



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

## CARATTERISTICHE DEL PARTICOLATO FINE ED ULTRAFINE FORMATO IN COMBUSTIONE

La "sapienza tecnica" (éntechnos sophia) che l'uomo ha sviluppato per sfruttare il fuoco e, successivamente, implementare le tecnologie di combustione per la produzione di calore e di energia è, sotto la spinta della "scienza e coscienza politica", in continua evoluzione allo scopo di aumentare i rendimenti riducendo l'impatto ambientale.

Attualmente, una particolare spinta all'evoluzione tecnologica dei processi di combustione è intesa a ridurre l'emissione di particolato in quanto studi epidemiologici, ambientali e meteorologici ne hanno mostrato la pericolosità, soprattutto in relazione a composizione e dimensioni. A tale scopo sono tuttora in corso studi per la caratterizzazione chimica e fisica del particolato relativamente alle condizioni di combustione.

**L**e principali fonti di energia si identificano con i combustibili fossili: gas naturale, carbone, petrolio e suoi derivati la cui combustione produce, però, numerosi inquinanti come ossidi di carbonio, azoto e zolfo, composti organici volatili e particolato, generalmente classificati come inquinanti primari. Gli inquinanti primari possono reagire nell'atmosfera per interazioni con gas, gas/vapori, gas/vapori/solidi attraverso processi chimici e fisici producendo i cosiddetti inquinanti secondari come l'ozono ( $O_3$ ), il biossido di azoto ( $NO_2$ ), le aldeidi e i chetoni, i perossiacetilnitrati (PAN). Questi in presenza della

luce del sole ed insieme al monossido di carbonio ed agli idrocarburi, sono i componenti del cosiddetto "smog fotochimico".

Gli inquinanti primari contenuti negli scarichi di processi di combustione di combustibili fossili derivano da un processo di combustione imperfetta e/o parziale. Fanno eccezione poche, ma importanti specie che, pur essendo prodotti di combustione completa, sono inquinanti, come ad esempio gli ossidi di zolfo ( $SO_x$ ), gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) ed il particolato inorganico. Uno schema generale dei vari inquinanti prodotti da un processo di combustione è riportato in Figura 1.

Il primo livello d'intervento per la riduzione dell'impatto ambientale di sorgenti di combustione che utilizzano combustibili fossili si attua mediante il controllo della qualità del combustibile. Questa, in termini di contenuto di azoto, zolfo, alogeni, metalli e sostanze inorganiche è determinante per quel che concerne l'emissione di  $NO_x$ ,  $SO_x$ , particolato inorganico ed in generale di microinquinanti inorganici, principalmente metalli. I processi di combustione che utilizzano tagli petroliferi pesanti (oli, bitumi, ecc.), carbone, biomasse, e che contengono significative quantità di specie inorganiche (metalli, cloro, ecc.) portano

all'emissione significativa non solo di inquinanti inorganici, ma anche di composti organoclorurati, quali policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodifenili (PCB), policlorodibenzofurani, (PCDF). Tutti questi sono classificabili come idrocarburi policlorurati diaromatici (polychlorinated aromatic hydrocarbons, PCDH), sono di particolare importanza nella combustione dei rifiuti solidi urbani (RSU), ma non saranno qui considerati [1].

L'emissione di inquinanti organici, che includono gli idrocarburi incombusti, i prodotti ossigenati ed il particolato carbonioso, è influenzata dalle caratteristiche del combustibile: volatilità, viscosità, contenuto di aromatici. A differenza delle emissioni di composti inorganici, l'emissione degli inquinanti organici è fortemente influenzata dalle modalità di combustione e non solo dalla qualità del combustibile.

In questo contesto, il presente contributo è

Tabella 1- Particolato organico		
<b>Chimica di combustione</b>	Composti organici di alta massa molecolare (Condensed Species - CS)	Particolato (Fuliggine)
<b>Tecnologie di combustione</b>	Frazione Organica Estratta (Soluble Organic Fraction - SOF)	Fuliggine (Soot, dry particulate)
<b>Inquinamento atmosferico</b>	Carbonio organico (Organic Carbon - OC)	Carbonio elementare (Elemental Carbon - EC)

focalizzato da un lato sulla caratterizzazione fisica e chimica del particolato carbonioso, soprattutto fine ed ultrafine, e dall'altro alla descrizione dei più recenti risultati ottenuti mediante l'utilizzo di avanzate tecniche diagnostiche chimiche e ottiche, sviluppate principalmente nei settori di ricerca della chimica della combustione e della chimica ambientale, per la misura del particolato in un campo dimensionale che includa particelle dell'ordine dei nanometri. I meccanismi

cinetici di formazione del particolato in combustione e l'analisi delle tecnologie di combustione per la riduzione della formazione di questa classe di inquinanti sono stati presentati in un precedente lavoro [2]. Preliminare alla descrizione delle caratteristiche fisiche quali dimensioni, composizione e strutture molecolari del particolato, è importante una breve descrizione sia degli inquinanti organici che della normativa ambientale inerente.

