

**ANALISI DI PARTICOLATO DA TERMOVALORIZZATORI**

***Dr.ssa Anna Bott***

**Tutor: Dr. Mario Cirillo**

***Cotutor: Ing. Domenico Imbroglia***



**Abstract.** La scelta di una strategia per la gestione dei rifiuti che risulti il meno possibile dannosa per l'ambiente e per la salute umana rappresenta una questione attuale e piuttosto urgente. La quantità di rifiuti prodotta a livello mondiale, infatti, è dell'ordine delle decine di milioni di tonnellate all'anno e sembra essere in continuo aumento. Stabilito che la discarica rappresenta la possibilità peggiore per affrontare il problema e che dovrebbe pertanto essere destinata solamente ai materiali che non possono essere sottoposti ad altri trattamenti, accanto allo sforzo per prevenire a monte la produzione di rifiuti e alla promozione di attività di riciclaggio, recupero e riuso, la termovalorizzazione si propone come possibile modalità di smaltimento dei rifiuti con recupero di energia. Come tutti i processi di combustione, il trattamento termico dei rifiuti comporta però l'emissione di sostanze inquinanti nell'ambiente; gli studi relativi all'argomento presentano i termovalorizzatori come sorgenti di gas acidi, diossine, composti organici, metalli pesanti e particolato. Quest'ultimo inquinante è di fondamentale importanza poiché, soprattutto nella sua frazione fine, si rende portatore delle altre sostanze tossiche, i metalli in particolare. Lo scopo di questo lavoro è quello di determinare, mediante ricerca bibliografica, la distribuzione dimensionale e la composizione chimica tipiche delle emissioni degli impianti per la termovalorizzazione dei rifiuti e di individuare dei marker specifici, utili per poter discriminare il contributo di tale processo al carico totale di particolato in atmosfera. Nonostante la peculiarità del problema, sembrano essere pochi i lavori che caratterizzano globalmente le emissioni dei termovalorizzatori e che forniscono dettagli su concentrazione in massa e distribuzione dimensionale del particolato, sulla composizione chimica della frazione inorganica e di quella organica delle particelle e sulla ripartizione di questi composti tra fase gas e fase solida. Gli studi esistenti sostengono l'ipotesi che le particelle emesse appartengano prevalentemente alla frazione fine e siano arricchite nei metalli pesanti. Gli elementi rivelati nelle analisi dei campioni di particolato prelevati ai camini degli impianti sono tipicamente Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Sb, As e Sn. La disponibilità di dati completi, affidabili e attuali sulle emissioni da termoutilizzatori, capaci di fornire una caratterizzazione dei diversi inquinanti, permetterebbe di capire se la termovalorizzazione è una modalità sostenibile di gestione dei rifiuti e di verificare se esistono uno o più composti specifici del processo, da impiegare come marker per stimare il carico dei termoutilizzatori sull'inquinamento atmosferico. Il riconoscimento, da un punto di vista sia quantitativo che qualitativo, dei contributi relativi delle diverse sorgenti aiuterebbe le autorità competenti a delineare delle politiche mirate e maggiormente efficaci nel controllo della qualità dell'aria. Nonostante la questione rimanga aperta e richieda ulteriori indagini,

gli elementi più frequentemente proposti come marker per la termovalorizzazione sono Pb, Cd e Zn.

**Abstract: Incinerator Particulate Analysis.** The choice of the most environmental respectful waste management strategy represents a very current and urgent topic. The worldwide population produces million tens of tons of waste per year and this quantity appears to grow every year. Waste landfilling seems to be the worst way to solve the problem, so it should be regarded as the last choice and recommended only for waste that cannot be dealt with otherwise. Beside the prevention of waste production and the promotion of activities like recycling, reuse and recovery, thermovalorization offers a possibly valid way to waste management with energy recovery. Like every combustion process, waste incineration causes pollutant emissions in the environment; incinerators are a possible source of acid gases, dioxins, organic compounds, heavy metals and particulate matter. PM emissions are of great concern because these particles carry toxic compounds, heavy metals in particular, and because of their small dimension they can penetrate deeply into the respiratory tract. The aim of this work is to discover the typical size distribution and chemical composition of incinerators stack emissions and to recognize the incineration markers for quantify the process contribution at the PM loading in the atmosphere. In spite of the concern of this topic, very few works have been done to fully characterize MSWI emissions and almost noone is able to give detailed information about the PM mass distribution, the chemical composition of the organic and the inorganic fractions, the partition between gas phase and solid phase. The existent studies support the idea that particles are concentrated mainly in the fine fraction and many heavy metals are enriched on these particles. The elements detected in the particulate matter sampled at the MSWI stack are many, but those for which incineration could be the major source in the atmosphere are Pb, Cd, Zn, Sb, As, Cu, Cr e Sn. The knowledge of the various pollutant characteristics could allow the scientists to understand if thermovalorization is a sustainable way for waste management and to verify the existence of markers able to quantify the thermovalorization loading on atmospheric PM. Source apportionment could help the administrators to discover efficient control strategy for air quality. Although there is need of further research on the argument, the elements more frequently proposed as waste incineration markers are Pb, Cd and Zn.



# INDICE

<b>1. Introduzione .....</b>	<b>3</b>
1.1 La metodologia .....	7
<b>2. Il particolato atmosferico.....</b>	<b>9</b>
2.1 La classificazione del PM.....	9
2.2 I processi di formazione del PM .....	12
2.3 I processi di rimozione del PM .....	15
2.4 La composizione chimica del PM .....	17
2.5 Le sorgenti del PM.....	19
<b>3. L'impianto di termovalorizzazione dei rifiuti.....</b>	<b>23</b>
3.1 I forni.....	24
3.1.1 Combustione diretta.....	24
3.1.1.1 I forni a griglia.....	25
3.1.1.2 I forni a tamburo rotante .....	26
3.1.1.3 I forni a letto fluido.....	27
3.1.1.4 I forni ad aria controllata.....	28
3.1.2 Produzione di combustibile intermedio: pirolisi e gassificazione.....	29
3.1.2.1 La torcia al plasma.....	30
3.2 Il controllo delle emissioni .....	30
3.2.1 I sistemi a secco.....	31
3.2.2 I sistemi a umido .....	32
3.2.3 I sistemi ibridi .....	34
3.2.4 La riduzione degli NO <sub>x</sub> .....	34
3.2.5 I depolveratori .....	35
3.2.5.1 Gli elettrofiltri.....	35
3.2.5.2 I filtri a maniche .....	36
3.2.5.3 I cicloni .....	37
3.2.5.4 I sistemi a confronto .....	39
<b>4. Il particolato emesso dagli impianti di termovalorizzazione .....</b>	<b>41</b>
4.1 Le emissioni al camino.....	42
4.2 La normativa .....	45
4.3 Il particolato da termovalorizzatori .....	52
<b>5. I sistemi di monitoraggio per il particolato.....</b>	<b>63</b>

5.1	Lo schema dello strumento di raccolta del PM .....	64
5.2	Misure dirette .....	65
5.2.1	Il campionatore ad alto volume .....	65
5.2.2	Il campionatore dicotomo.....	67
5.2.3	Il campionatore <i>partisol</i> .....	68
5.2.4	Il ciclone .....	68
5.2.5	I filtri .....	68
5.3	Misure indirette: strumento ad attenuazione di raggi beta e microbilancia TEOM ..	70
5.4	Gli altri strumenti.....	72
5.4.1	I cristalli piezoelettrici.....	72
5.4.2	Il nefelometro.....	72
5.4.3	Gli analizzatori di singola particella .....	73
5.4.4	Il contatore di nuclei di condensazione .....	74
5.5	La raccolta e l'analisi .....	75
5.5.1	L'analisi fisica dei campioni.....	76
5.5.2	L'analisi chimica dei campioni.....	76
<b>6.</b>	<b>L'individuazione del marker per la termovalorizzazione dei rifiuti.....</b>	<b>79</b>
6.1	Gli studi in letteratura .....	80
	<b>Conclusioni .....</b>	<b>87</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>91</b>

# 1. INTRODUZIONE

La gestione dei rifiuti urbani rappresenta un serio problema di carattere ambientale, soprattutto perché la quantità di rifiuti prodotti da parte di ogni singolo cittadino sembra essere in continuo aumento<sup>1</sup>. Negli ultimi 15 anni, infatti, la produzione dei rifiuti ha continuato a crescere, parallelamente all'aumento della ricchezza, del reddito disponibile e degli standard di vita dei consumatori, facendo segnare un incremento del 10% tra il 1990 e il 1995 e stimarne uno del 45% per il 2020 rispetto al 1995. Basti pensare che la produzione di rifiuti urbani nel 2004 in Italia si attesta a circa 31,1 milioni di tonnellate, con un incremento percentuale superiore al 3,7% rispetto al 2003, decisamente maggiore al tasso medio di crescita del precedente periodo (1,2% tra il 2000 e il 2003)<sup>2</sup>.

Nonostante i rifiuti siano fonti disponibili e, in una certa misura, rinnovabili da cui recuperare energia e materiali, la maggior parte di essi continua a essere conferita in discarica, rinunciando così allo sfruttamento delle potenzialità delle procedure di recupero e riciclaggio e alla riduzione degli impatti ambientali, economici ed energetici che si otterrebbe ricorrendo a queste tecniche di trattamento.

La prevenzione, e cioè la riduzione a monte, nella produzione dei rifiuti è l'azione fondamentale che dovrebbe costituire il primo *step* delle politiche di gestione dei rifiuti, ma non è quello che in realtà succede, poiché prevenzione e raccolta differenziata sono gli aspetti che trovano maggiore difficoltà di applicazione, in favore del più "semplice" smaltimento in discarica<sup>3</sup>. Rimettendo sul mercato un bene già usato, riciclaggio, recupero e riuso<sup>4</sup> permettono di diminuire il flusso dei rifiuti destinati a smaltimento finale. Questo sarebbe un risultato positivo, in quanto le emissioni dalle discariche possono provocare impatti ambientali negativi per tempi che sono stati stimati dell'ordine delle centinaia di anni: i residui dei rifiuti producono biogas attraverso i naturali processi di decomposizione anaerobica e numerosi liquami (percolato) contaminanti per il terreno e le falde acquifere. Le emissioni in atmosfera provenienti dal deposito dei rifiuti in discarica risultano

---

<sup>1</sup> [www.ecoage.com/ambiente/rifiuti/gestione-rifiuti-europa.asp](http://www.ecoage.com/ambiente/rifiuti/gestione-rifiuti-europa.asp) (27/06/06)

<sup>2</sup> APAT-ONR, 2005

<sup>3</sup> <http://www.legambientearcipelagotoscano.it/localmente/campagne/discarica.htm> (27/06/06)

<sup>4</sup> Il riciclaggio prevede il trattamento del rifiuto mediante un processo di lavorazione da cui si ottiene un prodotto simile; il recupero comporta la valorizzazione economica del rifiuto e comprende le operazioni che utilizzano rifiuti per generare materie prime secondarie, combustibili o prodotti, attraverso trattamenti meccanici, termici, chimici o biologici; il riuso permette di utilizzare nuovamente cose già usate, destinandole a funzioni anche diverse dalle primarie (D.Lgs. 152/06; [http://sportellocoequo.comune.firenze.it/pages/rifiuti.htm#la\\_legge\\_in\\_materia](http://sportellocoequo.comune.firenze.it/pages/rifiuti.htm#la_legge_in_materia) - 28/06/06).

particolarmente nocive in quanto contengono elevate quantità di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, due gas serra molto attivi e riconosciuti tra i responsabili dei cambiamenti climatici<sup>5</sup>. Le discariche moderne devono prevedere la presenza di sistemi di captazione per tali gas (in particolare il metano, che può essere utilizzato anziché disperso in atmosfera) ed essere costruite secondo una struttura a barriera, in modo da isolare i rifiuti dal terreno; questi accorgimenti non sono tuttavia sufficienti ad azzerare l'impatto ambientale delle discariche e quindi queste dovrebbero rappresentare soltanto la "scelta ultima" del percorso di gestione dei rifiuti e interessare unicamente una frazione ridotta di materiale, non recuperabile in altri modi.

Anche il trattamento termico permette una notevole riduzione dei materiali da conferire in discarica e potrebbe perciò rappresentare una soluzione efficace per lo smaltimento dei rifiuti; la scelta del termovalorizzatore al posto della discarica sembra inoltre causare un impatto globale minore su salute e ambiente, grazie anche a un risparmio in termini di emissioni di gas serra<sup>6</sup>. E se da un lato aiuta a risolvere il problema dello smaltimento di alcune tipologie di rifiuti, dall'altro la termovalorizzazione sostituisce la produzione di energia da altri impianti, di nuovo riducendo nel complesso l'impatto economico e ambientale: l'utilizzo di una fonte non convenzionale come i rifiuti si traduce infatti in un risparmio del ricorso ai combustibili fossili e nella conseguente mancata emissione di inquinanti atmosferici derivante dalle centrali convenzionali<sup>7</sup>. Le soluzioni tecnologiche a servizio degli impianti di termovalorizzazione sono molto migliorate nel corso degli ultimi anni, sia negli alti rendimenti della produzione di energia, sia in termini di tecniche per l'abbattimento degli inquinanti negli effluenti prima della loro immissione nell'ambiente.

	<b>Polveri</b>	<b>CO</b>	<b>TOC</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>
Emissioni inceneritore (t/anno)	4,7	47,3	9,5	47,3	66,2
Emissioni centrale (t/anno)	434,5	11,7	1,8	486,1	192,2

Tab. 1.1: Bilancio di inquinanti di un inceneritore da 500 t/d con recupero energetico finalizzato alla produzione di energia elettrica<sup>8</sup>.

Le quantità complessive di rifiuti avviati a termotrattamento in Italia rimangono comunque estremamente basse (circa 8%) e questo pone l'Italia nel gruppo dei Paesi

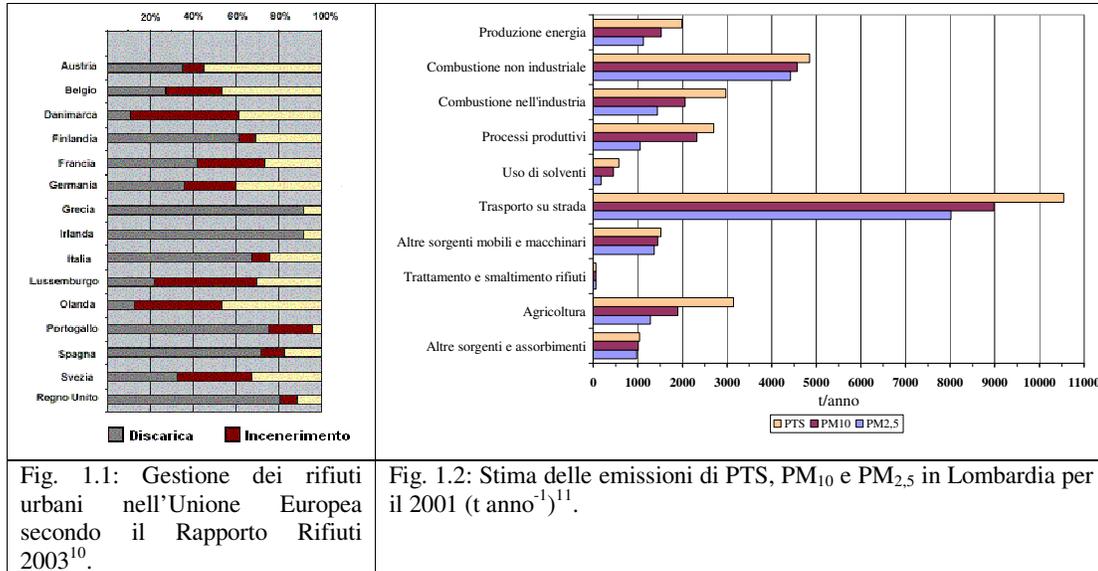
<sup>5</sup> [http://62.94.185.38/ordinemo/formazione/bonifica\\_discariche.pdf](http://62.94.185.38/ordinemo/formazione/bonifica_discariche.pdf) (30/06/06)

<sup>6</sup> <http://www.arpa.emr.it/rimini/download/Convegno%20inceneritore%20maggio%202005/MORSELLI.pdf> (30/06/06); Corti *et al.*, 2004; Sera, 2004

<sup>7</sup> <http://www.provincia.fe.it/agenda21/speciali/opr/260106/Liuzzo.pdf> (28/06/06); Maraniello, 2003; Sera, 2004; Editoriale RS vol. 18, 2004; Giugliano *et al.*, 2005

<sup>8</sup> <http://www.ingegneria.unige.it/resource/atmosfera.html> (26/06/06)

europei che ricorrono meno a questa forma di smaltimento dei rifiuti; la media europea per la termovalorizzazione è pari infatti a circa il 19%, con percentuali elevate anche superiori al 30% per alcuni Paesi del Nord Europa<sup>9</sup>.



L'impatto derivante dal trattamento termico dei rifiuti non è tuttavia completamente nullo: gli impianti di termovalorizzazione hanno infatti delle ripercussioni sull'ambiente, in quanto generano delle scorie, sia allo stato solido, sia liquido, sia gassoso. La classe che preoccupa maggiormente è quella delle emissioni atmosferiche: gli inquinanti emessi dai termovalorizzatori variano in base al materiale incenerito e alle specifiche tecniche dell'impianto, ma le sostanze di maggiore interesse sono il particolato, i metalli pesanti, le diossine e i gas acidi.

Anche se le stime non identificano le operazioni di trattamento e smaltimento dei rifiuti come il contributo prevalente, in termini di massa, all'interno del panorama delle sorgenti di particolato, le emissioni derivanti dagli impianti di trattamento termico dei rifiuti possono contenere composti organici e inorganici potenzialmente tossici per la popolazione esposta.

Sebbene sia verosimile credere che le emissioni degli impianti che lavorano in condizioni adeguate, in termini di parametri di combustione e di tecnologia per la pulizia dei fumi, siano largamente inferiori ai limiti stabiliti dalla normativa attualmente in vigore, risulterebbe opportuno organizzare delle campagne di misura specifiche in grado di

<sup>9</sup> [http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Rifiuti/Gestione/L'incenerimento\\_dei\\_rifiuti\\_urbani](http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Rifiuti/Gestione/L'incenerimento_dei_rifiuti_urbani) (23/06/06)

<sup>10</sup> [www.ecoage.com/ambiente/rifiuti/gestione-rifiuti-europa.asp](http://www.ecoage.com/ambiente/rifiuti/gestione-rifiuti-europa.asp) (27/06/06)

<sup>11</sup> Caserini *et al.*, 2005

caratterizzare globalmente le emissioni dei diversi impianti, non solo da un punto di vista quantitativo, e quindi in termini di massa totale di particolato emesso, ma anche in modo qualitativo, con una distinzione tra le varie frazioni granulometriche e in base alla composizione chimica. Dallo studio condotto sembrerebbero infatti carenti i lavori che forniscono informazioni dettagliate su concentrazione in massa e distribuzione dimensionale del particolato, con dati sulla composizione chimica della frazione inorganica e di quella organica e sulla ripartizione di questi composti tra fase gas e fase solida. Non è ancora noto inoltre come e quanto eventuali condizioni di lavoro inefficienti influiscano sulle emissioni finali degli impianti.

Molti studi<sup>12</sup> condotti per verificare l'impatto tossicologico dell'esposizione al particolato sulla popolazione hanno dimostrato che il fattore a cui sono correlati i rischi per la salute umana non è tanto la massa totale delle particelle, quanto piuttosto la concentrazione della frazione fine (PM<sub>2,5</sub>) e ultrafine (PM<sub>0,1</sub>) della distribuzione e la composizione chimica di queste nanoparticelle, solitamente arricchite in metalli pesanti e sostanze tossiche. Le campagne di misura per studiare l'impatto dei termovalorizzatori sulla qualità dell'aria sembrano quindi in un certo senso inadeguate, o quanto meno povere delle informazioni necessarie per stimare la reale pericolosità delle emissioni di tali impianti; questo è anche conseguenza del fatto che la normativa attinente l'argomento stabilisce che il parametro che deve essere tenuto sotto controllo nelle emissioni degli impianti di termovalorizzazione sono le polveri totali, senza alcuna distinzione di carattere dimensionale.

La conduzione di campagne di misura sistematiche che mettano a confronto i livelli di emissione e le caratteristiche fisico-chimiche delle particelle rilasciate da un certo numero di termovalorizzatori, che adottano tecnologie diverse per i forni di combustione e per i dispositivi adibiti al controllo degli inquinanti, fornirebbe un quadro più chiaro e corretto della situazione, indicherebbe quale sia la scelta tecnologica migliore dal punto di vista ambientale e permetterebbe agli organi competenti di mettere in pratica le opportune iniziative, compresa una possibile rivisitazione della normativa, volta a focalizzare l'attenzione sugli aspetti pericolosi delle emissioni.

Fermo restando che la termovalorizzazione rappresenti solamente un tassello all'interno della complessa struttura della gestione integrata dei rifiuti e non escludendo la possibilità che l'impatto ambientale dovuto agli impianti attuali sia accettabile in un bilancio costi-benefici, i dati sulla distribuzione granulometrica e la composizione chimica delle

---

<sup>12</sup> Ad esempio: Neas, 2000; Balduzzi, 2003; Englert, 2004; Scoggins *et al.*, 2004

emissioni sarebbero utili per capire se la termovalorizzazione dei rifiuti rappresenti una soluzione sicura per la salute umana nonché in linea con i principi dello sviluppo sostenibile e anche per poter fornire alla popolazione, tipicamente scettica di fronte alla realizzazione degli impianti, notizie esaustive e veritiere sulla natura dei termovalorizzatori.

Data quindi la potenziale utilità di questi dati, lo scopo del presente lavoro è stato quello di determinare la distribuzione dimensionale e la composizione chimica tipiche del particolato emesso dagli impianti per la termovalorizzazione dei rifiuti e di individuare dei marker specifici, utili per poter poi discriminare il contributo di tale processo al carico totale di particolato atmosferico da quello delle altre sorgenti.

## **1.1 La metodologia**

Il lavoro è stato articolato analizzando, per quanto possibile, il panorama delle pubblicazioni scientifiche relative alla termovalorizzazione dei rifiuti, ricercando in particolare studi attinenti la composizione del particolato emesso dagli impianti adibiti a questo tipo di trattamento. Non avendo la possibilità di svolgere indagini sperimentali in prima persona, la ricerca ha avuto un carattere prettamente bibliografico. Gli articoli e il materiale di interesse sono stati recuperati sia attraverso la consultazione diretta delle pubblicazioni che trattano l'argomento sia utilizzando i motori di ricerca in internet.

Dopo aver raccolto informazioni sulle caratteristiche generali del particolato (capitolo 2), a partire dalle definizioni dell'inquinante e delle sue classi dimensionali per poi scoprire i processi di formazione e di rimozione, la composizione chimica e le sorgenti che contribuiscono principalmente alla sua emissione in atmosfera, l'attenzione è stata spostata nel campo del trattamento termico dei rifiuti. Si è consultata la normativa che regola le caratteristiche tecniche che devono possedere gli impianti e che stabilisce i valori limite raggiungibili dalle emissioni (sezione 4.2) e si sono analizzate le diverse soluzioni impiantistiche per quanto riguarda i forni dove avviene la combustione dei rifiuti e i dispositivi per l'abbattimento degli inquinanti dai fumi (capitolo 3): il controllo delle emissioni, seppur condotto in buona parte nella sezione di trattamento dei fumi, inizia infatti con una combustione efficiente.

Sulla base delle informazioni raccolte si è poi indagato lo *state-of-the-knowledge* sulle emissioni di particolato dai termovalorizzatori di rifiuti (sezione 4.3) e sul riconoscimento di elementi o composti caratteristici del processo (capitolo 6), dalla presenza e

concentrazione dei quali potrebbe essere possibile determinare il contributo della termovalorizzazione al carico complessivo di inquinanti in atmosfera.

## 2. IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il termine particolato atmosferico (PM: *Particulate Matter*) si riferisce all'insieme delle particelle sospese in aria, sia solide che liquide, eccetto l'acqua pura, che hanno dimensioni microscopiche o sub-microscopiche, ma superiori alla grandezza molecolare (assunta pari a circa  $2 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup>.

Questo insieme di particelle è molto eterogeneo: le caratteristiche dimensionali, morfologiche e chimiche variano sensibilmente in funzione delle sorgenti e dei fenomeni di trasporto e di trasformazione; data la diversità delle specie presenti nell'aria, tra i costituenti atmosferici il PM risulta pertanto unico nella sua complessità: non è un singolo inquinante, definito in base alla sua composizione chimica, quanto piuttosto una miscela di classi di inquinanti che contengono molte specie chimiche diverse<sup>14</sup>.

### 2.1 La classificazione del PM

La classificazione del particolato atmosferico può essere fatta prendendo in considerazione vari parametri<sup>15</sup>. In base alla provenienza dei composti inquinanti, si può distinguere tra PM naturale o PM antropico, a seconda che la sorgente sia costituita da processi ambientali naturali oppure che le particelle siano generate da attività umane. Un'altra possibile distinzione è quella tra PM primario, le cui particelle si trovano e si diffondono nella stessa forma chimica in cui vengono emesse in atmosfera, e PM secondario, che ha origine in seguito a reazioni chimiche che interessano le particelle in atmosfera, dopo l'emissione. La classificazione che tuttavia viene maggiormente utilizzata risulta essere quella che prevede la suddivisione delle polveri in "frazioni" in funzione della dimensione delle particelle, misurata in  $\mu\text{m}$ , e la quantificazione della loro presenza in aria in termini di concentrazione, espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Oltre a variare da un punto di vista composizionale e nella loro origine, infatti, i costituenti del particolato atmosferico non hanno né una forma né una dimensione fisica ben determinata: i vari composti possono presentarsi con forme irregolari e diversificate di grandezza variabile.

La dimensione delle particelle è uno tra i parametri più importanti del PM: essa determina in buona parte gli effetti e il destino dei singoli componenti, dai meccanismi di

---

<sup>13</sup> <http://www.ine.gob.mx> (13/04/06); CEPA WGAQOG, PM Science Assessment, <http://www.hc-sc.gc.ca> (12/04/06)

<sup>14</sup> CEPA WGAQOG, PM Science Assessment, <http://www.hc-sc.gc.ca> (12/04/06)

<sup>15</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1

formazione e rimozione e dal tempo di permanenza in atmosfera, alla capacità di diffondere la luce e al pattern di deposizione all'interno dell'apparato respiratorio<sup>16</sup>. Le distribuzioni in funzione della dimensione delle particelle risultano quindi un importante parametro e un utile strumento per caratterizzare e analizzare il PM; quelle tipicamente considerate riportano l'andamento del numero di particelle e del volume del materiale sospeso. Nella maggioranza dei casi, la distribuzione in volume non aggiunge informazioni rispetto alla distribuzione in massa e pertanto esse vengono di norma considerate equivalenti. Talvolta viene utilizzata anche la distribuzione in termini di area superficiale delle particelle<sup>17</sup>.

Siccome il particolato atmosferico copre molti ordini di grandezza nella dimensione delle particelle, le distribuzioni vengono spesso espresse in termini del logaritmo del diametro delle particelle, sull'asse x, e della concentrazione differenziale misurata, sull'asse y: utilizzando questa rappresentazione, l'area sottesa dalla curva è proporzionale alla quantità considerata, sia essa il numero, la superficie o il volume, nel dato intervallo di dimensione delle particelle.

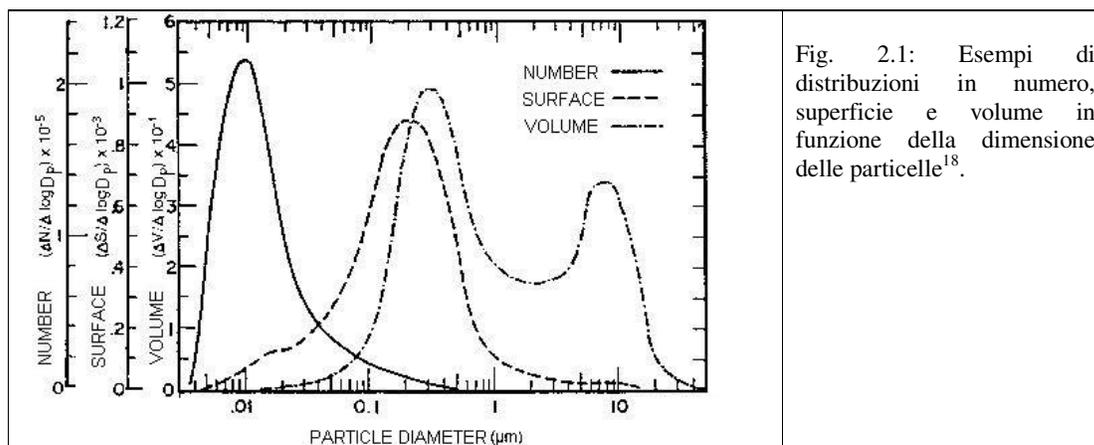


Fig. 2.1: Esempi di distribuzioni in numero, superficie e volume in funzione della dimensione delle particelle<sup>18</sup>.

Le particelle sospese, tuttavia, non presentano generalmente una forma sferica precisa e quindi parlare di diametro non risulta effettivamente corretto. A questo proposito, si è soliti caratterizzare le particelle per mezzo di un parametro più opportuno, una sorta di diametro equivalente di una particella sferica che presenterebbe lo stesso comportamento fisico: il suddetto parametro è il diametro aerodinamico (AED). Il diametro aerodinamico dipende dalla densità delle particelle ed è definito come il diametro di una particella sferica di

<sup>16</sup> CEPA WGAQOG, PM Science Assessment, <http://www.hc-sc.gc.ca> (12/04/06)

<sup>17</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

<sup>18</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

densità unitaria ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) che ha la stessa velocità terminale della particella considerata sotto l'azione della forza di gravità in aria calma, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa<sup>19</sup>. Si parla di diametro aerodinamico soprattutto per le particelle di dimensione maggiore ai  $0,5 \mu\text{m}$ , in quanto esso è la quantità che regola il loro comportamento fisico; le particelle di dimensioni inferiori vengono invece caratterizzate normalmente con il diametro reale, essendo esse troppo piccole affinché la densità influenzi il loro moto. L'importanza dell'AED rende il suo utilizzo estremamente diffuso, tanto che quando si parla di diametro in realtà ci si riferisce, se non altrimenti specificato, al diametro aerodinamico.

L'analisi delle distribuzioni rivela che la dimensione delle particelle sospese in atmosfera copre un intervallo di circa 5 ordini di grandezza: l'AED può variare da  $0,005 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ , sebbene la frazione di materiale sospeso abbia, generalmente, un diametro inferiore a  $40 \mu\text{m}$ . La maggior parte delle particelle ha diametro inferiore a  $0,1 \mu\text{m}$ , mentre al volume, e quindi alla massa, contribuiscono quasi esclusivamente le particelle di diametro superiore a  $0,1 \mu\text{m}$ ; la distribuzione dell'area superficiale è piccata attorno a  $0,1 \mu\text{m}$ .

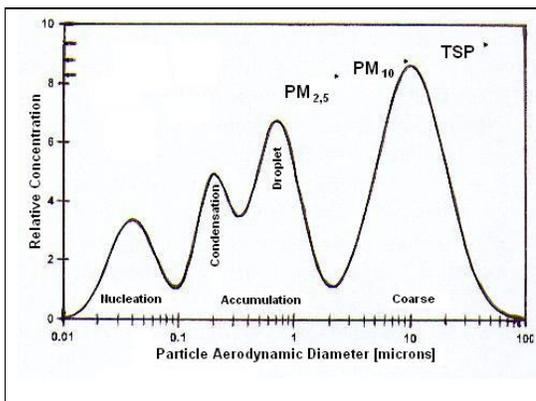


Fig. 2.2: Distribuzione idealizzata delle particelle nell'aria ambientale in funzione del diametro aerodinamico<sup>20</sup>.

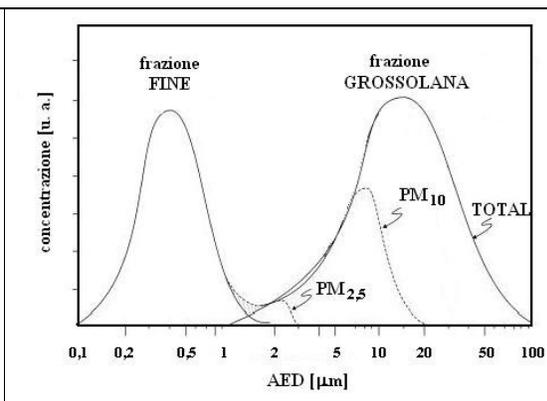


Fig. 2.3: Classificazione delle particelle in relazione a una tipica distribuzione di PM ambientale<sup>21</sup>.

