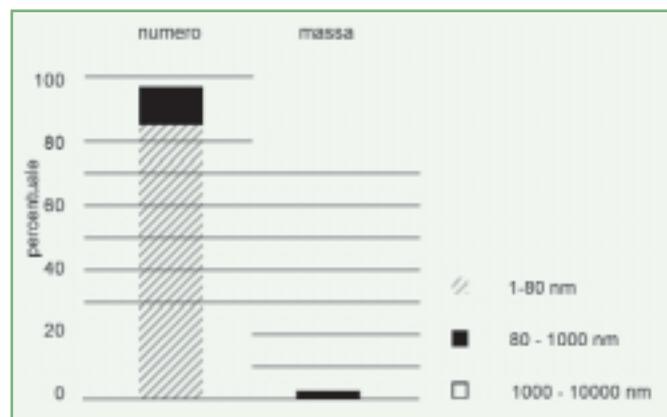


Figura 2 - Contributo percentuale, in numero e in massa, delle varie classi dimensionali al particolato totale presente in atmosfera (adattato da [22])

anche la presenza di una grande quantità di particelle molto più piccole nell'intervallo di *nucleazione* (con diametro inferiore a 10 nm). L'origine di queste particelle iperfini non è correlabile con fattori ambientali o di irraggiamento solare ed è invece correlabile con elevate concentrazioni di NOx e SOx, il che suggerisce l'associazione di questo particolato a sorgenti antropogeniche locali, oltretutto a sistemi di combustione.

Effetti degli aerosol sulla salute

La correlazione fra lo stato di salute di una comunità e la qualità dell'aria, essenzialmente dovuta all'uso incontrollato di combustibili fossili, è nota dalla antichità [6]. Nel modo più evidente ciò apparve a Londra nell'inverno del 1952, quando si registrarono incrementi di mortalità dell'ordine di 4.000 decessi in una settimana per concentrazioni di particelle dell'ordine di circa 4 milligrammi per metro cubo di aria.

A partire dalla seconda metà degli anni Settanta si è riscontrato un legame tra malattie cardiovascolari e polmonari e presenza in atmosfera di particolato e di ossidi di zolfo emessi da sistemi di combustione. Ciò ha spinto la comunità scientifica verso la ricerca di una soglia di concentrazione di inquinanti al di sotto della quale non vi sarebbero effetti dannosi per il benessere fisico degli organismi viventi.

Le azioni regolatrici a livello legislativo da un lato, e gli sviluppi e i miglioramenti ottenuti dalla tecnica dall'altro hanno determinato una situazione che vede gli attuali livelli di inquinamento (tra 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ben al di sotto di quelli che si registravano agli inizi del secolo (tra 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Tuttavia anche agli attuali livelli di inquinamento si registrano effetti dannosi alla salute che hanno portato ad un incremento della morbosità e della mortalità quotidiana. Pur essendo



stato ridotto il livello di inquinamento complessivo, non sono diminuiti i danni agli organismi viventi dovuti alle emissioni di particolato inquinante. Studi epidemiologici mostrano una relazione statisticamente rilevante tra tossicità e/o mortalità e l'aumento del particolato di dimensioni più piccole [7, 8]. Il meccanismo tossicologico, sebbene ancora sconosciuto, sembra imputabile alle particelle ultrafini [9, 10]. Anche l'interazione delle particelle ultrafini con l'acqua è importante per la salute umana perché i liquidi che si trovano nei polmoni sono composti per il 90% di acqua, e la dose di particelle che vengono assorbite durante l'esposizione dipende, in parte, dalla natura igroscopica delle stesse. La dimensione degli inquinanti particellari è quindi il parametro di maggior rilievo per lo studio dei loro effetti nocivi sulla salute umana. Particelle di composti

normalmente considerati innocui possono mostrare un'eccezionale tossicità se di dimensioni inferiori a 50 nm.

In conclusione la concentrazione in massa del particolato non è il parametro discriminante della sua tossicità. Altri parametri come il numero di particelle, area della superficie e la loro composizione chimica sono strettamente legati alla tossicità, pur non essendo né regolamentati, né normalmente misurati. I parametri usati per quantificare l'ammontare di particelle sono: la concentrazione in massa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), la concentrazione volumetrica ($\mu\text{m}^3/\text{m}^3$) e la concentrazione di particelle (particelle/ cm^3). In alcuni studi si sostiene che le strategie di controllo basate esclusivamente sulla riduzione della massa di particolato emesso potrebbe non essere sufficiente [11].