### Inquinanti organici da combustione

Gli idrocarburi incombusti, comunemente noti come HC o THC (hydrocarbons o total hydrocarbons), emessi in forma gassosa allo scarico di processi di combustione sono indice di una parziale ossidazione del combustibile, generalmente dovuta a carenza di ossigeno che si verifica o in una data fase temporale del processo di combustione (motori a combustione interna) o in una particolare zona del sistema di combustione (combustione ricca e/o scarsa miscelazione). Essi possono essere costituiti dagli stessi idrocarburi contenuti nel combustibile e/o da prodotti derivanti da pirolisi o parziale ossidazione del combustibile. Gli idrocarburi incombusti (principalmente metano, idrocarburi insaturi e prodotti ossigenati) sono intermedi nel processo di ossidazione completa che porterebbe nelle condizioni ideali alla formazione di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O. L'ossidazione di CO a CO<sub>2</sub> è uno stadio relativamente lento e non viene completato finché gli idrocarburi intermedi non vengono ossidati a CO. Pertanto all'emissione di incombusti corrisponde una significativa emissione di CO che, anche per l'estrema facilità di analisi, viene utilizzato come indicatore della qualità del processo di combustione e del relativo impatto ambientale. I composti organici volatili (COV), anche

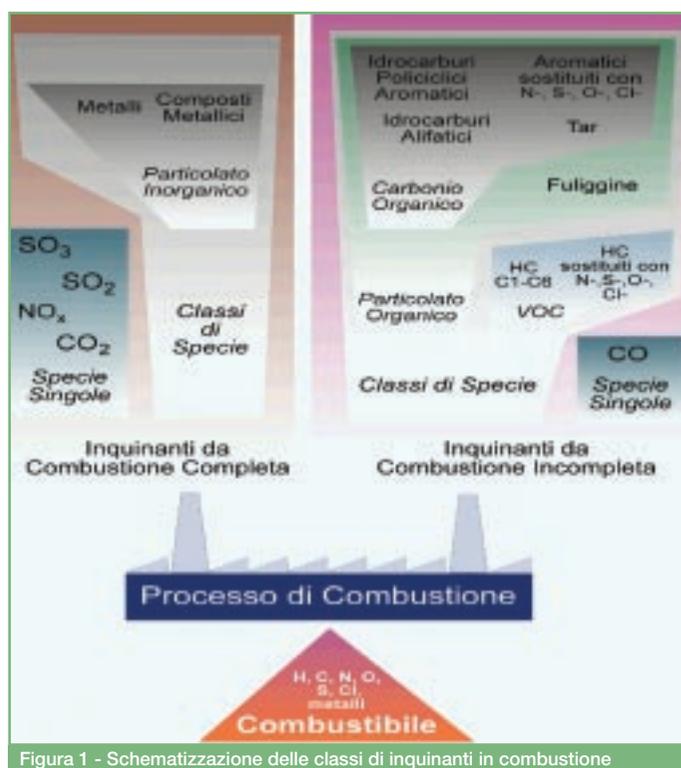


Figura 1 - Schematizzazione delle classi di inquinanti in combustione

denominati VOC (volatile organic compounds) o sostanze organiche volatili (SOV), oltre agli idrocarburi incombusti, possono includere anche composti organici contenenti eteroatomi (ossigeno, azoto, zolfo, cloro).

La terminologia usata per definire il particolato è ampia e variabile in dipendenza del settore d'interesse e di applicazione. La Tabella 1 riporta un breve glossario che include i termini maggiormente utilizzati per il particolato organico e le relative frazioni in vari settori, quali la chimica dell'atmosfera, la normativa ambientale su emissioni inquinanti e qualità dell'aria, la chimica della combustione, la combustione nei motori, ecc.

Il termine *polveri* è il termine tecnico utilizzato in normativa per definire il particolato totale organico ed inorganico contenuto nei gas di scarico e/o nell'atmosfera. Il particolato totale organico è la somma del carbonio organico e di quello elementare. Il *carbonio organico*, così come la frazione orga-



nica solubile, è costituito da una miscela di composti organici, tra i quali sono analizzabili gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) da 2 a 7 anelli aromatici condensati, alcuni dei quali inclusi in normativa. Il carbonio organico primario viene emesso direttamente dalla sorgente sotto forma di particelle con dimensione inferiore a 10 nm, tipicamente prodotte da attività di combustione. Il carbonio organico secondario è formato da precursori gassosi tramite una serie di reazioni che avvengono direttamente in atmosfera, quali condensazione di composti poco volatili o per fotossidazione di idrocarburi. Il carbonio organico ha un contenuto di idrogeno maggiore rispetto a quello del carbonio elementare. Il *carbonio elementare o fuliggine* è esclusivamente di tipo primario e deriva da sorgenti di combustione fissa e mobile.