Esistono quattro diverse convenzioni per classificare le particelle in base alle loro dimensioni<sup>22</sup>: il primo approccio è detto modale ed è basato sulle distribuzioni delle particelle osservate in funzione della loro grandezza e sui meccanismi di formazione; il secondo viene chiamato di punto di separazione (*cut point*) e si basa sull'efficienza dello specifico sistema di misura utilizzato; un altro metodo classifica le particelle in base alla

<sup>19</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

<sup>20</sup> Chow, 1995

<sup>21</sup> Adattato da: Tucker, 2000

<sup>22</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

loro capacità di penetrazione nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio; infine, è possibile suddividere le particelle secondo dimensioni regolatrici per gli standard di qualità dell'aria.

Negli ultimi anni l'interesse si è focalizzato sulla frazione delle polveri atmosferiche di diametro aerodinamico inferiore a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) e sul sottogruppo di particelle con AED inferiore a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ); bisogna tuttavia prestare attenzione al fatto che il termine  $\text{PM}_x$  può essere indistintamente utilizzato sia per indicare le particelle di dimensione minore o uguale a  $x$   $\mu\text{m}$ , sia, in base alla definizione riportata nella normativa italiana<sup>23</sup>, per indicare la frazione di particelle che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di  $x$   $\mu\text{m}$  con un'efficienza di campionamento pari al 50%. Nonostante ci sia una parziale sovrapposizione dimensionale tra  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ , queste due classi sono generalmente piuttosto distinte in termini di sorgenti di emissione, di processi di formazione, di composizione chimica e di comportamento in atmosfera.

Per quanto riguarda soprattutto gli studi sulle proprietà tossicologiche del particolato, può risultare opportuno distinguere anche un'altra frazione, le particelle ultrafini, che presentano diametri inferiori a circa 0,1  $\mu\text{m}$ .

La dimensione delle particelle sospese non è comunque l'unico parametro importante; le polveri sono caratterizzate anche da altre proprietà, come ad esempio la forma, la densità, la composizione chimica, la pressione di vapore, l'igroscopicità, la deliquescenza e l'indice di rifrazione.

## **2.2 I processi di formazione del PM**

Per studiare i processi di formazione delle particelle è conveniente seguire l'approccio modale, che classifica il particolato atmosferico in "modi", individuabili analizzando la distribuzione in termini di volume delle particelle totali sospese. Questa curva presenta generalmente un minimo tra 1 e 3  $\mu\text{m}$ : la porzione di particelle con AED superiore a questa regione di minimo viene indicata come frazione grossolana (*coarse*), mentre le particelle con diametro inferiore al minimo della distribuzione appartengono alla frazione fine. Alcune distribuzioni rivelano un'ulteriore suddivisione della frazione fine in modo di nucleazione, che comprende le particelle di dimensione inferiore a 0,08  $\mu\text{m}$ , indicate come nanoparticelle oppure, soprattutto in campo tossicologico, come particelle ultrafine, e in modo di accumulazione, le cui particelle hanno diametro compreso tra 0,1  $\mu\text{m}$  e 1-2  $\mu\text{m}$ . Il

---

<sup>23</sup> D.M. 60/02

modo di nucleazione viene rivelato solamente quando si hanno sorgenti di emissione in prossimità del luogo di misurazione o quando si è recentemente verificata la formazione di nuove particelle nell'atmosfera. Nell'intervallo corrispondente al modo di accumulazione possono talvolta essere distinti due sotto-modi: il picco centrato attorno a  $0,2 \mu\text{m}$  è stato interpretato come un modo di condensazione che contiene i prodotti delle reazioni che avvengono in fase gas, il picco attorno a  $0,7 \mu\text{m}$  viene invece chiamato modo delle gocce (*droplet*) ed è il risultato della crescita delle particelle appartenenti a modi di dimensioni inferiori in seguito a reazioni che avvengono all'interno delle gocce d'acqua<sup>24</sup>.

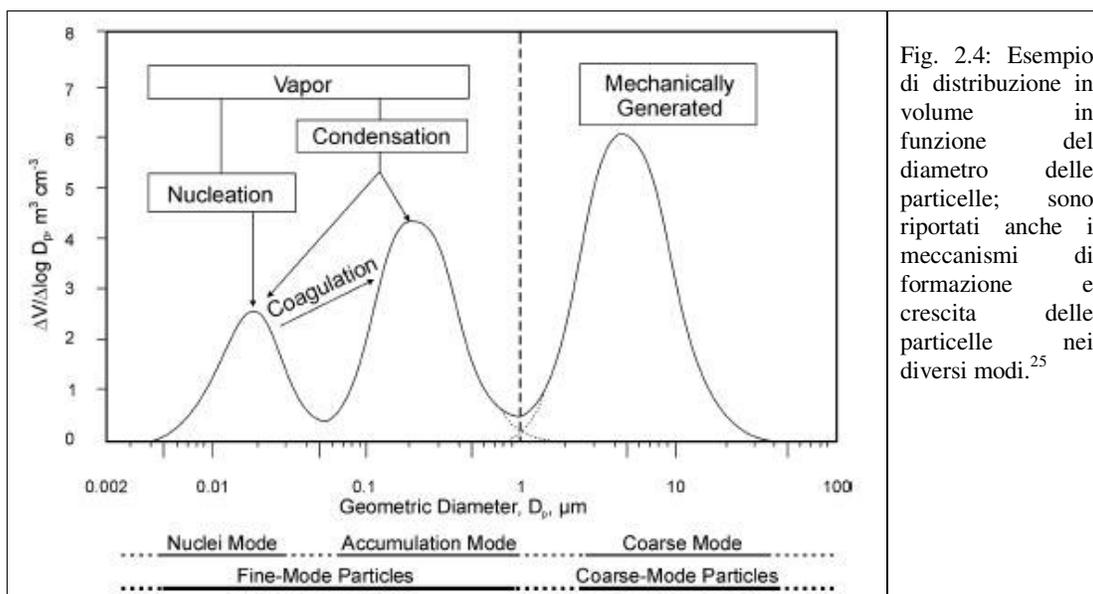


Fig. 2.4: Esempio di distribuzione in volume in funzione del diametro delle particelle; sono riportati anche i meccanismi di formazione e crescita delle particelle nei diversi modi.<sup>25</sup>

I meccanismi di formazione e crescita del particolato atmosferico del modo fine ( $AED < 1 \mu\text{m}$ ) sono essenzialmente tre: la nucleazione, la condensazione e la coagulazione. La formazione di nuove particelle nell'atmosfera dipende principalmente dalla pressione di vapore delle varie specie: affinché si verifichi il fenomeno della nucleazione è necessario che la pressione di vapore della specie in esame superi la pressione di vapore di saturazione (o di equilibrio) della stessa specie; in queste condizioni essa è considerata condensabile. È possibile avere nucleazione omogenea, per cui la specie condensa in una nuova particella attraverso una conversione gas-particella, oppure può accadere che essa condensi sulla superficie di una particella preesistente; in questo secondo caso si parla di nucleazione eterogenea. Questi due meccanismi di formazione vengono spesso semplicemente indicati rispettivamente con il nome di nucleazione e condensazione; in

<sup>24</sup> Chow, 1995.

<sup>25</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

entrambi i casi è comunque necessario trovarsi in condizioni di supersaturazione per la specie condensabile considerata, raggiungibili ad esempio in seguito a reazioni chimiche che aumentano la concentrazione del composto, in seguito a un abbassamento della temperatura che porta all'abbassamento della pressione di vapore di equilibrio o durante processi di formazione di aerosol multicomponente, in cui la tensione di vapore dei singoli componenti è abbassata dalla presenza delle altre specie. Il meccanismo prevalente dipende dalle varie situazioni, ma un parametro certamente determinante è la superficie disponibile presentata dalle particelle preesistenti.

Le particelle che si formano per nucleazione, sia omogenea che eterogenea, hanno tipicamente un diametro compreso tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ ; questo processo rappresenta quindi il principale meccanismo di formazione per le particelle del modo di nucleazione. Condensazione e nucleazione favoriscono un fenomeno che viene detto arricchimento delle particelle di diametro inferiore al micrometro: i metalli e i composti metallici che vengono volatilizzati durante i processi di combustione ad alta temperatura tendono a nucleare come piccole particelle oppure a condensare sulla superficie di particelle molto piccole. La conseguenza di questo fatto è che le particelle di dimensioni ridotte contengono molto più materiale potenzialmente tossico rispetto alle particelle di diametro maggiore prodotte da questi processi ad alta temperatura.

Le particelle che appartengono al modo di nucleazione sono quindi il risultato della nucleazione di specie passate dalla fase gas a una fase condensata con pressione di vapore di equilibrio molto bassa. Tra queste particelle possono avvenire processi di collisione, come conseguenza del loro moto browniano: questo moto è il risultato dei continui bombardamenti delle particelle dalle molecole del fluido circostante e provoca movimenti casuali delle particelle che, in assenza di forze esterne, collidono tra loro e si combinano per formare nuove particelle di dimensioni maggiori. Questo processo di crescita viene detto coagulazione e fa sì che la distribuzione delle particelle si sposti verso dimensioni maggiori; la coagulazione rappresenta il principale meccanismo di formazione per le particelle del modo di accumulazione.

Le particelle del modo *coarse* sono principalmente di origine primaria e vengono associate a processi meccanici, sia naturali sia antropici, che risultano nella frammentazione fisica di materiale di grande dimensione in particelle più piccole; esempi significativi possono essere l'erosione del vento, che produce particelle di polvere, i processi industriali che generano cenere volatile (*fly ash*) e l'infrangersi delle onde degli oceani, che origina gli spray oceanici. Questi processi non hanno tipicamente energia

sufficiente per produrre particelle dalle dimensioni molto ridotte, al contrario di quanto avviene, ad esempio, nei processi di combustione ad alta temperatura.

### **2.3 I processi di rimozione del PM**

I processi che governano il tempo di permanenza delle polveri nell'atmosfera possono essere piuttosto complessi e dipendono, in generale, dalle caratteristiche sia fisiche che chimiche delle particelle sospese<sup>26</sup>. Tipicamente, le particelle di minor dimensione tendono a unirsi nella formazione di particelle più grandi; la coagulazione, quindi, pur essendo il processo di formazione delle particelle del modo di accumulazione, rappresenta allo stesso tempo un efficiente meccanismo di rimozione delle particelle del modo di nucleazione. Questo non avviene invece per le particelle più grandi: generalmente, infatti, le particelle appartenenti al modo di accumulazione non crescono nel modo *coarse*.

Le particelle di dimensione superiore ai 10 µm risentono della forza di gravità e quindi vengono facilmente rimosse per deposizione gravitazionale.

Un altro meccanismo che provoca la rimozione delle particelle del modo di nucleazione dall'atmosfera è la deposizione secca (*dry deposition*); questo termine indica il trasporto di gas e particelle dall'atmosfera al suolo, in assenza di precipitazioni. Il processo di deposizione secca è controllato prevalentemente dalla turbolenza atmosferica, dalle caratteristiche fisico-chimiche delle particelle e dalla natura del suolo. Prima di depositarsi sulla superficie, le particelle devono attraversare uno strato di aria stagnante adiacente al terreno, all'interno del quale il trasporto delle particelle che stanno per depositarsi avviene per diffusione browniana o per sedimentazione. Il primo meccanismo interessa le particelle con diametro inferiore a 0,05 µm, mentre le particelle più grandi possiedono inerzia e attraversano lo strato in seguito alle collisioni<sup>27</sup>.

La distribuzione di deposizione è caratterizzata da un minimo nella regione corrispondente al modo di accumulazione; la ragione principale di questa caratteristica sta nel fatto che non esistono meccanismi efficaci per trasportare le particelle di tali dimensioni attraverso lo strato adiacente al suolo: il moto browniano, infatti, cessa di essere attivo per particelle di dimensione superiore a 0,05 µm e la deposizione inerziale è importante solo per particelle di diametro maggiore di 2 µm. Questo implica che la deposizione secca è un processo di rimozione che interessa efficacemente le particelle del

---

<sup>26</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, October 1999. External Review Draft, vol. 1.

<sup>27</sup> <http://www.ine.gob.mx> (12/04/06)

modo di nucleazione e anche quelle del modo *coarse*, ma non altrettanto le particelle appartenenti al modo di accumulazione.

L'unico meccanismo attivo nella rimozione delle particelle del modo di accumulazione è la deposizione umida, definita come il naturale processo tramite cui il materiale sospeso viene catturato dalla pioggia e conseguentemente portato al suolo. La rimozione delle particelle secondo questo meccanismo avviene in due regioni: all'interno e al di sotto delle nuvole. Il processo interno alle nuvole nasce prevalentemente dall'attivazione delle particelle come nuclei di condensazione per le nuvole (CCN); questo avviene durante la formazione della nuvola stessa: le particelle fungono da materiale su cui condensa il vapore acqueo, che grazie alla loro presenza necessita di una pressione minore per la saturazione. Soltanto le particelle di dimensione maggiore di 0,2  $\mu\text{m}$  sono in grado di essere attivate e crescono in gocce di pioggia; il materiale più piccolo viene invece rimosso da queste per cattura collisionale. I processi di rimozione sotto alle nuvole consistono invece nell'incorporazione delle particelle da parte delle gocce d'acqua, che le trascinano nella loro traiettoria verso il suolo.

Il processo di deposizione umida è probabilmente il meccanismo di rimozione più efficace, in quanto è in grado di trasportare al suolo le particelle di tutte le dimensioni; esso è tuttavia funzione della solubilità delle particelle: il materiale poco solubile viene infatti difficilmente rimosso dalle precipitazioni, ma spesso accade che queste particelle partecipino a reazioni chimiche che le trasformano in specie diverse, capaci di dissolversi nell'acqua<sup>28</sup>.

In base a quanto detto, quindi, le particelle di dimensioni superiori a 2  $\mu\text{m}$  rimangono sospese in aria per brevi periodi, tipicamente da poche ore a pochi giorni; la frazione di particolato corrispondente al modo di accumulazione, data la scarsa efficienza dei processi di rimozione in questo intervallo, ha il tempo di permanenza in atmosfera più lungo, restando sospesa per un periodo che può variare da pochi giorni a qualche settimana; infine, le particelle di diametro inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$  vengono rimosse in tempi dell'ordine dei minuti o al massimo entro poche ore dal momento dell'emissione.

Come conseguenza della diversità nel tempo di permanenza nell'atmosfera delle varie classi di PM, anche le distanze medie percorse dalle particelle variano in funzione della loro dimensione. Le particelle del modo *coarse*, in generale, non riescono a spostarsi molto dal loro luogo di emissione; tipicamente viaggiano per distanze pari al massimo a qualche chilometro, tranne in condizioni particolari, come ad esempio durante le tempeste di

---

<sup>28</sup> <http://www.ine.gob.mx> (12/04/06)

polvere, in cui possono percorrere perfino alcune centinaia di chilometri. Le polveri del modo di accumulazione vengono trasportate anche per migliaia di chilometri prima di essere rimosse dall'atmosfera e questo rende difficile attribuire la loro origine a una sorgente ben localizzata. Le particelle del modo fine, avendo un breve tempo di permanenza nell'atmosfera, non sono in grado di percorrere lunghe distanze e si mantengono in una regione di raggio pari a qualche chilometro dal loro punto di emissione<sup>29</sup>.

Bisogna tuttavia ricordare che una volta depositate in superficie, le particelle possono essere risospese e tornare in atmosfera; questo avviene principalmente tramite processi meccanici o a causa del vento. La distribuzione del materiale risospeso si presenta, in condizioni generali, come bimodale, con il primo modo nell'intervallo di dimensioni tra 2 e 5  $\mu\text{m}$  e il secondo nella regione tra 30 e 60  $\mu\text{m}$ <sup>30</sup>.

## **2.4 La composizione chimica del PM**

Come già anticipato, il particolato atmosferico è composto da una grande varietà di sostanze, ma i principali costituenti possono essere raggruppati in quattro macro-gruppi:

- ioni inorganici, prevalentemente costituiti da solfati, nitrati e ioni di ammonio;
- componente carboniosa, composta da carbonio organico ed elementare;
- materiale geologico (ossidi di alluminio, silicio, calcio, titanio e ferro), aerosol marini e acqua;
- materiale biologico (pollini, batteri, spore e frammenti vegetali)<sup>31</sup>.

Le polveri sospese contengono inoltre molti elementi chimici in tracce, che si presentano in composti diversi e in diverse concentrazioni.

La composizione chimica delle polveri varia in funzione della dimensione delle particelle: composti come i solfati, gli ioni di ammonio e di idrogeno, il carbonio elementare, alcuni metalli di transizione e gran parte dei composti organici si trovano principalmente all'interno del modo fine, mentre il materiale biologico e quello di origine crostale si presentano prevalentemente come particelle appartenenti alla frazione grossolana.

---

<sup>29</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1

<sup>30</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1

<sup>31</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1; <http://www.ine.gob.mx> (12/04/06)

Gli ioni inorganici sono principalmente di natura secondaria; la formazione di particelle secondarie dipende da numerosi fattori, tra cui la concentrazione di precursori delle reazioni e di altre specie gassose reattive, come ozono, radicali OH e perossido di idrogeno, nonché dalle condizioni atmosferiche di umidità relativa e radiazione solare e dall'interazione tra i precursori e le particelle preesistenti. Tipiche reazioni che coinvolgono gli ioni inorganici sono quelle che portano all'ossidazione di NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, con formazione di specie condensabili che tendono a reagire con composti basici per formare sali; queste reazioni possono avvenire sia in fase gas che in fase acquosa.

La componente carboniosa comprende carbonio elementare, molecole organiche e carbonati; questi composti contribuiscono in modo significativo al livello totale di particolato atmosferico, soprattutto per quanto riguarda la frazione di origine antropica. Il carbonio elementare (EC) si presenta in forma amorfa o come grafite, è emesso direttamente nell'atmosfera dai processi di combustione ed è in grado di assorbire la radiazione solare, causando così problemi di visibilità. Il carbonio organico (OC) deriva principalmente dall'ossidazione di prodotti di combustione, come i VOCs (composti organici volatili); queste reazioni producono specie organiche con bassa pressione di vapore a temperatura ambiente, che possono nucleare oppure condensare sulla superficie di particelle preesistenti. I composti organici di maggior interesse sono gli idrocarburi policiclici aromatici; i processi di combustione portano alla formazione di anelli aromatici condensati in strutture molto stabili, che in atmosfera si possono trasformare, per effetto della radiazione solare, in composti molto pericolosi. I carbonati hanno origine tipicamente crostale, quindi si trovano nelle particelle generate da erosione o sospensione del terreno.

La composizione elementare del particolato è molto varia, con una ripartizione percentuale diversa tra particelle di differente natura o provenienza. La frazione di origine crostale contiene quantità elevate di Al, Fe, Ca, Si, Ti, che possono però derivare pure dalla combustione del carbone. Altri elementi tipicamente presenti nelle polveri atmosferiche sono Na, Cl, Mg, Pb, Zn, Cd, As, Cu, V, Mn, Hg, Ni, Sb, Cr, Co, Se, sebbene per molti di questi la concentrazione sia dell'ordine dei ng/m<sup>3</sup> o inferiore. Gli elementi tossici si legano e tendono a concentrarsi sulla superficie delle particelle, con concentrazioni crescenti al diminuire del diametro; il particolato più fine diventa quindi vettore di sostanze nocive.

Tra i componenti del particolato atmosferico troviamo l'acqua legata; alcune particelle, infatti, contengono acqua liquida, come risultato dell'equilibrio tra il vapore acqueo e l'acqua liquida delle particelle igroscopiche. L'acqua legata risulta essere un parametro importante, in quanto influenza la dimensione delle particelle e quindi le loro proprietà

aerodinamiche e la capacità di diffondere la luce. La soluzione acquosa rappresenta un mezzo in cui possono avvenire reazioni tra i gas dissolti che non hanno luogo in fase gas; essa, inoltre, funge come portatore per le specie tossiche che riescono così a raggiungere le regioni di scambio gassoso all'interno dell'apparato respiratorio, mentre verrebbero rimosse nelle vie aeree superiori se fossero in fase gas.

In generale, la composizione chimica della frazione grossolana differisce in maniera abbastanza netta da quella della frazione fine: mentre nella prima c'è una massiccia presenza di materiale originato da processi meccanici di erosione e risospensione, in forma di minerali insolubili, la seconda è costituita in prevalenza da materiale carbonioso e composti secondari, come solfati e nitrati.

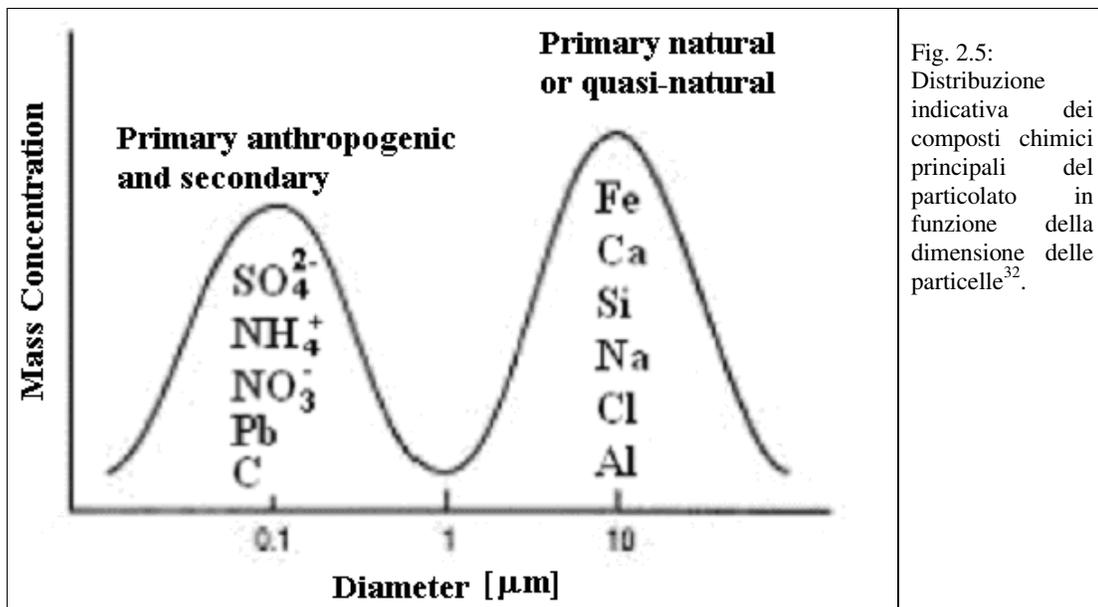


Fig. 2.5: Distribuzione indicativa dei composti chimici principali del particolato in funzione della dimensione delle particelle<sup>32</sup>.

## 2.5 Le sorgenti del PM

Le polveri possono essere immesse nell'atmosfera da molte sorgenti diverse, sia naturali che antropiche, oppure possono venire prodotte all'interno dell'atmosfera stessa attraverso reazioni secondarie tra i precursori. Le dimensioni e la composizione chimica delle particelle riflette il tipo di materiale d'origine e i processi di formazione coinvolti. In generale, infatti, la natura delle sorgenti del particolato atmosferico fine è differente da quella delle sorgenti delle particelle *coarse*<sup>33</sup>.

<sup>32</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1

<sup>33</sup> CEPA WGAQOG, PM Science Assessment, <http://www.hc-sc.gc.ca>; Chow, 1995; Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 1.

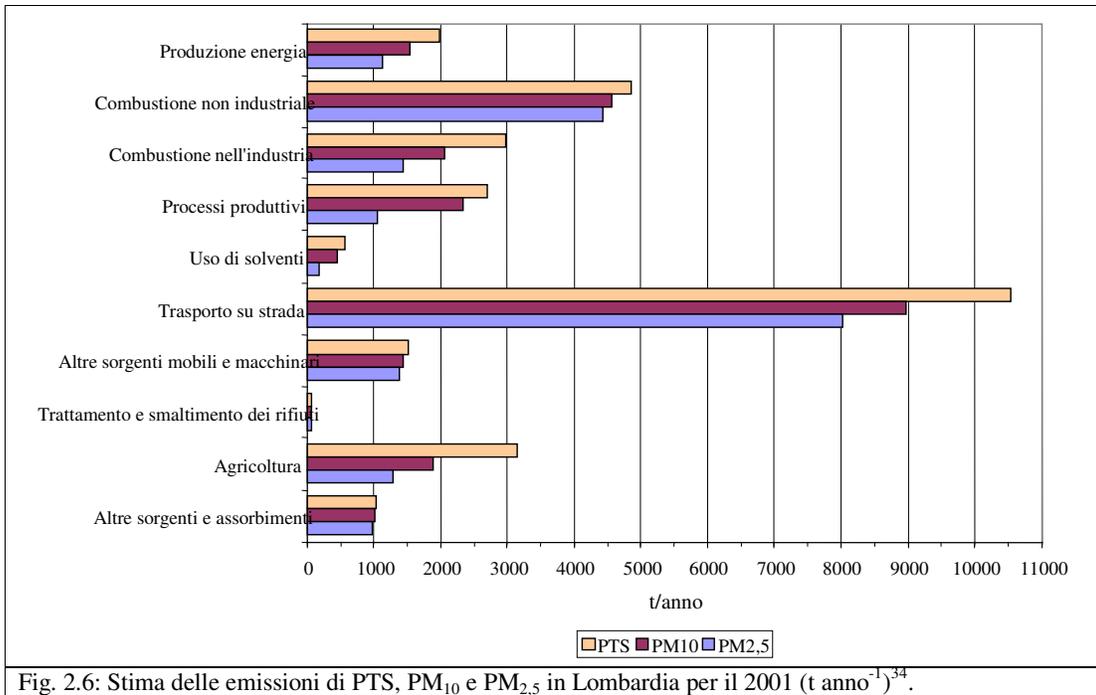
Le particelle primarie hanno prevalentemente origini naturali e derivano dall'azione meccanica del vento sul suolo e sulle rocce (erosione), sul mare (spray oceanici), sul materiale biologico e vegetale (frammentazione); queste particelle hanno dimensioni generalmente superiori al micrometro e quindi rientrano nella frazione grossolana.

Le sorgenti antropiche producono polveri che appartengono principalmente alla frazione fine; queste particelle sono generate soprattutto durante i processi di combustione ad alta temperatura, volatilizzate nelle camere di combustione e successivamente ricondensate per generare PM primario, oppure da materiale formatosi nell'atmosfera in seguito a reazioni chimiche dei gas precursori per generare PM secondario. Fonti principali sono rappresentate dal traffico veicolare, dalla combustione di combustibili fossili, legno, rifiuti e residui agricoli; altre attività antropiche, come processi industriali, cantieri edili e cave, emettono particelle anche nella frazione *coarse*.

Il settore dei trasporti è responsabile di una buona percentuale della concentrazione di PM, soprattutto nelle aree urbane; le emissioni di particelle da parte dei veicoli non consistono unicamente dei gas di scarico, ma l'usura degli pneumatici e delle guarnizioni dei freni, assieme al sollevamento della polvere dalla strada, rappresentano altre sorgenti di PM legate al settore dei trasporti. Gli scarichi gassosi dei veicoli, sia a benzina che diesel, contengono particelle quasi interamente di diametro inferiore a 10  $\mu\text{m}$  e in predominanza appartenenti alla frazione fine; questi gas costituiscono un'importante fonte di  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , i quali partecipano a reazioni chimiche nell'atmosfera e generano PM secondario.

Accanto al settore dei trasporti troviamo l'utilizzo dei combustibili fossili da parte di industrie, stabilimenti commerciali e per il riscaldamento delle abitazioni. Inoltre, alcune attività industriali (fonderie che trattano i metalli, fabbriche per la produzione della carta, industrie che lavorano i prodotti derivati dal legno) rappresentano fonti non trascurabili di PM.

A titolo di esempio, riportiamo un grafico che mostra una stima dei contributi delle diverse sorgenti antropiche all'emissione di particolato (PTS,  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ ) in Lombardia per l'anno 2001.



<sup>34</sup> Caserini *et al.*, 2005



### 3. L'IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI

Gli impianti di termodistruzione dei rifiuti sono costituiti principalmente da due blocchi strutturali: la prima parte del sistema è il forno, la seconda è rappresentata dai dispositivi per il trattamento delle emissioni e dei residui.

Se si tratta di un impianto di termovalorizzazione si individua un terzo blocco: la sezione per il recupero di energia o calore. Da un punto di vista energetico, infatti, i rifiuti sono equiparabili ai combustibili fossili, in quanto contengono elementi ossidabili capaci di liberare energia; questa energia può venire impiegata per produrre calore, elettricità o per la produzione combinata di calore ed elettricità (cogenerazione)<sup>35</sup>. Le caratteristiche fisico-chimiche dei RU richiedono però la progettazione di appositi dispositivi e processi di conversione dell'energia, poiché quelli tradizionalmente impiegati presentano problemi tecnologici (elevato tenore di umidità e inerti, corrosione, disomogeneità) e ambientali (generazione di composti molto tossici durante la combustione) se alimentati con RU.

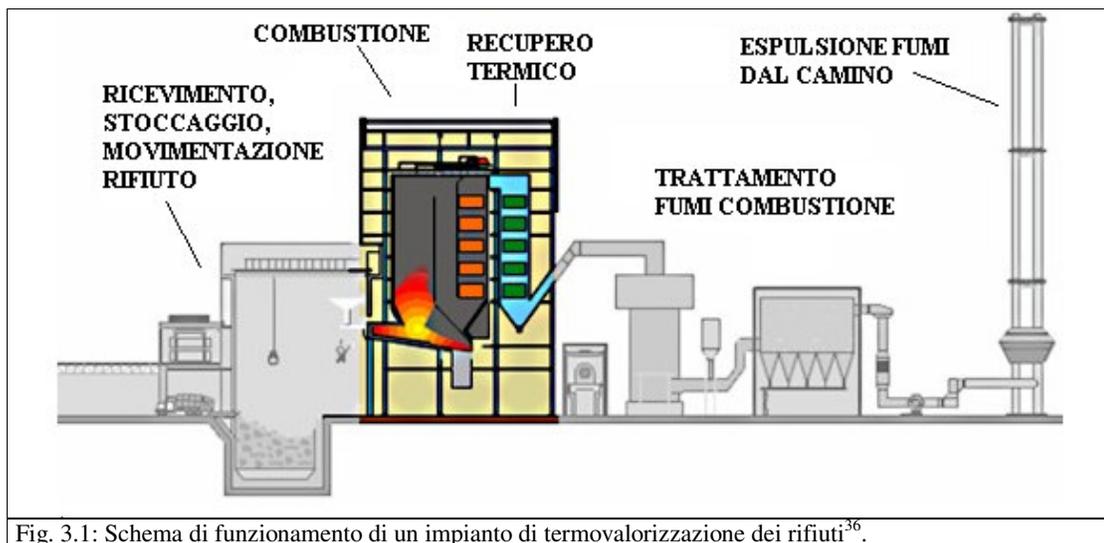


Fig. 3.1: Schema di funzionamento di un impianto di termovalorizzazione dei rifiuti<sup>36</sup>.

Questi dispositivi per la termovalorizzazione dei rifiuti possono effettuare combustione diretta con trasferimento di energia termica a un ciclo termodinamico (o a un fluido vettore termico) attraverso uno scambiatore di calore oppure conversione in un combustibile intermedio liquido o gassoso, mediante pirolisi o gassificazione in reattore atmosferico o pressurizzato, che dopo un'opportuna depurazione può essere utilizzato direttamente in una caldaia o in un motore a combustione interna. Nel caso della combustione diretta, il fluido

<sup>35</sup> de Fraja Frangipane, 1995

<sup>36</sup> <http://www.termovalorizzatore.it/thermo/come/schema.htm> (19/06/06)

generalmente utilizzato come vettore termico è il vapore acqueo e il materiale combustibile può essere sia il rifiuto tal quale sia RDF (*Residue Derived Fuel*, o in italiano CDR, Combustibili Derivato da Rifiuto), un composto con elevato potere calorifero ottenuto dai RU attraverso una serie di processi fisici (vaglio, separazione dei metalli, macinazione, classificazione, addensamento, ...).