A questo proposito è stato osservato che l'area della superficie delle particelle è



verosimilmente un importante parametro di dose, specialmente quando si confrontano gli effetti di particelle di diversa dimensione. Infatti, le cellule interagiscono con la superficie delle particelle piuttosto che con il loro volume. Le particelle fini e ultrafini possono sfuggire la fagocitosi dei macrofagi degli alveoli polmonari, guadagnandosi l'accesso al tessuto epiteliale e agli interstizi dei polmoni causando lesioni. Inoltre, il fatto che le particelle portino materiali adsorbiti sulla loro superficie è importante perché esse possono depositare composti tossici o reattivi sulle cellule [12].

Il sistema maggiormente attaccato è l'apparato respiratorio. Dalla dimensione delle particelle dipende il loro livello di penetrazione nelle vie respiratorie; prima di raggiungere i polmoni, esse devono oltrepassare delle barriere naturali predisposte dal sistema di difesa del nostro organismo. Le particelle di dimensioni superiori a $1 \mu\text{m}$ sono facilmente intercettate e depositate nel naso e nella gola da cui vengono successivamente espulse; quelle di dimensioni superiori a 100 nm possono depositarsi nei bronchioli ed essere, in seguito, convo-

gliate verso la gola e, infine, rimosse dopo circa due ore. Grazie alle sue ridotte dimensioni, il particolato fine non viene trattenuto dalla mucosa nasale o bronchiale, ma penetra negli alveoli polmonari, ed è quindi eliminato in modo meno rapido e completo, provocando infiammazioni e ostacolando gli scambi gassosi nel sangue. Il particolato fine è quindi il maggiore responsabile dell'aggravamento delle malattie respiratorie cardiache. Recenti studi condotti alla University of Rochester, N.Y. con particelle iperfini tracciate con isotopi radioattivi hanno mostrato che tale particolato può interagire direttamente con il sistema nervoso centrale. Infatti è stato riscontrato che sebbene la maggior parte della particelle nanometriche non si depositano sulle mucose olfattive a causa della loro bassa dimensione, alcune di esse sono state trovate in corrispondenza delle terminazioni nervose olfattive, da cui possono diffondere verso il cervello. Considerando che queste particelle si possono accumulare negli anni nel sistema nervoso centrale esse possono indurre effetti neurotossici molto gravi [4].

Effetti sul clima

Tra le diverse componenti che influenzano il clima della Terra, oltre ai gas serra (CO_2 , CH_4 , N_2O e fluorurati) gli aerosol rivestono un ruolo importante. Mentre i gas serra riducono l'emissione di radiazione termica riflessa dalla Terra verso lo Spazio, e quindi riscaldano l'atmosfera, gli aerosol intervengono in maniera complessa sia sui flussi di energia incidente che quelli emessi, in dipendenza della loro concentrazione, composizione, morfologia, proprietà ottiche e solubilità.

Gli aerosol atmosferici sono formati, nella maggior parte, da solfati, nitrati, carbonio di tipo elementare, meglio noto come fuliggine, e carbonio di tipo organico, costituito da strutture di alta massa molecolare non definite precisamente e eventualmente contenenti anche idrogeno, azoto ed ossigeno. I solfati, che sono gli aerosol più studiati, non mostrano bande di assorbimento nel visibile e perciò si considera correntemente che essi diano un contributo negativo all'incremento del flusso radiativo (radiative forcing), in quanto contribuiscono alla dispersione della radiazione solare che incide sulla superficie terrestre [2, 3, 13]. Il carbonio elementare ha uno spettro di assorbimento continuo che si estende dall'ultravioletto fino all'infrarosso e quindi può contribuire con un forcing radiativo sia positivo che negativo, in dipendenza della sua albedo, ovvero della frazione di luce riflessa; le valutazioni più recenti stimano che il forcing attuale sia positivo ed attorno a $0,7 \text{ W/m}^2$, in confronto con quello attribuito alla CO_2 , di circa $1,8 \text{ W/m}^2$ [14].