Il particolato totale organico proveniente dalla combustione di idrocarburi fossili costituisce una buona parte delle polveri o del cosiddetto particolato totale sospeso (PTS) contenuto negli aerosol atmosferici. Questo è distinto in termini dimensionali nella frazione respirabile (PM10) definita come la frazione di dimensione minore di 10

$\mu\text{m}$ , e nella frazione inalabile (PM2,5) con dimensioni inferiori ai 2,5  $\mu\text{m}$ . Circa il 30% del PM2,5 è costituito da carbonio organico ed elementare. La frazione di particolato organico aumenta se si analizzano le frazioni di PTS con dimensioni inferiori fino a raggiungere circa il 55% nella frazione con dimensioni inferiori a 1  $\mu\text{m}$  (PM1) e più del 60-65% nella frazione con dimensioni inferiori a 0,1  $\mu\text{m}$  (PM0,1). In quest'ultima classe di dimensioni il contributo prevalente al particolato organico è costituito dal carbonio organico (circa il 90% del particolato organico). La ripartizione del particolato inalabile in frazioni organiche e inorganiche è schematizzata in Figura 2 [3].

## Normativa ambientale sugli inquinanti

### Qualità dell'aria

La rilevazione dell'inquinamento atmosferico, soprattutto in ambito urbano, prevede due livelli di controllo. Il primo è il monitoraggio della qualità dell'aria, il secondo comprende il controllo e le limitazioni dei livelli di emissioni da impianti di combustione e impianti industriali. Per il campiona-

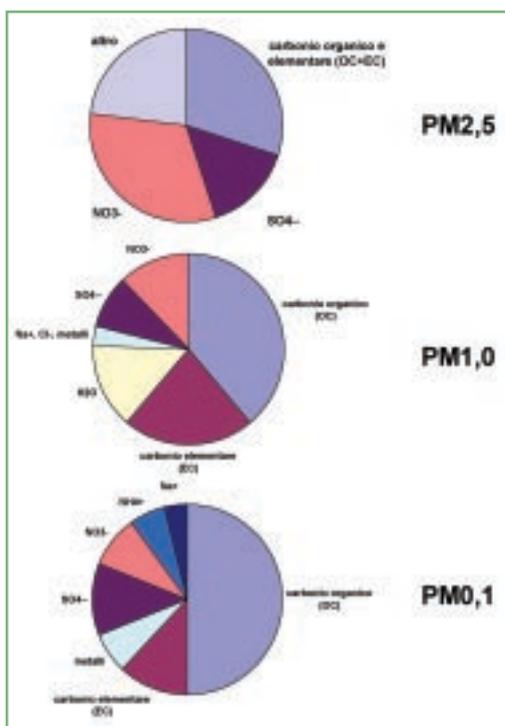


Figura 2 - Ripartizione del particolato in frazioni organiche e inorganiche

## Tabella 2

<b>Polveri totali</b>	40-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Monossido di carbonio</b>	10 $\text{mg}/\text{m}^3$
<b>PM10</b>	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Benzene</b>	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

mento e l'analisi degli inquinanti convenzionali, CO, NOx e idrocarburi totali (HC o THC), sono già disponibili in normativa le metodiche diagnostiche basate sull'analisi con analizzatori commerciali. Viceversa il controllo del particolato si limita alla valutazione delle polveri totali emesse mediante campionamento e filtrazione su appositi filtri senza la determinazione né della composizione né delle dimensioni, pur essendo queste importanti per il loro impatto sulla salute. Le metodologie e le procedure standard di campionamento e analisi del particolato nell'atmosfera e nelle emissioni fanno principalmente riferimento alle metodiche Unichim e Istisan. Per quel che riguarda il particolato la rilevazione si limita alla valutazione per filtrazione dell'aria e alla pesata delle polveri totali sospese, con l'unica aggiunta della determinazione della frazione PM10 senza ulteriori analisi

dimensionali e/o di composizione.

In Tabella 2 sono riportati i valori limite come media annuale su base giornaliera per la protezione della salute umana del CO e degli inquinanti organici: benzene e polveri PM10 (D.M. 60 del 2/4/02).