### **3.1 I forni**

Il forno di termodistruzione costituisce la parte dell'impianto in cui si realizza la conversione termica dei rifiuti; quest'ultima può essere finalizzata sia alla completa combustione del materiale alimentato (incenerimento vero e proprio), sia alla sua trasformazione, tramite processi di ossidazione parziale e/o pirolisi, in sostanze a loro volta combustibili. In entrambe le configurazioni il forno rappresenta un elemento fondamentale dell'impianto di trattamento: il suo comportamento influenza largamente sia le prestazioni globali del sistema, sia le implicazioni ambientali di maggior rilievo del processo, legate alle caratteristiche dei residui prodotti (emissioni atmosferiche, residui solidi). L'ottimizzazione del processo di conversione costituisce infatti l'elemento più importante nel controllo preventivo delle emissioni, anche alla luce delle recenti tendenze normative verso una progressiva restrizione dei limiti.

Le configurazioni impiantistiche dei forni possono variare considerevolmente in relazione alle finalità del processo (incenerimento, gassificazione e pirolisi) e alla tipologia del rifiuto da trattare (stato fisico ed omogeneità). Sono state sviluppate diverse tipologie di forni, alcuni con caratteristiche elastiche che permettono anche alimentazioni differenti, altri con particolarità specifiche per il trattamento di determinati tipi di materiale, ma in linea generale le tecnologie applicabili allo smaltimento di rifiuti solidi (o prodotti da essi derivati) nel campo delle potenzialità medio-alte di più comune interesse pratico sono raggruppabili in due macrocategorie: combustione diretta e produzione di combustibile intermedio<sup>37</sup>.

#### **3.1.1 Combustione diretta**

I sistemi più comunemente utilizzati per la termodistruzione diretta dei rifiuti sono i forni a griglia, i forni a tamburo rotante e i forni a letto fluido<sup>38</sup>.

---

<sup>37</sup> [http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte\\_ricercarifiuti.pdf](http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte_ricercarifiuti.pdf) (04/05/06)

<sup>38</sup> de Fraja Frangipane, 1995; <http://www.loccioni.com> (04/05/06)

### *3.1.1.1 I forni a griglia*

I forni a griglia rappresentano la tecnologia maggiormente consolidata, soprattutto per la combustione dei RU tal quali. Questi sistemi sono caratterizzati da una griglia, che può avere una configurazione fissa oppure mobile, su cui viene disposto un letto di rifiuti da sottoporre a combustione. L'aria necessaria per la combustione viene introdotta nella camera in parte sotto la griglia (aria primaria), in quantitativi circa stechiometrici in relazione alla quantità di rifiuto presente sul letto e con la funzione aggiuntiva di raffreddare la griglia stessa, e in parte sopra la griglia (aria secondaria), in modo da fornire l'eccesso d'aria necessario e per controllare la temperatura.

Tipicamente viene utilizzata la configurazione a griglia mobile, in quanto i forni a griglia fissa hanno una potenzialità piuttosto ridotta (dell'ordine di qualche tonnellata al giorno); in questi impianti, la griglia a contatto col rifiuto viene sottoposta a vari movimenti che permettono il rimescolamento del rifiuto, un miglior contatto tra questo e l'aria comburente, e l'avanzamento del materiale verso la parte finale della griglia, dove avviene lo scarico delle scorie incombuste.

Il letto di combustione ha generalmente uno spessore di qualche decina di centimetri: questo permette di mantenere una certa costanza nelle caratteristiche medie di combustione, anche in presenza di rifiuti disomogenei e irregolari. Il tempo di permanenza del rifiuto sulla griglia deve essere sufficiente a permettere la combustione e la gassificazione della frazione organica del rifiuto (tipicamente 30-60 minuti).

La camera di combustione deve assicurare un'ossidazione il più possibile completa del materiale liberato dal letto di rifiuti, costituito da prodotti volatili di gassificazione (CO e H<sub>2</sub>), idrocarburi leggeri e particolato a base anche organica; affinché questo accada deve verificarsi un buon mescolamento tra i gas provenienti dal letto e l'aria secondaria, con buone condizioni di turbolenza unite a disponibilità di ossigeno.

Il progetto del dispositivo di combustione è condizionato in modo determinante dal potere calorifico del rifiuto e dalle prescrizioni sulla temperatura ed il contenuto di ossigeno minimo dei prodotti di combustione<sup>39</sup>.

Al variare del potere calorifico di progetto dei rifiuti, devono essere adottate soluzioni impiantistiche differenti: per bassi poteri calorifici, la temperatura minima di combustione può essere raggiunta rivestendo di materiale refrattario la camera di combustione (combustione adiabatica) ed eventualmente utilizzando bruciatori ausiliari alimentati con

---

<sup>39</sup> D.M. 503/97

combustibile fossile. Per elevati poteri calorifici, lo schermo termico esercitato dal rifiuto appoggiato alla griglia e l'azione raffreddante dell'aria comburente primaria possono non essere sufficienti a mantenere la temperatura della superficie della griglia entro il limite di sicurezza. Come conseguenza può essere necessario adottare griglie raffreddate a liquido e/o asportare calore dalla camera di combustione; in questo caso la parete della camera non deve essere adiabatica, ma realizzata con pareti raffreddate dai tubi dell'evaporatore.

La camera di combustione può lavorare in equicorrente o in controcorrente, a seconda del movimento relativo tra letto di combustione e fumi. La configurazione della zona di combustione dipende fortemente dalle caratteristiche del materiale che deve essere bruciato, in particolare dal suo potere calorifico e dalla sua infiammabilità. Molto frequentemente gli impianti dispongono di un sistema di raffreddamento, ad acqua oppure ad aria, delle pareti in prossimità della griglia per evitare la fusione delle scorie o la loro adesione alle pareti.

I forni a griglia presentano il vantaggio di poter incenerire rifiuti di grandi dimensioni, purché solidi o ben miscelati con i fanghi, sono affidabili e possono raggiungere potenzialità anche superiori alle 800-1000 t/d; essi sono però poco adatti per la termodistruzione di rifiuti liquidi, fangosi o solidi di piccola pezzatura.

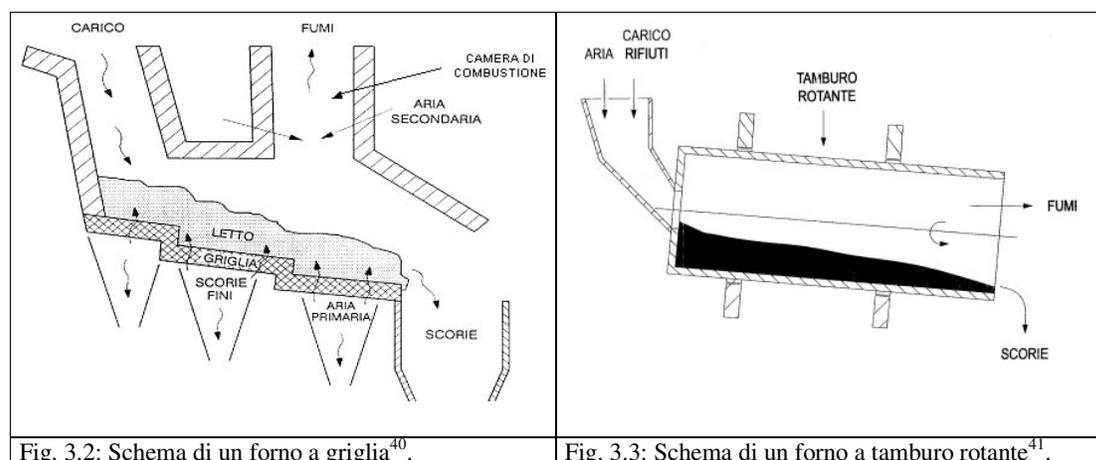


Fig. 3.2: Schema di un forno a griglia<sup>40</sup>.

Fig. 3.3: Schema di un forno a tamburo rotante<sup>41</sup>.

### 3.1.1.2 I forni a tamburo rotante

I forni rotanti rappresentano un sistema di termodistruzione semplice e affidabile, in grado di lavorare anche in condizioni di alimentazione diverse, con materiali di caratteristiche eterogenee, se opportunamente gestiti; essi vengono comunemente usati per la termodistruzione di rifiuti pericolosi. Questi forni sono costituiti da un tamburo rotante,

<sup>40</sup> [www.cremona.polimi.it/dispense/ISA2/AA03-04/ISA2CremonaLez031203.ppt](http://www.cremona.polimi.it/dispense/ISA2/AA03-04/ISA2CremonaLez031203.ppt) (19/06/06)

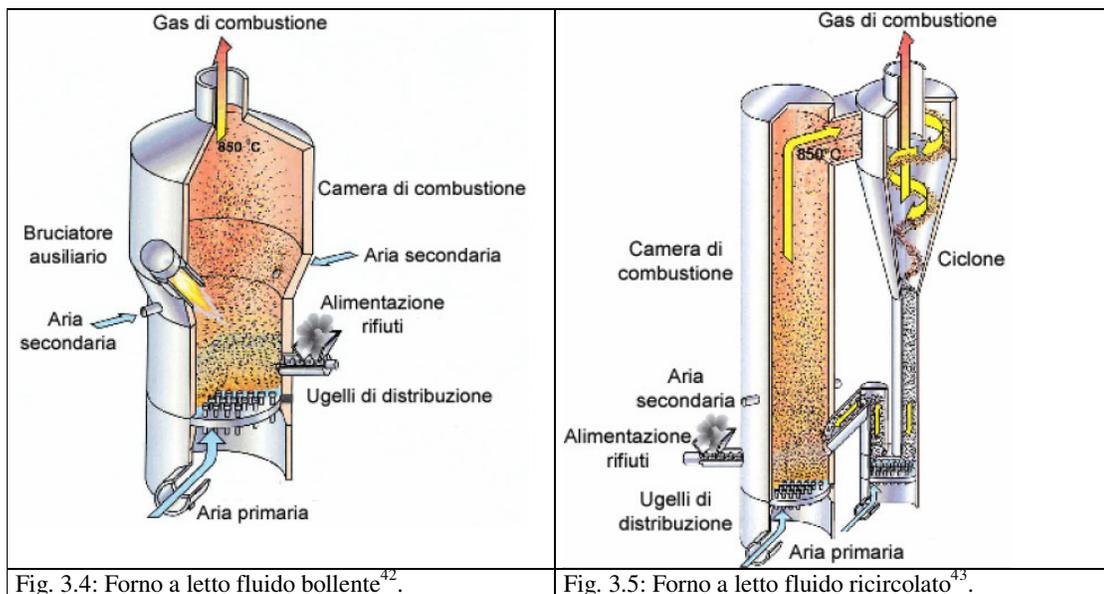
<sup>41</sup> [www.cremona.polimi.it/dispense/ISA2/AA03-04/ISA2CremonaLez031203.ppt](http://www.cremona.polimi.it/dispense/ISA2/AA03-04/ISA2CremonaLez031203.ppt) (19/06/06)

inclinato in modo da favorire il movimento del materiale verso la zona di scarico. La combustione del letto di rifiuti avviene direttamente sulla parete del forno, in molti casi rivestita di materiale refrattario, per cui il contatto tra il materiale da termodistruggere e il comburente non è molto efficace, anche se può essere migliorato mediante l'aggiunta di strutture interne volte a movimentare il letto. Nei forni a tamburo rotante risulta tuttavia difficile completare la combustione delle sostanze volatili generate durante il processo ed è quindi necessaria la presenza della camera di post-combustione. Per far fronte alle scarse caratteristiche di mescolamento del combustibile, questi forni lavorano inoltre in elevato eccesso di aria.

Come nel caso dei forni a griglia, anche per i forni a tamburo rotante sono state progettate diverse configurazioni; è possibile operare in equicorrente o in controcorrente, variare il rapporto tra lunghezza e diametro del cilindro, il materiale con cui esso è costruito (bisogna tener conto della dispersione del calore attraverso le pareti) e la frequenza di rotazione.

Nonostante presentino il vantaggio di riuscire a trattare rifiuti in stati di aggregazione diversi in maniera semplice e affidabile, i forni a tamburo rotante presentano elevati costi di impianto, una bassa efficienza termica e richiedono condizioni di lavoro con elevati eccessi di aria.

### 3.1.1.3 I forni a letto fluido



<sup>42</sup> <http://www.loccioni.com/Portal/Uploads/Eventi/Workshop%20D.Lgs.133/Presentazione%20F.%20Lombardi.pdf> (19/06/06)

<sup>43</sup> <http://www.loccioni.com/Portal/Uploads/Eventi/Workshop%20D.Lgs.133/Presentazione%20F.%20Lombardi.pdf> (19/06/06)

Il combustore a letto fluido è costituito da un cilindro verticale in cui il materiale da bruciare è tenuto in sospensione da una corrente d'aria soffiata attraverso una griglia alla base del cilindro stesso; per regolarizzare il processo viene spesso mescolato un inerte al materiale da bruciare. In generale i rifiuti devono essere pretrattati prima di essere inviati nel letto: questi forni richiedono in alimentazione materiale con caratteristiche controllate, come granulometria ridotta e uniforme e assenza di vetro e metalli; essi vengono infatti generalmente utilizzati per la combustione del CDR. Nonostante questa limitazione, il sistema presenta diversi vantaggi interessanti: si può ottenere un buon controllo degli inquinanti in fase di combustione mediante l'iniezione di additivi, gli impianti possono essere più compatti rispetto ai forni tradizionali, hanno meno parti meccaniche in movimento e presentano minori tempi di accensione e spegnimento (questo permette di lavorare in modo discontinuo), si può operare con bassi eccessi di aria, ottenendo così un minor volume di fumi, e l'efficienza di combustione risulta elevata grazie a una buona turbolenza, caratteristica che permette di limitare il contenuto di incombusti nelle scorie.

#### *3.1.1.4 I forni ad aria controllata*

I forni ad aria controllata sono tipicamente unità di piccole dimensioni, con potenzialità inferiori a una tonnellata/ora. Questi sistemi sono costituiti da due camere di combustione, una primaria e una secondaria; il rifiuto viene caricato nella camera primaria, dove viene fornita una portata d'aria inferiore a quella stechiometrica. In queste condizioni non si può raggiungere la completa combustione del rifiuto: la camera primaria funziona da gassificatore e produce sostanze volatili combustibili che passano nella camera secondaria, dove viene fornito un eccesso di aria che permette l'ossidazione completa delle sostanze. Generalmente i gas in uscita dalla camera primaria hanno una temperatura tale che la combustione si innescherebbe semplicemente con l'aggiunta dell'aria, ma sono presenti comunque dei bruciatori ausiliari a combustibile convenzionale che permettono un miglior controllo delle condizioni operative. Le temperature desiderate si ottengono regolando la portata di aria.

Le camere di combustione non sono munite di sistemi di scambio termico; la combustione può essere effettuata sia sul fondo della camera primaria che su una griglia.

Questi sistemi presentano concentrazioni molto basse di particolato all'uscita dalla camera secondaria (10-20 volte inferiori agli altri sistemi), probabilmente grazie alla bassa velocità dell'aria nella camera primaria, che lavora in modo substechiometrico: la bassa velocità ostacola il trascinarsi delle particelle del letto e quindi comporta ridotte concentrazioni di particolato allo scarico. Anche le emissioni di CO sono contenute, indice

delle corrette modalità di combustione, e le concentrazioni di PCDD e PCDF in uscita sono in linea con gli altri tipi di termovalorizzatori.

### 3.1.2 Produzione di combustibile intermedio: pirolisi e gassificazione

I processi di gassificazione e pirolisi trasformano il rifiuto in un combustibile intermedio, detto gas di sintesi (*syngas*): si passa quindi dai rifiuti urbani, reagenti disomogenei e costituiti in massima parte da sostanza organica, a prodotti utilizzabili come combustibili con caratteristiche chimiche ben definite<sup>44</sup>.

La pirolisi è un processo di conversione di materiali a base organica che trasforma, tramite reazioni di degradazione e trasformazione termica condotte in assenza di ossigeno e ad adeguati livelli di temperatura, le sostanze solide di partenza in prodotti solidi, liquidi e gassosi dotati di caratteristiche combustibili. Il processo è endotermico e quindi richiede che il calore venga fornito dall'esterno<sup>45</sup>.

Nei processi di gassificazione la conversione avviene per combustione parziale in difetto di ossigeno. La gassificazione può essere condotta utilizzando aria oppure ossigeno, a pressione atmosferica o in pressione; l'utilizzo dell'ossigeno comporta la produzione di minori volumi di fumi, ma è economicamente meno conveniente e crea maggiori problemi di sicurezza.

Dalla reazione di gassificazione si ottiene un flusso di gas costituito in parte da prodotti completamente ossidati, come CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ma in massima parte da composti ossidati solo parzialmente, come CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub><sup>46</sup>; le caratteristiche qualitative e quantitative dei prodotti dipendono tuttavia dalla quantità di aria (o di ossigeno) utilizzata.

In linea generale le reazioni di ossidazione parziale producono, rispetto alla pirolisi, meno solidi e liquidi condensabili e una maggiore quantità di gas, anche se quest'ultimo risulta caratterizzato da una leggera riduzione nel potere calorifico, più sensibile nei processi condotti con aria per la diluizione apportata dall'azoto atmosferico. Nella gassificazione, inoltre, il calore necessario al processo viene fornito, totalmente o almeno parzialmente, dalle reazioni di ossidazione parziale, riducendo le esigenze di apporti termici dall'esterno.

---

<sup>44</sup> Baggio *et al.*, 2003 (a)

<sup>45</sup> [http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte\\_ricercarifiuti.pdf](http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte_ricercarifiuti.pdf) (26/05/06)

<sup>46</sup> Baggio *et al.*, 2003 (a)

### 3.1.2.1 La torcia al plasma

Una tecnologia innovativa applicabile al trattamento dei rifiuti urbani è rappresentata dal processo di pirolisi al plasma, soluzione che attualmente è però ancora in fase di ricerca. La torcia al plasma viene utilizzata per il trattamento di rifiuti industriali tossici o nocivi, ma gli impianti attivi in Europa sono solo poche unità e comunque di piccole dimensioni<sup>47</sup>.

Il funzionamento di questa tecnologia si basa sul portare a elevate temperature i rifiuti da trattare mediante contatto con plasmi ottenuti da processi di scarica all'arco elettrico. Le temperature che si raggiungono sono molto superiori a quelle ottenibili con i processi di combustione tradizionali e permettono l'innescare di reazioni di pirolisi che portano alla rottura dei legami molecolari delle componenti organiche del rifiuto senza ricorrere a processi ossidativi. L'alta temperatura e l'assenza di ossigeno come reagente favoriscono la formazione di un gas composto fondamentalmente da idrogeno e composti del carbonio poco ossidati (CO), impiegabili come combustibili in uno stadio successivo, con tracce di azoto, metano e anidride carbonica. Le sostanze tossiche e non gassificabili, come ad esempio gli elementi inorganici, vengono fuse e inglobate in un basalto considerato inerte, utilizzabile come materiale da costruzione<sup>48</sup>.

## 3.2 Il controllo delle emissioni

I dispositivi per il trattamento delle emissioni e dei residui costituiscono il secondo blocco costitutivo di un termovalorizzatore.

Le strategie adottabili per il controllo dei gas in uscita dall'impianto possono seguire due diverse direzioni: da un lato ci sono le misure di carattere preventivo, volte a minimizzare la formazione di alcune componenti in fase di combustione e durante il raffreddamento dei fumi, dall'altro troviamo gli interventi depurativi, che provvedono alla rimozione degli inquinanti di interesse dai fumi, a valle della combustione. L'azione preventiva si basa su interventi impiantistici e gestionali che hanno lo scopo di ostacolare la formazione primaria e secondaria di alcuni inquinanti; queste misure devono garantire una combustione il più possibile completa in ogni condizione di funzionamento dell'impianto, agendo su parametri come temperatura, tempo di contatto, tenore di ossigeno e turbolenza nel forno, e ridurre l'incidenza di processi secondari di formazione e riformazione, denominati *sintesi de-novo*, riguardanti soprattutto alcuni microinquinanti organoclorurati. Queste reazioni si verificano a temperature relativamente basse (300°C-400°C) secondo complessi meccanismi di tipo eterogeneo gas/solido che coinvolgono sia precursori correlati

<sup>47</sup> [http://www.wwf.it/Arezzo/documenti/Documento%20ufficiale%20wwf\\_rifiuti.pdf](http://www.wwf.it/Arezzo/documenti/Documento%20ufficiale%20wwf_rifiuti.pdf) (26/05/06)

<sup>48</sup> [http://www.ingegneriaonline.it/articoli/plasma\\_fr.htm](http://www.ingegneriaonline.it/articoli/plasma_fr.htm) (26/05/06)

chimicamente (composti del cloro e anelli benzenici non alogenati) sia specie chimiche non correlate (idrocarburi alifatici e carbonio elementare) e si sviluppano sulla superficie delle ceneri volatili in presenza di O<sub>2</sub>, vapore acqueo, HCl e catalizzatori metallici, come rame e ferro. Il verificarsi di questi processi può essere contrastato minimizzando la permanenza delle specie coinvolte nelle zone critiche della linea fumi e nelle condizioni ottimali di realizzazione. Le misure adottabili comprendono l'inibizione dell'attività catalitica delle ceneri mediante il dosaggio di opportuni additivi (ad esempio, ammoniaca o composti amminici), il ricircolo post-depolverazione dei gas in camera di combustione, un'adeguata progettazione e pulizia della caldaia per ridurre il deposito di ceneri volanti, il mantenimento di temperature non superiori a 180°C nelle apparecchiature di depolverazione e di trattamento a secco dei gas.

Gli interventi depurativi sono volti alla rimozione di sostanze quali il materiale particolato e i gas acidi, nonché al raggiungimento di concentrazioni inferiori ai limiti fissati dalle leggi in vigore per i principali microinquinanti inorganici (in particolare, Cd, Hg e Pb), organici (diossine e furani) e per gli inquinanti tradizionali della combustione, come SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>. I trattamenti disponibili sono diversi e in base alle caratteristiche dei processi adottati è possibile distinguere le linee di depurazione in sistemi a secco, sistemi a umido e sistemi ibridi<sup>49</sup>.

### 3.2.1 I sistemi a secco

Gli impianti a secco sono costituiti essenzialmente da un reattore di assorbimento dei gas acidi e da una fase di depolverazione; per l'assorbimento viene utilizzato un reagente alcalino, tipicamente calce (sono possibili altre alternative, come ad esempio i sali di sodio), e i prodotti della reazione di neutralizzazione vengono separati allo stato secco nel depolveratore finale, simultaneamente alle ceneri volanti dei gas di combustione. La calce può essere dosata in polvere (impianti a secco) oppure tramite una sospensione acquosa concentrata (impianti a semisecco). Nel caso degli impianti a secco il raffreddamento dei gas viene ottenuto mediante una miscelazione con acqua nebulizzata o da una fase di recupero termico sui fumi prima dell'iniezione del reattivo, mentre nei sistemi a semisecco i gas si raffreddano adiabaticamente nel reattore provocando l'evaporazione dell'acqua contenuta nella sospensione.

L'efficienza di rimozione di questi sistemi dipende fortemente dalla temperatura di esercizio, che regola i fenomeni di chemiadsorbimento degli inquinanti gassosi sul

---

<sup>49</sup> Cernuschi, 2000; de Fraja Frangipane, 1995

reagente solido e quindi influenza la rimozione dei microinquinanti, e dal tipo di depolveratore.

La rimozione degli elementi volatili tossici, in particolare di mercurio e diossine, viene potenziata additivando la calce con opportuni assorbenti, tipicamente costituiti da carbone attivo; anche in questo caso l'efficienza del processo è influenzata dalla temperatura di esercizio: valori superiori ai 200°C diminuiscono la capacità assorbente e aumentano il rischio di ignizione spontanea del carbone.

Un agente neutralizzante alternativo alla calce è il bicarbonato di sodio: questo composto è più affine a HCl e SO<sub>2</sub> e quindi è sufficiente usare una quantità minore di reagente, diminuendo così la produzione di residui solidi da smaltire. Questa strategia prevede la decomposizione termica del bicarbonato e la formazione di carbonato di sodio, composto ad alta superficie specifica, responsabile della neutralizzazione degli inquinanti. I sistemi che usano il bicarbonato presentano emissioni di gas acidi inferiori rispetto a quelli che utilizzano la calce, una maggior facilità nella manipolazione del reattivo e minori problemi di impaccamento sui filtri a maniche, ma richiedono temperature più elevate, che limitano il recupero di energia e rendono più difficoltoso il controllo dei microinquinanti volatili. Per temperature nell'intervallo 125°C-150°C i processi con i due diversi reattivi si equivalgono in efficienza.

### 3.2.2 I sistemi a umido

I sistemi a umido prevedono un depolveratore e un dispositivo per il lavaggio dei fumi, di norma suddiviso in due stadi in serie, uno ad acqua e uno con soluzioni alcaline, mirati rispettivamente alla rimozione di acidi alogenidrici e di SO<sub>2</sub>. L'apparecchiatura tipica è costituita da una torre a spruzzo dotata di una o più serie di ugelli nebulizzanti distribuiti lungo la colonna; il liquido può essere alimentato in equicorrente o in controcorrente rispetto al gas. Efficienze maggiori sono raggiungibili con l'utilizzo di colonne a piatti: in questi sistemi il contatto gas-liquido avviene su appositi piatti, posizionati lungo la torre e dotati di speciali dispositivi per la dispersione del gas nel liquido presente su di essi; anche in questa configurazione sono previsti due stadi in serie lungo la colonna. Le torri a spruzzo sono precedute normalmente da un elettrofiltro, mentre le colonne a piatti richiedono un filtro a maniche; esistono anche configurazioni alternative che coinvolgono depolveratori ad umido Venturi: questi sistemi riducono il particolato in ingresso all'assorbitore, ma anche il carico di gas. Il depuratore di tipo Venturi è diviso in tre zone: la zona convergente, dove il gas viene accelerato ad alta velocità, la zona di gola, dove

viene introdotto il liquido, e la zona divergente, dove il flusso decelera fino alla sua velocità iniziale; la grande differenza tra la velocità del gas e quella del liquido nella zona di gola provoca la nebulizzazione di quest'ultimo e il verificarsi di un gran numero di urti tra le particelle solide e le gocce.

Nei depuratori a umido il particolato viene catturato per impatto, quando le particelle colpiscono direttamente la superficie umida, per intercettazione, quando le particelle vengono catturate poiché si trovano molto vicine ad essa, e per diffusione, quando le particelle attraversano la superficie sospinte dal loro moto browniano; per tutti e tre i meccanismi l'efficienza aumenta col numero delle gocce di acqua e con la differenza di velocità tra le particelle e le gocce.

I sistemi a umido presentano rendimenti non raggiungibili nei sistemi a secco per la rimozione dei gas acidi e valori confrontabili nella rimozione del particolato, a parità di depolveratore utilizzato, ma introducono il problema dei residui liquidi spurgati dalle torri: questi scarichi necessitano di un trattamento di neutralizzazione e precipitazione chimica, in quanto presentano un elevato contenuto salino. I gas depurati che escono dalle torri richiedono un post-riscaldamento prima di raggiungere il camino, ottenibile per scambio termico con i fumi non trattati che entrano nella colonna. Queste operazioni si riflettono in una maggiore complessità degli impianti rispetto a quelli che utilizzano sistemi a secco, ma operano con quantità inferiori di reagenti e senza bisogno di controlli rigorosi sulla temperatura.

Anche per i microinquinanti volatili si hanno buone efficienze di rimozione, attribuibili a effetti di condensazione dovuti all'abbassamento della temperatura durante il lavaggio. I sistemi a umido non sono invece ottimali per quanto riguarda le diossine: possono verificarsi incrementi nella concentrazione tra entrata e uscita dalle torri di lavaggio, riconducibili a fenomeni di adsorbimento/desorbimento sui rivestimenti e materiali plastici delle colonne, noti come "effetto memoria"<sup>50</sup>.

Anche per i sistemi a umido la capacità di rimozione dei composti tossici più volatili è incrementabile mediante l'aggiunta di carbone attivo in polvere, direttamente nel liquido di assorbimento o in stadi separati: la prima configurazione ha il vantaggio di non richiedere apparecchiature supplementari, ma richiede maggiori quantità di carbone a causa della diminuzione dell'attività conseguente all'adsorbimento di umidità.

---

<sup>50</sup> Sierhuis *et al.*, *Chemosphere*, 32 (1996) 159-168; Kreis *et al.*, *Chemosphere*, 32 (1996) 73-78

### 3.2.3 I sistemi ibridi

I sistemi ibridi, ottenuti per combinazione di sistemi a secco e sistemi a umido, sono interessanti in quanto non producono scarichi liquidi, pur usufruendo dei vantaggi dei trattamenti in fase liquida (in particolare, per quanto riguarda la rimozione dei gas acidi). Questi sistemi prevedono una prima unità a semisecco con filtro a maniche, finalizzata alla rimozione ad alta efficienza del particolato e all'evaporazione degli spurghi liquidi derivanti dal secondo stadio, a umido, dedicato al controllo dei gas acidi e dei microinquinanti volatili. Tipicamente il trattamento comprende l'additivazione di carbone attivo a monte del reattore a semisecco, per evitare l'accumulo dei microinquinanti nel circuito e per controllare le diossine.

### 3.2.4 La riduzione degli NO<sub>x</sub>

I sistemi di depurazione prevedono infine il controllo degli NO<sub>x</sub> mediante riduzione selettiva catalitica o non catalitica. Nei processi SNCR la conversione degli NO<sub>x</sub> in N<sub>2</sub> si ottiene a temperature elevate (900°C-1000°C) aggiungendo ammoniaca, urea o composti ammidici in camera di combustione. Gli impianti che sfruttano questo tipo di processi sono meno complessi rispetto a quelli che operano riduzione catalitica, ma richiedono particolari riguardi nel posizionamento degli ugelli di iniezione del reagente e nel dosaggio dello stesso, allo scopo di ottimizzare l'efficienza di conversione e minimizzare l'ammoniaca residua. L'efficienza di rimozione degli ossidi di azoto è dell'ordine del 70% e può essere migliorata per mezzo del ricircolo dei fumi, che contrasta i processi termici di formazione degli inquinanti. L'ammoniaca in camera di combustione è responsabile dell'inibizione dell'attività catalitica delle ceneri volanti: questo fenomeno comporta una riduzione dell'emissione di diossine a valle della caldaia.

I processi SCR sfruttano substrati catalitici per realizzare la trasformazione degli NO<sub>x</sub> a livelli di temperatura inferiori (250°C-350°C). La presenza del catalizzatore, tipicamente costituito da ossidi di vanadio, tungsteno o platino su supporto di titanio, permette di ottenere efficienze di rimozione anche superiori al 90%, non raggiungibili con i processi non catalitici. Gli impianti basati su questa tecnologia sono più complessi ed economicamente più onerosi, in quanto l'installazione del catalizzatore deve trovarsi a valle dei trattamenti di depolverazione e assorbimento, per minimizzare la disattivazione dello stesso; questo design comporta la necessità di un preriscaldamento dei gas, ottenibile per scambio termico con i fumi trattati, integrato dall'azione di bruciatori a gas naturale. Il processo di catalisi selettiva ha anche delle ripercussioni positive sulla conversione dei

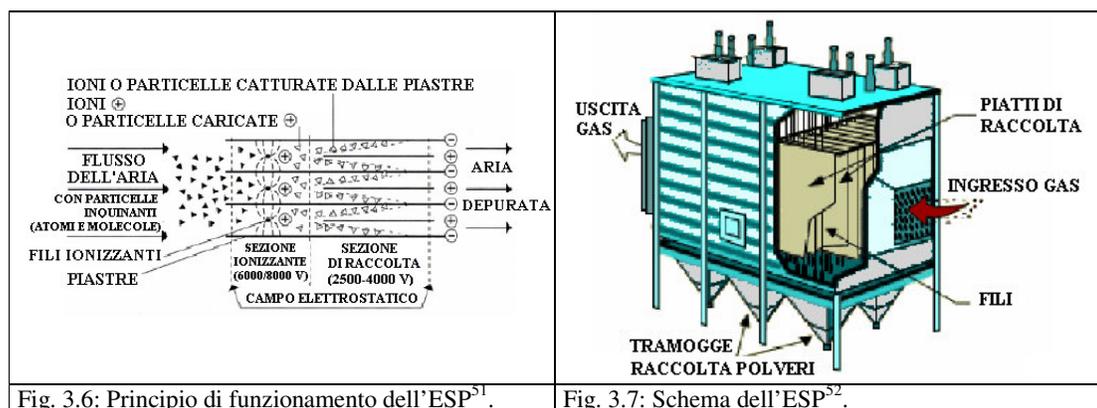
composti organici, in particolare delle diossine: questi catalizzatori sono infatti in grado di fissare l'O<sub>2</sub> libero presente nei fumi e di innescare così reazioni di ossidazione. Questi processi sono maggiormente efficienti in corrispondenza di dosaggi ridotti di ammoniaca (a causa della maggior affinità del catalizzatore per l'NH<sub>3</sub>) e in prossimità dell'uscita dal reattore.