Molto poco si sa sulle proprietà ed il ruolo del carbonio organico, la cui determinazione analitica presenta notevoli problemi sia di campionamento che analitici [15]. La sua concentrazione è in generale tre o quattro volte maggiore di quella della

fuliggine e misure eseguite sui ghiacciai delle Alpi hanno mostrato che la sua presenza nell'ambiente è aumentata di un ordine di grandezza negli ultimi cento anni [16]. Il carbonio organico assorbe nell'ultravioletto, nell'intervallo fra 200 e 270 nm, è trasparente nel visibile ed ha un assorbimento di tipo molecolare nell'infrarosso per cui non presenta un forcing positivo per la radiazione incidente, mentre il suo contributo all'effetto serra non è stato ancora valutato.

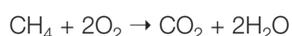
Ancora meno studiato, sebbene di importanza maggiore, è il ruolo indiretto degli aerosol nel forcing radiativo dovuto alle variazioni di nuvolosità indotte dalle particelle sospese nella atmosfera. Le particelle attivano la crescita delle gocce delle nuvole o della nebbia, in presenza di una condizione di sovrassaturazione di vapor d'acqua, comportandosi da nuclei di condensazione (CCN - Cloud Condensation Nuclei). Nelle regioni ad alto livello di inquinamento, l'alta concentrazione di particelle fa aumentare il numero di gocce di acqua che vanno a formare le nuvole causando un aumento della luce riflessa dalle nuvole del 25% e raffreddando la superficie della Terra [13].

Aspetti cinetici della formazione di particolato nella combustione ricca di idrocarburi

L'aerosol carbonioso prodotto in combustione è il principale costituente del particolato atmosferico nel campo dimensionale delle particelle ultrafini ed è il risultato di un processo di nucleazione, dalla fase gassosa ad alta temperatura (tipicamente una fiamma) di particelle elementari di dimensioni nanometriche che possono successivamente aggregare, coagulare e coalescere raggiungendo dimensioni che vanno dalle decine di nanometri ai micrometri.

Questi processi sono strettamente connessi all'ossidazione e pirolisi del combustibile e alle condizioni operative del processo di combustione mentre minore è l'influenza della natura chimica del combustibile.

La combustione del metano, che può essere descritta in termini assai semplici con la reazione globale:



prevede molti stadi di reazione e diversi prodotti intermedi. La reazione procede infatti per via radicalica e le successive reazioni del radicale metile (CH_3) costituiscono un punto centrale ed assai critico nella caratterizzazione di una larga parte dei processi di combustione. Si ha cioè una competizione tra le reazioni di ossidazione (che portano sequenzialmente a CH_3O , CH_2O , HCO e finalmente CO e CO_2) e quelle di ricombinazione di due radicali metile a formare etano, che per successive reazioni di deidrogenazione dà luogo ad etilene ed acetilene (C_2H_4 e C_2H_2), sempre tramite un cammino radicalico che coinvolge i radicali etile e vinile. Questa situazione è schematicamente rappresentata nella Figura 3, ove il cammino di ossidazione e combustione completa compete con il cammino di pirolisi che sequenzialmente permette di giustificare la formazione di acetilene, quella del primo composto aromatico (benzene) e successivamente la formazione di idrocarburi poliaromatici (PAH o IPA) fino alla formazione della fuliggine e del particolato carbonioso fine ed ultrafine. Si ha una netta distinzione tra i processi di ossidazione e quelli di pirolisi che con successive reazioni di condensazione e deidrogenazione formano pro-

dotti via via più pesanti e deidrogenati.

Sulla base dello schema di Figura 3 e in considerazione del numero di specie interessate non deve meravigliare quanto la combustione del metano venga descritta con schemi cinetici che coinvolgono diverse centinaia di reazioni elementari e diverse decine di specie chimiche (molecolari e radicaliche). Un ruolo determinante è giocato dalle specie radicaliche (soprattutto OH , HO_2 , CH_3 ed H) che propagano assai rapidamente il processo di reazione. Ad alta temperatura, la conversione del metano a CO si realizza in tempi rapidi ma è poi necessario un tempo superiore per completare la combustione da CO a CO_2 . La Figura 4 riporta le previsioni di un modello cinetico dettagliato [17] nel caso della combustione del metano condotta in condizioni di perfetta miscelazione, con aria 1.800 K ed 1 atm. È interessante osservare i profili di concentrazione degli idrocarburi con 2 atomi di carbonio che mettono in evidenza il primo passo verso la formazione di specie più pesanti rispetto al combustibile di partenza e mostrano la sequenza delle reazioni di successiva deidrogenazione:

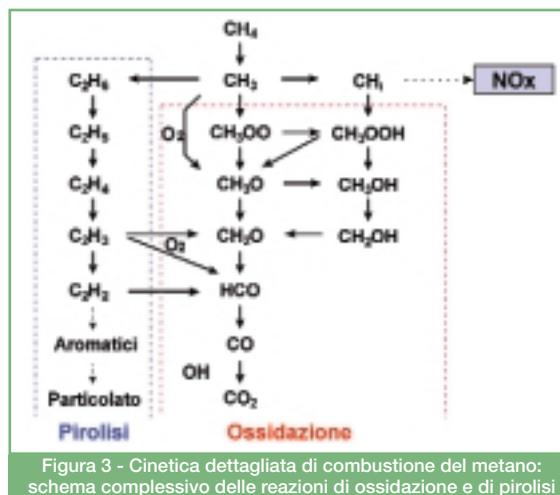
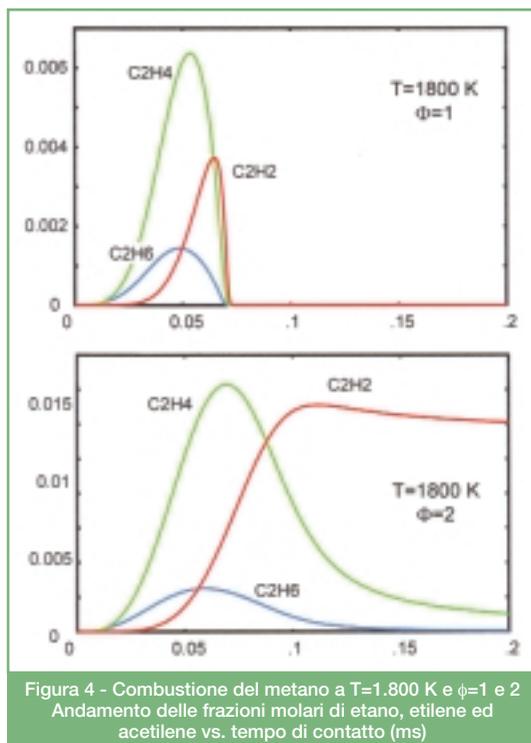


Figura 3 - Cinetica dettagliata di combustione del metano: schema complessivo delle reazioni di ossidazione e di pirolisi



In presenza di ossigeno sufficiente, queste specie si consumano progressivamente e non sono presenti nei prodotti di combustione. L'acetilene mostra viceversa la sua stabilità, se la combustione viene effettuata in condizioni di difetto di ossigeno, ad esempio con un rapporto equivalente $\phi=2$. Questa situazione, definita anche come combustione ricca di combustibile, prevede solo la metà dell'ossigeno richiesto per la combustione completa. Il rapporto equivalente ϕ è definito come:

$$\phi = \frac{\text{(combustibile/aria)}}{\text{(combustibile/aria)}_{\text{stechiometrico}}}$$

Per alti valori di ϕ quindi nel caso di maggior

difetto di ossigeno, si nota la significativa presenza di acetilene e questo è un primo indizio della possibile evoluzione di successive reazioni di addizione e condensazione che favoriscono la formazione di specie aromatiche stabili quali benzene, naftalene e pirene. La Figura 5 mostra come, a 1.800 K e $\phi=4$, benzene e naftalene siano presenti nei prodotti di combustione in quantità dell'ordine di 200-300 ppm e la concentrazione del pirene è dell'ordine di qualche ppm. Questi risultati si riferiscono ad una situazione fortemente pirolytica, potenzialmente rappresentativa di una fiamma diffusiva o semplicemente di una sacca di combustibile, scarsamente miscelato, in prossimità del fronte di fiamma.

La formazione delle specie aromatiche è strettamente connessa alla carenza di ossigeno. In condizioni stechiometriche ($\phi=1$), quindi con ossigeno sufficiente a realizzare la combustione completa, il benzene si forma in quantità assai limitate (<1 ppm) e si annulla immediatamente a valle della condizione di ignizione.