Per le polveri più specificamente il limite di attenzione è di 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di polveri giornaliere e il blocco totale della circolazione in caso di superamento del livello di allarme pari a 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Per quanto riguarda la media annuale, invece, la normativa europea fissa un limite di 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### Controllo delle emissioni inquinanti

Le norme che regolano il contenimento e controllo delle emissioni inquinanti degli impianti industriali su scala nazionale sono incluse nel decreto ministeriale del Ministero dell'Ambiente 12 luglio 1990: "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione" (S.O. G.U. n. 176 del 30 luglio 1990 e successivi aggiornamenti).

La dipendenza della qualità e quantità delle emissioni di inquinanti dal sistema di combustione e dal combustibile ha determina-

to, dal punto di vista legislativo, l'esigenza di fissare limiti di emissione e di fornire linee guida per il contenimento delle emissioni che variano a seconda dell'impianto e a seconda del combustibile utilizzato. Di conseguenza anche le metodiche di campionamento e di analisi sono differenziate a seconda del sistema di combustione e del combustibile. La normativa attuale, riportata nel D.M. del 12/7/90, classifica tutte le sostanze organiche e inorganiche a carattere inquinante in cinque differenti categorie per le quali i limiti di emissione sono determinati, oltre che dalla tossicità, dalla tipologia di impianto e dal tipo di combustibile. In dipendenza del tipo di sistema di combustione e del combustibile utilizzato sono imposti dei valori limite di concentrazione in termini di concentrazione, cioè di massa dell'inquinante per volume di effluente gassoso (es.  $\text{mg}/\text{m}^3$ ), come indicato nell'allegato 2 e 3 del decreto precedentemente citato. Questi limiti sono compresi nei campi di concentrazione indicati in Tabella 3.

Tra le specie inquinanti emesse da sistemi di combustione, la normativa prevede l'identificazione e il controllo di sette idrocar-

## Tabella 3

<b>Polveri totali</b>	5-350 $\text{mg}/\text{m}^3$
<b>Monossido di carbonio</b>	5-1.000 $\text{mg}/\text{m}^3$
<b>SOV</b>	10-300 $\text{mg}/\text{m}^3$

buri policiclici aromatici (IPA), inclusi nella categoria delle sostanze cancerogene, elencati in Tabella 4.

In realtà le emissioni dei processi di combustione sono caratterizzate da un numero ben più grande di policiclici aromatici ed altre specie aromatiche ad alta massa molecolare non facilmente identificabili e di cui non è nota la tossicità. In futuro la normativa potrà essere estesa ad un numero



**Tabella 4 - IPA inclusi nella categoria delle sostanze cancerogene**

1	benzo(a)pirene
2	dibenzo(a,h)antracene
3	benzo(a)antracene
4	benzo(b)fluorantene
5	benzo(j)fluorantene
6	benzo(k)fluorantene
7	dibenzo(a)pirene

più elevato di prodotti man mano che le analisi chimiche e tossicologiche ne individueranno la presenza e la pericolosità. Poiché sembra ormai dimostrato che la tossicità del particolato cresce al diminuire della dimensione del particolato [4], la naturale tendenza dal punto di vista della normativa dovrà essere la riduzione dei limiti di emissione del particolato in campi dimensionali estesi sempre più verso piccole dimensioni che includano non solo il particolato fine ed ultrafine ma anche il particolato di dimensioni nanometriche [5].

### Morfologia e caratteristiche del particolato carbonioso

La caratterizzazione del particolato carbonioso negli effluenti di combustione e nell'atmosfera ha assunto di recente ulteriore importanza proprio per il ruolo dell'aerosol carbonioso sulla salute umana [6] e sul riscaldamento globale del pianeta [7], fino ad oggi attribuito essenzialmente alle emissioni dei cosiddetti gas serra (CO<sub>2</sub>, metano, N<sub>2</sub>O e composti fluorurati). Gli aerosol carboniosi possono avere un ruolo importante nei processi di condensazione delle nuvole e assorbire essi stessi la radiazione nell'infrarosso, partecipando quindi, sia direttamente che indirettamente, al bilancio radiativo nell'atmosfera. Le proprietà che caratterizzano un aerosol, quali la concentrazione in numero di particelle, la compo-