I trattamenti di riduzione catalitica selettiva sono compatibili con i sistemi a secco, a umido e ibridi, con l'unica differenza di richiedere il riscaldamento dei fumi in presenza di dispositivi a umido immediatamente a monte del catalizzatore.

### 3.2.5 I depolveratori

I dispositivi che vengono più comunemente utilizzati per la depolverazione dei fumi negli impianti di termovalorizzazione sono i precipitatori elettrostatici (elettrofiltri) e i filtri a maniche. I primi sfruttano l'azione di un campo elettrico per separare il particolato dall'aria e indirizzarlo sulla superficie di raccolta.

#### 3.2.5.1 Gli elettrofiltri



L'elettrofiltro è costituito da un catodo ionizzante ad alto potenziale e da un anodo cilindrico destinato alla raccolta del materiale. Le particelle vengono caricate elettricamente passando attraverso una zona (corona) in cui è presente un gas altamente ionizzato e poi vengono attratte all'anodo, dove cedono la carica. Questo trasferimento di carica tra i due elettrodi costituisce una corrente elettrica misurabile, di intensità proporzionale al numero di particelle presenti nel gas. Il campo elettrico che guida le particelle cariche viene generato applicando una corrente continua ad alto voltaggio

<sup>51</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (20/06/06)

<sup>52</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (20/06/06)

(tipicamente si usano valori compresi nell'intervallo 15-50 kV) tra l'elettrodo che crea la corona e la superficie di raccolta. La rimozione del deposito dall'anodo può essere effettuata elettricamente, meccanicamente o per mezzo di congegni pneumatici<sup>53</sup>.

### 3.2.5.2 I filtri a maniche

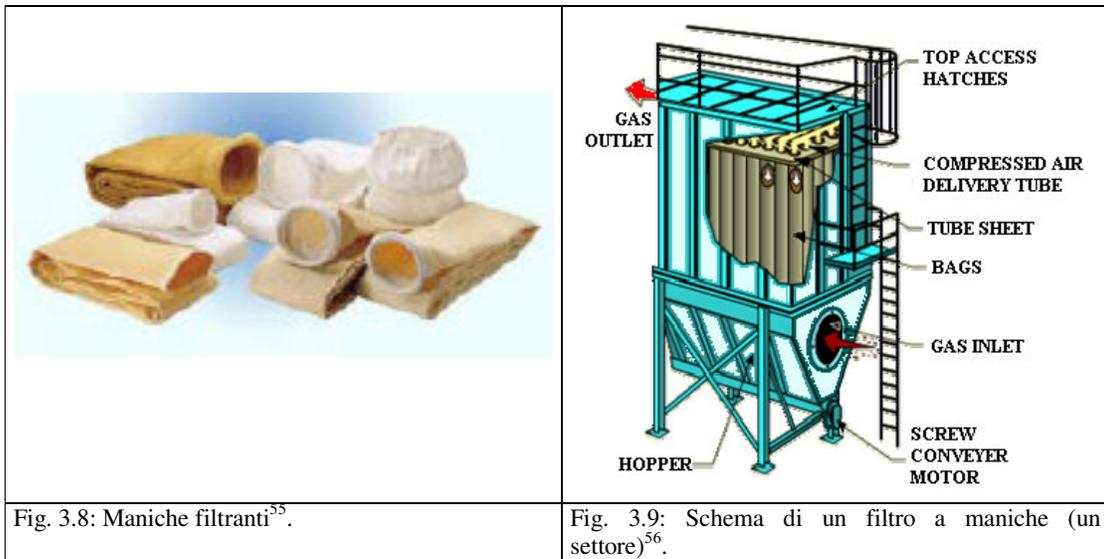
Nei filtri a maniche la depolverazione avviene facendo passare i fumi attraverso un gruppo di sacche in tessuto, tipicamente cilindriche, disposte verticalmente e attaccate sul fondo all'interno di una camera a forma di parallelepipedo. Il flusso dell'aria contaminata viene aspirato da un ventilatore posto a valle del depolveratore attraverso le maniche, dall'esterno verso l'interno: l'aria che attraversa il materiale filtrante penetra all'interno delle maniche e risale verso l'apertura posta in cima alla camera, mentre il particolato si deposita sulla superficie esterna dei filtri. L'aumento del deposito di particelle solide trattenute sulle maniche provoca l'aumento della perdita di carico attraverso la superficie; una volta raggiunto un valore limite, il flusso di gas viene interrotto e si provvede alla pulizia della manica e al recupero del solido nella tramoggia di fondo. Per evitare l'arresto del flusso di gas da trattare durante la fase di pulizia delle maniche, questi filtri sono realizzati a settori, che vengono puliti uno per volta mentre gli altri sono in funzione. L'operazione di pulizia può essere effettuata meccanicamente, facendo scuotere o vibrare le maniche, per inversione di flusso, inviando una corrente inversa di gas depolverato attraverso le maniche oppure per *pulse-jet*, mandando un getto di aria compressa all'interno di ciascuna manica, che si espande per l'onda di pressione causando il distacco del deposito. Quest'ultimo meccanismo non richiede l'esclusione della manica dal flusso. Il materiale filtrante che costituisce le maniche può essere di due tipi: il tessuto, costituito da fibre di vetro intrecciate regolarmente, con apertura a maglia quadrata, oppure il teflon (feltro pressato), costituito da un insieme di piccole fibre disposte in modo casuale. I due materiali lavorano in modo diverso: il tessuto trattiene le particelle in superficie e questo deposito funge esso stesso da filtro, mentre il teflon cattura le polveri soprattutto all'interno dello strato filtrante, risultando efficiente anche sulle particelle fini. Pur essendo più efficiente, il teflon risulta maggiormente difficile da pulire e presenta una perdita di carico superiore. Lo svantaggio dei filtri in tessuto è invece dato dal fatto che per un certo periodo dopo la pulizia l'efficienza cala in seguito all'assenza dello strato di polvere aderente alla trama.

---

<sup>53</sup> Allen, 1990

Altre importanti proprietà che caratterizzano i materiali filtranti sono la dimensione delle fibre, la resistenza meccanica alle diverse temperature e al passaggio dell'aria, la resistenza chimica e la carica elettrostatica<sup>54</sup>.

I filtri a tessuto sono il tipo di depolveratore preferibile, in quanto presentano una maggiore captazione del particolato più fine e un contatto più prolungato tra gas e reagente solido rispetto agli elettrofiltri.



### 3.2.5.3 I cicloni

I cicloni sono un altro tipo di dispositivi utilizzabili per la depolverazione dei fumi, ma data la loro ridotta efficienza di rimozione questi strumenti rappresentano una tecnologia quasi superata. Il flusso contaminato viene introdotto in questi dispositivi, tipicamente di forma cilindrica, dall'alto e tangenzialmente, in modo che esso assuma un moto a spirale direzionato verso il basso. Per effetto della forza centrifuga, il particolato di dimensioni maggiori esce dal flusso e si deposita sulle pareti interne del ciclone; la forza di gravità fa sì che queste particelle scivolino sul fondo del dispositivo dove vengono raccolte in un'apposita tramoggia che viene periodicamente svuotata. La parte inferiore del ciclone è di forma conica ed in questa zona il flusso d'aria inverte il senso del suo moto per la differenza di pressione esistente fra l'apertura di entrata e quella di uscita, posta sulla sommità del dispositivo. Il flusso d'aria risale in una stretta spirale verso l'alto ed esce dal

<sup>54</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06); <http://www.ingegneria.unige.it/resource/controllo.htm> (18/05/06); <http://www.nonsoloaria.com> (18/05/06)

<sup>55</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06)

<sup>56</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06)

tubo di scarico che ha l'asse coincidente con quello del ciclone. L'aria in uscita si presenta depolverata dal materiale più grossolano (indicativamente di diametro superiore a 1 mm), ma contiene ancora le particelle di dimensioni minori, che non sono riuscite a sfuggire alla forza di trascinamento dell'aria.

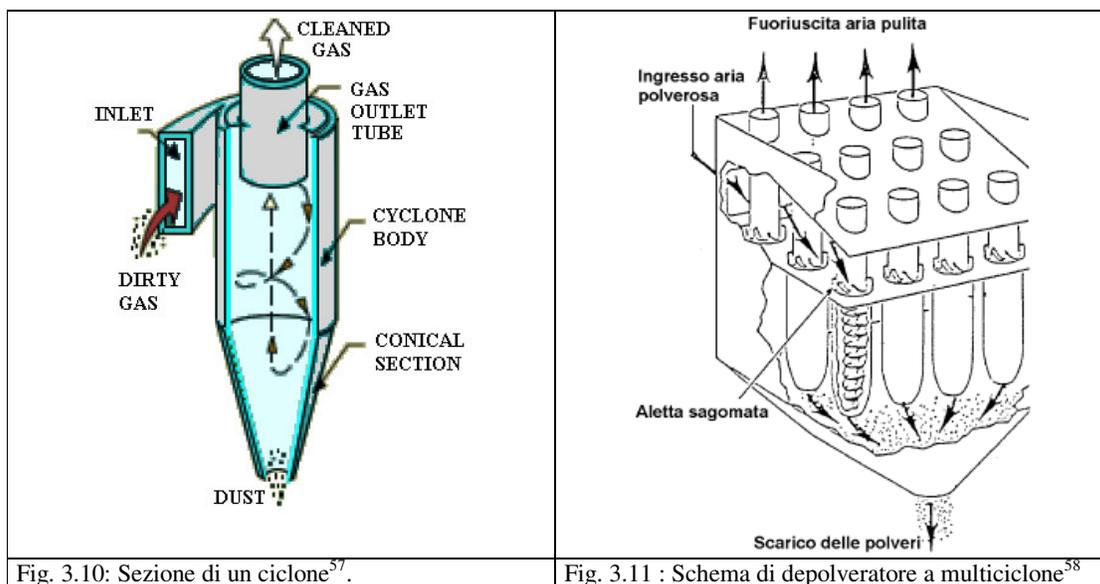


Fig. 3.10: Sezione di un ciclone<sup>57</sup>.

Fig. 3.11 : Schema di depolveratore a multiciclone<sup>58</sup>

A seconda delle dimensioni è possibile distinguere i cicloni tra dispositivi a largo diametro (da 30 a 200 cm) e cicloni a piccolo diametro (da 5 a 30 cm). I primi vengono utilizzati per l'abbattimento del materiale solido con diametro superiore ad 1 mm (il vortice che si forma all'interno è relativamente lento e non permette di abbattere il particolato di piccole dimensioni) e si utilizzano generalmente quando la concentrazione del particolato è molto alta. I cicloni a piccolo diametro sono in grado di raccogliere particolato più fine (diametro superiore ai 5 micrometri), in quanto il moto a spirale del flusso risulta più accelerato e inoltre il particolato che esce dal flusso vorticoso deve compiere una distanza minore prima di raggiungere la parete del ciclone. A causa della limitata capacità di depurazione di ogni tubo, spesso molti piccoli cicloni vengono installati in parallelo all'interno di un cassone metallico per formare un singolo impianto, detto multiciclone.

L'efficienza di abbattimento di questi dispositivi è funzione di diversi parametri; essa aumenta all'aumentare della dimensione delle particelle, della velocità del gas, della densità delle particelle e della portata di solido e al diminuire della viscosità dell'aria e

<sup>57</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06)

<sup>58</sup> [http://www.amb.polimi.it/malpei/Imp-Tratt-Cremona/ISA2090106\(Tratgas\).pdf](http://www.amb.polimi.it/malpei/Imp-Tratt-Cremona/ISA2090106(Tratgas).pdf) (18/05/06)

della superficie specifica delle particelle; essa varia generalmente dal 30 al 90 % per il PM<sub>10</sub> e dallo 0 al 40 % per il PM<sub>2,5</sub><sup>59</sup>.

### 3.2.5.4 I sistemi a confronto

In definitiva, i cycloni presentano il vantaggio di avere bassi costi di investimento e funzionamento, ma sono caratterizzati da basse efficienze e possono dare problemi di intasamento. Questi strumenti vengono spesso utilizzati per una prima pulizia dei fumi, in combinazione con gli altri dispositivi. Gli elettrofiltri non contengono parti fragili o soggette a usura che ridurrebbero le prestazioni, presentano costi di gestione ridotti e i costi di investimento sono ragionevoli purché su installazioni di grandi capacità; tuttavia la loro efficienza è funzione del tenore di polveri dei fumi e comportano un sovradosaggio nel caso di utilizzo di reattivi a secco. I filtri a maniche sono caratterizzati da efficienze superiori, costi di investimento inferiori e sono compatibili con l'iniezione di reattivi a secco; anche questi però presentano alcuni svantaggi: sono scarsamente resistenti in caso di temperature elevate (maggiori di 170°C) e ceneri acide o bagnate, richiedono alti costi di manutenzione e sono potenzialmente infiammabili quando sono presenti polveri combustibili<sup>60</sup>.

	<b>anni '70 cycloni+lavaggi</b>	<b>anni '80 post-combustore +elettrofiltro+ lavaggi</b>	<b>anni '90 post-combustore+ secco(reagenti)+ maniche/elettrofiltro+ torre due stadi</b>
Polveri (mg/Nm <sup>3</sup> )	500	100	5
Monossido di carbonio (mg/Nm <sup>3</sup> )	1000	300	5
Cloruro di idrogeno (mg/Nm <sup>3</sup> )	500-1000	200-500	5
Fluoruro di idrogeno (mg/Nm <sup>3</sup> )	5	5	<0,2
Biossido di zolfo (mg/Nm <sup>3</sup> )	150-500	30-150	20
Ossidi di azoto (mg/Nm <sup>3</sup> )	300-500	300	200
Mercurio (mg/Nm <sup>3</sup> )	0,5-1	0,5-1	0,05
Diossine e furani (ngTEQ/Nm <sup>3</sup> )	100 (dato presunto)	5-10	<0,1

Tab. 3.1: Evoluzione del sistema di depurazione dei fumi ed emissioni connesse<sup>61</sup>.

<sup>59</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06); <http://www.nonsoloaria.com/prdcl.htm> (18/05/06)

<sup>60</sup> [http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione\\_particolato.pdf](http://www.prato.unifi.it/economia/cdl/eiq/matdid/aa20042005/qualitaAmbientale2/Rimozione_particolato.pdf) (18/05/06); <http://www.ingegneria.unige.it/resource/controllo.htm> (18/05/06); <http://www.nonsoloaria.com> (18/05/06)

<sup>61</sup> Spinosa, 2000

I limiti di emissione sempre più restrittivi fissati dagli organi competenti hanno comportato un progressivo miglioramento delle tecnologie di controllo degli inquinanti e quasi sempre portato alla scelta di inserire diversi dispositivi in serie nel design dell'impianto; di conseguenza le emissioni dei termovalorizzatori negli ultimi decenni hanno manifestato un andamento fortemente decrescente.

## 4. IL PARTICOLATO EMESSO DAGLI IMPIANTI DI TERMOVALORIZZAZIONE

La termodistruzione è considerata una “tecnologia risolutiva, collaudata, affidabile ed ecologicamente accettabile per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani”<sup>62</sup>, ma non è comunque in grado di annullare il carico ambientale del rifiuto. Un impianto per il trattamento termico dei rifiuti genera infatti diversi tipi di sottoprodotti, classificabili in residui solidi, che comprendono le scorie pesanti (*bottom ash*) estratte dal fondo del combustore e le ceneri volatili (*fly ash*) raccolte dal sistema di depolverazione dei fumi, residui liquidi, derivanti principalmente dai sistemi di lavaggio a umido dei fumi e dalle operazioni di spegnimento delle ceneri di fondo, ed emissioni gassose. Le caratteristiche qualitative e quantitative dei residui prodotti variano in funzione della natura del combustibile, delle condizioni di combustione e del tipo e dell’efficienza del sistema di controllo delle emissioni.

Per avere un’idea indicativa della ripartizione relativa dei residui tra le diverse classi, la termovalorizzazione dei rifiuti urbani in un inceneritore a griglia della capacità di 5.2 t/d, dotato di uno *spray dryer/absorber*, un precipitatore elettrostatico e un *wet scrubber*, trasforma la massa in ingresso per il 20% in scorie pesanti, 2% in residui dei dispositivi di pulizia dei gas, 0.4% in cenere del *boiler* e 78% in emissioni gassose (percentuali in peso)<sup>63</sup>.

Mentre le ceneri di fondo vengono in genere classificate come residui non pericolosi, in quanto contengono essenzialmente il materiale inerte più pesante contenuto nel rifiuto alimentato, lo smaltimento degli scarti derivanti dal trattamento dei fumi necessita di particolari accorgimenti, poiché questo materiale è arricchito di metalli pesanti tossici.

Le scorie si presentano come un insieme eterogeneo di materiale ceramico, vetro, metalli ferrosi e non-ferrosi, altre sostanze non combustibili e composti organici incombusti; questi scarti sono un aggregato leggero molto poroso con un’elevata superficie specifica. I principali elementi contenuti nelle *bottom ash* sono O, Si, Fe, Ca, Al, Na, K e C.

I residui dei sistemi APC (*Air Pollution Control*) si presentano come particolato fine; sono una miscela di ceneri volatili costituite dai prodotti di reazione principalmente di cloruri di calcio e calce non reagita, usati per il controllo delle emissioni di gas acidi;

---

<sup>62</sup> de Fraja Frangipane, 1995

<sup>63</sup> Belevi *et al.*; 2000

queste particelle sono solitamente molto solubili in acqua a causa del loro elevato contenuto di sali solubili. Gli elementi principali presenti in questi residui sono O, Si, Ca, Al, Cl, Na, K, S e Fe<sup>64</sup>.

Il principale problema ambientale conseguente al trattamento termico dei rifiuti è comunque legato alle emissioni gassose degli impianti, anche se l'attuale tecnologia consente di realizzare impianti di trattamento delle emissioni in grado di controllare ed abbattere gli inquinanti a livelli inferiori alle soglie di pericolosità definite per legge<sup>65</sup>. Va tuttavia ricordato che un impianto di depurazione dei fumi non elimina i composti inquinanti, ma li trasferisce dalla matrice emissioni gassose a quelle di emissioni liquide e solide.

#### 4.1 Le emissioni al camino

Le emissioni al camino vengono distinte in macroinquinanti, presenti in concentrazioni dell'ordine dei grammi o milligrammi per metro cubo, e microinquinanti; sebbene la loro concentrazione si mantenga su livelli molto più ridotti ( $\mu\text{g m}^{-3}$  o  $\text{ng m}^{-3}$ ), questi ultimi composti rappresentano un potenziale rischio ambientale a causa della loro tossicità e persistenza nell'ambiente. La prima categoria comprende gli inquinanti tradizionali correlati ai processi di combustione, derivanti da alcune componenti presenti in concentrazioni significative nel rifiuto (ceneri, cloro, zolfo e azoto), da reazioni secondarie indesiderate e dall'ossidazione incompleta del carbonio organico. La frazione inorganica dei microinquinanti è costituita essenzialmente da metalli pesanti ed è riconducibile alla composizione del rifiuto in entrata, mentre la frazione organica deriva da complesse reazioni di sintesi e distruzione che hanno luogo durante la combustione e il raffreddamento dei fumi. I principali microinquinanti emessi dagli impianti di termovalorizzazione sono arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, diossine, furani e idrocarburi policiclici aromatici<sup>66</sup>.

La quantità e il tipo di emissioni sono funzione delle caratteristiche del rifiuto alimentato, della tipologia del forno e delle modalità operative del processo di combustione<sup>67</sup>.

Gli inquinanti emessi come conseguenza del processo di termovalorizzazione dei rifiuti vengono generati in diversi modi: innanzitutto, odori e polveri possono provenire dalle operazioni di trasporto, scarico, deposito e spostamento dei rifiuti; in secondo luogo, ceneri

---

<sup>64</sup> Wiles, 1996.

<sup>65</sup> [http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte\\_ricercarifiuti.pdf](http://www.consiglio.regione.lombardia.it/wai/ricerche/allegato/primaparte_ricercarifiuti.pdf) (07/06/06)

<sup>66</sup> De Fraja Frangipane, 2000

<sup>67</sup> Howes *et al.*, 1987; Chang *et al.*, 2000 ; Yoo *et al.*, 2002 (a)

e polvere possono essere estratte dal letto di rifiuti al passaggio della corrente gassosa ed essere trasportati fino al camino. I metalli e i composti metallici possono evaporare durante la combustione e poi condensare nelle zone più fredde della linea fumi, generando un aerosol di particelle microscopiche; le alte temperature che caratterizzano la combustione dei rifiuti possono portare alla formazione di ossidi di azoto e la presenza nei rifiuti di composti contenenti cloro, fluoro, zolfo e azoto può generare gas acidi e corrosivi. Infine, dal forno possono uscire prodotti di combustione incompleta, contenenti CO, PAH, PCDD, PCDF e fuliggine<sup>68</sup>.

Le emissioni correlate al processo di termovalorizzazione dei rifiuti che rivestono maggiore importanza dal punto di vista ambientale e della salute umana sono il particolato, i gas acidi (HCl, HF, SO<sub>2</sub>), i metalli pesanti, le diossine e gli idrocarburi policiclici aromatici.

Il particolato è un inquinante capace di esercitare un'influenza negativa sulla vegetazione e sugli ecosistemi, sulla visibilità, sui materiali e sulle costruzioni artificiali; inoltre esistono prove di una relazione tra il particolato atmosferico e i cambiamenti globali del clima terrestre<sup>69</sup>, nonché una forte correlazione tra l'esposizione al particolato e l'incidenza di numerosi effetti dannosi sulla salute umana<sup>70</sup>. La frazione del particolato che desta maggiore preoccupazione sono le particelle ultrafine, in quanto queste sono arricchite di sostanze tossiche, possono penetrare in profondità all'interno dell'apparato respiratorio umano e inoltre sono quelle meno efficientemente bloccate dai dispositivi di depurazione dei fumi degli impianti.

I metalli pesanti sono fortemente associati a queste particelle, a causa della loro volatilizzazione durante la combustione e della successiva condensazione a temperature più basse e adsorbimento sulle particelle presenti nel flusso gassoso.

I componenti dei rifiuti che contengono cloro, fluoro, zolfo e azoto durante la combustione partecipano a reazioni che generano contaminanti gassosi: C, H, Cl, F, S, N + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O + HCl + HF + SO<sub>2</sub> + NO; l'emissione di questi gas in atmosfera contribuisce al fenomeno delle piogge acide e alla formazione di smog fotochimico.

---

<sup>68</sup> Williams, 1994

<sup>69</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, october 1999. External Review Draft, vol. 3

<sup>70</sup> Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, external review draft, vol. 2, october 1999. Third external review draft of air quality criteria for particulate matter, US EPA, National Center for Environmental Assessment-RTP Office, Office of Research and Development.

Temperature troppo basse, tempi di permanenza non sufficienti e livelli di turbolenza scarsi possono causare combustione incompleta e quindi generare prodotti pericolosi come PAH, diossine e furani. Il termine diossine si riferisce a un gruppo di 75 composti chimici aromatici policlorurati, caratterizzati da due anelli benzenici legati da due ponti ossigeno e dalla presenza di atomi di cloro in numero e posizioni variabili; i furani sono una classe di 135 composti dalla struttura molto simile alle diossine, in cui un ponte ossigeno è sostituito da un legame carbonio. PCDD e PCDF sono solidi organici ad alto punto di fusione e bassa pressione di vapore; questi composti hanno una bassissima solubilità in acqua, sono invece molto liposolubili e tendono a essere fortemente adsorbiti sulla superficie del particolato. La tossicità dei 210 congeneri è molto diversa, tanto che solo 17 congeneri sono ritenuti tossicologicamente rilevanti.

Per esprimere la tossicità del gas emesso dagli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti si utilizza il valore di tossicità equivalente: questo parametro è dato dalla somma dei prodotti tra la concentrazione di ogni congenere e la sua tossicità, espressa come rapporto rispetto al congenere più tossico (2,3,7,8-TCDD).

La presenza di PCDD e PCDF nelle emissioni degli impianti può avere diverse origini: in primo luogo, questi composti possono essere già presenti nei rifiuti che vengono bruciati; in secondo luogo, essi possono formarsi nella camera di combustione da reazioni che coinvolgono diversi precursori gassosi; infine, i composti carboniosi possono fornire il materiale di base e la superficie catalitica per la loro formazione. L'efficienza di distruzione di questi composti negli impianti va controllata tenendo temperature elevate (850°C), un tempo di residenza sufficiente (2s) e un buon livello di turbolenza dei fumi in camera di combustione, l'eccesso di ossigeno. La presenza delle diossine anche in seguito a una combustione efficiente può essere attribuita a meccanismi di formazione basati su reazioni eterogenee catalizzate: oltre che per reazioni in fase gas che coinvolgono i precursori, le diossine possono formarsi a temperature moderate (300-400°C) dal carbonio organico particolato, mediante reazioni gas-solido con ossigeno e alogeni influenzate e attivate dal rame<sup>71</sup>.

Grazie al controllo delle condizioni di combustione e allo sviluppo di nuove tecnologie per l'abbattimento di questi composti, gli impianti per il trattamento termico dei rifiuti

---

<sup>71</sup> McKay, 2002

hanno ridotto notevolmente la quantità di diossine emesse<sup>72</sup>, tanto da rappresentare una sorgente minore per questi inquinanti<sup>73</sup>.

Attività	Fattore di emissione	
Inceneritore non a norma (1997)	3-50	µg TEQ t <sup>-1</sup> RSU
Inceneritore a norma	0,6	µg TEQ t <sup>-1</sup> RSU
Inceneritore con migliore tecnologia disponibile	0,007-0,18	µg TEQ t <sup>-1</sup> RSU
Combustione domestica di legna non trattata	1-30	µg TEQ t <sup>-1</sup> legna
Combustione incontrollata di biomasse	5-30	µg TEQ t <sup>-1</sup> biomassa
Combustione incontrollata di rifiuti	60-100	µg TEQ t <sup>-1</sup> rifiuti
Combustione industriale oli pesanti	0,1	µg TEQ t <sup>-1</sup> olio
Combustione industriale oli leggeri/gas	0,02	µg TEQ t <sup>-1</sup> olio
Cementificio combustibili convenzionali	0,15-5	µg TEQ t <sup>-1</sup> clinker
Forno ad arco per acciaio	4,5	µg TEQ t <sup>-1</sup> acciaio
Fusione secondaria alluminio	1-150	µg TEQ t <sup>-1</sup> Al
Fusione secondaria piombo	0,5-80	µg TEQ t <sup>-1</sup> Pb

Tab. 4.1: Fattori di emissione di diossina normalmente utilizzati negli inventari delle sorgenti<sup>74</sup>.

## 4.2 La normativa

L'incenerimento dei rifiuti è regolato a livello nazionale da diversi decreti. Le concentrazioni di inquinanti legalmente ammissibili in emissione dai camini degli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti hanno mostrato un andamento decrescente nell'evoluzione legislativa e attualmente sono fissate su limiti piuttosto restrittivi.

Il decreto legislativo numero 22 del 5 febbraio 1997, noto anche come decreto Ronchi, rappresenta l'attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio. Questo decreto ha costituito la norma di riferimento sul tema della gestione dei rifiuti fino allo scorso aprile, quando è stato superato dal decreto legislativo numero 152 del 3 aprile 2006, che nella Parte Quarta stabilisce le norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati.

Lo scopo del D.Lgs. 22/97 era quello di disciplinare la gestione dei rifiuti in modo da assicurare un'elevata protezione dell'ambiente e controlli efficaci: i rifiuti devono essere recuperati e smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza recare pregiudizio all'ambiente. La linea di azione proposta prevedeva la promozione di iniziative che favorissero la prevenzione e la riduzione della produzione e della pericolosità dei rifiuti,

<sup>72</sup> L'emissione annuale di diossine in Germania per il processo di termodistruzione dei rifiuti è passata da 400 g TU (Toxicity Units) nel 1990, a 32 g TU nel 1994, fino a raggiungere 0,5 g TU nel 2000. Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Germany, September 2005.

<sup>73</sup> Giugliano *et al.*, 2004; Williams, 1994; Giugliano *et al.*, 2005

<sup>74</sup> Giugliano *et al.*, 2004

nonché il loro riutilizzo, riciclaggio e recupero per ridurre lo smaltimento finale dei rifiuti. Il decreto stabiliva che dal 01/01/1999 la realizzazione e la gestione dei nuovi impianti di incenerimento potessero essere autorizzate solamente se il relativo processo di combustione era accompagnato da recupero energetico con una quota minima di trasformazione del potere calorifico dei rifiuti in energia utile; venivano inoltre forniti i limiti sui tipi di rifiuti che potevano essere smaltiti in discarica. Il decreto forniva le modalità con cui potevano essere trasportati i rifiuti e regolava la gestione degli imballaggi e di particolari categorie di rifiuti (beni durevoli, rifiuti sanitari, veicoli a motore e rimorchi). Esso inoltre prevedeva la predisposizione di piani regionali di gestione dei rifiuti, che promuovessero la riduzione delle quantità, dei volumi e della pericolosità dei rifiuti, e l'istituzione dell'Osservatorio nazionale sui rifiuti, per garantire l'attuazione delle norme stabilite dal decreto stesso.

Il decreto legislativo numero 152 del 3 aprile 2006 reca le norme in materia ambientale; il Provvedimento riordina la legislazione ambientale in sei settori chiave: procedure di valutazione ambientale; difesa del suolo; tutela e gestione delle acque; rifiuti e bonifiche; tutela dell'aria; danno ambientale.

La Parte Quarta di questo decreto disciplina la gestione dei rifiuti al fine di assicurare un'elevata protezione dell'ambiente e controlli efficaci, tenendo conto della specificità dei rifiuti pericolosi: i rifiuti devono essere recuperati o smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti o metodi che potrebbero recare pregiudizio all'ambiente.

Il decreto stabilisce l'obbligo di favorire prioritariamente la prevenzione e la riduzione della produzione e della nocività dei rifiuti e di promuovere misure dirette al recupero dei rifiuti mediante riciclo, reimpiego, riutilizzo o ogni altra azione intesa a ottenere materie prime secondarie, nonché all'uso di rifiuti come fonte di energia.

I rifiuti da avviare allo smaltimento finale devono essere il più possibile ridotti, sia in massa che in volume, e lo smaltimento dei rifiuti deve essere effettuato in condizioni di sicurezza e deve costituire la fase residuale della gestione dei rifiuti, previa verifica, da parte della competente autorità, dell'impossibilità tecnica ed economica di esperire le operazioni di recupero. La riduzione dello smaltimento finale dei rifiuti va effettuata attraverso:

- il riutilizzo, il reimpiego ed il riciclaggio;
- le altre forme di recupero per ottenere materia prima secondaria dai rifiuti;

- l'adozione di misure economiche e la previsione di condizioni di appalto che prescrivano l'impiego dei materiali recuperati dai rifiuti al fine di favorire il mercato di tali materiali;
- l'utilizzazione dei rifiuti come mezzo per produrre energia.

Il decreto stabilisce inoltre le competenze dei vari organi, regola il servizio di gestione integrata dei rifiuti e le autorizzazioni per gli impianti di smaltimento e recupero dei rifiuti. Esso norma le procedure semplificate, che devono garantire in ogni caso un elevato livello di protezione ambientale e controlli efficaci, la gestione degli imballaggi e di particolari categorie di rifiuti, e stabilisce le tariffe per la gestione dei rifiuti urbani. Inoltre, il decreto disciplina gli interventi di bonifica e ripristino ambientale dei siti contaminati e definisce le procedure, i criteri e le modalità per lo svolgimento delle operazioni necessarie per l'eliminazione delle sorgenti dell'inquinamento e comunque per la riduzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti. Infine vengono stabilite le sanzioni da applicare nel caso di mancato rispetto delle disposizioni date.

Nella Parte Quinta il D.Lgs. 152/06 detta le norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera, ma sono esclusi dal suo campo di applicazione gli impianti disciplinati dal decreto legislativo 11 maggio 2005, n. 133, recante attuazione della direttiva 2000/7/CE in materia di incenerimento dei rifiuti.

Il decreto ministeriale numero 503 del 19 novembre 1997 regola l'attuazione delle direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE concernenti la prevenzione dell'inquinamento atmosferico provocato dagli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani e la disciplina delle emissioni e delle condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani, di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di taluni rifiuti sanitari. In questo decreto vengono stabiliti:

- i valori limite di emissione;
- i metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti;
- i criteri temporali di adeguamento;
- i criteri e le norme tecniche generali riguardanti le caratteristiche costruttive e funzionali.