Al contrario, in difetto di ossigeno si ha una iniziale formazione di composti idrocarburi deidrogenati seguita dalla loro successiva condensazione con la formazione di IPA che costituiscono i primi precursori verso la formazione delle prime particelle carboniose e della fuliggine. La nucleazione di particelle carboniose dagli idrocarburi policiclici

aromatici, ovvero sia il passaggio da strutture planari a strutture tridimensionali, avviene attraverso la crescita molecolare dei composti aromatici e la loro coagulazione dovuta a interazioni di van der Waals che diventano via via più forti quanto maggiore è la dimensione delle strutture coagulanti. In questo modo si ha la formazione di particelle con dimensione nanometriche nella zona subito a valle del fronte di fiamma e la loro successiva coagulazione e formazione di particelle di fuliggine *giovani* con dimensione tipica di 10-20 nm [18, 19]. Le particelle primarie di fuliggine subiscono poi un processo di grafitizzazione e di crescita superficiale (essenzialmente mediante addizione dalla fase gassosa di acetilene e di IPA) che porta alla formazione di particelle *mature* costituite da 3-4 strati con distanza interplanare di pochi angstrom (3,4-3,6 Å) distribuiti in maniera turbostratica all'interno di una particella sferica di circa 20-30 nm e con un rapporto H/C di circa 0,01 [20]. Ad elevati tempi di residenza, nella zona di post-ossidazione della fiamma, la struttura delle particelle di fuliggine cambia da sferica, con diametro medio di 20-30 nm, a strutture a catena attraverso un meccanismo di coagulazione.

Da queste considerazioni emerge una prima richiesta processistica: la combustione deve essere effettuata con l'obiettivo di garantire un'ottima miscelazione tra combustibile e comburente per evitare la presenza di zone in difetto di ossigeno. È ancora importante sottolineare che la miscelazione deve essere necessariamente

Ultrafine Particles: Emissions from Combustion Systems

ABSTRACT

The environmental impact and human health effects of carbonaceous particulate emitted from combustion processes is much related to ultrafine particles with sizes down to a few nanometer. The analysis of the formation mechanism of ultrafine particles shows that their formation is strongly related to combustion technologies rather than to the fuel structure. In order to assess the environmental impact of combustion technologies it is necessary to develop advanced diagnostics able to measure the number concentrations of particles in the nanometric size range.

te garantita alla scala molecolare. La possibile presenza di sacche di combustibile favorirebbe infatti la prima formazione e la successiva crescita di strutture idrocarburi- che deidrogenate, a peso molecolare crescente con tutti i presupposti per la conseguente formazione di fuliggine e particolato carbonioso [21, 22]. Questa necessità del miscelamento molecolare per evitare la formazione del particolato è generalizzata per tutti i tipi di combustibili ed è ancor più rilevante nel caso di combustibili liquidi fos- sili pesanti per i quali la bassa volatilità, alta viscosità ed un basso contenuto di idroge- no rispetto al carbonio rende complessiva- mente la combustione più difficile e richie- de accorgimenti tecnologici adeguati.

Tecnologie di combustione

La formazione del particolato e degli inqui- nanti organici in generale, è fortemente influenzata dalle modalità con cui vengono gestiti i processi di combustione. Durante la combustione esiste infatti una competi- zione tra processi pirolitici e processi ossi- dativi. Quando l'ossigeno è sufficiente, ovvero è in quantità superiori allo stechio- metrico, sono i processi ossidativi a domi- nare il sistema e non si ha formazione di particolato. Il controllo delle emissioni di particelle carboniose può essere ricondot- to quindi alla generazione e al controllo di un ambiente di combustione povero in combustibile non solo in termini macrosco- pici, ma a livello molecolare.