sizione, la massa e le dimensioni, sono importanti per la valutazione dell'impatto ambientale. Soprattutto le dimensioni delle particelle di un aerosol sono un parametro particolarmente importante in quanto direttamente relazionato alla sorgente delle particelle e agli effetti sulla salute e sul clima. Come prima mostrato in Figura 2, l'aerosol carbonioso è il principale costituente del particolato atmosferico nel campo dimensionale delle cosiddette "polveri sottili" costituite da particelle fini (inferiore a 2,5 µm, PM<sub>2,5</sub>) ed ultrafini (inferiore a 0,1 µm) [8] soprattutto in prossimità di sorgenti antropiche, tipicamente aggregati industriali e zone urbane ad alto traffico veicolare. Proprio in considerazione della relazione della tossicità del particolato con le dimensioni, la normativa ambientale che regola la qualità dell'aria prevede attualmente la valutazione del particolato atmosferico in un campo dimensionale più ristretto con dimensioni delle particelle inferiori a 10 µm (PM<sub>10</sub>) e a 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>) mediante l'utilizzo di *appropriate teste di prelievo* il cui funzionamento è basato sul principio della diffusione in una camera di calma della polvere presente nel campione prelevato. Il PM<sub>10</sub> costituisce le *polveri inalabili*, in quanto capaci di penetrare tutto il tratto superiore dell'apparato respiratorio fino ai bronchi, mentre le PM<sub>2,5</sub> sono dette *polveri respirabili* poiché capaci di penetrare tutto l'apparato respiratorio, cioè fino agli alveoli polmonari.

Le piccole dimensioni delle particelle che costituiscono l'aerosol carbonioso sono dovute al fatto che esse sono essenzialmente prodotte in combustione e derivano da un

processo di nucleazione dalla fase gassosa ad alta temperatura, tipicamente da una fiamma. Le particelle elementari di dimensioni nanometriche [9, 10] possono successivamente aggregare, coagulare e coalescere raggiungendo dimensioni che vanno dalle centinaia di nanometri ai micrometri. La tossicità dell'aerosol carbonioso è legata non solo alle dimensioni, ma anche ai prodotti ad alto peso molecolare come gli IPA, eventualmente adsorbiti su di esso. Infatti nelle condizioni di combustione favorevoli alla produzione di particolato carbonioso (condizioni "ricche" con il combustibile in eccesso rispetto all'ossigeno necessario alla completa combustione) è stata riscontrata la presenza di IPA, alcuni dei quali già inclusi nella normativa e di composti organici a più alta massa molecolare tuttora non identificati [11, 12]. Sia nella fase di formazione che nella successiva emissione del particolato questi possono condensare sul particolato ed essere quindi inalati negli alveoli polmonari. Per dare una risposta precisa ai problemi ambientali e di salute in termini di riduzione e controllo dell'emissione di particolato, è necessario conoscere con il massimo dettaglio sia i processi di formazione che le caratteristiche chimico-fisiche dell'aerosol carbonioso formato in sistemi di combustione.

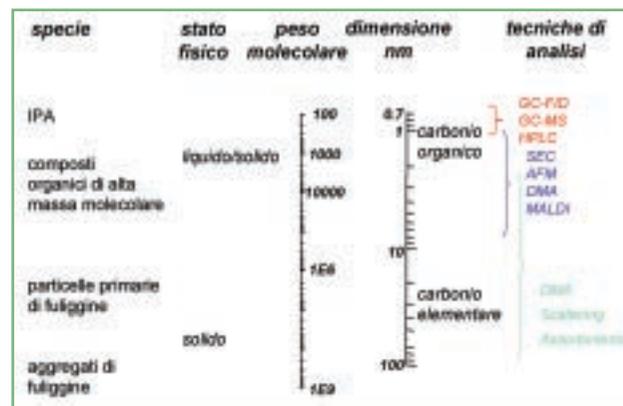


Figura 3 - Peso molecolare e dimensioni delle specie incluse nel particolato organico totale prodotto in combustione

Nelle condizioni di combustione ricca, i prodotti della parziale pirolisi del combustibile subiscono reazioni di deidrogenazione e ricombinazione nella zona a valle del fronte di fiamma e portano alla formazione di idrocarburi e di strutture carboniose con un elevato numero di atomi di carbonio. Tra gli idrocarburi più abbondanti, oltre all'acetilene e al metano, che possono raggiungere frazioni molari anche del 10% nella zona di post-ossidazione delle fiamme, il benzene, pur presente in quantità inferiori di almeno due ordini di grandezza, è importante per un duplice motivo: tale composto non solo ha di per sé effetti nocivi sulla salute, ma rappresenta anche il primo stadio del meccanismo di reazione coinvolto nel processo di formazione di IPA e di strutture aromatiche di alta massa molecolare, precursori del particolato e/o costituenti della frazione iperfine del particolato stesso. In Figura 3 sono riportati e classificati i composti formati nella combustione ricca, il loro stato fisico, la dimensione e il peso molecolare.

La formazione di particelle iperfini in combustione avviene attraverso peculiari meccanismi di crescita molecolare degli idrocarburi policiclici aromatici che passano da strutture bidimensionali a strutture tridimensionali sia attraverso formazione di legami chimici che attraverso interazioni fisiche come le forze di van der Waals [13, 14]. La formazione di particelle nanometriche precede la formazione delle prime particelle di fuliggine e la loro successiva coagulazione a dare particelle di fuliggine *giovani* con dimensione tipica di 10-20 nm.