I valori limite di emissione sono riportati nella tabella 4.2 per quanto riguarda gli impianti di incenerimento la cui costruzione viene autorizzata successivamente all'entrata in vigore del decreto (allegato 1); per gli impianti preesistenti o comunque già autorizzati vengono fissati dei limiti diversi (allegato 2) e viene loro concesso un anno di tempo per adeguarsi alle emissioni previste dall'allegato 1 per gli impianti nuovi.

Contaminante (in mg/m <sup>3</sup> )	Limiti D.M. n° 503 19 nov 1997	Limiti D.M. n° 503 19 nov 1997
	(nuovi inceneritori)	(nuovi inceneritori)
	giornaliero	orario
Polveri	10	30
COT	10	20
Monossido di carbonio	50	100
Cadmio + Tallio <sup>(1)</sup>	0,05 (un'ora)	
Mercurio	0,05 (un'ora)	
Metalli totali	0,5 (un'ora) <sup>(2)</sup>	
Fluoro (HF)	1	4
Cloro (HCl)	20	40
Ossidi di zolfo (SO <sub>2</sub> )	100	200
Ossidi di azoto (NO <sub>2</sub> )	200	400
PCDD + PCDF <sup>(3)</sup>	0,1 ng/m <sup>3</sup> (otto ore)	
IPA	0,01 (otto ore)	

Tab. 4.2: valori limite per le emissioni dai nuovi impianti di termovalorizzazione stabiliti dal D.M. 503/97.

<sup>(1)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Cadmio e Tallio rilevato per un periodo di campionamento di un'ora.

<sup>(2)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Piombo, Antimonio, Arsenico, Cromo, Cobalto, Rame, Manganese, Nichel, Vanadio, Stagno.

<sup>(3)</sup> Espresso in TCDD equivalenti.

Per ciascun metallo, devono essere considerate le quantità di inquinante presenti nell'effluente gassoso sotto forma di polvere, gas e vapore.

Il decreto stabilisce la necessità di svolgere misure in continuo nell'effluente gassoso per le concentrazioni di monossido di carbonio, polveri totali, carbonio organico totale, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, nonché per il tenore volumetrico di ossigeno, la temperatura, la pressione, il tenore di vapore acqueo e la portata volumetrica. Le concentrazioni di Cd, Hg, il gruppo dei 10 metalli pesanti, PCDD, PCDF e IPA possono essere misurate periodicamente, ma con frequenza al massimo annuale. I gas prodotti dall'incenerimento dei rifiuti devono essere portati, dopo l'ultima immissione di aria di combustione, a una temperatura di almeno 850 °C per almeno 2 secondi in presenza di un tenore volumetrico superiore al 6% di ossigeno libero nei fumi umidi.

Il decreto ministeriale numero 124 del 25 febbraio 2000, in attuazione della direttiva 94/67/CE, stabilisce i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi. Lo scopo del decreto è quello di stabilire misure e procedure che prevengano e riducano per quanto possibile gli effetti negativi

dell'incenerimento dei rifiuti pericolosi sull'ambiente e i rischi per la salute umana che ne derivino. In particolare, questo decreto disciplina:

- i valori limite di emissione degli impianti di incenerimento di rifiuti pericolosi;
- i metodi di campionamento, di analisi e di valutazione degli inquinanti derivanti dagli impianti di incenerimento dei rifiuti pericolosi;
- i criteri e le norme tecniche generali riguardanti le caratteristiche costruttive e funzionali, nonché le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento dei rifiuti pericolosi, con particolare riferimento alle esigenze di ridurre i rischi connessi all'inquinamento derivante dai rifiuti pericolosi, di diminuire la quantità ed il volume dei rifiuti prodotti, di produrre rifiuti che possono essere recuperati o eliminati in maniera sicura e di assicurare una protezione integrata dell'ambiente contro le emissioni causate dall'incenerimento dei rifiuti pericolosi;
- i criteri temporali di adeguamento degli impianti di incenerimento di rifiuti preesistenti alle disposizioni del presente decreto.

L'allegato 1 fornisce le norme tecniche e i valori limite di emissione (Tab. 4.3) per gli impianti di incenerimento di rifiuti pericolosi, nonché per il coincenerimento di rifiuti pericolosi in quantità tale che il calore da questi prodotto superi il 40% del calore totale prodotto dall'impianto in qualsiasi fase di funzionamento.

Contaminante (in mg/m <sup>3</sup> )	Limiti D.M. n° 124 25 feb 2000	Limiti D.M. n° 124 25 feb 2000
	giornaliero	semiorario
Monossido di carbonio	50	100
Polveri	10	30
COT	10	20
Cloro (HCl)	10	60
Fluoro (HF)	1	4
Ossidi di zolfo (SO <sub>2</sub> )	50	200
Ossidi di azoto (NO <sub>2</sub> )	200	400
Cadmio + Tallio <sup>(1)</sup>	0,05 (un'ora)	
Mercurio	0,05 (un'ora)	
Metalli totali	0,5 (un'ora) <sup>(2)</sup>	
PCDD + PCDF <sup>(3)</sup>		0,1 ng/m <sup>3</sup> (otto ore)
IPA		0,01 (otto ore)

Tab. 4.3: valori limite per le emissioni da impianti di termovalorizzazione stabiliti dal D.M. 124/00.

<sup>(1)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Cadmio e Tallio rilevato per un periodo di campionamento di un'ora.

<sup>(2)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Piombo, Antimonio, Arsenico, Cromo, Cobalto, Rame, Manganese, Nichel, Vanadio, Stagno.

<sup>(3)</sup> Espresso in TCDD equivalenti.

Per ciascun metallo, devono essere considerate le quantità di inquinante presenti nell'effluente gassoso sotto forma di polvere, gas e vapore.

Il decreto stabilisce la necessità di svolgere misure in continuo nell'effluente gassoso per le concentrazioni di monossido di carbonio, polveri totali, carbonio organico totale, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, nonché per la temperatura dei gas nella camera di combustione e per il tenore volumetrico di ossigeno all'uscita della camera. Le concentrazioni di Cd, Hg, il gruppo dei 10 metalli pesanti, PCDD, PCDF e IPA possono essere misurate periodicamente (frequenza bimestrale nei primi 12 mesi di funzionamento). I gas prodotti dall'incenerimento dei rifiuti devono essere portati, dopo l'ultima immissione di aria di combustione, a una temperatura di almeno 850 °C per almeno 2 secondi in presenza di un tenore volumetrico superiore al 6% di ossigeno libero nei fumi umidi.

L'allegato 2 fornisce le norme tecniche e i valori limite di emissione per gli impianti di incenerimento in cui si effettua il coincenerimento di rifiuti pericolosi in quantità tale che il calore da questi prodotto non superi il 40% del calore totale effettivamente prodotto dall'impianto in qualsiasi fase di funzionamento.

L'allegato 3 stabilisce norme tecniche e valori limite di emissione per il coincenerimento di oli usati.

Il decreto legislativo numero 133 dell'11 maggio 2005 rappresenta l'attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti. Questo decreto si applica agli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti e stabilisce le misure e le procedure finalizzate a prevenire e ridurre per quanto possibile gli effetti negativi dell'incenerimento e del coincenerimento dei rifiuti sull'ambiente, in particolare l'inquinamento atmosferico, del suolo, delle acque superficiali e sotterranee, nonché i rischi per la salute umana che ne derivino. A tal fine il decreto disciplina:

- i valori limite di emissione degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti;
- i metodi di campionamento, di analisi e di valutazione degli inquinanti derivanti dagli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti;
- i criteri e le norme tecniche generali riguardanti le caratteristiche costruttive e funzionali, nonché le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti, con particolare riferimento alle esigenze di assicurare una elevata protezione dell'ambiente contro le emissioni causate dall'incenerimento e dal coincenerimento dei rifiuti;

- i criteri temporali di adeguamento degli impianti di incenerimento e di coincenerimento di rifiuti esistenti alle disposizioni dello stesso decreto.

Nell'allegato A vengono riportati i valori limite di emissione in atmosfera per gli impianti di incenerimento di rifiuti (Tab. 4.4) e il metodo di normalizzazione e di valutazione dei risultati delle misurazioni. Questo allegato fornisce inoltre i valori limite, i metodi di campionamento, di analisi e di valutazione delle emissioni negli scarichi di acque reflue derivanti dalla depurazione degli effluenti gassosi, validi sia per gli impianti di incenerimento che per gli impianti di coincenerimento. Le norme tecniche e i valori limite di emissione in atmosfera per gli impianti di coincenerimento sono invece riportate nell'allegato B.

Contaminante (in mg/m <sup>3</sup> )	Limiti D.Lgs. n° 133 11 mag 2005	Limiti D.Lgs. n° 133 11 mag 2005
	giornaliero	semiorario
Polveri	10	30
COT	10	20
Monossido di carbonio	50	100
Cadmio + Tallio <sup>(1)</sup>	0,05 (un'ora)	
Mercurio	0,05 (un'ora)	
Metalli totali	0,5 (un'ora) <sup>(2)</sup>	
Fluoro (HF)	1	4
Cloro (HCl)	10	60
Ossidi di zolfo (SO <sub>2</sub> )	50	200
Ossidi di azoto (NO <sub>2</sub> )	200	400
PCDD + PCDF <sup>(3)</sup>		0,1 ng/m <sup>3</sup> (otto ore)
IPA		0,01 (otto ore)

Tab. 4.4: valori limite per le emissioni da impianti di termovalorizzazione stabiliti dal D.Lgs. 133/05.

<sup>(1)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Cadmio e Tallio rilevato per un periodo di campionamento di un'ora.

<sup>(2)</sup> Valore medio della somma delle concentrazioni di Piombo, Antimonio, Arsenico, Cromo, Cobalto, Rame, Manganese, Nichel, Vanadio.

<sup>(3)</sup> Espresso in TCDD equivalenti.

Per ciascun metallo, devono essere considerate le quantità di inquinante presenti nell'effluente gassoso sotto forma di polvere, gas e vapore.

Il decreto stabilisce la necessità di svolgere misure in continuo nell'effluente gassoso per le concentrazioni di monossido di carbonio, polveri totali, carbonio organico totale, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, nonché per il tenore volumetrico di ossigeno, la temperatura, la pressione, il tenore di vapore acqueo e la portata volumetrica. Deve essere inoltre misurata in continuo la temperatura dei gas in un punto rappresentativo della camera di combustione. Le concentrazioni di Cd e Tl, Hg, il gruppo dei 9 metalli (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V),

PCDD, PCDF e IPA possono essere misurate periodicamente, con frequenza almeno quadrimestrale.

### 4.3 Il particolato da termovalorizzatori

Le particelle emesse dai termovalorizzatori, sebbene coprano un intervallo dimensionale che va dalle frazioni di micrometro a circa 75  $\mu\text{m}$ , appartengono in prevalenza alla frazione ultrafine (dimensione inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$ ); infatti, pur essendo in grado di catturare il particolato di dimensione maggiore, anche le più moderne tecnologie di abbattimento degli inquinanti hanno una scarsa efficienza di rimozione per le particelle di dimensioni così ridotte.

La formazione del particolato nei processi di incenerimento dei rifiuti può verificarsi secondo due meccanismi, che danno origine a particelle di dimensioni diverse. Le particelle più piccole (tipicamente inferiori al  $\mu\text{m}$ ) vengono generate per nucleazione omogenea di vapori metallici, seguita dalla crescita di questi nuclei per agglomerazione e per condensazione eterogenea; le particelle di dimensioni maggiori si originano dalla trasformazione di alcuni materiali (tra cui particelle minerali e sali inorganici) contenuti nei rifiuti in particelle di combustione incompleta, che poi generano *fly ash*<sup>75</sup>.

Quindi, nonostante il particolato sia costituito largamente da ceneri, ad esso sono associati inquinanti più tossici (metalli pesanti, diossine e furani), che si presentano sia come particelle individuali sia adsorbite sulla superficie delle altre particelle e sono particolarmente arricchiti nella frazione fine e ultrafine della distribuzione<sup>76</sup>.

La composizione del rifiuto in ingresso al termovalorizzatore, le condizioni di combustione, la dimensione dell'impianto e l'efficienza dei dispositivi di controllo delle emissioni determinano la distribuzione in dimensione e la composizione delle emissioni al camino<sup>77</sup>.

Greenberg et al. (1978a) hanno studiato le particelle rilasciate da due inceneritori per rifiuti urbani nell'area di Washington, D.C.; il primo inceneritore ha due forni a griglia da 140 t di rifiuti al giorno e un *water-spray baffle* come dispositivo di controllo delle emissioni, mentre il secondo ha sei forni a griglia capaci di bruciare 230 t di rifiuti al giorno ed effettua la pulizia dei fumi mediante separatori meccanici e precipitatori elettrostatici.

---

<sup>75</sup> Chang et al., 2000

<sup>76</sup> Williams, 1994

<sup>77</sup> Walsh et al., 2001; Yoo et al., 2002 (a); Nicoletti, 2003

Gli autori hanno campionato *fly ash* e particelle sospese, raccogliendo queste ultime isocineticamente su filtri in fibra di vetro e filtri in fibra di teflon, e le hanno analizzate tramite INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) e AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*). Dal momento che la concentrazione di molti elementi differisce anche di un ordine di grandezza tra i due materiali, le particelle sospese rappresentano il materiale da studiare per stimare il contributo degli inceneritori all'aerosol urbano.

Le variazioni temporali del particolato sono state studiate su archi temporali di ore, giorni e mesi: la composizione elementale non varia molto tra i diversi campioni e non presenta un andamento stagionale. Le emissioni dei due impianti sono state confrontate per verificare l'eventuale differenza nella composizione delle particelle: nonostante la quantità di materiale emesso per unità di materiale termodistrutto differisca di un ordine di grandezza, la composizione delle particelle emesse risulta essere molto simile.

L'analisi rivela che Na, Cl, Cs, Br, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W e Pb sono distribuiti principalmente nelle particelle di dimensione minore, con più del 75% della massa concentrata in particelle di diametro inferiore a 2 µm; queste piccole particelle possono formarsi per vaporizzazione ad alta temperatura e successiva condensazione oppure provenire da elementi che sono dispersi a livello molecolare nel materiale combustibile. Ca, Al, Ti, Sc e La si concentrano nelle particelle di dimensione maggiore e provengono probabilmente da terra e polvere contenute nei rifiuti. V, Cr, Mn, Fe, Co e Se presentano distribuzioni dimensionali miste e quindi hanno presumibilmente diverse sorgenti significative nel processo di incenerimento dei rifiuti.

Gli autori procedono cercando notizie sulla provenienza dei metalli nell'aerosol urbano, calcolando i fattori di arricchimento crostale<sup>78</sup> per i diversi elementi, una procedura di normalizzazione utile per rimuovere le fluttuazioni nella concentrazione causate dalle variazioni temporali, spaziali e meteorologiche. Dallo studio dei valori ottenuti, essi identificano Na, Zn, Cd, Sb, Pb, Cl, In, Ag e Sn come possibili elementi aventi l'inceneritore come sorgente principale. Partendo dall'assunzione che l'incenerimento dei rifiuti contribuisca per un 3% al livello totale di particolato urbano, la combustione dei rifiuti risulta essere la sorgente principale per Zn, Cd e Sb in molte città e anche per Ag,

---

<sup>78</sup> Il fattore di arricchimento per l'elemento x è  $E.F._x \equiv \frac{(C_x / C_{Al})_{sample}}{(C_x / C_{Al})_{crust}}$ , dove  $C_x$  e  $C_{Al}$  sono

rispettivamente le concentrazioni dell'elemento e dell'alluminio nel campione ambientale (sample) e nel materiale crostale (crust). Gli elementi per cui si ottiene un valore prossimo all'unità hanno molto presumibilmente un'origine crostale; per identificare la provenienza degli elementi che hanno un E.F. elevato bisogna trovare una sorgente emissiva che presenti E.F. dello stesso ordine di grandezza o maggiori di quelli osservati nell'aerosol urbano.

Sn, In, sebbene non si abbiano molte notizie sulla concentrazione di questi elementi nelle aree urbane; As e Se non sembrano provenire in grandi quantità dagli inceneritori, anche se l'alta volatilità del Se è probabilmente causa di una sottostima della sua emissione al camino. Gli impianti di trattamento termico dei rifiuti sono infine responsabili di una percentuale significativa della concentrazione totale di cloro, rame e mercurio.

element	concn ( $\mu\text{g/g}$ unless % indicated)	
	av $\pm$ SD	range
Cl (%)	27 $\pm$ 3	22-33
Zn (%)	11,4 $\pm$ 2,8	8,3-17,8
Na (%)	8,2 $\pm$ 1,3	5,1-9,5
Pb (%)	6,9 $\pm$ 1	5,0-8,0
Mg (%)	2,8 $\pm$ 0,8	1,7-4,0
Sn (%)	1,29 $\pm$ 0,16	1,09-1,51
Al (%)	$\approx 0,5^*$	
Fe (%)	0,33 $\pm$ 0,15	0,17-0,63
Cu	1700 $\pm$ 300	1200-2100
Sb	1600 $\pm$ 800	850-3700
Cd	1500 $\pm$ 400	950-2200
Br	880 $\pm$ 390	490-1600
Ti (%)	$\approx 0,05^*$	
Mn	270 $\pm$ 80	170-380
Ba	220 $\pm$ 130	40-470
As	200 $\pm$ 90	81-330
Ag	110 $\pm$ 80	43-300
Cr	105 $\pm$ 17	67-128
Ni	79 $\pm$ 29	42-130
Se	49 $\pm$ 37	24-122
Cs	8,5 $\pm$ 3,3	4,0-15,7
W	$\approx 8$	
In	6,5 $\pm$ 3,6	3,7-15,8
Co	2,3 $\pm$ 0,5	1,8-3,3
La	2,9 $\pm$ 0,6	0,92-5,6
Au	0,43 $\pm$ 0,18	<0,01-0,68
Sm	0,4 $\pm$ 0,2	0,15-0,73
Th	0,37 $\pm$ 0,28	0,15-0,84

Tab. 4.5: concentrazione degli elementi misurata nelle particelle sospese. L'unità di misura è  $\mu\text{g/g}$  o, dove indicato, %. La deviazione standard è calcolata su 11 campioni. I valori contrassegnati da \* sono solo approssimazioni, a causa delle elevate concentrazioni di bianco nel filtro<sup>79</sup>.

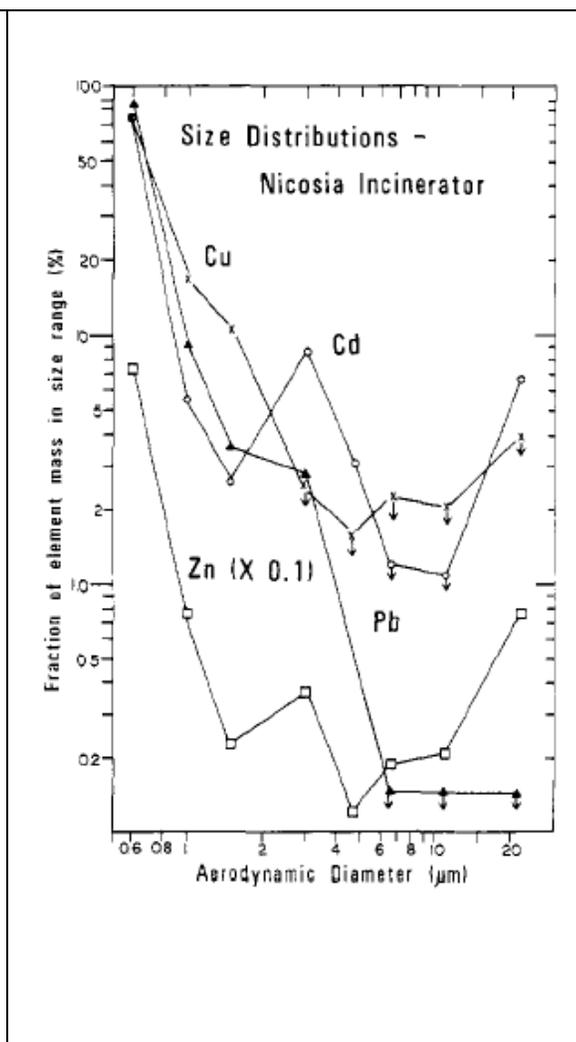


Fig. 4.1: Distribuzione in dimensione delle particelle contenenti gli elementi indicati in termini di concentrazione di massa del gas al camino dell'elemento (massa totale per unità di volume  $\times$  concentrazione in massa dell'elemento). I dati sono stati ottenuti dall'analisi del materiale raccolto con un impattore a cascata<sup>80</sup>.

L'elevato arricchimento in metalli delle particelle provenienti dagli inceneritori non è attribuibile solamente alla composizione dei rifiuti in ingresso, in quanto le particelle che

<sup>79</sup> Greenberg *et al.*, 1978 (b)

<sup>80</sup> Greenberg *et al.*, 1978 (b)

vengono emesse dal camino sono molto più arricchite in diversi elementi rispetto ai rifiuti stessi: il fenomeno è legato al fatto che gli elementi volatili vaporizzano alle elevate temperature nella zona di combustione e poi condensano sulle particelle della frazione fine, che scappano al controllo dei dispositivi di pulizia dei fumi.

Greenberg et al. (1978b) hanno poi analizzato la composizione e la distribuzione dimensionale delle particelle emesse da un terzo inceneritore, per verificare se la variazione nella composizione del rifiuto si riflette in una variazione nella composizione delle emissioni. Questo impianto è situato nell'area di Chicago e ha da due linee che bruciano 204 t di rifiuti al giorno; il dispositivo di controllo dei fumi è costituito da una camera spray seguita da una torre a spruzzo a tre stadi a piatti orizzontali. I campioni di particolato sono stati raccolti isocineticamente su filtri in fibra di vetro e analizzati mediante tecniche INAA e AAS. Il carico di particolato al camino dell'impianto è risultato variare da 210 a 410 mg m<sup>-3</sup> in condizioni di lavoro normali; le particelle contengono numerosi metalli, dei quali vengono riportate in tabella 4.5 la concentrazione media, la deviazione standard e il range. Cu, Cd, Zn e Pb sono maggiormente concentrati nelle particelle della frazione fine, con un rapido aumento nella concentrazione passando da 6 µm a 0,6 µm e meno dell'1% della loro massa in fase gas.

Le concentrazioni elementali medie osservate nelle particelle sospese sono in buon accordo con quelle misurate per gli altri due impianti<sup>81</sup>: inceneritori che servono zone diverse, caratterizzate da tipi di comunità diversi, e con dispositivi di controllo degli effluenti gassosi diversi, generano quindi emissioni che differiscono nella quantità, ma che sono molto simili in termini di composizione chimica.

Howes et al. (1987) hanno studiato le emissioni di tre diversi termovalorizzatori (RDF, *mass-burning* e modulare) allo scopo di ottenere una caratterizzazione fisica e chimica delle sostanze rilasciate dal camino. I dati mostrano una grande variabilità nella composizione e nella concentrazione delle diverse specie, sia tra i diversi impianti sia tra misure ripetute nello stesso impianto, come combinazione dell'influenza del tipo e del design dell'impianto, delle condizioni di lavoro e della composizione dei rifiuti in ingresso. La quantità di particolato emesso varia tra 272 e 441 mg/dscm<sup>82</sup> per l'unità a RDF, tra 261 e 599 mg/dscm per l'unità *mass-burning*, tra 153 e 261 mg/dscm per l'unità modulare; il diametro medio delle particelle è pari rispettivamente a 6, 12 e 0,8 µm. Gli elementi che si presentano con una concentrazione in peso dell'ordine del 10% o maggiore sono carbonio

---

<sup>81</sup> Greenberg et al., 1978 (a)

<sup>82</sup> dscm: dry standard cubic meters

e cromo; Ca, Zn, Fe, S, Si, K, Al, Na e Pb hanno una concentrazione in peso dell'1% circa. Gli anioni principali comuni ai campioni prelevati nei tre impianti sono cloruri, solfati e bromuri; la frazione solubile delle *fly ash* varia dal 13 al 77%. La composizione chimica del particolato emesso dai tre impianti è risultata molto simile per quanto riguarda la frazione inorganica, che si presenta per la maggior parte sotto forma di cloruri e solfati, mentre è apparsa molto variabile per la frazione organica. L'analisi ha dimostrato che i PAH sono presenti principalmente in fase gas<sup>83</sup> e le diossine nel particolato.

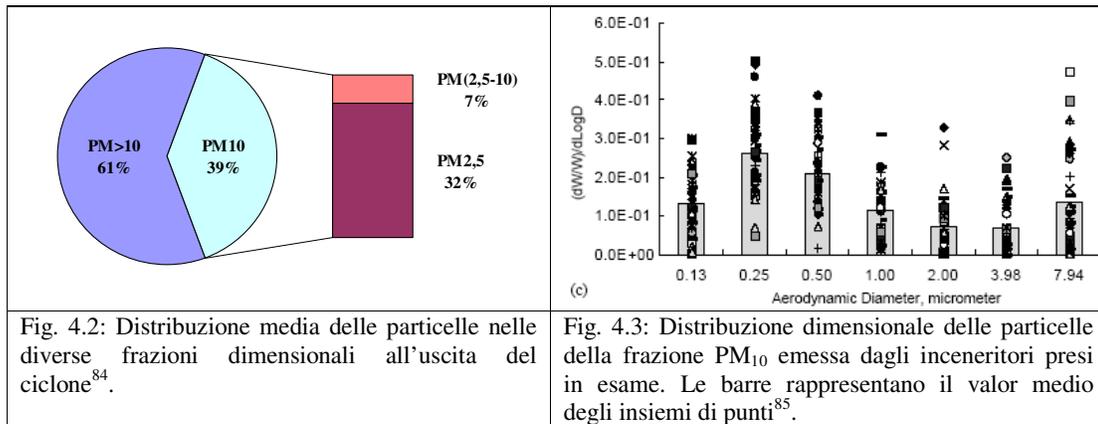
Belevi et al. (2000) hanno studiato il comportamento degli elementi chimici in un termovalorizzatore in Svizzera. L'impianto ha un forno a griglia della capacità di 5,2 t di rifiuti all'ora e un sistema di abbattimento degli inquinanti costituito da *scrubber* a umido e precipitatore elettrostatico. Gli autori sostengono che il comportamento degli elementi nel gas all'interno del forno dipenda principalmente dai seguenti parametri: la presenza e la distribuzione degli elementi nel rifiuto in ingresso, le condizioni fisiche e chimiche nel forno (temperatura, condizioni redox, contenuto di cloro e di altri reagenti), la cinetica del letto nel forno (tempo di residenza e condizioni di miscelazione). Dall'analisi dei flussi di materiale si nota che C, S, Br, Cl, F, K, As, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, Sn e Zn vengono trasferiti principalmente nel gas dalle particelle fini o come specie gassose e che presumibilmente il trasferimento avviene per evaporazione nel forno.

Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle, Yoo et al. (2002a) hanno analizzato il particolato emesso da 12 piccoli inceneritori (3 impianti per rifiuti urbani e 9 per industriali non pericolosi) di capacità compresa tra 25 e 200 kg/h dotati di ciclone come dispositivo di controllo delle emissioni, situati in Corea. Il particolato è stato raccolto all'uscita del ciclone secondo il metodo di campionamento isocinetico e separato dimensionalmente mediante un impattore a cascata. La concentrazione delle polveri totali (TPM) nelle emissioni al camino varia da 114 mg/Sm<sup>3</sup> a 538,1 mg/Sm<sup>3</sup>, con una media di 254,3 mg/Sm<sup>3</sup> e una deviazione standard di 133 mg/Sm<sup>3</sup>; il PM<sub>10</sub> varia da 17,2 a 161,0 mg/Sm<sup>3</sup>, con media e deviazione standard pari a 85,5 e 45 mg/Sm<sup>3</sup> rispettivamente. Il PM<sub>2,5</sub> varia da 10,1 mg/Sm<sup>3</sup> a 158,0 mg/Sm<sup>3</sup>, con una media di 72,6 mg/Sm<sup>3</sup> e una deviazione standard di 42 mg/Sm<sup>3</sup>. Il rapporto medio tra PM<sub>10</sub> e TPM è pari al 39%, ma la distribuzione dei valori è piuttosto scatterata (valori minimo e massimo del rapporto rispettivamente pari a 10% e 84%); il rapporto medio tra PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> è di 82% e ha una distribuzione di valori meno variabile (da 58% a 98%). La maggiore dispersione che caratterizza i dati relativi alle particelle di dimensione maggiore è strettamente legata alla loro origine meccanica: la

---

<sup>83</sup> Per l'unità modulare non sono state eseguite analisi separate per fase gas e fase particolata.

quantità generata di queste particelle è fortemente influenzata dalle condizioni di combustione e dal contenuto in ceneri del rifiuto.



La distribuzione in funzione della dimensione delle particelle presenta mediamente un picco tra 0,2-0,5  $\mu\text{m}$  che si sposta verso diametri maggiori al diminuire della temperatura del gas, effetto che potrebbe essere dovuto all'aumento della crescita per condensazione dei metalli vaporizzati sulle particelle preesistenti.

La composizione del particolato raccolto è stata studiata mediante ICP-MS<sup>86</sup>; Cd, Cu, Pb e Zn sono maggiormente presenti nelle particelle di dimensione inferiore a 2,5  $\mu\text{m}$ , mentre Cr e Mn si concentrano nelle particelle di dimensione compresa tra 2,5 e 10  $\mu\text{m}$ . La concentrazione nelle emissioni dei metalli aumenta al crescere della concentrazione di HCl, tranne che per lo zinco, in quanto i cloruri di questi metalli hanno una pressione di vapore inferiore a quella dei loro ossidi e degli elementi stessi; inoltre, l'emissione di Mn, Cr e Cu non dipende dalla temperatura del gas.

Hu et al. (2003) hanno studiato la composizione del particolato emesso da un termovalorizzatore<sup>87</sup> per valutare l'impatto delle emissioni dell'impianto sulla concentrazione locale dei metalli nell'aria. Nella loro analisi, gli autori confrontano i campioni di aerosol raccolti in 8 punti diversi in prossimità dell'impianto (distanza variabile tra 0,9 e 3,5 km in diverse direzioni) con l'emissione al camino: i profili dei metalli in tutti i siti di misura sono molto simili a quelli registrati al camino, risultato che

<sup>84</sup> Yoo et al., 2002 (a)

<sup>85</sup> Yoo et al., 2002 (a)

<sup>86</sup> Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy.

<sup>87</sup> L'impianto, situato in Taiwan, è costituito da 3 forni a griglia della capacità di 300 ton d<sup>-1</sup> ciascuno ed è dotato di una sezione per il recupero di energia termica; la linea di depurazione fumi prevede uno scrubber a semi-secco seguito da filtro a maniche, con successivo scrubber a umido, con iniezione di acqua e calce per la neutralizzazione dei gas acidi e la rimozione dei metalli.

suggerisce che il termovalorizzatore potrebbe essere la sorgente principale degli inquinanti metallici in quella zona<sup>88</sup>.

I campioni di particolato sono stati raccolti mediante campionatori ad alto volume su filtri in teflon, mentre i campionamenti al camino sono stati effettuati con un sistema apposito (sonda + filtro + *impingers*) secondo quanto stabilito in US-EPA *Method 5*. La concentrazione dei metalli è stata misurata mediante ICP-MS. In Fig. 4.4 vengono riportati i metalli contenuti nelle emissioni campionate al camino e le relative concentrazioni.

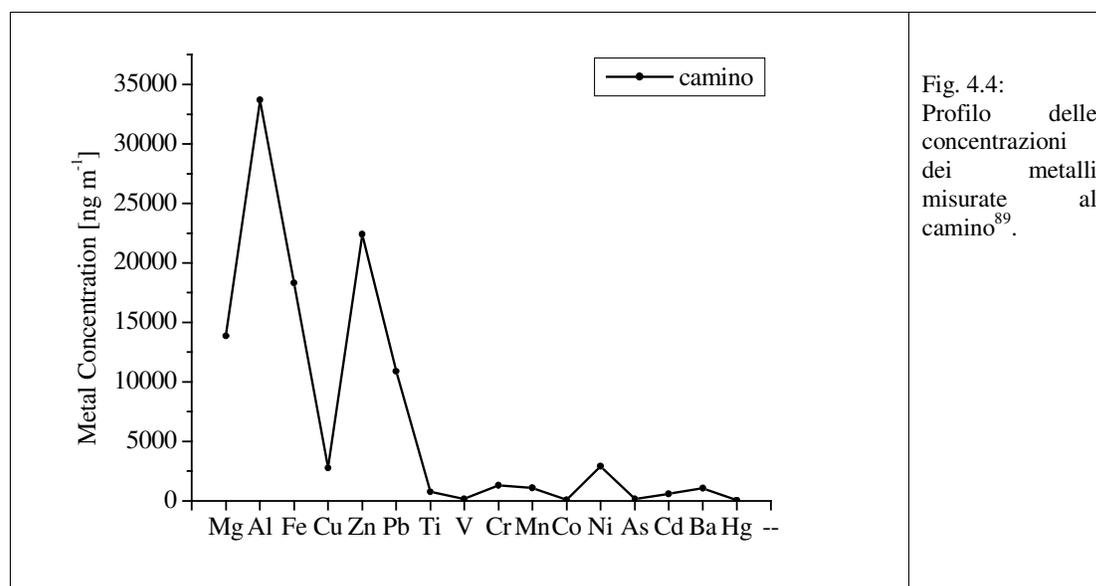


Fig. 4.4: Profilo delle concentrazioni dei metalli misurate al camino<sup>89</sup>.