La maggior parte dei bruciatori industriali opera con fiamme non premiscelate spes- so definite come diffuse, ove combustibi- le e aria vengono alimentati separatamen- te e si miscelano attraverso processi di dif- fusione laminari e turbolenti in una zona (il fronte di fiamma) dove immediatamente reagiscono. In altre parole, nella maggior parte dei casi pratici la velocità di reazione

è decisamente superiore a quella di miscelazione e quest'ultima diventa quindi il feno- meno controllante. In queste condizioni, pur se il sistema reagente opera complessiva- mente in condizioni di eccesso d'aria, si hanno condizioni locali ricche in combustibile. Il fronte di fiamma separa la zona ricca in combustibile da quella dell'ossidante. In prossimità della fiamma dal lato combusti- bile, le elevate temperature inne- scano processi di pirolisi con la

formazione di notevoli quantità di composti poliaromatici e di nuclei di particelle carbo- niose. Tali composti passano poi attraverso il fronte di fiamma dove, incontrando l'ossigeno, vengono parzialmente ossidati. I tempi caratteristici di ossidazione dei composti poliaromatici e delle particelle carboniose sono tali da rendere difficile la loro completa ossidazione e molto del par- ticolato prodotto viene ritrovato nei fumi.

Diverso è il caso delle fiamme premiscela- te. Combustibile e ossigeno vengono inti- mamente mescolati a bassa temperatura e la loro miscela, perfettamente omoge- nea, viene fatta reagire nella camera di combustione. In questo caso sia il combu- stibile che l'ossigeno si trovano da un lato della fiamma, mentre dall'altro lato vi sono i prodotti di combustione. Questa fiamma evita quindi la formazione di particolato, pur di operare con ossigeno sufficiente a garantire la combustione completa. Purtroppo, le fiamme premiscelate sono decisamente meno sicure da condurre, in quanto un qualunque punto di innesco può produrre accensione della miscela anche fuori dal combustore con conse- guenze pericolose sulle apparecchiature e sugli operatori. Per questo motivo spesso

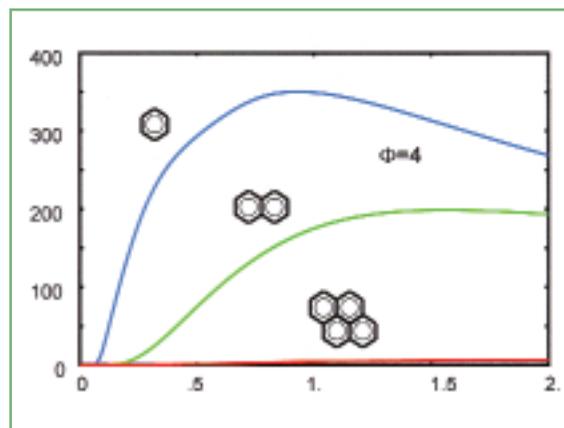


Figura 5 - Combustione del metano a $T=1.800\text{ K}$ e $\phi=4$. Profili di concentrazione di benzene, naftalene e pirene (ppm) in funzione del tempo di contatto (ms)

si fa ricorso a sistemi che tendono a com- pletare la miscelazione all'interno del com- bustore stesso, ma prima che si inneschi la reazione chimica di ossidazione, ovvero prima della fiamma. In questi casi occorre però verificare che i processi diffusivi, sia molecolari che turbolenti, siano sufficiente- mente rapidi da garantire la perfetta misce- lazione alla scala molecolare, altrimenti si ricade parzialmente nelle difficoltà già evi- denziate per i sistemi non premiscelati. Una tipica applicazione della combustione premiscelata fa riferimento ai combustori delle moderne turbine a gas, che prevedo- no diversi sistemi di micromiscelazione tra la fase di iniezione e quella di combustione. Oggetto prioritario nella corretta progetta- zione ed ottimizzazione di queste apparec- chiature è quindi proprio la scelta degli opportuni accorgimenti per garantire la perfetta miscelazione di combustibile e comburente a livello molecolare.

Considerazioni finali

La cinetica chimica mostra che per sistemi in condizioni stechiometriche o in eccesso di ossigeno, purché perfettamente miscela- ti alla scala molecolare, non viene attivata la chimica di pirolisi che porta alla formazione

di IPA, di particelle carboniose e di fuliggine. In condizioni di miscelazione effettuata solo a livello macroscopico, le fluttuazioni turbolente e le inefficienze della micromiscelazione possono generare zone localmente ricche dove avvengono reazioni pirolitiche con possibile formazione di nanoparticelle di carbonio, anche se non necessariamente di fuliggine. È perciò necessario valutare le emissioni nei fumi con metodologie adatte alle nanoparticelle estremamente piccole. Queste sono infatti quelle potenzialmente più tossiche e nocive, essendo inoltre fortemente igroscopiche possono anche alterare la nuvolosità e quindi il clima.