Successivamente le particelle primarie di fuliggine subiscono un processo di grafitizzazione e di crescita superficiale (essenzialmente mediante addizione dalla fase gassosa di acetilene e di IPA) che porta alla for-

mazione 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 molare H/C di circa 0,01 [15]. Ad elevati tempi di residenza nella zona di post-ossidazione della fiamma la struttura delle particelle di fuliggine cambia. Le sferule di diametro medio di 20-30 nm coagulano e formano strutture tipicamente a catena con dimensioni tipiche di 100-200 nm. In Figura 4 sono mostrate delle immagini al microscopio elettronico delle strutture delle particelle elementari di fuliggine e della morfologia di un aggregato di particelle primarie.

### Tecniche di analisi e caratterizzazione degli idrocarburi policiclici aromatici e del particolato carbonioso

Numerosi composti chimici sono formati durante la combustione ricca degli idrocarburi ed in dipendenza del loro peso molecolare si utilizzano opportune tecniche di analisi e caratterizzazione così come schematicamente riportato in Figura 3.

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono separati dal particolato totale mediante estrazione della fase organica ed analisi di questa attraverso gascromatografia/spettrometria di massa. Gli IPA presenti nei gas di combustione sono costituiti essenzialmente da composti a 2-3 anelli condensati come il naftalene e l'acenaftilene, mentre la concentrazione di composti con peso molecolare maggiore diminuisce di ordini di grandezza all'aumentare del peso molecolare [11, 16].

Gli idrocarburi policiclici aromatici da 2 a 10 anelli (masse molecolari tra 128 e 400 unità di massa atomica) sono analizzati mediante tecniche di gascromatografia accoppiata con rivelatori a ionizzazione di

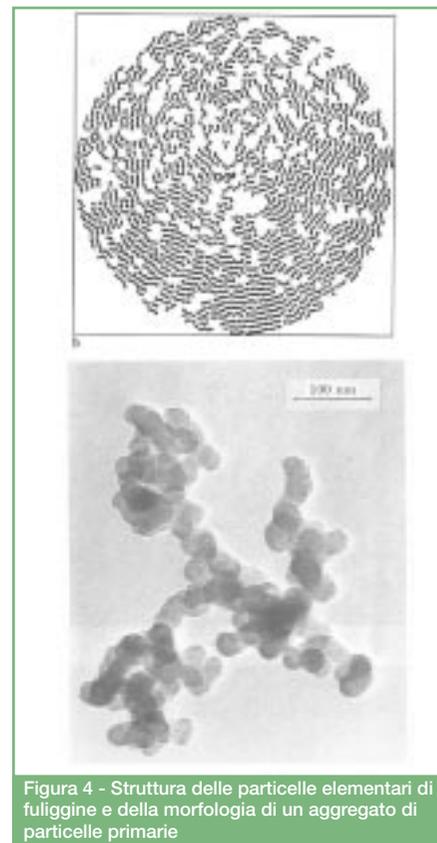


Figura 4 - Struttura delle particelle elementari di fuliggine e della morfologia di un aggregato di particelle primarie

fiamma (GC-FID), gascromatografia/spettrometria di massa (GC-MS), cromatografia liquida ad alta pressione accoppiata a spettrometria di massa (HPLC-MS) o accoppiata a rivelatori di assorbimento o fluorescenza nel campo Uv-visibile. La presenza di strutture di massa molecolare maggiore di 400 uma non è rilevabile con le tecniche analitiche convenzionali di cromatografia [12].

Nel passaggio dagli IPA cromatografabili alla prima particella di fuliggine (circa 20 nm di diametro corrispondenti ad un peso molecolare equivalente di circa 10.000.000 uma) non sono state identificate singole specie aventi le caratteristiche di rapporto molare H/C e di peso molecolare che giustificano la crescita molecolare per successiva addizione e condensazione di anelli e la conseguente nucleazione della

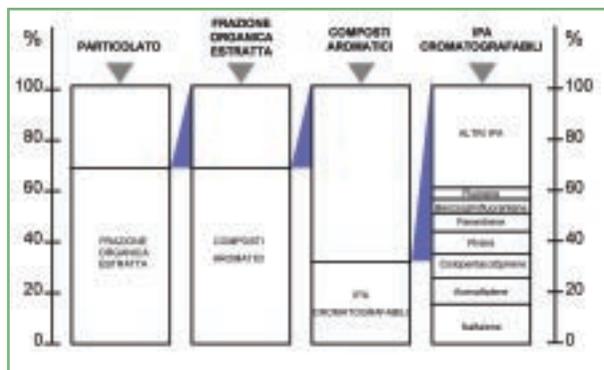


Figura 5 - Composizione del particolato formato in una fiamma ricca di combustibile

fuliggine. La mancanza di identificazione di specie nel campo intermedio di masse molecolari è dovuta a un limite di risoluzione temporale delle tecniche diagnostiche rispetto alla cinetica del processo di nucleazione, oltre che naturalmente ai limiti di rivelazione di alte masse delle tecniche cromatografiche convenzionali.