Maguhn et al. (2003) hanno misurato la distribuzione dimensionale delle particelle presenti nel gas di scarico di un termovalorizzatore di rifiuti urbani in Germania, campionando on-line in modo isocinetico in due punti della linea fumi (a 700°C e a 300°C) e al camino (80°C). Il forno dell'impianto considerato è del tipo a griglia e la linea di depurazione dei fumi comprende uno *spray adsorber*, filtri a maniche, uno *scrubber* a umido e un precipitatore elettrostatico a umido. L'apparato di misura utilizzato è costituito da un *aerodynamic particle sizer* (APS) per l'intervallo dimensionale 0,5-30 µm e da uno *scanning mobility particle sizer* (SMPS) per l'intervallo 0,017-0,6 µm; l'unità SMPS consiste di un *differential mobility analyser* (DMA) e un *condensation particle counter* (CPC).

La distribuzione nel punto di campionamento a 700°C si presenta bimodale, con il massimo principale a circa 80 nm e un massimo minore, e piuttosto instabile, attorno a 40

<sup>88</sup> L'analisi dell'impatto del termovalorizzatore sull'inquinamento locale viene presentata nel capitolo 6 del presente documento.

<sup>89</sup> Hu et al., 2003

nm. Nel punto a 300°C il massimo della distribuzione si registra attorno a 140 nm, mentre il picco secondario non si rivela. Gli autori hanno inoltre studiato la concentrazione delle principali specie organiche lungo la linea fumi e l'influenza del bruciatore a olio (utilizzato in fase di accensione e spegnimento del processo di incenerimento dei rifiuti e in caso di condizioni di instabilità) e della pulizia della griglia con aria compressa sullo spettro dimensionale delle particelle nel gas di scarico. L'accensione del bruciatore comporta l'apparizione di un nuovo massimo (che diventa il picco maggiore) nella distribuzione dimensionale delle particelle attorno a 30 nm, attribuibile alla formazione di nuove particelle ultrafine di fuliggine. La procedura di pulizia della griglia (condotta ogni 30 minuti per una durata di circa 20 secondi) reintroduce nella camera di combustione una grande quantità di particelle fini, portando a un aumento della concentrazione delle polveri soprattutto nella frazione dimensionale maggiore.

L'efficienza di rimozione dell'ESP è stata investigata confrontando la distribuzione delle particelle a dispositivo acceso e spento; lo strumento abbatte di un ordine di grandezza la concentrazione delle particelle di diametro fino a 50 nm, mentre sembra un po' meno efficace per quanto riguarda le particelle di dimensione inferiore. La concentrazione delle particelle nel gas cala significativamente rispetto al punto di misura a 300°C, ma la riduzione non è uniforme su tutto l'intervallo dimensionale analizzato: le particelle di dimensione superiore a 0,1 µm riducono la concentrazione di due ordini di grandezza, mentre per le particelle di diametro compreso tra 0,011 e 0,07 µm l'abbattimento è di un solo ordine di grandezza.

La distribuzione dimensionale delle particelle al camino presenta per la maggior parte del tempo un massimo allargato tra 40 e 70 nm; occasionalmente si registra un'elevata concentrazione di particelle di diametro inferiore a 40 nm, che potrebbe essere associata alla formazione di nuove particelle da specie condensabili in fase gas.

Yuan et al. (2005) hanno studiato la distribuzione di alcuni metalli (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr e Hg) tra fase gas e fase solida nelle emissioni di sei inceneritori di rifiuti urbani in Taiwan. La capacità degli impianti considerati varia da 300 t d<sup>-1</sup> (due forni da 150 t d<sup>-1</sup> ciascuno) a 1800 t d<sup>-1</sup> (quattro forni da 450 t d<sup>-1</sup> ciascuno), ma tutti hanno lo stesso sistema di controllo delle emissioni: uno *spray-drying scrubber*, seguito da un sistema per l'iniezione di carbone attivo e un filtro a maniche. Il metodo usato per il campionamento delle emissioni è in grado di raccogliere il particolato sul filtro (con campionamento isocinetico) e di condensare e assorbire i composti gassosi negli *impingers*; i campioni sono stati analizzati mediante *cold vapor*-AAS e ICP-MS.

Dal confronto tra le concentrazioni del particolato a monte e a valle del dispositivo APC si evince che l'efficienza di rimozione delle particelle è pari a circa 99% (solo in un impianto si è registrata un'efficienza del 97%).

Ad eccezione del mercurio, che si trova principalmente in fase gas a causa del suo basso punto di ebollizione, i metalli studiati si presentano prevalentemente nella fase solida. La distribuzione del particolato totale all'entrata del dispositivo APC si presenta bimodale, con gran parte della massa nella frazione fine; Pb, Cd, Zn e Cu sono maggiormente concentrati nelle particelle di diametro inferiore a 1  $\mu\text{m}$ , mentre Cr e Hg nelle particelle più grandi.

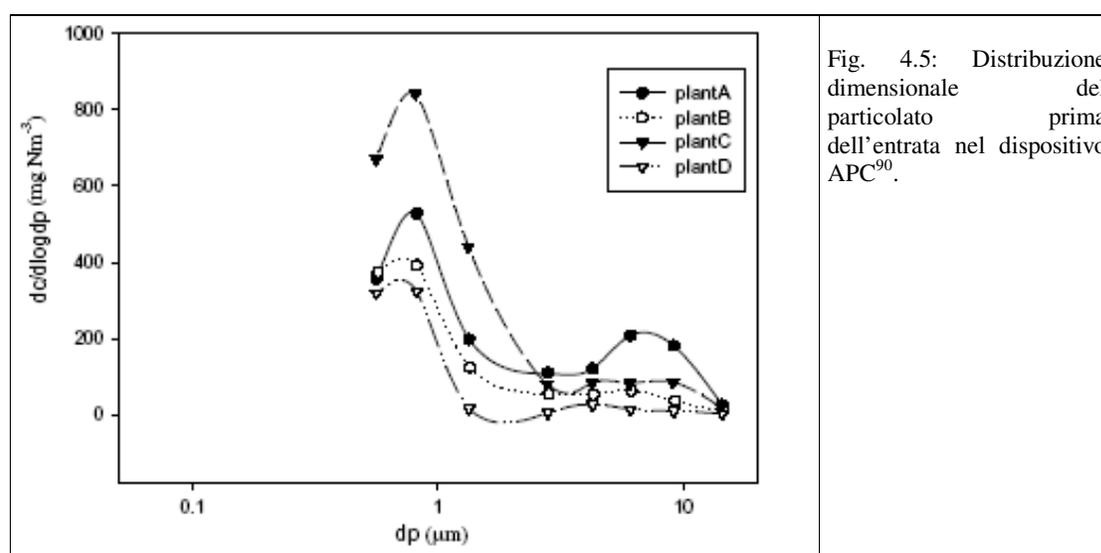


Fig. 4.5: Distribuzione dimensionale del particolato prima dell'entrata nel dispositivo APC<sup>90</sup>.

In conclusione, si riportano in tabella 4.5 gli elementi citati dai lavori consultati come componenti del particolato emesso dagli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti. Si faccia però attenzione al fatto che oltre a questi elementi è possibile ritrovarne altri all'interno delle particelle emesse da TMV, in quanto alcuni studi focalizzano l'analisi su un numero ristretto di elementi, scelto a priori.

<sup>90</sup> Yuan *et al.*, 2005

Na, Zn, Cd, Sb, Pb, Cl, In, Ag e Sn Cl, Cu, Hg	Greenberg <i>et al.</i> (1978) a
Cl, Na, Zn, Pb, Mg, Sn, Al, Fe, Ti, Cu, Sb, Cd, Br, Mn, Ba, As, Ag, Cr, Ni, Se, (Cs, W, Co, In, La, Sm, Th, Au)	Greenberg <i>et al.</i> (1978) b
C, Cr, Ca, Zn, Fe, S, Si, K, Al, Na e Pb	Howes <i>et al.</i> (1987)
Cd, Cu, Pb e Zn $\rightarrow PM_{2,5}$ Cr e Mn $\rightarrow PM_{>2,5}$	Yoo <i>et al.</i> (2002) a
Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Cd, Ba, Hg	Hu <i>et al.</i> (2003)
Pb, Cd, Zn e Cu $\rightarrow PM_1$ Cr e Hg $\rightarrow PM_{>1}$	Yuan <i>et al.</i> (2005)

Tab. 4.5: elementi tipicamente rivelati nelle analisi del particolato emesso da termovalorizzatori, secondo quanto riportato negli studi citati.



## 5. I SISTEMI DI MONITORAGGIO PER IL PARTICOLATO

I sistemi di monitoraggio attualmente utilizzati per il controllo del livello di inquinamento dell'aria da particolato atmosferico effettuano misurazioni in termini di massa, in quanto il metodo ufficiale riconosciuto dall'US-EPA<sup>91</sup>, dall'Unione Europea e quindi dall'Italia, per la caratterizzazione del particolato atmosferico è quello gravimetrico. Per quanto riguarda la nostra nazione, i valori limite di qualità dell'aria ambientale per diversi inquinanti tra i quali le particelle e il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM<sub>10</sub> sono stabiliti nel Decreto Ministeriale n°60 del 2002<sup>92</sup>. Il principio di misurazione prevede la raccolta delle particelle sospese in un dato volume d'aria sopra un filtro e la successiva determinazione della massa mediante pesata manuale; l'aria raccolta viene campionata attraverso opportuni dispositivi che permettono di selezionare la dimensione delle particelle. Questa tecnica permette di stabilire la concentrazione in termini di massa su volume (microgrammi/m<sup>3</sup>) e viene usata sia per il PM<sub>10</sub> che per il PM<sub>2,5</sub>.<sup>93</sup>

In Appendice all'Allegato XI del D.M.60/2002 si legge: "Il valore di concentrazione di massa del materiale particolato è il risultato finale di un processo che include la separazione granulometrica della frazione PM<sub>10</sub>, la sua accumulazione sul mezzo filtrante e la relativa misura di massa con il metodo gravimetrico. Un sistema di campionamento, operante a portata volumetrica costante in ingresso, preleva aria, attraverso un'appropriata testa di campionamento e un successivo separatore a impatto inerziale. La frazione PM<sub>10</sub> così ottenuta viene trasportata su un mezzo filtrante a temperatura ambiente. La determinazione della quantità di massa PM<sub>10</sub> viene eseguita calcolando la differenza fra il peso del filtro campionato e il peso del filtro bianco."<sup>94</sup>

Per quanto riguarda il PM<sub>10</sub>, il DM 60/2002 (art. 17, All. III) stabilisce per la protezione della salute umana due valori limite: la concentrazione media annua di 40 µg/m<sup>3</sup> e la concentrazione giornaliera di 50 µg/m<sup>3</sup> da non superare più di 35 volte l'anno al 1° gennaio 2005, con l'obiettivo di raggiungere una concentrazione media annua di 20 µg/m<sup>3</sup> e un

---

<sup>91</sup> United States Environmental Protection Agency.

<sup>92</sup> Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM<sub>10</sub> stabilito dal D.M.60/2002 è descritto nella norma EN 12341 "Air quality - Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods".

<sup>93</sup> US.EPA - Fourth External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter (June,2003),Vol.I; Direttiva Europea 1999/30/EC; D.M.60/2002.

<sup>94</sup> D.M.60/2002

massimo di 7 superamenti della concentrazione giornaliera di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  al 1° gennaio 2010<sup>95</sup>.

In aggiunta alle misurazioni di tipo diretto, quindi eseguite con strumenti che determinano la massa delle particelle sospese in atmosfera, è possibile misurare il particolato anche in modo indiretto, mediante metodi automatici basati su tecniche non gravimetriche che valutano altre proprietà delle particelle (ad esempio il potere di diffondere o assorbire la luce, la velocità di diffusione e la mobilità elettrica), purché questi siano dotati di certificazione di equivalenza con il metodo di riferimento<sup>96</sup>; i dati ottenuti vengono poi convertiti in unità di massa tramite l'uso di note relazioni esistenti tra i parametri. Generalmente, gli strumenti che si basano su misure indirette sono in grado di effettuare un monitoraggio continuo delle emissioni: l'uso di questi apparecchi è preferibile perché permette di ottenere informazioni più frequenti, tipicamente dati orari, rispetto ai campionamenti manuali, che forniscono le concentrazioni giornaliere; tuttavia, le tecnologie utilizzabili tendono a sottostimare i valori rilevati<sup>97</sup> e andrebbero quindi corrette<sup>98</sup>. I sistemi di analisi in continuo utilizzano infatti una sonda di prelievo riscaldata in modo da stabilizzare la temperatura della superficie di deposito del particolato e per prevenire accumuli di condensa proveniente dall'atmosfera: il riscaldamento della sonda comporta una possibile evaporazione del nitrato di ammonio e di alcuni composti volatili organici (VOC) in fase solida, con conseguenti errori di sottostima.

## 5.1 Lo schema dello strumento di raccolta del PM

Lo schema semplificato di un tipico apparato per la raccolta del particolato è costituito da un dispositivo di aspirazione (pompa o ventilatore), un selettore granulometrico (non necessariamente presente), un supporto per la raccolta del materiale e un misuratore di volume dell'aria campionata. I campioni di aria vengono aspirati dalla pompa attraverso la testa di campionamento, che effettua una prima selezione sulle dimensioni delle particelle; il flusso d'aria con la frazione di materiale che presenta le caratteristiche dimensionali

---

<sup>95</sup> Valori limite indicativi da rivedere con successivo decreto sulla base della futura normativa comunitaria.

<sup>96</sup> <http://images.torino-internazionale.org//f/ApprofondimentiQU/Ma/Malgieri-Zambrini.pdf> (04/05/06)

<sup>97</sup> Le tecnologie di misurazione in continuo risentono maggiormente della perdita dei composti semivolatili, conseguente alle operazioni di condizionamento del filtro. US.EPA - Fourth External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter (June,2003), Vol. I.

<sup>98</sup> L'Unione Europea, con un apposito gruppo di lavoro, ha definito i criteri statistici da seguire per correggere e quindi accettare le misure ottenute da tecnologie in continuo in sostituzione delle tradizionali misure gravimetriche. Per quanto riguarda l'Italia, il DM 60/2002 assegna al CNR il compito di certificare le centraline automatiche per il rilevamento delle polveri, assicurando il rispetto dei criteri di equivalenza individuati dall'Unione Europea: la classica misura gravimetrica può quindi essere sostituita da quella effettuata mediante strumentazione automatica solo se quest'ultima è stata certificata dai laboratori di riferimento del CNR.

desiderate raggiunge il filtro, che raccoglie il particolato per le successive analisi. I filtri vengono condizionati e pesati in ambiente controllato con valori di temperatura e umidità prestabiliti<sup>99</sup> e costanti prima e dopo il campionamento dell'aria; la concentrazione di particolato sospeso nell'aria viene determinata dividendo il guadagno in massa presentato dal filtro una volta terminata l'esposizione per il volume di aria campionata.

Nei sistemi per il rilevamento automatico del particolato, al di sotto del selettore in ingresso si trova il sistema di determinazione della massa particolata, che nella maggior parte dei casi consiste in un dispositivo ad attenuazione dei raggi beta o in una microbilancia inerziale oscillante (TEOM). Le informazioni prodotte dal misuratore di volume (o di flusso) e dalla pompa, che costituiscono la parte finale di ogni apparato di campionamento, sono utilizzate per calcolare il valore di concentrazione atmosferica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e per fornire indicazioni riguardo alle oscillazioni del flusso di campionamento<sup>100</sup>.

## 5.2 Misure dirette

### 5.2.1 Il campionatore ad alto volume

Lo strumento più semplice usato per le misure di particolato atmosferico è il campionatore ad alto volume; questo apparecchio aspira grandi volumi di aria (generalmente, portata volumetrica maggiore di  $15 \text{ m}^3/\text{h}$  o  $250 \text{ l}/\text{min}$ <sup>101</sup>) attraverso un filtro su cui vengono trattenute le particelle.

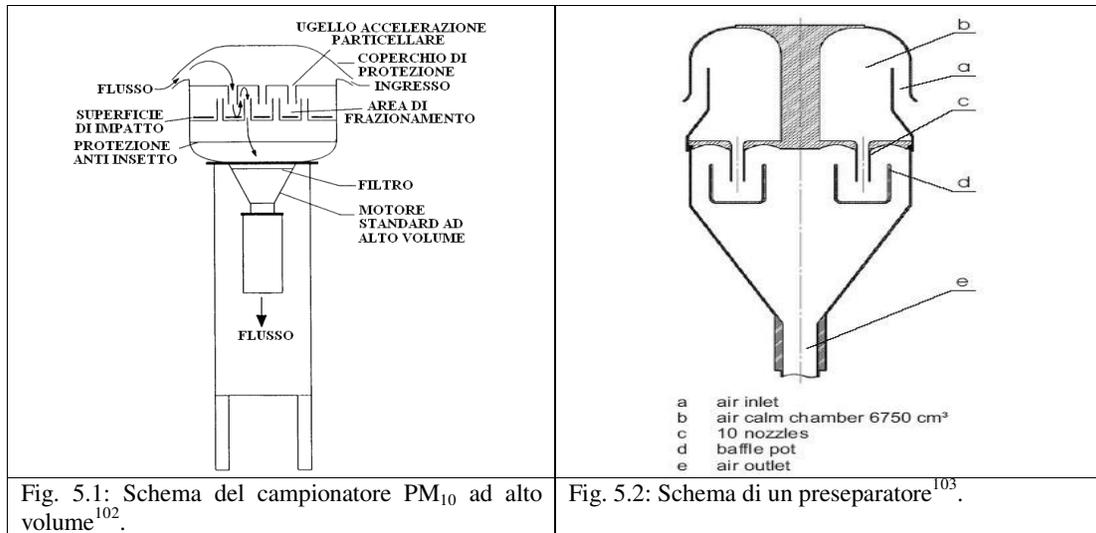
Nel 1971, l'ente americano EPA formulò i primi standard di riferimento riguardanti la qualità dell'aria negli ambienti esterni per le particelle solide sospese (TSP: *Total Suspended Particulate*). In seguito alle modifiche nei criteri di ricerca e sulla base dei risultati ottenuti nei primi studi, l'EPA introdusse nell'analisi delle particelle sospese una verifica più stretta riguardante anche l'individuazione dimensionale delle stesse; le ricerche sulle TSP vennero quindi sostituite da studi più approfonditi riguardanti le particelle aventi diametro aerodinamico uguale o inferiore a  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), basati su un test gravimetrico finale dopo separazione delle particelle mediante preselettori specifici utilizzati su campionatori con elevate capacità di flusso di aspirazione.

---

<sup>99</sup> Il DM 60/2002 stabilisce (in Appendice all'Allegato XI) che i filtri usati per la misura devono essere condizionati immediatamente prima di effettuare le pesate (precampionamento e post-campionamento) a una temperatura di condizionamento di  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , per un tempo pari a 48 h, in condizioni di umidità relativa del  $50 \pm 5 \%$ .

<sup>100</sup> [http://www.arpalombardia.it/qaria/docQA\\_Centraline\\_2.asp](http://www.arpalombardia.it/qaria/docQA_Centraline_2.asp) (22/05/06)

<sup>101</sup> Monitoring of PM in ambient air around waste facilities; Environmental Agency, M17



Il campionatore per  $PM_{10}$  ad alto volume viene considerato come uno dei dispositivi di campionamento di riferimento<sup>104</sup>. Come anticipato, i campioni di aria vengono fatti passare attraverso un dispositivo di entrata selettivo nelle dimensioni (SSI: *Size Selective Inlet*) delle particelle, a seconda del tipo di monitoraggio che si intende effettuare ( $PM_{10}$ , ma anche  $PM_{2,5}$ ). Gli SSI definiscono la frazione di dimensioni delle particelle che si vuole campionare; l'aria viene aspirata attraverso queste entrate per rimuovere le particelle che superano uno specifico diametro aerodinamico prima di esporre il filtro al flusso di aria. Questi dispositivi vengono caratterizzati da curve di efficienza di campionamento, le quali mostrano la frazione di particelle di densità unitaria che riesce a passare attraverso l'entrata in funzione del diametro aerodinamico. Tali curve vengono descritte mediante il loro punto di separazione del 50%, cioè il diametro aerodinamico al quale metà particelle passano oltre e metà vengono depositate all'entrata, e la loro pendenza, definita come la radice quadrata del rapporto tra i diametri ai quali si ha una penetrazione del 16 e dell'84%; le curve di efficienza vengono determinate ponendo all'entrata particelle di diametro noto e misurando la loro concentrazione prima e dopo il passaggio attraverso di essa<sup>105</sup>. Gli SSI operano la selezione delle particelle sfruttando i meccanismi di collisione diretta o virtuale, flusso ciclonico, filtrazione selettiva ed elutriazione. I dispositivi che si basano sulla collisione diretta consistono di una serie di ugelli posizionati sopra un piatto per la raccolta delle particelle; le dimensioni dell'impattore sono scelte in modo che le particelle più piccole del *cut-point* desiderato seguono le linee di flusso del campione di aria, mentre

<sup>102</sup> [http://www.analiticastrumenti.com/aria\\_tisch\\_pm10hv.htm](http://www.analiticastrumenti.com/aria_tisch_pm10hv.htm) (22/05/06)

<sup>103</sup> <http://www.digitel-ag.com> (13/04/06)

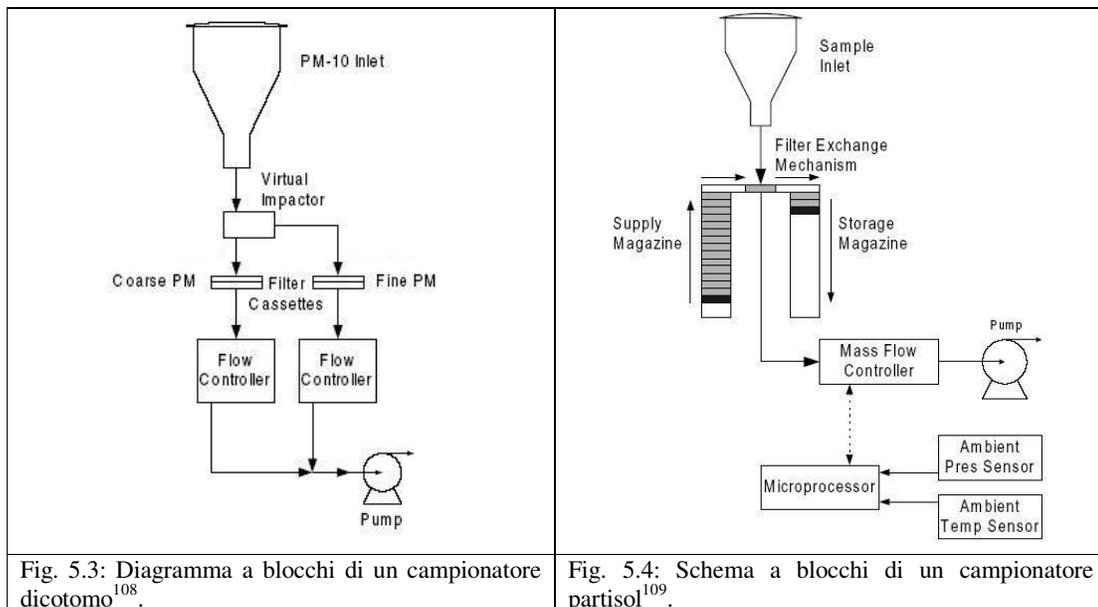
<sup>104</sup> [http://www.analiticastrumenti.com/aria\\_tisch\\_pm10hv.htm](http://www.analiticastrumenti.com/aria_tisch_pm10hv.htm) (22/05/06)

<sup>105</sup> [http://www.ccpa.ca/files/Library/Documents/Environment/NERM\\_Resources/Ambient\\_Part particulate\\_Matter\\_Guidelines\\_010329.pdf](http://www.ccpa.ca/files/Library/Documents/Environment/NERM_Resources/Ambient_Part particulate_Matter_Guidelines_010329.pdf) (04/06/06) ; Chow, 1995

quelle più grandi ne escono e vanno a depositarsi sul piatto. L'impattore virtuale lavora secondo lo stesso principio, ma al posto del piatto di raccolta ha un'apertura che convoglia le particelle più grandi verso un substrato di raccolta e quelle più piccole su un altro. I cicloni sfruttano la forza centrifuga per separare le particelle dal gas, impartendo un moto circolare all'aria in ingresso nel dispositivo. La filtrazione selettiva viene effettuata facendo passare il campione di aria attraverso un filtro in policarbonato con pori di dimensione ed efficienza di filtrazione note. Nel processo di elutriazione le particelle più leggere vengono separate da quelle più pesanti sfruttando il loro gradiente di velocità all'interno di un flusso ascendente<sup>106</sup>.

### 5.2.2 Il campionatore dicotomo

Uno strumento utilizzato per la raccolta di specifiche frazioni del PM è il campionatore dicotomo; questo apparecchio lavora a una velocità di campionamento inferiore rispetto agli strumenti ad alto volume e basa il suo funzionamento sulla divisione delle particelle in due classi di grandezza. In un primo momento, il campione di aria viene fatto passare attraverso un'entrata selettiva, ristretta alle particelle inferiori a 10 µm; successivamente, le particelle vengono divise in una frazione fine (<2,5 µm) e una frazione grossolana (tra 2,5 e 10 µm), che vengono raccolte su filtri separati, permettendo quindi di ottenere informazioni sulla massa e sulla composizione chimica differenziate tra le due frazioni del PM<sub>10</sub>.<sup>107</sup>



<sup>106</sup> Chow, 1995

<sup>107</sup> <http://www.rpco.com/products/ambprod> (22/05/06)

<sup>108</sup> <http://www.rpco.com> (11/05/06)

### 5.2.3 Il campionatore *partisol*

Tra gli strumenti *low-vol* (portata volumetrica inferiore a 2 m<sup>3</sup>/h, corrispondente a una velocità di flusso compresa tra pochi l/min a poche decine di l/m<sup>110</sup>) utilizzati per il monitoraggio delle polveri troviamo il campionatore *partisol*. Esso è costituito da un'unità-base, alla quale sono collegabili fino a tre stazioni-satellite che però possono lavorare solo una per volta: la base contiene un microprocessore per l'immagazzinamento interno dei dati, un sistema attivo per il controllo del flusso e una pompa; le stazioni-satellite sono dotate di un opportuno dispositivo di entrata per i campioni di aria e di un meccanismo per la sostituzione del filtro. Un software registra le condizioni atmosferiche, come ad esempio la temperatura e la pressione ambientale, la velocità e la direzione del vento, durante il periodo di lavoro delle varie unità. Il *partisol*, tramite la scelta dell'opportuno dispositivo d'entrata, può essere utilizzato per le misure di TSP, PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>.<sup>111</sup>

### 5.2.4 Il ciclone

Un altro strumento utilizzato è il campionatore a ciclone, le cui caratteristiche sono già state descritte alla sezione 3.2.5.3 in quanto questo dispositivo è spesso usato come primo stadio nella depolverazione dei fumi dei termovalorizzatori. Questi campionatori hanno una capacità di carico maggiore rispetto agli strumenti a collisione.

### 5.2.5 I filtri

Gli strumenti utilizzati nel monitoraggio del particolato atmosferico (quelli che effettuano misure gravimetriche dirette, ma anche alcuni basati su tecniche indirette) possiedono quindi un supporto filtrante che blocca e raccoglie le particelle sospese nei campioni di aria che lo attraversano. La filtrazione rappresenta il metodo più semplice per rimuovere le particelle dall'atmosfera; questa tecnica è molto indicata per la determinazione della massa del particolato, ma non è esente da problemi per le analisi microscopiche<sup>112</sup>.

I filtri che vengono comunemente utilizzati per la raccolta del particolato sono distinguibili tra filtri in fibra e filtri a membrana. I primi si presentano come un groviglio di fibre strettamente intrecciate e bloccano le particelle non solo in superficie, ma soprattutto

---

<sup>109</sup> <http://www.terralab.com.tr> (11/05/06)

<sup>110</sup> Monitoring of PM in ambient air around waste facilities; Environmental Agency, M17

<sup>111</sup> [http://www.rpco.com/products/ambprod/brochures/brochure2000\\_pages.pdf](http://www.rpco.com/products/ambprod/brochures/brochure2000_pages.pdf) (23/05/06)

<sup>112</sup> Le particelle tendono ad aggregarsi sul filtro quando si campionano elevate concentrazioni di aerosol, inoltre le particelle più piccole penetrano in profondità se si utilizzano filtri in fibre e risulta difficile contarle e analizzarle; la rimozione delle particelle dal filtro prima dell'analisi può alterare le caratteristiche dimensionali della distribuzione delle particelle (Allen, 1990).

nei vari strati attraverso il loro spessore; quelli più frequentemente utilizzati sono costituiti da fibre di vetro, quarzo e cellulosa. Questi filtri sono caratterizzati da un'alta efficienza di raccolta per tutte le dimensioni delle particelle e presentano poca resistenza al passaggio dell'aria. Gli altri filtri sono costituiti da membrane nelle quali sono stati ricavati dei pori microscopici; questi filtri trattengono le particelle in superficie e quindi sono preferibili nei casi in cui siano previste analisi successive, ma hanno una minor capacità di carico e sono più costosi. I materiali tipicamente usati per le membrane sono gli esteri di cellulosa e il teflon, ma esistono anche quelle in acetato o nitrato di cellulosa, in nylon o in PVC.

Nella scelta dei filtri più adatti per le misure bisogna considerare diverse caratteristiche<sup>113</sup>:

- efficienza di campionamento delle particelle: fatta eccezione per la filtrazione selettiva, il filtro ideale dovrebbe rimuovere più del 99% delle particelle sospese che lo attraversano, indipendentemente dalla dimensione delle particelle e dalla velocità del flusso di aria;
- stabilità meccanica: i filtri dovrebbero rimanere piatti all'interno del campionatore, restare integri e garantire una buona tenuta del sistema di campionamento in modo da minimizzare le perdite;
- stabilità chimica: i filtri non dovrebbero reagire chimicamente con il deposito; essi non dovrebbero assorbire i gas che non si desidera raccogliere, mentre quando è richiesto l'assorbimento dei gas (come nel caso delle misure dei precursori per le particelle secondarie), questi dovrebbero venire assorbiti con un'efficienza prossima al 100%;
- stabilità termica: i filtri dovrebbero mantenere la loro porosità e struttura in presenza delle temperature tipiche dei flussi di aria campionata e dei metodi di analisi usati;
- concentrazione di bianco: i filtri non dovrebbero contenere concentrazioni significative e fortemente variabili degli elementi chimici cercati nell'analisi;
- resistenza al flusso e capacità di carico: i filtri dovrebbero permettere che sufficienti quantità di aria vengano aspirate attraverso di essi in modo da soddisfare le richieste di velocità di flusso delle entrate e ottenere depositi adeguati; la velocità di flusso non dovrebbe diminuire durante il campionamento a causa di effetti ostruttivi manifestati dalle particelle raccolte;
- costo e disponibilità: i filtri dovrebbero venire prodotti in grandi quantità presentare prezzi ragionevoli.