Nelle emissioni dei processi di combustione è possibile individuare indicatori indiretti sulla formazione di particolato. Misure allo scarico che mostrino una bassa formazione di NO_x, una scarsa presenza di

CO e di idrocarburi incombusti risultano chiare indicazioni della bontà del premiscelamento effettuato nel combustore indagato. L'assenza di benzene e di aromatici superiori, necessari precursori del particolato carbonioso, è un altro indice di fiamma ben premiscelata e di assenza di particolato anche a livello nanometrico. È comunque indubbio che la misura sperimentale della concentrazione di strutture carboniose con dimensioni tipiche al di sotto di 3 nm rimane necessaria per poter garantire che la tecnologia utilizzata non comporti emissione di particolato fine ed ultrafine.

Queste considerazioni e analisi si devono applicare a tutte le attuali tecnologie di combustione, dal riscaldamento domestico, alla moderna autotrazione diesel o a benzina, ai combustori industriali ed agli impianti di termovalorizzazione, e

quindi qualunque problema specifico, quale ad esempio quello particolarmente attuale delle turbine a gas, va necessariamente valutato nell'ambito complessivo delle emissioni di particolato dalle varie fonti antropiche. La sfida per il futuro che viene rivolta alla comunità scientifica e all'industria del settore è quella dell'individuazione da un lato di nuove tecnologie di combustione a bassissimo impatto ambientale, e dall'altro di nuovi metodi e nuovi strumenti diagnostici che consentano di caratterizzare e misurare le emissioni alla luce delle nuove evidenze e esigenze che stanno emergendo in questo ambito.

Ringraziamenti: L'attività di ricerca è stata parzialmente finanziata dal MIUR nell'ambito del Programma di Ricerca Scientifica di Rilevante Interesse Nazionale "Particolato fine da combustione: meccanismi di formazione, tecnologie di riduzione, effetti sul clima e sulla salute".

Bibliografia

- [1] D.W. Dockery *et al.*, *New England Journal of Medicine*, 1993, **329**, 1753.
- [2] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, NY, 1998.
- [3] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, CA, 2000.
- [4] G. Oberdörster *et al.*, *Inhalation Toxicology*, 2004, **16**(6-7), 437.
- [5] K.S. Woo *et al.*, *Aerosol Science & Technology*, 2001, **34**, 75.
- [6] J. Evelyn, "Fumifugium or the Inconvenience of the Aer, and Smoake of London Dissipated", 1661.
- [7] R. Wilson, J.D. Spengler, *Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects*, Harvard University Press, 1996.
- [8] A. Peters, *et al.*, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 1997, **155**, 1376.
- [9] G. Oberdörster *et al.*, *Inhalation Toxicol.*, 1995, **71**, 111.
- [10] K. Donaldson *et al.*, *J. Aerosol Sci.*, 1998, **29**, 553.
- [11] J.L. Mauderly, Pulmonary Toxicity of Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in Chronically Exposed Rats Part I, Neoplastic and nonneoplastic Lung Lesions, HEI, 1994.
- [12] G. Oberdörster, Acute Pulmonary Effects of Ultrafine Particles in Rats and Mice HEI, 2000.
- [13] Y.J. Kaufman *et al.*, *Nature*, 2002, **419**, 215.
- [14] M.Z. Jacobson, *Nature*, 2001, **409**, 695.
- [15] M. Kulmala *et al.*, *Aerosol Science*, 2004, **35**, 143.
- [16] V.M.H. Lavanchy, *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**, 21227.
- [17] E. Ranzi *et al.*, *Progr. Energy Comb. Science*, 2001, **27**, 99.
- [18] A. D'Alessio *et al.*, *Proc. Combust. Inst.*, 30, accepted for publication.
- [19] A. D'Anna *et al.*, "Modelling of Particulate Formation in Rich Premixed Flames", Joint Meeting of the Greek and Italian Sections of the Combustion Institute, Corfù (Greece), June 17-19, 2004.
- [20] B.S. Haynes, H.Gg. Wagner, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1981, **7**, 229.
- [21] N. Armadori, C. Po, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(5), 45.
- [22] N. Armadori, C. Po, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(11), 45.