Nonostante le limitazioni analitiche sul campo di masse rivelabili, la presenza di strutture aventi massa molecolare intermedia tra gli IPA e le prime particelle di fuliggine è stata postulata sulla base della misura diretta in fiamma della luce diffusa e assorbita dall'aerosol nel campo spettrale che va dall'ultravioletto al visibile [9, 10] e sulla base della spettroscopia di assorbimento e fluorescenza effettuata sui campioni prelevati in fiamma [12]. Tecniche analitiche più sofisticate come la cromatografia ad esclusione molecolare, la termogravimetria e la spettrometria di massa su matrice solida (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - MALDI) [17, 18] hanno ulteriormente evidenziato l'esistenza di una matri-

ce complessa di sistemi aromatici a più alta massa molecolare dove, tuttavia, proprio la complessità della matrice ha finora limitato la possibilità di qualificare all'interno di questa, singole specie cui attribuire una struttura molecolare definita. Specie aromatiche, contenenti alte concentrazioni di idrogeno, di volta in volta definite aromeri, tar, ecc. sono state ipotizzate. In Figura 5 è riportata la composizione del particolato formato in una fiamma ricca di combustibile, proprio allo scopo di mostrarne l'attuale limitata capacità di caratterizzazione. Circa il 20% della frazione organica del particolato è infatti riconducibile ad IPA identificabili.

Recentemente, l'utilizzo di tecniche di microscopia a forza atomica (AFM) sul materiale campionato in fiamma mediante deposizione su dischi di mica e tecniche di analisi della mobilità differenziale (DMA) dell'aerosol raccolto in acqua ha permesso di ottenere la funzione di distribuzione dell'aerosol formato in fiamma in differenti condizioni operative e tempi di residenza nel reattore [19, 20]. Sono state identificate due mode nella funzione di distribuzione delle particelle. Una prima moda, con diametro medio di circa 2-3 nm, è presente in fiamme ricche sia fuliginose che non fuliginose. Una seconda moda, con dimensione tipica delle particelle primarie di fuliggine di 20-30 nm, è invece presente solo nelle fiamme che formano fuliggine. L'ammontare relativo delle due classi di particelle dipende dalle condizioni operative e dalla zona della fiamma. In ogni caso il numero di particelle con diametri di 2-3 nm è sempre di alcuni ordini

di grandezza più alto di quello delle particelle primarie di fuliggine [14].

L'accoppiamento di tecniche di caratterizzazione chimiche e ottiche applicato allo studio delle strutture di alta massa molecolare formate in combustione ha suggerito che esse potrebbero essere costituite da isole aromatiche con 2-, 3-anelli condensati connesse da legami alifatici [9]. Una struttura siffatta produce un assorbimento della radiazione luminosa focalizzata nell'ultravioletto come, peraltro, misurato in fiamme ricche non fuliginose.

L'importanza dell'identificazione e qualificazione di queste strutture, sia in termini di massa che di dimensioni, è legata sia agli effetti tossicologici sia al ruolo che questo tipo di prodotti hanno nel meccanismo di formazione delle particelle carboniose di fuliggine. Tali specie sono in un campo di masse molecolari che, nell'ipotesi di sfericità e di una densità intermedia tra quella degli IPA (circa 1 g/cm<sup>3</sup>) e quella della fuliggine (1,8 g/cm<sup>3</sup>), corrispondono ad una dimensione dell'ordine dei nanometri, overosia proprio nel campo delle particelle iperfini (<10 nm). Recenti misure di cromatografia ad esclusione molecolare (size exclusion chromatography, SEC) mediante eluizione con N-metil pirrolidinone (NMP) hanno evidenziato nelle specie condensate la presenza di strutture aromatiche in un campo di massa atomica (da 400 a 2.000 uma) contiguo a quello degli IPA cromatografabili (fino a 300-400 uma) e corrispondente ad un campo dimensionale centrato intorno a 2 nm di diametro [21].