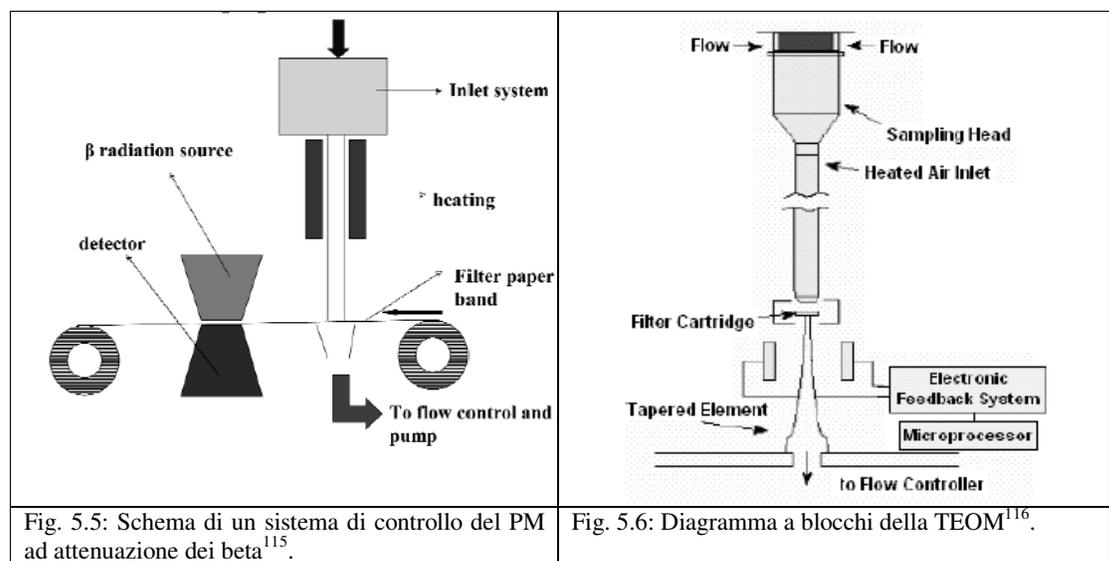
---

<sup>113</sup> Chow, 1995

La fisica del processo di raccolta delle particelle è simile per tutti i tipi di filtri; le particelle inferiori a  $0,1 \mu\text{m}$  vengono raccolte per diffusione: poiché la diffusività aumenta al diminuire delle dimensioni, l'efficienza di raccolta cresce quando la dimensione delle particelle scende al di sotto di  $0,1 \mu\text{m}$ . Le particelle di dimensione superiore a  $0,5 \mu\text{m}$  circa vengono raccolte per intercettazione e collisione; l'efficienza di questi due processi cresce all'aumentare della dimensione delle particelle<sup>114</sup>.

Le tecniche di misura che raccolgono le particelle sui filtri sono affette da problematiche come l'assorbimento di vapore acqueo da parte del substrato, le perdite dovute all'evaporazione dei composti semivolatili durante o dopo il campionamento, la contaminazione del deposito nelle operazioni di raccolta dei filtri e le eventuali reazioni tra le particelle depositate e il substrato; l'entità di questi effetti varia da luogo a luogo e dipende dalla massa raccolta, dalla composizione chimica del particolato, dalla temperatura e dall'umidità relativa. Per minimizzare la contaminazione dei campioni raccolti, i filtri possono venire sistemati su appositi sostegni porta-filtri in ambiente pulito (laboratorio) invece che sul luogo di misura.

### 5.3 Misure indirette: strumento ad attenuazione di raggi beta e microbilancia TEOM



I due strumenti che trovano maggior applicazione per il monitoraggio ambientale del particolato sono la *beta-gauge* e la TEOM. Il primo strumento misura l'attenuazione dell'energia delle particelle  $\beta$  ( $0,01-0,1 \text{ MeV}$ ), prodotte da una sorgente radioattiva

<sup>114</sup> McMurry, 2000

<sup>115</sup> <http://www.iupac.org/publications/pac/2004/pdf/7606x1241.pdf> (17/05/06)

<sup>116</sup> <http://www.iupac.org/publications/pac/2004/pdf/7606x1241.pdf> (17/05/06)

(generalmente  $^{14}\text{C}$  o  $^{147}\text{Pm}$ ) e rivelate mediante un contatore Geiger, da parte del campione su cui è depositato il particolato; la massa delle polveri si ottiene dalla differenza tra l'attenuazione del fascio  $\beta$  attraverso il filtro bianco e quella determinata dal particolato atmosferico raccolto sul filtro campionato<sup>117</sup>. Questo dispositivo è in grado di fornire la concentrazione di particolato ora per ora, ma è molto costoso e presenta alcune limitazioni funzionali, tra le quali la necessità di una sorgente radioattiva.

Il secondo strumento determina la massa raccolta su un filtro misurando i cambi di frequenza di un elemento affusolato alla cui estremità è fissato il filtro. L'aria viene aspirata attraverso un dispositivo di entrata riscaldato e un filtro sostituibile situato all'estremità di un tubo cavo e assottigliato; l'aria filtrata passa poi attraverso il tubo, mantenuto in oscillazione. Un apparato di controllo automatico del flusso, diretto dal microprocessore del sistema, mantiene il flusso a una velocità costante. Quando il particolato si accumula sul filtro, la frequenza di oscillazione naturale del tubo diminuisce; il sistema elettronico monitora costantemente questo parametro e, in base alla relazione diretta tra la massa del PM e la frequenza di oscillazione, il microprocessore dello strumento calcola la massa totale accumulata sul filtro in tempo reale.

Per mantenere la precisione nelle misure, l'elemento oscillante deve essere tenuto a temperatura costante per minimizzare gli effetti di espansione e contrazione termica; poiché deve essere superiore alle variazioni incontrate durante il monitoraggio ambientale, la temperatura di lavoro viene tipicamente impostata a 50 °C: questa richiesta genera artefatti negativi nella misura in quanto provoca la volatilizzazione delle specie volatili come i sali di ammonio e molte specie organiche<sup>118</sup>. Questo strumento può essere utilizzato per il monitoraggio del  $\text{PM}_{10}$  e del  $\text{PM}_{2,5}$ .

I campionatori gravimetrici, la microbilancia TEOM e l'analizzatore di raggi beta sono gli strumenti che vengono comunemente utilizzati nel monitoraggio ambientale. Al 2002, la frequenza di impiego delle diverse metodiche di misura della concentrazione delle  $\text{PM}_{10}$  a livello nazionale era di 33% per il campionatore gravimetrico, 28% per la TEOM e 46% per gli strumenti ad attenuazione dei beta (la somma delle percentuali risulta maggiore del 100% perché alcuni comuni adottano diverse metodiche contemporaneamente)<sup>119</sup>. I metodi di tipo manuale sono di solito preferiti per la ricerca, in quanto maggiormente conformi

---

<sup>117</sup> <http://www.legambientepadova.it/smog/faq/fisica#f8> (22/05/06)

<sup>118</sup> <http://www.legambientemessina.org/modules.php?name=News&file=print&sid=67> (17/05/06)

<sup>119</sup> Legambiente - Osservatorio  $\text{PM}_{10}$  2003

alle norme EN e perché permettono di fare analisi di tipo chimico sul particolato raccolto; essi non rappresentano invece la scelta migliore nelle reti di monitoraggio ambientale, perché forniscono solamente le concentrazioni giornaliere e richiedono l'intervento diretto e quotidiano di un operatore.

## 5.4 Gli altri strumenti

Il particolato presente in atmosfera può essere tuttavia misurato anche mediante l'uso di altri strumenti.

### 5.4.1 I cristalli piezoelettrici

È possibile effettuare misure di concentrazione del particolato per mezzo di cristalli piezoelettrici<sup>120</sup>; questi materiali si polarizzano elettricamente se vengono assoggettati a una deformazione meccanica, mentre possono diventare sede di onde stazionarie se vengono sottoposti a sollecitazioni periodiche di frequenza corrispondente ai diversi modi di vibrazione propri del cristallo. Questi modi dipendono dal tipo di deformazione, dalla forma e dalla dimensione del cristallo e da come viene applicata la sollecitazione. Le particelle vengono depositate per collisione inerziale o per precipitazione elettrostatica sulla superficie di un disco di cristallo (tipicamente viene utilizzato il quarzo) piezoelettrico. La naturale frequenza di vibrazione di risonanza del cristallo diminuisce appena le particelle si accumulano su di esso: la frequenza variabile del cristallo utilizzato per il campionamento delle particelle viene confrontata elettronicamente con quella di un cristallo pulito di riferimento e viene generato un segnale proporzionale alla massa depositata. Il cristallo di riferimento permette anche di compensare le variazioni in temperatura che eventualmente si verificano durante il monitoraggio.

### 5.4.2 Il nefelometro

Negli studi di visibilità si ricorre generalmente al nefelometro integrante<sup>121</sup>; questo strumento misura il coefficiente di *scattering* ottico dalla luce diffusa dalle particelle e dai gas nell'aria, integrando su un vasto intervallo di angoli. Esso è composto da un tubo nero, da una sorgente che genera flash luminosi e da un rivelatore di luce che sottende l'intero volume e raccoglie la luce che è stata diffusa dalle particelle sospese nel campione di aria. La misura dipende sia dalla natura del particolato, sia dalla sua granulometria.

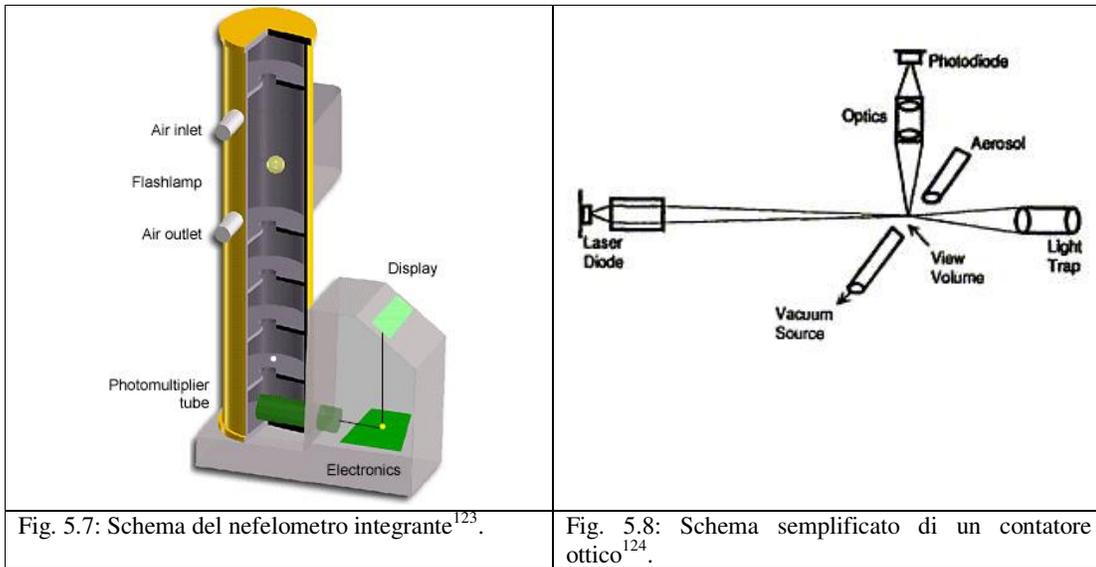
---

<sup>120</sup> McMurry, 2000

<sup>121</sup> Chow, 1995

Il range e la sensibilità di questi strumenti dipendono dall'ottica, dall'elettronica e dal modo di operare del singolo apparecchio.

Le misure effettuate coi nefelometri mostrano una notevole incertezza sulla concentrazione delle particelle fini, imputabile all'umidità presente sul particolato, la quale contribuisce fortemente alla diffusione della luce<sup>122</sup>. Per attenuare questo effetto alcuni strumenti possono prevedere il riscaldamento dell'aria in ingresso, con la possibile sottostima del valore finale di concentrazione già precedentemente discussa.



### 5.4.3 Gli analizzatori di singola particella

Per ottenere le distribuzioni basate sul conteggio delle particelle si utilizzano i contatori a singola particella; dai dati ottenuti, inoltre, facendo delle assunzioni riguardo alla forma e alla densità delle particelle, si possono calcolare le distribuzioni in termini di volume e superficie delle particelle. I contatori che vengono comunemente utilizzati sono di tre tipi: il *sizer* aerodinamico, l'analizzatore di mobilità elettrica e il contatore ottico<sup>125</sup>. Il primo strumento si basa sul principio del ritardo nella velocità delle particelle sospese in flussi di aria accelerati. Le particelle che devono essere misurate vengono sospese in aria e disperse nella regione di misura, dove la velocità dell'aria rimane costante, mentre le particelle risentono di un'accelerazione diversa a seconda della loro dimensione. La velocità delle particelle in un dato punto è quindi inversamente proporzionale alla sua grandezza aerodinamica e viene determinata mediante l'uso di due fasci laser: la luce scatterata

<sup>122</sup> <http://www.progettolinfa.com/multimedia/142/31d.doc> (17/05/06)

<sup>123</sup> <http://www.epa.qld.gov.au> (17/05/06)

<sup>124</sup> <http://www.iprocessmart.com/particlecounters> (17/05/06)

<sup>125</sup> Chow, 1995; McMurry, 2000

durante il passaggio delle particelle attraverso ciascun fascio viene rivelata da due fotomoltiplicatori e il tempo tra i due eventi viene misurato e convertito in termini di dimensione delle particelle<sup>126</sup>. Questi strumenti permettono una misura rapida e precisa della dimensione aerodinamica di molte particelle e sono tipicamente utilizzati in studi in cui il diametro è superiore a 0,5  $\mu\text{m}$ . Negli analizzatori di mobilità elettrica, le particelle con una distribuzione di carica nota vengono fatte passare attraverso un campo elettrico; poiché la mobilità di una particella è legata alla sua dimensione, da queste misure si riesce a risalire al diametro della particella. L'uso di questi strumenti è solitamente limitato agli studi in cui le particelle hanno dimensione inferiore al micrometro e forma quasi sferica. Il contatore ottico (OPC) misura la luce diffusa dalle singole particelle che attraversano un fascio di luce estremamente focalizzato. Una frazione della luce diffusa viene diretta a un rivelatore fotoelettrico che la converte in un impulso proporzionale di tensione; la concentrazione del numero di particelle viene derivata dalla frequenza di conteggio degli impulsi e la dimensione delle particelle viene ottenuta dall'altezza degli impulsi per mezzo di un'opportuna curva di calibrazione. Gli OPC possono essere utilizzati per il conteggio delle particelle in un grande intervallo di grandezze, da 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , anche se nella regione inferiore al micrometro l'efficienza di conteggio cala al diminuire della dimensione della particella; inoltre, questi strumenti possono dare errori di coincidenza o andare in saturazione ad alte concentrazioni di particelle.

#### 5.4.4 Il contatore di nuclei di condensazione

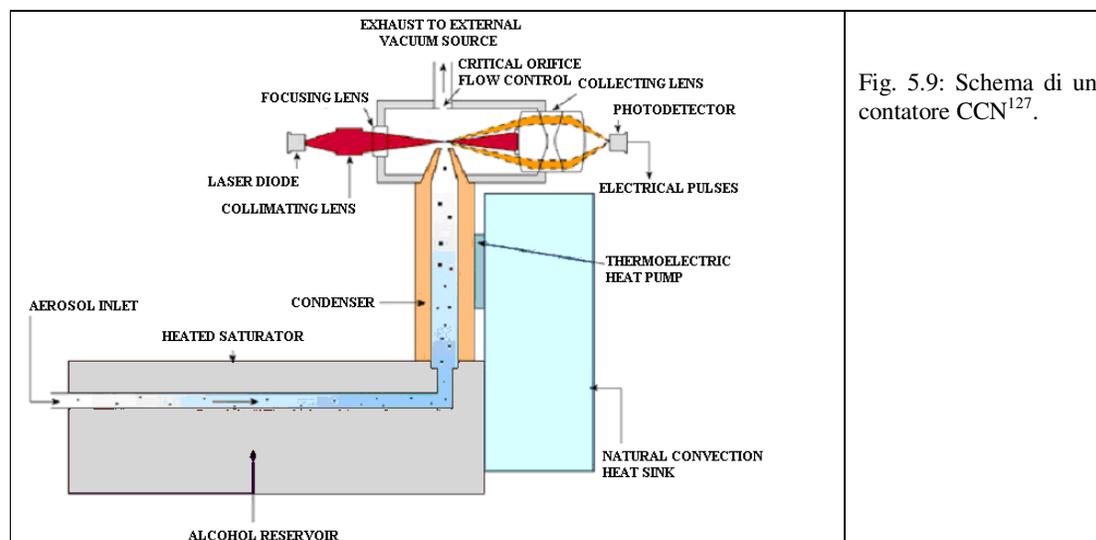


Fig. 5.9: Schema di un contatore CCN<sup>127</sup>.

<sup>126</sup> Allen, 1990

<sup>127</sup> [http://www.cmdl.noaa.gov/aero/instrumentation/cnc\\_desc.html](http://www.cmdl.noaa.gov/aero/instrumentation/cnc_desc.html) (09/06/06)

Uno strumento molto sensibile per il conteggio delle particelle di dimensione inferiore al micrometro è il contatore dei nuclei di condensazione. In questi dispositivi si fa passare l'aerosol sopra a una camera contenente un fluido, tipicamente alcol; i vapori di questo fluido condensano sulle particelle e le fanno crescere fino a diventare gocce di dimensione pari a circa 10 µm, che vengono contate mediante scattering della radiazione proveniente da una sorgente di luce bianca<sup>128</sup>. Questi strumenti sono in grado di contare particelle di diametro dell'ordine di 0,005-0,01 µm in concentrazioni fino a 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> particelle/cm<sup>3</sup>.

## 5.5 La raccolta e l'analisi

In conclusione, il campionamento del particolato aerodisperso comporta una scelta tra diverse strategie, a seconda dello scopo dell'operazione di raccolta, che non coinvolge però solo il tipo di strumentazione.

Una misura ambientale consiste di una fase di campionamento e di una fase di analisi: il principio fondamentale da seguire è che una piccola quantità di materiale raccolto deve fornire una stima ragionevole delle caratteristiche globali del materiale, cioè il campione deve essere rappresentativo delle variazioni spazio-temporali della potenziale esposizione e idoneo alle successive analisi strumentali. Accanto alla scelta del metodo e della tecnica da utilizzare, nell'organizzazione di una campagna di misura delle particelle bisogna quindi considerare altri parametri, tra i quali il numero dei campionamenti e le postazioni in cui effettuare la misura, il periodo e la durata dei prelievi.

Non esiste un metodo specifico per il monitoraggio del particolato in prossimità degli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti che sia il migliore per tutte le applicazioni: bisogna scegliere di volta in volta, in base al tipo di misure che si vogliono effettuare. Generalmente, la filtrazione è il metodo preferibile per monitoraggio manuale di routine, il dispositivo ad attenuazione dei raggi beta viene scelto per il monitoraggio automatico di routine, gli strumenti che misurano il *light-scattering* vengono preferiti per i rilevamenti di *screening*, mentre la TEOM viene utilizzata solamente per ricerche specifiche, visto l'elevato costo dello strumento<sup>129</sup>.

Una volta avvenuta la raccolta dei campioni di particolato, questi devono essere analizzati: la fase di analisi prevede la quantificazione del campione e la caratterizzazione fisico-chimica del particolato raccolto. Il principio vale per tutti i metodi, anche se, nella pratica, mentre per i metodi manuali la fase di analisi avviene in un secondo momento, per

---

<sup>128</sup> Allen, 1990

<sup>129</sup> Environmental Agency, M17

i metodi automatici (TEOM, *light-scattering*,...) la fase di campionamento e la fase di quantificazione sono considerate quasi simultanee.

Come già visto, la determinazione gravimetrica del campione prevede una procedura di condizionamento e pesatura del filtro prima e dopo l'esposizione all'aria contaminata. La successiva caratterizzazione può essere condotta utilizzando diverse tecniche, da scegliere a seconda delle specifiche informazioni ricercate.

### 5.5.1 L'analisi fisica dei campioni

Le caratteristiche fisiche del particolato possono essere indagate con tecniche di microscopia ottica (limite di risoluzione di 0,1  $\mu\text{m}$ ) o elettronica. Accanto alle informazioni sull'aspetto fisico, i microscopi elettronici sono spesso associati a strumenti (ad esempio, dispositivi per *energy dispersive X-ray analysis*) che permettono l'analisi quantitativa delle singole particelle.

### 5.5.2 L'analisi chimica dei campioni

L'analisi chimica del particolato può essere condotta mediante l'uso di diverse tecniche analitiche.

La diffrazione di raggi X (XRD) permette di identificare i composti cristallini e di ottenere analisi quantitative di miscele studiando l'intensità delle righe. La tecnica si basa sulla legge di Bragg e sul fatto che cristalli diversi producono diversi *pattern* di diffrazione da una sorgente monocromatica di raggi X.

La fluorescenza a raggi X (XRF) sfrutta la capacità della radiazione X di appropriata energia di indurre emissioni elettroniche di fluorescenza in molti atomi. Questa tecnica è in grado di fornire analisi qualitative e quantitative dei metalli contenuti nel PM raccolto sui filtri, con il vantaggio di essere non-distruttiva, presentare un ampio *range* di misura (da impurità a elevate percentuali) e avere un limite di rivelazione molto basso (0,1-100 ppm).

La spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS) è la tecnica più comune per l'analisi dei metalli presenti nel particolato; essa misura un elemento per volta. Il campione dissolto viene iniettato nella fiamma, dove gli ioni metallici si portano nello stato fondamentale per riduzione chimica. L'assorbimento della luce ad appropriate lunghezze d'onda è legato linearmente alla concentrazione degli elementi nel campione, secondo la legge di Beer.

La spettroscopia a plasma accoppiato induttivamente (ICP) è una tecnica di spettroscopia di emissione atomica in cui gli atomi vengono eccitati in una torcia al plasma. Questa

tecnica presenta le stesse applicazioni della AAS, con il vantaggio di poter determinare simultaneamente diversi elementi.

La cromatografia ionica (IC) è indicata per la determinazione delle particelle solubili in acqua e viene tipicamente utilizzata per rivelare, ad esempio, cloruri, solfati, nitrati e ammonio. Questa tecnica opera la separazione di anioni e cationi su resine a scambio di ioni, seguita da una misura di conduttività.

La cromatografia liquida ad alta performance (HPLC) è un metodo affidabile per la determinazione di molti microinquinanti organici; i componenti vengono separati sulla colonna cromatografica e successivamente determinati con un metodo appropriato (ad esempio, per mezzo di un rivelatore UV).

L'instrumental neutron activation analysis (INAA) è una tecnica molto sensibile per fare analisi qualitative e quantitative di elementi maggiori, minori e in tracce, con determinazione simultanea di più di 30 elementi. Il metodo comporta il bombardamento del campione con neutroni, che interagiscono con gli atomi del campione e portano alla creazione di isotopi radioattivi; misurando i raggi  $\gamma$  rilasciati dal decadimento di questi isotopi è possibile determinare quali elementi sono presenti nel campione e in quale concentrazione.

La particle induced X-ray emission (PIXE) è una tecnica di analisi a fascio di ioni che permette di effettuare analisi qualitative e quantitative degli elementi presenti nei campioni, con sensibilità molto maggiore rispetto alle tecniche che utilizzano gli elettroni. Questa tecnica prevede il bombardamento del campione con particelle cariche (tipicamente protoni di energia di qualche MeV); queste interagiscono con la nuvola elettronica degli atomi, creando lacune negli strati interni (K, L, M), che vengono velocemente ( $10^{-9}$ - $10^{-16}$  s) riempite dagli elettroni più esterni. L'energia residua, pari alla differenza fra l'energia di legame dell'elettrone nel guscio più esterno e in quello più interno, viene emessa prevalentemente come radiazione X ed è caratteristica dell'elemento emettitore; dalla misura dell'energia e della quantità dei raggi X emessi si risale agli elementi presenti nel campione e alla loro concentrazione. Questa tecnica permette di determinare la presenza di molti elementi con una rapida singola misura, non è distruttiva e presenta una buona sensibilità (0,1-1 ppm) per la maggior parte degli elementi; essa però non è in grado di rivelare gli elementi leggeri ( $Z < 11$ ) a causa dell'alto coefficiente di assorbimento dei raggi

X da essi prodotti, e inoltre le analisi in profondità sono limitate dal range di penetrazione dei protoni nella materia<sup>130</sup>.

---

<sup>130</sup> <http://www.ge.infn.it/iba/tecnicheiba.html> (30/06/06); <http://www.mrsec.harvard.edu/cams/PIXE.html> (30/06/06)

## 6. L'INDIVIDUAZIONE DEL MARKER PER LA TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI

Quando in un'area si registrano alte concentrazioni di particolato, si cerca di identificare le sorgenti di emissione che contribuiscono al livello di inquinamento misurato per ottenere informazioni dalle quali sviluppare una buona politica di controllo.

Un buon metodo per combattere l'inquinamento atmosferico sarebbe infatti quello di quantificare le emissioni delle singole sorgenti inquinanti e costruire un inventario delle emissioni a livello locale, regionale e nazionale: sulla base di questi dati sarebbe più facile studiare delle strategie appropriate ed efficaci per affrontare il problema della qualità dell'aria.

Un lavoro di questo tipo può essere fatto attribuendo alle diverse sorgenti la propria "impronta digitale", cioè un insieme di caratteristiche chimico-fisiche specifiche di quella determinata sorgente. L'individuazione di questa impronta è essenziale per determinare il contributo delle specifiche sorgenti, ma risulta essere complessa, sia perché l'aria ambientale contiene una miscela dinamica di inquinanti che interagiscono e cambiano, sia perché le caratteristiche delle emissioni sono comuni a diverse sorgenti.

Gli elementi che possono caratterizzare una fonte emissiva sono la distribuzione in dimensioni delle particelle, il profilo dell'emissione di particolari composti o elementi, il rapporto tra la concentrazione di alcuni composti, elementi o isotopi<sup>131</sup>.

Per determinare il contributo di una sorgente è inoltre possibile basarsi sulla presenza di elementi o composti traccianti (marker), specifici della data emissione; spesso si individuano degli elementi caratteristici, ma è anche possibile basarsi su alcuni composti organici.

La procedura di quantificazione del contributo relativo dei diversi tipi di sorgente alla concentrazione degli inquinanti nell'aria ambientale viene chiamata *source apportionment* e viene condotta con metodi intuitivi o matematici. Per l'inquinamento atmosferico vengono generalmente utilizzate le procedure *receptor-orientated modelling* e quelle *source emission-orientated modelling*. Nel primo caso, la concentrazione degli inquinanti di interesse viene monitorata per un lungo periodo in un singolo sito di misura (*receptor*); una volta ottenuto un insieme di dati sufficiente, i contributi delle varie sorgenti vengono determinati come combinazione dei profili delle diverse emissioni che dà il miglior fit dei

---

<sup>131</sup> Morawska, 2002 (a)

valori osservati al sito di misura. Nel secondo caso, invece, la concentrazione degli inquinanti nei vari luoghi di interesse viene predetta combinando i dati di emissione delle sorgenti con modelli di trasporto e dispersione in aria degli inquinanti<sup>132</sup>.

I metodi più frequentemente utilizzati sono la *Chemical Mass Balance* (CMB), la *Principal Component Analysis* (PCA) e la *Positive Matrix Factorization* (PMF)<sup>133</sup>.

## 6.1 Gli studi in letteratura

Sakata et al. (2000) hanno utilizzato il piombo come elemento marker per stimare il contributo del trattamento dei rifiuti alla concentrazione dei metalli nell'aria urbana giapponese, senza ricorrere a metodi matematici. Gli autori hanno misurato la variazione temporale della concentrazione del piombo e dei rapporti tra gli isotopi del piombo, in un punto nell'area metropolitana di Tokyo in prossimità del quale sono situati 9 termovalorizzatori (gli impianti si trovano all'interno di un'area di 10 km attorno al luogo di misura e bruciano una quantità totale di 4650 t di rifiuto al giorno). Dopo aver valutato le sorgenti di piombo nell'atmosfera, essi hanno studiato la relazione tra la concentrazione del piombo e quella di altri metalli (As, Cd, Cr, Ni, Zn), in base ai dati ottenuti dalle loro misurazioni e dalle stazioni della rete nazionale di monitoraggio dell'aria. Infine, usando i rapporti tra la concentrazione dei vari metalli e la concentrazione del piombo, hanno stimato il contributo degli impianti alla concentrazione atmosferica di alcuni metalli.

I campioni di particolato sono stati raccolti su filtri in fibra di quarzo con un campionatore ad alto volume e analizzati con tecniche di ICP-AES (*Atomic Emission Spectroscopy*), ICP-MS e *graphite furnace* AAS. I dati mostrano che, nonostante la grande variabilità nella concentrazione del piombo, i rapporti tra gli isotopi restano abbastanza costanti, indipendentemente dal tempo e dalle condizioni meteorologiche durante il campionamento; inoltre, questi valori risultano in linea con quelli misurati in diverse città del Giappone, fatto che suggerisce che esista una sorgente predominante di piombo nell'atmosfera di molte città giapponesi. I valori misurati dei rapporti tra gli isotopi del piombo sono stati confrontati anche con i valori che caratterizzano le *fly ash* dei termovalorizzatori e sono risultati praticamente identici, mentre i minerali di piombo utilizzati in Giappone presentano rapporti piuttosto vari; gli autori concludono quindi che la termodistruzione dei rifiuti rappresenta la principale sorgente di piombo in molte aree urbane del Giappone.

---

<sup>132</sup> <http://www.gees.bham.ac.uk/research/sapphire/Project/Modelling.htm> (23/06/06)

<sup>133</sup> <http://www.epa.gov/scram001/receptorindex.htm> (30/06/06)

Gli autori indagano poi l'influenza del processo sulla concentrazione atmosferica di altri metalli basandosi sulla relazione tra la loro concentrazione e quella del piombo, usando i dati ottenuti nel sito di misura e quelli provenienti dalla rete di monitoraggio nazionale. I dati da loro misurati presentano un'elevata correlazione tra la concentrazione del Pb e quelle di Cd, Zn e As; inoltre, la curva ottenuta dalla regressione lineare per Cd e As passa vicino all'origine, suggerendo che la sorgente per questi metalli sia la stessa che per il Pb, e quindi che provengano anch'essi dai termovalorizzatori. Per quanto riguarda la concentrazione dello Zn, sembra esserci anche il contributo di un'altra sorgente; stimando la frazione di Zn proveniente dal terreno dal rapporto medio Zn/Al e sottraendola ai dati, si ottiene una curva di regressione lineare per Zn-Pb che passa anch'essa vicino all'origine. Non sembra esistere invece correlazione tra la concentrazione del Pb e quelle di Cr e Ni, però Cr e Ni sono correlati tra loro e provengono probabilmente dai processi di produzione di ferro e acciaio.

Nei dati provenienti dalla rete di monitoraggio ambientale si ritrova un'alta correlazione tra le concentrazioni di Pb e Cd; il rapporto Cd/Pb è inoltre molto simile a quello misurato nel sito di studio e a quello presentato dalle particelle provenienti da MSWI (dati raccolti nel biennio 1975-1976). Questi risultati fanno pensare che anche quasi tutto il Cd presente nell'atmosfera delle città giapponesi possa essere attribuito alla combustione dei rifiuti; assumendo che tutto il piombo al sito di misura provenga da questo processo, la termovalorizzazione pesa per il 94% sulla concentrazione del Cd nell'atmosfera. Le concentrazioni di Zn e As crescono linearmente con la concentrazione del Pb, mentre Cr e Ni risultano ancora fortemente correlati tra di loro. Assumendo che il trattamento termico dei rifiuti sia responsabile del 100% della concentrazione di Zn e As al sito di misura, il contributo degli impianti di MSWI in media alle stazioni di monitoraggio è del 78% alla concentrazione di Zn e del 71% alla concentrazione di As.

Hu et al. (2003) hanno studiato l'impatto delle emissioni di un termovalorizzatore<sup>134</sup> sulla concentrazione locale dei metalli nell'aria. Come anticipato al capitolo 4, gli autori confrontano i campioni di particolato<sup>135</sup> raccolti in 8 punti diversi in prossimità dell'impianto (distanza variabile tra 0,9 e 3,5 km in diverse direzioni) con l'emissione al

---

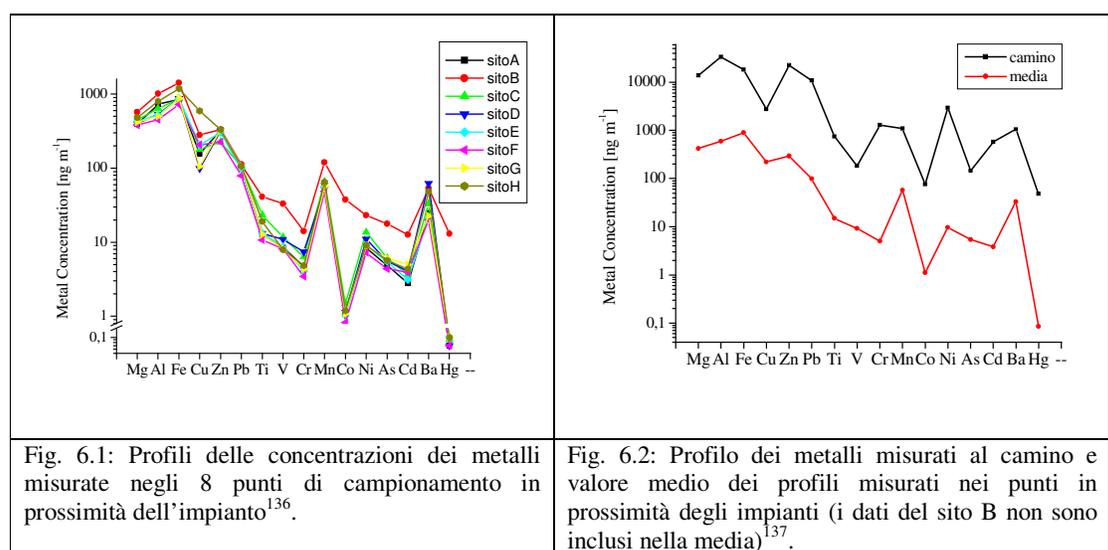
<sup>134</sup> L'impianto è costituito da 3 forni a griglia della capacità di 300 ton d<sup>-1</sup> ciascuno ed è dotato di una sezione per il recupero di energia termica; la linea di depurazione fumi prevede uno *scrubber* a semi-secco seguito da filtro a maniche, con successivo *scrubber* a umido, con iniezione di acqua e calce per la neutralizzazione dei gas acidi e la rimozione dei metalli.

<sup>135</sup> I campioni sono stati raccolti mediante campionatori ad alto volume su filtri in teflon, mentre i campionamenti al camino sono stati effettuati con un sistema apposito (sonda + filtro + *impingers*) secondo quanto stabilito in US-EPA *Method 5*. La concentrazione dei metalli è stata misurata mediante ICP-MS.

camino: i profili dei metalli in tutti i siti di misura sono molto simili a quelli registrati al camino, risultato che suggerisce che il termovalorizzatore potrebbe essere la sorgente principale degli inquinanti metallici in quella zona.

Sono stati monitorati 16 metalli, che possono essere suddivisi in 3 gruppi sulla base delle concentrazioni registrate. Il gruppo dei metalli maggiori è responsabile del 70% (w/v) del PM metallico raccolto e contiene Fe, Al, Mg; questa frazione del particolato può provenire dal termovalorizzatore, ma anche dalla risospensione della polvere (questi sono infatti i metalli solitamente presenti in alte concentrazioni nel terreno). Il gruppo dei metalli sub-maggiori copre il 20-30% (w/v) del particolato raccolto ed è costituito da Zn, Cu, Pb e Mn; questi sono metalli tipici di diverse emissioni, tra cui il traffico veicolare, alcune industrie e i processi di combustione dei rifiuti. Il gruppo dei metalli minori contiene Ba, Ti, V, Ni, As, Cr, Cd, Co e Hg ed è responsabile di meno del 10% (w/v) del particolato analizzato. Questi metalli sono stati associati al trattamento termico dei rifiuti, ma anche alle emissioni di veicoli, processi industriali e polvere stradale.

Sebbene nessuno di questi metalli possa essere associato univocamente al processo di termovalorizzazione dei rifiuti, confrontando i valori ottenuti con le concentrazioni riportate in altri lavori svolti su diverse aree (rurali, urbane, zone caratterizzate da alti livelli di traffico veicolare o da intense emissioni industriali), si nota che diversi metalli (in particolare Cu, Zn, Cd, Ni) presentano concentrazioni molto superiori in questo studio, suggerendo l'esistenza di una sorgente maggiore per essi, diversa da traffico e processi industriali.



<sup>136</sup> Elaborazione da dati di Hu *et al.*, 2003.

<sup>137</sup> Elaborazione da dati di Hu *et al.*, 2003.

Il profilo dei metalli è risultato molto simile all'emissione al camino in tutti i siti di campionamento tranne uno (sito B), situato in prossimità di una discarica municipale e quindi caratterizzato da un intenso traffico di veicoli pesanti a motore diesel: il profilo dei metalli in questo punto è presumibilmente una combinazione lineare dei profili della sorgente-termovalorizzatore e della sorgente-traffico.

Usando il cadmio come indicatore dell'emissione da MSWI, gli autori identificano il processo di termovalorizzazione come sorgente principale per Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, As e Hg, in base a una loro significativa correlazione col Cd trovata usando un metodo di regressione lineare.

Infine, Hu *et al.* studiano la variazione spaziale della composizione ambientale dei metalli, usando sempre il cadmio come indicatore dell'emissione del termovalorizzatore. Il rapporto tra la concentrazione dei metalli e quella del Cd aumenta allontanandosi dall'impianto per Mg, Fe, Al, Cu, Zn, Pb e Mn, suggerendo che esistono altre sorgenti inquinanti che contribuiscono alla concentrazione misurata di questi metalli. Il rapporto per V, Co, As e Hg resta invece quasi costante e diminuisce per Cr e Ni. Quest'ultimo fenomeno può essere dovuto alla diversa velocità di deposizione delle particelle di grandezza diversa, essendo Cr e Ni generalmente associati a particelle di dimensione maggiore rispetto al Cd.

Gli autori suggeriscono che il profilo dei metalli può essere usato come impronta digitale di una sorgente e quindi il confronto tra di essi può costituire un efficace strumento per discriminare il contributo dei diversi tipi di emissione alla concentrazione dei metalli in atmosfera.

Chueinta et al. (2000) hanno analizzato campioni di particolato raccolti in un'area urbana e in una suburbana in Thailandia con il metodo PMF per identificare le possibili sorgenti. Supponendo che le specie emesse dalla stessa fonte presentino un simile andamento temporale della concentrazione, gli autori hanno riconosciuto 6 sorgenti per l'area urbana e 5 sorgenti per la zona suburbana. Per quanto riguarda l'area urbana, la frazione grossolana del particolato ( $d > 2,2 \mu\text{m}$ ) non risulta influenzata da MSWI, mentre per la frazione fine è stato individuato un contributo da termovalorizzazione, mediante la presenza di Sb, Zn e As. Per l'area suburbana gli autori indicano il trattamento termico dei rifiuti come sorgente basandosi sull'alta concentrazione di Sb e Zn nella frazione *coarse* e di Zn e Cl nella frazione fine (in questo fattore il Cl non è correlato con Na e quindi sembra improbabile la sua provenienza marina).

Park et al. (2001) hanno studiato la composizione del particolato atmosferico fine (PM<sub>2,5</sub>) in una regione residenziale in Corea e hanno applicato un modello a recettore (CMB) per stimare quantitativamente il contributo delle varie sorgenti. Le particelle sono state raccolte con un campionatore dicotomo e con due campionatori per PM<sub>2,5</sub> con entrata a ciclone; l'analisi chimica del deposito è stata effettuata con ICP-AES e ICP-MS per l'individuazione di 22 specie: Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Ba e Pb, mentre la cromatografia ionica è stata utilizzata per quantificare le specie ioniche (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) e le componenti gassose (HNO<sub>3</sub>, HCl e NH<sub>3</sub>). Gli autori, basandosi anche su studi precedentemente svolti, indicano Zn, Pb, Cu, K e Fe come costituenti maggiori delle emissioni da trattamento termico dei rifiuti (Cu, Zn, Pb, HCl e HCN sono stati misurati nelle emissioni dei termovalorizzatori della zona). L'attribuzione di questi elementi al processo di MSWI è confermata dal fatto che quando il vento soffia prevalentemente dalla zona dell'impianto (situato a 1,5 km in direzione W- SW) verso il sito di misura la concentrazione di questi elementi risulta maggiore. L'analisi matematica svolta sui dati indica il termovalorizzatore come sorgente di particolato, con Cu, Zn e Pb come elementi marker, responsabile in media del 4,9% del carico atmosferico misurato; questa percentuale cresce a circa 6,1% quando il vento soffia dal settore W-SW.

Le Floch et al. (2003) hanno studiato la composizione del PM<sub>10</sub>, campionato con dispositivi *partisol*, in prossimità di un termovalorizzatore in una zona costiera della Francia. I campioni di aerosol sono stati analizzati per quantificare la presenza di Cd, Pb, Ni, Zn, Cr, Al, As, Sn, Sb, Ca, Na, K, Mg, Mn, V, Ti, Ba, Cu e Fe e individuarne l'origine per mezzo di un modello a recettore multivariato (Unmix). I calcoli matematici hanno individuato quattro diverse sorgenti per il particolato nell'area in esame: una sorgente antropica caratterizzata da Zn e Ca, una naturale contenente Na e Mg, una antropica con Ba, Cu, Fe e Sb e un'altra naturale con Ti, Al, Mg e K. Le due sorgenti naturali sono imputabili rispettivamente alla sorgente marina e alla risospensione della polvere dal terreno e rappresentano i due contributi maggiori all'inquinamento locale. Lo studio dei parametri meteorologici, in particolare la direzione del vento durante il campionamento, suggerisce che i due contributi antropici siano probabilmente da attribuire al termovalorizzatore di rifiuti, tuttavia gli autori sostengono che sia necessario svolgere ulteriori analisi per confermare il risultato ottenuto.

Accanto agli studi considerati, esistono altre pubblicazioni che individuano dei marker per il processo di trattamento termico dei rifiuti, ma non forniscono spiegazioni esplicite sulla scelta degli elementi indicati.

<b>Marker</b>	<b>Riferimento</b>
Pb	Sakata <i>et al.</i> (2000)
Cd	Hu <i>et al.</i> (2003)
Sb, Zn, As – Sb, Zn – Zn, Cl	Chueinta <i>et al.</i> (2000)
Cu, Zn, Pb	Park <i>et al.</i> (2001)
Zn, Pb, Sb	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 112, 1 (1987) 243-258
Ag, Cd, Cl, As, Sb, Zn	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 169, 2 (1993) 363-379
Zn, Pb, HCl	Environmental Health Perspectives, 103, 7-8 (1995) 714-725
Cd, Zn	The 1998 6th International Conference on Air Pollution (A. Del Borghi, Solisio, Zilli, M. Del Borghi)
Ni, Cd	Risk Analysis, 19, 6 (1999) 1215-1225
Sb, Zn, As	Atmospheric Environment, 34 (2000) 3319-3329
Pyrene, Fluoranthene, Phenanthrene	Technical Report n° 2: PAHs in Australia; Environment Australia, Department of Environmental Protection (oct. 1999)
Pyrene, Phenanthrene, Fluoranthene	Atmospheric Environment, 34 (2000) 2785-2790

Tab. 6.1: elementi e composti indicati in letteratura come possibili marker per il processo di trattamento termico dei rifiuti.



## CONCLUSIONI

Il lavoro svolto ha affrontato il problema delle emissioni di particolato dagli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti, con particolare interesse sulla possibilità di individuare alcuni marker per il processo di trattamento termico dei rifiuti, attraverso l'analisi critica delle pubblicazioni esistenti in materia.

La ricerca ha comportato la consultazione di un gran numero di pubblicazioni attinenti la termovalorizzazione. Nonostante la letteratura disponibile sia piuttosto vasta, soprattutto per quanto riguarda le emissioni di diossine da parte degli impianti<sup>138</sup>, sembrano ben pochi i lavori che forniscono risultati chiari e specifici sulla composizione del particolato e sulla distribuzione delle particelle emesse nelle diverse classi dimensionali. Risulta poi ancora più difficile trovare studi che indichino una metodologia da seguire per determinare l'impatto delle emissioni dei termovalorizzatori sull'inquinamento atmosferico nelle zone circostanti agli impianti o in aree anche non nelle immediate vicinanze, però interessanti in quanto zone residenziali.

Dalle informazioni che è stato possibile raccogliere si è portati a credere che gli impianti per il trattamento termico dei rifiuti, grazie all'azione combinata di diverse tecnologie per la depolverazione dei fumi, emettano una quantità di particolato inferiore al limite stabilito dalla normativa vigente<sup>139</sup>. Queste particelle sembrano concentrarsi in buona percentuale nella frazione fine della distribuzione e rendersi portatrici di specie tossiche, quali alcuni composti organici, le diossine e soprattutto i metalli pesanti<sup>140</sup>.

Gli elementi presenti nel particolato da termovalorizzatori sono molti e assumono concentrazioni molto varie, anche come conseguenza della differenza nei punti di evaporazione: gli elementi con minore volatilità tendono infatti a essere maggiormente concentrati nelle scorie pesanti e a venire rimossi con maggiore efficacia dai dispositivi di depolverazione<sup>141</sup>. Cl, Na, Zn, Pb, Mg, Sn, Al, Fe, Ti, Cu, Sb, Cd, Br, Mn, Ba, As, Ag, Cr, Ni, Se, Cs, W, Co, In, La, Sm, Th, Au sono tutti elementi rintracciati nelle particelle emesse al camino<sup>142</sup>, ma mentre per molti di essi il contributo da termovalorizzazione non è importante se confrontato con altre sorgenti, alcuni potrebbero derivare prevalentemente

---

<sup>138</sup> Ad esempio: McKay, 2002; Littarru *et al.*, 2003; Giugliano *et al.*, 2005.

<sup>139</sup> Spinosa, 2000 ; Baggio *et al.*, 2003 (b); Maraniello, 2003; Nicoletti *et al.*, 2003

<sup>140</sup> Hasselriis *et al.*, 1996; Walsh *et al.*, 2001

<sup>141</sup> Jung *et al.*, 2004

<sup>142</sup> Greenberg *et al.*, 1978 (a); Greenberg *et al.*, 1978 (b)

dal processo di trattamento termico dei rifiuti. La presenza in atmosfera di Pb, Cd, Zn, Sb, As, Cu, Cr e Sn è solitamente attribuita alle emissioni di questi impianti<sup>143</sup>.

Gli studi che cercano di individuare i marker per il processo di termovalorizzazione dei rifiuti rientrano perlopiù nei lavori di *source apportionment* in aree soggette ad alte concentrazioni di particolato di varia provenienza. Queste procedure sono basate su elaborazioni matematiche e statistiche dei dati misurati nei siti di interesse, che raggruppano gli elementi attribuibili alle diverse sorgenti emissive in funzione della correlazione tra di essi.

Un lavoro particolarmente interessante e che potrebbe rappresentare uno spunto su come gestire indagini future sull'impatto dei termovalorizzatori è quello di Hu *et al.* (2003). Questi autori suggeriscono di utilizzare il profilo dei metalli come "impronta" delle diverse sorgenti e di determinare i relativi contributi confrontando i profili misurati nei siti di interesse con quello registrato alla fonte (campionamento al camino, nel caso specifico del termovalorizzatore o di altri impianti industriali).

A seconda della procedura utilizzata, gli articoli consultati individuano marker diversi per il processo di trattamento termico dei rifiuti, ma gli elementi più ricorrenti sono Pb, Cd e Zn<sup>144</sup>.

Qualche lavoro comincia a proporre la possibilità di caratterizzare le emissioni da termovalorizzatori con i composti organici; possibili marker potrebbero essere pirene, fluorantene e fenantrene<sup>145</sup>, ma c'è la necessità di effettuare ulteriori ricerche in questo campo.

L'urgente bisogno di delineare la strategia di gestione dei rifiuti che abbia il minore impatto ambientale e sanitario, unito all'evidenza della pericolosità del particolato per la salute umana e per l'ambiente, sembra indicare la necessità di svolgere indagini più approfondite sulle emissioni dai termovalorizzatori.

Questi studi dovrebbero essere volti alla caratterizzazione il più completa possibile delle sostanze emesse dagli impianti; le informazioni da ricercare riguardano:

- la quantità di inquinanti emessa;

---

<sup>143</sup> Greenberg *et al.*, 1978 (a); Greenberg *et al.*, 1978 (b); Sakata *et al.*, 2000; Walsh *et al.*, 2001; Jung *et al.*, 2004

<sup>144</sup> The 1998 6th International Conference on Air Pollution (A. Del Borghi, Solisio, Zilli, M. Del Borghi); Sakata *et al.*, 2000; Hu *et al.*, 2003.

<sup>145</sup> Technical Report n° 2: PAHs in Australia; Environment Australia, Department of Environmental Protection (oct. 1999); Atmospheric Environment, 34 (2000) 2785-2790

- la ripartizione tra fase gas e fase particolata dei composti;
- la distribuzione granulometrica della frazione solida;
- la composizione chimica delle particelle, sia per la parte organica che per quella inorganica.

Queste misure andrebbero effettuate su un buon numero di impianti, in modo da poter trarre delle conclusioni generali e stabilire quali siano le scelte tecnologiche migliori da adottare per lavorare nel maggior rispetto possibile di ambiente e salute umana.

Sulla base di questi dati bisognerebbe identificare uno o più composti traccianti (marker) da attribuire al processo di termovalorizzazione dei rifiuti e dalla concentrazione dei quali sia possibile stimare con una certa precisione in quale percentuale tale processo contribuisca all'inquinamento dell'aria.

È infatti abbastanza evidente che, in assenza di marker univocamente associati a una determinata sorgente emissiva, le misure di qualità dell'aria effettuate ad oggi, con particolare riferimento alle misure di particolato, non possiedono molta valenza scientifica e non forniscono le basi su cui costruire una politica di prevenzione sanitaria, quando invece recenti studi (OMS-APAT, 2006<sup>146</sup>) ne palesano l'urgenza, dimostrando chiaramente come il particolato possa avere una notevole incidenza in termini di mortalità. I monitoraggi fino ad ora condotti analizzano il particolato soltanto in termini quantitativi, senza effettuare distinzione tra le sorgenti emmissive; di qui la necessità di eseguire misure qualitative capaci di individuare dei marker specifici e univoci per ciascuna fonte emissiva. La conoscenza dei contributi quantitativi e qualitativi delle diverse sorgenti, unita alle informazioni sugli effetti tossicologici degli inquinanti, permetterebbe agli organi competenti di poter eventualmente migliorare la normativa nei diversi settori e di delineare e porre in atto piani di azione efficaci nella lotta contro l'inquinamento atmosferico.

---

<sup>146</sup> La ricerca condotta dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (OMS) per conto dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente (APAT), intitolata «Impatto sanitario del PM10 e dell'ozono in 13 città italiane», rivela che tra il 2002 e il 2004 gli effetti a lungo termine delle concentrazioni di PM10 superiori ai 20 µg/m<sup>3</sup> hanno causato una media annuale di 8220 morti, equivalente al 9% della mortalità negli over 30 per tutte le cause, esclusi gli incidenti stradali.



## BIBLIOGRAFIA

- Allen; Particle size measurement (fourth edition). Chapman and Hall, 1990.
- Alvim-Ferraz, Afonso ; Incineration of different types of medical wastes : emission factors for particulate matter and heavy metals. *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 3152-3157
- APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), ONR (Osservatorio Nazionale sui Rifiuti); Rapporto Rifiuti 2005, Volume I - Rifiuti Urbani. Dicembre 2005
- ARPAM (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale delle Marche) - Dipartimento di Ancona - Servizio Epidemiologia Ambientale, Servizio Aria; L'esposizione alle polveri sottili ed il rischio per la salute nelle Marche nell'anno 2003.
- Baggio, Fedrizzi, Grigiante, Ragazzi; Analisi energetica di processi innovativi di termovalorizzazione. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 5 (2003) 282-288 (a)
- Baggio, Fedrizzi, Grigiante, Ragazzi; Indagini ambientali e valutazione dei rischi dei processi di termovalorizzazione. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 6 (2003) 358-365 (b)
- Balasubramanian, Qian; Characterization and source identification of airborne trace metals in Singapore. *Journal of Environmental Monitoring*, 6 (2004) 813-818
- Balduzzi; Effetti biologici del PM<sub>10</sub> rilevanti per la salute dell'uomo. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, 39, 3 (2003) 411-417
- Belevi, Moench; Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field Studies. *Environmental Science & Technology*, 34, 12 (2000) 2501-2506
- Capuano, Cavalchi, Martinelli, Pecchini, Renna, Scaroni, Bertacchi, Bigliardi; Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads. *Chemosphere* 58 (2005) 1563-1569
- Caserini, Fraccaroli, Monguzzi, Moretti, Giudici, Angelino, Fossati; L'inventario delle emissioni in atmosfera in Lombardia: stato dell'arte e prospettive. *IA Ingegneria Ambientale*, 34, 5 (2005) 222-233
- Cernuschi, Giugliano; Recenti tendenze nel controllo delle emissioni atmosferiche da impianti di termodistruzione di rifiuti. *Acqua & Aria*, 31, 1 (2000) 24-37
- Chang M.B., Huang, Wu, Lin, Chang S.H.; Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*, A79 (2000) 229-239

- Chow; Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45 (1995) 320-382
- Chueinta, Hopke, Paatero; Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 3319-3329
- Corti, Lombardi; Confronto ambientale, energetico ed economico delle possibilità di valorizzazione energetica di RSU: posa a discarica e termovalorizzazione. *RS Rifiuti Solidi*, 18, 2 (2004) 75-85
- De Berardis, Arrizza, Inglessis, Mosca, Paoletti; Seasonal trend of the physico-chemical characteristics of PM<sub>2.1</sub>: a study by SEM/EDX and XPS in an urban area of Rome. Istituto Superiore di Sanità; Centro di Microscopia Elettronica dell'Università dell'Aquila.
- De Fraja Frangipane, Giugliano; Incenerimento di RSU e recupero di energia. *Collana Ambiente – Volume 11*, C.I.P.A. Editore, 1995.
- Decreto legislativo 05 febbraio 1997, n. 22: “Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio”.
- Decreto ministeriale 19 novembre 1997, n. 503: “Regolamento recante norme per l'attuazione delle direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE concernenti la prevenzione dell'inquinamento atmosferico provocato dagli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani e la disciplina delle emissioni e delle condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani, di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di taluni rifiuti sanitari”.
- Decreto ministeriale 25 febbraio 2000, n. 124: “Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della direttiva 94/67/CE del Consiglio del 16 dicembre 1994, e ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, e dell'articolo 18, comma 2, lettera a), del decreto legislativo 5 febbraio 1997 n. 22”.
- Decreto ministeriale 02 aprile 2002, n. 60: “Recepimento della direttiva 1999/30/ce del consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/ce relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio (suppl. n. 77 alla g.u. n. 87 del 13 aprile 2002)”.
- Decreto legislativo 11 maggio 2005, n. 133: “Attuazione della direttiva 2000/76/Ce, in materia di incenerimento dei rifiuti”.
- Decreto legislativo 03 aprile 2006, n. 152: “Norme in materia ambientale”.

- Dunn, Davis, Calcagno, Allen; Field testing of particulate matter continuous emission monitors at the DOE Oak Ridge TSCA incinerator. Toxic Substances Control Act. Executive Summary. Waste Management; 22, 4 (2002) 427-38
- Editoriale: Recupero di energia da RSU. RS Rifiuti Solidi, 18, 2 (2004) 73-74
- Englert; Fine particles and human health: a review of epidemiological studies. Toxicology Letters, 149, 1-3 (2004) 235-242
- Environmental Agency; Monitoring of particulate matter in ambient air around waste facilities. Technical Guidance Document (Monitoring) M17. www.environmental-agency.gov.uk (19/04/06)
- Fang, Chang C.-N., Wu, Fu, Yang, Chen, Chang S.-C.; Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998-2001. Atmospheric Environment, 36 (2002) 1921-1928
- Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Germany; Waste Incineration — A Potential Danger? Bidding Farewell to Dioxin Spouting. September 2005.
- Feng, Melander, Klaue; Contribution of municipal waste incineration to trace metal deposition on the vicinity. Water, Air and Soil Pollution, 119 (2000) 295-316
- Frey, Peters, Hunsinger, Vehlow; Characterization of municipal solid waste combustion in a grate furnace. Waste Management, 23 (2003) 689-701
- Gatti, Daminelli, Zero, Giannotti, Manni, Mazzei, Prati; Valutazione della composizione elementare del particolato atmosferico PM<sub>10</sub> nell'area urbana di Genova. 6° Congresso Nazionale CIRIAF – Atti (Perugia 7/8 aprile 2006)
- Giugliano, Grosso; Il ruolo ambientale ed energetico del “nuovo” inceneritore. RS Rifiuti Solidi, 18, 1 (2004) 2-11
- Giugliano, Grosso, Rigamonti; Le emissioni atmosferiche dai processi di combustione dei rifiuti. RS Rifiuti Solidi, 19, 2 (2005) 87-95
- Greenberg, Gordon, Zoller; Jacko, Neuendorf, Yost; Composition of particles emitted from the Nicosia Municipal Incinerator. Environmental Science & Technology, 12, 12 (1978) 1329-1332 (b)
- Greenberg, Zoller, Gordon; Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. Environmental Science & Technology, 12, 5 (1978) 566-573 (a)
- Harrison, Dumas, Barlaz, Nishtala; A life-cycle inventory model of municipal solid waste combustion. Journal of the Air & Waste Management Association, 50 (2000) 993-1003
- Hasselriis, Licata; Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. Journal of Hazardous Materials, 47 (1996) 77-102

- Howes, Kohler, DeRoos, Riggin, Barbour, Bennett; Characterization of stack emission from municipal refuse-to-energy systems. Project Summary EPA/600/S3-86/055 (1987)
- Hu, Chao, Wu, Chang-Chien, Lee W.-J., Chang, Lee W.-S.; Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 2845-2852
- Ibáñez, Andrés, Viguri, Ortiz, Irabien; Characterisation and management of incinerator wastes. *Journal of Hazardous Materials*, A79 (2000) 215-227
- Izquierdo, Vazquez, Querol, Barra, López, Plana; Use of bottom ash from municipal solid waste incineration as a road material. 2001 International Ash Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #37.
- Kempaainen, Tervahattu, Kikuchi; Distribution of airborne particles from multi-emission source. *Environmental Monitoring and Assessment*, 85 (2003) 99-113
- Kira, Doi, Tsuneizumi, Takuma, Kitta; Development of new stoker incinerator for municipal solid wastes using oxygen enrichment. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. *Technical Review*, 38, 2 (2001) 78-81
- Jung, Matsuto, Tanaka, Okada; Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Management*, 24 (2004) 381-391
- Koblantz, Teiger, Kitto, Dutkiewicz, Matuszek, Husain; Impact assessment of emissions from a municipal waste incinerator. *Environmental Monitoring and Assessment*, 45 (1997) 21-42
- Lee, Cho, Shah, Biswas; Nanostructured sorbents for capture of cadmium species in combustion environments. *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 8481-8489
- Le Floch, Noack, Robin; Emission sources identification in a vicinity of the municipal solid waste incinerator of Toulon in the South of France. *Journal of Physique IV France*, 107 (2003) 727-730
- Linak, Miller, Wendt; Comparison of Particle Size Distributions and Elemental Partitioning from the Combustion of Pulverized Coal and Residual Fuel Oil. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (2000) 1532-1544
- Lithgow, Robinson, Buckley; Ambient measurements of metal-containing PM<sub>2.5</sub> in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 3319-3328
- Littarru, Vargiu; Generation of PCDD/F in fly ash from municipal solid waste incinerators. *Air & Waste Management Association*, 53 (2003) 914-917
- Maguhn, Karg, Kettrup, Zimmermann; On-line analysis of the size distribution of fine and ultrafine aerosol particles in flue and stack gas of a municipal waste incineration plant:

- effects of dynamic process control measures and emission reduction devices. *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4761-4770
- Maraniello; Termovalorizzazione dei rifiuti urbani, delle frazioni secche o del CDR?. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 6 (2003) 351-357
- Marchese, Poggio, Quaranta, Giusti; Caratterizzazione del rilascio delle scorie pesanti derivanti dall'incenerimento di RSU. *RS Rifiuti Solidi*, 18, 2 (2004) 86-92
- Mazzoni; La combustione dei rifiuti ad aria arricchita. Tesi di dottorato di ricerca in ingegneria sanitaria, Politecnico di Milano (2000) Relatore prof. Ing. Liuzzo, Coordinatore prof. Ing. Giugliano.
- McKay; Dioxin characterization, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86 (2002) 343-368
- McMurry; A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 1959-1999
- Millrath, Roethel, Kargbo; Waste-To-Energy Residues – the search for beneficial uses. 12<sup>th</sup> North American Waste To Energy Conference (NAWTEC 12)
- Morawska, Zhang; Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49 (2002)1045–1058 (a)
- Morawska, Zhang; Combustion sources of particles: 2. Emission factors and measurement methods. *Chemosphere* 49 (2002) 1059–1074 (b)
- Moroni, Pitzurra, Areni, Barbagianni, Peirone, Pompei, Marchetti, Poli; Caratterizzazione chimico-fisica del particolato fine nell'atmosfera urbana di Perugia: risultati preliminari e prospettive di ricerca. 6° Congresso Nazionale CIRIAF – Atti (Perugia 7/8 aprile 2006)
- Mukai, Furuta, Fujii, Ambe, Sakamoto, Hashimoto; Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environmental Science & Technology*, 27, 7 (1993) 1347-1356
- Nakamura, Castaldi, Themelis; Measurement of particle size and shape of New York City municipal solid waste and combustion residues using image analysis. Proc. 16th Japan Society of Waste Management Experts (JSMWE) Fall Conference, Sendai, Japan (2005) 1-3
- Nakamura, Themelis; Modelling of solid waste flow and mixing on the traveling grate of a waste-to-energy combustion chamber. 12th North American Waste To Energy Conference (NAWTEC 12) May 17-19, 2004.
- Neas; Fine particulate matter and cardiovascular disease. *Fuel Processing Technology*, 65-66 (2000) 55-67
- Nicoletti; Una proposta di V.I.A. negli impianti di trattamento termico dei rifiuti solidi urbani. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 1 (2003) 20-26

- Nicoletti, Anile, Marandola; Un nuovo approccio chimico-termodinamico per l'impatto ambientale nella combustione dei rifiuti solidi urbani. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 2 (2003) 81-85
- Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, external review draft, vol. 2, October 1999. Third external review draft of air quality criteria for particulate matter, US EPA, National Center for Environmental Assessment-RTP Office, Office of Research and Development
- Office of Research and Washington Development, US EPA. Air quality criteria for particulate matter, October 1999. External Review Draft, vol. 3
- Park, Bae, Kim; Chemical composition and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> particles in the Sihwa Area, Korea. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51 (2001) 393-405
- Rémond, Pimenta, Bentz; Effects of the incorporation of municipal solid waste incineration fly ash in cement pastes and mortars. I Experimental Study. *Cement and Concrete Research*, 32, 2 (2002) 303-311
- Roethel, Breslin; Municipal solid waste (MSW) combustor ash demonstration program "The Boathouse". Project Summary. EPA/600/SR-95/129
- Sakata, Kurata, Tanaka; Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element. *Geochemical Journal*, 34 (2000) 23-32
- Sakata, Marumoto; Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 2 (2002) 239-246
- Schnelle, Brown; *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC Press. 2002. pp. 279-288
- Scoggins, Kjellstrom, Fisher, Connor, Gimson; Spatial analysis of annual air pollution exposure and mortality. *Science of the Total Environment*, 321, 1-3 (2004) 71-85
- Sera; Incenerimento dei rifiuti – il problema della normativa italiana. *RS Rifiuti Solidi*, 18, 1 (2004) 66-70
- Singh, Jaques, Sioutas; Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 1675-1689
- Spinosa; Lo smaltimento dei rifiuti con tecniche di recupero energetico. *Acqua & Aria*, 31, 1 (2000) 10-23
- Tucker; An overview of PM<sub>2.5</sub> sources and control strategies. *Fuel Processing Technology*, 65-66 (2000) 379-392

- Walsh, Chillrud, Simpson, Bopp; Refuse incinerator particulate emissions and combustion residues for New York City during the 20<sup>th</sup> Century. *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 2441-2447
- Wiles; Municipal solid waste combustion ash: state-of-the-knowledge. *Journal of Hazardous Materials*, 47 (1996) 325-344
- Williams; Pollutants from incineration: an overview. In: *Waste Incineration and the Environment*; Hester, Harrison; Royal Society of Chemistry, 1994.
- Yoo, Kim, Jang, Seo, Seok, Hong, Jang; Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 5057-5066 (a)
- Yoo, Kim, Jang, Seo, Seok, Hong, Jang; Particle size distribution of PM<sub>10</sub> and heavy metal emission with different temperature and HCl concentrations from incinerators. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19, 6 (2002) 1030-1036 (b)
- Yuan, Lin, Wu, Liu; Partition and size distribution of heavy metals in the flue gas from municipal solid waste incinerators in Taiwan. *Chemosphere*, 59 (2005) 135-145
- Zatti, Mola; Ottimizzazione dei risultati ambientali del sistema di depurazione fumi degli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti. *RS Rifiuti Solidi*, 17, 5 (2003) 289-294