## Fine and Ultrafine Particulate Characteristics in Combustion Process

ABSTRACT 

Combustion technologies for heat and energy production are in continuous development with the aim of increasing combustion yields reducing, at the same time, the environmental impact related to the pollutant emissions. Particular attention is devoted to the reduction of particulate emissions since epidemiological and environmental research have shown its dangerous effects on human health and air quality. Recent studies on the chemical and physical characterization of the carbonaceous particulate have shown that these effects are strictly related to the chemical composition and sizes of the fine and ultrafine carbonaceous particulate. The most advanced diagnostic techniques for the determination of the size distribution function and the chemical characteristics of combustion formed particles are reviewed in this paper.

## Conclusioni

La caratterizzazione chimico-fisica dettagliata delle particelle e della frazione organica che costituiscono il particolato carbonioso prodotto da sorgenti antropiche (impianti industriali e di produzione di energia, riscaldamento e motori) è indispensabile per la valutazione dell'impatto ambientale in termini di effetti sulla salute e sul clima. Tecniche avanzate di diagnostica chimica e ottica per determinare la struttura molecolare e le dimensioni del particolato sono in corso di sviluppo nello studio dei meccanismi di formazione e trasformazione e degli effetti tossicologici del particolato.

Tecniche avanzate di spettroscopia di assorbimento e di fluorescenza nel campo Uv-visibile, di spettrometria di massa, e di cromatografia ad esclusione molecolare sono allo studio per la rilevazione di composti organici ad alta massa molecolare nel campo 500-2.000 uma che non sono ancora inclusi in normativa, ma sui quali si sta focalizzando l'attenzione di coloro che si occupano di combustione e di problemi di impatto ambientale. Questo particolato iperfine, di dimensioni nanometriche, da un lato costituisce il precursore del particolato



di dimensioni più grandi ma dall'altro è già di per sé importante per una valutazione completa dell'impatto ambientale.

Tecniche ottiche di assorbimento spettrale e di diffusione della luce, accoppiate a tecniche di campionamento ed analisi mediante DMA e AFM hanno già fornito risultati sulla presenza di particolato di dimensioni nanometriche negli scarichi di sistemi di combustione.

Attualmente per la caratterizzazione della composizione del particolato in tempo reale e direttamente sullo scarico dei sistemi di

combustione e/o nell'atmosfera è in corso di progetto e di realizzazione, nell'ambito delle attività del Centro Regionale di Competenza-Analisi e Monitoraggio del Rischio Ambientale (Regione Campania), un sistema di rilevazione del particolato ultrafine basato su tecniche innovative di DMA ed un sistema di spettrometria di massa in linea mediante campionamento dei gas di combustione e/o degli aerosol atmosferici con un fascio molecolare ed analisi con un sistema TOF-MS (time of flight-mass spectrometry).

## Bibliografia

- [1] S. Caserini *et al.*, *Chemosphere*, 2004, **54**(9), 1279.
- [2] A. D'Alessio *et al.*, *Chimica e Industria*, 2005, **87**(1), 34.
- [3] J. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley, New York, 1986.
- [4] A. Peters *et al.*, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 1997, **155**, 1376.
- [5] G. Oberdorster *et al.*, *Inhalation Toxicology*, 2004, **16**(6-7), 437.
- [6] D.W. Dockery *et al.*, *New England Journal of Medicine*, 1993, **329**, 1753.
- [7] M.Z. Jacobson, *Nature*, 2001, **409**, 695.
- [8] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1998.
- [9] A. D'Alessio *et al.*, *Proc. Combust. Inst.*, 1992, **24**, 973.
- [10] A. D'Alessio *et al.*, *J. Aerosol Sci.*, 1998, **29**(4), 397.
- [11] A. Ciajolo *et al.*, *Proc. Combust. Inst.*, 1996, **26**(2), 2327.
- [12] A. Ciajolo *et al.*, *Proc. Combust. Inst.*, 1998, **27**, 1481.
- [13] A. D'Anna *et al.*, *Combust. Flame*, 2001, **127**(1/2), 1995.
- [14] A. D'Alessio *et al.*, *Proc. Combust. Inst.*, 2004, **30**(2), 2595.
- [15] H.G. Wagner, *Soot Formation - An Overview*, in *Particulate Carbon Formation During Combustion*, D.C. Siegla, G.W. Smith (Eds.), Plenum Press, 1-29, 1981.
- [16] K.H. Homann, *Proc. Combust. Inst.*, 1984, **20**, 857.
- [17] B. Apicella *et al.*, *Chemosphere*, 2003, **51**, 1063.
- [18] B. Apicella *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004, **18**, 331.
- [19] A.C. Barone *et al.*, *Combust. Flame*, 2003, **132**(1/2), 181.
- [20] L.A. Sgro *et al.*, *Chemosphere*, 2003, **51**(10), 1079.
- [21] B. Apicella *et al.*, *Energy & Fuel*, 2003, **17**, 565.